



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ARQUITETURA E URBANISMO**

**NANOMATERIAIS APLICADOS AO PATRIMÔNIO CULTURAL AMAZÔNICO:  
Revestimentos autolimpantes de dióxido de titânio em calcário Lioz**

**LARISSA ABBUD VIEIRA**

**BELÉM - PA  
2016**

**LARISSA ABBUD VIEIRA**

**NANOMATERIAIS APLICADOS AO PATRIMÔNIO CULTURAL AMAZÔNICO:  
Revestimentos autolimpantes de dióxido de titânio em calcário Lioz**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo da Universidade Federal do Pará, na linha Patrimônio, Restauro e Tecnologia como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Arquitetura e Urbanismo.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Santos Barata  
Coorientador: Prof. Dr. Rosildo dos Santos Paiva

**BELÉM - PA  
2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Vieira, Larissa Abbud, 1986-

Nanomateriais aplicados ao patrimônio cultural amazônico: revestimentos autolimpantes de dióxido de titânio em calcário lioz / Larissa Abbud Vieira. - 2016.

Orientador: Marcio Santos Barata;

Coorientador: Rosildo dos Santos Paiva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Belém, 2016.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Dióxido de titânio. 3. Intemperismo. 4. Patrimônio histórico. 5. Monumentos-Conservação. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

---

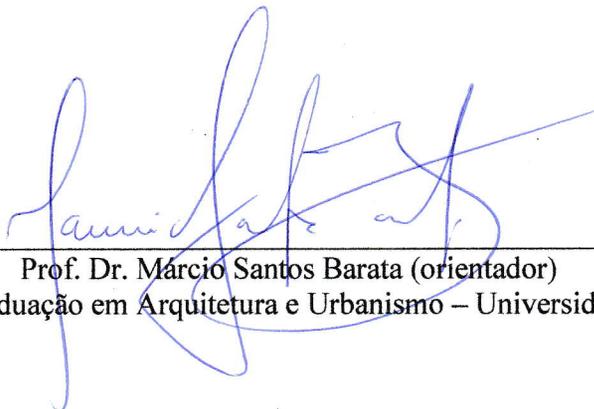
LARISSA ABBUD VIEIRA

**NANOMATERIAIS APLICADOS AO PATRIMÔNIO CULTURAL AMAZÔNICO:**

**Revestimentos autolimpantes de dióxido de titânio em calcário Lioz**

Belém, 22 de agosto de 2016

Banca examinadora:



Prof. Dr. Márcio Santos Barata (orientador)

Programa de Pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo – Universidade Federal do Pará

Prof. Dr. Rosildo dos Santos Paiva (co-orientador)  
Instituto de Ciências Biológicas – Universidade Federal do Pará

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Flávia Olegário Palácios  
Programa de Pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo – Universidade Federal do Pará  
Instituto de Ciências da Arte – Universidade Federal do Pará



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marlova Piva Kulakowski  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
(UNISINOS)



Dr. Giovanni Battista Goffredo  
Dipartimento di Ingegneria Civile Edile e Architettura – Università Politecnica delle Marche  
(UNIVPM) Ancona, Italia.

Aos amores das minhas vidas.

À Julia.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização desta pesquisa. Em especial, a meus pais, pelo que são e sempre foram, por estarem comigo durante todos os momentos. Agradeço todo o apoio, amor, paciência e incentivo. Meus grandes motivadores, desde sempre. À minha filha, Julia, que mesmo que não saiba ou não entenda ainda, é meu motorzinho de crescimento. Obrigada, meu bem, por toda a compreensão. Obrigada por todas as vezes que você me levantou, mesmo nos momentos em que você também precisava de apoio. Obrigada pelos risos, por fazer da minha vida um lugar melhor e por estar comigo sempre.

Agradeço à minha família, a de sempre e a adquirida, pelo carinho, apoio, dicas e risos. Pelos encontros e compreensão pelos períodos de ausência. Da mesma forma aos meus amigos queridos, que fazem parte da minha família há longos anos e me ajudaram a “cozinhar a maniçoba/mocotó”.

Agradeço a Deus, pelos caminhos abertos, orientação e força. Pelo amparo à minha família nos momentos difíceis que se decorreram neste meio tempo.

Ao meu orientador, Marcio Barata, por todos os nossos momentos e planos, broncas e incentivos, que me fizeram mudar a forma de ver muitas coisas. Desculpas a Camões e Machado de Assis.

Ao professor Rosildo Paiva, oficializado meu co-orientador, por toda a ajuda, dicas e acompanhamento desde o início deste trabalho.

Esta pesquisa contou com o apoio fundamental do Fórum Landi, que cedeu o bloco de Lioz utilizado para a realização do experimento, e da empresa L’Cortel, que abriu suas portas e modificou suas máquinas para a produção das amostras utilizadas em todos os ensaios previstos para este trabalho.

Ainda, agradeço à Eletronorte, pela cedência do espaço para o experimento de campo e laboratório para análises, em especial à Darilena e Leonardo.

Aos laboratórios de Caracterização Mineral, de Microscopia Eletrônica e de Petrografia (IG – PPGG/UFPA), em especial ao Prof. Joelson Lima Soares pelo auxílio e paciência imensuráveis, por me receber tão abertamente para discutirmos as características da rocha por longas horas.

Ao Instituto de Biologia, em especial ao Prof. Rosildo (op. cit.), Prof.a Solange Costa e Prof. Antonio Gutiérrez, pelo auxílio e cedência de laboratórios para análises.

Ao PPGF, em especial aos Professores Petrus e Sanclayton, por me cederem espaço para análises em seus laboratórios.

Ao Prof. Zamian (PPGQ) pelas discussões iniciais acerca do assunto da pesquisa.

Aos membros do PPGAU, em especial a Aloisio e Carlos (secretaria) e ao Prof. José Julio, por toda a paciência em sanar minhas dúvidas em assuntos diversos.

Aos membros do LACORE (PPGAU), em especial à Renata Gribel, Mayra Martins, Prof. Thais Sanjad e Prof. Roseane Norat, pelo auxílio, dicas, empréstimo de equipamento e ligações internacionais. À Anne Silva, pela participação ativa durante seu período de iniciação científica. Aos amigos Pedro Secco e Felipe Melo.

À Ida Hamoy (PPGARTES), por todo o tempo e energia dispostos para realizarmos fotografias de fluorescência UV.

À Giovanni Goffredo, pela inspiração e aceite para participação como avaliador deste trabalho.

Aos Professores Rodorico Giorgi e Marco Benvenuti (UNIFI), por me receberem tão abertamente em sua universidade. A eles, junto a Antonio Mirabile, por todas as ideias trocadas, pelo tempo disposto para conhecer meu trabalho, por me permitir acesso aos seus laboratórios e me ensinarem infinitas coisas em um espaço de tempo tão curto. Agradeço as refeições partilhadas, as conversas informais e toda a experiência maravilhosa vivida em um mês.

Ao INMET, por me ceder tantos dados com tanta presteza.

À CAPES, pela bolsa de auxílio.

## RESUMO

O clima da Região Amazônica é propício ao intenso desenvolvimento de microrganismos, mesmo em substratos com baixos índices de colonização biológica, como o calcário Lioz. Os microrganismos ocasionam alterações estéticas e degradação físico-química da rocha, danos estes que são agravados pela deposição de poluentes, pelas próprias características do substrato, por ações incorretas de manutenção, conservação e restauração ou ausência destas. Tratamentos conservativos à base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ativados por radiação ultravioleta, promovem características autolimpantes ao substrato, preservando o aspecto original e reduzindo danos e custos recorrentes das ações de manutenção. O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como revestimento autolimpante em superfícies de Lioz sob as condições climáticas da região amazônica. O Lioz foi selecionado como substrato de referência pela larga utilização em elementos arquitetônicos e monumentos históricos na cidade de Belém (PA). Foram avaliadas as alterações nas propriedades estéticas do Lioz, a reversibilidade da aplicação do tratamento, as propriedades fotoativadas, a durabilidade do revestimento, suas alterações e propriedades ao longo do período de exposição ao intemperismo natural. A caracterização petrográfica do Lioz revelou a presença de zonas de porosidade diferenciadas das áreas padrão, subdivididas entre zonas de recristalização e de alteração, que influenciaram nas propriedades do revestimento de  $\text{TiO}_2$ . O revestimento de  $\text{TiO}_2$  foi aplicado puro e diluído (1:6) sobre o substrato. O primeiro tipo de tratamento formou uma película fissurada e o segundo, uma película não homogênea e com baixo teor de  $\text{TiO}_2$ . Nos ensaios de laboratório, o tratamento puro apresentou melhores resultados, enquanto que o tratamento diluído, de modo geral, apresentou resultados semelhantes ao das amostras sem tratamento. Em suma, os ensaios de laboratório mostraram bons resultados do revestimento de  $\text{TiO}_2$  sobre o Lioz, indicando possibilidades de uso do tratamento para o patrimônio histórico. No ensaio de campo, ao intemperismo natural, os tratamentos não apresentaram variações de cor significativas, mas houve opacificação das amostras ao longo de nove meses. O revestimento de  $\text{TiO}_2$ , tanto na forma pura quanto diluída, foi removido do substrato de Lioz por ação do intemperismo ao longo do tempo de exposição. Houve contaminação parcial das amostras de Lioz ao final de nove meses, mais pronunciadas nas zonas de porosidade diferenciadas deste substrato. Apesar da baixa durabilidade e da contaminação do Lioz mesmo nas amostras com tratamento puro aplicado, os resultados indicam funcionamento das propriedades do revestimento de  $\text{TiO}_2$  durante parte do período de exposição, provavelmente nos cinco primeiros meses. Ao final do ensaio as amostras com tratamento puro apresentaram áreas de contaminação cerca de 50% inferiores em relação às com tratamento diluído e sem tratamento, demonstrando indícios das potencialidades do revestimento. Entretanto, é necessário o aprimoramento das soluções de  $\text{TiO}_2$  com vistas a incrementos na atividade fotocatalítica frente à intensidade de contaminação local, bem como uma maior durabilidade da película às ações intempéricas da região amazônica.

**Palavras-chave:** Dióxido de titânio; revestimento autolimpante; fotocatalise; durabilidade; conservação de monumentos pétreos; patrimônio histórico; Lioz; bioreceptividade; intemperismo natural; região amazônica.

## ABSTRACT

The climate of the Amazon region is conducive to the intense development of microorganisms, even on substrates with low levels of biological colonization as the limestone Lioz. Microorganisms cause aesthetic changes and physic-chemical degradation of the stone, which are aggravated by the deposition of pollutants, the own characteristics of the substrate, by incorrect actions of maintenance, conservation and restoration or absence of these. Conservative treatments based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, activated by ultraviolet radiation, promotes self-cleaning characteristics to the substrate, while preserving the original aspect and reducing damage and recurring costs of maintenance actions. The objective of this study was to evaluate the efficiency of TiO<sub>2</sub> nanoparticles as self-cleaning coating on Lioz surfaces under the climatic conditions of the Amazon region. The Lioz was selected as reference for the wide substrate use in architectural elements and historical monuments in the city of Belém (PA). Were evaluated changes in aesthetic properties of Lioz, the reversibility of the application of the treatment, the photoactivated properties, the durability of the coating, its changes and properties throughout the period of exposure to natural weathering. The petrographic characterization of Lioz revealed the presence of porosity differentiated areas from standard area, subdivided between zones of recrystallization and zones of alteration, which influenced the properties of TiO<sub>2</sub> coating. TiO<sub>2</sub> coating was applied pure and diluted (1:6) on the substrate. The first type of treatment formed a cracked film and the second, an inhomogeneous film with low content of TiO<sub>2</sub>. In laboratory tests, the pure treatment showed better results, while diluted treatment generally showed results similar to untreated samples. In short, laboratory tests showed good results of TiO<sub>2</sub> coating on Lioz, indicating possibilities for use of the treatment for the historical heritage. In the outdoor experiment, under natural weathering, the treatments did not show significant color variations, but there was opacification of the samples over nine months. TiO<sub>2</sub> coating, both in pure form as diluted, was removed from the Lioz substrate by action of weathering over time of exposure. There was partial contamination of Lioz samples at the end of nine months, more pronounced in the areas of differential porosity of this substrate. Despite the low durability and contamination of Lioz even in samples with pure treatment applied, the results indicate operation of TiO<sub>2</sub> coating properties during part of the exposure period, probably in the first five months. At the end of the experiment, samples with pure treatment showed contamination areas about 50% lower compared to the diluted treatment and without treatment samples, demonstrating evidence of the potential of the coating. However, it is necessary the improvement of TiO<sub>2</sub> coatings to increments in the photocatalytic activity against the intensity of local contamination, as well as a greater durability of the coating to weathering actions of amazon region.

**Keywords:** Titanium dioxide; self-cleaning coating; photocatalysis; durability; conservation of stone monuments; cultural heritage; Lioz; bioreceptivity; natural weathering; Amazon region.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tensões superficiais .....	31
Figura 2– Superfície hidrofóbica ( $\theta > 90^\circ$ ) (A), superfície hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ) (B), Superfície super-hidrofóbica ( $\theta > 150^\circ$ ) (C), superfície super-hidrofílica ( $\theta < 5^\circ$ ) (D) .....	32
Figura 3 – Modelo de Wenzel (A) e modelo de Cassie-Baxter (B) .....	33
Figura 4 - Cristalóides de cera (A), efeito de autolimpeza (B).....	34
Figura 5 – Efeito Lotus: gota de água em folha de <i>Nelumbo nucifera</i> .....	35
Figura 6 - Ângulos de contato: não processado: $60^\circ$ (A) e super-hidrofílico: $4^\circ$ (B).....	35
Figura 7 – Efeito hidrofílico fotoativado .....	36
Figura 8 - Remoção de sujidades por superfícies super-hidrofílicas autolimpantes .....	36
Figura 9 - Remoção de sujidades por superfícies super-hidrofílicas autolimpantes .....	37
Figura 10 – La Chiesa del Dio Padre Misericordioso .....	39
Figura 11 – Teste em lona PVC executado por Fujishima et al. ....	42
Figura 12 – Espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$ .....	50
Figura 13 - Demarcação da região amazônica.....	76
Figura 14 - Subtipos de clima tropical na Amazônia brasileira .....	77
Figura 15 – Microrganismos dominantes em rochas calcárias em climas europeus.....	84
Figura 16 – Microrganismos dominantes em superfícies minerais e pintadas .....	87
Figura 17 – Microrganismos dominantes em rochas calcárias em clima tropical.....	87
Figura 18 – Fluxograma de análises .....	94
Figura 19 – Bloco de calcário Lioz (A) e amostras cortadas (B) .....	95
Figura 20 – Medição colorimétrica com gabarito .....	99
Figura 21 – Medição de brilho com gabarito .....	100
Figura 22 – Exemplos típicos de superfícies com HC de 1 a 6 e ângulos de contato .....	101
Figura 23 – CPs dispostos no cavalete a um ângulo de $30^\circ$ .....	102
Figura 24 – CPs dispostos no cavalete a um ângulo de $10^\circ$ .....	103
Figura 25 – Disposição das amostras no painel (A) e locação do sombrite (B).....	106
Figura 26 – Umidificação da área de coleta (A); coleta de amostras (B) e dispersão (C/D); peneiramento (E) e aplicação com aspersor (F) .....	108
Figura 27 – Amostras protegidas com cobertura plástica transparente.....	108
Figura 28 – Demarcação da área de contaminação pelo software ImageJ: fotografia de luz visível (A) e demarcação da área contaminada (B).....	111

Figura 29 – Clastos em ampliação de 20x (A), fratura (B) e zona de coloração e textura diferenciadas (C).....	112
Figura 30 – Macro e microfraturas: diferença na textura entre a zona alterada e a zona sã em ampliação de 20x (A); halo de alteração da zona alterada ao redor de fratura, em ampliação de 20x (B); pequeno preenchimento de zona de fratura (C); microfratura preenchida por calcita espática (D).....	113
Figura 31 – Amostra seca: contato entre zona sã da rocha, de textura maciça (escura), e a zona de coloração e textura diferenciadas (clara) (A); mostra umedecida com água destilada logo após aplicação por pincel (B); início da absorção de água na zona clara (C); absorção completa de água na zona clara e zona escura ainda úmida, com presença de gotas de água (D); início de absorção de água na zona escura (E); absorção completa de água na zona escura (F) .....	113
Figura 32 – Peloides e foraminíferos (A); peloides, intraclastos e foraminíferos miliolídeos (B).....	114
Figura 33 – Miliolídeos (A) e fusilinídeos (B); conchas desarticuladas de moluscos bivalves, preenchidas por calcita espática (C); cimento sintaxial de calcita em bivalves fragmentados (D); conchas de ostracodes bem preservadas (E); bioclastos indiferenciados micritizados (F) e nos quais não foi possível identificar características morfológicas (G) .....	115
Figura 34 – Calcita microcristalina entre grãos carbonáticos (A); recristalização para calcita microespática (B).....	116
Figura 35 – Contato entre porção sem alteração (à esquerda) e porção alterada (à direita)...	116
Figura 36 – Gráfico da análise de DRX do Lioz .....	118
Figura 37 – Gráfico da análise de DRX da solução de TiO <sub>2</sub> .....	118
Figura 38 - Imagens de MEV das microesferas de TiO <sub>2</sub> (a) e da camada de material salino acima da camada de microesferas de TiO <sub>2</sub> (b) .....	119
Figura 39 - Gráficos de análise de EDS da região de microesferas (A) e do material de morfologia distinta (B) .....	120
Figura 40 - Imagens MEV das lâminas ST: micromorfologia em ampliação de 1500x (A); aspecto geral em ampliação de 3000x (B); das lâminas TD: micromorfologia da película aplicada em ampliação de 1500x (C); aspecto geral em ampliação de 3000x (D);.....	121
Figura 41 - Imagens MEV das lâminas TP: micromorfologia da película aplicada em ampliação de 1500x (A); aspecto geral em ampliação de 3000x (B); fissuras em ampliação de 3000x (C); espessura da película e de fissura com ampliação de 6000x (D) .....	122
Figura 42 - Gráficos de análise de EDS: amostra ST (A); amostra TD (B); amostra TP (C)	123

Figura 43 – Imagens de MEV de amostra com tratamento TP após procedimento de limpeza (1500x) .....	124
Figura 44 – Gráfico da análise de EDS após procedimento de limpeza.....	124
Figura 45 – Padrão de molhabilidade de amostras ST (A), TP (B) e TD (C) .....	127
Figura 46 – Gráfico de absorção de água pela superfície em relação ao tempo sem UV .....	129
Figura 47 – Gráfico de absorção de água pela superfície em relação ao tempo com UV (20 W/m <sup>2</sup> ).....	130
Figura 48 – Gráfico da eficiência fotocatalítica R*.....	133
Figura 49 – Microrganismos presentes na PVD: <i>Scytonema sp.</i> (A) e <i>Trentepohlia rigidula</i> (B).....	137
Figura 50 – Microrganismos presentes na PVM: <i>Scytonema sp.</i> (A) e <i>Asterocapsa sp.</i> (B) .	137
Figura 51 – Microrganismos presentes na PC: <i>Scytonema sp.</i> .....	137
Figura 52 – Proporção entre cianofíceas e clorofíceas .....	138
Figura 53 – Gráficos de dados meteorológicos bimestrais médios para insolação (A), temperatura (B), precipitação (C) e umidade (D).....	139
Figura 54 – Variações cromáticas ( $\Delta E^*$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	141
Figura 55 – Variação de brilho ( $\Delta GU$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	142
Figura 56 – Imagens de MEV das amostras ST (A), TP (B) e TD (C) .....	144
Figura 57 – Gráficos de análise de EDS: e tratamento diluído (A) tratamento puro (B) .....	145
Figura 58 – Fotografia UV das amostras ST (A), TP (B) e TD (C) .....	146
Figura 59 – Área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	147
Figura 60 – Área de cobertura da superfície média (%) de amostras com e sem alteração, em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	150
Figura 61 – Grande grumo com elementos avermelhados (A); Aspecto geral com pequenos grumos (B); pequena <i>Scytonema sp.</i> (C); liquenização de <i>Scytonema sp.</i> (D); organismo não identificado, possivelmente esporo ou pólen (F); organismo não identificado, possivelmente em divisão (G) .....	154
Figura 62 – Aspecto geral com pequenos grumos (A); elemento avermelhado em pequeno grumo (B); pequena <i>Scytonema sp.</i> envolta em matéria inorgânica (C) .....	155
Figura 63 – Aspecto geral com muita matéria inorgânica (A); elemento avermelhado sob grumo (B); filamentosas sob grande grumo (C); pequena filamentosa envolta por matéria	

inorgânica (D); ramificação de *Scytonema* sp. (E); esporos de fungo (F); fungo (G);  
*Trentepohlia rigidula* sem citoplasma (H) ..... 156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tratamentos à base de TiO <sub>2</sub> aplicados e eficiência de técnicas de remoção .....	46
Tabela 2 – Alterações do aspecto estético dos substratos em razão da aplicação de produtos à base de TiO <sub>2</sub> .....	52
Tabela 3 – Durabilidade de tratamentos à base de TiO <sub>2</sub> aplicados .....	63
Tabela 4 – Propriedades físicas do Lioz .....	73
Tabela 5 – Propriedades geológicas do Lioz .....	73
Tabela 6 – Propriedades mecânicas do Lioz .....	74
Tabela 7 – Análise química do Lioz .....	74
Tabela 8 – Monumentos selecionados com demarcação de área de coleta, localização dos monumentos no cemitério e películas coletadas.....	106
Tabela 9 – Dados quantitativos da análise petrográfica .....	114
Tabela 10 – Índices físicos das amostras de Lioz.....	117
Tabela 11 – Especificações de rochas ornamentais para revestimento, segundo ASTM C568 .....	117
Tabela 12 – Variação de cor por tipo de tratamento aplicado .....	125
Tabela 13 – ANOVA da variação de cor.....	125
Tabela 14 – Variação de brilho por tipo de tratamento aplicado.....	126
Tabela 15 – ANOVA da variação de brilho .....	126
Tabela 16 – Percentual de área molhada por tipo de tratamento e classificação de hidrofobicidade STRI .....	127
Tabela 17 - ANOVA do percentual de molhabilidade .....	128
Tabela 18 – Comparação múltipla de médias.....	128
Tabela 19 - Absorção de água pela superfície em relação ao tempo.....	128
Tabela 20 – ANOVA da absorção superficial .....	130
Tabela 21 – Comparação múltipla de médias – interação AB (tipo de tratamento/tempo de ensaio).....	131
Tabela 22 – Comparação múltipla de médias – interação BC (tempo/ condição de exposição à UV).....	131
Tabela 23 – Comparação múltipla de médias – interação AC (tipo de tratamento/condição de exposição à UV) .....	132

Tabela 24 – Eficiência fotocatalítica em relação ao tempo de exposição à UV ( $R^*_t$ ) por tipo de tratamento .....	132
Tabela 25 – Degradação de Rodamina B por tipo de tratamento ao longo do tempo .....	134
Tabela 26 – ANOVA da fotodegradação de Rodamina B por UV-A .....	136
Tabela 27 – Comparação múltipla de médias – interação AB (tipo de tratamento/tempo de exposição).....	136
Tabela 28 – Dados meteorológicos agrupados por bimestre.....	139
Tabela 29 – Variações cromáticas ( $\Delta E^*$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	140
Tabela 30 – ANOVA da variação cromática ( $\Delta E^*$ ) pelo tempo de exposição ao intemperismo natural .....	141
Tabela 31 – Variação de brilho ( $\Delta GU$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	142
Tabela 32 – ANOVA da variação de brilho pelo tempo de exposição ao intemperismo natural .....	143
Tabela 33 – Comparação múltipla de médias – tipo de tratamento.....	143
Tabela 34 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural .....	144
Tabela 35 – Área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	146
Tabela 36 – ANOVA da área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	148
Tabela 37 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural .....	148
Tabela 38 – Área de cobertura da superfície média (%) de amostras com e sem alteração, em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural .....	150
Tabela 39 – Aspecto visual da área de cobertura de superfície de amostras padrão para 01, 05, 07 e 09 meses de exposição ao intemperismo natural .....	150
Tabela 40 – Aspecto visual da área de cobertura de superfície de amostras com zonas de alteração para 01, 05, 07 e 09 meses de exposição ao intemperismo natural.....	151
Tabela 41 – ANOVA da área de cobertura de superfície pelo tempo de exposição ao intemperismo natural para amostras com e sem áreas de alteração .....	153
Tabela 42 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural .....	153

Tabela 43 – Abundância relativa entre espécies, considerando abundância de matéria inorgânica .....	157
Tabela 44 – Resultados da avaliação da utilização de tratamento de TiO <sub>2</sub> em Lioz para a região amazônica .....	180

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de contato
ANOVA	Análise de variância
ARDRA	Análises de Restrição do DNA Ribossomal Amplificado
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CE.RI.COL	Centro Recherche Colorobbia
CIE	Commission Internationale de L'Eclairage
CMB	Concentração Mínima de Biocida
CMM	Comparação múltipla de médias
COV	Compostos orgânicos voláteis
CP	Corpos-de-prova
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
GSED	Grupo de Análise de Bacias Sedimentares da Amazônia
GU	Variação de brilho
IG	Instituto de Geociências
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPHAN	Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
MS	Mato Grosso do Sul
PA	Pará
PC	Películas acinzentadas pulverulentas
PLA	Ácido polilático
PVA	Acetato de polivinila
PVAI	Álcool polivinílico
PVD	Películas esverdeadas
PVM	Películas avermelhadas
RS	Rio Grande do Sul

SC	Santa Catarina
SP	São Paulo
SPE	Substâncias poliméricas extracelulares
ST	Sem tratamento
TD	Tratamento diluído
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
TP	Tratamento puro
UFPA	Universidade Federal do Pará
UV	Ultravioleta
ZD	Zonas diferenciadas

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1.1	JUSTIFICATIVA.....	21
1.2	OBJETIVOS .....	24
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	24
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	24
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA .....	24
<b>2</b>	<b>DIÓXIDO DE TITANIO</b> .....	26
2.1	HISTÓRICO .....	26
2.2	PROPRIEDADES .....	29
<b>2.2.1</b>	<b>Fotocatálise</b> .....	29
<b>2.2.2</b>	<b>Alteração da molhabilidade</b> .....	31
<b>2.2.3</b>	<b>Efeito simultâneo: autolimpeza</b> .....	37
2.3	APLICAÇÕES .....	37
<b>2.3.1</b>	<b>Purificação de água</b> .....	38
<b>2.3.2</b>	<b>Purificação de ar</b> .....	38
<b>2.3.3</b>	<b>Superfícies autoesterilizantes</b> .....	40
<b>2.3.4</b>	<b>Superfícies antiembaçamento</b> .....	40
<b>2.3.5</b>	<b>Transferência e dissipação de calor</b> .....	40
<b>2.3.6</b>	<b>Superfícies autolimpantes</b> .....	41
2.4	NANOCOBERTURAS EM SUPERFÍCIES PÉTREAS.....	42
<b>2.4.1</b>	<b>Microestrutura da película de TiO<sub>2</sub></b> .....	43
<b>2.4.2</b>	<b>Reversibilidade</b> .....	45
<b>2.4.3</b>	<b>Alterações estéticas</b> .....	50
<b>2.4.4</b>	<b>Super-hidrofilia: alteração da molhabilidade</b> .....	52
<b>2.4.5</b>	<b>Fotocatálise: degradação de corantes em laboratório</b> .....	57
<b>2.4.6</b>	<b>Fotocatálise: microrganismos</b> .....	61
<b>2.4.7</b>	<b>Alterações em longo prazo e durabilidade</b> .....	62
<b>3</b>	<b>BIORECEPTIVIDADE</b> .....	67
3.1	DEFINIÇÕES .....	67
3.2	PROPRIEDADES DE ROCHAS RELACIONADAS À BIORECEPTIVIDADE.....	69

3.2.1 Calcário Lioz.....	71
3.3 INFLUÊNCIA CLIMÁTICA NA BIORECEPTIVIDADE (BIODETERIORAÇÃO) DE ROCHAS .....	74
3.3.1 Caracterização climática da região amazônica .....	76
3.3.2 Caracterização climática de Belém.....	78
3.4 MICROECOLOGIA EM ROCHAS .....	79
3.4.1 Organismos envolvidos e sucessão biológica .....	80
3.4.2 Colonização microbiológica em rochas calcárias em climas europeus .....	83
3.4.3 Colonização microbiológica em rochas calcárias em clima tropical. ....	84
3.4.4 Identificação e quantificação de biomassa .....	88
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>92</b>
4.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO .....	92
4.2 MATERIAIS .....	95
4.2.1 Calcário Lioz.....	95
4.2.2 Revestimento autolimpante .....	95
4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	95
4.4 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO AUTOLIMPANTE. ....	96
4.4.1 Análise Petrográfica.....	96
4.4.2 Índices físicos .....	97
4.4.3 Difratomia de Raios-x .....	97
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	97
4.5 ETAPA II: AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE.....	98
4.6 ETAPA III: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTÉTICAS .....	98
4.6.1 Medição de cor.....	99
4.6.2 Medição de brilho.....	100
4.7 ETAPA IV: AVALIAÇÃO DO EFEITO HIDROFÍLICO.....	100
4.7.1 Alteração da molhabilidade: Classificação da Hidrofobicidade.....	101
4.7.2 Absorção superficial de água .....	102
4.8 ETAPA V: AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE.....	103
4.9 ETAPA VI: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA SOB INTEMPERISMO NATURAL.....	104
4.9.1 Locação das amostras para exposição ao intemperismo natural .....	105

<b>4.9.2</b>	<b>Preparação e aplicação da suspensão de microrganismos</b>	106
<b>4.9.3</b>	<b>Caracterização da suspensão de microrganismos</b>	109
<b>4.9.4</b>	<b>Monitoramento mensal</b>	109
<b>4.9.5</b>	<b>Durabilidade do revestimento</b>	110
<b>4.9.6</b>	<b>Quantificação de biomassa</b>	110
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	112
<b>5.1</b>	<b>ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO AUTOLIMPANTE</b>	112
<b>5.1.1</b>	<b>Análise Petrográfica</b>	112
<b>5.1.2</b>	<b>Índices físicos</b>	117
<b>5.1.3</b>	<b>Difratometria de raios-X</b>	118
<b>5.1.4</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b>	119
<b>5.2</b>	<b>ETAPA II: AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE</b>	123
<b>5.3</b>	<b>ETAPA III: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTÉTICAS</b>	124
<b>5.3.1</b>	<b>Medição de cor</b>	124
<b>5.3.2</b>	<b>Medição de brilho</b>	126
<b>5.4</b>	<b>ETAPA IV: AVALIAÇÃO DO EFEITO SUPER-HIDROFÍLICO</b>	126
<b>5.4.1</b>	<b>Alteração da molhabilidade: Classificação da Hidrofobicidade</b>	126
<b>5.4.2</b>	<b>Absorção superficial de água</b>	128
<b>5.5</b>	<b>ETAPA V: AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE</b>	132
<b>5.6</b>	<b>ETAPA VI: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO APLICADO AO SUBSTRATO SOB INTEMPERISMO NATURAL</b>	136
<b>5.6.1</b>	<b>Caracterização da suspensão de microrganismos</b>	136
<b>5.6.2</b>	<b>Monitoramento mensal – dados meteorológicos</b>	139
<b>5.6.3</b>	<b>Alterações estéticas</b>	140
<b>5.6.4</b>	<b>Durabilidade do revestimento</b>	144
<b>5.6.5</b>	<b>Quantificação de biomassa</b>	146
<b>5.6.6</b>	<b>Identificação e quantificação microscópica da biomassa</b>	153
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	158
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	162
	<b>APÊNDICE A – Síntese dos resultados da avaliação do tratamento de TiO<sub>2</sub> aplicado em Lioz sob as condições climáticas da região amazônica</b>	180

## 1 INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo utilizado como pigmento branco há várias décadas. A estabilidade química, inofensividade, baixo custo, a não-absorção de luz visível e absorção de radiação ultravioleta (UV) faz com que micropartículas sejam completamente brancas e confirmam durabilidade aos produtos aos quais são aplicadas, tendo larga utilização em setores industriais diversos, desde tintas e papéis a alimentos e farmacêuticos (ALLEN et al., 2008; HASHIMOTO et al., 2005). Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  compartilham das mesmas propriedades, porém, por suas dimensões, a luz visível é transmitida através do material e a radiação UV é dispersa e absorvida, tornando o elemento transparente a olho nu.

O nanodimensionamento confere ao  $\text{TiO}_2$  propriedades particulares ativadas por UV, fotocatalise e hidrofília, que permitem sua aplicação como um dos elementos mais utilizados para o desenvolvimento de materiais autolimpantes, purificantes, esterilizantes, entre outros, sendo compatível com materiais de construção tradicionais tanto por inclusão do elemento durante a fabricação como por aplicação em superfícies de materiais pré-existentes (ALLEN et al., 2008; CHEN, POON, 2009; FUJISHIMA et al., 2008).

Das formas naturais do  $\text{TiO}_2$ , o anatásio é a que apresenta maior fotoatividade (STAMATE, LAZAR, 2007). A fotocatalise permite a decomposição de substâncias poluentes orgânicas e inorgânicas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , enquanto que a hidrofília permite a formação de uma película fina e uniforme de água que facilita a remoção de sujidades da superfície tratada (FUJISHIMA et al., 2000b, 2008).

Entre as aplicações diversas, revestimentos líquidos à base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem ser aplicados como coberturas transparentes sobre materiais tradicionais antigos, conferindo à obras do patrimônio arquitetônico e cultural propriedades autolimpante e despoluente ativadas por recursos naturais renováveis. Com isto proporciona um caráter sustentável e melhorias em relação à manutenção, reduzindo a frequência e custos de ações de limpeza (BERDAHL, AKBARI, 2008; FUJISHIMA et al., 2000a; GOFFREDO, 2013).

### 1.1 JUSTIFICATIVA

A poluição do ar, sais solúveis e a biodeterioração são algumas das principais causas da degradação de materiais pétreos. Entretanto, a diversidade e a intensidade da deterioração dependem das características físicas, químicas e morfológicas da rocha (DOEHNE, PRICE, 2010; VARAS-MURIEL et al., 2015; LA RUSSA et al., 2012), combinada a fatores

ambientais como água, temperatura, luminosidade, umidade e poluição (GUILLITTE 1995; MILLER et al., 2012; TIANO et al., 1995; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

As características dos climas tropicais, como umidade e temperaturas intensas, proporcionam meios para o desenvolvimento de grande variedade de microrganismos com grande capacidade de deterioração, com intensidade estimulada pelo próprio clima (SCHEERER, 2009; WARSCHEID, 2003).

Microrganismos fotossintéticos se desenvolvem facilmente em superfícies rochosas necessitando somente de água e luz para gerar nutrientes, elementos abundantes em regiões de climas tropicais (MILLER et al, 2012; TOMASELLI et al., 2000). São extremamente resistentes a alterações de fatores ambientais ou mesmo a intervenções e tratamentos biocidas (SCHEERER, 2009; WARSCHEID, 2003). Além de alterações estéticas, podem ocasionar danos estruturais pelo aumento de volume por produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) ou por proporcionar meios para instalação de outros tipos de microrganismos (TOMASELLI et al., 2000; URZI, KRUMBEIM, 1994). A deposição de poluentes sobre substratos pétreos provoca interações físico-químicas que podem ocasionar processos de deterioração e/ou acelerar processos já existentes (NUHOGLU et al., 2006; TOMASELLI et al., 2000; WARSCHEID, BRAAMS, 2000), fornecendo nutrientes para microrganismos já instalados ou proporcionando um meio com bioreceptividade secundária (SCHEERER, 2009; TOMASELLI et al., 2000, WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Apesar do clima da Região Amazônica ser classificado como equatorial (quente e úmido), existem algumas diferenças entre locais pertencentes que devem ser levados em consideração. O estado do Pará possui três subtipos da classificação climática de Köppen para o clima tropical chuvoso e a cidade de Belém se enquadra no tipo “Af”, (equatorial chuvoso), no qual os períodos menos chuvosos acumulam acima de 50mm de precipitação (CERQUEIRA, 2006). A cidade apresenta altos índices de insolação, temperatura, umidade e precipitação, além de inúmeros cursos d’água, que mantêm o ambiente constantemente quente e úmido (BASTOS, 2002), formando um meio ideal para o intenso desenvolvimento de microrganismos resistentes a fatores ambientais extremos, mesmo em substratos de baixa porosidade, que geralmente são tidos como materiais com baixos índices de colonização biológica, como o calcário Lioz (OLIVEIRA, 2008).

É possível observar nas edificações da cidade películas de cores variadas cobrindo as superfícies de diferentes tipos de substrato. Edificações pintadas ou mesmo revestidas com

materiais cerâmicos, vítreos ou pétreos sofrem a deterioração causada pela ação de microrganismos e poluentes, associada ou induzida por outros fatores devidos às próprias características dos materiais, execução ou falta de manutenção. Até mesmo atos de conservação, como processos simples de limpeza, se executados de forma inadequada, podem gerar danos aos materiais. A utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como tratamento autolimpante pode contribuir para a conservação de elementos pétreos do patrimônio arquitetônico e cultural, preservando seu aspecto original e funcionando como um sistema de proteção ativo e preventivo pela degradação de partículas orgânicas e inorgânicas depositadas na superfície e evitando possíveis danos e custos financeiros com procedimentos contínuos de manutenção. De acordo com a empresa TOTO Ltda<sup>1</sup>, a diferença de tempo entre ciclos de limpeza entre uma edificação no Japão se coberta com revestimento cerâmico ou com revestimentos autolimpante é de 5 para 20 anos, reduzindo consideravelmente os custos relativos à manutenção (FUJISHIMA et al., 2008).

Para a utilização no campo do patrimônio cultural é necessário atestar a manutenção das propriedades estéticas naturais do substrato ao qual o revestimento autolimpante é aplicado, conferir a possibilidade de reversibilidade da aplicação e investigar possíveis alterações estéticas ou danos ao substrato em longo prazo.

A cidade de Belém possui um riquíssimo patrimônio arquitetônico, principalmente oriundo do processo de modernização que ocorreu no final do século XIX, que necessita ser preservado e restaurado. Entretanto, as condições ambientais extremas da região amazônica e o intenso desenvolvimento de microrganismos são um dos aspectos, dentre outros, que contribuem para a deterioração de edificações e monumentos históricos. Nesse sentido, o emprego de revestimentos autolimpantes poderia se constituir em um procedimento muito eficaz para a conservação do patrimônio arquitetônico.

Diante deste contexto, ressalta-se a importância da realização deste trabalho, pois visa avaliar o comportamento das películas de  $\text{TiO}_2$  quando aplicadas sobre as superfícies de Lioz<sup>2</sup>, investigando sua eficiência em reter ou retardar o crescimento de microrganismos sob as condições climáticas extremas da região e com isso minimizar as ações de manutenção e gastos financeiros decorrentes.

---

<sup>1</sup> Empresa japonesa voltada para tecnologias autolimpantes

<sup>2</sup> Material pétreo muito empregado em Belém nas construções da Belle Époque em detalhes arquitetônicos, pavimentação de edifícios e passeios do centro histórico e monumentos da época, e em numerosos monumentos funerários a personagens belenenses ilustres (RODRIGUES, 2003, 2011; SILVA, 2014)

O clima deve ser um fator relevante para a elaboração e eficácia das películas de  $\text{TiO}_2$ , pois a superfície autolimpante depende que a taxa de descontaminação fotocatalítica seja maior do que a taxa de contaminação (FUJISHIMA et al., 2008). O presente trabalho se propõe a avaliar o emprego de tratamentos de  $\text{TiO}_2$  em material pétreo de obras históricas da cidade de Belém (PA), considerando aspectos como resistência e durabilidade frente ao intemperismo natural da região amazônica. Além disto, como se trata de uma investigação pioneira nesta área, este trabalho irá subsidiar novas pesquisas neste campo, objetivando o aprimoramento do material para as condições locais e, desta forma, contribuir para o desenvolvimento das técnicas de conservação e restauro.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar a eficiência de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como revestimento autolimpante em superfícies de Lioz sob as condições climáticas da região amazônica.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o substrato e o revestimento autolimpante a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , isoladamente e após aplicação;
- Avaliar a possibilidade de reversão do tratamento aplicado;
- Avaliar as propriedades estéticas da pedra de Lioz como cor e brilho, antes e após a aplicação do revestimento;
- Avaliar o efeito super-hidrofílico do revestimento no substrato Lioz, com e sem irradiação UV;
- Avaliar a eficiência do efeito autolimpante fotocatalítico sobre a superfície de Lioz;
- Analisar a capacidade de colonização de microrganismos em amostras de Lioz tratadas e não tratadas, expostas ao intemperismo natural;
- Avaliar a durabilidade do revestimento à exposição ao intemperismo natural.

## 1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A pesquisa foi dividida em seis etapas. A primeira refere-se à caracterização física, química e mineralógica do substrato e do revestimento autolimpante à base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ambos isoladamente e à caracterização microestrutural após a aplicação do

revestimento, puro e diluído, sobre corpos-de-prova de Lioz. A segunda etapa compreende a investigação da possibilidade de reversão da aplicação do tratamento. A terceira está relacionada à avaliação da manutenção das propriedades estéticas das superfícies de Lioz após a aplicação do tratamento. A quarta e quinta etapas são relativas à avaliação das propriedades fotoinduzidas do  $\text{TiO}_2$  sob condições controladas de laboratório e a sexta e última etapa compreende a avaliação da eficiência do revestimento autolimpante aplicado ao Lioz após período de exposição ao intemperismo natural. Os dados obtidos dos resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para investigação da significância estatística a um nível de 95%.

## 2 DIÓXIDO DE TITANIO

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) vem sendo utilizado como pigmento branco há várias décadas. Micropartículas de  $\text{TiO}_2$  são quimicamente estáveis, apresentam custo relativamente baixo, são inofensivas, não absorvem luz visível, mas sim radiação ultravioleta (UV), o que faz com que sejam completamente brancos e confirmam durabilidade aos produtos aos quais são aplicadas. Têm larga utilização como pigmentos e opacificantes em aplicações diversas sem riscos à saúde, como tintas, plásticos, papéis e até mesmo na indústria de alimentos e de produtos farmacêuticos (ALLEN et al., 2008; HASHIMOTO et al., 2005).

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  também apresentam as propriedades de não toxicidade, estabilidade química à temperaturas elevadas, inércia e não-migração. Porém, têm dimensões menores que o comprimento de onda da luz visível, que é transmitida através do material, enquanto a que a radiação UV é dispersa e absorvida, tornando o elemento transparente a olho nu e resultando em propriedades particulares que permitem sua aplicação como materiais autolimpantes, na purificação de água e ar, em superfícies esterilizantes, antiembaçamento, antibacteriana, anticorrosividade e outras diversas aplicações industriais. Sua compatibilidade com materiais de construção tradicionais permite que o elemento seja amplamente utilizado para desenvolver tratamento autolimpante em diversos elementos construtivos, desde argamassa de cimento Portland, telhas, blocos de pavimentação, pavimentos de concreto, vidros, tintas e revestimentos de acabamento (ALLEN et al., 2008; CHEN, POON, 2009; FUJISHIMA et al., 2008).

### 2.1 HISTÓRICO

O elemento Titânio (Ti) foi descoberto na Inglaterra, em 1791, pelo clérigo e mineralogista William Gregor. Anos mais tarde o químico prussiano Martin Heinrich Klaproth redescobriu o elemento no minério rutilo, na Hungria, nomeando-o “titânio”, nome que provém dos Titãs da mitologia grega. A descoberta foi creditada a Gregor, mas manteve-se o nome sugerido por Klaproth. É o quarto metal mais abundante do mundo (0,63% da crosta terrestre), tem alta resistência à corrosão, a maior relação resistência/peso entre os metais e está sempre ligado a outros elementos da natureza. Ocorre principalmente em minerais como o rutilo, brookita e anatásio, principais formas minerais de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) (CARP, 2004).

Segundo Stamate e Lazar (2007), das três principais formas minerais do  $\text{TiO}_2$  (anatásio, rutilo e brookita), rutilo é a forma mais comum, sendo o anatásio a que apresenta maior fotoatividade, propriedade intensificada com a nanometrização.

A utilização do  $\text{TiO}_2$  em pó como pigmento branco é relatada desde meados do século XIX a exemplo de Barnes (1899), contudo, os estudos científicos sobre a fotoatividade do  $\text{TiO}_2$  são relatados apenas a partir do início do século XX.

Em 1926, George e Stutz testaram a transparência de pigmentos de tintas à radiação ultravioleta, quando constataram baixa potência de absorção dos pigmentos de titânio e opacidade por combinação de absorção e reflexão. Considerando que os testes visaram à verificação da eficiência de pigmentos na proteção de filmes, os resultados indicaram o dióxido de titânio como pigmento protetivo (GEORGE, STUTZ, 1926).

Em 1929, Keidel (apud HASHIMOTO et al., 2005) relata que o dióxido de titânio não apresenta absorção na região do visível, tem baixo custo, é inofensivo e quimicamente estável. Porém, quando exposto à radiação UV, presente no espectro solar, reações químicas são ativadas e induzidas ocasionando descamação de tintas e degradação de tecidos.

Em 1938, Doodeve e Kitchener elaboraram um relatório sobre a fotodegradação de corantes, investigando pela primeira vez a habilidade do  $\text{TiO}_2$  de agir como fotossensibilizador na presença de oxigênio. A absorção de UV produziria espécies ativas de oxigênio na superfície (radicais livres), causando a descoloração de manchas de compostos orgânicos por foto-oxidação, enquanto o  $\text{TiO}_2$  permanece inalterado após o processo (CORONADO et al., 2013; HASHIMOTO et al., 2005; SIMONSEN, 2014).

Em 1956, Kato e Mashio reportaram o uso do  $\text{TiO}_2$  como fotocatalisador. Partículas de  $\text{TiO}_2$  pulverizado foram dispersas em diferentes solventes orgânicos como álcoois e hidrocarbonetos. Com a radiação UV, investigaram a oxidação dos solventes e formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  simultaneamente, e constataram uma maior atividade para anatásio do que para o rutilo. (HASHIMOTO et al., 2005; SIMONSEN, 2014).

Em 1967, Honda e Fujishima descobriram que o  $\text{TiO}_2$  pode dividir a água em hidrogênio e oxigênio se exposto à radiação UV. Com a “crise do petróleo” instalada na época, intensificaram-se as pesquisas sobre o assunto, na tentativa de que se produzisse hidrogênio a custos baixos o suficiente para ser uma alternativa viável de substituição a combustíveis fósseis. (HASHIMOTO et al., 2005)

Em 1969, Fujishima e colaboradores demonstraram pela primeira vez a possibilidade de fotoeletrolise solar, relacionando o efeito em uma célula fotoeletroquímica com os estágios primários da fotossíntese (FUJISHIMA, HONDA, 1971; HASHIMOTO et al., 2005).

Em 1972, o processo de eletrólise da água pela fotocatalítise de eletrodos de  $\text{TiO}_2$  forma de rutilo, descoberto por Fujishima e Honda em 1967, foi nomeado “Efeito Honda-Fujishima” e publicado no “Nature Journal” fazendo uma analogia com a fotossíntese natural (FUJISHIMA, HONDA, 1972; GUPTA, TRIPATHI, 2011; HASHIMOTO et al., 2005; SIMONSEN, 2014).

Em 1977, Frank e Bard investigaram e relataram pela primeira vez o uso da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  para a decomposição de poluentes através da oxidação de Cianeto (CN) por suspensões aquosas de  $\text{TiO}_2$  nas formas de anatásio e rutilo (FRANK, BARD, 1977; GUPTA, TRIPATHI, 2010; HASHIMOTO et al., 2005; SIMONSEN, 2014).

Em 1985, Matsunaga e colaboradores investigaram e comprovaram a eficiência antibacteriana da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  dopado com platina ( $\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ) para *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Escherichia coli*. (GUPTA, TRIPATHI, 2010; MATSUNAGA et al., 1985; SIMONSEN, 2014). Em 1986, Fujishima e colaboradores utilizaram  $\text{TiO}_2$  para matar células tumorais (HeLa) e Sato relata a sensibilização do  $\text{TiO}_2$  dopado com nitrogênio à luz visível (GUPTA, TRIPATHI, 2011; SATO, 1986).

Em 1990, a empresa TOTO Ltd. e Fujishima e colaboradores concluíram que a utilização da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  para aquisição de energia e tratamento de grandes quantidades de água e ar era inadequada, pois o  $\text{TiO}_2$  utiliza apenas uma pequena parcela da radiação UV do espectro solar. Então conceberam a ideia de aplicar a fotocatalise apenas nas substâncias adsorvidas originalmente em superfícies. Neste caso, a mínima radiação UV em determinado ambiente seria suficiente para manter a superfície de  $\text{TiO}_2$  limpa. Com esta proposta, lançaram um novo conceito de materiais limpos pela luz, que poderiam ser cobertos com filmes fotocatalíticos de  $\text{TiO}_2$  (FUJISHIMA, ZHANG, 2006; HASHIMOTO et al. 2005).

Em 1992, Watanabe e colaboradores relatam pela primeira vez este tipo de material com propriedade de limpeza fotocatalítica em uma placa cerâmica. Um dos primeiros produtos comercializados utilizando este efeito foram placas de vidros autolimpantes para luminárias de túneis (HASHIMOTO et al. 2005).

Em 1995, Fujishima e colaboradores descobriram a alteração da molhabilidade de filmes de  $\text{TiO}_2$  revestidos com certa quantidade de sílica, que adquiriam propriedades superhidrofílicas após exposição à radiação UV. (FUJISHIMA et al., 2000b; GUPTA, TRIPATHI, 2010; HASHIMOTO et al., 2005, SIMONSEN, 2014; WATANABE et al., 1999).

Em 1998, Wang e colaboradores relatam superfícies superhidrofílicas de  $\text{TiO}_2$  para óleo e água, com propriedades antiembaçamento e autolimpeza. (GUPTA, TRIPATHI, 2011; SIMONSEN, 2014; WANG et al., 1998)

Em 2003, Sunada et al. relatam que a função bactericida do  $\text{TiO}_2$  é efetiva mesmo sob baixa irradiação UV, utilizando lâmpada fluorescente e ajuda de prata ou cobre. Sakai et al. investigaram o comportamento do ângulo de contato à irradiação UV e concluíram que a conversão superhidrofílica do  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UV ocorre competitivamente com o processo de oxidação fotocatalítica (SAKAI et al., 2003; SUNADA et al., 2003).

Em 2004, Sonawane et al. relataram que películas de  $\text{TiO}_2$  dopadas com Fe poderiam fotodegradar até 95% de alaranjado de metila em solução após a exposição à luz solar durante aproximadamente 3 horas (GUPTA, TRIPATHI, 2011).

Inúmeras pesquisas sobre o  $\text{TiO}_2$  e suas propriedades e possíveis melhoramentos para sua eficiência de aplicação em diversos campos vem sendo realizadas desde o início do século XX, e mais intensivamente após a descoberta do efeito “Honda-Fujishima” em 1972. No século XXI, a principal área de investigação segue sendo a fotocatalise e a hidrofília, com atenção a películas de  $\text{TiO}_2$  e inclusão do elemento em novos materiais, alcançando aplicações industriais diversas que serão discutidas posteriormente.

## 2.2 PROPRIEDADES

### 2.2.1 Fotocatálise

Fujishima e colaboradores descobriram em 1967 que o  $\text{TiO}_2$  pode dividir a água em hidrogênio e oxigênio se exposto à radiação UV. Seus estudos revelaram que películas finas de  $\text{TiO}_2$ , na escala manométrica e micrométrica, são mais eficientes que na forma de partículas maiores. Em 1990, Fujishima e uma equipe de pesquisadores descobriram que nanopelículas de  $\text{TiO}_2$  ativadas pela radiação UV têm efeito fotocatalítico, quebrando componentes orgânicos (incluindo os presentes em paredes celulares de bactérias) em carbono e água (FORBES, 2008; FUJISHIMA, HONDA, 1971; HASHIMOTO et al., 2005).

O processo de fotocatalise ocorre pela ativação de um semicondutor por irradiação luminosa natural ou artificial. Fotocatalisadores são substâncias capazes de acelerar uma reação química por absorção de luz e energia, sem serem consumidos durante o processo. Semicondutores fotocatalíticos são materiais que conduzem eletricidade através de absorção de irradiação luminosa (BREITBACH, 2011; DIEBOLD, 2003; GOFFREDO, 2013; NOGUEIRA et al., 1998).

A partícula de um semicondutor fotocatalítico é caracterizada por duas zonas, banda de valência (BV) e banda de condução (BC), sendo a região entre o menor nível de energia da BC e o maior nível de energia da BV chamada de “bandgap”. Para o  $\text{TiO}_2$  na forma de anatásio, a energia da bandgap ( $E_g$ ) é de 3,2 eV e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) necessário para ativação é de 385nm, correspondente à radiação UVA (BREITBACH, 2011; FUJISHIMA et al., 2000b; GOFFREDO, 2013; HOFFMANN et al., 1995; NOGUEIRA et.al, 1998; STAMATE, LAZAR, 2007).

Quando esta partícula recebe radiação e absorve fótons com energia  $h\nu$  (menor unidade de energia possível para fazer o material condutor) excedente à energia da “bandgap”, um elétron ( $e^-$ ) é promovido da BV para a BC, deixando uma lacuna ( $h^+$ ) na BV (BREITBACH, 2011; FUJISHIMA et al., 2000b; GOFFREDO, 2013; HOFFMANN et al., 1995; NOGUEIRA et al., 1998; STAMATE E LAZAR, 2007).

Parte destes pares elétrons-lacunas excitados migra para a superfície e reage com moléculas de água e ar (moléculas doadoras e receptoras adsorvidas), ocasionando processos de redução e oxidação, nos quais as lacunas oxidam moléculas doadoras e os elétrons na BC reduzem elétrons de moléculas receptoras. As lacunas (vazios eletrônicos positivos,  $h^+$ ) reagem com as moléculas de água adsorvidas produzindo radicais de hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) que podem oxidar contaminantes orgânicos. Os elétrons na banda de condução reagem com moléculas de oxigênio do ar, produzindo o radical superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), que é altamente ativo e pode atacar outras moléculas adsorvidas. As reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente, impedindo a recombinação de pares elétrons-lacunas e gerando subsequentes ações de oxirredução (BREITBACH, 2011; DIEBOLD, 2003; FUJISHIMA et al., 2000b; FUJISHIMA, ZHANG, 2006; GOFFREDO, 2013; HOFFMANN et al., 1995; NOGUEIRA et.al, 1998; STAMATE, LAZAR, 2007).

Na ausência de agentes sequestradores de elétrons e furos adequados, como o oxigênio molecular, a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  é suprimida: os pares elétrons-lacunas

fotogerados podem se recombinar e a energia armazenada inicialmente é dissipada dentro de poucos nanossegundos em forma de calor. A presença de oxigênio molecular, então, dificulta o processo de recombinação, mantendo a eletroneutralidade das partículas de  $\text{TiO}_2$  (DIEBOLD, 2003; HOFFMANN et al., 1995; UMAR, AZIZ, 2013).

De acordo com Fujishima e colaboradores (1972, 2000b, 2010), o processo de fotocatalise é baseado na conversão fotoeletroquímica de energia solar e é similar à fotossíntese. Quando uma planta recebe radiação solar, absorve a energia necessária para a oxidação da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), que resulta em oxigênio, e para a redução de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), resultando na formação de glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ). Da mesma forma, o  $\text{TiO}_2$  absorve energia da radiação solar e a utiliza para a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos, produzindo água, dióxido de carbono e nitrato ( $\text{NO}_3$ ).

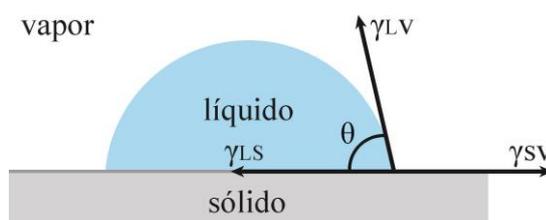
Dentre os fotocatalisadores conhecidos atualmente, o  $\text{TiO}_2$  apresenta o menor custo, a mais alta estabilidade química e o mais forte poder de oxidação, além do caráter inofensivo a humanos e ao meio ambiente, características que o fazem um fotocatalisador quase ideal (FUJISHIMA, 2000b; FUJISHIMA, ZHANG, 2006, GUPTA, TRIPATHI, 2011; HASHIMOTO et al., 2005).

## 2.2.2 Alteração da molhabilidade

### 2.2.2.1 Aspectos teóricos

Em 1804, Thomas Young elaborou a “Lei da coesão superficial”, cuja equação demonstra o equilíbrio das tensões de uma gota de líquido em uma superfície ideal (YOUNG, 1804). De acordo com Young (1804) e Wenzel (1936), a molhabilidade de uma superfície envolve três tensões interfaciais (energias de superfície “ $\gamma$ ”), que são: energia entre líquido e ar ( $\gamma_{LV}$ ), sólido e líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e sólido e ar ( $\gamma_{SV}$ ) (Figura 1). A relação entre estas três energias de superfície é chamada ângulo de contato (AC “ $\theta$ ”), no qual  $\theta = 0^\circ$  corresponde ao completo molhamento (hidrofilia) e  $\theta = 180^\circ$  ao completo não-molhamento (hidrofobia).

**Figura 1 – Tensões superficiais**



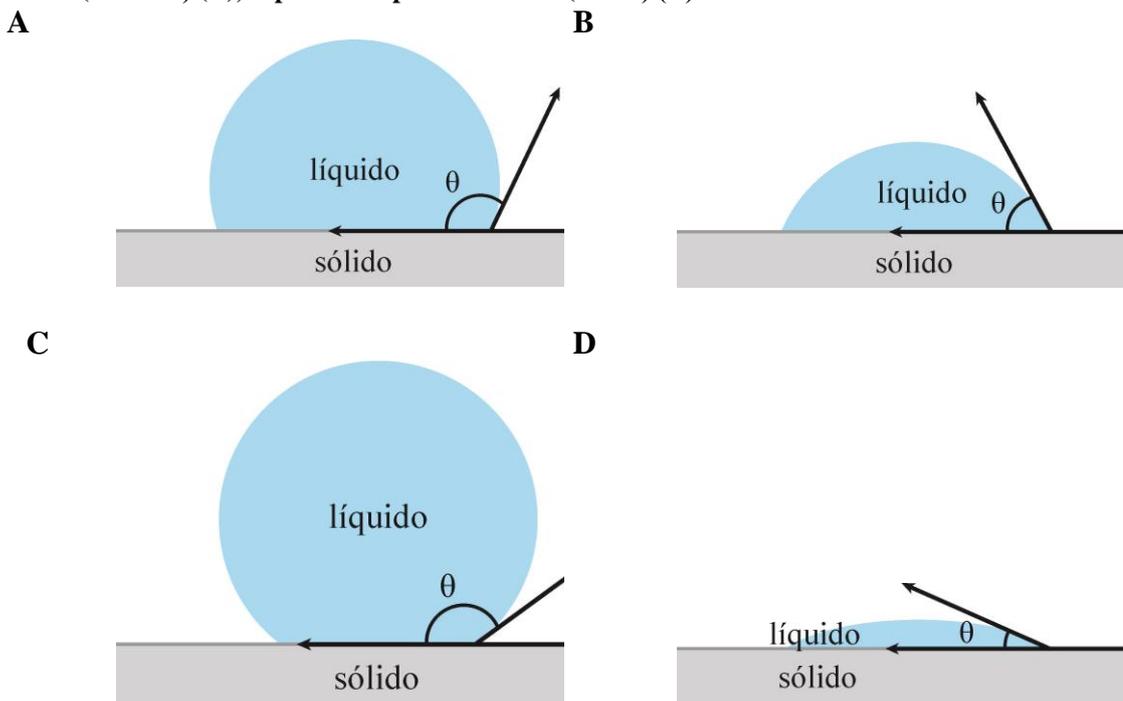
Fonte: Elaborado pela autora

O equilíbrio das forças no eixo horizontal (x) é mostrado na equação de Young (Equação 01):

$$\begin{aligned}\sum F_x &= \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \\ \gamma_{LV} \cos \theta &= \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \\ \cos \theta &= (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}\end{aligned}\quad (01)$$

De acordo com a equação de Young, se o ângulo de contato ( $\theta$ ) for maior que  $90^\circ$  ( $\theta > 90^\circ$ ) a superfície é hidrofóbica. Se for menor que  $90^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ) a superfície é hidrofílica. Se  $\theta > 150^\circ$  a superfície é super-hidrofóbica e uma gota de líquido em contato é quase completamente esférica. Se  $\theta < 5^\circ$  a superfície é super-hidrofílica: quando um líquido entra em contato, se espalha completamente, formando uma película ao invés de gotas. (Figura 2)

**Figura 2– Superfície hidrofóbica ( $\theta > 90^\circ$ ) (A), superfície hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ) (B), Superfície super-hidrofóbica ( $\theta > 150^\circ$ ) (C), superfície super-hidrofílica ( $\theta < 5^\circ$ ) (D)**



Fonte: Elaborado pela autora

Wenzel (1936) e Cassie e Baxter (1944) elaboraram modelos que demonstram como a morfologia de uma superfície pode afetar o ângulo de contato. Wenzel (1936) defende que a molhabilidade é um processo termodinâmico e que rugosidade da superfície faz de uma superfície hidrofóbica ainda mais hidrofóbica e de uma hidrofílica ainda mais hidrofílica.

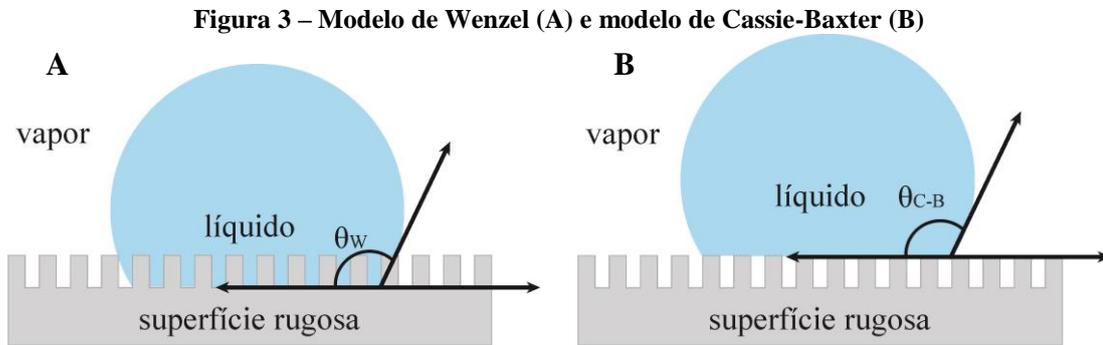
Wenzel (1936) considera que se uma superfície apresenta rugosidade, este aumento de área molhada e de superfície livre do líquido serão ainda maiores, pois a superfície rugosa

apresenta maior quantidade de superfície real e maior redução de energia líquida para induzir o espalhamento com mais velocidade, caracterizando um efeito super-hidrofílico. Se a interface seca tiver energia específica menor que a interface molhada, então a gota assumirá um formato esférico. Se esta superfície real envolvida contiver rugosidade, novamente haverá mais superfície real e maior redução de energia líquida envolvidas na alteração da interface sólido-líquido, aumentando, assim, o efeito hidrofóbico supracitado, caracterizando um efeito super-hidrofóbico. Na equação de Wenzel (Equação 02), a equação inicial de Young (x) ganha o fator de rugosidade “r” que é sempre maior que 1<sup>3</sup>, que faz com que as propriedades hidrofóbicas ou hidrofílicas da superfície sejam realçadas. (BANERJEE 2008; WOLANSKY, MARMUR, 1999).

$$\cos\theta_W = r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} = r\cos\theta_Y \quad (02)$$

$$\mathbf{\cos\theta_W = r\cos\theta_Y}$$

No modelo de Cassie e Baxter (1944), bolsas de ar são formadas sob a gota, entre as rugosidades da superfície na interface sólido-líquido, formando uma superfície de contato hidrofóbica composta com as interfaces sólido-líquido e líquido-vapor (Figura 3).



Fonte: Elaborado pela autora

A área de contato sólido-vapor-líquido desta superfície composta é representada por uma equação (Equação 03) onde as frações de área do sólido e do vapor somadas são iguais a 1 ( $f_{SL} + f_{LV} = 1$ ).

$$\cos\theta_{C-B} = f_{SL}\cos\theta_S + f_{LV}\cos\theta_V \quad (03)$$

$$\mathbf{\cos\theta_{C-B} = f_{SL}(\cos\theta + 1) - 1}$$

O ângulo de contato relacionado com a rugosidade da superfície ( $\cos\theta_{C-B}$ ) corresponde à soma dos cossenos dos ângulos de contatos destas frações. O ângulo de contato

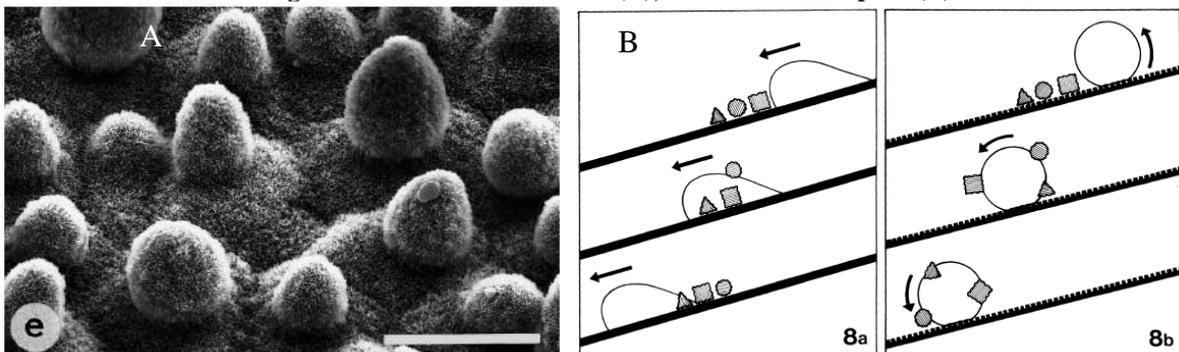
<sup>3</sup> Toda superfície apresenta alguma rugosidade a nível molecular, portanto  $r > 1$

do sólido ( $\theta_S$ ) pode ser considerado próximo de  $0^\circ$ , pois o líquido está quase totalmente sobre as bolsas de ar causadas pela rugosidade e o ângulo de contato do vapor ( $\theta_V$ ) é próximo de  $180^\circ$ . Neste caso, a rugosidade da superfície contribui para o aumento do ângulo de contato aparente, estimulando a super-hidrofobia, porém o efeito hidrofílico não é estimulado como no modelo de Wenzel, em razão do efeito provocado pelas bolsas de ar super-hidrofóbicas sob o líquido (BANERJEE, 2008; CASSIE, BAXTER, 1944; MURAKAMI et al., 2014; QU et al., 2010).

#### 2.2.2.2 Super-hidrofilia

O botânico alemão Wilhelm Barthlott, durante o levantamento da micromorfologia da superfície epidérmica de cerca de 10.000 plantas utilizando um microscópio eletrônico de varredura, percebeu que as folhas com superfícies lisas sempre tinham que ser limpas antes da análise, enquanto que as folhas com superfícies mais ásperas e irregulares pareciam quase completamente livres de contaminação. Segundo Barthlott e Neinhuis, baseado em Baker (1982) e Jeffree (1986), o efeito é causado por cristalóides de cera epicuticular que cobrem a superfície da folha em um microrrelevo regular (Figura 4A), tornando a área de contato ínfima e evitando adesão de sujeira, poeira e gotas de água. Se a superfície encontra-se inclinada, as gotas de água rolam carregando consigo as partículas de sujeira, causando um efeito de autolimpeza (Figura 4B) (BARTHLOTT, NEINHUIS, 1997).

**Figura 4 - Cristalóides de cera (A), efeito de autolimpeza (B)**



Fonte: BARTHLOTT, NEINHUIS (1997)

Plantas com esta propriedade de repelência de água (hidrofobia) apresentam uma capacidade de autolimpeza quase completa. Baseado no eficiente efeito apresentado pelas folhas da *Nelumbo nucifera* (Figura 5), conhecida popularmente como o Lotus sagrado, Barthlott e Neinhuis nomearam este efeito hidrofóbico autolimpante como “Efeito Lotus” e produziram uma pintura para superfícies autolimpantes (BARTHLOTT, NEINHUIS, 1997).

**Figura 5 – Efeito Lotus: gota de água em folha de *Nelumbo nucifera***

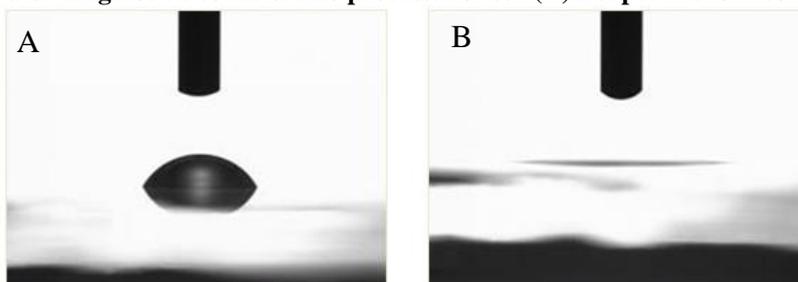


Fonte: BLOSSEY (2003)

A demanda pelo desenvolvimento de superfícies fáceis de limpar com água de chuva resultou em intenso ritmo de pesquisa em nanotecnologia para superfícies super-hidrofóbicas, tendo sido o termo “super-hidrofobia” publicado pela primeira vez por Onda e colaboradores em 1996. Porém, para alcançar um ângulo de contato  $\theta > 150^\circ$ , há a necessidade de alterar a rugosidade, textura e/ou porosidade da superfície. A incompatibilidade com alguns tipos de substratos e degradação da película hidrofóbica pela exposição prolongada ao intemperismo natural gerou uma demanda pelo efeito oposto, a hidrofília. Alguns materiais não-porosos como vidro, alguns óxidos, ouro e espécimes biológicos possuem característica hidrofílica (ângulo de contato entre  $20$  e  $30^\circ$ ), porém contaminantes depositados na superfície desses materiais podem reduzir esse efeito (DRELICH, CHIBOWSKI, 2010; FUJISHIMA et al., 2000a; ONDA et al., 1996; YURANOVA, 2007).

Conforme comentado anteriormente (item 2.1), a propriedade super-hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  foi descoberta por acidente por Fujishima e colaboradores nos laboratórios da empresa TOTO Ltda. em 1995. Durante a preparação de uma fina película de dióxido de titânio que continha certa porcentagem de  $\text{SiO}_2$ , foi observado o molhamento completo (ângulo de contato  $\approx 0^\circ$ ) para óleo e água (anfifilia) após exposição à radiação UV (Figura 6). A propriedade anfifílica foi observada em cristais simples e policristais de anatásio e rutilo, como um processo independente das atividades fotocatalíticas (FORBES, 2008; FUJISHIMA, RAO, 1998; FUJISHIMA, ZHANG, 2006; WANG et al., 1997).

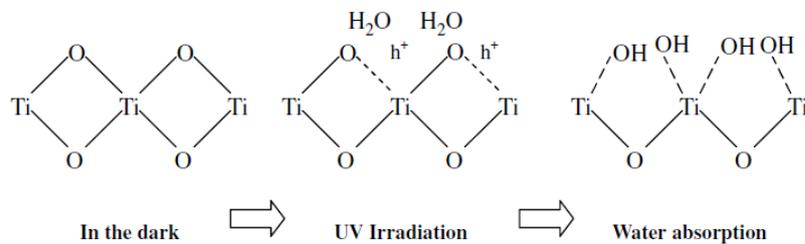
**Figura 6 - Ângulos de contato: não processado:  $60^\circ$  (A) e super-hidrofílico:  $4^\circ$  (B)**



Fonte: Osaka Organic Chemical Industry

Como no processo de fotocatalise, a absorção de fótons com energia  $h\nu$  excedente à energia da “bandgap” resulta na produção de elétrons e lacunas, porém neste caso os elétrons reduzem cátions de Ti (IV) para Ti (III) e as lacunas oxidam ânions  $O_2^-$ , ejetando átomos de oxigênio e criando vacâncias de oxigênio, favoráveis para a adsorção de grupos OH (Figura 7). Este defeito forma áreas retangulares hidrofílicas microscópicas, enquanto as áreas restantes permanecem oleofílicas. Quando uma gota de líquido toca esta superfície, se espalha instantaneamente. Quanto maior o tempo de exposição à radiação UV, menor se torna o ângulo de contato, até a proximidade de  $0^\circ$  (aproximadamente 30min sob intensidade moderada de UV), quando o efeito é caracterizado como super-hidrofílico (FUJISHIMA et al., 2000a; WANG et al., 1997, 1998; WATANABE et al., 1999)

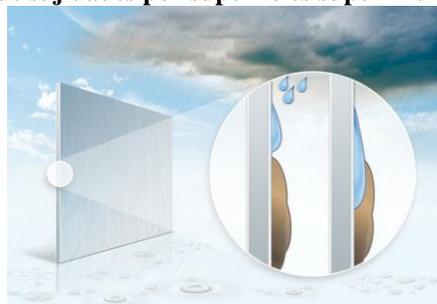
**Figura 7 – Efeito hidrofílico fotoativado**



Fonte: CHEN, POON (2009)

A película de água formada por esta superafinidade resulta em um efeito de autolimpeza. A luz solar ou uma lâmpada fluorescente são suficientes para induzir a alteração na molhabilidade da superfície. Como consequência, havendo uma fonte de água como chuva, a película de água formada pelo efeito super-hidrofílico penetra no espaço entre a sujidade e a superfície, evitando sua adesão e carregando-a por efeito gravitacional (Figura 8) (DRELICH, CHIBOWSKI, 2010; FUJISHIMA et al., 2008; GOFFREDO, 2013; WANG et al., 1998)

**Figura 8 - Remoção de sujidades por superfícies super-hidrofílicas autolimpantes**

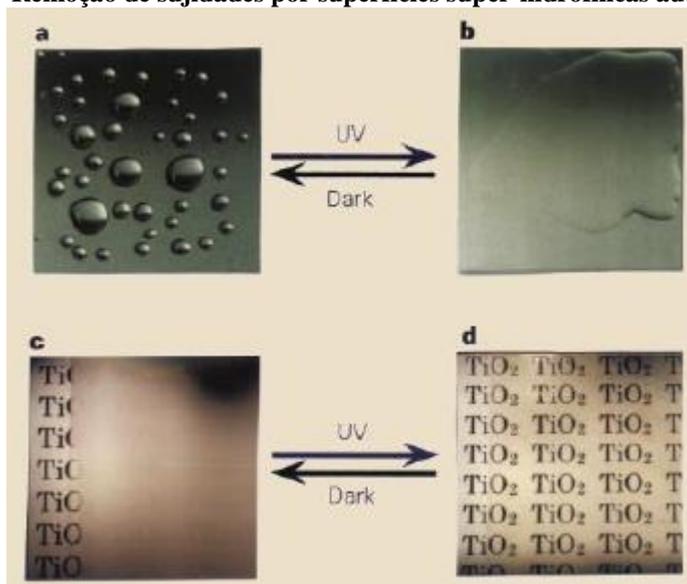


Fonte: ALCOA, EcoClean

Películas de  $TiO_2$  manifestam hidrofília ou hidrofobia em diferentes condições. A propriedade de hidrofília pode ser ativada por irradiação UV e desativada se a película for mantida no escuro por algum período de tempo, quando manifestaria hidrofobia. O efeito foi

evidenciado por Wang (1998) em uma demonstração de vidro tratado com  $\text{TiO}_2$  exposto à vapor de água, que se tornou transparente após exposição à radiação UV (Figura 9). Acredita-se que esta propriedade é devida à sinergia entre a fotossensibilidade e a estrutura geométrica das películas (KARUPPUCHAMY, JEONG, 2005; WANG et al., 1998; WATANABE et al., 1999;).

**Figura 9 - Remoção de sujidades por superfícies super-hidrofílicas autolimpantes**



Fonte: WANG et al. (1997)

### 2.2.3 Efeito simultâneo: autolimpeza

O  $\text{TiO}_2$  exibe duas propriedades fotoativadas por radiação UV: fotocatalise e super-hidrofilia. Os processos, apesar de serem diferentes e independentes, podem ocorrer simultaneamente, aumentando a capacidade de autolimpeza gerada por cada um. A fotocatalise permite a fotodecomposição de substâncias poluentes orgânicas e inorgânicas na superfície do  $\text{TiO}_2$ , produzindo água, dióxido de carbono e nitrato, ao passo que a super-hidrofilia permite a formação de uma fina e uniforme película de água que facilita a remoção de sujidades da superfície tratada. Mesmo que a quantidade de fótons não seja suficiente para ativar a decomposição fotocatalítica de matéria depositada, a superfície é mantida limpa se houver uma fonte de água para suprir o efeito super-hidrofílico. (FUJISHIMA et al., 2000b, 2008)

## 2.3 APLICAÇÕES

A propriedade fotocatalítica do elemento vem sendo intensamente investigada desde 1969, quando Fujishima e colaboradores descobriram a eletrólise da água pela fotocatalise de

eletrodos de  $\text{TiO}_2$ . As propriedades fotoativadas pela radiação UV (mesmo em baixa intensidade) permitem sua aplicação em diferentes áreas industriais, como em sistemas de purificação de água e ar, superfícies anti-embaçamento, esterilizantes, anti-corrosivas, autolimpantes e até tratamento de células cancerígenas. No momento atual aplicações ambientais tem maior notoriedade em razão da possibilidade de fotodegradação de compostos orgânicos e inorgânicos, transformando-os em substâncias inofensivas (CHEN, POON, 2009; FUJISHIMA et al., 2000a, 2000b; MUNAFÒ et al., 2015).

### **2.3.1 Purificação de água**

Dentre as diversas aplicações do  $\text{TiO}_2$ , a mais antiga é o tratamento de água, relatada por Frank e Bard em 1977, que descobriram a fotodecomposição de poluentes em água através da oxidação de Cianeto (CN) por suspensões aquosas de  $\text{TiO}_2$ , ativada pela radiação UV proveniente de luz solar ou artificial. Resultados positivos foram obtidos com a utilização de reatores fotoquímicos para decomposição de substâncias diversas (CHONG et al., 2010; HOFFMAN et al., 1995). O aumento populacional e o conseqüente poluição das águas criou uma demanda por utilização de fontes de água não tradicionais. Wang et al. (2016) investigaram a possibilidade de descontaminação de águas pluviais, com resultados positivos para bactérias *Escherichia coli*. Os autores demonstraram a utilização de  $\text{TiO}_2$  para a desinfecção de águas como uma tecnologia com baixo custo e ambientalmente amigável (CHONG et al., 2010; FRANK, BARD, 1977; HOFFMAN et al., 1995; WANG et al., 2016).

### **2.3.2 Purificação de ar**

O mesmo processo de oxidação fotocatalítica pode ser utilizado para a purificação de ar. Em 1990, Fujishima e colaboradores relataram a eficiência da fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  com baixas intensidades de UV, possibilitando sua utilização em ambientes internos, como escritórios, carros e aeronaves (HASHIMOTO et al. 2005; FUJISHIMA, ZHANG, 2006; ZHAO, YANG, 2003).

Maggos et al. (2007, apud CHEN, POON, 2009) testaram a eficiência de tintas contendo  $\text{TiO}_2$  na cobertura de um estacionamento, que foi fechado e poluído por carros para o experimento e posteriormente iluminado com irradiação UV, resultando na remoção de aproximadamente 20% do  $\text{NO}_x$  liberado.

A purificação de ar em ambientes internos pode contar ainda com papéis de parede com adição de  $\text{TiO}_2$  (ICHIURA et al., 2003; TAODA et al., 2006 apud CHEN, POON, 2009).

Filtros fotocatalíticos para a limpeza do ar podem combater fungos e bactérias e decompor rapidamente com níveis mínimos de irradiação UV compostos orgânicos voláteis (COV), como formaldeído e tolueno, que existem em concentrações típicas de 1ppm. Mesmo que com longo tempo de uso o filtro se contamine com  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , uma simples lavagem pode regenerá-lo. Os poluentes são eficientemente removidos se estiverem em uma variação de taxa de concentração entre 0,01ppm a 10ppm (FUJISHIMA, ZHANG, 2006; FUJISHIMA et al., 2008).

Para áreas externas, o  $\text{TiO}_2$  pode ser adicionado à massa de concreto na produção de paralelepípedos e na pavimentação rodoviária (BOONEN, BEELDENS, 2014; FUJISHIMA et al., 2008; SANCHEZ, SOLBOLEV, 2010). Em Roma, a empresa italiana Italcementi desenvolveu o concreto branco com propriedades autolimpante e despoluente pelo  $\text{TiO}_2$ . Este concreto, com conversão fotocatalítica de poluentes esperada para 20%, foi aplicado na Igreja do Segundo Jubileu de Roma (Figura 10), projeto do arquiteto Richard Meier “La Chiesa del Dio Padre Misericordioso” (ITALCEMENTI, 2003; ZHAO et al., 2015).

O mesmo produto desenvolvido pela ITALCEMENT foi aplicado em 2003 em pavimentação de concreto em Bergamo, Itália. Foi também aplicado com resultados satisfatórios em placas cimentícias em Guerville, França, em 2004; e em 2002 e 2004 em Milão, em autoestrada betuminosa em áreas abertas e dentro de túnel, no qual a redução de concentração de  $\text{NO}_x$  foi de 22,7% (ITALCEMENT, 2016). Em 2013, o túnel Leopold II, em Bruxelas, teve suas paredes laterais cobertas com material cimentício fotocatalítico, com descontaminação esperada em aproximadamente 12% (BOONEN, BEELDENS, 2014; BOONEN et al., 2015). De forma geral, o  $\text{TiO}_2$  é considerado um despoluente eficiente e pode converter  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  em formas menos agressivas, como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  (FUJISHIMA, 2008).

**Figura 10 – La Chiesa del Dio Padre Misericordioso**



Fonte: Richard Meier website

### 2.3.3 Superfícies autoesterilizantes

Superfícies autoesterilizantes de  $\text{TiO}_2$  necessitam apenas de oxigênio e luz para ativação, sendo um material eficiente para ambientes médico-hospitalares, pelo combate à vírus e bactérias. Fujishima e colaboradores, em conjunto com a empresa TOTO Ltda., testaram a eficiência bactericida do  $\text{TiO}_2$  em azulejos com cobertura composta de  $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ , tendo atingido 100% de eficácia em 1h de irradiação ( $\text{UV} \sim 4 \mu\text{W cm}^{-2}$ ), em paredes e pisos do hospital, com resultados satisfatórios (FUJISHIMA et al., 2008).

Superfícies autoesterilizantes de  $\text{TiO}_2$  apresentam vantagem sobre as superfícies autoesterilizantes convencionais como com coberturas de Ag. Estas últimas têm tempo de uso limite, pois células mortas podem cobrir a superfície, resultando em inefetividade, ao passo que o  $\text{TiO}_2$  mantém o funcionamento mesmo sob esta circunstância e ainda que as bactérias estejam se propagando ativamente. No caso da bactéria *Escherichia coli*, o  $\text{TiO}_2$  não só decompõe as células vivas, como também as endotoxinas liberadas pelos organismos no processo de decomposição (FUJISHIMA et al., 2000a, 2000b).

### 2.3.4 Superfícies antiembaçamento

O embaçamento ocorre pela formação de gotículas de água por condensação da umidade, que podem dispersar, refletir ou refratar a luz, dificultando a visualização através de vidros ou em espelhos (FUJISHIMA et al., 2008). Watanabe et al (1999) demonstraram como a super-hidrofilia do  $\text{TiO}_2$  pode proporcionar à uma superfície um efeito antiembaçamento, sob irradiação  $\text{UV}(1 \mu\text{W cm}^{-2})$ , tendo um desempenho ainda melhor se utilizado como um composto balanceado de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

O  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado ainda como cobertura antiembaçamento para sistemas de condicionamento de ar, evitando a condensação de água nas aletas, problema que pode reduzir a eficiência de funcionamento do sistema (FUJISHIMA et al., 2008; TAKATA et al., 2005). Pode também ser empregado para o desenvolvimento de parabrisas e espelhos laterais de veículos, películas adesivas tratadas com  $\text{TiO}_2$  ou coberturas em spray para conversão de vidros comuns em vidros com efeito antiembaçamento (FUJISHIMA et al., 2008).

### 2.3.5 Transferência e dissipação de calor

Takata et al. (2005) estudaram o controle das características da transferência de calor da fase líquido-vapor, como fervura e condensação, pelo uso de irradiação UV em superfícies

cobertas com  $\text{TiO}_2$ . De acordo com seu relato, a super-hidrofilia proporcionada pelo tratamento em um cilindro de Cu gerou excelentes resultados, sugerindo que esta possa ser uma superfície de transferência de calor ideal, podendo ser eficientes também para evaporadores de filme descendente, utilizados em unidades de dessalinização de água do mar e concentradores de leite e suco.

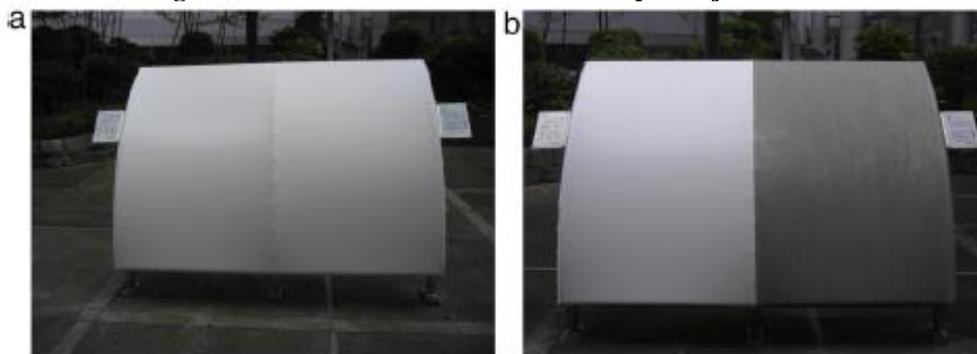
Esta mesma propriedade do  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizada como sistema de arrefecimento de edificações, através do fluxo de calor latente gerado pela evaporação da película de água formada pela aspersão em pequenas quantidades, reduzindo o consumo de energia elétrica gerado pela utilização de sistemas de condicionamento de ar. A água utilizada para abastecer o funcionamento deste sistema de arrefecimento pode ser coletada das chuvas e separada para este propósito, aumentando o caráter ambientalmente amigável já proporcionado pela redução do consumo de energia elétrica (FUJISHIMA et al., 2008; HASHIMOTO et al., 2005).

### **2.3.6 Superfícies autolimpantes**

Conforme relatado anteriormente (item 2.2.3) as propriedades fotoativadas do  $\text{TiO}_2$ , fotocatalise e super-hidrofilia, proporcionam um efeito de autolimpeza à superfície tratada. Em 1990 a empresa TOTO Ltda. e Fujishima e outros pesquisadores lançaram o conceito de materiais limpos pela luz. Em seguida Watanabe e colaboradores demonstraram o efeito em placas cerâmicas, porém um dos primeiros produtos a ser comercializado foram placas de vidro nos sistemas de iluminação de túneis rodoviários (HASHIMOTO et al. 2005; FUJISHIMA, ZHANG, 2006; FUJISHIMA et al., 2000b, 2008).

Como o efeito autolimpante do  $\text{TiO}_2$  é mais efetivo se as propriedades ocorrerem em conjunto, e sua ativação pode ocorrer por radiação UV e presença de águas pluviais, Wang et al. (1998) sugerem que a melhor aplicação para superfícies autolimpantes seria em materiais de construção para áreas exteriores, como placas de revestimento externo, vidro, películas plásticas, concretos e argamassas de cimento Portland, entre outros. A TOTO Ltda. estima que uma edificação coberta com revestimento autolimpante no Japão se manteria limpa por 20 anos, contra 5 anos se coberta com revestimento comum, o que reduziria consideravelmente os custos de manutenção. Em um teste executado em película plástica constituída de filme de PVC, metade da área do material foi coberta com  $\text{TiO}_2$  e a análise da diferença entre as partes foi feita após 3 anos, quando a porção tratada aparentava limpa e a não tratada apresentava cor cinza escuro (Figura 11) (FUJISHIMA et al., 2008; WANG et al., 1998).

**Figura 11 – Teste em lona PVC executado por Fujishima et al.**



Fonte: FUJISHIMA et al. (2008)

De acordo com Goffredo (2013), Berdahl e Akbari (2008) e Fujishima e colaboradores (2000a), nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  são compatíveis com diversos tipos de materiais, podendo ser usadas como coberturas transparentes em superfícies preexistentes para produzir efeito autolimpante, reduzindo a frequência e custos de ações de limpeza e manutenção e melhorando a qualidade das superfícies tratadas sem alteração do seu aspecto estético original. Contudo, ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre a melhora da durabilidade e da resistência ao intemperismo natural. A eficácia do  $\text{TiO}_2$  como superfície autolimpante ainda depende que a taxa de descontaminação fotocatalítica seja maior do que a taxa de contaminação (FUJISHIMA et al., 2008).

#### 2.4 NANOCOBERTURAS EM SUPERFÍCIES PÉTREAS

A poluição do ar, os sais solúveis e a biodeterioração são algumas das principais causas da degradação de materiais pétreos. A diversidade e a intensidade da deterioração dependem das características físicas, químicas e morfológicas da rocha (DOEHNE, PRICE, 2010; VARAS-MURIEL et al., 2015; LA RUSSA et al., 2012)

Até mesmo atos de conservação, como processos simples de limpeza, se executados de forma inadequada podem gerar danos ao material. A utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como tratamento autolimpante pode contribuir para a conservação de elementos pétreos do patrimônio arquitetônico e cultural, preservando seu aspecto original e funcionando como um sistema de proteção ativo e preventivo pela degradação de partículas orgânicas e inorgânicas depositadas na superfície e evitando possíveis danos e custos financeiros com procedimentos contínuos de manutenção.

Diversos pesquisadores testaram soluções de  $\text{TiO}_2$  em rochas utilizadas para monumentos e edificações do patrimônio histórico, sendo a maioria rochas calcárias

calcíticas. Nestes estudos, os pesquisadores investigaram pré-requisitos essenciais como a manutenção do aspecto estético do substrato, a eficiência das propriedades autolimpante, despoluente e biocida e a durabilidade do tratamento (MUNAFÒ et al., 2015).

Dentre estes pesquisadores que aplicaram o produto em rochas sedimentares calcíticas, Luvidi et al. (2010), La Russa et al. (2012), Bergamonti et al. (2013, 2014), Aflori et al. (2013) e Colangiuli et al. (2015) utilizaram o método de aplicação tradicional, por pincel. Potenza et al. (2007), Luvidi et al. (2010), Licciuli et al. (2011), Pinho e Mosquera (2011, 2013), Quagliarini et al., (2012a, 2012b, 2013) e Munafò et al., (2014) aplicaram soluções de  $\text{TiO}_2$  no substrato por técnica de spray, mencionada como simples, de aplicação fácil (MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011) e rápida, compatível com superfícies pétreas e outros tratamento restaurativos (QUAGLIARINI et al., 2012a), de baixo custo e que não provoca modificações significativas na morfologia e porosidade de substratos pétreos carbonáticos porosos (LICCIULI et al., 2011; POTENZA et al., 2007).

Contudo, apesar do  $\text{TiO}_2$  ser geralmente apontado como não-tóxico, opiniões controversas demandam pesquisas em relação à sua real toxicidade. Considerando a possibilidade de que o elemento seja carcinogênico, o risco de inalação durante aplicação seria reduzido utilizando a técnica por pincel, ao invés de spray (FRANZONI et al, 2014).

#### **2.4.1 Microestrutura da película de $\text{TiO}_2$**

A uniformidade da película é intensamente influenciada pela quantidade de produto aplicada ao substrato. Há uma espessura crítica para que a película se mantenha uniforme. Acima deste ponto crítico surgem fissuras cujos espaços podem atingir cerca de 10 vezes a espessura da película. Isto ocorre em razão de diferentes formas de relaxamento e stress da película nas vizinhanças da fissura (LICCIULI et al 2011).

Quantidades maiores que 2% (p/p) em suspensões de  $\text{TiO}_2$  podem gerar películas descontínuas e com fissuras de até  $1\mu\text{m}$  (LICCIULI et al 2011; PINHO, MOSQUERA, 2013). Há a possibilidade de ocorrência de microbolhas difundidas na película (dimensão média de 450 nm de diâmetro) em revestimentos obtidos por soluções com maiores quantidades de  $\text{TiO}_2$  (LICCIULI et al., 2011). Em geral, soluções com grandes cargas de  $\text{TiO}_2$  geram películas menos condensadas, craqueladas e facilmente destacáveis (PINHO, MOSQUERA, 2013), apresentando fraca aderência ao substrato e prejudicando a eficiência e a durabilidade do tratamento aplicado (PINHO, MOSQUERA, 2011).

A concentração de  $\text{TiO}_2$  1% (p/p) geralmente produz películas homogêneas e compactas, com textura lamelar (LICCIULI et al 2011). Quagliarini et al. (2012a) utilizaram uma suspensão comercial com 6% (p/p) de  $\text{TiO}_2$ , diluída a 1% (p/p) e relataram que a aplicação em camada única apresentou uma deposição fina de agregados de nanopartículas sobre o substrato, enquanto que a aplicação em três camadas gerou uma película uniforme, com espessura menor que  $1\mu\text{m}$ . Contudo, Pinho e Mosquera (2011) obtiveram películas densas e extensivamente fissuradas utilizando soluções aquosas com concentrações de 0,5 – 2% (p/p) de  $\text{TiO}_2$ .

Soluções de  $\text{TiO}_2$  produzidas por processo hidrotérmico apresentam diferenças na fase e dimensão dos cristais formados, conforme temperatura, pressão e tempo de processamento. Quanto maiores estes parâmetros, maior a produção de  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo, porém alterações no tamanho dos cristais não são consideradas significativas (LICCIULI et al., 2011; POTENZA et al 2007) Soluções produzidas a  $125^\circ\text{C}$ , com pressão 3,5bar, processadas por 2,5min apresentaram 66,5% de  $\text{TiO}_2$  anatásio e 33,5% de rutilo, com partículas com dimensões médias de 3,2nm. Soluções produzidas a  $185^\circ\text{C}$ , com pressão 13,5bar, processadas por 10min apresentaram 27% de  $\text{TiO}_2$  anatásio e 73% rutilo, com tamanho médio de partículas de 5,76nm. Contudo, o processo não gera alterações significativas na morfologia do substrato pela aplicação da película. Soluções com  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  apresentaram 80% de anatásio e 20% de rutilo, com partículas de 8,32nm e formação de agregados com 12nm (POTENZA et al 2007).

Quagliarini et al (2012b) utilizaram uma solução com 1% (p/p) de  $\text{TiO}_2$  produzida por processo hidrotérmico a  $134^\circ\text{C}$ , pressão 2 bar, durante 30 minutos, com partículas de anatásio de diâmetro médio de 4nm, porém em análise de EDS o tamanho médio dos cristais foi detectado como de 40 a 50nm, indicando agregação parcial dos cristalitos primários. A película formada pela aplicação da solução não foi uniforme, constituindo-se de agregados irregulares de partículas e a microestrutura do substrato não foi significativamente alterada pela aplicação do tratamento.

Pesquisadores que utilizaram soluções de  $\text{TiO}_2$  com aditivos ácidos relataram películas não homogêneas, com fissuras largas ou microfissuras (BERGAMONTI et al., 2014), películas descontínuas com agregados de até 400nm (PINHO, MOSQUERA, 2011) ou películas densas extensivamente fissuradas (PINHO, MOSQUERA, 2013). A inclusão de aditivos metálicos, como partículas de Au, geraram películas espessas e descontínuas com

extensa rede de microfissuras (BERGAMONTI et al., 2014). Todavia, a adição de substâncias como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{Au}$  permitiu a síntese das soluções em baixa temperatura. (BERGAMONTI et al., 2014).

Nanocompósitos formados por adição de surfactantes como n-octilamina geraram películas homogêneas e contínuas, espessas e sem fissuras, que aderem firmemente ao substrato proporcionando eficiência em longo prazo. O fator responsável pela formação de fissuras, aspereza e rede de porosidade nas películas é a pressão capilar, reduzida pela inclusão da substância (PINHO, MOSQUERA, 2011).

Películas formadas por nanocompósitos  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (1-2% de  $\text{TiO}_2$  p/p) apresentam agregados quanto menores forem as partículas componentes ou quanto maior for a carga de  $\text{TiO}_2$ , formados pelo aumento de viscosidade da solução por interação entre  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . As soluções formam película contínua e homogênea composta de agregados de sílica e  $\text{TiO}_2$  visíveis em análise de MEV. Quanto menor a quantidade de  $\text{TiO}_2$  em relação ao  $\text{SiO}_2$ , mais rígida a aparência da película (PINHO, MOSQUERA, 2013).

Tratamentos de  $\text{TiO}_2$  com inclusão de aditivos poliméricos tendem a apresentar maior adesão e uniformidade das películas formadas, contudo é necessário considerar possíveis alterações na propriedade de permeabilidade do substrato, que podem gerar danos futuros, além da possibilidade de remoção do produto em caso de aplicação em substratos artísticos.

#### **2.4.2 Reversibilidade**

No campo do patrimônio cultural, tratamentos conservativos são preferencialmente passivos de remoção ou reversão sem danos ao substrato, uma vez que deve ser levada em conta a necessidade de alterações posteriores à aplicação, em razão de possíveis danos causados por tratamentos aplicados ou até mesmo a aplicação de novos tratamentos considerados melhores ou menos invasivos (DUBLIN, 2011; ICOMOS, 2003, 2011).

Tratamentos protetivos constituídos de nanopartículas, especialmente de  $\text{TiO}_2$ , são um tema relativamente recente, com número limitado de publicações, principalmente no campo do patrimônio histórico e considerando a aplicação como nanocoberturas em substratos pétreos.

Algumas técnicas de remoção de tratamentos protetivos/consolidativos são relatadas pelos autores Lettieri e Masieri (2014), Pan et al. (2009), Pedna et al. (2016), Grassi et al. (2009), Baglioni et al. (2015), utilizando desde lavagens com água e ações mecânicas, ao emprego de laser e nanofluidos (Tabela 1).

**Tabela 1 – Tratamentos à base de TiO<sub>2</sub> aplicados e eficiência de técnicas de remoção**

Autor	Tratamento a ser revertido	Quantidade aplicada	Substrato	Procedimento de limpeza	Resultado	
Lettieri, Masieri (2014)	Emulsões aquosas comerciais Anti-graffiti (coberturas hidrofóbicas protetivas)	AG1 – ceras poliméricas	100 g/m <sup>2</sup> pincel	Pietra di Lecce (calcário)	água quente (60°C), ações mecânicas (escova de cerdas) e removedores químicos	Remoção incompleta
		AG2a (primer) copolímeros acrílicos fluorados	140 g/m <sup>2</sup> pincel			
		AG2b – ceras poliméricas adicionadas à resinas acrílico-fluoradas	80 g/m <sup>2</sup> pincel			
Pan et al. (2009)	Cera de abelha (tratamento protetivo à agentes erosivos)	11µm - 81µm,	Granito Roan	Excimer laser (UV)	remoção=87%, a 1,86 J cm <sup>-2</sup> e 20 pulsos	
Pedna et al. (2016)	bionanocompósitos fluorados de PLA-SiO <sub>2</sub> (cobertura protetiva hidrofóbica)	-	Mármore Macael	Imersão parcial em clorofórmio	Remoção quase completa	
Grassi et al. (2009)	produtos comerciais baseados em acrílico e silicone (paralóide B72, Dry-film 104 e coquetel Bologna)	-	Mármore carrara	Cataplasma de polpa de celulose sistemas aquosos com nanopartículas constituídas de soluções micelares (MS) e microemulsoes óleo-em-água (MC)	Remoção parcial (13,1% a 75,5%)	
Baglioni et al. (2015)	Sokrat 2802® (dispersão aquosa aniônica de copolímero de acrilato de estireno/etil-hexila)	450mg/25cm <sup>2</sup>	Estuque	Polpa de celulose com microemulsão composta de água, dodecil sulfato de sódio, 1-pentanol e p-xileno, sobre papel japonês	Remoção quase completa	

Tratamentos pré-consolidantes em rochas são geralmente compostos de copolímeros acrílicos (Paralóide B72), de acetato de polivinila (PVA), álcool polivinílico (PVAI Mowlith DM477, DMC2) ou dispersões acrílicas (Primal B60A). Coberturas hidrofóbicas utilizadas como técnicas de conservação preventiva envolvem métodos mais tradicionais como caiação, ceras, óleo de linhaça e tratamentos mais atuais com alcoxissilano, silicone, acrílico fluorado, ou à base de fluoropolímeros (KEMP, 2015; PEDNA et al, 2013, 2016).

A utilização de polímeros como tratamento consolidativo ou protetivo em rochas porosas resulta em uma barreira física inibindo a movimentação da umidade, causando stress mecânico e cristalização de sais solúveis na superfície do substrato. As propriedades ópticas e

mecânicas do filme polimérico, sob exposição ao intemperismo, podem sofrer alterações, resultando em variação de cor e brilho do substrato tratado, rigidez, fragilidade e insolubilidade do filme, dificultando a reversibilidade do tratamento (BAGLIONI et al., 2015).

Lettieri e Masieri (2014) utilizaram dois sistemas de emulsões aquosas comerciais em substrato pétreo calcário de alta porosidade (Pietra Leccese) como coberturas protetivas antipichação. O produto AG1, uma emulsão aquosa de ceras poliméricas, propunha a remoção da tinta de pichação com água quente e a remoção de resíduos por um removedor comercial R1, baseado em éter glicol, removível com água após a utilização. O produto AG2 é composto por AG2a, descrito como um primer para a cobertura antipichação baseado em copolímeros acrílicos fluorados e AG2b, baseado em ceras poliméricas adicionadas à resinas acrílico-fluoradas em emulsão aquosa. A remoção da tinta de pichação para este sistema foi sugerida com água quente e escova de cerdas e se necessário com a utilização um removedor R2, uma mistura de surfactantes e solventes, removível por lavagem com escova de cerdas e água. Os procedimentos de limpeza com água quente, ações mecânicas e removedores químicos, foram realizados duas vezes. Em análise de espectroscopia de infravermelho no modo de refletância total atenuada, foi detectada a remoção incompleta tanto da tinta, quanto das coberturas sacrificiais antipichação. Os autores sugerem que a água quente dissolve o material, que penetra mais facilmente nos poros do substrato, juntamente com sujidade e nódoas, facilitando o acúmulo prejudicial do produto em casos de retratamento e possíveis problemas de compatibilidade.

Grande parte do patrimônio cultural galego é feito em granito. Como alternativa para problemas de erosão química, restauradores aplicaram cera de abelha como consolidativo. O tratamento inibia a infiltração por águas pluviais, porém ao longo do tempo levou à grande concentração de sais no interior da rocha, movimentação de sais solúveis à superfície e acúmulo sob a camada de cera de abelha, resultando em processos de desintegração do granito. Pan et al. (2009) analisaram a possibilidade de limpeza desta cera pela utilização de um equipamento que emite radiação luminosa de laser ultravioleta (excimer laser), principalmente pela vantagem de aplicação sem contato mecânico com a superfície a ser tratada, considerando o estado delicado dos monumentos, no qual tratamentos convencionais poderiam ser prejudiciais. O ensaio foi executado em amostras de granito com camadas de cera de abelha preparadas conforme procedimentos utilizados nos monumentos originais, obtendo-se espessuras de 18 $\mu$ m, 11 $\mu$ m, 71 $\mu$ m, 60 $\mu$ m, 17 $\mu$ m, 20 $\mu$ m, 66 $\mu$ m, 81 $\mu$ m, 15 $\mu$ m

(valores aproximados), analisadas por espectroscopia Raman. Os testes de limpeza realizados com excimer laser (ArF – fluoreto de argônio, 193 nm), com fluência de energia na faixa de 0,5 a 2 J cm<sup>-2</sup> em séries de 10 e 20 pulsos, utilizando um homogeneizador UV entre o laser e a amostra em tratamento. A remoção do tratamento de cera de abelha foi relatada como progressiva em relação à quantidade de pulsos e fluência do laser. Após a irradiação a 1,86 J cm<sup>-2</sup> e 20 pulsos a remoção foi de 87%, indicando um tratamento controlado, efetivo e não danoso ao substrato de interesse à preservação.

Pedna e colaboradores (2016) defendem a utilização de bio-nanocompósitos fluorados de PLA-SiO<sub>2</sub> como cobertura protetiva hidrofóbica. O ácido polilático (PLA) é uma alternativa a polímeros baseados em petróleo que pode ser obtido de fontes renováveis. Três formulações de bionanocompósitos foram sintetizadas e nomeadas PF-S0, PF-S20 e PF-S80<sup>4</sup>. A remoção do tratamento foi realizada por imersão parcial das amostras de mármore em solvente orgânico (clorofórmio) por 15 minutos e analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) e microscopia de força atômica (MFA). As análises comprovaram a ausência de flúor em todas as amostras, ausência de sílica para as amostras dos compósitos PF-S20 e PF-S80, e ausência de carbono (que constitui grande parte da cobertura) para PF-S0. Um aumento na intensidade de picos de carbono na amostra PF-S80 é relatado como resultado da ausência de sílica pela remoção do produto, revelando a presença de cristais de carbonato de cálcio da rocha. Análises de rugosidade exibiram resultados próximos à amostra sem tratamento (61nm): 45nm para PF-S0 e 77nm para PF-S20, sendo que o resultado de rugosidade de 102nm para PF-S80 após procedimento de remoção provavelmente é devida à resíduos do tratamento na superfície da rocha. Os autores comprovaram a remoção quase completa dos produtos poliméricos pela utilização de solvente orgânico.

Grassi e colaboradores (2009) analisaram a remoção de tratamentos poliméricos com sistemas aquosos com nanopartículas constituídas de soluções micelares (MS) e microemulsoes óleo-em-água (MC), tendo como referencia acetona (Ac) como solvente de procedimentos tradicionais de remoção. Amostras de mármore carrara foram deterioradas artificialmente e preparadas com camada de produtos comerciais baseados em acrílico e silicone (paralóide B72, Dry-film 104 e coquetel Bolonha – baseado nos dois produtos), submetidas a envelhecimento acelerado. Os sistemas foram aplicados por método de

---

<sup>4</sup> No qual “PF” seria referente ao PLA fluorado, “S” referente às partículas de sílica e os números representam a proporção SiO<sub>2</sub>/PLA em peso (“x”g de SiO<sub>2</sub> para 100g de polímero)

cataplasma de polpa de celulose saturada com cada tratamento, pelo período de 3 e 6h, sendo envoltos em papel alumínio para evitar evaporação. Após o período determinado, o cataplasma foi retirado e as amostras lavadas três vezes com água, posteriormente limpas com 2-propanol, utilizando algodão. Em seguida foram imersas por 25 minutos em banho com trocas de água a cada 5 minutos. A eficiência dos sistemas foi analisada por espectroscopia de infravermelho com microrefletância e ressonância nuclear magnética dos resíduos dos sistemas extraídos após lavagem dos cataplasmas com água e acetona (50ml cada) e evaporação dos solventes. Para determinação do percentual de resíduos insolúveis, foi empregada a técnica de gravimetria, pesando as amostras antes e após os procedimento de limpeza. As análises do procedimento de limpeza após 6h resultaram em remoção do Paralóide B72 não envelhecido e envelhecido por 500h respectivamente em MS=60,3% e 75,5%, MC=30,3% e 59,6% e Ac=71,8% e 71,3%. A remoção do Dry-Film 104 ficou em MS= 58,1% e 66%, MC=33,6% e 17,2% e Ac=75,2% e 63,2%. A remoção do coquetel Bologna (com os dois produtos) resultou em MS=55,4% e 28,3%, Mc= 50,3% e 13,1% e Ac=57,3% e 43,1%. Os resultados demonstraram remoção parcial de polímeros, envelhecidos ou não, sendo a acetona (Ac) mais eficiente. Os autores recomendam a utilização onde não seja necessária a remoção completa, como proposta de tratamento “verde”, devido à baixa concentração de fase orgânica ativa e conseqüente baixo impacto ambiental.

Baglioni e colaboradores (2015) defendem a utilização de micelas e microemulsões como alternativa a solventes orgânicos tradicionais para a remoção de materiais poliméricos. Amostras de estuque preparadas em laboratório foram pintadas com pigmento azul artificial, para simular a condição de pintura mural de forma que o efeito de limpeza fosse evidenciado pela cor, e cobertas cada amostra com 450mg de Sokrat 2802A®. O procedimento de limpeza do polímero foi executado com polpa de celulose como veículo para o nanofluido XYL (água > 80%, dodecil sulfato de sódio - SDS < 5%, 1-pentanol < 10% e p-xileno < 5%), aplicado às amostras sobre uma camada de papel japonês por 2h, cobrindo os sistemas com filme de polietileno para evitar evaporação. O mesmo nanofluido, eficiente para a remoção de paralóide B72 de substrato inorgânico poroso em pesquisa anterior, causou expansão ao polímero, tornando-o de fácil remoção por ação mecânica leve através de cotonete umedecido com água. Testes de permeabilidade de vapor de água demonstraram que o substrato coberto com Sokrat® reduzia a 44% e que a amostra após o procedimento de limpeza alcançava 97% de permeabilidade em relação ao valor de referência da amostra sem tratamento. Em análise de espectroscopia de infravermelho foi evidenciada a significativa redução do pico referente à

microemulsão, bem como em análise de MEV, na qual se constatou quase por completo a recuperação da morfologia original do substrato, evidenciando um resultado satisfatório para a utilização da microemulsão.

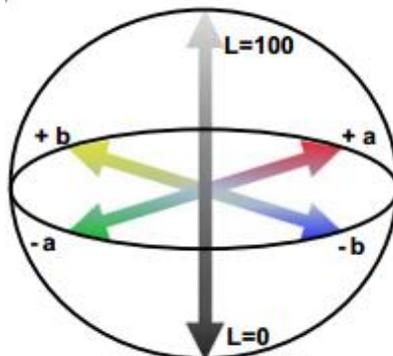
Todos os métodos de remoção de tratamentos protetivos/consolidativos analisados levaram em consideração a preservação da integridade do substrato, com procedimentos de limpeza que variaram entre lavagem com água, ações mecânicas delicadas, utilização de solventes químicos, aplicação de laser e nanopartículas. Alguns procedimentos necessitaram de repetidas execuções ou de mais de um procedimento para a remoção satisfatória. De forma geral, mesmo os melhores resultados apresentaram a permanência de resíduos do tratamento a ser removido.

### 2.4.3 Alterações estéticas

O espaço de cor  $L^*a^*b^*$  concebido por Hunter (1958) e estabelecido pela Commission Internationale de L'Eclairage (CIE) em 1978, simula a percepção de cor pelo olho humano em 3 dimensões ou eixos (valores tristimulus), nos quais cada cor percebida é a combinação das cores primárias em diferentes proporções (GÓMEZ-POLO et al., 2016; KORIFI et al., 2013).

A luminosidade da cor,  $L^*$ , medida no eixo vertical, varia de 0 (preto) a 100 (branco difuso). Os valores cromáticos entre vermelho e verde são expressos na coordenada  $a^*$ , na qual valores negativos indicam cor verde e positivos indicam vermelho/magenta, e os valores no eixo amarelo-azul são expressos por  $b^*$ , sendo negativos para azul e positivos para amarelo. A saturação da cor aumenta na medida em que os pontos se afastam do centro dos eixos, que é acromático (Figura 12).

**Figura 12** – Espaço de cor CIE  $L^*a^*b^*$



Fonte: KORIFI et al. (2013)

A diferença total de cor entre duas cores medidas por um colorímetro é definida pela Equação 04 (GÓMEZ-POLO et al., 2016; KORIFI et al., 2013; PRASAD et al., 1996).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (04)$$

De acordo com Bellan e colaboradores (2000), para que a visão humana possa detectar diferença no nível de sujidade de uma superfície, a cobertura deve ser maior que 3,6% da área, o que corresponde a um valor de  $\Delta E = 1$  entre amostras limpas e sujas. Para o campo de restauração do patrimônio histórico, são aceitáveis  $\Delta E_{ab}^* < 5$ , nas quais as variações de cor totais não podem ser percebidas pela visão humana (GARCIA, MALAGA, 2012; MUNAFÒ et al., 2015).

Os pesquisadores que aplicaram o produto por pincel em rochas sedimentares calcíticas, Luvidi et al. (2010), La Russa et al. (2012), Bergamonti et al. (2013, 2014), Aflori et al. (2013) e Colangiuli et al. (2015), anteriormente mencionados em item 2.4, mediram a variação de cor no espaço CIELab, antes e após a aplicação de tratamentos baseados em  $\text{TiO}_2$ , utilizando colorímetros portáteis. Nenhum dos autores relatou medição de brilho. Contudo, a alteração de reflexão especular admitida no campo do patrimônio histórico é de  $\Delta GU < 2$ , margem em que não é percebida pela visão humana (GARCIA, MALAGA, 2012; GOFFREDO, 2013).

A Tabela 2 relata os resultados de análises de aspectos estéticos, relacionados com o tipo de rocha e tipo e quantidade de produto à base de  $\text{TiO}_2$  aplicada. Em todas as análises constatou-se que não houve alterações significativas desta propriedade estética nos substratos estudados em decorrência da aplicação do tratamento, o que demonstra a possibilidade de emprego do  $\text{TiO}_2$  no campo do patrimônio histórico.

Na grande maioria das pesquisas, a diferença total de cor  $\Delta E_{ab}$  nas superfícies pétreas antes e após a aplicação do  $\text{TiO}_2$  ficou dentro do limite aceitável inferior a 5. Dentre as maiores variações, constata-se que a película de  $\text{SiO}_2$  aplicada previamente à de  $\text{TiO}_2$  reduz a diferença de cor quando comparada a aplicação de uma camada isolada de  $\text{TiO}_2$  (BERGAMONTI et al., 2013). A adição de Au conferiu uma coloração arroxeada à solução de  $\text{TiO}_2$ , notada quando aplicada ao substrato, e por isso, descartada, mesmo que  $\Delta E_{ab}$  tenha sido inferior a 5 (BERGAMONTI et al., 2014). Maiores variações de cor foram notadas em amostras que receberam maiores quantidades de  $\text{TiO}_2$ , (LA RUSSA et al., 2012; BERGAMONTI et al., 2013, 2014), porém não há uma regularidade nesta proporção. O

branqueamento das amostras pela aplicação do TiO<sub>2</sub> foi notado principalmente nas rochas mais escuras (LUVIDI et al., 2010), o que sugere que as alterações provocadas sejam influenciadas não só pela quantidade de TiO<sub>2</sub>, mas também pelas características do substrato tratado.

**Tabela 2 – Alterações do aspecto estético dos substratos em razão da aplicação de produtos à base de TiO<sub>2</sub>**

Autor	Rocha	Produto	Quantidade de TiO <sub>2</sub> aplicada	Alteração de cor
Ludivi et al. (2010)	Calcário vermelho	Produto comercial	-	$\Delta E_{ab}^* = 3,32 \pm 1,57$
		TiO <sub>2</sub> Sol	-	$\Delta E_{ab}^* = 3,29 \pm 1,24$
	Calcário negro	Produto comercial	-	$\Delta E_{ab}^* = 2,94 \pm 0,94$
		TiO <sub>2</sub> Sol	-	$\Delta E_{ab}^* = 4,84 \pm 0,80$
La Russa et al. (2012)	Calcário	Produto comercial	20 g/m <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 1,5$
			40 g/m <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 1,8$
Bergamonti et al. (2013)	Pietra di Modica	TiO <sub>2</sub> Sol	0.32 ± 0.05 mg/cm <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 4,78$
		TiO <sub>2</sub> Sol sobre sol-gel SiO <sub>2</sub>	0.32 ± 0.05 mg/cm <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 3,92$
	Pietra di Comiso	TiO <sub>2</sub> Sol	0.25 ± 0.05 mg/cm <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 3,57$
		TiO <sub>2</sub> Sol sobre sol-gel SiO <sub>2</sub>	0.25 ± 0.05 mg/cm <sup>2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 2,93$
Bergamonti et al. (2014)	Pietra di Lecce	TiO <sub>2</sub> Sol e ácido acético	0.8 ± 0.1 mg cm <sup>-2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 2,7$
		TiO <sub>2</sub> , ácido acético e HNO <sub>3</sub>	0.8 ± 0.1 mg cm <sup>-2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 2,8$
		TiO <sub>2</sub> , ácido acético, HNO <sub>3</sub> e NaOH	1.0 ± 0.1 mg cm <sup>-2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 2,8$
		TiO <sub>2</sub> e Au	1.2 ± 0.1 mg cm <sup>-2</sup>	$\Delta E_{ab}^* = 4,9$
Aflori et al. (2013)	Repedea	TiO <sub>2</sub> nanocompósito	-	-
		TiO <sub>2</sub> -Ag nanocompósito	-	-
Colangiuli et al. (2015)	Pietra di Trani	TiO <sub>2</sub> Sol misturada a produto comercial de perfluoropoliéter	0.012 mg/cm <sup>2</sup>	$2,5 < \Delta E_{ab}^* < 3,0$
			0.36 mg/cm <sup>2</sup>	$0,5 < \Delta E_{ab}^* < 1,0$

#### 2.4.4 Super-hidrofilia: alteração da molhabilidade

A ação da água sobre o substrato pétreo pode não só ocasionar processos de deterioração diretos, como agir como transportador de sais e microrganismos que podem causar maiores danos posteriormente (MUNAFÒ et al, 2015). Os pesquisadores Luvidi et al. (2010), La Russa et al. (2012), Bergamonti et al. (2013, 2014), Aflori et al. (2013) e Colangiuli et al. (2015), anteriormente mencionados, investigaram as possíveis alterações na permeabilidade de rochas sedimentares calcárias em razão da aplicação de produtos à base de TiO<sub>2</sub> aplicados por pincel. A alteração da molhabilidade dos substratos tratados foi avaliada por meio de ensaios de absorção de água por capilaridade, medições de ângulo de contato e permeabilidade por vapor de água, em amostras tratadas e não tratadas, a maioria sem exposição à radiação UV. Os resultados obtidos atestam a compatibilidade do tratamento em monumentos pétreos de interesse à preservação.

A utilização de substâncias poliméricas em soluções de  $\text{TiO}_2$  conduz a um comportamento hidrofóbico do tratamento, ocasionando grande redução na capacidade de absorção por capilaridade da rocha. Quanto maior a taxa de titânia em relação ao polímero, maior é a intensidade com que a propriedade hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  se manifesta (COLANGIULI et al, 2015; LA RUSSA et al., 2012; LUVIDI et al., 2010), porém o fato não implica necessariamente em aumento na capacidade de absorção (BERGAMONTI et al., 2014).

La Russa et al. (2012) relataram redução de cerca de 90% na capacidade de absorção por capilaridade com a utilização de tratamento  $\text{TiO}_2$ /polímero acrílico (0,3:4). Após procedimento de envelhecimento com 1000h de exposição à radiação UV foi constatada perda na propriedade hidrofóbica proporcionada pelo polímero e a redução na capacidade de absorção foi relatada como aproximadamente 60% em relação às amostras não tratadas. Os autores relatam melhor desempenho hidrofóbico do tratamento para calcário que para mármore.

Conlangiuli e colaboradores (2015) relatam grande redução de absorção (cerca de 92%) após a aplicação de produto à base de  $\text{TiO}_2$ /polímero fluorado (0,067:1) com resultado similar à película constituída somente do polímero (redução de cerca de 86%). O tratamento com maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  (0,36:1) apresentou baixa redução na capacidade de absorção (cerca de 33%) e todos os tratamentos tiveram aumento de absorção com a exposição à radiação UV, sendo aproximadamente 4% para o polímero isolado, 10% para o tratamento com baixo teor de  $\text{TiO}_2$  e 27% para o tratamento com maior teor de  $\text{TiO}_2$ , este último apresentando redução de somente 6% em relação às amostras não tratadas.

Em ensaio de permeabilidade por vapor de água as amostras tratadas também apresentaram intensa redução na capacidade de transferência de vapor em relação às amostras não tratadas, sendo 81% para tratamento somente com polímero, 88% e 67% para tratamentos com menor e maior quantidade de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Após exposição à radiação UV a redução desta capacidade foi relatada em 74%, 75% e 72%, demonstrando que a presença do  $\text{TiO}_2$  não influencia nas propriedades de transferência de vapor.

Bergamonti et al. (2013) analisaram a aplicação de tratamento de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  em duas rochas calcárias, Modica e Comiso. Para a rocha Modica, a alteração na capacidade de absorção por capilaridade foi similar para os dois tratamentos aplicados, tendo provocado aumento de cerca de 5% em relação às amostras não tratadas, sendo 1% maior para o tratamento com somente  $\text{TiO}_2$ . Porém para a rocha Comiso, o tratamento somente de  $\text{TiO}_2$

apresentou uma redução de 3% na absorção, contra um aumento de 28% para o tratamento com  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Os autores relacionam as diferenças de resultados a características intrínsecas aos substratos analisados, como a heterogeneidade das amostras e diferença de porosidade entre as rochas.

Bergamonti et al., (2014) utilizaram soluções de  $\text{TiO}_2$  com aditivos não-poliméricos<sup>5</sup>, e relataram também diminuição da capacidade de absorção por capilaridade de cerca de 21% em relação as amostras não tratadas. Os tratamentos utilizados apresentaram resultados semelhantes pela similaridade de morfologia e profundidade de penetração dos revestimentos.

Quagliarini et al. (2012, 2013) analisaram a absorção de água por capilaridade de amostras de rochas calcárias tratadas com coberturas de  $\text{TiO}_2$  sem aditivos<sup>6</sup>, aplicadas por spray. Quagliarini et al. (2012) expuseram diferenças de absorção ao longo do ensaio, sendo maior para as amostras tratadas nos primeiros 5 minutos, muito menor nos 25 minutos seguintes e semelhante às amostras sem tratamento ao final de 5 dias. De todo modo, em ambas as pesquisas os autores relataram alto desvio padrão entre as amostras em razão da heterogeneidade do substrato, atribuindo os resultados obtidos às características da rocha e não à presença do  $\text{TiO}_2$ .

Contudo, os ensaios de absorção de água por capilaridade foram realizados sem exposição à radiação UV ou após envelhecimento de polímeros, não sendo possível verificar o real comportamento da absorção em relação ao efeito hidrofílico proporcionado pelo  $\text{TiO}_2$ . Em ensaio específico, os pesquisadores Quagliarini et al. (2012, 2013) e Munafò et al. (2014) investigaram a absorção de água pela superfície de amostras de calcário travertino tratadas com soluções de  $\text{TiO}_2$  aplicadas por spray. O ensaio consiste na aspensão de água por um nebulizador manual em amostras tratadas e não tratadas, locadas em um suporte inclinado a  $10^\circ$ , e posterior pesagem em intervalos de 2 minutos. O procedimento é realizado sem e com exposição à radiação UV (325–390 nm,  $20 \text{ W/m}^2$ ) e a quantidade de água absorvida pela superfície é calculada da mesma forma que para o ensaio de absorção de água por capilaridade.

Quagliarini et al. (2012) investigaram os efeitos de uma solução comercial<sup>4</sup> de  $\text{TiO}_2$  e relataram leves alterações na capacidade de absorção das amostras. Nos primeiros 30 minutos

---

<sup>5</sup>  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ácido acético),  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico),  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (ácido tetracloroáurico triidratado),  $\text{NaOH}$  (hidróxido de sódio)

<sup>6</sup> Colorobbia, síntese em água pelo método poliol, 6% de  $\text{TiO}_2$  em peso

de ensaio sob UV foi observado ligeiro aumento na absorção, tanto para as amostras tratadas quanto para as não tratadas. Ao final do ensaio, contudo, as amostras tratadas apresentaram ligeira redução na capacidade de absorção em relação às amostras não tratadas, sugerindo que a propriedade hidrofílica do tratamento só seja ativada após longo tempo de exposição à radiação UV. De todo modo, o comportamento das amostras tratadas foi similar ao das não tratadas, tanto sem quanto sob exposição à UV, bem como os resultados foram similares para os tratamentos com maior e menor quantidade de  $\text{TiO}_2$ , demonstrando que o tratamento aparentemente não altera a capacidade de absorção natural do substrato.

Quagliarini et al. (2013) investigaram os efeitos de solução experimental<sup>7</sup> de  $\text{TiO}_2$ . Os pesquisadores relatam diferenças pouco significativas entre amostras tratadas e não tratadas não expostas à radiação UV. Os resultados obtidos apresentaram alto desvio padrão, atribuído às características da rocha e não à presença do  $\text{TiO}_2$ . Sob exposição à UV, foi constatado que as amostras tratadas absorvem menos e mais lentamente que as não tratadas: após 1h de ensaio, a absorção das amostras tratadas foi de 46% para as amostras com uma camada de tratamento e de 55% para as amostras com três camadas de tratamento em relação ao total absorvido pelas amostras sem tratamento. Em relação às amostras não expostas, as sem tratamento apresentaram um aumento médio de 16% na capacidade de absorção, enquanto que as tratadas com 1 e 3 camadas de produto reduziram a absorção para a média de 65% e 57%. Os resultados obtidos sob UV apresentaram baixo desvio padrão e foram atribuídos à facilidade de remoção da película de água formada causada pelo efeito hidrofílico do  $\text{TiO}_2$  por ação da gravidade, reduzindo a quantidade de água absorvida pelas superfícies. Não foram relatadas diferenças significativas entre as quantidades de  $\text{TiO}_2$  aplicadas.

Munafò et al. (2014) aplicaram uma solução<sup>5</sup> de  $\text{TiO}_2$  em tratamentos com  $0,20\text{g/m}^2$  e  $0,60\text{g/m}^2$  em amostras de calcário travertino. Ao final do ensaio de absorção de água pela superfície, foi constatada absorção semelhante para as amostras com maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  e as sem tratamento, enquanto que as amostras com menor quantidade de  $\text{TiO}_2$  absorveram mais e com menos homogeneidade. As diferenças na capacidade de absorção foram atribuídas às características do substrato e não à presença do tratamento. Sob exposição à radiação UV, as amostras sem tratamento e com maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  mantiveram comportamento semelhante, enquanto que as amostras com menor quantidade apresentaram absorção menor, mais lenta e regular, fato atribuído à hidrofilia fotoinduzida do  $\text{TiO}_2$ .

---

<sup>7</sup> Salentec, síntese por sol-gel, 1% de  $\text{TiO}_2$  em peso

Ensaio de ângulo de contato foram realizados para atestar a hidrofobia proporcionada pela utilização de polímeros e a hidrofília característica do  $\text{TiO}_2$ . A exposição à radiação UV ativa a propriedade hidrofílica do  $\text{TiO}_2$  e induz à diminuição no ângulo de contato. (COLANGIULI et al., 2015; LA RUSSA et al., 2012; LUVIDI et al., 2010)

Conlangiuli e colaboradores (2015) relatam que após a aplicação de produto à base de  $\text{TiO}_2$ /polímero fluorado (0,067:1 e 0,36:1) o ângulo de contato da superfície permaneceu praticamente inalterado, porém após exposição à radiação UV foi constatado que uma maior concentração de  $\text{TiO}_2$  induz a um comportamento hidrofílico, mesmo com a presença do polímero.

La Russa et al. (2012) relatam aumento de mais de 100% no ângulo de contato após aplicação de tratamento com  $\text{TiO}_2$ /polímero acrílico (0,3:4), demonstrando um comportamento hidrofóbico, porém a superfície de referência sem tratamento teve o ângulo de contato considerado como 0. Após envelhecimento do tratamento com radiação UV (1000h) foi constatada uma diminuição de cerca de 25% no ângulo de contato pela degradação do polímero.

Luvidi et al. (2010) investigaram os efeitos de uma solução aquosa de  $\text{TiO}_2$  e de uma solução  $\text{TiO}_2$ /polisiloxano. O ângulo de contato da solução aquosa não foi possível de ser medido nas amostras calcárias, pois o líquido foi rapidamente absorvido, porém os autores afirmam a propriedade hidrofílica do tratamento, atestada na medição do ângulo de contato em outro substrato. A solução com polímero mostrou o mesmo comportamento hidrofóbico relatado por outros pesquisadores.

A hidrofília de tratamentos de  $\text{TiO}_2$  sem polímeros, atestada por ensaio de ângulo de contato estático, é relatada pelos autores Pinho e Mosquera (2011) e Quagliarini et al. (2012, 2013) que aplicaram os revestimentos por spray em rochas calcárias.

Pinho e Mosquera (2011), expuseram que os tratamentos com baixa concentração de  $\text{TiO}_2$  apresentaram comportamentos similares aos das amostras sem tratamento, porém o revestimento com maior concentração de  $\text{TiO}_2$  ocasionou significativa redução no ângulo de contato (cerca de 62%).

Quagliarini et al. (2012) relatam diminuição do ângulo de  $70^\circ$  para  $20^\circ$  e  $13^\circ$  para tratamentos com 1 e 3 camadas de tratamento, respectivamente. Contudo, atribuem o comportamento à presença de dietilenoglicol residual do processo de síntese. Apesar de o

tratamento com maior quantidade de TiO<sub>2</sub> apresentar maior alteração, os autores relatam que os desvios-padrão das amostras são similares, e que os resultados não são estritamente relacionados à quantidade de TiO<sub>2</sub> depositada na superfície do substrato.

Em ensaio de ângulo de contato sem exposição à radiação UV, Quagliarini et al. (2013) constatam que as diferenças entre as amostras tratadas e não tratadas são insignificantes, concluindo que a aplicação do tratamento não influencia as características naturais do substrato. Contudo, sob UV o ângulo de contato diminui drasticamente, e progressivamente quanto maior a exposição à radiação. No início do ensaio o ângulo maior foi registrado para o tratamento com menor quantidade de TiO<sub>2</sub>. Após 30 minutos houve grande diminuição, mas similar para os tratamentos com maior e menor quantidade de TiO<sub>2</sub>. Após 50 minutos os ângulos de contato se apresentaram estáveis em 21,8° e 20,7° para tratamento com menor e maior quantidade de TiO<sub>2</sub>, respectivamente, demonstrando que a quantidade de TiO<sub>2</sub> não influencia significativamente após longa exposição à radiação UV.

#### **2.4.5 Fotocatálise: degradação de corantes em laboratório**

A análise de degradação de corantes sob radiação UV simula em laboratório a capacidade de fotocatalise das películas de TiO<sub>2</sub>. Os pesquisadores Bergamonti et al., (2013, 2014), Colangiuli et al. (2015) e La Russa et al. (2012) analisaram a fotodegradação de corantes por tratamentos à base de TiO<sub>2</sub> aplicados em amostras calcárias sedimentares por técnica de pincel. Licciuli et al. (2011) Munafò et al. (2014) Pinho e Mosquera (2011, 2013), Potenza et al. (2007) e Quagliarini et al. (2012a, 2012b) aplicaram tratamentos por técnica de spray e Aliabadi e Sagharigar (2011) e Bergamonti et al. (2013) analisaram a fotocatalise do TiO<sub>2</sub> diretamente em meios líquidos.

Independentemente da técnica de aplicação do tratamento, os pesquisadores que investigaram a fotocatalise do TiO<sub>2</sub> pela degradação de corantes utilizaram diferentes métodos de análise, com variação de tipo, concentração e quantidade de corante aplicada, diferentes intensidades e tempo de exposição à radiação UV, sempre monitorando a capacidade de fotodegradação através de medição colorimétrica antes e após exposição à UV.

Dentre os corantes estudados, um dos que apresenta maior resistência à fotodegradação é a Rodamina B, um composto químico orgânico (Tetrametilrodamina, fórmula molecular C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, peso 479.01 mol<sup>-1</sup>) altamente solúvel em água, metanol e etanol, não-volátil, estável sob irradiação solar e que apresenta grande similaridade com

partículas poluentes, sendo utilizado em diversas aplicações biotecnológicas. O composto não é somente descolorido, mas realmente degradado em ensaios de fotodegradação. (MANCUSO et al., 2016; GOFFREDO, 2013; MUNAFÒ et al., 2014).

Os ensaios de degradação de Rodamina B foram monitorados por medição colorimétrica do parâmetro  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ), correspondente à cor vermelha do corante (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; COLANGIULI et al., 2015; MUNAFÒ et al., 2014; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b). Porém, considerando que a descoloração do corante afeta principalmente, mas não exclusivamente a cor vermelha, a medição dos parâmetros totais ( $\Delta E$ ) pode ser considerada um melhor indicador da eficiência de degradação (COLANGIULI et al., 2015). Os demais corantes, como azul de metileno ou alaranjado de metila foram monitorados por medição dos parâmetros  $L^*a^*b^*$  ( $\Delta E$ ) (LA RUSSA et al., 2012; PINHO, MOSQUERA, 2011, 2013; POTENZA et al., 2007) ou pela combinação dos parâmetros  $a^*b^*$  ( $\Delta C$ ) (BERGAMONTI et al., 2013, 2014;), com algumas exceções como o corante vermelho de metila, por vezes monitorado pelo parâmetro  $\Delta a^*$  (LICCIULI et al., 2011).

As amostras que receberam tratamento com ou sem aditivos, independentemente da técnica de aplicação do produto e variedade de corante utilizado apresentaram comportamentos similares, com maior velocidade de degradação das manchas nas primeiras horas de ensaio, tornando-se mais lenta e com velocidade constante ao longo do tempo de exposição à radiação UV (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI, 2013, 2014; LICCIULI et al., 2011; MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b). As amostras não tratadas, contudo, apresentam comportamento uniforme, com velocidade de degradação sempre constante e mais lenta que as amostras com tratamento (BERGAMONTI et al., 2013; LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b).

Nas primeiras horas de degradação dos corantes, as amostras tratadas degradaram de cerca de 25% da mancha (LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; POTENZA et al., 2007) a até 78% a mais que as amostras que não receberam tratamento (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI et al., 2013, 2014; COLANGIULI et al., 2015; MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011, 2013; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b), tendo a maioria degradado um adicional de ao menos 50%. Contudo, esta diferença é menos intensa ao final dos ensaios, sendo menor que 50% para a maioria dos casos. De todo modo, as amostras tratadas apresentaram melhor desempenho, degradando entre cerca de 64%

e 100% dos corantes nos melhores resultados apresentados, contra cerca de 2% a 79% para as amostras sem tratamento. O resultado mais efetivo foi observado no relato de Colangiuli et al. (2015), que utilizaram grande concentração de Rodamina B, e obtiveram entre 90% e 100% de degradação da mancha por tratamento  $\text{TiO}_2$ /polímero em 7,5h (UV: 25W/m<sup>2</sup>) medindo a variação pelo parâmetro  $\Delta E$  e valores próximos a 100% em 2,5h medindo pelo parâmetro  $\Delta a^*$ , a melhor relação eficiência/tempo entre os autores.

Baixas quantidades de  $\text{TiO}_2$  podem resultar em menor eficiência fotocatalítica. As diferenças entre amostras tratadas e não tratadas variam desde a similaridade de comportamento ao final do ensaio (BERGAMONTI et al., 2013; QUAGLIARINI et al., 2012b) a variações de até cerca de 10% a menos se comparadas a eficiência de amostras com maiores quantidades de  $\text{TiO}_2$  (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011; POTENZA et al., 2007). Em alguns casos a diferença na quantidade de  $\text{TiO}_2$  aplicada não resultou em diferenças significativas, onde os autores apontam como desnecessária a utilização de maiores quantidades do produto (LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; QUAGLIARINI et al., 2012<sup>a</sup>; PINHO, MOSQUERA, 2011). Quantidades muito grandes de  $\text{TiO}_2$  (acima de 4%p/p) também podem afetar negativamente a fotocatalise, provocando a redução do volume de poros e da área fotoativa acessível da película (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; PINHO, MOSQUERA, 2013). Partículas maiores (20 $\mu\text{m}$ ) e mais angulosas também favorecem a capacidade fotocatalítica, por apresentarem maior área efetiva para absorção de fótons e geração de pares eletron-lacuna. (PINHO, MOSQUERA, 2013), assim como maiores concentrações de anatásio em relação a rutilo (POTENZA et al., 2007).

Pesquisadores que analisaram mais de um tipo de substrato relataram melhor eficiência de fotocatalise em tratamentos aplicados em rochas calcárias sedimentares, com algumas poucas exceções (MUNAFÒ et al., 2015). La Russa et al. (2012) relatam melhor capacidade fotocatalítica em mármore que em calcários, atribuindo o resultado à penetração do produto e do corante pela diferença de porosidade dos substratos, onde nas amostras de mármore (porosidade 1%) o tratamento se localizou principalmente na superfície enquanto que nas amostras de calcário (porosidade entre 20 e 30%) a penetração do tratamento foi de até 3mm de profundidade. De todo modo, o parâmetro porosidade influencia na eficiência da capacidade fotocatalítica. Baixa porosidade do substrato ou da cobertura de tratamento, ou mesmo a utilização de coberturas hidrofílicas podem limitar a absorção do corante aplicado,

que é mais facilmente degradado se permanecer em camadas mais superficiais (PINHO, MOSQUERA, 2011, 2013).

A degradação de corantes diretamente por soluções comprova o efeito fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$ , porém este ocorre muito mais rapidamente que quando o tratamento é aplicado a substrato pétreo. Os ensaios executados em recipientes de quartzo apresentaram degradação completa entre 1 e 3h de exposição à radiação UV (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI et al., 2013, 2014) enquanto que em recipientes de vidro a degradação chegou a 10% após 9h de exposição (BERGAMONTI et al., 2014). A proximidade da lâmpada e a frequência UV também influenciam na velocidade de degradação. Bergamonti et al. (2013) relatam menos de 3h de degradação a uma distância de 10cm da fonte luminosa UV-A, contra mais de 5h a uma distância de 20cm. A 10cm, uma solução de MeO sem partículas de  $\text{TiO}_2$  é degradada por UV-A em cerca de 8h (BERGAMONTI et al., 2014). Aliabadi e Sagharigar (2011) analisaram a fotodegradação de solução  $\text{TiO}_2$ /RodaminaB por diferentes fontes luminosas, de diferentes frequências<sup>8</sup> e constataram que quanto menor o comprimento de onda, mais rápida é a degradação do corante, com 40min para a degradação quase completa por UV-C contra mais de 90min (tempo total do ensaio) para UV-A.

O pH também apresenta influências sobre a eficiência fotocatalítica de soluções de  $\text{TiO}_2$ , quanto maior o valor, menos eficiente a solução (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI et al., 2014). Bergamonti et al. (2014) relatam resultados satisfatórios para soluções ácidas (pH 1 a 4) sendo o pior resultado para o pH com valor mais alto, porém Aliabadi e Sagharigar (2011) expõem que soluções muito ácidas apresentam baixo desempenho fotocatalítico, que soluções alcalinas podem ter um resultado satisfatório (pH=9 88% de degradação em 90min) e que o ideal operacional ocorre com pH=7, com o qual obtiveram o melhor efeito de degradação: 98,71% em 90 min. De todo modo, o valor do pH pode ser ajustado para melhorar a eficiência fotocatalítica adicionando soluções de NaOH ou HCl ao tratamento de  $\text{TiO}_2$ .

A adição de polímeros em tratamentos de  $\text{TiO}_2$  pode induzir a menor desempenho fotocatalítico se comparado com tratamentos aquosos somente com  $\text{TiO}_2$ . Películas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  preparadas com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) tem desempenho muito menor, mais lento e não apresentam a grande velocidade inicial de degradação, independentemente da quantidade de  $\text{TiO}_2$  presente no composto. Películas  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  preparadas com n-octilamina

---

<sup>8</sup> UV-A (365nm BlackLight 6W), UV-A (365nm BlackLight Blue 6W), UVLEDs (385nm 20mW/led, 48 leds), lâmpada luz do dia (6W) e UV-C (254nm, 6W)

(surfactante não-iônico) apresentam a maior velocidade de degradação inicial e melhor comportamento em relação ao tempo, porém ainda menor e mais lento que tratamentos somente de  $\text{TiO}_2$ . Todavia, ao final do ensaio de degradação o nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/n$ -octilamina e a solução de  $\text{TiO}_2$  degradaram valores similares do corante aplicado (PINHO, MOSQUERA, 2011). Bergamonti et al (2013) relatam que uma camada de sílica anterior à camada de  $\text{TiO}_2$  exerce pouca ou nenhuma influência sobre a eficiência fotocatalítica e Bergamonti et al. (2014) relatam que a adição de partículas de Au à solução de  $\text{TiO}_2$  aumentam a capacidade fotocatalítica nos primeiros minutos de ensaio, porém apresentam resultado final similar a tratamentos com outros tipos de aditivos, além de provocar intensas alterações de cor ao substrato.

De todo modo, as características intrínsecas aos substratos analisados podem ser um fator base de influencia na eficiência fotocatalítica. A rugosidade, porosidade, densidade e heterogeneidade de cor afetam a aplicação, absorção e adesão do tratamento de  $\text{TiO}_2$  à superfície, influenciando em resultados posteriores.

#### **2.4.6 Fotocatálise: microrganismos**

Rochas calcárias são relatadas como mais suscetíveis a ataques biológicos que outros tipos de rochas, porém a bioreceptividade depende da rugosidade, porosidade e características mineralógicas do substrato (LA RUSSA et al., 2012; MUNAFÒ et al., 2015). A capacidade biocida do  $\text{TiO}_2$  foi avaliada em meios e substratos diversos, desde amostras pétreas (mármore na maioria) a lâminas de vidro e meios líquidos.

La Russa e colaboradores (2012) analisaram a inibição da colonização de microrganismos em substratos calcários por ação do  $\text{TiO}_2$ , porém foi constatado princípio de colonização biológica em ambos os tipos de tratamento analisados, (20g/m<sup>2</sup> e 40g/m<sup>2</sup> de  $\text{TiO}_2$ ), indicando que a quantidade de  $\text{TiO}_2$  não influencia diretamente na capacidade biocida.

Kapridaki e Maravelaki-Kalaitzaki (2013) utilizaram amostras de mármore com biofilme (*Klebsiella pneumonia*, *Pasteurella pneumotripica*, *Sphingomonas*, *Burkholderia cepacia* (*Pseudomonas*)), analisando os resultados após exposição à irradiação UV por variação de cor medida com colorímetro, com 20% de variação em relação à condição inicial de contaminação. O resultado foi comparado aos dados obtidos de amostras sem tratamento também expostas à irradiação UV, onde  $\Delta E=8,4\%$ , demonstrando a eficiência da aplicação do nanocomposito.

Ruffolo et al. (2013) investigaram capacidade biocida de tratamentos de TiO<sub>2</sub> puro e aditivado com Ag para aplicação em monumentos submersos. As bactérias gram-negativa *Stenotrophomonas maltophilia* e gram-positiva *Micrococcus sp.* foram cultivadas em placas de Petri e posteriormente incubadas com 0,1% e 0,01% dos tratamentos de TiO<sub>2</sub>, por 20h sob UV e lâmpada solar. Um outro ensaio, simulando o ambiente marinho, consistiu na imersão de amostras de mármore em água marinha com as bactérias por 24 e 72h. No primeiro ensaio a taxa de sobrevivência das bactérias foi de 55% e 19% para o tratamento com 0,1%, contudo os microrganismos foram completamente eliminados pelo tratamento com menor quantidade (0,01%) de TiO<sub>2</sub>. O tratamento TiO<sub>2</sub>/Ag foi eficiente em ambas as proporções, assim como um tratamento aplicado somente com Ag. As amostras tratadas imersas em água marinha atestaram inibição da colonização biológica para ambos os tipos de tratamento.

A eficiência da capacidade biocida pela adição de Ag ao tratamento de TiO<sub>2</sub> também foi relatada por Aflori et al. (2013), que analisaram a inclusão de lamínulas com tratamento de TiO<sub>2</sub> em placas de Petri contaminadas com *Escherichia coli* e *Candida albicans*. Foi observada maior inibição para este segundo, com maior eficiência para o nanocompósito TiO<sub>2</sub>/Ag. A maior eficiência biocida do TiO<sub>2</sub> aditivado com metais também foi relatada por Munafò et al. (2015).

La Russa et al. (2014) testaram a eficiência bactericida (*Pseudomonas stutzeri*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Micrococcus luteus*, *Bacillus subtilis*) de suspensões aquosas com 0,1% de TiO<sub>2</sub> sob irradiação UV, obtendo mais de 80% de células mortas após 10-30min de contato.

Suppi et al. (2015) cultivaram bactérias (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas fluorescens*, *P. aeruginosa*, *Janthinobacterium sp.*, *P. fluorescens*, *Microbacterium testaceum*), fungos (*Saccharomyces cerevisiae*) e algas (*Pseudokirchneriella subcapitata*) por “spot test” em ágar. Os testes biocidas envolveram diferentes nanopartículas em água deionizada por 24h, entre as quais o TiO<sub>2</sub> exibiu o menor desempenho, com Concentração Mínima de Biocida (CMB) > 1000 mg/L. Porém o teste foi realizado no escuro, comprovando a necessidade de mínima irradiação luminosa para a ativação do efeito catalítico do TiO<sub>2</sub>.

#### **2.4.7 Alterações em longo prazo e durabilidade**

Dos autores que analisaram a durabilidade de películas de TiO<sub>2</sub> em substratos pétreos, Pinho et al. (2013) Pinho e Mosquera (2011, 2013), La Russa et al. (2012),

Bergamonti et al. (2013), Munafò et al. (2014), e Colangiuli et al. (2015) o fizeram em rochas calcárias. Entre os ensaios, foram verificadas a capacidade de adesão da película ao substrato, a resistência e a proteção à cristalização de sais, a proteção a ações mecânicas e provimento de resistência mecânica ao substrato, a influência de tamanho e quantidade de partículas na durabilidade da película, a utilização ou não de matriz polimérica e simulações de irradiação e ciclos de água naturais (Tabela 3).

**Tabela 3 – Durabilidade de tratamentos à base de TiO<sub>2</sub> aplicados**

Autor	Rocha	Produto	Procedimentos	Resultados
Pinho e Mosquera (2011)	Calcário fossilífero	nanocompósito TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> n-octilamina	Teste de aderência e resistência mecânica	Aderência e efeito hidrofóbico excelentes. Provimento de resistência mecânica à rocha
Pinho et al. (2013)	Calcário dolomítico	nanocompósito TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> n-octilamina	Teste de aderência Cristalização de sais 30 ciclos	Aderência excelente. Alteração insignificante em 20 ciclos. Bom estado em 30 ciclos. Amostras sem tratamento desintegradas no 4º ciclo.
Bergamonti (2013)	Pietra di Modica	TiO <sub>2</sub> Sol sobre sol-gel SiO <sub>2</sub>	Cristalização de sais acelerada 15 ciclos	Comportamento similar às amostras não tratadas. Fixação do TiO <sub>2</sub> com camada de SiO <sub>2</sub> .
	Pietra di Comiso	TiO <sub>2</sub> Sol sobre sol-gel SiO <sub>2</sub>		
Pinho e Mosquera (2013)	Calcário fossilífero	nanocompósito TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> n-octilamina	Quantidade e tamanho de partícula relacionada à perda de eficiência	TiO <sub>2</sub> <4% na matriz – baixa eficiência fotocatalítica TiO <sub>2</sub> >10% na matriz – película menos condensada e destacável Partículas de 14-21nm – formação de agregados Partículas de 40-50nm – película mesoporosa uniforme
La Russa et al. (2012)	Calcário	Produto comercial TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 20 g/m <sup>2</sup> Produto comercial TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> 40 g/m <sup>2</sup>	1000h de exposição à irradiação (300-W, com componente UV-A – 2 W/cm <sup>2</sup> )	Varição de cor insignificante Diminuição 20% no ângulo de contato Sem alteração na capacidade de absorção em relação às amostras não envelhecidas
Munafò et al. (2014)	Travertino	TiO <sub>2</sub> sol	Intemperismo acelerado (1000h) Ciclos de rodamina B Abrasão por fluxo de água	Manutenção da morfologia da cobertura Variações de cor e brilho insignificantes Perda da propriedade hidrofílica Perda da proteção à absorção Redução mais lenta das propriedades em amostras com muticamadas
Colangiuli (2015)	Pietra di Trani	TiO <sub>2</sub> Sol + produto polimérico 0.012 mg/cm <sup>2</sup> TiO <sub>2</sub> Sol + produto polimérico 0.36 mg/cm <sup>2</sup>	Amostras mantidas em dessecador e ambiente escuro (01 mês) Exposição à UV (01 mês)	Balanceamento do amarelamento do polímero por quantidade de TiO <sub>2</sub> Permanência do efeito hidrofílico após interrupção de irradiação, com retorno gradual à condição inicial Desempenho negativo na absorção por capilaridade Manutenção da capacidade de absorção de vapor de água

Pinho e Mosquera (2011) utilizaram diferentes fórmulas de nanocompósitos TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> aplicados por spray em calcário fossilífero. Para atestar a durabilidade da cobertura aplicada, os autores empregaram um teste de *peeling*, utilizando fita adesiva *Scotch Magic* –

3M. A fórmula UCATiO (TES40/P25/n-octilamina) confirmou a adesão da matriz de sílica com inclusão das partículas de TiO<sub>2</sub>. Os resultados apontam para uma redução insignificante da cobertura após o teste de *peeling* e resistência à utilização ao longo prazo. O mesmo nanocompósito ainda aumentou a resistência mecânica da rocha e proporcionou efeito hidrofóbico satisfatório.

Em 2013, Pinho et al. testaram a durabilidade do nanocompósito TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> n-octilamina contra a cristalização de sais em calcário dolomítico. O ensaio de aderência com fita adesiva *Scotch Magic* – 3M foi realizado novamente, obtendo-se excelente fixação da matriz de sílica e integração das partículas de TiO<sub>2</sub>. Para o teste de cristalização de sais, após 20 ciclos a amostra com o nanocompósito permanecia praticamente inalterada e após 30 ciclos ainda exibia bom estado. As amostras sem tratamento desintegraram-se no 4º ciclo.

Bergamonti et al. (2013) realizaram ensaios de cristalização de sais em amostra de rochas calcárias Modica e Comiso, submetendo-as a 15 ciclos. Os resultados mostraram comportamento similar às amostras não tratadas, demonstrando a ineficiência na prevenção deste processo. Os autores constataram que a aplicação de uma camada de pré-tratamento de SiO<sub>2</sub> seria efetiva para a adesão do TiO<sub>2</sub>.

Pinho e Mosquera (2013) relataram que o tamanho e formato das nanopartículas afetam a eficiência da fotocatalise, melhorada com partículas maiores pela maior quantidade de superfície fotoativa que se torna disponível. A quantidade de titânio na composição do nanocompósito também foi avaliada, promovendo um melhoramento na capacidade fotocatalítica com taxas entre 4% e 10% de TiO<sub>2</sub> na matriz da solução. Baixa eficiência na fotocatalise pode ser atribuída a baixas quantidades de TiO<sub>2</sub>. Por outro lado, altas quantidades levam à formação de agregados e à uma película menos condensada e mais destacável. Os autores comprovaram que a utilização do nanocompósito de TiO<sub>2</sub> em matriz de sílica com adição de um surfactante não iônico (n-octilamina) é tão resistente a longo prazo quanto proporciona resistência mecânica ao intemperismo para o próprio substrato se os componentes forem balanceados adequadamente.

La Russa et al. (2012) realizaram teste de envelhecimento acelerado, expondo amostras de calcário com tratamento de suspensão aquosa de polímero acrílico e TiO<sub>2</sub> em duas quantidades de aplicação (20g/m<sup>2</sup> e 40g/m<sup>2</sup>) a 1000h de irradiação UV. As variações de cor resultantes foram consideradas pouco significativas, confirmando a possibilidade de aplicação no campo do patrimônio histórico. A diminuição de cerca de 20% no ângulo de

contato em relação à amostra não envelhecida não apresentou diferença significativa em relação à quantidade de TiO<sub>2</sub> aplicada. A aplicação do produto levou a significativa diminuição na capacidade de absorção de água pelas amostras, porém após o processo de envelhecimento, não foi constatada qualquer alteração relevante em relação à amostra não envelhecida. Os autores acreditam que a porosidade da rocha calcária seja um fator positivo, visto que o produto pode penetrar mais profundamente no substrato.

Munafò et al. (2014) investigaram a resistência de suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub> aplicadas em calcário travertino (camadas simples e multicamadas) através de ensaios de intemperismo acelerado, utilizando exposição contínua à radiação UV (60 W/m<sup>2</sup>) por 1000h, aplicações cíclicas de rodamina B como simulação de partículas poluentes e abrasão mecânica por fluxo de água desmineralizada. Após o ensaio, não foram detectadas grandes alterações na morfologia das coberturas ou variações de cor ou brilho significativas. Em relação à molhabilidade, a propriedade hidrofílica pré-atestada não foi identificada após o envelhecimento, assim como não foi mais detectada a redução inicial na capacidade de absorção proporcionada pela aplicação do tratamento, o que se traduz na efemeridade da cobertura à longa exposição ao intemperismo. O desempenho da propriedade autolimpante sofreu grande decréscimo, principalmente devido à longa exposição à UV e ocorreu mais vagorosamente em amostra com multicamadas de TiO<sub>2</sub>, apesar de os resultados finais não demonstrarem grandes diferenças entre os tipos de tratamento utilizados. Os autores concluíram a ineficiência de coberturas de TiO<sub>2</sub> se utilizadas sem camada de tratamento prévio ou primer.

Colangiuli et al. (2015) aplicaram soluções de TiO<sub>2</sub> com fluoropolímero em amostras de calcário fossilífero (Pietra di Trani). Os autores relatam que a utilização de polímeros permitem a fixação das partículas de TiO<sub>2</sub>, prevenindo perdas ao longo do tempo. A variação de cor medida após 08 dias de aplicação demonstra que uma maior quantidade de TiO<sub>2</sub> balanceia o efeito de amarelamento causado pelo polímero. As amostras mantidas em câmara dessecadora, em ambiente escuro por um mês, demonstraram a permanência do efeito hidrofílico da cobertura mesmo após a interrupção do fornecimento de irradiação, com retorno gradual à condição inicial antes da exposição à UV. Após 01 mês de exposição à irradiação UV, foi constatado que grandes quantidades de TiO<sub>2</sub> afetam negativamente o desempenho protetivo da camada polimérica à absorção de água por capilaridade. Contudo, a presença das nanopartículas não interfere na absorção de vapor de água.

De acordo com os autores, a utilização de primers ou polímeros em conjunto com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  podem levar à uma melhor fixação e permanência do tratamento no substrato. Contudo, as proporções polímero/ $\text{TiO}_2$  e mesmo a dimensão e formato de partículas devem ser adequadamente balanceadas para melhor eficiência do tratamento. Grandes quantidades de  $\text{TiO}_2$  afetam negativamente a eficiência das películas, facilitando a ocorrência de craquelados e processos de destacamento. Quantidades reduzidas levam à efeito fotocatalítico insatisfatórios. Partículas com tamanho próximo de 14-21nm foram observadas como tendenciosas à formação de agregados, enquanto que partículas com tamanho em torno de 40-50nm permitem a formação de películas sem agregados, com formação de poros que proporcionam melhoramentos nas propriedades devidas ao  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . A porosidade do substrato também influencia na eficiência do tratamento, considerando que uma maior quantidade de poros pode permitir penetração mais acentuada do produto. A aplicação de suspensões aquosas de  $\text{TiO}_2$  sem polímeros é mais resistente a longo termo se aplicada em multicamadas, porém a durabilidade é claramente maior se houver a utilização de  $\text{SiO}_2$ .

Mo et al. (2009 apud MUNAFÒ et al., 2015) relatam que o principal fator para a redução da eficiência fotocatalítica dos tratamentos é a absorção nos locais ativos de subprodutos e produtos intermediários gerados pelas fotoreações. Entretanto, a fotopolimerização de espécies e o acúmulo de matéria inorgânica oxidada na superfície com consequente bloqueio de poros também pode ocasionar significativa redução na eficiência fotocatalítica.

Fujishima et al. (2008) relatam que a eficiência do efeito autolimpante depende do fato da taxa de descontaminação ser maior que a taxa de contaminação. Da mesma forma que a eficiência fotocatalítica pode ser reduzida pelo acúmulo de matéria inorgânica oxidada, a maior velocidade de desenvolvimento de matéria orgânica em relação à atividade fotocatalítica de películas de  $\text{TiO}_2$  pode ocasionar este acúmulo, prejudicando o efeito desejado pela aplicação do tratamento.

### **3 BIORECEPTIVIDADE**

#### **3.1 DEFINIÇÕES**

As características físico-químicas de um material influenciam diretamente na sua resistência ao intemperismo. A deterioração do material resultante de ações intempéricas pode gerar um meio propício à colonização biológica (MILLER et al., 2012).

Entende-se por “colonização biológica” o estabelecimento, ancoragem e desenvolvimento de fauna e/ou flora (plantas e microrganismos como bactérias, cianobactérias, algas, fungos e líquens) em determinado substrato (ICOMOS, 2010; GUILLITTE, 1995).

O processo de colonização biológica pode causar alterações em propriedades químicas, físicas e estéticas dos materiais. Estas transformações foram definidas por Hueck (1965) pelo termo de “biodeterioração”, embora o termo “biodegradação” também seja utilizado desde os anos 60. Ambos os processos resultantes da colonização biológica envolvem a transformação das propriedades primárias de um material e a percepção humana sobre seus impactos, contudo, o termo “biodeterioração” refere-se a um processo destrutivo e negativo e “biodegradação” a um processo positivo e útil em relação à ecologia, gestão de resíduos e remediação ambiental. (ALLSOPP et al., 2004; GUILLITTE, 1995; MILLER et al., 2012).

Em ambientes naturais, a transformação de substratos por ação de organismos vivos pode ser vista como um processo biológico positivo, sendo nomeado de biodegradação. Entretanto, pode causar perdas significativas quando o material é utilizado para fins artísticos, arquitetônicos ou construtivos. Neste caso, é considerado negativo do ponto de vista cultural e econômico, sendo nomeado de biodeterioração (ALLSOPP et al., 2004; GUILLITTE, 1995; MILLER et al., 2012). Ocasionalmente, a presença de organismos em materiais pode provocar somente alterações estéticas, como variações de cor, que podem ser facilmente revertidas. Guillitte (1995, p. 215) relata que “alguns autores defendem alterações de cor como esteticamente agradáveis (GIBSON, 1981) e úteis como camada protetiva às intempéries ou ações humanas (GRANIER, 1976; LALLEMANT, DERUELLE, 1978; NIMIS et al., 1992) ou como beneficiadoras da limpeza do meio ambiente (GUILLITTE, 1995)”.

A aptidão de um material para ser colonizado por um ou vários grupos de organismos vivos sem necessariamente sofrer biodeterioração é definida por Guillitte (1995)

como “bioreceptividade”, que também pode ser compreendida como a totalidade das propriedades de determinado substrato que contribuem para a colonização biológica.

A suscetibilidade à colonização biológica em materiais pétreos está diretamente relacionada à reação das propriedades intrínsecas ao substrato às ações intempéricas: a presença dos organismos aumenta a suscetibilidade à deterioração por efeitos ambientais e vice-versa. A bioreceptividade, então, é uma propriedade com características mutantes, de acordo com o nível de degradação do substrato. (GUILLITE, 1995; MILLER et al., 2012; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Em decorrência deste caráter não estático, Guillitte (1995) divide a bioreceptividade em três estágios: bioreceptividade primária, secundária e terciária. A “bioreceptividade primária” refere-se ao início do processo de colonização biológica, quando as propriedades do material colonizado permanecem inalteradas ou minimamente alteradas (potencial inicial da colonização). A “bioreceptividade secundária” refere-se ao processo de colonização biológica em substrato intemperizado, quando as propriedades do material colonizado sofreram alterações por fatores naturais diversos e geraram um novo tipo de bioreceptividade (potencial de colonização em matéria intemperizada). E por último, a “bioreceptividade terciária”, que corresponde ao processo de colonização quando a bioreceptividade primária ou secundária de um material é alterada por ações humanas protetivas ou consolidativas (potencial de colonização em matéria submetida a tratamentos conservativos) (GUILLITTE, 1995; MILLER et al., 2012).

Guillitte (1995) ainda classifica a bioreceptividade em três diferentes tipos, de acordo com a interação entre as propriedades intrínsecas do substrato e a deposição de substâncias exógenas orgânicas ou inorgânicas. A “bioreceptividade extrínseca”, quando a deposição e acúmulo destas substâncias exógenas provocam alterações na bioreceptividade primária, gerando processos de colonização biológica que não estão diretamente relacionados com as propriedades do material. A “bioreceptividade semi-extrínseca”, que depende tanto das propriedades dos depósitos exógenos quanto das propriedades do próprio substrato. E por último, a “bioreceptividade intrínseca” que depende principalmente das propriedades do substrato.

No entanto, a intensidade da colonização e da biodeterioração dependem ainda de fatores climáticos, sendo fortemente influenciada pela disponibilidade de água na superfície do material e da disponibilidade de nutrientes, que podem ser fornecidos tanto pelo acúmulo

de biomassa de microrganismos fotossintéticos quanto pela deposição e acúmulo de poluentes (MILLER et al, 2012; TIANO et al., 1995; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

### 3.2 PROPRIEDADES DE ROCHAS RELACIONADAS À BIORECEPTIVIDADE

De acordo com Miller et al. (2012), todo material pétreo é bioreceptivo. Guillitte (1995) afirma que a bioreceptividade em rochas está relacionada principalmente com as propriedades da superfície exposta ao intemperismo, como rugosidade, porosidade, e composição química do substrato. Entretanto, diversos pesquisadores afirmam que a colonização biológica está intimamente relacionada com a presença de água (MILLER et al. 2009, 2012; SILVA et al., 1997; ORTEGA-CALVO et al., 1991). Miller et al. (2012), identificam que a composição mineral, petrografia, textura, composição química e porosidade aberta são características amplamente pesquisadas para correlação com a bioreceptividade de substratos pétreos, porém a composição química e as propriedades físicas relacionadas à movimentação de água na rocha são as que mais afetam a capacidade de colonização.

A porosidade do substrato está diretamente relacionada com a capacidade de retenção de água e subsequente desenvolvimento de microrganismos (GUILLITTE, DREESSEN, 1995). Guillitte e Dreesen (op.cit) relatam que velocidade da colonização é proporcional à macroporosidade do material, ou seja, quanto maior o percentual de macroporosidade, maior a quantidade de pontos de fixação para os microrganismos, porém esta característica pode causar maior evaporação de água, sendo um fator prejudicial para o desenvolvimento dos organismos, que dependem de umidade. Sendo assim, substratos com baixa porosidade aberta apresentam baixos níveis de bioreceptividade primária, porém uma alta microporosidade proporciona retenção de água no substrato e o rápido desenvolvimento de microrganismos. Da mesma forma, rochas com granulação grossa apresentam maior permeabilidade de água que favorece a rápida, porém temporária, colonização biológica, e rochas com granulação fina favorecem a retenção de líquido no substrato, proporcionando um meio adequado para o estabelecimento permanente de microrganismos (MILLER et al, 2009; TIANO et al., 1995).

Superfícies com altos índices de porosidade e rugosidade favorecem a suscetibilidade à colonização por microrganismos fotossintéticos (MILLER et al., 2009; SILVA et al., 1997; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000), assim como o coeficiente de capilaridade (GUILLITTE, DREESSEN, 1995; MILLER et al., 2009), mais que outros fatores como a composição mineral (Tomaselli et al., 2000) ou o pH, embora Tiano et al. (1995) relatem a

influência deste último no crescimento de microrganismos, sendo favorável para superfícies com pH ácido próximo ao neutro (entre 6,2 e 6,5) e não favorável para superfícies com pH alcalino.

Rochas calcárias têm intensa bioreceptividade à colonização fototrófica (MILLER et al., 2008), com tendência à colonização por cianobactérias, clorofíceas (BELLINZONI et al., 2003; GUILLITTE, DREESEN, 1995; MILLER et al., 2008; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000) e diatomáceas, em diferentes intensidades (GUILLITTE, DREESEN, 1995). Cianobactérias e algas filamentosas se fixam facilmente em superfícies rugosas (GUILLITTE, DREESEN, 1995), ao passo que cianobactérias com mucilagem espessa têm maior propriedade de adesão e se fixam bem em superfícies lisas (GUILLITTE, DREESEN, 1995; TOMASELLI et al., 2000). É possível que em rochas compactas e lisas a colonização ocorra inicialmente e principalmente em estilólitos e outras áreas de fissura/fratura, que têm maior possibilidade de retenção de líquido (TIANO et al. 1995). Tiano et al. (1995) (op. cit.) relatam que altos índices de Fe, Al e Si no substrato também podem contribuir para a bioreceptividade de clorofíceas e cianobactérias, mesmo que o material tenha baixa rugosidade e porosidade.

As atividades mecânica e química de microrganismos causam processos de biodeterioração que podem aumentar a porosidade (PAPIDA et al., 2000) e a rugosidade do substrato, contribuindo para o aumento de área suscetível à colonização biológica (MILLER et al., 2009; SILVA et al., 1997; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000) e, conseqüentemente, para processos de colonização por novos tipos de microrganismos, caracterizando uma bioreceptividade secundária (GUILLITTE, 1995). Contudo, a cristalização de sais ocasiona a diminuição da porosidade do substrato, perda de material e leva certos microrganismos a produzirem substâncias extrapoliméricas como proteção à dissecação, que agravam esta diminuição e o quadro de deterioração (PAPIDA et al., 2000).

De todo modo, a fase primária de colonização é formada pela associação de microrganismos fotossintéticos, principalmente cianobactérias, clorofíceas e líquens, e a alta bioreceptividade do substrato pode levar ao estabelecimento da colônia, que permitirá a recepção de microrganismos mais complexos e com maior atividade deteriorativa (MILLER et al., 2009; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000).

### 3.2.1 Calcário Lioz

Rochas carbonáticas são definidas como aquelas compostas por mais de 50% de minerais carbonáticos, sendo os calcários, rochas sedimentares com predominância de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e os dolomitos rochas sedimentares com predominância de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (BISSELL, CHILLINGAR, 1967; MAZZULO et al., 1992).

O Lioz é uma rocha carbonática, caracterizada como um calcário do período Cretáceo Médio (FIGUEIREDO, 1997, MILLER et al., 2006 apud MILLER et al., 2009; PEREIRA, 2006), microcristalino, bioclástico e calciclástico (AIRES-BARROS, 2001 e FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al, 2009; CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; DIONISIO et al., 2009; LOURENÇO, 2012; MILLER et al., 2009), compacto, rico em biosparito e microsparito (biosparito-microsparito), abundante em fósseis, principalmente rudistas com tamanho entre 120-2000  $\mu\text{m}$  (AIRES-BARROS, 2001 e FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al, 2009; DIONISIO et al., 2009; PEREIRA, 2006; SILVA, 2008 apud PINTO et al., 2010;), formados por calcita fibrosa (AIRES-BARROS, 2001 e FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al, 2009; DIONISIO et al., 2009; FIGUEIREDO, 1997 apud MILLER et al, 2006). Contém também calcita espática (0,20 - 0,30 mm) em abundância, resultante de processos de recristalização parcial (AIRES-BARROS, 2001 e FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al, 2009; DIONISIO et al., 2009; FIGUEIREDO, 1997 apud MILLER et al, 2006).

É composto predominantemente por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (DIONÍSIO et al., 2009; MILLER et al. 2009; SILVA, 2014), o que lhe caracteriza como um calcário calcítico (CHILLINGAR et al.,1967). A sua composição química é relacionada com a composição mineralógica, apresentando elementos como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (DIONÍSIO et al., 2009; MILLER et al. 2009).

O Lioz possui alta densidade (LAM DOS SANTOS et al., 2011; LOURENÇO, 2012; RIBEIRO et al., 2009; SILVA, 2014), baixa porosidade (CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; FIGUEIREDO, 1997 apud MILLER et al., 2006; LOURENÇO, 2012; MILLER et al., 2009; RIBEIRO et al., 2009; RODRIGUES, 1988), baixa permeabilidade por vapor de água (MILLER et al., 2009; RIBEIRO et al., 2009) e baixa absorção por capilaridade (CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; FIGUEIREDO, 1997 apud MILLER et al., 2006; LOURENÇO, 2012; MILLER et al., 2009; SILVA, 2014), bem como baixa rugosidade (MILLER et al, 2009; RIBEIRO et al, 2009), características que o fazem uma rocha com

baixos níveis de bioveceptividade primária (MILLER et al., 2009). A granulometria fina (SILVA, 2014; TOMASELLI et al., 2002), contudo, é uma característica que proporciona a manutenção da umidade, proporcionando meio adequado para o estabelecimento permanente de microrganismos (TOMASELLI et al., 2002).

A rocha tem boa resistência à tensão de ruptura (LOURENÇO, 2012) e compressão (CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; LOURENÇO, 2012;), ao desgaste (LOURENÇO, 2012; RIBEIRO et al., 2009), ao choque (LOURENÇO, 2012) e baixa expansão por umidade (RODRIGUES, 1988). As tabelas 4, 5, 6 e 7 mostram, respectivamente, as propriedades físicas, geológicas, mecânicas e as composições químicas dos Lioz estudados pelos autores citados.

A coloração do Lioz é, em geral, clara, em tom creme (CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; PEREIRA, 2006; SILVA, 2014), podendo variar entre tons rosados ou amarelados (PEREIRA, 2006; SILVA, 2008 apud PINTO et al., 2010; SILVA, 2014).

Pode ser talhado e polido adequadamente (SILVA, 2008 apud PINTO et al., 2010), sendo comumente utilizado como pedra de cantaria, revestimento ou rocha ornamental (AIRES-BARROS, 2001; CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al., 2009; MARTINS, 2013; PEREIRA, 2006; PINTO et al. 2010; SILVA, 2008 apud PINTO et al., 2010; SILVA, 2014).

De origem Portuguesa, a extração do Lioz ocorre principalmente nas proximidades da freguesia Pêro Pinheiro, distrito de Sintra, região norte de Lisboa (AIRES-BARROS, 2001 e FIGUEIREDO, 1997 apud RIBEIRO et al., 2009; LOURENÇO, 2012; MARTINS, 2013; MILLER et al., 2009; PINTO et al., 2010). A rocha foi transportada ao Brasil como lastro de navios no período colonial (GÓIS, 2012; MARTINS, 2013; PINTO et al., 2010; VILELLA, 2003), sendo amplamente utilizada no país como pedra de cantaria (VILELLA, 2003), em monumentos e túmulos de personagens ilustres (MARTINS, 2013; GÓIS, 2012), pavimentação externa (MARTINS, 2013) e interna (GÓIS, 2012), em construções religiosas (GÓIS, 2012; VILELLA, 2003) e como elemento decorativo em edificações residenciais e comerciais (MARTINS, 2013).

Entre o final do século XIX e o início do século XX, Belém vivenciava a Belle Époque, financiada pelas riquezas advindas do látex, sendo uma das mais importantes cidades latino-americanas (SARGES, 2010; WEINSTEIN, 1993). A ligação cultural com a Europa fez

intensa a importação de padrões estéticos e produtos diversos, bem como a contratação de artistas renomados. (SARGES, 2010). O Lioz, importado de Portugal, pode ser visto em Belém em detalhes arquitetônicos, pavimentação de edifícios e passeios do centro histórico e monumentos da época, frequentemente confeccionados por artistas europeus de renome, tendo sido utilizado intensamente em monumentos funerários<sup>9</sup> a personagens belenenses ilustres<sup>10</sup> no Cemitério Nossa Senhora da Soledade<sup>11</sup> (RODRIGUES, 2003, 2011; SILVA, 2014), compondo cerca de 54% dos monumentos pétreos do local. (SILVA, 2014).

**Tabela 4 – Propriedades físicas do Lioz**

Referência	Porosidade aparente (%)	Absorção aparente (%)	Coefficiente de absorção por capilaridade ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	Permeabilidade por vapor de água ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}$ )	Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Colorimetria (CIELab)
Miller et al. (2009)	$0,53 \pm 0,06$	-	$0,20 \pm 0,06$	$8,18 \times 10^{-13}$ $\pm 1,95 \times 10^{-13}$	-	-
Figueiredo (1997) apud Miller et al. (2006)	$0,55 \pm 0,03$	-	$0,38 \pm 0,04$	-	-	-
Lourenço (2012)	0,43	-	-	-	2,70	-
Rodrigues (1998)	0,3	-	-	-	-	-
Lam dos Santos et al. (2011)	$0,98 \pm 0,10$	-	-	-	2,68	-
Silva (2014)		$0,6 \pm 0,1$	-		1,53 - 2,66	
Ribeiro et al. (2009)	0.31-0.43	0.11 - 0.16	-	$9.16\text{E}-13$ $\pm 7.63\text{E}-13$	2.695 - 2.703	L= $72.14 \pm 1.85$ a*= $1.54 \pm 0.37$ b*= $7.16 \pm 1.50$
Carvalho e Dionísio (2015)	< 0,40	< 0,15	-	-	-	-

**Tabela 5 – Propriedades geológicas do Lioz**

Referência	Rugosidade	
	Ra* ( $\mu\text{m}$ )	Rz* ( $\mu\text{m}$ )
Miller et al. (2009)	$1.59 \pm 0.42$ a	$7.99 \pm 1.92$ a
Ribeiro et al. (2009)	$2.071 \pm 0.743$ b	$13.971 \pm 4.386$ b

<sup>9</sup> Muitas vezes executados com extrema semelhança a monumentos europeus (FERREIRA, 2009 apud SILVA, 2014)

<sup>10</sup> Como exemplo, cabe citar o mausoléu dedicado ao General Hilário Maximiliano Gurjão, que foi construído nas oficinas de Lombardi em Bréscia, na Itália com esculturas realizadas pelo professor Allegrètri do Instituto de Belas Artes de Roma (BARATA, 1963 apud SILVA, 2014).

<sup>11</sup> O Cemitério da Soledade, tombado desde 1964, funcionou no período de 1850-1880, o que permitiu que as características artísticas do período fossem preservadas, impedindo a influência de estilos posteriores. (RODRIGUES, 2003)

**Tabela 6 – Propriedades mecânicas do Lioz**

Referência	Resistência à compressão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Resistência à flexão (Kg/cm <sup>2</sup> )	Suspensão da rocha (pH)	Resíduo insolúvel (%)	Expansão por umidade (x 10 <sup>-4</sup> )	Resistência à abrasão (mm)	Ângulo de contato
Miller et al. (2009)	-	-	8.61 ± 0.02	-	-	-	-
Lourenço (2012)	1070 (105 mpa)	-	-	-	-	-	-
Rodrigues (1998)	-	-	-	0,6	0,4	-	-
Lam dos Santos et al. (2011)	-	183 (18 mpa)	-	-	-	-	-
Ribeiro et al. (2009)	897 a 1050	122 a 209	-	-	-	2,2 ± 0,5	49.88 ± 6.41
Carvalho e Dionísio (2015)	> 1000	>200	-	-	-	-	-

**Tabela 7 – Análise química do Lioz**

Referência	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P.M.I.*
Miller et al. (2009)	53,67	0,25	0,11	2,15	0,15	0,22	0,12		42,90
Dionísio et al. (2009)	56,06	0,27	0,02	0,39	0,01	0,01	0,04	0,06	43,32

\*Perda de massa por ignição

### 3.3 INFLUÊNCIA CLIMÁTICA NA BIORECEPTIVIDADE (BIODETERIORAÇÃO) DE ROCHAS

O potencial bioreceptivo de um substrato influencia diretamente a quantidade e a qualidade da colonização biológica, porém, é a combinação deste potencial com fatores ambientais como água, temperatura, luminosidade, umidade e poluição, que irá definir a intensidade do desenvolvimento dos microrganismos e, conseqüentemente, sua deterioração (GUILLITTE 1995; MILLER et al., 2012; TIANO et al., 1995; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Climas temperados, com chuvas e temperaturas moderadas geralmente proporcionam meios para a proliferação de microrganismos que se desenvolvem nas camadas superficiais dos substratos, provocando alterações principalmente estéticas e ocasionando biodeterioração somente quando o substrato se encontra intemperizado por outros fatores (WARSCHEID, 2003).

Climas semiáridos, com poucas chuvas e altas temperaturas, são propícios ao desenvolvimento de cianobactérias, leveduras negras (fungos) e líquens, que provocam biodeterioração na superfície do substrato influenciada por alterações mecânicas, de umidade ou temperatura. Em climas áridos, os microrganismos predominantes são cianobactérias e fungos mineral-oxidantes, que podem causar um efeito de envernizamento (“rock-varnish”) no substrato (WARSCHEID, 2003).

Períodos de insolação intensa com poucas chuvas, como nos climas temperados e semiáridos, provocam o ressecamento do substrato e estimulam o desenvolvimento de bactérias como *Bacillus* e actinomicetes (MAY et al., 2000 apud SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID et al., 1995), embora estes últimos se desenvolvam também em climas tropicais, como endolíticos, ou no interior de edificações, com predominância do gênero *Geodermatophilus* para rochas calcárias (EPPARD et al., 1996 apud SCHEERER et al., 2009; GAYLARDE, GAYLARDE, 2005).

A situação mais agravante é proporcionada pela umidade e temperaturas intensas dos climas tropicais, que proporcionam meios para o desenvolvimento de grande variedade de microrganismos com grande capacidade para biocorrosão/bioerosão e bioincrustação, com intensidade estimulada pelo próprio clima (SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID, 2003).

Microrganismos fotossintéticos, como algas e cianobactérias se desenvolvem facilmente em superfícies rochosas por serem seres fotoautotróficos e não necessitarem de matéria orgânica como nutriente para seu desenvolvimento (MILLER et al., 2012; TOMASELLI et al., 2000). Precisam de uma quantidade relativamente grande de água para sobreviver e de luz para gerar nutrientes, abundantes em regiões de climas tropicais. Alguns possuem como estratégia de proteção a produção de pigmentos e/ou uma matriz de produção de exopolissacarídeos (substâncias poliméricas extracelulares ou bainha de mucilagem), na qual absorvem água (URZI, KRUMBEIM, 1994), tornando-se extremamente resistentes às alterações de fatores ambientais ou mesmo à intervenções e tratamentos biocidas (SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID, 2003). São resistentes à radiação UV e à dissecação, recuperando a fotossíntese por hidratação (GAYLARDE, GAYLARDE, 2005; ORTEGA-MORALES et al., 2000; POTTS, 1994) e estão presentes e dominantes em substratos rochosos (BELLINZONI et al., 2003; GAYLARDE E GAYLARDE, 1999, 2005; ORTEGA-CALVO et al., 1995; ORTEGA-MORALES et al., 2000; TOMASELLI et al., 2000). Causam principalmente alterações estéticas, porém podem ocasionar danos estruturais

pelo aumento de volume em decorrência da produção de substâncias poliméricas extracelulares (SPE) e ainda pela bioreceptividade secundária a outros tipos de microrganismos (TOMASELLI et al., 2000; URZI, KRUMBEIM, 1994).

A deterioração de substratos pétreos é crescente concomitantemente com as taxas de poluição. A deposição de poluentes sobre a rocha provoca interações físico-químicas que podem ocasionar processos de deterioração e/ou acelerar processos já existentes (NUHOGLU et al., 2006; TOMASELLI et al., 2000; WARSCHEID, BRAAMS, 2000), proporcionando um meio com bioreceptividade secundária ou ainda fornecendo nutrientes para o desenvolvimento de microrganismos já instalados. (SCHEERER et al., 2009; TOMASELLI et al., 2000, WARSCHEID, BRAAMS, 2000)

### 3.3.1 Caracterização climática da região amazônica

A Amazônia possui área estimada de 6,3 milhões de km<sup>2</sup>, dos quais aproximadamente 05 milhões são situados em território brasileiro, compreendendo os estados da região Norte: Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins; Mato Grosso e parte do Maranhão (Figura 13). Os aproximados 02 milhões de km<sup>2</sup> restantes encontram-se divididos entre outros oito países da América do Sul: Guiana, Suriname, Guiana Francesa, Venezuela, Peru, Bolívia, Equador e Colômbia (FISCH et al., 1998; GILBERTONI et al, 2016; IBGE, 2014).

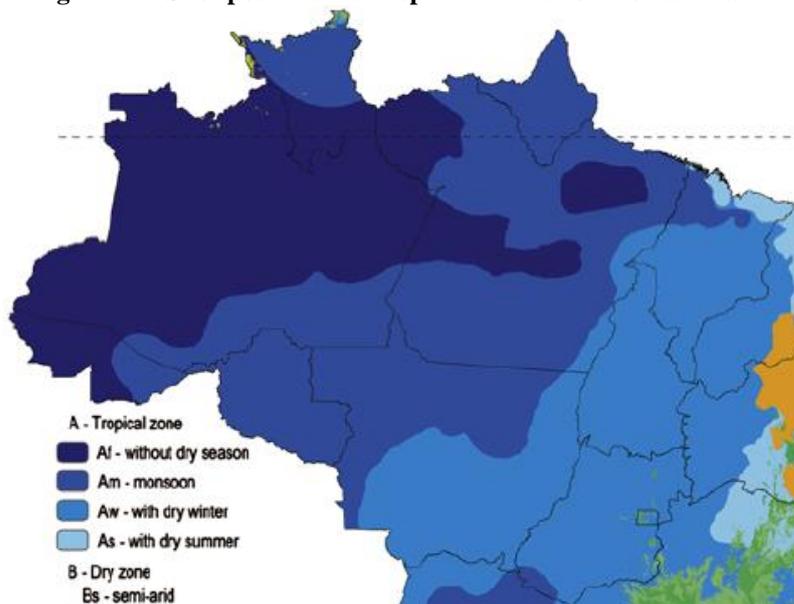
**Figura 13 - Demarcação da região amazônica**



Fonte: Portal Amazônia (2014)

Apesar do clima da Região Amazônica ser classificado como equatorial (quente e úmido), existem algumas diferenças entre locais pertencentes que devem ser levados em consideração. De acordo com a classificação climática de Köppen, três subtipos da caracterização climática “A” (Tropical chuvoso) são identificados na Amazônia brasileira: “Af”, equatorial chuvoso, sem estações de seca; “Am”, tropical de monção, com curto período de seca; e “Aw”, tropical seco e úmido, com invernos secos e verões úmidos (Figura 14) (CERQUEIRA, 2006).

**Figura 14 - Subtipos de clima tropical na Amazônia brasileira**



Fonte: Adaptado de ALVARES et al. (2014)

De forma geral a temperatura é uniforme, com médias entre 24°C e 26°C, com variações de 1°C a 2°C, sendo mais elevadas na região central equatorial, onde a amplitude atinge 3°C a 4°C. As precipitações médias variam de 1.500 a 3.800 mm, sendo mais intensas no período de novembro a março e com períodos de seca entre maio e setembro, que variam entre 05 a 06 (semiúmido a superúmido), de acordo com a classificação de subtipo de clima. A radiação solar média é de 16-18 MJ.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>, sendo mais intensa no período de setembro/outubro, quando o valor mínimo é de 30,7 MJ.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>, e menos intensa entre dezembro e fevereiro, quando o valor máximo atinge 36,7 MJ.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup>. A intensidade de insolação se relaciona diretamente com a intensidade de precipitações, quando a energia que atinge a superfície terrestre retorna para a atmosfera gerando aquecimento, e interagindo com a umidade, gerando evapotranspiração (CERQUEIRA, 2006; FISCH et al., 1998; MARENGO, NOBRE, 2009; NOBRE et al, 2010; SALATI, MARQUES, 1984 apud NOBRE et al, 2010).

### 3.3.2 Caracterização climática de Belém

O estado do Pará (PA) possui os três subtipos da classificação climática de Köppen para o clima tropical chuvoso supracitados (Af, Am e Aw). A cidade de Belém se enquadra no tipo “Af”, (equatorial chuvoso), no qual os períodos menos chuvosos acumulam acima de 50mm de precipitação (CERQUEIRA, 2006). A cidade apresenta baixa altitude, o que permite grande período de insolação, além de inúmeros cursos d’água, mantendo o ambiente quente e úmido (BASTOS, 2002).

Com altitude de média de 12m, recebe cerca de 12h/dia de insolação com céu descoberto, com radiação em torno de 500W/m<sup>2</sup> e cerca de 6,4h/dia nos períodos mais chuvosos, devido à nebulosidade, com valores abaixo de 460W/m<sup>2</sup>. De acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), no ano de 2015 foram registradas 2.543,7h de insolação, com valores abaixo de 200h/mês nos meses de dezembro a abril e acima de 200h/mês nos meses de maio a novembro, tendo sido o menor valor para o mês de março, 128,4h/mês, e o maior para agosto, 278,7h/mês. O menor período de insolação por dia foi registrado para o mês de março (0,0h) e o maior para setembro (10,6h). De forma geral, a média de insolação para o período de maior nebulosidade foi de 5,2h/dia e para o período menos chuvoso, de 7,8h/dia.

A temperatura média mensal de Belém varia entre 25°C e 27°C (BASTOS et al., 2002; COSTA et al., 2013 FISCH et al., 1998). Fisch et al. (1998) relatam temperatura média mensal máxima de 26,5°C em novembro, e média mensal mínima de 25,4°C em março. Bastos et al. (2002) analisaram o período de 1967 a 1996 e relataram média das mínimas de 22,9°C e das máximas de 31,8°C (com mínima absoluta de 19,4°C e máxima de 36,6°C), similar à Costa et al. (2013), que expuseram mínima de 20°C e máxima de 33°C. De acordo com o INMET, no ano de 2015 a temperatura mínima mensal foi de 24°C em janeiro e a máxima de 29,7°C em dezembro, sendo a média anual de 26,8°C. Os dados foram medidos por estação convencional<sup>12</sup>, com raio de alcance de 100km, englobando toda a região metropolitana (Grande Belém), composta dos municípios Belém, Ananindeua, Marituba, Benevides e Santa Bárbara.

A média anual de umidade relativa é de 84%. Durante as horas de maior insolação (de 12 às 15h), quando a temperatura está acima de 30°C, a umidade é relativamente baixa, aproximando-se de 50%, porém à noite, quando a temperatura é mais amena, pode alcançar

---

<sup>12</sup> Localização: 01°26'00" S, 048°26'00" W

98% (BASTOS et al., 2002; COSTA et al., 2013; FISCH et al., 1998). Em 2015, o INMET relatou o valor mínimo de umidade para o mês de dezembro, 65% e máximo para janeiro, março e abril, com 97%, sendo a média anual de aproximadamente 82%.

A média de precipitação anual para o período de 1967 a 1996 foi de 3.001mm, com mínimo de 2.188 e máximo de 3.980mm, sendo o período de maior frequência de pluviosidade entre os meses fevereiro e abril e o menor em outubro. O valor máximo de precipitação em 24h para o período analisado foi de 136mm. (Bastos et al., 2002). De acordo com o INMET, em 2015 a precipitação foi de 3.445mm, tendo sido a maior intensidade registrada no mês de abril, e a menor em outubro. Para o período de 24h, a máxima foi de 81,2mm, ocorrida em abril.

As condições ambientais de Belém, com umidade e temperaturas intensas, formam um meio ideal para o intenso desenvolvimento de microrganismos resistentes a fatores ambientais extremos, possibilitando a colonização até mesmo em substratos de baixa porosidade, que geralmente são tidos como materiais com baixos índices de colonização biológica, como o calcário Lioz (OLIVEIRA, 2008).

#### 3.4 MICROECOLOGIA EM ROCHAS

Conforme relatado em anteriormente (subitem 2.1), o nível, a intensidade e o tipo de colonização biológica dependem das propriedades do substrato, de fatores climáticos e ambientais e da disponibilidade de nutrientes para o seu desenvolvimento. De todo modo, diversos pesquisadores (BELLINZONI et al., 2003; GUILLITE, DREESSEN, 1995; MILLER et al., 2008, 2009; SILVA et al., 1997; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000; WARSCHEID, BRAAMS, 2000) relatam que a colonização primária de rochas calcárias ocorre preferencialmente por microrganismos fotossintéticos, com predominância para cianobactérias e clorofíceas e o surgimento de organismos mais complexos após o estabelecimento dos primeiros. Contudo, a colonização biológica ocorre não somente com uma espécie por vez em ciclos sucessivos, mas como uma colônia mista de seres em relações harmônicas, cuja coesão e adesão ao substrato são garantidas por uma matriz de SPE (polissacarídeos, lipopolissacarídeos, proteínas, glicoproteínas, lipídeos, glicolipídeos, ácidos graxos e enzimas), produzida pela própria comunidade microbiana (MILLER et al., 2012; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

### 3.4.1 Organismos envolvidos e sucessão biológica

Microrganismos como cianobactérias e clorofíceas são pioneiros no processo de colonização biológica por serem seres fotoautotróficos, necessitando apenas da disponibilidade de água, CO<sub>2</sub> e luminosidade para seu desenvolvimento (BELLINZONI et al., 2003; MILLER et al., 2012; NUHOGLU et al., 2006; TIANO, 2002; TOMASELLI et al., 2000; WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Cianobactérias podem se desenvolver somente com CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e sais minerais (TIANO, 2002; WARSCHEID, BRAAMS, 2000), produzem SPE HOPPERT et al., 2004; ORTEGA-MORALES et al., 2000; URZI, KRUMBEIM, 1994) e podem fixar nitrogênio (TIANO, 2002).

Com o estabelecimento destes seres fotoautotróficos, ocorre a formação visível de pátina em tons de cor negra, cinza, marrom, verde ou vermelha, tendendo para verde quando úmido e para tons escuros quando seco, apesar da cor ser também influenciada pelo tipo de microrganismo que compõe o biofilme (GAYLARDE, GAYLARDE, 2005; SCHEERER et al., 2009; TIANO, 2002).

Bactérias quimiolitotróficas obtêm energia de compostos inorgânicos para fixar CO<sub>2</sub>. Seu produto metabólico inclui fortes ácidos inorgânicos, como ácidos nitrosos, nítricos e sulfúricos, dependendo da espécie (TIANO, 2002; WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Bactérias oxidantes de enxofre secretam ácido sulfúrico que pode reagir com carbonato de cálcio, formando sulfato de cálcio (gipsita) (WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Líquens são associações simbióticas entre fungos e seres fotoautotróficos (algas ou cianobactérias) (MILLER et al., 2012; SCHEERER et al., 2009), nas quais os fungos se beneficiam dos nutrientes produzidos pela fotossíntese dos fotoautotróficos e estes se beneficiam dos minerais liberados pela reação dos ácidos fúngicos com a rocha (WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Produzem CO<sub>2</sub> por respiração, que é convertido em ácido carbônico (HCO) no talo e liberam ácidos com propriedades quelantes pela atividade metabólica, que podem absorver elementos químicos da rocha (Al, Mg, Mn, Zn, Si, Ca, K, Fe) e acumulá-los no interior do talo (TIANO, 2002).

O ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) secretado pelos líquens provoca erosão na rocha e reage com o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), convertendo-se em um composto insolúvel, o oxalato de cálcio (CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), formando pátinas (SOUZA et al., 2013; TIANO, 2002) em tons marrons/amarelos que podem ser danosas para rochas silicosas, na qual provocam dissolução

do substrato, ou protetivas, no caso de rochas calcárias (SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID, BRAAMS, 2000; CEZAR, 1998). Neste último caso, formam um filme hidrofílico, resistente a ataques ácidos, embora seja não-poroso, podendo obstruir a movimentação de sais. (MATTEINI et al, 1994 apud CEZAR, 1998).

Líquens crescem radialmente e lentamente (cerca de 1mm por ano), podendo cobrir grandes áreas com manchas cromáticas em tons variados ou se desenvolvendo também como “scialbatura”, pátina homogênea e extensa que consiste principalmente de oxalatos de cálcio (LAZZARINI, SALVADORI, 1989; TIANO, 2002), presente principalmente em mármore e calcários (DEL MONTE, SABBIONI, 1987; TIANO, 2002; WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Líquens têm grande resistência à dissecação e altas temperaturas (NUHOGLU et al., 2006), porém são sensíveis à poluição, podendo ser utilizados como indicadores de qualidade do ar (SCHEERER et al, 2009).

Microrganismos fotoautotróficos podem se desenvolver na superfície da rocha (epilíticos), em locais mais protegidos, como fissuras, fraturas e poros (casmolíticos), ou ainda, podem penetrar alguns milímetros nos poros e cavidades da rocha (endolíticos) (WARSCHEID, BRAAMS, 2000; SCHEERER et al., 2009; TIANO, 2002). Conforme relatado anteriormente em 2.3, estes organismos causam principalmente alterações estéticas, contudo, podem provocar alterações químicas e físicas pela excreção de ácidos e agentes quelantes, como a solubilização e desintegração do substrato (SCHEERER, 2009; URZI, KRUMBEIN, 1994; WARSCHEID, BRAAMS, 2000), pelo aumento e retração de volume por variações de umidade (URZI, KRUMBEIM, 1994), por penetração das hifas no substrato, como no caso dos líquens (SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Ortega-Morales et al. (2000) e Scheerer et al. (2009) relatam a deposição de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio) durante o dia e solubilização do composto durante a noite, provocada por cianobactérias, ocasionando a deterioração de rochas calcárias. Warscheid e Braams (2000) e Ortega-Calvo et al. (1995) expõem que organismos fotoautotróficos podem absorver e acumular enxofre e cálcio em suas células. O dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) é um dos principais componentes da poluição urbana, que reagindo com o cálcio (Ca) presente em rochas carbonáticas, gera uma camada de gipsita chamada “crosta-negra”, uma das alterações mais graves em monumentos pétreos (ORTEGA-CALVO et al. 1995; POZO et al., 2004) e grande fonte de sulfato para cianobactérias (ORTEGA-CALVO et al., 1995).

Os microrganismos pioneiros na colonização biológica são os litófilos, fotoautotróficos, quimiolitotróficos e líquens (TIANO, 2002), sendo que o biofilme fotossintético e sua atividade metabólica proporcionam um meio nutritivo para o estabelecimento de seres heterotróficos (SCHEERER et al., 2009; WARSCHEID, BRAAMS, 2000).

Bactérias quimiorganotróficas utilizam substratos orgânicos como fonte de energia, oxidam cátions metálicos de minerais presentes no substrato e secretam ácidos biocorrosivos como produto metabólico (WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Actinomicetes são bactérias químio-heterotróficas (ou quimiorganotróficas) que se desenvolvem preferencialmente onde existam organismos fixadores de nitrogênio e em áreas subterrâneas e com grande teor de umidade (TIANO, 2002), embora Ortega-Morales et al. (2004) tenham relatado sua presença em áreas de clima quente. Estes seres contribuem para o enriquecimento da matéria orgânica e para deterioração do substrato (TIANO, 2002), sendo o gênero *Geodermatophilus* de comum ocorrência em rochas calcárias (SCHEERER et al., 2009).

Os Fungos também são seres heterotróficos (quimiorganotróficos), que precisam de matéria orgânica para seu desenvolvimento. São subdivididos em de fungos filamentosos (hifomicetos e coleomicetos) e fungos microcoloniais (leveduras negras e levedura meristemática) (SCHEERER et al., 2009). Sua atividade metabólica secreta ácidos que causam deterioração química nos substratos e a penetração das hifas pode causar deterioração física, assim como ocorre com os líquens. (TIANO, 2002; WARSCHEID, BRAAMS, 2000). Alguns fungos podem ocasionar a formação de crostas, induzindo processos de exfoliação ou causar o envernizamento (“roch-varnish”) do substrato, que pode atuar como camada protetiva. O produto de sua atividade metabólica pode ser intensamente colorido, e pontos negros são frequentemente atribuídos ao fungo *Dematiaceae* que contem melanina no interior do micélio (TIANO, 2002).

A alteração do estado físico natural da rocha, juntamente com o acúmulo de partículas atmosféricas e de microrganismos mortos, formam um meio propício para a germinação de musgos ou samambaias (plantas inferiores). Estas plantas necessitam de grande quantidade de umidade para sua reprodução e causam grandes danos ao substrato pela penetração das raízes e liberação de ácidos. Plantas superiores, com raízes e aparelho vegetativo aéreo podem ocasionar danos físicos e químicos ainda maiores pela pressão

exercida pelas raízes e maior liberação de ácidos. (TIANO, 2002), fatores que podem ser agravados pelas condições ambientais e pela negligência humana (MILLER et al., 2012).

### 3.4.2 Colonização microbiológica em rochas calcárias em climas europeus

Diversos autores (FAVERO-LONGO et al., 2009; GUILLITTE, DREESEN, 1995; MACEDO et al., 2009; MILLER et al., 2006, 2008; PAPIDA et al., 2000; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000; WOLLENZIEN et al., 1995) pesquisaram sobre a colonização biológica em rochas calcárias calcíticas, levando em conta a microecologia das rochas para as condições climáticas europeias. Entre os microrganismos testados encontram-se cianobactérias, algas, diatomáceas, musgos, bactérias, fungos e líquens, de variados gêneros.

Guillitte e Dreesen (1995) relatam a predominância de colonização por cianobactérias filamentosas, seguida por algas verdes e diatomáceas. Já Tiano et al. (1995), relatam a melhor adaptação da microalga *Pleurococcus* em relação à cianobactéria *Lyngbya*, bem como Miller et al. (2006) relataram maior capacidade de adaptação para a microalga *Stichococcus bacillaris* do que para a cianobactéria *Gloeocapsa alpina*.

Tomaselli et al. (2000) estabeleceram uma relação entre a frequência de ocorrência de cianobactérias e clorofíceas relatadas por autores diversos (ANAGNOSTIDIS et al., 1983; CANEVA et al., 1992; NUGARI, PIETRINI, 1997; ORTEGA-CALVO et al., 1992, 1993 PANTAZIDOU, THEOULAKIS, 1997) com os resultados de análise própria em monumentos. De acordo com a literatura relatada, é maior a frequência de clorofíceas em rochas calcárias, porém as análises de Tomaselli e colaboradores mostraram resultado contrário, com predominância de cianobactérias.

Macedo et al. (2009) analisaram a biodiversidade de cianobactérias e clorofíceas em monumentos pétreos diversos do mediterrâneo. Detectaram a intensa ocorrência de cianobactérias em mármore e calcários mais do que em outros tipos de substrato, e a ocorrência de clorofíceas preferencialmente em calcários.

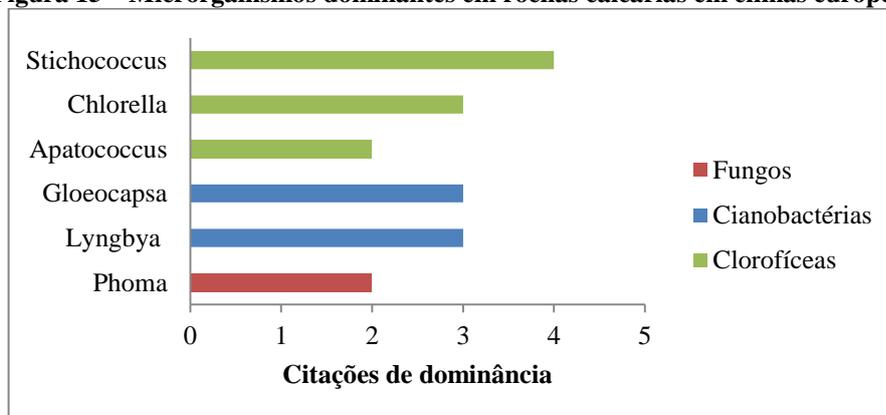
Miller et al. (2008) relataram rápida colonização por organismos fotoautotrópicos (após um mês), sendo a maioria microalgas unicelulares do gênero *Chlorella* e cianobactérias filamentosas do gênero *Leptolyngbya*. Após três meses, foi observada a colonização por fungos e bactérias, sendo a predominância de clorofíceas dos gêneros *Chlorella*, *Stichococcus* e *Trebouxia*, de cianobactérias dos gêneros *Leptolyngbya* e *Pleurocapsa*, bactérias dos

gêneros *Alphaproteobacteria*, *Bacteroidetes* e *Verrucomicrobia* e fungos do gênero *Ascomycota*.

Papida et al. (2000) investigaram populações bacterianas, sendo as enxofre-oxidantes predominantes sobre as halotolerantes. Favero-Longo et al. (2009) investigaram o cultivo do líquen *Bagliettoa baldensis* em rocha calcária *in vitro*, com resultados positivos e Wollenzien et al. (1995) identificaram os fungos *Diplodia*, *Ochroconis*, *Phoma*, *Trichoderma*, *Ulocladium* e *Exophiala* em calcarenitos.

De forma geral, os microrganismos dominantes são clorofíceas e cianobactérias, sendo os gêneros mais citados pelos autores: *Stichococcus*, *Chlorella* e *Apatococcus* para as clorofíceas e *Gloeocapsa* e *Lyngbya* para as cianobactérias (Figura 15). Porém é necessário considerar que embora as análises citadas tenham sido realizadas em rochas calcárias, alguns microrganismos demonstram preferências por certas características dos substratos, como rugosidade e porosidade, e seu desenvolvimento é diretamente relacionado com as condições ambientais, diferindo de intensidade conforme o local geográfico de análise.

**Figura 15 – Microrganismos dominantes em rochas calcárias em climas europeus**



Fonte: Autora

### 3.4.3 Colonização microbiológica em rochas calcárias em clima tropical.

Entre os autores que pesquisaram sobre microrganismos em monumentos pétreos em ambientes de clima tropical, cabe citar Aranyanak (1992), Cepero et al. (1992), Garg et al (1995) (apud KUMAR, KUMAR, 1999), Gaylarde e Gaylarde (2005), Hale (1980, 1983), Martinez et al (1993, apud KUMAR, KUMAR, 1999), Silva (2014), e Wee e Lee (1980), que relataram a microflora presente em rochas calcárias. Gaylarde e Gaylarde (1999, 2000) e Wee e Lee (1980) investigaram a microflora em superfícies argamassadas.

Hale (1980 apud KUMAR, KUMAR, 1999) investigou o controle biológico nas ruínas arqueológicas maias em Guatemala e Honduras (Koppen Aw), identificando as cianobactérias *Oscillatoria sp.* e *Phormidium sp.*, as clorofíceas *Dermococcus sp.* e *Trentepohlia sp.*, e 33 gêneros de líquens. Cianobactérias do gênero *Phormidium sp.* também foram identificadas por Garg et al. (1995 apud KUMAR, KUMAR, 1999) que ainda relataram a presença de líquens do gênero *Lecanora sp.* em calcários na Índia.

Aranyanak (1992 apud KUMAR, KUMAR, 1999), que investigou monumentos na Tailândia (Koppen Aw), e Martinez et al. (1993 apud KUMAR, KUMAR, 1999), que investigaram a biodeterioração de monumentos em Cuba (Koppen Aw), todos identificaram as bactérias *Bacillus sp.* e *Micrococcus sp.* em monumentos de rochas calcárias. As mesmas bactérias foram identificadas por Cepero et al (1992 apud KUMAR, KUMAR, 1999), que revisaram experiências sobre biodeterioração em monumentos em Cuba, e ainda identificaram bactérias do gênero *Staphylococcus sp.* e 8 gêneros de fungos: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Aureobasidium sp.*, *Cephalosporium sp.*, *Fusarium roseum*, *Monilia sp.* e *Penicilium frequentans*.

Hale (1983) investigou o controle biológico nas ruínas arqueológicas de Quirigua, Guatemala. No levantamento de inventário da microflora foram identificadas como dominantes os gêneros *Phyllopsora corallina*, *Chiodecton antillarum*, *Leptotrema santense* e *Dirinaria picta* entre os líquens, o gênero *Oscillatoria sp.* (presente em 100% das amostras) entre cianobactérias, e a ocorrência do gênero de clorofíceas *Trentepohlia*, em menor grau.

Gaylarde e Gaylarde (2005) analisaram a diferença de biomassa devida às diferenças climáticas entre países da América Latina (norte da Argentina, Bolívia, Brasil, Colômbia, Equador, México e Peru) e Europa. Dos locais analisados, o clima tropical é encontrado nas cidades brasileiras de Olinda (PE), Recife (PE), Salvador (BA), Brasília (DF), Bonito (MS), na colombiana Cartagena, e nas mexicanas Cancun, Puerto Morelles e Península Yucatan, sendo caracterizadas (Koppen) com clima tipo “Aw”, e na cidade brasileira de Atlântida (SP) que possui clima tipo “Af”. No entanto, os resultados obtidos foram relatados como totais para a América Latina e os substratos pétreos (rochas calcárias e silicosas) e compósitos (cimento, argamassa, concreto, tijolo) foram agrupados como “substratos minerais” em razão da similaridade na proporção de desenvolvimento dos organismos. Para estes, foi relatada a predominância de cianobactérias (66%) cocóides em colônias, e a presença de fungos em cerca de 17% das amostras, de algas em 12,9% e de actinomicetes em 3,2%. Apesar da

similaridade na proporção do desenvolvimento entre os substratos minerais, actinomicetes foram mais frequentes em rochas, e o desenvolvimento total de microrganismos foi 20% maior para os substratos pétreos do que para os compósitos. Entre os microrganismos mais frequentes, foram relatadas cianobactérias filamentosas da família *Scytonemataceae*, seguidas de *Microchaetaceae* e *Rivularaceae* e algas filamentosas *Trentepohliaceae*.

Silva (2014) relatou a ocorrência de películas esverdeadas, avermelhadas, brancas, azuladas e plantas superiores presentes em superfícies de Lioz em Belém (PA), com desenvolvimento preferencial em áreas com menor índice de insolação, e películas enegrecidas em áreas com insolação direta. Por meio de microscopia óptica detectou a presença de algas, líquens, rotíferas e de crosta negra (inorgânica) por DRX.

Wee e Lee (1980) investigaram a proliferação de algas em edificações de Singapura (Koppen Af) e relataram a predominância do gênero *Trentepohlia odorata*, presente em 66% das 103 amostras coletadas, e de *Anacystis*, presente em 50%. O gênero *Chlorella* foi encontrado em apenas 6% das amostras.

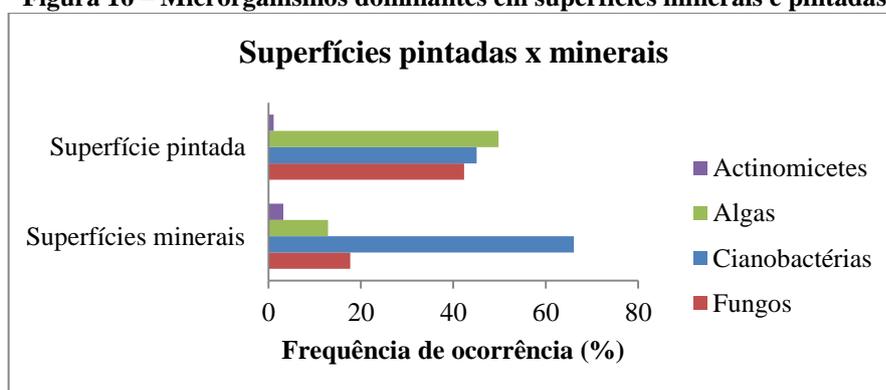
Gaylarde e Gaylarde (1999) investigaram o desenvolvimento de algas e cianobactérias em superfícies pintadas para as condições ambientais brasileiras, englobando os estados do Rio Grande do Sul (RS), Santa Catarina (SC), Mato Grosso do Sul (MS) e São Paulo (SP). De acordo com a classificação climática de Koppen (ALVARES et al., 2014), os estados da região sul RS e SC possuem clima subtropical úmido, enquanto que SP (região sudeste) e MS (região centro-oeste) possuem áreas com climas tropical e subtropical. Dentre as cidades analisadas, somente Corumbá (MS) e Bonito (MS) possuem clima tropical, do tipo “Aw”, seco e úmido (GONÇALVES et al 2006). De um total de 816 microrganismos detectados, 62% foram cianobactérias, com predominância para o gênero *Synechocystis*, presente em 63,4% das 58 amostras coletadas e frequente ocorrência do gênero *Oscillatoria*. Entre as clorofíceas, o gênero *Chlorella* foi predominante, estando presente em 72,4% das amostras. As algas filamentosas com maior frequência de ocorrência foram da família *Ulotrichaceae* (48,3%), porém também foi relatada a presença de *Trentepohliaceae* em 27,6% das amostras. Os microrganismos em células simples ou colônias prevaleceram sobre os filamentosos, compondo cerca de 63% do total de seres identificados.

No ano 2000, Gaylarde e Gaylarde investigaram o desenvolvimento de algas e cianobactérias em superfícies pintadas de edificações em cidades pertencentes à América Latina, identificando um total de 1363 microrganismos diferentes em 88 locais de coleta de

amostra, pertencentes a 24 gêneros de cianobactérias e 46 de algas. Dos microrganismos detectados, os com maior frequência de ocorrência foram algas filamentosas da família *Trentepohliaceae* (27,3%) e *Ulotrichaceae* (44,3%), algas eucarióticas do gênero *Chlorella* (68,2%) e cianobactérias cocóides do gênero *Synechocystis* (64,8%).

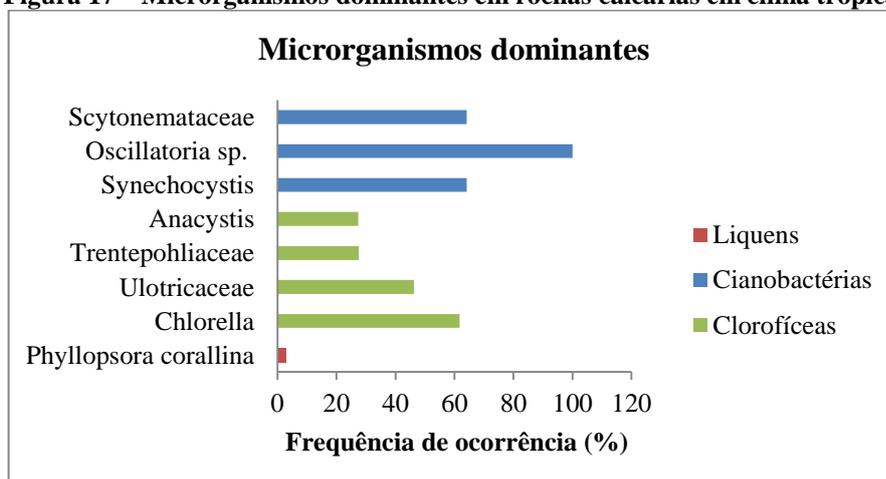
Gaylarde e Gaylarde (2000) relatam que a superfície com tinta retém menos umidade que superfícies pétreas naturais e que, portanto, os microrganismos devem ser mais tolerantes às extremas condições ambientais. Comparando a frequência de ocorrência dos microrganismos exposta pelos autores é possível observar a predominância de cianobactérias sobre algas para os substratos pétreos naturais e de algas sobre cianobactérias para as superfícies com argamassa/pintura (Figura 16).

**Figura 16 – Microrganismos dominantes em superfícies minerais e pintadas**



Entre os microrganismos mais citados como dominantes pelos autores estão os gêneros de cianobactérias *Oscillatoria sp.*, *Synechocystis* e *Scytonemataceae*, os de clorofíceas *Chlorella*, *Ulotricaceae*, *Anacystis* e o frequentemente identificado mas não dominante *Trentepohlia*, e o de líquens *Phyllopsora corallina* (Figura 17).

**Figura 17 – Microrganismos dominantes em rochas calcárias em clima tropical**



### 3.4.4 Identificação e quantificação de biomassa

Entre alguns dos autores que pesquisaram sobre a colonização biológica em rochas calcárias calcíticas para as condições climáticas europeias (FAVERO-LONGO et al., 2009; GUILLITTE, DREESEN, 1995; MACEDO et al., 2009; MILLER et al., 2006, 2008; PAPIDA et al., 2000; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000; WOLLENZIEN et al., 1995), alguns dos que pesquisaram sobre microrganismos em monumentos pétreos em ambientes de clima tropical (GAYLARDE, GAYLARDE, 2005; SILVA, 2014), e outros que pesquisaram sobre bioreceptividade em monumentos pétreos de forma geral ou outros temas relacionados à colonização biológica em substratos pétreos (CECCHI et al., 2010; DE MUYNCK et al., 2009; ESCADEILLAS et al. 2009; LA RUSSA et al., 2012; MILLER et al., 2009, MILLER et al. 2012; PRIETO, SILVA, 2005; TIANO et al., 1995), foram relatadas diferentes técnicas para identificação e quantificação da biomassa presente.

Entre as técnicas utilizadas para identificação de microrganismos, Macedo et al (2009) realizaram extensa revisão de literatura qualificando as cianofíceas e clorofíceas encontradas em diferentes monumentos pétreos nos países europeus da bacia do Mediterrâneo. Miller et al. (2006) se basearam em literatura para seleção de microrganismos para teste de bioreceptividade primária de rochas portuguesas.

A microscopia óptica foi utilizada por Guillitte e Dreesen (1995), que realizaram análises regulares por um período de seis meses para identificação e determinação da sequência de colonização de microrganismos em substratos pétreos diversos. Gaylarde, Gaylarde, (2005), Miller et al. (2008) e Silva (2014) identificaram os microrganismos presentes em substratos pétreos por microscopia óptica. Cecchi et al. (2010) realizaram microscopia óptica em seções transversais polidas e detalharam a identificação de espécies de líquens por microscopia eletrônica de varredura.

Tomaselli et al. (2000) utilizaram extração de DNA e ARDRA para caracterização de microrganismos fotossintéticos coletados de monumentos pétreos. O mesmo método foi utilizado por Favero-longo et al. (2009), Miller et al. (2008) e Tomaselli et al. (2000) para identificação de microrganismos diversos.

Papida et al. (2000) inocularam bactérias divididas em grupos submetidos a diferentes intervenções, para identificação por tipo de habilidade, como oxidantes de enxofre ou halotolerantes. Wollenzien et al. (1995) realizaram a identificação de fungos

microcoloniais por produção de melanina e Cecchi et al. (2010) identificaram líquens por e stereomicroscopia de luz refletida.

Entre as técnicas mais utilizadas estão a microscopia óptica e a extração de DNA. A microscopia óptica é uma técnica simples, que permite a visualização da distribuição espacial e identificação de espécies de microrganismos, mas é em geral utilizada como complementar para uma caracterização mais profunda (MILLER et al., 2008).

Entre as técnicas de quantificação da biomassa presente, De Muynck et al. (2009) mediram o grau de contaminação por análise colorimétrica antes e após ensaio de contaminação acelerada por cultura de algas. A densidade de algas por análise colorimétrica também foi utilizada por Escadeillas et al. (2007) apud Miller et al. (2012).

Extração de clorofila, uma técnica destrutiva que consiste no esmagamento das amostras, adição de dimetilsulfóxido, filtragem, medição das absorvâncias dos extratos antes e após a adição de ácidos e cálculo da concentração de clorofila por equações específicas, foi utilizada por Cecchi et al. (2000), Miller et al. (2010a, 2010b) e Saiz- Jimenez et al. (1995) citados por Miller et al. (2012), Bellinzoni et al. (2003), Miller et al. (2009), Prieto and Silva (2005). Escadeillas et al. (2009) também realizaram extração de pigmentos pheo.

A fluorescência de clorofila *in vivo* é um método não destrutivo para estimação de biofilmes de microrganismos fototróficos por medições com um espectrofluorômetro, onde fluorescência indica alta quantidade de biomassa fotossintética na superfície das amostras. Esta técnica foi utilizada por Miller et al. (2006) antes e após período de inoculação de microrganismos e por Miller et al. (2010a, 2010b apud MILLER et al 2012).

Alguns autores realizaram a quantificação da biomassa presente por análises de inspeção visual. De forma geral, estas são acompanhadas de outras técnicas que oferecem maior precisão de resultados, servindo de parâmetro para execução de ensaios específicos (DE MUYNCK et al., 2009). A quantificação por inspeção visual foi realizada por Shirakawa et al. (2003), Wiktor et al. (2006) e Miller et al. (2010a, 2010b) citados por Miller et al. (2012); e por Miller et al. (2008), que realizaram análise visual da similaridade de aparência entre biofilme de amostras e monumentos, assim como Favero-longo et al. (2009); por Guillitte e Dreesen (1995) quantificaram a área de cobertura de superfície (%) por observação macroscópica e por Miller et al. (2006, 2008) que como complemento à observação visual, realizaram análises de imagem por registro fotográfico.

De Muynck et al. (2009) avaliaram a colonização biológica por algas em concretos, quantificando a área de cobertura de superfície (%) por análise de imagem. As imagens obtidas das amostras foram tratadas no software ImageJ 1.38x (Rasband, 1997–2008), de forma a demarcar o limiar da área de contaminação, gerando uma imagem preta e branca pela qual o percentual de área colonizada pôde ser calculado por função específica do programa. Giannantonio et al. (2009 apud Miller et al., 2012) também quantificaram a biomassa analisada por área de cobertura de superfície (%) por análise de imagem. Escadeillas et al. (2009) realizaram a quantificação por análise de imagem por método “K-means-like”, que considera a contagem de pixels no parâmetro RGB. A quantificação por área de cobertura por análise de imagem também foi realizada por Escadeillas (2007) e Miller et al. (2010a, 2010b) citados por Miller et al. (2012)

Alguns autores analisaram o percentual de cobertura de superfícies por análise de imagens geradas por fluorescência induzida por radiação ultravioleta. Tomaselli et al (2000) investigaram a extensão da colonização biológica em monumentos pétreos através de software para análise de imagem. Os monumentos foram fotografados sob radiação UV, gerando imagens com áreas vermelhas produzidas pela fluorescência da clorofila presente em microrganismos fotossintéticos, a partir das quais foram calculados os percentuais de contaminação. Cecchi et al. (2010) utilizaram fotografia de fluorescência UV para mapeamento das áreas de contaminação microbiológica em monumento pétreo, por delimitação de áreas fluorescentes em imagem ,antes e após procedimento de limpeza. Tiano et al. (1995) analisaram o percentual de cobertura de superfícies pétreas por crescimento de algas medindo as áreas vermelhas produzidas pela fluorescência da clorofila em imagem fotográfica obtida após irradiação por UV (lâmpada de wood 25W, 385nm, filtro UV Schott 400 e filtro para equilíbrio de cor KW50)

La Russa et al. (2012) avaliaram a colonização por fungos em amostras pétreas através de método semiquantitativo macroscópico, considerando quatro níveis de intensidade, os quais 1=sem colonização, 2=início de colonização na superfície, 3=colonização cobre menos da metade da superfície e 4=intensa colonização da superfície. Guillitte e Dreesen (1995) quantificaram microscopicamente os microrganismos que se desenvolveram em superfícies pétreas através de análise de abundância relativa entre as espécies identificadas, para a qual – = ausente, + = presente, ++ = abundante e +++ = muito abundante. A técnica de abundância relativa também foi utilizada por Shirakawa et al. (2003 apud Miller et al, 2012).

Urzi e De Leo (2007) utilizaram microscopia de luz e epifluorescência de tiras de fita adesiva para quantificação de biomassa. Wiktor et al. (2009, 2011 apud Miller et al., 2012) realizaram análises por estereomicroscopia de amostras antes e após coloração com ácido periódico-Schiff, assim como Favero-longo et al. (2009).

Entre outras técnicas, Papida et al. (2000) visualizaram o biofilme por coloração e avaliação por medição colorimétrica de carboidratos totais e Gaylarde, Gaylarde (2005) calcularam a prevalência de biomassa principal, definida como o grupo mais prevalente de organismos visíveis no biofilme sobre os inteiros 0:6 cm<sup>2</sup>, entre os totais registrados para cada tipo de biofilme prevalente.

Entre as técnicas relatadas, as mais utilizadas são análises por inspeção visual, que geralmente são utilizadas como complemento a outras análises, análise de imagem, determinando o percentual de área de cobertura de superfície, e extração de clorofila. Esta última consiste de uma técnica destrutiva e, apesar da frequência de utilização, é aplicável somente em casos que permitam descarte das amostras.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

O trabalho experimental teve como objetivo avaliar a eficiência de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  como revestimento autolimpante em superfícies de Lioz sob as condições ambientais da região amazônica. Para tanto, foi observado o efeito autolimpante deste material tanto sob as condições controladas de laboratório quanto sob as condições climáticas naturais da cidade de Belém. Foram avaliados os comportamentos do substrato pétreo sem o revestimento e com a aplicação do mesmo puro e diluído em água.

A pesquisa foi dividida em seis etapas, conforme fluxograma mostrado na Figura 18. Na primeira etapa foi realizada a caracterização física, química e mineralógica do material de substrato, o calcário Lioz, e do revestimento autolimpante à base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , ambos isoladamente, por meios de análise petrográfica, índices físicos e difração de raios-X (DRX). Em seguida, foi efetuada a caracterização microestrutural após a aplicação do revestimento, puro e diluído, sobre as amostras de Lioz, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva acoplada (EDS).

Na segunda etapa foi investigada a possibilidade de reversão da aplicação do revestimento autolimpante, conforme os preceitos da teoria da conservação e da restauração, através de limpeza de amostra tratada e análise de MEV/EDS.

Na terceira etapa foi analisado o efeito da aplicação do revestimento autolimpante sobre as propriedades estéticas das superfícies de Lioz, avaliando as características por medições de cor e brilho.

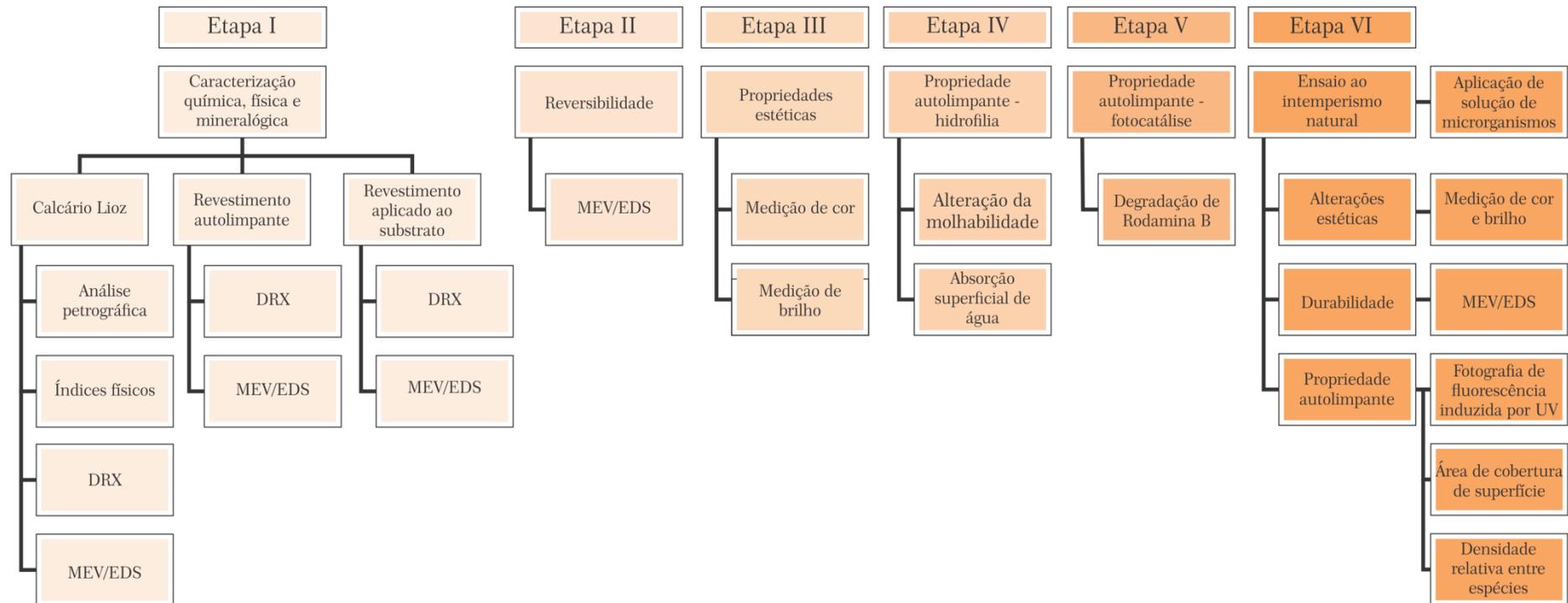
Na quarta e quinta etapas foram avaliadas as propriedades autolimpantes (hidrofilia e fotocatalise) do revestimento quando aplicado na superfície do Lioz sob condições controladas de laboratório, mediante ensaios de classificação da hidrofobicidade, absorção superficial de água e degradação de Rodamina B.

Na sexta e última etapa foram analisadas **a manutenção do aspecto estético** das películas de tratamento em longo prazo através de acompanhamento por medições mensais de cor e brilho; **a durabilidade da película**, avaliada através de MEV/EDS em fragmentos retirados de amostras expostas ao intemperismo; **a eficiência fotocatalítica** do revestimento autolimpante sobre o calcário Lioz durante e ao final da exposição de amostras ao ambiente natural ao longo de 09 meses. Neste caso, foram investigadas a intensidade e a qualidade de

colonização biológica, relacionando seu crescimento a parâmetros meteorológicos. A investigação foi realizada por meio de fotografia de luz visível e de fluorescência induzida por radiação UV, determinação das áreas de cobertura de superfície, análise microscópica e determinação da densidade relativa dos microrganismos presentes;

A variável de controle escolhida foi o tipo de tratamento da superfície, sem aplicação do revestimento de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e com o mesmo na condição pura e diluída sobre o Lioz. As variáveis de respostas foram cor e brilho, hidrofília e efeito fotocatalítico. Os dados resultantes do experimento foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) com nível de significância de 95%. O objetivo foi avaliar se a variável de controle exerce influência estatisticamente significativa sobre as variáveis de respostas.

**Figura 18 – Fluxograma de análises**



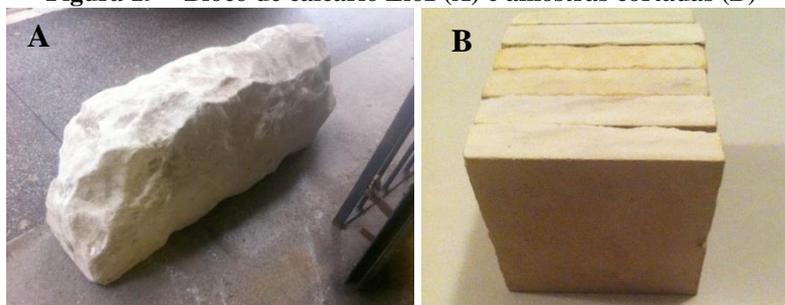
Fonte: elaborado pela autora

## 4.2 MATERIAIS

### 4.2.1 Calcário Lioz

As amostras de calcário Lioz empregadas neste experimento foram confeccionadas a partir de uma única peça de meio fio armazenada e cedida pelo Fórum Landi. Estes blocos de pedra com dimensões aproximadas de 200 x 300 x 800 mm são provenientes de meados do século XVIII (MIRANDA, 2006). Os blocos foram retirados das ruas e armazenados no Fórum para posterior recomposição do calçamento do centro histórico de Belém (Figura 19A). A partir desta peça cedida foram cortados 150 corpos-de-prova prismáticos (CP) de dimensões 100 x 100 x 20 mm (Figura 19B), que foram utilizados em todos os ensaios previstos neste trabalho experimental, conforme será descrito posteriormente.

**Figura 19 – Bloco de calcário Lioz (A) e amostras cortadas (B)**



Fonte: Autora

### 4.2.2 Revestimento autolimpante

O revestimento autolimpante empregado nesta pesquisa é um produto comercial desenvolvido pelo Centro de Pesquisas da empresa italiana Colorobbia (Centro Recherche Colorobbia – Ce.Ri.Col). O produto da série PARNASOS consiste em uma suspensão, com pH neutro, de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (diâmetro médio de 18nm), com predominância do mineral anatásio, sintetizadas em água pelo método poliol, resultando em 6% de titânio em massa. O produto foi importado especificamente para os fins desta pesquisa, não sendo ainda comercializado no Brasil pela filial brasileira da empresa. Este mesmo revestimento líquido foi previamente testado em substrato calcário de porosidade acentuada por Goffredo (2013), para o qual obteve resultados laboratoriais satisfatórios para o clima subtropical úmido (Koppen Cfa).

## 4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras cortadas, de dimensões 100 x 100 x 20 mm, foram lavadas com água e sabão neutro, utilizando uma escova de cerdas de nylon. Em seguida foram secas em estufa a

105° C até atingir constância de massa e então pesadas. Somente após estes procedimentos o revestimento líquido de TiO<sub>2</sub> foi aplicado sobre a superfície dos corpos-de-prova de Lioz mediante a utilização de pincel de cerdas sintéticas, em camada única, à temperatura ambiente, consistindo em dois tratamentos diferentes: o primeiro utilizando o produto puro, denominado TP (tratamento puro), e outro com o produto diluído na proporção 1:6 (revestimento: água destilada), denominado TD (tratamento diluído), com o objetivo de comparar a eficiência em função da quantidade de TiO<sub>2</sub> depositada e a possibilidade de economia na aplicação do produto. Em todas as etapas da pesquisa os resultados de ambos os tratamentos foram comparados com a superfície de referência, sem tratamento, denominada ST.

As amostras, após a aplicação, foram secas em uma estufa por 1h a 70°C de modo a acelerar o processo de secagem e, posteriormente, pesadas para determinação da quantidade de TiO<sub>2</sub> depositada. Para cada ensaio foram empregados 03 CPs para cada condição de tratamento.

#### 4.4 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO AUTOLIMPANTE.

##### 4.4.1 Análise Petrográfica

A caracterização petrográfica macroscópica do Lioz foi realizada em amostras com dimensões 100 x 100 x 20 mm, através de inspeção visual e análise e registro de imagem em estereomicroscópio LEICA. Considerando o aspecto heterogêneo das amostras, a capacidade de absorção de diferentes áreas foi atestada mediante umedecimento com água destilada por intermédio de um pincel, com registro de imagens em intervalos nos quais a mudança no aspecto visual foi significativa.

A caracterização petrográfica microscópica foi realizada em seções delgadas de 30µm de espessura, confeccionadas a partir dos CPs de 100 x 100 x 20 mm, de acordo com as prescrições da norma ABNT NBR 15845-1 (2015). As lâminas delgadas foram analisadas no Laboratório de Petrografia do Grupo de Análise de Bacias Sedimentares da Amazônia (GSED) do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, com orientação do Prof. Dr. Joelson Lima Soares, através do microscópio LEICA DM 2700 P, no qual também foram realizadas as microfotografias petrográficas através da câmera LEICA MC 170 HD. As lâminas petrográficas de Lioz foram avaliadas quantitativamente a partir da contagem de trezentos pontos, seguindo a metodologia de Galehouse (1971).

#### 4.4.2 Índices físicos

As propriedades físicas avaliadas foram densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Os procedimentos executivos dos ensaios seguiram as prescrições da norma ABNT NBR 15845-2 (2015).

#### 4.4.3 Difratometria de Raios-x

A caracterização mineralógica do substrato e do revestimento autolimpante foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral do IG (UFPA), através da difração de raios-X. O equipamento empregado foi o difratômetro de raios-X com controle automático, da marca PHILIPS, modelo PW3710, acoplado a um microcomputador, com goniômetro da marca PHILIPS, modelo PW3020, com fenda automática e monocromador de grafita e tubo de raios-X com anodo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$ ). O intervalo de varredura contínuo foi de 5 a 65° em  $2\theta$ , voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas gerados foram interpretados com auxílio do software X'PERT High Score da PHILIPS.

Para a análise de DRX do Lioz e do revestimento autolimpante, isoladamente, foi adotado o método do pó. No caso do Lioz, a rocha foi fragmentada e pulverizada em gral de ágata. Para o revestimento autolimpante, o pó de  $TiO_2$  foi obtido da suspensão após evaporação da água a 60°C e pulverização em gral de ágata. A DRX do revestimento aplicado sobre o Lioz foi realizada em amostras lamelares de pequena espessura (3 mm) e de formato regular, obtidas da superfície dos CPs de Lioz, às quais foram aplicados os tratamentos puro e diluído com secagem à temperatura ambiente, sendo comparadas à amostra de referência, ST.

#### 4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A micromorfologia das superfícies de Lioz, com e sem aplicação do revestimento de  $TiO_2$ , foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva acoplada. A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do IG (UFPA). O equipamento empregado foi o microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1430VP.

As amostras analisadas foram as mesmas empregadas na DRX, lamelares de formato regular e espessura de 3 mm, fixadas em lâminas de vidro através de fitas adesivas de carbono de dupla face. Para a metalização das amostras foi utilizado o metalizador EMITECH K550X, realizada a partir da interação entre um alvo de Au puro e íons de Ar (gás Argônio), a uma

pressão de  $2 \times 10^{-1}$  mbar e corrente de 25mA, durante 2 minutos e 30 segundos, resultando na deposição de uma película com espessura média de  $\pm 15$ nm sobre as amostras. Para este tipo de amostra, as imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários, utilizando-se aceleração de voltagem de 20kV, registradas de modo digital de alta resolução e análise química por espectrômetro de energia dispersiva.

#### 4.5 ETAPA II: AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE

De acordo com as recomendações do "International Council of Monuments and Sites" (ICOMOS) para a conservação e restauração de patrimônio histórico, as intervenções em obras de interesse a preservação devem ser passíveis de serem revertidas sem danos ao material original (DUBLIN, 2011; ICOMOS, 2003, 2004). Deste modo, para avaliar a reversibilidade da aplicação do tratamento, uma amostra prismática, de formato regular e espessura de 3mm, com revestimento aplicado (TP), foi lavada com água, sabão neutro e escova de cerdas sintéticas. Após processo de secagem à temperatura ambiente, foram repetidas as análises de MEV/EDS com vistas à averiguação da possibilidade de remoção do revestimento de  $\text{TiO}_2$  da superfície do substrato de Lioz por meio de ações mecânicas leves.

#### 4.6 ETAPA III: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTÉTICAS

Com base na diretriz que as intervenções executadas não devam alterar as características estéticas originais do substrato, principalmente no campo do patrimônio histórico, e associado ao fato que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tendem a ser transparentes, foram realizadas medições de cor e brilho para averiguar possíveis alterações nas propriedades estéticas originais do Lioz após a aplicação do revestimento. Estas medições foram realizadas em condições de laboratório e em campo.

No laboratório, as medições de cor e brilho foram realizadas 24 horas após a aplicação do revestimento autolimpante sobre as amostras de Lioz. No campo, as alterações cromáticas e de brilho foram monitoradas mensalmente pelo período de 09 meses, abrangendo a estação chuvosa e de estiagem. Estas amostras foram dispostas em um painel de exposição na Estação de Corrosividade do Laboratório de Corrosão da Eletronorte, conforme será descrito de forma mais detalhada em 4.9.1.

#### 4.6.1 Medição de cor

Para cada condição de tratamento (ST, TP, TD) foram empregados 03 CPs de dimensões 100 x 100 x 20 mm, totalizando 09 CPs. As medidas de cor foram realizadas em 04 pontos distintos sobre a superfície de cada CP. Estas medidas foram realizadas em triplicata, sendo considerada a média dos resultados. O valor médio da variação cromática ( $\Delta E^*$ ) por CP foi obtido considerando a média das quatro medições. De modo a assegurar que as medições fossem realizadas sempre no mesmo local antes e após a aplicação dos tratamentos, foi confeccionado um gabarito com quadrantes horizontais e verticais, com áreas de medição delimitadas de dimensões 2 x 2 cm (Figura 20).

Figura 20 – Medição colorimétrica com gabarito



Fonte: Autora

As variações cromáticas decorrentes da aplicação do tratamento foram medidas através de um colorímetro da marca Konica Minolta, modelo CR-400, no espaço de cor CIELAB, com iluminação padrão D65, observador colorimétrico padrão de 2°, diâmetro da área de medição de 8 mm. As diferenças de cor entre dois pontos foram calculadas através da equação 05:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (05)$$

Sendo:

$\Delta E^*$  = Diferença total da cor, em unidade Judd;

$\Delta L^*$  = variação da luminosidade;

$\Delta a^*$  = variação cromática no eixo verde/vermelho;

$\Delta b^*$  = variação cromática no eixo amarelo/azul.

Segundo Coelho (2000), a luminosidade da amostra tende a variar de acordo com o grau de umidade do ambiente, sendo menor quanto maior for a umidade; com a frequência de precipitações e também com o aumento dos processos de evaporação devido às altas

temperaturas. Em razão disto, para as medições mensais no campo, é relevante considerar as intensas variações climatológicas amazônicas, com elevadas temperatura e umidade e altos índices pluviométricos. Portanto, as medições das coordenadas  $L^*a^*b^*$  foram realizadas somente após as amostras terem sido removidas da estação e dispostas por 24 horas em sala climatizada para estabilização da umidade.

#### 4.6.2 Medição de brilho

A reflexão especular foi determinada através de um medidor de brilho marca HOMIS, modelo HP300 (geometria padrão  $60^\circ$ ). As medições de brilho foram realizadas nos mesmos 09 CPs prismáticos de dimensões  $100 \times 100 \times 20$  para as 03 condições de tratamento (ST, TP, TD) empregados para averiguação cromática. A diferença foi no número de medições, 06 para cada corpo-de-prova, realizadas em triplicata para cada ponto, sendo considerada a média dos resultados. O valor médio da variação de brilho (GU) por CP foi obtido considerando a média das seis medições. Para assegurar que as medições fossem realizadas no mesmo local antes e após a aplicação dos tratamentos, foi confeccionado um gabarito, disposto sob o CP analisado, com marcação fixa dos pontos de referência, sendo 03 pontos no eixo vertical e 03 pontos no eixo horizontal (Figura 21).

**Figura 21 – Medição de brilho com gabarito**



Fonte: Autora

#### 4.7 ETAPA IV: AVALIAÇÃO DO EFEITO HIDROFÍLICO

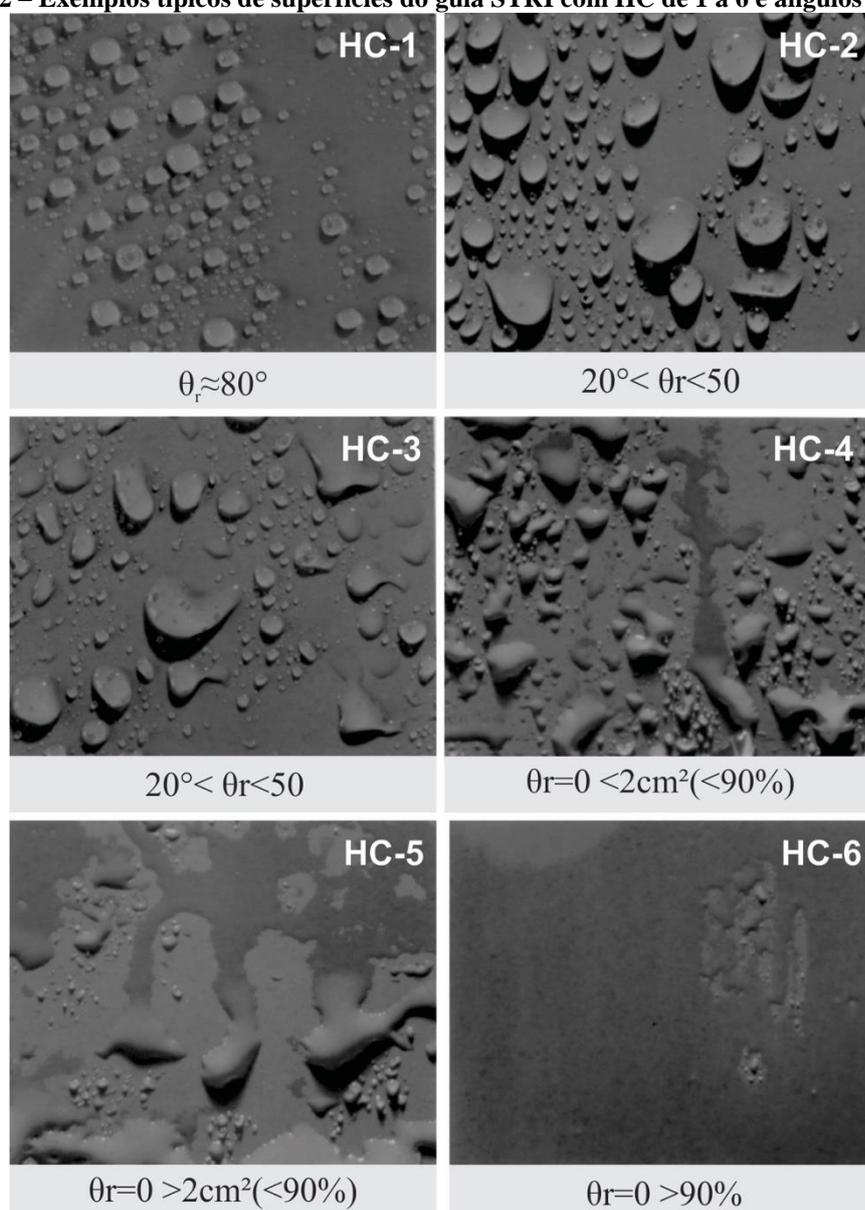
O efeito hidrofílico proporcionado pela ativação do revestimento autolimpante de  $TiO_2$  pode ocasionar aumento na capacidade de absorção do substrato. Diante deste comportamento, é necessário verificar possíveis alterações nesta propriedade uma vez que a

água é um dos responsáveis pelo transporte e ingresso de agentes agressivos, induzindo diversos processos de deterioração nos materiais pétreos.

#### 4.7.1 Alteração da molhabilidade: Classificação da Hidrofobicidade

O efeito hidrofílico fotoativado foi analisado através da adaptação do método de classificação da hidrofobicidade STRI (STRI, 1992), empregado originalmente em isoladores elétricos. Este método consiste na comparação visual do aspecto da superfície do corpo de prova após ciclo de aspersão de água e classificação dentre uma das sete classes de hidrofobicidade (HC), para as quais HC 1 corresponde à completa hidrofobicidade e HC 7 à completa hidrofília (Figura 22)

Figura 22 – Exemplos típicos de superfícies do guia STRI com HC de 1 a 6 e ângulos de contato



Fonte: adaptado de STRI (1992)

Neste ensaio foram empregados 03 corpos-de-prova de dimensões 100 x 100 x 20 mm para cada condição de tratamento (ST, TP, TD). O procedimento do ensaio consistiu em expor os CPs à radiação UV-A (comprimento de onda: 325-390 nm, irradiância: 20W/m<sup>2</sup>) por 60 minutos. Os CPs foram dispostos em um cavalete de modo que suas superfícies formassem um ângulo de 30° em relação ao plano horizontal (Figura 23). Ao final da exposição, foi aspergida água desmineralizada por intermédio de um aspersor a uma distância de aproximadamente 30 cm dos corpos-de-prova, na frequência de um jato por segundo durante 30 segundos, de modo a formar uma névoa. A classificação da HC foi realizada por análise de imagem obtida 10 segundos após o fim da aspersão. O equipamento empregado para obtenção de imagens foi uma câmera fotográfica da marca Sony, modelo W130, 8.1MegaPixels, lente Carl Zeiss Vario-Tessar (3,5-4,4/6,3-63). As imagens obtidas foram tratadas através do software AutoCAD, no qual foram demarcados os contornos da película de água formada e calculados os percentuais de área de cobertura da superfície.

**Figura 23 – CPs dispostos no cavalete a um ângulo de 30°**



Fonte: Autora

#### **4.7.2 Absorção superficial de água**

O procedimento descrito a seguir foi baseado no ensaio experimental realizado Goffredo (2013), Quagliarini et al. (2012, 2013) e Munafò et al. (2014) e teve por objetivo avaliar a influência do efeito hidrofílico do revestimento autolimpante ativado pela radiação UV na absorção do material pétreo. Foram empregados 03 CPs prismáticos de dimensões 100 x 30 x 20 mm para cada condição de tratamento (ST, TP, TD). Estes CPs são oriundos do corte em três partes iguais do corpo-de-prova original de 100 x 100 x 20 mm, empregado nos demais ensaios. As laterais destes CPs foram seladas com massa plástica de modo que a absorção ocorresse somente em uma das superfícies, no caso a de 100 x 30 mm.

Os corpos de prova foram secos em estufa a 105° C até constância de massa e em seguida foram dispostos em um cavalete, de modo que a superfície de absorção formasse um ângulo de 10° em relação ao plano vertical (Figura 24). O procedimento do ensaio consistiu em aspergir água desmineralizada por intermédio de um aspersor, distante aproximadamente 30cm do cavalete, nas superfícies dos CPs em intervalos de 2 minutos durante 60 minutos, de modo que o volume total de líquido aspergido fosse cerca de 50 ml. O ensaio foi realizado com e sem exposição à radiação UV (comprimento de onda: 325-390nm, irradiância: 20W/m<sup>2</sup>).

**Figura 24 – CPs dispostos no cavalete a um ângulo de 10°**



Fonte: Autora

A quantidade de água absorvida pelas superfícies ( $m_{ti}$ , em Kg) em relação ao tempo ( $t_i$ , em- segundos) foi medida por pesagem das amostras após cada aspersão (intervalo de 2 minutos), retirando-as do suporte e limpando a água em excesso aderida à superfície com um pano úmido. A absorção de água pela superfície em relação ao tempo (Equação 06) é denotada como massa por unidade de área,  $Q_{ti}$  (Kg/m<sup>2</sup>):

$$Q_{ti} = \frac{m_{ti} - m_0}{A} \quad (06)$$

Onde:

$m_{ti}$  = quantidade de água absorvida pela superfície em relação ao tempo ( $t_i$ )

$m_0$  = massa seca do espécime no início do teste

$A$  = área em contato com a água (m<sup>2</sup>)

#### 4.8 ETAPA V: AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE

A remoção de agentes contaminantes através da ativação do revestimento de TiO<sub>2</sub> pela radiação UV foi avaliada mediante o ensaio de degradação do corante Rodamina B de acordo com as prescrições da norma UNI 11259 (2008) para ligantes hidráulicos.

Foram empregados 03 CPs prismáticos de dimensões 100 x 30 x 20 mm para cada condição de tratamento (ST, TP, TD). O procedimento consistiu primeiramente na preparação de uma solução de 1 litro de água com  $0,05 \pm 0,005$  g de Rodamina B ( $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , peso molecular: 479,01 g/mol). Cerca de 0,5 ml desta solução foi aplicada por intermédio de uma pipeta em uma superfície de  $22 \pm 2$  cm<sup>2</sup> de cada CP.

As amostras passaram por um processo de secagem por 24h após a aplicação da solução, em ambiente escuro à temperatura ambiente. Após este período, foram realizadas medições colorimétricas em 06 diferentes pontos por amostra, com auxílio do gabarito citado em 4.6.1, com o objetivo de determinar as mudanças de cor no substrato pela aplicação do corante. Em seguida as amostras foram expostas à radiação UV (comprimento de onda: 325-390nm, irradiância:  $3,75 \pm 0,25$  W/m<sup>2</sup>) por 26 horas. O equipamento empregado para monitorar a degradação da mancha foi o colorímetro marca Delta Color, modelo Colorium2, CIE iluminação padrão: D65, CIE observador colorimétrico padrão 2° e diâmetro da área de medição de 13 mm. As medições foram realizadas após 1h, 4h e 26h de exposição, considerando somente a coordenada cromática  $a^*$ , em razão da cor vermelha do corante. A eficiência da fotocatalise é expressa em  $R_t$  (Equação 07):

$$R_t^* = \frac{a^*(0) - a^*(t)}{a^*(0)} \times 100 \quad (07)$$

Sendo  $a^*(0)$  e  $a^*(t)$  os valores medidos antes da exposição à radiação UV, logo após o processo de secagem, e depois de “t” horas de irradiação ultravioleta, respectivamente. O valor médio de por CP foi obtido considerando a média das seis medições da coordenada do vermelho para cada amostra. De acordo com a norma citada, um material é considerado fotocatalítico se  $R_{(4)}^* > 20\%$  e  $R_{(26)}^* > 50\%$ .

#### 4.9 ETAPA VI: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA SOB INTEMPERISMO NATURAL

Por tratar-se de um produto comercial fabricado na Europa, para esta investigação experimental o desempenho autolimpante do revestimento de TiO<sub>2</sub> sobre o Lioz foi avaliado para as condições climáticas da região amazônica. O ensaio consistiu em submeter CPs com e sem revestimento autolimpante (ST, TD, TP), contaminados com uma suspensão de microrganismos, às condições do intemperismo natural da cidade de Belém.

Foi realizado o monitoramento mensal pelo período de 09 meses, abrangendo as estações de chuva e seca, com vistas a verificar a velocidade de proliferação de microrganismos nas amostras não tratadas e a eficiência da degradação destes por ação do revestimento de  $\text{TiO}_2$  nas amostras que receberam tratamento. Para tanto, foram empregados 27 corpos-de-prova prismáticos contaminados, de dimensões 100x100x20 mm, sendo 09 para cada tipo de tratamento (ST, TP, TD). Além destes, foram incluídos mais 09 CPs não contaminados (03 para cada condição de tratamento), utilizados anteriormente nos ensaios de cor e brilho, com vistas a análises de alteração cromática e de brilho em longo prazo. Para a ANOVA das amostras monitoradas mensalmente, foram consideradas como **variáveis de resposta** a **área de cobertura de superfície** dos CPs contaminados com solução de microrganismos e as **variações cromáticas e de brilho** para CPs não contaminados.

Além dos 27 corpos-de-prova, outros dois grupos de 09 CPs (03 para cada condição de tratamento) foram expostos simultaneamente com as amostras de monitoramento mensal, conforme relatado no item 4.9.1. O primeiro grupo foi utilizado para avaliação da durabilidade da película de  $\text{TiO}_2$  ao final de 09 meses de exposição ao intemperismo natural e o segundo para coleta e análise da película contaminante formada neste espaço de tempo.

As laterais de corte de todas as amostras foram seladas com massa plástica para evitar proliferação de microrganismos e infiltração em área sem aplicação do revestimento.

As informações a respeito das condições meteorológicas, disponibilizadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), foram empregadas para correlação da influência de fatores ambientais na intensidade e velocidade de formação do biofilme.

#### **4.9.1 Locação das amostras para exposição ao intemperismo natural**

Os corpos-de-prova foram dispostos em um painel de exposição em aço pintado, na Estação de Corrosividade do Laboratório de Corrosão da Eletronorte, confeccionado de acordo com as prescrições da norma ABNT NBR 6209 (2007). A superfície do painel possui uma inclinação de modo que os corpos-de-prova formem um ângulo de  $30^\circ$  em relação ao plano horizontal, distantes a uma altura mínima de 1 metro do piso, com sua face voltada para a direção do norte geográfico, com vistas a receber diferentes intensidades de insolação (Figura 25A). Para simular uma situação de meia sombra provocada pela arborização, foi locado um sombrite 50% a 1m da superfície do painel de exposição (Figura 25B).

**Figura 25 – Disposição das amostras no painel (A) e locação do sombrite (B)**



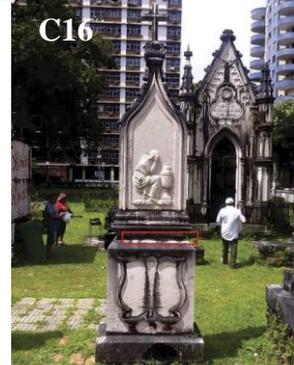
Fonte: Autora

#### 4.9.2 Preparação e aplicação da suspensão de microrganismos

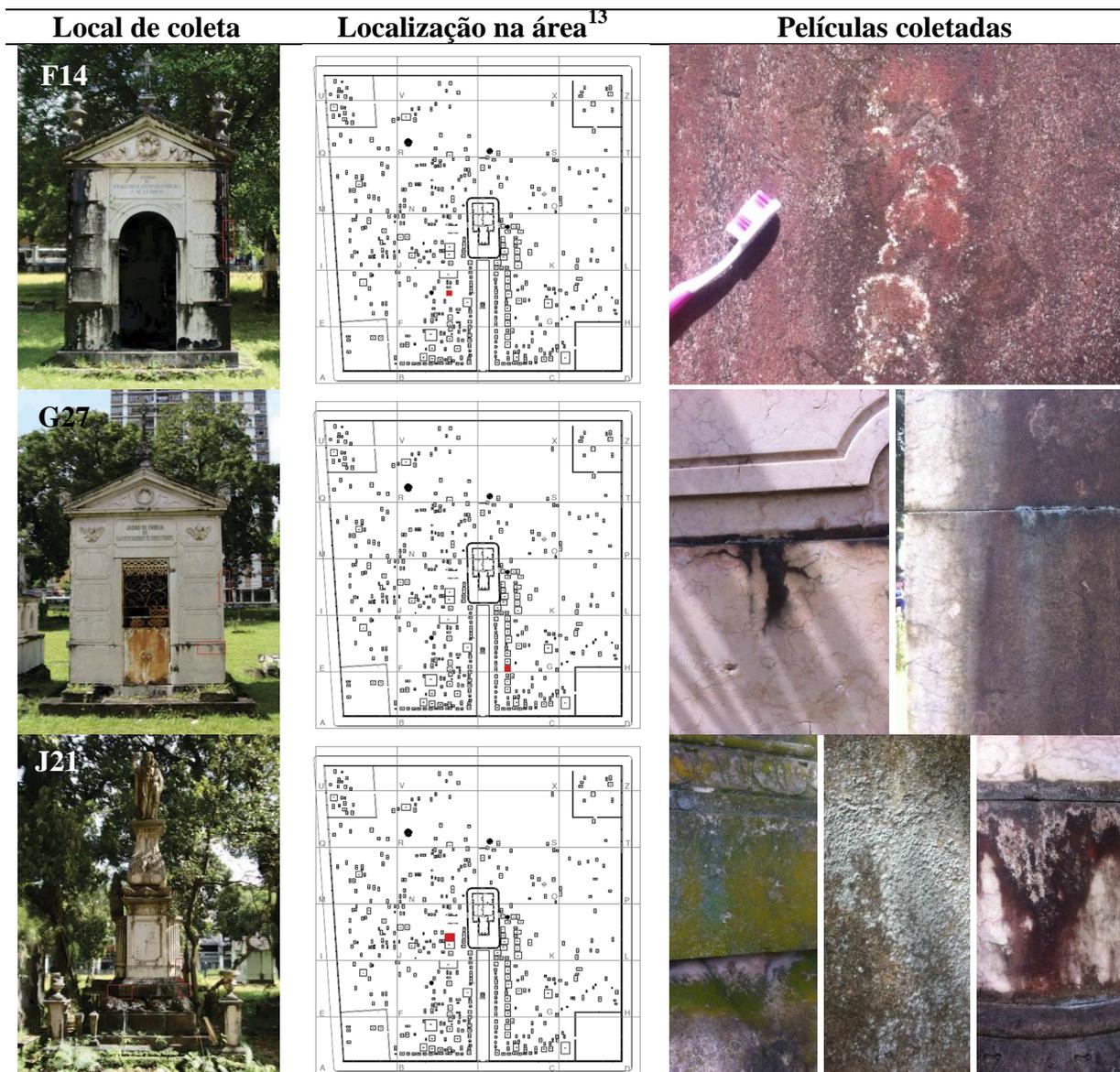
A coleta de microrganismos para produção da suspensão contaminante foi realizada em túmulos pertencentes ao Cemitério Nossa Senhora da Soledade (Belém-PA). Trata-se de um cemitério histórico, construído com riquezas provenientes do ciclo da borracha, e tombado em 1964. A escolha deste local recaiu por conta da grande quantidade de monumentos construídos em calcário Lioz em um mesmo espaço, com condições diversas de exposição ao intemperismo natural. De acordo com Silva (2014), dos 230 monumentos póstumos, 123 foram confeccionados em calcário Lioz, cerca de 50% da totalidade.

A suspensão foi produzida a partir da coleta de amostras de microrganismos que se desenvolvem naturalmente nas superfícies de Lioz dos túmulos existentes, em faces que recebem diferentes quantidades de insolação. Foram selecionados os túmulos C16, F14, G27 e J21, assim registrados pela empresa R2 Arquitetura em conjunto com o Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN), com o objetivo de coletar a maior variedade possível de microrganismos (Tabela 8).

**Tabela 8 – Monumentos selecionados com demarcação de área de coleta, localização dos monumentos no cemitério e películas coletadas**

Local de coleta	Localização na área <sup>13</sup>	Películas coletadas
		

<sup>13</sup> Mapa adaptado do original produzido no levantamento executado pela empresa R2 Arquitetura.



O procedimento de coleta e preparação da suspensão com os microrganismos consistiu primeiramente na umidificação da área de coleta com água destilada (Figura 26A). Em seguida, com auxílio de escovas de cerdas sintéticas, os microrganismos foram coletados e dispersos em água destilada em um único recipiente (Figura 26B-D). No mesmo dia, a suspensão de água destilada e microrganismos foi peneirada (Figura 26E) e aplicada nos CPs com e sem revestimento de  $\text{TiO}_2$  em três etapas, em intervalos de 48 horas, mediante a utilização de aspersor, até um total de aproximadamente 1 litro (Figura 26F).

**Figura 26 – Umidificação da área de coleta (A); coleta de amostras (B) e dispersão (C/D); peneiramento (E) e aplicação com aspersor (F)**



Fonte: Autora

Nesta primeira etapa, foram aplicadas duas demãos da suspensão à temperatura ambiente, com intervalo de aplicação entre elas de aproximadamente 5 minutos. Em seguida, as amostras dispostas no painel metálico foram cobertas com filme plástico transparente de modo a permitir que os microrganismos pudessem se fixar e receber iluminação sem serem removidos rapidamente por precipitações diárias (Figura 27). Nas etapas posteriores (2ª e 3ª) foi aplicada apenas uma demão da suspensão com o aspersor, cobrindo as amostras logo após a secagem à temperatura ambiente. A cobertura plástica transparente foi retirada dois dias após a última aplicação, permitindo a ação do intemperismo natural sobre as amostras.

**Figura 27 – Amostras protegidas com cobertura plástica transparente**



Fonte: Autora

### **4.9.3 Caracterização da suspensão de microrganismos**

A identificação dos microrganismos presentes na suspensão contaminante foi realizada no Laboratório de Botânica do Instituto de Ciências Biológicas da UFPA, sob orientação do prof. Dr. Rosildo Paiva.

Para a caracterização dos microrganismos presentes na suspensão de contaminação, foi realizada a coleta em recipientes individuais por tipo de biofilme, considerando películas esverdeadas (PVD), avermelhadas (PVM) e acinzentadas pulverulentas (PC), nos mesmos locais de coleta para a produção da suspensão. Foram preparadas lâminas para observação e registro de imagens em microscópio óptico (Nikon Eclipse 80i), a partir das quais se efetuou a identificação dos seres por comparação com atlas de microrganismos e a abundância relativa entre as espécies por tipo de película.

### **4.9.4 Monitoramento mensal**

#### *4.9.4.1 Formação de biofilme*

O monitoramento do desenvolvimento de biofilme nos 27 CPs contaminados foi realizado pelo período de 09 meses, abrangendo os períodos com maior e menor intensidade de insolação/precipitação, mediante análise de imagem por registro fotográfico (Sony W130, 8.1MP, lente Carl Zeiss Vario-Tessar 3,5-4,4/6,3-63 e Canon EOS Rebel T5, lente Canon EF-S 18-55mm f/3.5-5.6 IS II). A partir das imagens obtidas foi realizada a quantificação de biomassa (item 4.9.6) e comparação com dados mensais de insolação, precipitação, temperatura e umidade relativa fornecidos pelo INMET.

#### *4.9.4.2 Alterações estéticas*

As 09 amostras (03 para cada ST, TP, TD) referentes aos ensaios de cor e brilho realizados em laboratório foram locadas simultaneamente no painel de exposição com as amostras que receberam contaminação.

As análises de cor e brilho foram realizadas mensalmente, conforme descrito em 4.6. As amostras foram removidas do painel para realização das medidas após 24 horas em sala climatizada, retornando ao painel no final das medições. Este procedimento foi realizado durante 09 meses, com vistas a investigar a possibilidade de alterações estéticas no revestimento de TiO<sub>2</sub> ocasionadas pela exposição prolongada à intensa radiação UV e demais condições ambientais características do clima tropical (equatorial chuvoso).

#### 4.9.5 Durabilidade do revestimento

Para investigar a durabilidade do revestimento aplicado, após 09 meses de exposição ao intemperismo natural, foram retirados fragmentos de amostras ST, TP e TD para análise por MEV/EDS, conforme descrito em 4.4.4.

#### 4.9.6 Quantificação de biomassa

Para quantificação da biomassa foi levado em consideração o aspecto estético das amostras, analisado por observação macroscópica. A quantificação percentual de zonas de contaminação foi realizada através de análise de imagem e posterior cálculo de área de cobertura de superfície (%). As áreas ou zonas contaminadas, nas quais são incluídas substâncias tanto inorgânicas quanto orgânicas, foram analisadas microscopicamente. Após a identificação dos contaminantes realizou-se a determinação da densidade relativa entre espécies de microrganismos presentes, conforme descrito a seguir:

##### 4.9.6.1 Área de cobertura de superfície (%)

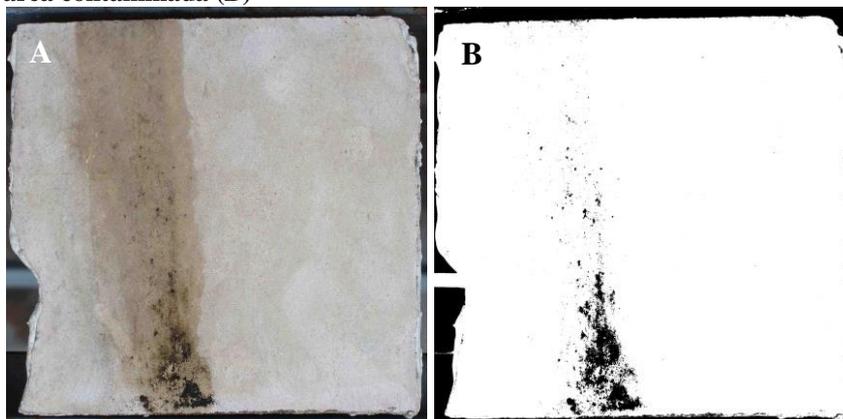
Os 27 CPs contaminados, após 09 meses de exposição ao intemperismo natural, foram submetidos à fotografia de luz visível e de fluorescência induzida por radiação UV (KODAK, 1972). O objetivo foi calcular as áreas de cobertura de superfície (%) das áreas contaminadas (inorgânicos e orgânicos), através da fotografia de luz visível, e das zonas vermelhas através da fluorescência induzida por UV da clorofila de microrganismos fotossintéticos presentes nestas áreas.

O equipamento utilizado para a fotografia de luz visível foi uma câmera fotográfica Canon EOS Rebel T5, lente Canon EF-S 18-55mm f/3.5-5.6 IS II). A fotografia de fluorescência induzida por ultravioleta foi realizada mediante registro de imagem com câmera fotográfica Canon EOS Rebel T5 (lente Canon EF-S 18-55mm f/3.5-5.6 IS II), com filtro UV-block (Hoya HMC-UV) acoplado, utilizando os parâmetros f-11, ISO400, 3.2s, sob 2 fontes de luz UV-A 25W.

As imagens obtidas durante o monitoramento mensal foram processadas pelo software ImageJ 1.46 (RASBAND, 1997-2016), no qual a quantificação da área contaminada (área de cobertura de superfície - %) foi realizada primeiramente por demarcação dos limites (função “threshold”) no espaço de cor CIELab, gerando uma imagem em preto e branco (binarização), para a qual as áreas pretas correspondem ao estado natural da amostra e as

brancas às áreas contaminadas (Figura 28). Em seguida, foram calculados os totais de pixels pretos e brancos de cada amostra por meios da função “analyze, histogram”. O percentual de área contaminada por amostra foi calculado por meios dos dados numéricos obtidos.

**Figura 28 – Demarcação da área de contaminação pelo software ImageJ: fotografia de luz visível (A) e demarcação da área contaminada (B)**



Fonte: Autora

#### 4.9.6.2 *Abundância relativa entre espécies de microrganismos*

As películas presentes nas superfícies de um dos dois grupos de 09 amostras (03 para cada condição de tratamento), citados em 4.9, foram coletadas em recipientes individuais mediante a utilização de escova de cerdas sintéticas e água destilada, tendo sido fixadas com formol (4%). A partir das amostras líquidas foram preparadas lâminas para observação e registro de imagens em microscópio óptico (Nikon Eclipse 80i).

Os microrganismos identificados foram comparados com aqueles da suspensão contaminante e a quantificação da biomassa foi realizada por abundância relativa por tipo de tratamento (ST, TP, TD), considerando o total de espécies previamente identificadas por microscopia óptica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

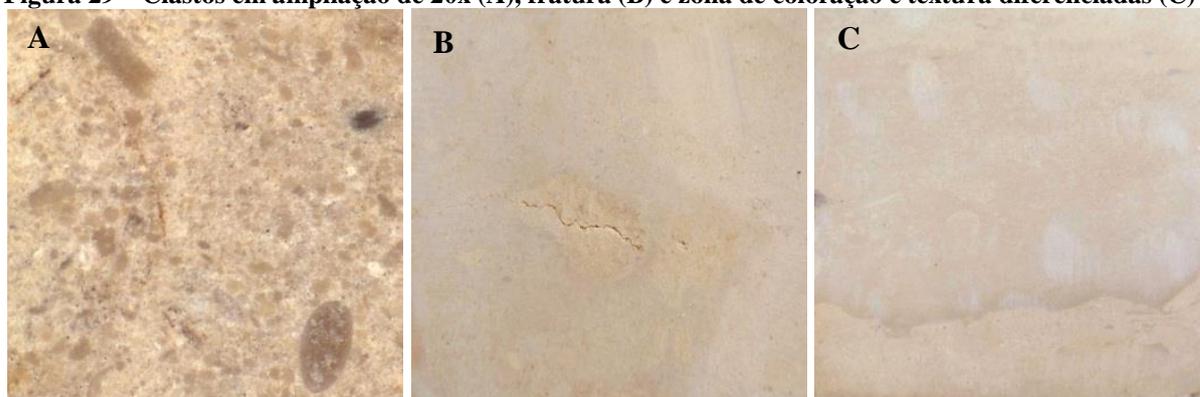
### 5.1 ETAPA I: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DO SUBSTRATO E DO REVESTIMENTO AUTOLIMPANTE

Considerando que a suspensão de TiO<sub>2</sub> foi aplicada ao substrato de forma a gerar dois tipos de tratamento diferentes, um com o produto puro (TP), contendo 6% de TiO<sub>2</sub> (p/p) e outro diluído (TD), contendo 1% (p/p), e que tamanho e tipo de partículas, fase mineral e uniformidade da película aplicada afetam as propriedades de molhabilidade e fotocatalise esperadas para o TiO<sub>2</sub>, as características macro e microestruturais tanto do substrato quanto da suspensão foram analisadas antes e após a aplicação dos tratamentos.

#### 5.1.1 Análise Petrográfica

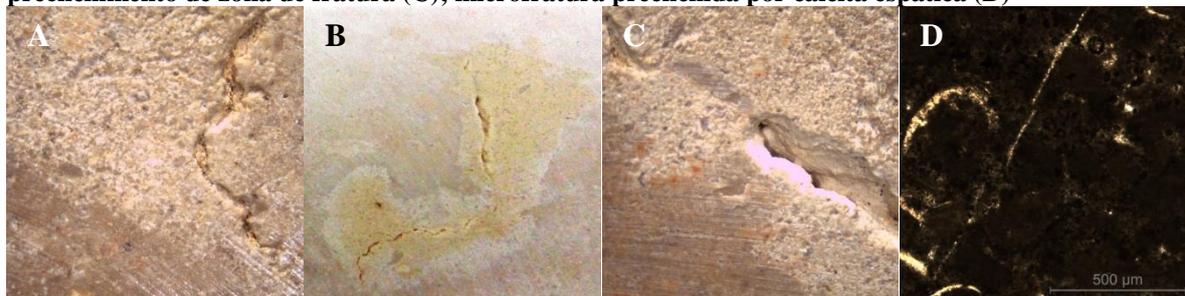
As amostras de Lioz, do ponto de vista macroscópico, apresentam textura maciça e localmente exibem clastos tabulares (Figura 29A), fraturas (Figura 29B) e zonas de coloração e textura diferenciadas, nomeadas neste trabalho como zonas diferenciadas (ZD) (figura 29C).

**Figura 29 – Clastos em ampliação de 20x (A), fratura (B) e zona de coloração e textura diferenciadas (C)**



Ao redor das fraturas a textura da rocha exibe um aspecto mais poroso (Figura 30A) com a presença de halos de alteração visíveis no limite entre a fratura e a zona sã da rocha (Figura 30B). As fraturas observadas nas amostras em geral não apresentam preenchimentos, com exceção de pequenas áreas (Figura 30C), porém as microfraturas observadas em lâmina delgada são geralmente preenchidas por calcita espática (Figura 30D). Em geral, os constituintes aloquímicos (grãos e matriz) são os mesmos tanto na zona preservada da rocha, de textura maciça, mais densa, considerada como **zona sã**, como nas regiões alteradas próxima das fraturas, denominadas **zonas alteradas**. Contudo, a zona alterada exibe quantidade maior de poros e feições de recristalização.

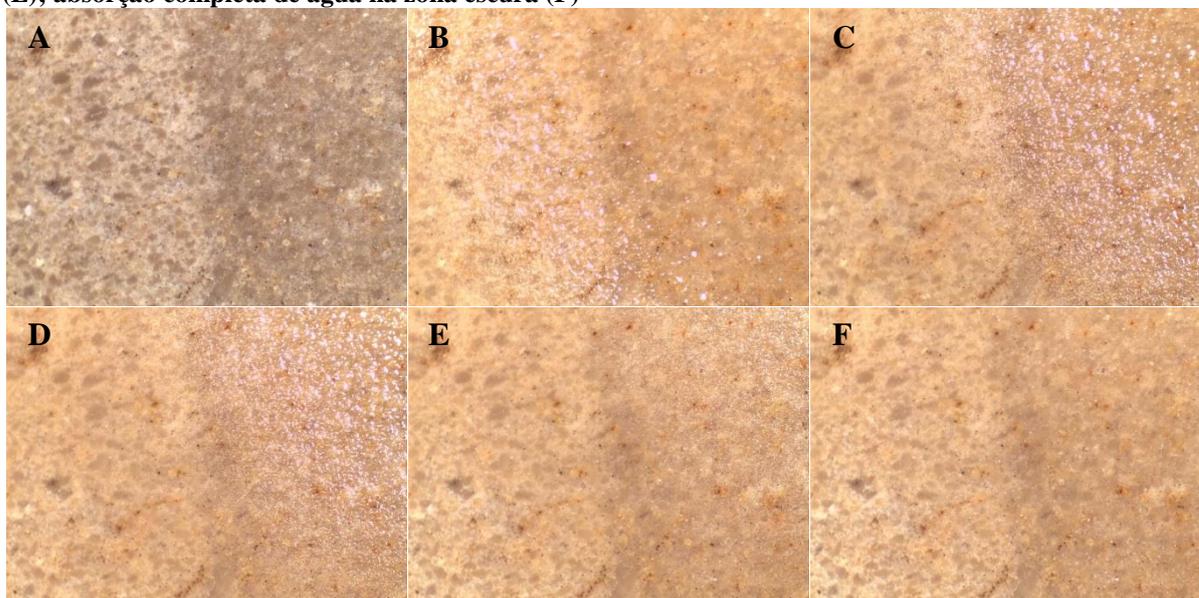
**Figura 30 – Macro e microfraturas: diferença na textura entre a zona alterada e a zona sã em ampliação de 20x (A); halo de alteração da zona alterada ao redor de fratura, em ampliação de 20x (B); pequeno preenchimento de zona de fratura (C); microfratura preenchida por calcita espática (D)**



As **zonas de coloração e textura diferenciada (ZD)** estão presentes na maioria dos CPs utilizados nesta pesquisa e encontram-se orientadas paralelamente à superfície externa do bloco que foi cortado para obtenção das amostras. Estas zonas apresentam maior rugosidade e capacidade de absorção em relação à zona sã, de textura maciça, conforme pode ser visto na diferença de coloração ao longo do tempo durante o ensaio de umedecimento com água destilada (Figura 31). Entretanto, as feições não são de alteração como nas áreas ao redor das fraturas, mas se assemelham a recristalização em áreas de bioturbação.

Diante destas considerações, vale ressaltar que a grande maioria dos CPs empregados neste programa experimental são constituídos de zonas sã (áreas densas) e ZD (áreas de recristalização), sendo aqui nomeadas de “amostras padrão”, por se tratarem de amostras sãs em contraste com os CPs que apresentam zonas de alteração.

**Figura 31 – Amostra seca: contato entre zona sã da rocha, de textura maciça (escura), e a zona de coloração e textura diferenciadas (clara) (A); mostra umedecida com água destilada logo após aplicação por pincel (B); início da absorção de água na zona clara (C); absorção completa de água na zona clara e zona escura ainda úmida, com presença de gotas de água (D); início de absorção de água na zona escura (E); absorção completa de água na zona escura (F)**

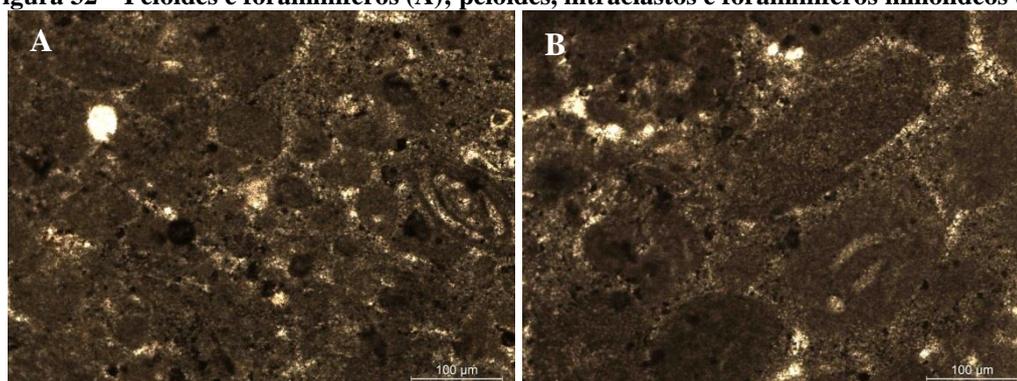


O Lioz analisado microscopicamente apresenta abundantes grãos aloquímicos de peloides, intraclastos e foraminíferos (Tabela 9) (Figura 32A). Secundariamente ocorrem bivalves, ostracodes e bioclastos indiferenciados (Figura 32B). Os peloides são compostos de calcita microcristalina, variando de esféricos a elipsoidais, com tamanhos entre 20 e 500  $\mu\text{m}$ . Os intraclastos são caracterizados por fragmentos de calci-mudstone angulosos e subangulosos, sendo que os com dimensões maiores que 2 mm apresentam formas tabulares.

**Tabela 9 – Dados quantitativos da análise petrográfica**

Constituinte	Lâmina standard		Lâmina área alterada		Lâmina contato	
	Pontos	%	Pontos	%	Pontos	%
Peloides	104	32,0	120	38,2	113	36,0
Intraclastos	45	13,8	18	5,7	23	7,3
Foraminíferos	27	8,3	24	7,7	22	7,0
Bivalves	10	3,2	9	2,9	9	2,9
Ostracodes	19	5,8	3	0,9	7	2,2
Bioclastos indiferenciados	17	5,2	5	1,6	8	2,5
Outros bioclastos	4	1,2	-	-	6	1,9
Fratuza preenchida	3	0,9	2	0,6	3	0,9
Poros interpartículas	9	2,8	-	-	6	1,9
Poros vugs	-	-	16	5,1	-	-
Poros intrapartícula	-	-	2	0,7	-	-
Poros moldico	-	-	3	0,9	-	-
Calcita microcristalina	36	11,1	10	3,2	77	24,5
Calcita microespática	27	8,3	77	24,5	26	8,4
Calcita espática	24	7,4	25	8,0	14	4,5
<b>TOTAL</b>	<b>325</b>	<b>100</b>	<b>314</b>	<b>100</b>	<b>314</b>	<b>100</b>

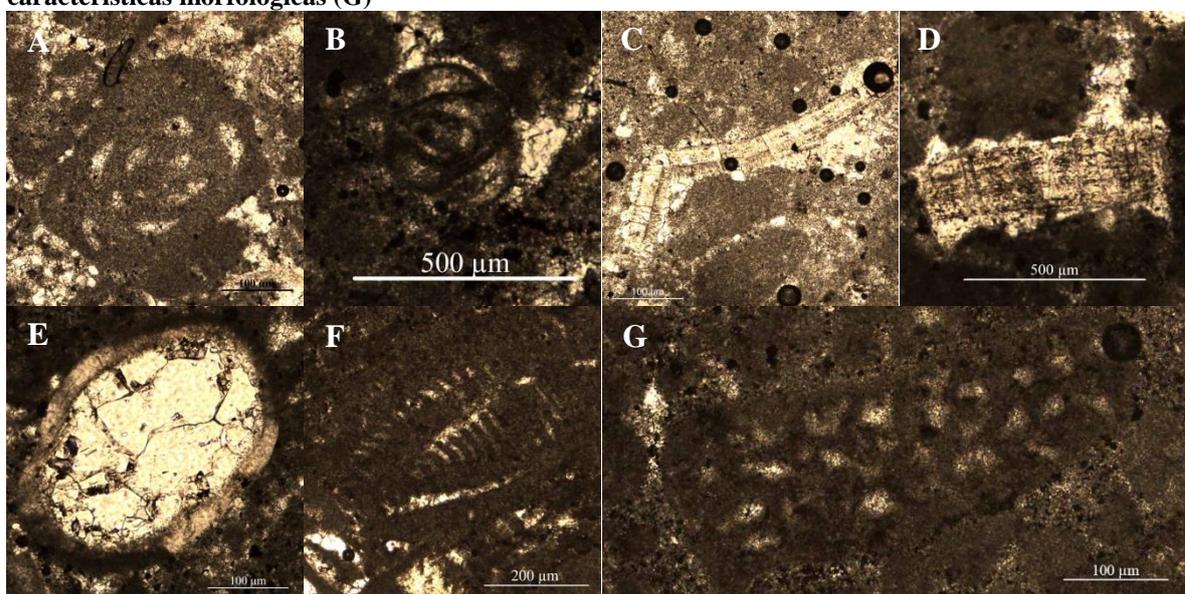
**Figura 32 – Peloides e foraminíferos (A); peloides, intraclastos e foraminíferos miliolídeos (B)**



Os foraminíferos são muito diversificados e incluem predominantemente os do tipo bentônicos uniseriais e bisseriais, sendo as formas mais comuns os miliolídeos e fusilinídeos (Figura 33A/B). As conchas de moluscos bivalves estão desarticuladas e fragmentadas, e apresentam-se substituídas por calcita espática, raramente exibindo estrutura interna preservada (Figura 33C). Há também a ocorrência de cimento sintaxial de calcita em alguns

bivalves fragmentados (Figura 33D). As conchas de ostracodes são consideravelmente menores que as de bivalves, estão geralmente bem preservadas e com as duas valvas ainda unidas, sendo raras as conchas desarticuladas (Figura 33E). Os ostracodes foram identificados pelos seus pares de valvas desiguais sobrepostas, forma ovoide e microestruturas prismáticas com extinção ondulante. O espaço entre as valvas é geralmente preenchido por calcita espática e mais raramente por calcita microcristalina. Os bioclastos indiferenciados incluem os bioclastos micritizados (Figura 33F) e aqueles nos quais não foi possível identificar características morfológicas que os associem a algum grão esquelético (Figura 33G).

**Figura 33 – Miliolídeos (A) e fusilínídeos (B); conchas desarticuladas de moluscos bivalves, preenchidas por calcita espática (C); cimento syntaxial de calcita em bivalves fragmentados (D); conchas de ostracodes bem preservadas (E); bioclastos indiferenciados micritizados (F) e nos quais não foi possível identificar características morfológicas (G)**

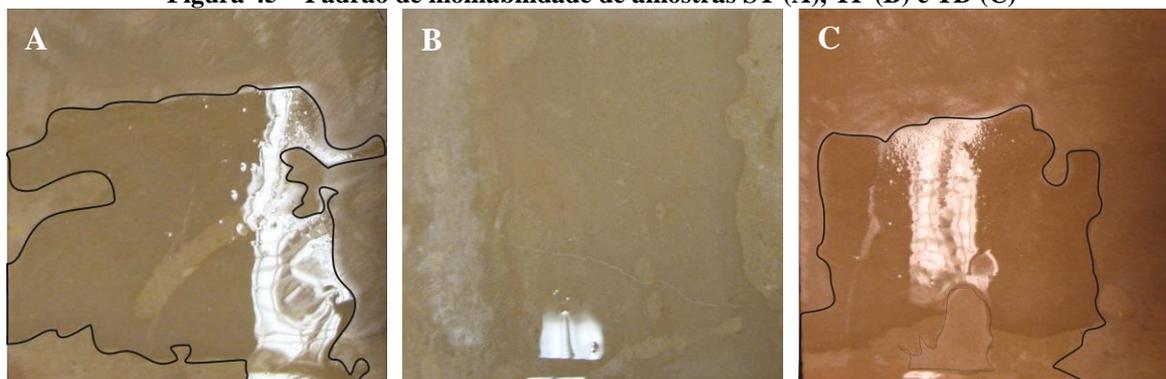


Calcita microcristalina ocorre principalmente como matriz entre os grãos carbonáticos (Figura 34A). Localmente, a calcita microcristalina exhibe recristalização para calcita microespática (Figura 34B). Os cristais de calcita microcristalina são menores que 4  $\mu\text{m}$ , enquanto que os cristais de calcita microespática variam de 5 a 10  $\mu\text{m}$  e apresentam aspecto sujo.

**Tabela 16 – Percentual de área molhada por tipo de tratamento e classificação de hidrofobicidade STRI**

	Tipo de tratamento		
	ST	TP	TD
	55%	100%	49%
	±6,8%	±0,0%	±13,6%
STRI	HC-5	HC-7	HC-5

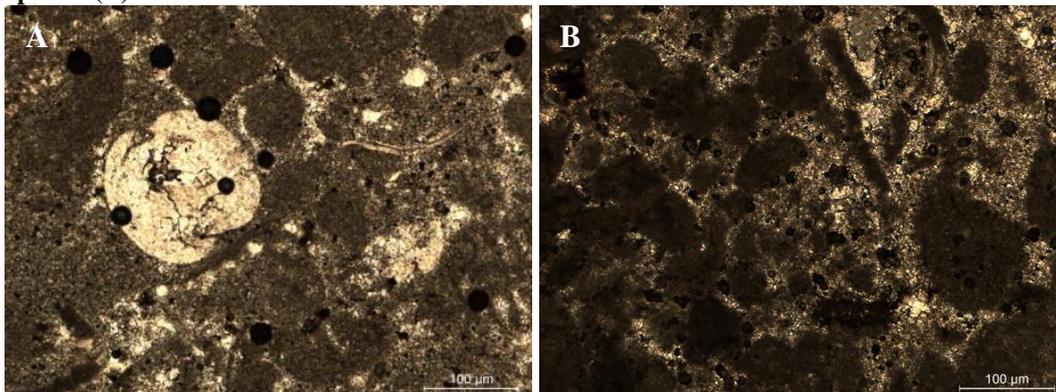
De acordo com o guia STRI, as amostras ST e TD estão classificadas no padrão HC-5, para o qual se observa algumas áreas completamente molhadas > 2cm<sup>2</sup>, porém com cobertura menor que 90% da amostra (Figura 45A/C). No caso da amostra TP, enquadra-se no padrão HC-7, apresentando um filme contínuo em toda a área da amostra, comprovando o efeito hidrofílico fotoativado esperado para a aplicação do tratamento à base de TiO<sub>2</sub> (Figura 45B).

**Figura 45 – Padrão de molhabilidade de amostras ST (A), TP (B) e TD (C)**

A similaridade entre as amostras sem tratamento e com tratamento diluído possivelmente deve-se ao fato da redução de 84% no teor de TiO<sub>2</sub> em relação às amostras com tratamento puro e à não formação de uma película homogênea, conforme evidenciado em análise de MEV (item 5.1.4).

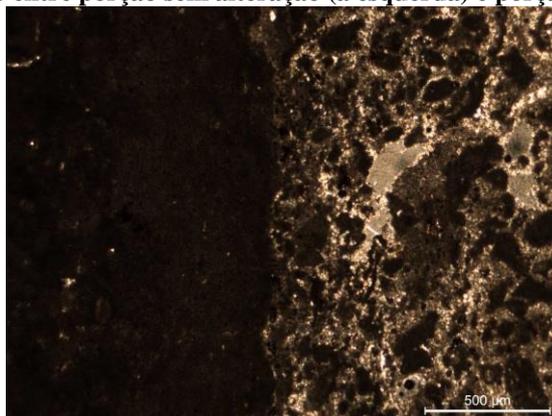
Resultados semelhantes foram encontrados por Pinho e Mosquera (2011), nos quais os tratamentos com baixa concentração de TiO<sub>2</sub> apresentaram comportamentos similares aos das amostras sem tratamento, em contraste com significativa redução no ângulo de contato (cerca de 62%) para o revestimento com maior concentração de TiO<sub>2</sub>. O molhamento de 100% observado nas amostras TP comprova a eficiência hidrofílica pretendida para o tratamento, mesmo sobre as ZD, indicando a formação homogênea de película identificada no MEV (item 5.1.4). Para confirmação da significância da diferença de molhamento entre os tipos de tratamento, foi realizada a ANOVA considerando os valores percentuais obtidos da análise de cada amostra, por tipo de tratamento (Tabela 17).

**Figura 34 – Calcita microcristalina entre grãos carbonáticos (A); recristalização para calcita microespática (B)**



Nota-se na **zona alterada** que a calcita microespática aumenta proporcionalmente à diminuição de calcita microcristalina (Figura 35). A porosidade também aumenta consideravelmente, variando de 1,9 a 2,8 % na **zona sã**, para 6,7% na **zona alterada**. Os poros na zona alterada são os do tipo móldico, intrapartícula e vug.

**Figura 35 – Contato entre porção sem alteração (à esquerda) e porção alterada (à direita)**



Em resumo, o Lioz estudado é classificado como um packstone peloidal (DUNHAM, 1962) com abundante conteúdo microfossilífero. Fissuras capilares ocorrem em algumas porções do Lioz e ao redor de áreas de fraturas, formando zonas alteradas caracterizadas por um aumento da porosidade e intensa recristalização. A presença de poros móldicos, intrapartícula e vug está associada à dissolução de grãos e matriz carbonática durante a percolação de fluidos meteóricos (CHOQUETTE & PRAY, 1970). O aumento da quantidade de calcita microespática sugere recristalização da calcita microcristalina (processo de neomorfismo) durante a diagênese (TUCKER, 1991).

Os dois processos estão associados à presença de fraturas e microfaturas no Lioz, porém gerados em momentos diferentes. A recristalização teria ocorrido ainda durante a

diagênese devido à percolação de fluidos pelas microfaturas, e as fissuras capilares e fraturas observadas nas amostras de mão podem ter surgido durante o manuseio das pedras de Lioz ou devido ao estado de conservação durante o período que esteve exposto, podendo ter sido originadas a partir das microfaturas já existentes. A progressiva percolação de fluidos por estes planos de fraqueza na rocha possibilitou a dissolução parcial do calcário e gerou os poros secundários (móldicos, intrapartícula e vug) e as fraturas abertas observadas nas amostras.

### 5.1.2 Índices físicos

Os resultados dos ensaios de índices físicos do calcário Lioz estudado são apresentados na Tabela 10. A densidade da rocha variou entre 2,3 a 2,5g/cm<sup>3</sup>, valores semelhantes aos relatados por diversos pesquisadores (LAM DOS SANTOS et al., 2011; LOURENÇO, 2012; RIBEIRO et al., 2009; SILVA, 2014). A absorção média foi inferior a 3%, variando entre 1,9 a 3,7%. Os valores encontrados são elevados em relação aos 0,3 a 1% geralmente relatados por outros autores (CARVALHÃO, DIONÍSIO, 2015; FIGUEIREDO, 1997 apud MILLER et al., 2006; LOURENÇO, 2012; MILLER et al., 2009; RIBEIRO et al., 2009; RODRIGUES, 1998).

**Tabela 10 – Índices físicos das amostras de Lioz**

CP	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidade aparente (%)	Absorção aparente (%)
ST-1	2,50	4,62	1,85
ST-2	2,39	8,85	3,70
ST-3	2,48	7,30	2,94
Média	2,46	6,89	2,80
DP	±0,06	±2,14	±0,93

Os resultados dos ensaios de absorção e densidade para o Lioz estudado o classificam como uma rocha de média a alta densidade, de acordo com as especificações da norma “American Society for Testing and Materials” (ASTM) C568 (2015) (Tabela 11).

**Tabela 11 – Especificações de rochas ornamentais para revestimento, segundo ASTM C568**

Calcários	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Absorção d'água (%)
Baixa densidade	≥ 1,760	≤ 12
Média densidade	≥ 2,160	≤ 7,5
Alta densidade	≥ 2,569	≤ 3

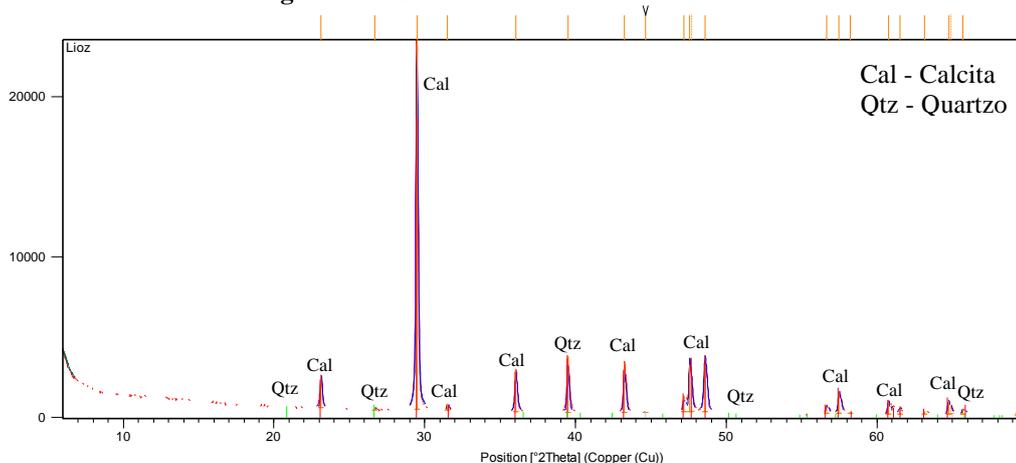
Fonte: Adaptado de Frascá (2002)

Os altos valores de absorção obtidos do ensaio de índices físicos podem ser atribuídos à presença das ZD, nas quais a absorção ocorre muito mais intensa e rapidamente que nas zonas sãs, e que estas zonas ZD estão presentes na maioria absoluta das amostras, alterando os valores de absorção geralmente obtidos para amostras de Lioz.

### 5.1.3 Difratometria de raios-X

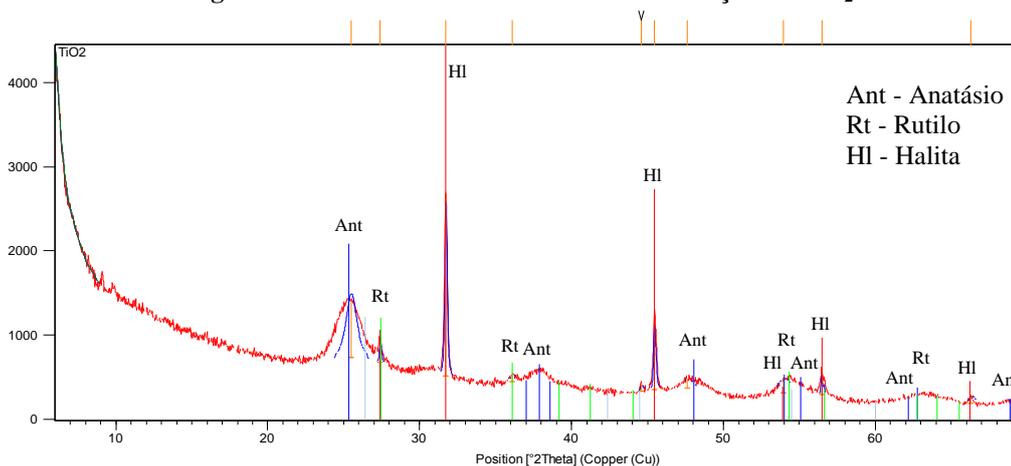
O resultado da DRX da amostra de Lioz mostrou a predominância do mineral calcita, com presença de quartzo residual (Figura 36).

Figura 36 – Gráfico da análise de DRX do Lioz



Na DRX realizada no pó obtido da secagem da suspensão de  $\text{TiO}_2$  (Figura 37) observam-se picos largos de anatásio, que indicam a baixa cristalinidade do material em razão do tamanho nanométrico das partículas. A presença de halita possivelmente deve-se à adição de soluções de NaOH ou HCl para ajuste do pH da suspensão (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011), identificada como neutra pelo fabricante, ou por interação de resíduos de substâncias utilizadas no processo de síntese em baixa temperatura (BERGAMONTI et al., 2014).

Figura 37 – Gráfico da análise de DRX da solução de  $\text{TiO}_2$

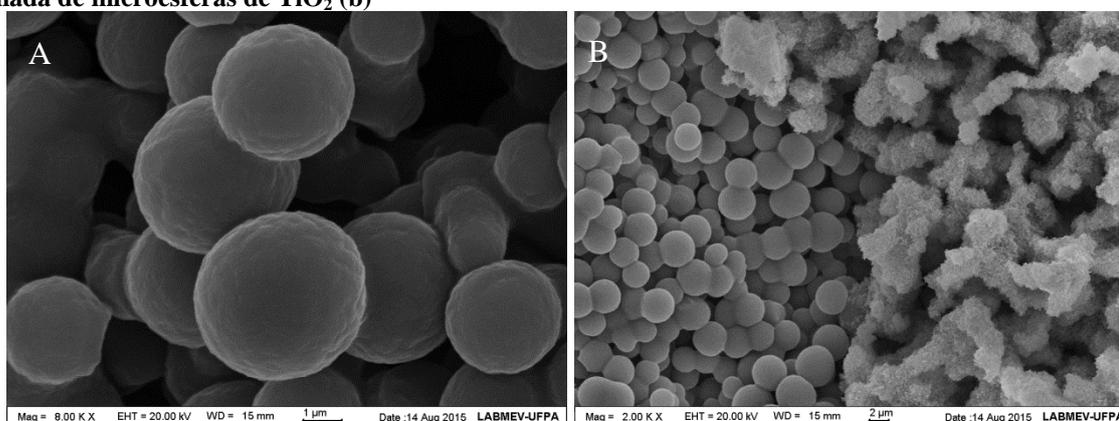


As análises do revestimento de  $\text{TiO}_2$  aplicado puro (TP) e diluído (TD) à superfície do Lioz apresentaram resultados similares, todas identificando apenas a calcita referente ao substrato. Este fato se deve à baixa proporção de  $\text{TiO}_2$  em relação à calcita do substrato. O percentual de  $\text{TiO}_2$  nas soluções é relativamente reduzido, além de formar uma película microscópica de 1  $\mu\text{m}$  de espessura, conforme será visto no item 5.1.4, o que faz com que os percentuais de  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado fiquem abaixo do limite de detecção da DRX.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

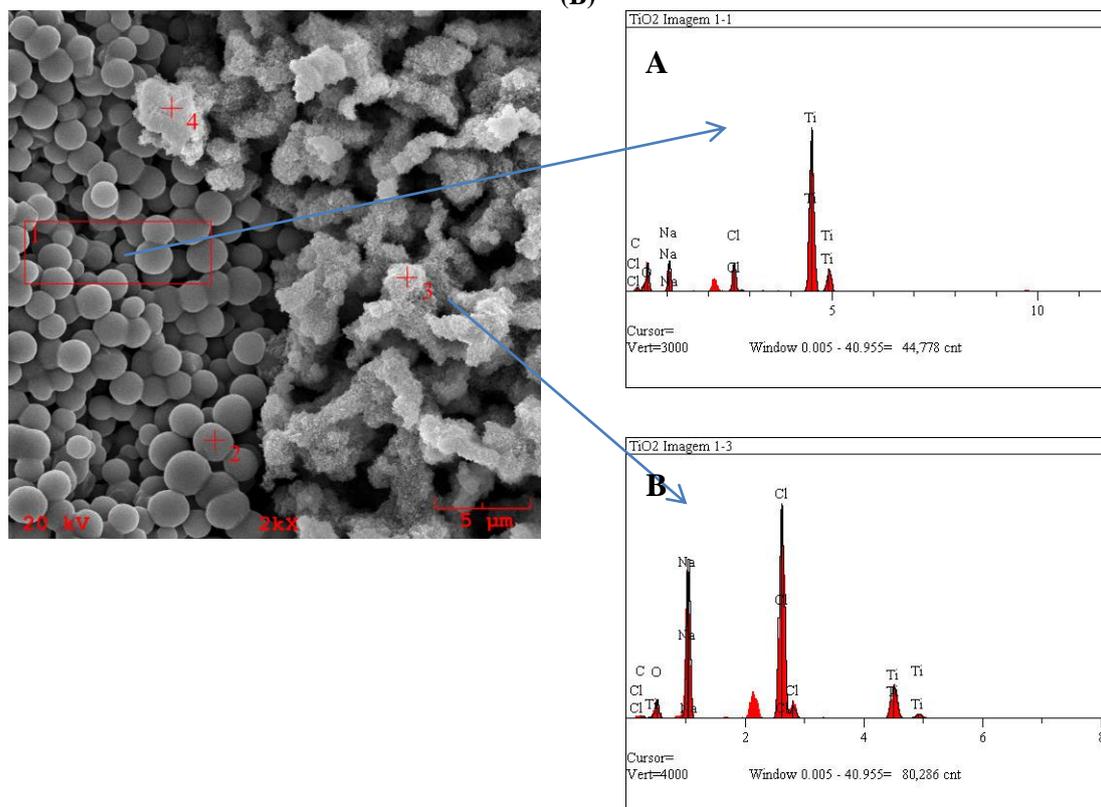
Imagens da análise de MEV do pó da solução de  $\text{TiO}_2$  indicam a presença de microesferas com cerca de 3  $\mu\text{m}$  formadas pelas nanopartículas (figura 38A). De acordo com o fabricante, as nanopartículas individualizadas possuem 18nm de diâmetro. Estas microesferas possuem maior área superficial, portanto mais locais ativos para reações de fotocatalise (PAN et al., 2014). Foi possível também identificar um material de morfologia distinta sobre a camada das microesferas de  $\text{TiO}_2$  (figura 38B).

**Figura 38 -** Imagens de MEV das microesferas de  $\text{TiO}_2$  (a) e da camada de material salino acima da camada de microesferas de  $\text{TiO}_2$  (b)



Na análise de EDS foram avaliados estes dois pontos distintos, um na região das microesferas (Figura 39A), no qual foram quantificados cerca de 48% de  $\text{TiO}_2$ , e outro na região do material de morfologia distinta (Figura 39B), no qual foram quantificados cerca de 34% de cloro, 27% de sódio e 10% de titânio. O percentual elevado de cloro e sódio indica que o material de micromorfologia distinta é a halita, identificada na DRX.

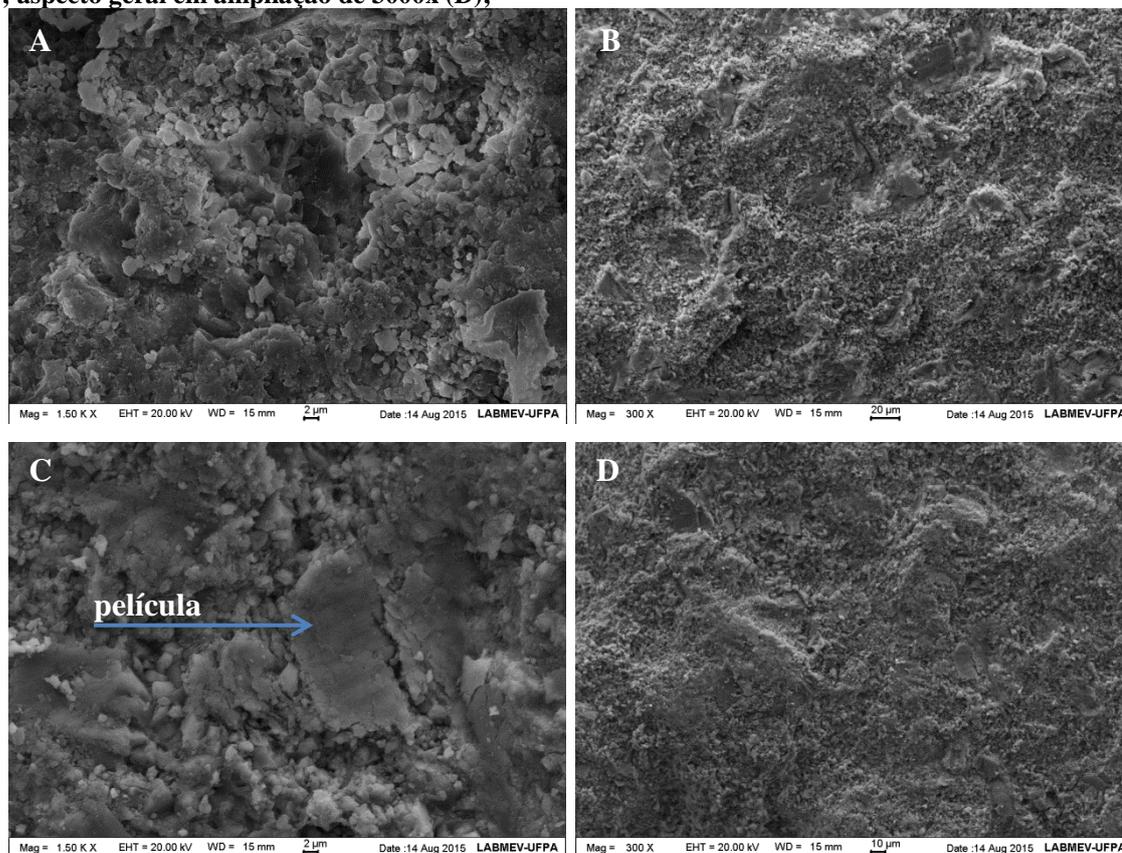
**Figura 39 - Espectros de análise de EDS da região de microsferas (A) e do material de morfologia distinta (B)**



Em relação às amostras de Lioz, com e sem o tratamento de  $\text{TiO}_2$  aplicado, foi possível observar nas imagens geradas por MEV comportamentos distintos para cada condição de tratamento.

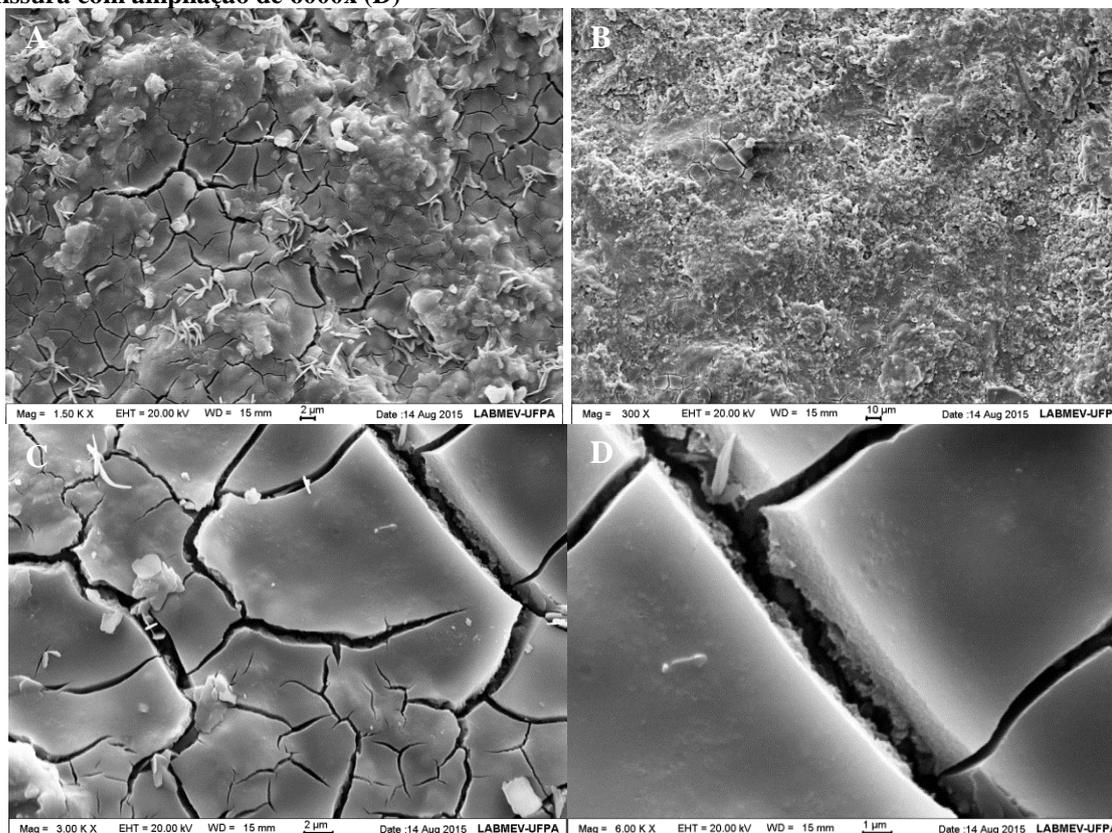
Nas imagens geradas para a amostra ST (Figura 40A/B) observa-se a micromorfologia natural do Lioz, formada por grãos de calcita. Nas imagens da amostra TD (Figura 40C/D), observa-se que não houve formação de uma película homogênea, tendo em vista o alto percentual de diluição de  $\text{TiO}_2$  empregado neste tipo de tratamento. É possível observar pequenas porções da película, sendo, de modo geral, o aspecto da superfície muito similar ao da amostra sem tratamento aplicado.

**Figura 40 -** Imagens MEV das lâminas ST: micromorfologia em ampliação de 1500x (A); aspecto geral em ampliação de 3000x (B); das lâminas TD: micromorfologia da película aplicada em ampliação de 1500x (C); aspecto geral em ampliação de 3000x (D);



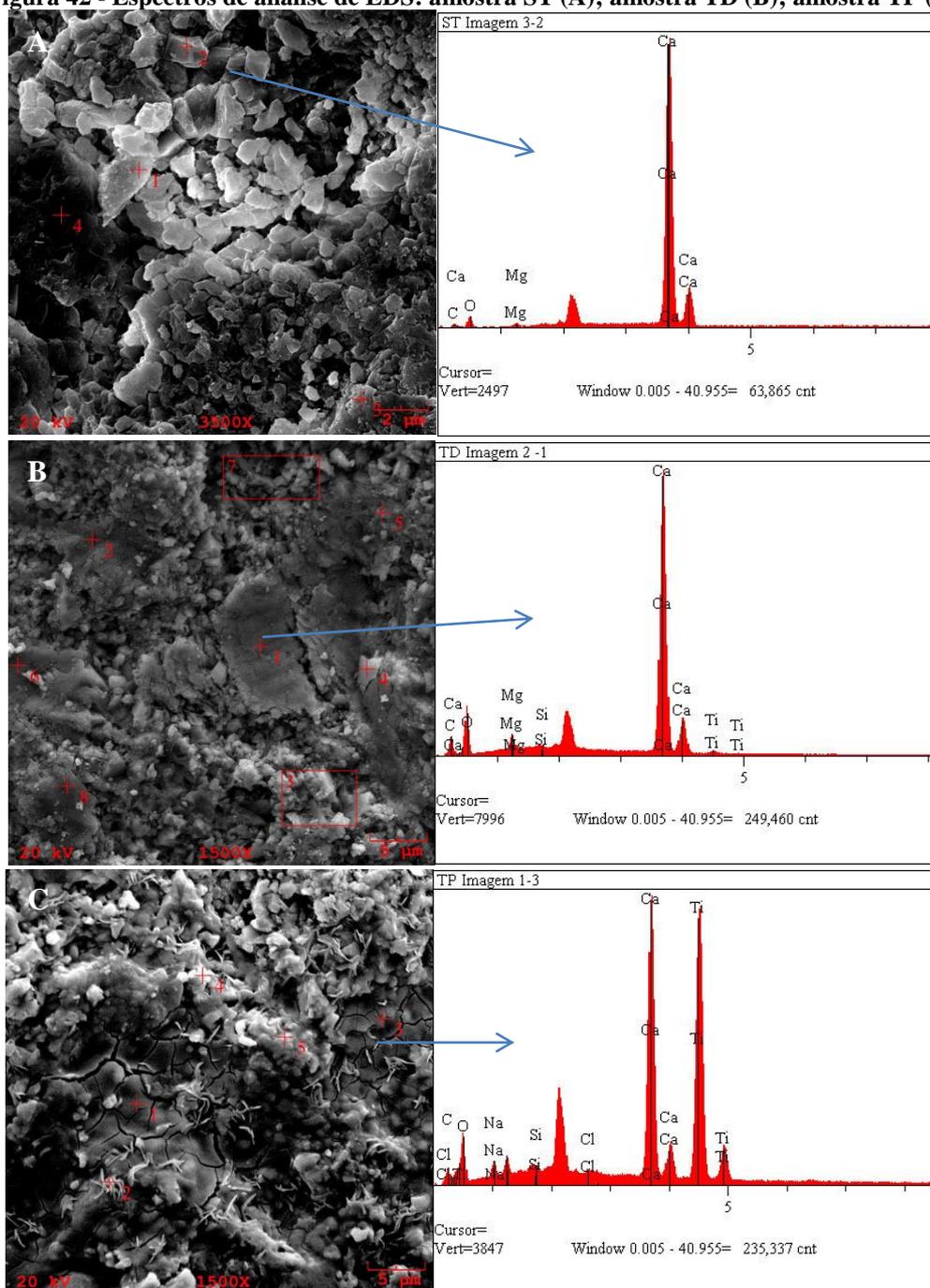
Para a amostra com o tratamento aplicado puro, TP, as imagens geradas por MEV (Figura 41A/B) apresentam a nítida formação de película sobre a rocha. Contudo, é possível perceber a presença de fissuras através das quais foi possível dimensionar a espessura da película, de cerca de 1μm (Figura 41C/D). De acordo Licciuli et al. (2011) e Pinho e Mosquera (2013), a uniformidade da película é intensamente influenciada pela quantidade de produto aplicada ao substrato e quantidades maiores que 2% (p/p) em suspensões de TiO<sub>2</sub> podem gerar películas descontínuas e com fissuras de até 1μm. Este fato pode esclarecer a presença das fissuras, visto que o tratamento aplicado possui 6% (p/p) de TiO<sub>2</sub>. Estas fissuras podem prejudicar a aderência e, conseqüentemente, a durabilidade da película. (LICCIULI et al 2011; PINHO, MOSQUERA, 2013).

**Figura 41 - Imagens MEV das lâminas TP: micromorfologia da película aplicada em ampliação de 1500x (A); aspecto geral em ampliação de 3000x (B); fissuras em ampliação de 3000x (C); espessura da película e de fissura com ampliação de 6000x (D)**



Para a superfície ST, as análises de EDS comprovaram a presença predominante de cálcio (Figura 42A). Para a amostra com TD (Figura 42B), a análise semiquantitativa revelou cerca de 46% de cálcio e 0,7% de titânio, evidenciando o alto grau de diluição e consequentemente a baixa eficiência na formação de película do tratamento diluído. Já para a amostra com TP (Figura 42C), o titânio foi quantificado em cerca de 37%, quantidade bastante superior em relação à amostra com o tratamento diluído, apresentando também cerca de 1% de halita (percentuais de Na e Cl abaixo de 1%).

Figura 42 - Espectros de análise de EDS: amostra ST (A); amostra TD (B); amostra TP (C)

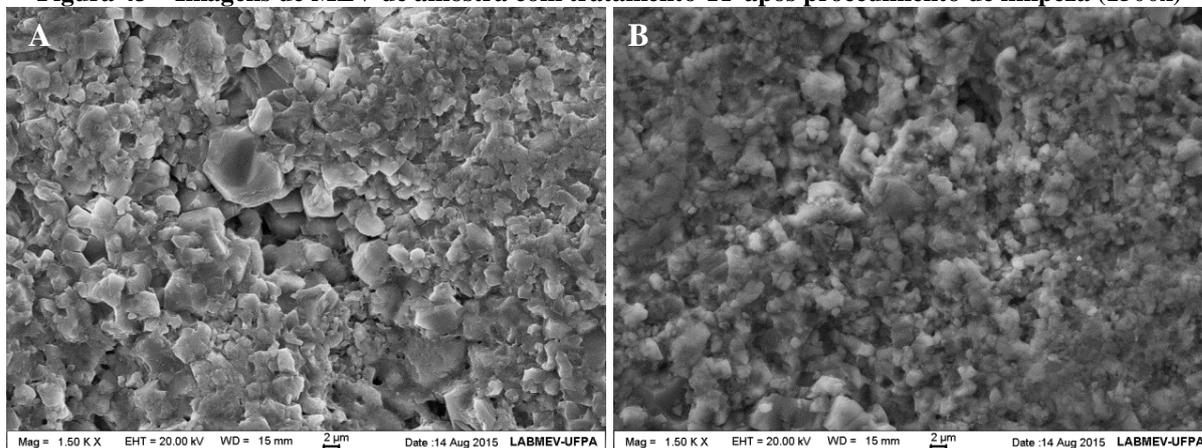


## 5.2 ETAPA II: AVALIAÇÃO DA REVERSIBILIDADE

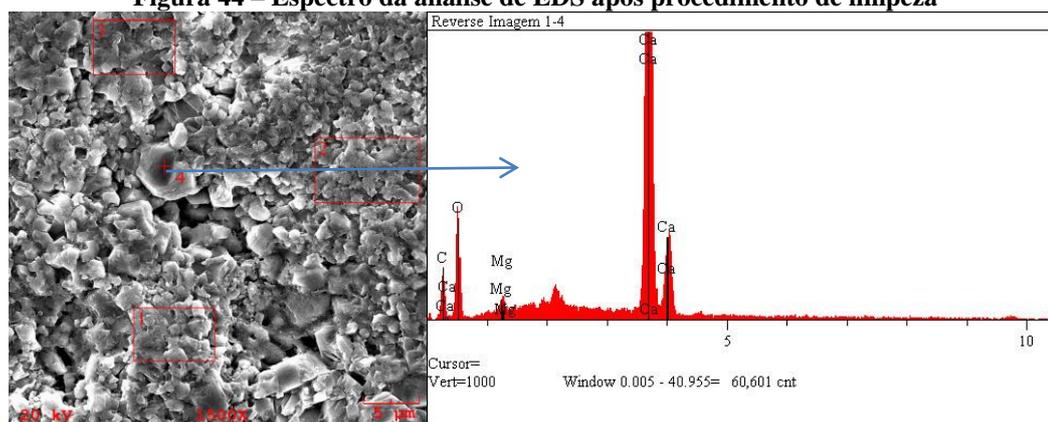
As imagens geradas por MEV das amostras após procedimento de limpeza por ação mecânica leve apresentam a morfologia original do substrato (Figura 43), sem qualquer indício da película formada pela aplicação do tratamento puro (Figura 40A/B, item 5.1.4). A confirmação da remoção do produto foi atestada por análise de EDS em 08 diferentes pontos

da amostra, para a qual os resultados (Figura 44) apontaram somente a presença de elementos relacionados à composição característica do substrato, sem detecção da presença de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 43 – Imagens de MEV de amostra com tratamento TP após procedimento de limpeza (1500x)**



**Figura 44 – Espectro da análise de EDS após procedimento de limpeza**



O tratamento comprovou-se reversível e, portanto, compatível neste ponto com a aplicação no campo do patrimônio histórico e cultural. Contudo, o procedimento realizado para sua remoção é considerado simples e leve, podendo indicar fragilidade da película em longo prazo ou sob condições ambientais extremas, com altos índices pluviométricos, de insolação, temperatura e umidade, tal como ocorre na região amazônica.

### 5.3 ETAPA III: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTÉTICAS

#### 5.3.1 Medição de cor

O espaço de cor CIELAB simula a percepção de cor pelo olho humano pela combinação das cores primárias em diferentes proporções (GÓMEZ-POLO et al., 2016; KORIFI et al., 2013). A diferença total entre duas cores medidas por um colorímetro é definida por  $\Delta E$ , sendo que para ser detectável pela visão humana, esta variação deve ter

corresponder ao mínimo de  $\Delta E=1$  (BELLAN et al., 2000). Contudo, para o campo de restauração do patrimônio histórico, são aceitáveis  $\Delta E < 5$ , valor limite para que as variações de cor totais não sejam percebidas pela visão humana (GARCIA, MALAGA, 2012; MUNAFÒ et al., 2015).

A variação de cor pela aplicação do tratamento de  $TiO_2$  foi calculada levando em consideração a média dos valores medidos de cada parâmetro ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) para o total de amostras por tipo de tratamento, antes e após a aplicação do produto puro (TP) e diluído (TD) (Tabela 12).

**Tabela 12 – Variação de cor por tipo de tratamento aplicado**

	Tipo de tratamento			
	ST (antes)	TP (após)	ST (antes)	TD (após)
$L^*$	71,19 $\pm 1,48$	71,61 $\pm 1,30$	71,95 $\pm 1,40$	71,95 $\pm 1,31$
$a^*$	2,60 $\pm 0,38$	2,44 $\pm 0,40$	2,58 $\pm 0,25$	2,56 $\pm 0,21$
$b^*$	11,27 $\pm 3,62$	12,13 $\pm 0,55$	12,21 $\pm 1,09$	11,98 $\pm 1,27$
$\Delta E^*$	-	0,97	-	0,23

É possível observar maior variação de cor ( $\Delta E$ ) para as amostras com tratamento puro aplicado. Maiores variações de cor também foram notadas em amostras que receberam maiores quantidades de  $TiO_2$  por La Russa et al. (2012) e Bergamonti et al. (2013,2014). De todo modo, as variações ocasionadas pela aplicação do produto, tanto diluído quanto puro, estão abaixo do valor mínimo de percepção humana ( $\Delta E=1$ ) e muito abaixo do valor máximo estabelecido para utilização no campo do patrimônio histórico ( $\Delta E=5$ ), sendo comprovada, neste ponto, a compatibilidade de sua utilização para este fim.

Para atestar a significância estatística desta diferença entre as amostras TP e TD, foi realizada a ANOVA considerando os valores de  $\Delta E$  por tipo de tratamento. Os resultados indicam que apesar da diferença entre as  $\Delta E$  calculadas para TP e TD, estatisticamente esta diferença não é significativa, indicando possibilidade de utilização de ambos os tipos de tratamento (Tabela 13).

**Tabela 13 – ANOVA da variação de cor**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
Entre grupos	0,01	1	0,01	<b>0,01</b>	<b>4,30</b>	DNS
Dentro dos grupos	8,36	22	0,38			
Total	8,37	23				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

### 5.3.2 Medição de brilho

A variação de brilho pela aplicação do tratamento de TiO<sub>2</sub> foi calculada por tipo de tratamento, antes e após a aplicação do produto puro (TP) e diluído (TD) (Tabela 14).

**Tabela 14 – Variação de brilho por tipo de tratamento aplicado**

	Tipo de tratamento			
	ST	TP	ST	TD
GU	4,78	5,02	3,95	6,65
	±2,29	±0,98	±1,03	±2,10
ΔGU	-	0,23	-	2,70

A alteração de reflexão especular admitida no campo do patrimônio histórico é de  $\Delta GU < 2$ , margem em que não é percebida pela visão humana (GARCIA, MALAGA, 2012; GOFFREDO, 2013). Considerando os valores calculados para  $\Delta GU$ , a aplicação do tratamento puro é aceitável, sendo imperceptível pela visão humana, mas o tratamento diluído ultrapassa a margem permitida. A maior variação no brilho original das amostras apresentada pela aplicação do tratamento diluído pode ser atribuída à opacificação gerada pela maior quantidade de TiO<sub>2</sub> depositada, sendo maior na suspensão pura, com 6% (p/p) de TiO<sub>2</sub>, que na suspensão diluída, com 1% (p/p) de TiO<sub>2</sub>. Além disto, é necessário considerar os altos valores de desvio padrão, possibilitando atribuir este resultado às características do substrato e não somente à aplicação do produto.

Para atestar a significância desta diferença entre as amostras TP e TD, foi realizada a ANOVA considerando os valores de GU por tipo de tratamento (Tabela 15). Os resultados indicam que a diferença entre TP e TD é estatisticamente significativa, mesmo que os valores que atestam esta significância sejam muito próximos.

**Tabela 15 – ANOVA da variação de brilho**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
Entre grupos	18,25	1	18,25	<b>5,01</b>	<b>4,96</b>	<b>DS</b>
Dentro dos grupos	36,41	10	3,64			
Total	54,67	11				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

## 5.4 ETAPA IV: AVALIAÇÃO DO EFEITO SUPER-HIDROFÍLICO

### 5.4.1 Alteração da molhabilidade: Classificação da Hidrofobicidade

O padrão de molhamento apresentado nas imagens registradas após aspersão de água sob irradiação UV foi calculado em percentual de área de cobertura da amostra (Tabela 16).

**Tabela 17 - ANOVA do percentual de molhabilidade**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
Entre grupos	4299,56	2	2149,78	<b>27,48</b>	<b>5,14</b>	<b>DS</b>
Dentro dos grupos	469,33	6	78,22			
Total	4768,89	8				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Os cálculos realizados para os valores totais indicaram que há diferença estatisticamente significativa entre os grupos analisados. Para avaliar quais dos tipos de tratamento apresenta diferença estatisticamente significativa, foi realizada a comparação múltipla de médias (CMM) (Tabela 18). Constatou-se que não há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras sem tratamento e com tratamento diluído. Somente as amostras com tratamento puro apresentaram diferença significativa em relação às duas primeiras.

**Tabela 18 – Comparação múltipla de médias**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
15,32	ST – TP	45,33	<b>DS</b>
	TD – TP	47,33	<b>DS</b>
	ST – TD	2,00	DNS

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

#### 5.4.2 Absorção superficial de água

Os dados sobre a quantidade de água absorvida em relação ao tipo de tratamento e condição de irradiação são apresentados na Tabela 19, considerando os tempos de 2, 10, 30 e 60 minutos de ensaio.

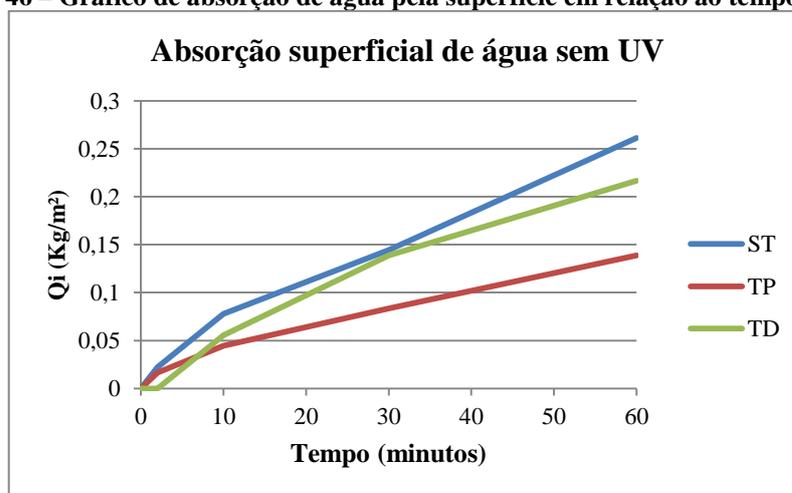
**Tabela 19 - Absorção de água pela superfície em relação ao tempo**

Q <sub>i</sub> (Kg/m <sup>2</sup> )	ST	TP	TD
Q <sub>2</sub>	0,022 ± 0,019	0,017 ± 0,017	0,000 ± 0,000
Q <sub>2 - UV</sub>	0,022 ± 0,010	0,000 ± 0,000	0,011 ± 0,010
Q <sub>10</sub>	0,078 ± 0,010	0,044 ± 0,019	0,056 ± 0,019
Q <sub>10 - UV</sub>	0,044 ± 0,010	0,011 ± 0,010	0,044 ± 0,019
Q <sub>30</sub>	0,144 ± 0,025	0,083 ± 0,014	0,139 ± 0,024
Q <sub>30 - UV</sub>	0,078 ± 0,010	0,017 ± 0,000	0,094 ± 0,025
Q <sub>60</sub>	0,261 ± 0,059	0,139 ± 0,028	0,217 ± 0,044
Q <sub>60 - UV</sub>	0,156 ± 0,019	0,050 ± 0,012	0,167 ± 0,044

A quantidade de água absorvida pela superfície das amostras sem irradiação UV foi menor quanto maior o percentual de TiO<sub>2</sub> presente (Tabela 19, Figura 46). Ao final do ensaio, as amostras com tratamento diluído (1% de TiO<sub>2</sub> p/p) apresentaram 17% a menos de absorção

em relação às amostras sem tratamento, enquanto que as amostras com tratamento puro (6% de TiO<sub>2</sub> p/p) apresentaram 60% a menos de absorção em relação às ST. Como não houve ativação por irradiação UV, o comportamento é creditado a uma ação protetiva similar a um efeito impermeabilizante gerada pela camada de tratamento aplicada. Resultados similares foram obtidos por autores (BERGAMONTI et al., 2014; COLANGIULI et al., 2015; LA RUSSA et al., 2012; LUVIDI et al., 2010) que utilizaram soluções de TiO<sub>2</sub>/polímeros, contudo não há indicações de aditivos poliméricos no produto utilizado nesta pesquisa.

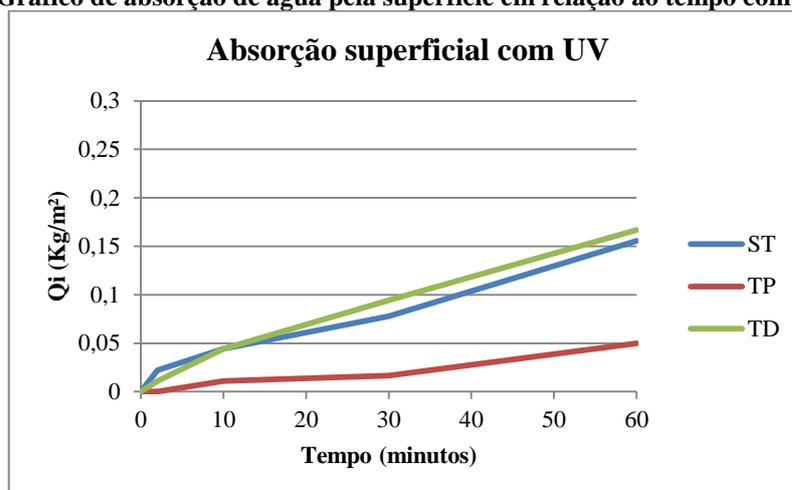
**Figura 46 – Gráfico de absorção de água pela superfície em relação ao tempo sem UV**



Sob exposição à radiação UV, foi constatado que de maneira geral as amostras absorvem menos, mais lentamente e de maneira mais uniforme que as amostras não expostas (Tabela 19, Figura 47). Ao final do ensaio, a redução na capacidade de absorção das amostras ST foi de 40%, das TP de 80% e das TD de 19% em relação às amostras não expostas.

Em comparação às amostras ST sob UV, a redução foi de 68% para as amostras TP, mas as amostras com tratamento diluído apresentaram aumento médio de 7%. De maneira geral, o comportamento entre as amostras ST e TD apresentou-se similar, provavelmente pelo baixo teor de TiO<sub>2</sub> e à não formação de película homogênea pela aplicação do tratamento nas amostras com tratamento diluído. O comportamento das amostras TP, com intensa redução na absorção e menores valores de desvio padrão, indicando maior uniformidade, pode ser atribuído à característica hidrofílica fotoativada, que permite o escoamento por ação gravitacional da película de água formada promovendo redução na capacidade de absorção, conforme relatado por Goffredo (2013), Munafò et al. (2014) e Quagliarini et al. (2013).

Figura 47 – Gráfico de absorção de água pela superfície em relação ao tempo com UV (20 W/m<sup>2</sup>)



Para confirmação dos resultados foi realizada a ANOVA considerando os três fatores analisados: quantidade de água absorvida por tipo de tratamento (A), tempo de ensaio/exposição (B) e condição de irradiação (C) (Tabela 20).

Tabela 20 – ANOVA da absorção superficial

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
A (tipo de tratamento)	0,04	2	0,02	37,00	3,20	<b>DS</b>
B (tempo de ensaio)	0,24	3	0,08	137,68	2,81	<b>DS</b>
C (condição de irradiação)	0,03	1	0,03	55,95	4,05	<b>DS</b>
AB	0,02	6	0,00	7,00	2,30	<b>DS</b>
AC	0,00	2	0,00	2,70	3,20	DNS
BC	0,02	3	0,01	9,79	2,81	<b>DS</b>
ABC	0,00	6	0,00	0,27	2,30	DNS
Erro	0,03	48	0,0006			
Total	0,38	71	0,02			

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

De acordo com a ANOVA, o tipo de tratamento exerce diferença estatisticamente significativa sobre a absorção superficial, conforme discutido anteriormente, com base nos gráficos e cálculo de  $Q_{ti}$ , nos quais as amostras com tratamento puro absorveram consideravelmente menos água que as amostras ST e TD, independentemente da condição de exposição à UV. O fator tempo também exerce influencia estatisticamente significativa, indicando que independentemente do tipo de tratamento aplicado, a absorção aumenta substancialmente para todas as amostras ao longo de 60 minutos. A presença de radiação UV influencia significativamente a absorção de uma maneira geral. A análise demonstra que os comportamentos de cada tipo de tratamento foram similares em relação à exposição à UV, absorvendo menos em sua presença.

A interação entre os fatores AB (tipo de tratamento/tempo de ensaio) e entre os

fatores BC (tempo de ensaio/condição de irradiação) é significativa. Portanto, foi realizada a comparação múltipla de médias dos tipos de tratamento em relação aos tempos 2, 10, 30 e 60 minutos (Tabela 21) e dos tempos em relação à condição de exposição à UV (Tabela 22). Como a interação AC, dos tipos de tratamento em relação à condição de exposição UV (Tabela 23), não é significativa, não é necessário fixar o nível de um dos fatores para a realização da CMM, no caso, o tipo de exposição.

Na CMM da interação AB (Tabela 21) confirma-se o efeito mais pronunciado de redução na capacidade de absorção das amostras TP observado na análise dos gráficos de  $Q_{ti}$ , comprovando a diferença significativa em relação aos demais tratamentos. Contudo, esta diferença só se manifesta a partir dos 30 minutos, quando a reação à radiação UV se torna mais pronunciada.

**Tabela 21 – Comparação múltipla de médias – interação AB (tipo de tratamento/tempo de ensaio)**

Ld	Grupos	$Q_2$	Significância	$Q_{10}$	Significância
0,0414	ST – TP	0,0333	DNS	0,0333	DNS
	TD – TP	0,0111	DNS	0,0222	DNS
	ST – TD	0,0222	DNS	0,0111	DNS
Ld	Grupos	$Q_{30}$	Significância	$Q_{60}$	Significância
0,0414	ST – TP	0,0611	<b>DS</b>	0,1139	<b>DS</b>
	TD – TP	0,0056	DNS	0,0167	DNS
	ST – TD	0,0667	<b>DS</b>	0,0972	<b>DS</b>

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Na CMM da interação BC (Tabela 22), todos os tempos indicados têm diferença estatisticamente significativa para a condição sem exposição à UV, indicando que a absorção ocorre de forma intensa e rápida, em contraste com a condição sob exposição à UV, onde a diferença só é significativa a partir dos 30 minutos, confirmando a absorção menor e mais lenta, conforme observado na análise dos gráficos e  $Q_{ti}$ .

**Tabela 22 – Comparação múltipla de médias – interação BC (tempo/ condição de exposição à UV)**

Ld	Grupos	Sem UV	Significância	Com UV	Significância
0,0414	60 – 02	0,1926	<b>DS</b>	0,1130	<b>DS</b>
	60 – 10	0,1463	<b>DS</b>	0,0907	<b>DS</b>
	60 – 30	0,0833	<b>DS</b>	0,0611	<b>DS</b>
	30 – 02	0,1093	<b>DS</b>	0,0519	<b>DS</b>
	30 – 10	0,0630	<b>DS</b>	0,0296	DNS
	10 – 02	0,0463	<b>DS</b>	0,0222	DNS

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Na CMM da interação AC, tipo de tratamento/condição de exposição à UV (Tabela 23), o fator tipo de exposição não foi fixado, comparando-se somente a diferença entre os tipos de tratamento analisados, independentemente do tempo de absorção e da condição de

exposição. Neste caso, confirma-se a significância do tratamento puro em relação às demais condições e a semelhança (diferença estatisticamente não significativa) entre as amostras TD e ST.

**Tabela 23 – Comparação múltipla de médias – interação AC (tipo de tratamento/condição de exposição à UV)**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
0,0414	ST – TP	0,0556	<b>DS</b>
	TD – TP	0,0458	<b>DS</b>
	ST – TD	0,0097	DNS

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

É notável que a hidrofiliabilidade gerada pela aplicação do tratamento à base de  $\text{TiO}_2$  não influencia negativamente a capacidade de absorção natural do substrato, agindo positivamente como camada de proteção à esta característica, sobretudo sob exposição à radiação UV. Contudo, para que se obtenham resultados positivos neste aspecto, é necessário considerar a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aplicada, visto que a efetividade só foi alcançada para o tratamento com percentuais mais elevados de  $\text{TiO}_2$ .

## 5.5 ETAPA V: AVALIAÇÃO DA FOTOCATÁLISE

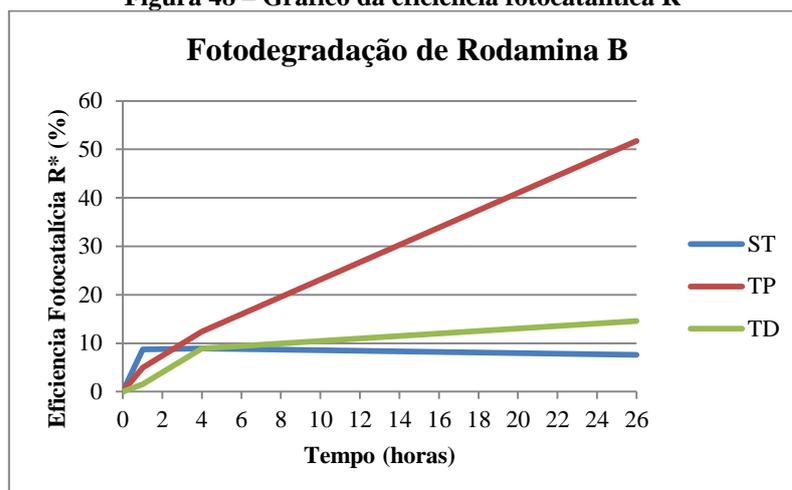
De acordo com os cálculos realizados para a eficiência da fotocatalise, expressa em  $R_t$  (%) e considerando a premissa da norma UNI 11259 (2008), na qual um material é considerado fotocatalítico se  $R_4^* > 20\%$  e  $R_{26}^* > 50\%$ , o produto utilizado só se expressa como fotocatalítico às 26h de ensaio, para o tratamento aplicado puro (Tabela 24).

**Tabela 24 – Eficiência fotocatalítica em relação ao tempo de exposição à UV ( $R_t^*$ ) por tipo de tratamento**

	ST	TP	TD
1h	8,71	4,95	1,55
	$\pm 6,20$	$\pm 3,50$	$\pm 0,73$
4h	8,93	12,39	8,89
	$\pm 10,26$	$\pm 3,06$	$\pm 4,04$
26h	7,60	51,76	14,61
	$\pm 3,95$	$\pm 5,99$	$\pm 8,10$

Ao final do ensaio o tratamento diluído degradou o dobro do valor registrado para amostras sem tratamento (cerca de 7% a mais), porém cerca de 37% a menos que o tratamento puro. O melhor desempenho foi para o tratamento puro, com degradação do corante de cerca de 45% a mais que as amostras sem tratamento (Tabela 24, figura 48).

**Figura 48 – Gráfico da eficiência fotocatalítica R\***



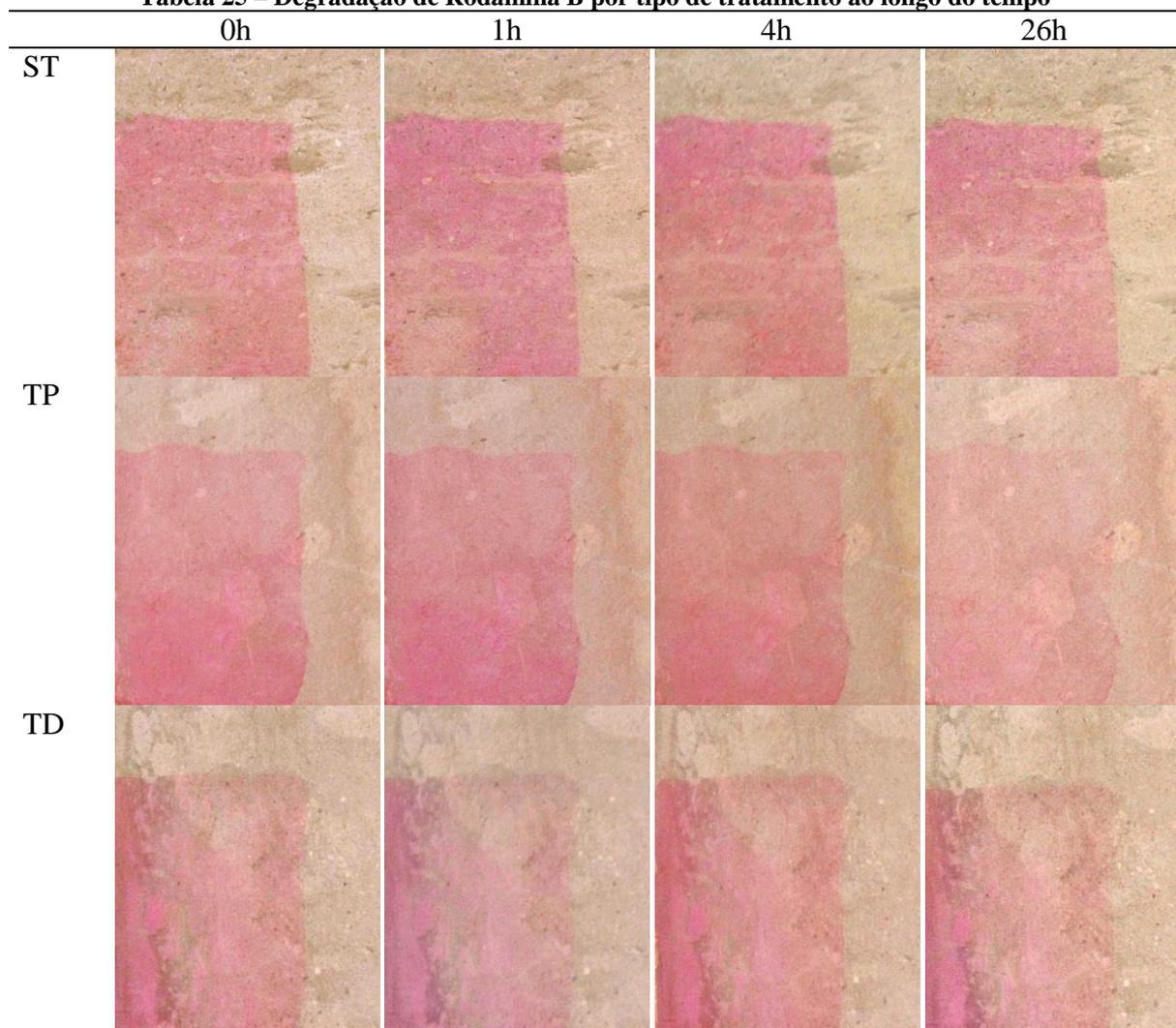
As amostras sem tratamento apresentaram maior velocidade de degradação na primeira hora de exposição, na qual atingiram cerca de 8%. Contudo, ao longo das 26 horas de ensaio esta taxa decresceu e se manteve quase constante.

De forma geral, as amostras sem tratamento apresentam comportamento uniforme, com velocidade de degradação sempre constante e mais lenta que as amostras com tratamento, visto que o efeito é causado somente por ação da radiação UV (BERGAMONTI et al., 2013; LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b). Os valores apresentados para as amostras sem tratamento nas primeiras horas de ensaio indicam possível absorção do corante, o que se reflete na maior variação do parâmetro  $a^*$  ( $\Delta a$ ). Este fato pode ter dificultado a degradação do corante por UV (Tabela 24, Figura 48). A partir das 4 horas a taxa de degradação foi constante, praticamente nula.

As amostras com tratamento diluído apresentaram comportamento semelhante às de tratamento puro, no qual a degradação ocorreu de forma mais intensa nas 4 primeiras horas de exposição, quando foi de cerca de 9%. Contudo, após este momento a taxa de degradação tornou-se consideravelmente mais lenta e constante, resultando na degradação de aproximadamente 15% do corante ao final do ensaio (Tabela 24/25).

As amostras com tratamento puro apresentaram cerca de 12% de degradação nas primeiras 4h, mantendo uma taxa ligeiramente menor ao longo das 26h seguintes, resultando em degradação de cerca de 51% do corante em 26h (Tabela 24/25).

Tabela 25 – Degradação de Rodamina B por tipo de tratamento ao longo do tempo



Comportamentos similares para amostras tratadas, com maior velocidade de degradação das manchas nas primeiras horas de ensaio, tornando-se mais lenta e com velocidade constante ao longo do tempo de exposição à radiação UV, foram identificados por diversos autores que avaliaram a atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI, 2013, 2014; LICCIULI et al., 2011; MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b).

Pesquisadores relatam degradação de cerca de 25 a 78% a mais nas primeiras horas de exposição pelas amostras tratadas em relação às sem tratamento, reduzindo esta taxa para menos de 50% ao final dos ensaios. A degradação final dos corantes fica em torno de 64 a 100% para as amostras tratadas e 2 a 79% para as não tratadas (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; BERGAMONTI et al., 2013, 2014; COLANGIULI et al., 2015; LA RUSSA et al., 2012; LICCIULI et al., 2011; POTENZA et al., 2007; MUNAFÒ et al., 2014; PINHO, MOSQUERA, 2011, 2013; QUAGLIARINI et al., 2012a, 2012b).

A proximidade de resultados entre as amostras ST e TD (Figura 48) ocorre conforme observado em ensaios anteriores, nos quais foi constatado que a não formação de uma película homogênea pela aplicação do tratamento diluído a 1% ou mesmo o baixo teor de  $\text{TiO}_2$  ocasionaram ineficiência nas propriedades esperadas. Resultados com esta similaridade de comportamento ao final do ensaio por baixo teor de  $\text{TiO}_2$  foram também relatados por outros pesquisadores (BERGAMONTI et al., 2013; QUAGLIARINI et al., 2012b).

A degradação de máximo de 12% em 4h (abaixo do mínimo de 20% exigido pela norma) e de 51% em 26h (atingidos no limite de 50% da norma), para o tratamento TP pode ser justificada levando-se em conta que quantidades maiores que 4% (p/p) de  $\text{TiO}_2$  também podem afetar negativamente a fotocatalise, provocando a redução do volume de poros e da área fotoativa acessível da película (ALIABADI, SAGHARIGAR, 2011; PINHO, MOSQUERA, 2013).

Esta baixa eficiência fotocatalítica obtida dos cálculos para este ensaio pode também ser justificada pelas ZD presentes nas amostras. É dito que o parâmetro porosidade influencia na eficiência da capacidade fotocatalítica. Considerando que baixos valores de porosidade podem limitar a absorção do corante aplicado, que é mais facilmente degradado se permanecer em camadas mais superficiais (LA RUSSA et al., 2012; PINHO, MOSQUERA, 2011, 2013) e que as ZD presentes nas amostras apresentam maior rugosidade/porosidade que as áreas padrão, o corante pode ter penetrado mais profundamente nestas zonas, dificultando a remoção por ação fotocatalítica.

A heterogeneidade das amostras pode ser observada nos altos valores de desvio padrão para as amostras ST e TD. As amostras TP apresentaram menores valores para o desvio padrão, o que denota que a película formada proporcionou maior uniformidade de efeitos à superfície, conforme visto anteriormente em ensaios de alteração da molhabilidade (item 5.4.1). Para averiguação da significância na diferença de resultados, foi realizada a ANOVA considerando a degradação do corante por tipo de tratamento (A) e pelo tempo de exposição à UV (Tabela 26).

**Tabela 26 – ANOVA da fotodegradação de Rodamina B por UV-A**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Fcal	F crítico	Significância
A (tipo de tratamento)	1287,72	2,00	643,86	19,36	3,55	<b>DS</b>
B (tempo de exposição à UV)	1863,65	2,00	931,83	28,01	3,55	<b>DS</b>
AB	2192,82	4,00	548,20	16,48	2,93	<b>DS</b>
Erro	598,71	18,00	33,26			
Total	5942,90	26,00				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

De acordo com a ANOVA, tanto o tipo de tratamento quanto o tempo de exposição foram fatores significativos na eficiência da fotocatalise, indicando diferença entre os tratamentos aplicados e na condição inicial e final do corante. Há interação significativa entre os fatores, mostrados na CMM (Tabela 27).

**Tabela 27 – Comparação múltipla de médias – interação AB (tipo de tratamento/tempo de exposição)**

Ld	Grupos	1h	Significância	4h	Significância	26h	Significância
9,99	ST – TP	3,46	DNS	3,46	DNS	44,16	<b>DS</b>
	TD – TP	3,40	DNS	3,49	DNS	37,15	<b>DS</b>
	ST – TD	7,16	DNS	0,04	DNS	7,01	DNS

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Confirma-se estatisticamente que não há diferença significativa entre os tipos de tratamento para as primeiras horas de ensaio. Contudo, é possível notar que o comportamento inicial (1h) das amostras TP apresenta-se intermediário aos dos demais tratamentos, sendo maior a diferença entre TD e ST, conforme se observa na Figura 48. Às 4h de ensaio as amostras TP já apresentam diferenças mais relevantes em relação aos demais tratamentos, ao passo que entre TD e ST a diferença não é significativa. A diferença estatisticamente significativa ocorre para as 26h de ensaio, quando o efeito apresentado pela amostra TP é consideravelmente mais pronunciado (Figura 48, Tabela 24).

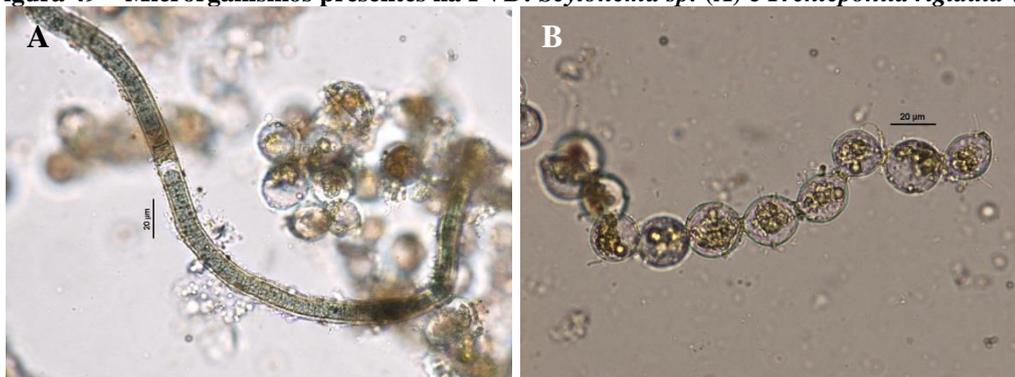
## 5.6 ETAPA VI: AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO REVESTIMENTO APLICADO AO SUBSTRATO SOB INTEMPERISMO NATURAL

### 5.6.1 Caracterização da suspensão de microrganismos

A caracterização dos microrganismos presentes na suspensão de contaminação foi realizada por tipo de biofilme coletado, considerando películas esverdeadas (PVD), avermelhadas (PVM), e acinzentadas pulverulentas (PC).

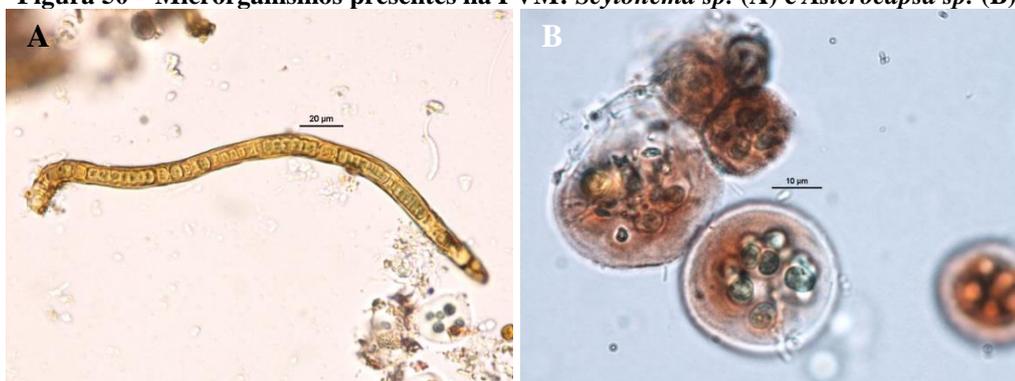
A análise das películas esverdeadas revelou a composição por microrganismos do tipo cianofíceas, classe Cyanophyceae (2%), gênero *Scytonema* sp., e clorofíceas da classe Ulvophyceae (98%), gênero/espécie *Trentepohlia rigidula* (Figura 49).

**Figura 49 – Microrganismos presentes na PVD: *Scytonema sp.* (A) e *Trentepohlia rigidula* (B)**



Nas películas avermelhadas foram identificados microrganismos pertencentes à classe Cyanophyceae, gêneros *Scytonema sp.* (2%) e *Asterocapsa sp.* (98%) (Figura 50).

**Figura 50 – Microrganismos presentes na PVM: *Scytonema sp.* (A) e *Asterocapsa sp.* (B)**



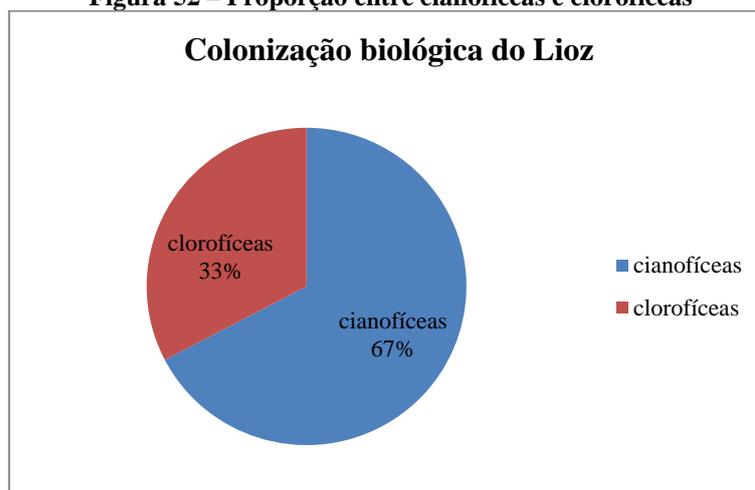
Nas películas acinzentadas pulverulentas foram identificados microrganismos pertencentes à classe Cyanophyceae, gênero *Scytonema sp.*, de coloração esverdeada e avermelhada (Figura 51).

**Figura 51 – Microrganismos presentes na PC: *Scytonema sp.***



Considerando as médias dos dados de abundância relativa entre as espécies, a predominância é de cianofíceas sobre clorofíceas (Figura 52). Apesar de haverem marcas da presença de líquens em áreas onde foi realizada a coleta de películas para produção da suspensão, estes seres não foram identificados em análise microscópica.

**Figura 52 – Proporção entre cianofíceas e clorofíceas**



Conforme discutido em referencial teórico (item 3.3.2), as condições ambientais de Belém, com umidade e temperaturas intensas, são propícias para o desenvolvimento de microrganismos resistentes a fatores ambientais extremos, mesmo em substratos de baixa porosidade e baixos índices de colonização biológica, como o calcário Lioz (OLIVEIRA, 2008).

Microrganismos fotossintéticos, como algas e cianobactérias, precisam de uma quantidade relativamente grande de água para sobreviver e de luz para gerar nutrientes, abundantes em regiões de climas tropicais, e se desenvolvem facilmente em superfícies rochosas (MILLER et al., 2012; TOMASELLI et al., 2000), sendo considerados microrganismos pioneiros (BELLINZONI et al., 2003; GUILLITE, DREESEN, 1995; MILLER et al., 2008, 2009; SILVA et al., 1997; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000; WARSCHEID, BRAAMS, 2000). O estabelecimento destes seres ocasiona a formação de pátinas de colorações diversas, de acordo com o grau de umidade ou os tipos de microrganismos que a compõem (GAYLARDE, GAYLARDE, 2005; SCHEERER et al., 2009; TIANO, 2002).

Entre os microrganismos mais citados como dominantes em calcários em ambientes de clima tropical estão cianofíceas, seguidas de líquens e clorofíceas. Os gêneros mais citados entre cianofíceas são *Oscillatoria sp.*, *Synechocystis* e *Scytonemataceae*, entre as clorofíceas *Chlorella*, *Ulotricaceae*, *Anacystis* e *Trentepohlia*, e entre os líquens *Phyllopsora corallina*.

A análise por microscopia óptica confirma a abundância de cianofíceas sobre as clorofíceas, e a identificação de gêneros frequentes para o clima tropical, como *Scytonema* e *Trentepohlia*.

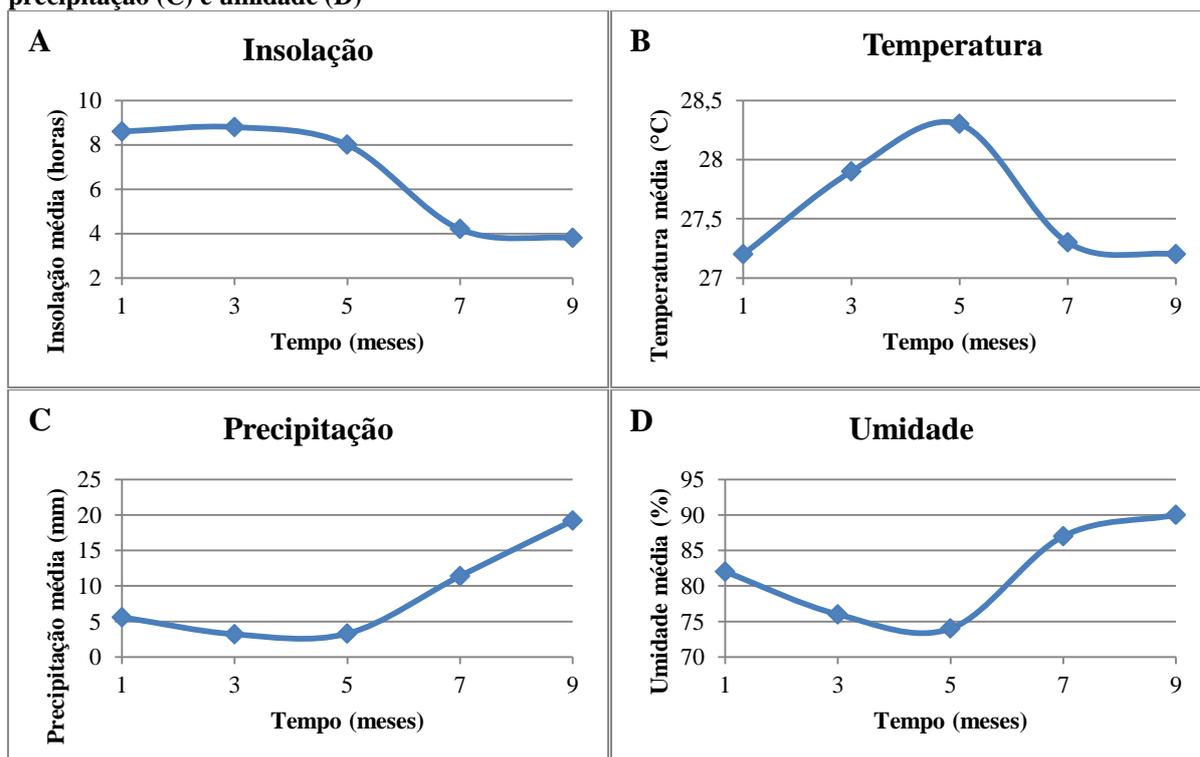
### 5.6.2 Monitoramento mensal – dados meteorológicos

O monitoramento foi realizado no período de julho/2015 a março/2016, perfazendo 09 meses de exposição ao intemperismo natural. De acordo com os dados fornecidos pelo INMET (Tabela 28), o período de maior insolação dentro dos 09 meses analisados para esta pesquisa corresponde aos meses de julho a novembro, apresentando redução considerável para o período subsequente, dos meses de dezembro a março (Figura 53A). A temperatura apresentou aumento constante a partir do mês de julho até o ápice no mês de novembro (média de 28,3°C), quando torna a cair, mantendo-se baixa (média de 27,2°C) e praticamente constante para os meses de janeiro a março (Figura 53B). O volume médio de precipitação inicia o mês de julho em queda, até o mês de novembro, quando torna a aumentar, sendo intensa até o mês de março (Figura 53C). A umidade relativa média acompanha o comportamento das precipitações, diminuindo no período de julho a novembro e aumentando no período de novembro a março (Figura 53D).

**Tabela 28 – Dados meteorológicos agrupados por bimestre**

	01	03	05	07	09
Insolação	8,6	8,8	8,0	4,2	3,8
Temperatura	27,2	27,9	28,3	27,3	27,2
Precipitação	5,6	3,2	3,3	11,4	19,2
Umidade	82	76	74	87	90

**Figura 53 – Gráficos de dados meteorológicos bimestrais médios para insolação (A), temperatura (B), precipitação (C) e umidade (D)**



Pesquisadores que caracterizaram o clima da região amazônica (CERQUEIRA, 2006; FISCH et al., 1998; MARENGO, NOBRE, 2009; NOBRE et al., 2010; SALATI, MARQUES, 1984 apud NOBRE et al, 2010) consideraram as precipitações mais intensas no período de novembro a março, sendo os períodos de estiagem entre maio e setembro. De forma geral, o ápice do período de estiagem é considerado outubro, e o ápice do período chuvoso, abril, estando em concordância com os dados analisados.

### 5.6.3 Alterações estéticas

As análises de cor e brilho foram realizadas em amostras não contaminadas pela suspensão de microrganismos e repetidas mensalmente até um total de 09 meses para investigação da possibilidade de alterações estéticas no tratamento aplicado ocasionadas pela exposição prolongada ao intemperismo natural do clima tropical (equatorial chuvoso).

#### 5.6.3.1 Alterações cromáticas

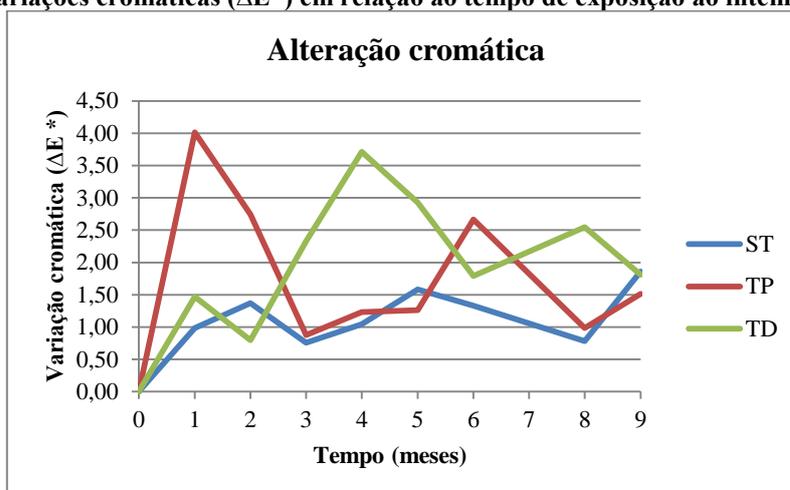
Ao final do ensaio de campo observou-se comportamento similar para as amostras ST e TD e variação ligeiramente menor para as amostras com tratamento puro, apresentando um comportamento contrario ao exposto no momento da aplicação do produto (item 5.3.1), em que as amostras TP apresentaram maior variação. Contudo, a variação cromática ao longo do tempo de exposição aparentemente não apresentou um comportamento que possa ser atribuído ao tipo de tratamento aplicado ou às condições ambientais às quais as amostras foram expostas (Tabela 29, Figura 54).

Resultados similares de alterações de cor não significativas em longo prazo foram obtidos por Munafô et al. (2014), que realizaram ensaio de degradação em câmara de intemperismo acelerado.

**Tabela 29 – Variações cromáticas ( $\Delta E^*$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**

	01	02	03	04	05	06	07	08	09
ST	1,17	1,92	2,27	2,82	2,52	1,18	1,49	2,53	2,25
	$\pm 0,86$	$\pm 0,84$	$\pm 0,89$	$\pm 1,98$	$\pm 0,83$	$\pm 0,60$	$\pm 0,80$	$\pm 1,46$	$\pm 1,33$
TP	4,11	2,05	1,14	2,16	1,88	3,02	1,93	1,79	2,08
	$\pm 1,03$	$\pm 0,15$	$\pm 0,70$	$\pm 1,55$	$\pm 0,43$	$\pm 1,29$	$\pm 0,89$	$\pm 1,29$	$\pm 1,33$
TD	1,42	1,42	2,93	4,38	3,54	1,86	3,06	2,59	2,24
	$\pm 0,31$	$\pm 0,58$	$\pm 1,30$	$\pm 0,95$	$\pm 0,50$	$\pm 0,38$	$\pm 1,18$	$\pm 0,90$	$\pm 0,73$

**Figura 54 – Variações cromáticas ( $\Delta E^*$ ) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**



Considerando que não houve uma regularidade na variação de cor ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural e que os valores de desvio padrão são consideravelmente altos e variáveis ao longo do tempo, o resultado do ensaio de campo foi avaliado por meios da ANOVA (Tabela 30).

**Tabela 30 – ANOVA da variação cromática ( $\Delta E^*$ ) pelo tempo de exposição ao intemperismo natural**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
A (tipode tratamento)	4,74	2	2,37	2,29	4,02	DNS
B (tempo de exposição)	10,77	8	1,35	1,30	3,17	DNS
AB	39,10	16	2,44	2,36	2,78	DNS
Erro	55,94	54	1,04			
Total	110,55	80				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa.

De acordo com os resultados da ANOVA, estatisticamente nenhum dos fatores analisados influenciou significativamente a alteração de cor das amostras. Entretanto, considerando valores elevados de desvio padrão, a avaliação da significância é comprometida, não sendo, portanto, conclusiva.

É possível que as alterações registradas sejam referentes à heterogeneidade das amostras, e não relacionadas à aplicação do tratamento em si. De todo modo, os valores de  $\Delta E$  apresentados ao final ou mesmo ao longo do ensaio encontram-se dentro da faixa aceitável para utilização no campo do patrimônio histórico ( $\Delta E^* < 5$ ).

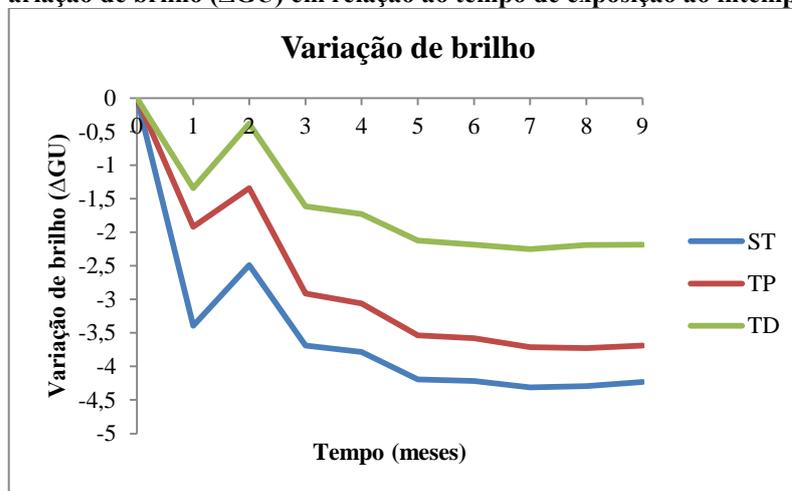
### 5.6.3.2 Alterações de brilho

A variação na propriedade de reflexão especular ocorreu de forma semelhante para todos os tipos de tratamento, em proporções diferentes, resultando em perda do brilho original quando do momento da aplicação dos tratamentos nas amostras (Tabela 31, Figura 55). O efeito de opacificação foi menos acentuado para as superfícies com tratamento, permitindo constatar que a película aplicada atuou de forma protetiva à irradiação solar e outros possíveis efeitos degradativos. O maior efeito de opacificação apresentado para a condição ST pode ser atribuído à falta desta película protetora.

**Tabela 31 – Variação de brilho ( $\Delta$ GU) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**

	01	02	03	04	05	06	07	08	09
ST	-3,39	-2,49	-3,69	-3,78	-4,19	-4,22	-4,31	-4,29	-4,23
	$\pm 0,87$	$\pm 0,90$	$\pm 0,95$	$\pm 0,94$	$\pm 0,96$	$\pm 0,91$	$\pm 0,93$	$\pm 0,99$	$\pm 0,94$
TP	-1,92	-1,34	-2,91	-3,06	-3,54	-3,58	-3,71	-3,73	-3,69
	$\pm 0,39$	$\pm 0,36$	$\pm 0,28$	$\pm 0,29$	$\pm 0,32$	$\pm 0,31$	$\pm 0,28$	$\pm 0,28$	$\pm 0,30$
TD	-1,34	-0,38	-1,62	-1,73	-2,12	-2,18	-2,25	-2,19	-2,18
	$\pm 0,12$	$\pm 0,13$	$\pm 0,12$	$\pm 0,11$	$\pm 0,12$	$\pm 0,12$	$\pm 0,10$	$\pm 0,09$	$\pm 0,06$

**Figura 55 – Variação de brilho ( $\Delta$ GU) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**



O efeito de opacificação apresentou-se mais uniforme para as amostras tratadas, considerando os valores de desvio padrão, que são ainda menores para as amostras com tratamento diluído que para as amostras com tratamento puro, demonstrando maior uniformidade no efeito para estas.

Para a confirmação e detalhamento dos resultados obtidos por análise do  $\Delta$ GU, foi realizada a ANOVA da variação de brilho em relação ao tipo de tratamento e ao tempo de exposição ao intemperismo natural (Tabela 32).

**Tabela 32 – ANOVA da variação de brilho pelo tempo de exposição ao intemperismo natural**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
A (tipo de tratamento)	58,75	2	29,37	89,98	3,15	<b>DS</b>
B (tempo de exposição)	34,22	8	4,28	13,11	2,10	<b>DS</b>
AB	1,58	16	0,10	0,30	1,84	DNS
Erro	17,63	54	0,33			
Total	112,18	80				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

A diferença significativa observada para o fator A indica que as proporções de opacificação são consideráveis entre os tipos de tratamento aplicado. A diferença significativa observada para o fator B indica que a perda do brilho original quando da aplicação dos tratamentos foi considerável ao longo de 09 meses de exposição ao intemperismo natural. Contudo, não houve interação entre fatores analisados, o que significa que todas as condições de tratamento tiveram o mesmo tipo de comportamento de perda do brilho original, conforme observado na Tabela 31 e Figura 55, na qual as curvas de comportamento são praticamente paralelas.

Na comparação múltipla de médias dos tipos de tratamento, a diferença entre as amostras ST e TP é estatisticamente insignificante, sendo significativa somente para as amostras TD, que apresentaram menor efeito de opacificação, em relação aos demais tratamentos (Tabela 33).

**Tabela 33 – Comparação múltipla de médias – tipo de tratamento**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
0,99	ST – TP	0,79	DNS
	TD – TP	1,28	<b>DS</b>
	ST – TD	2,07	<b>DS</b>

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Na CMM do tempo de exposição ao intemperismo natural (Tabela 34), nota-se o efeito de opacificação ao longo dos 09 meses de ensaio. A taxa de perda de brilho foi muito maior nos primeiros 05 meses de exposição, independentemente da condição de tratamento. O período de julho a novembro corresponde ao de maior insolação e temperatura (item 5.6.2), justificando a hipótese de fotodegradação das amostras. A partir do 5º mês, correspondente ao início da estação chuvosa, esta taxa se torna mais lenta e constante, sendo praticamente nula.

**Tabela 34 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
0,99	2 - 1	0,81	DNS
	3 - 1	0,52	DNS
	4 - 1	0,64	DNS
	5 - 1	1,07	<b>DS</b>
	6 - 1	1,11	<b>DS</b>
	7 - 1	1,21	<b>DS</b>
	8 - 1	1,19	<b>DS</b>
	9 - 1	1,15	<b>DS</b>

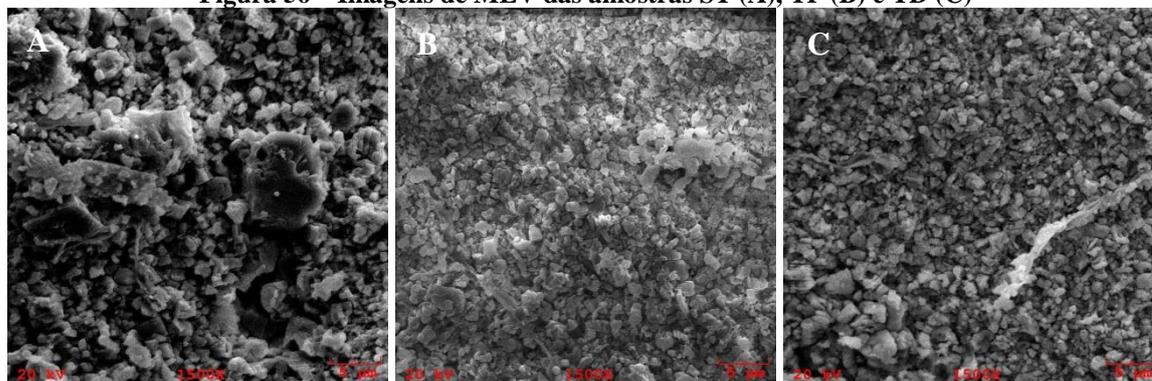
Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

O menor efeito de opacificação foi observado para as amostras TD. Contudo, para o momento inicial do ensaio de campo, antes da exposição, foi considerado o valor de GU obtido após a aplicação do tratamento. No momento da aplicação (item 5.3.2) a variação de brilho foi maior para as amostras com produto diluído (0,23 para TP e 2,70 para TD), o que poderia resultar em variações similares para ambos os tipos de tratamento.

#### 5.6.4 Durabilidade do revestimento

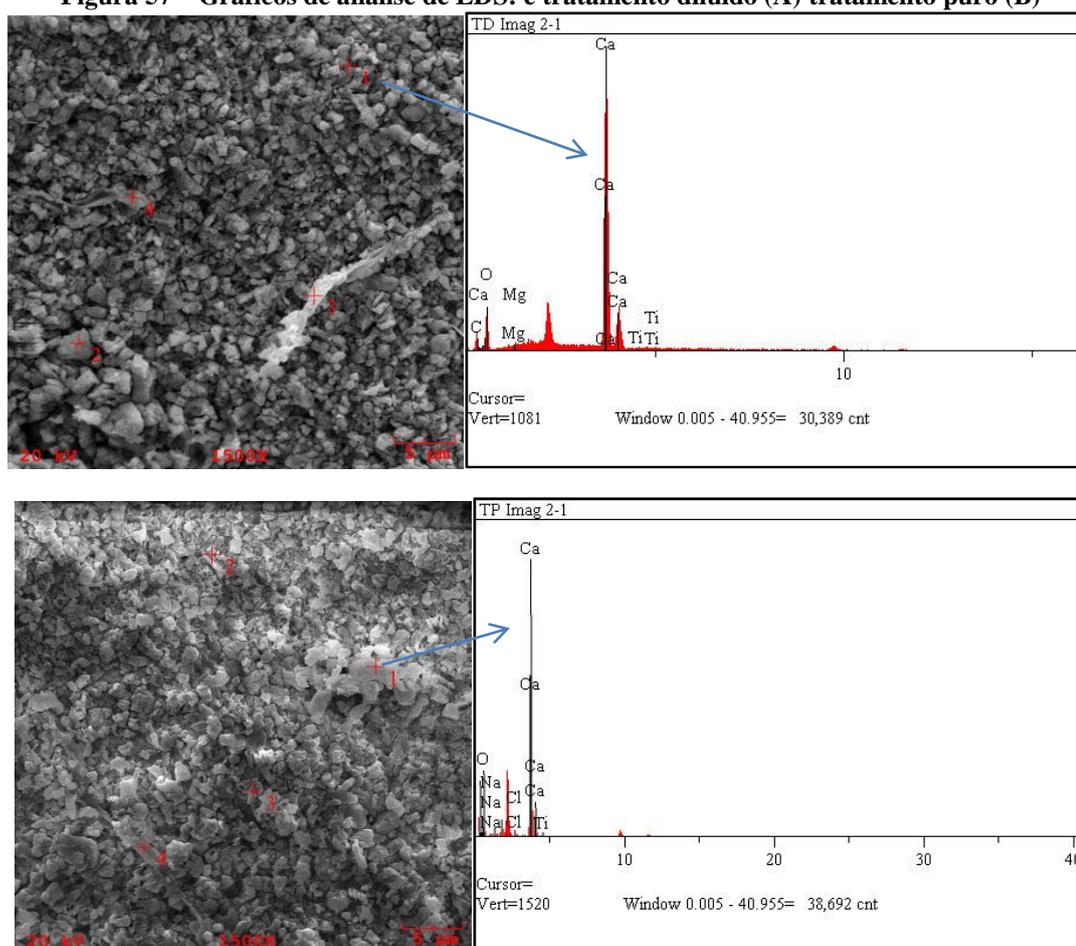
Após 09 meses de exposição ao intemperismo natural, fragmentos de amostras ST, TP e TD foram analisados por MEV/EDS, com vistas à averiguação da durabilidade do tratamento a este espaço de tempo.

Nota-se nas imagens geradas por MEV (Figura 56) a ausência da película de  $TiO_2$  formada no momento da aplicação do produto puro, ou mesmo a formação não homogênea de película antes identificada nas amostras com tratamento diluído (item 5.1.4). Para melhor investigação da remoção do tratamento por exposição ao intemperismo, foi realizada análise de EDS, considerando cerca de 10 pontos para cada área analisada.

**Figura 56 – Imagens de MEV das amostras ST (A), TP (B) e TD (C)**

É possível observar a presença de corpos diferenciados sobre os grãos de calcita nas imagens das amostras TP e TD, indicando possível ocorrência ou princípio de colonização biológica. Os percentuais de  $\text{TiO}_2$  de 0,7% encontrados em análise **semiquantitativa** por EDS na etapa de caracterização (item 5.1.4) reduziram para 0,1% nas amostras TD, os de 37% das amostras TP foram reduzidos para o máximo de 0,8% e o 1% de halita na amostra TP foi reduzido para cerca de 0,5% (Figura 57).

**Figura 57 – Gráficos de análise de EDS: e tratamento diluído (A) tratamento puro (B)**



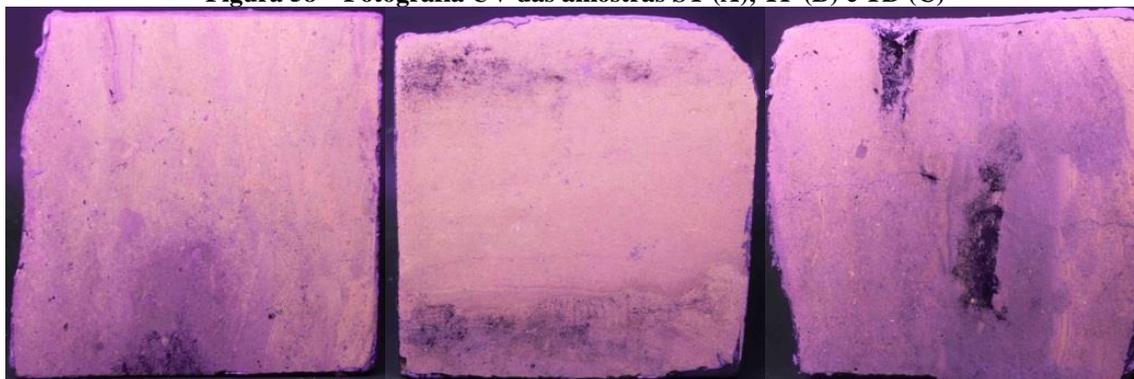
Nota-se que a redução do teor de  $\text{TiO}_2$  é maior para as amostras TP (98%) que para as amostras TD (86%). O efeito apresentado pode ser justificado pela menor quantidade de material (1% p/p de  $\text{TiO}_2$ ) para ser degradado ao longo do tempo em relação às amostras com tratamento puro (6% p/p de  $\text{TiO}_2$ ). A aplicação de soluções com cargas de  $\text{TiO}_2$  maiores que 2% (p/p) podem gerar películas menos condensadas, craqueladas, com fraca aderência ao substrato, sendo facilmente destacáveis e prejudicando a eficiência e a durabilidade do tratamento aplicado (LICCIULI et al 2011; PINHO, MOSQUERA, 2013).

### 5.6.5 Quantificação de biomassa

O grupo de 27 amostras acompanhado mensalmente ao longo de 09 meses foi composto 09 amostras para cada tipo de tratamento. Destas nove, seis são amostras padrão, constituídas de zonas sãs e ZD, não apresentando zonas de alteração. As outras três amostras de cada grupo de tipo de tratamento são constituídas também por zonas de alteração, conforme descrito na etapa de caracterização (item 5.1.1).

A fotografia de fluorescência ultravioleta das amostras após 09 meses de exposição não apresentou as zonas vermelhas esperadas para as áreas contaminadas, indicando baixo teor de microrganismos fotossintéticos para formação de camada fluorescente visível (Figura 58).

**Figura 58 – Fotografia UV das amostras ST (A), TP (B) e TD (C)**

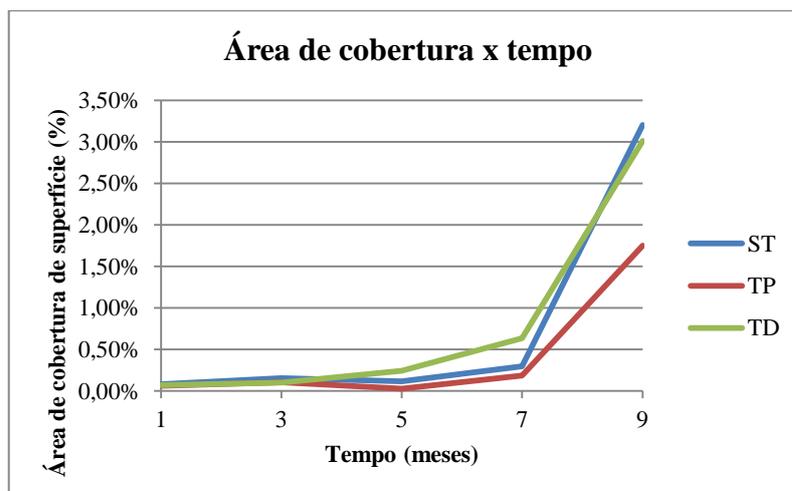


As imagens obtidas mensalmente por fotografia de luz visível foram processadas pelo software ImageJ 1.46r (RASBAND, 1997-2016) para determinação da área de contaminação ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural. Os dados foram organizados bimestralmente para melhor visualização das diferenças e comparação com os dados meteorológicos (Tabela 35, Figura 59).

**Tabela 35 – Área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural (meses)**

	Meses de exposição				
	01	03	05	07	09
ST	0,08	0,15	0,12	0,30	3,20
	± 0,0009	± 0,0009	± 0,0010	± 0,0018	± 0,0085
TP	0,06	0,10	0,03	0,19	1,75
	± 0,0001	± 0,0003	± 0,0002	± 0,0004	± 0,0142
TD	0,07	0,10	0,24	0,64	3,01
	± 0,0001	± 0,0003	± 0,0018	± 0,0070	± 0,0236

**Figura 59 – Área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**



Nota-se que a aplicação do tratamento de  $\text{TiO}_2$  não impediu o aumento da área de cobertura de superfície ao final de 09 meses de exposição ao intemperismo natural. Contudo, é possível notar um desempenho consideravelmente melhor para as amostras com tratamento puro aplicado, onde a contaminação foi cerca de 50% menor em relação às demais condições.

Até os 05 meses de exposição, a taxa de contaminação permaneceu praticamente constante em comparação com o período chuvoso, indicando possível funcionamento das propriedades do revestimento de  $\text{TiO}_2$ . A partir do 5º mês, o início da estação chuvosa e consequente aumento de precipitação e umidade, e redução de insolação e temperatura, favoreceu o desenvolvimento de biofilme e acúmulo de partículas inorgânicas, resultando em intenso aumento na área de cobertura de superfície, independentemente da condição de tratamento das amostras.

Na ANOVA da área de cobertura de superfície em relação ao tempo de exposição (Tabela 36) não foi considerada a diferença entre amostras padrão e as com zonas de alteração, priorizando o efeito causado pelo tipo de tratamento aplicado. Nesta análise foi constatado que o tipo de tratamento (A) não foi significativo, mas o tempo de exposição (B) sim, o que quer dizer que todas as amostras apresentaram contaminação notável ao final do período estabelecido. Entretanto, a análise técnica demonstra uma diferença significativa do tratamento puro em relação às demais condições, que deve ser levada em conta.

**Tabela 36 – ANOVA da área de cobertura da superfície (%) em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
A (tipo de tratamento)	0,0134	2	0,0067	1,12	3,32	DNS
B (tempo de exposição)	0,4478	4	0,1120	18,71	2,69	<b>DS</b>
AB	0,0280	8	0,0035	0,59	2,27	DNS
Erro	0,1795	30	0,0060			
Total	0,6687	44				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Na comparação de múltipla de médias (Tabela 37), é possível notar alguma diferença a partir do sétimo mês em relação aos anteriores, porém as diferenças só são consideradas estatisticamente significativas na comparação das médias do último mês de ensaio, o 9º mês.

**Tabela 37 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
1,3398	3 - 1	0,0452	DNS
	5 - 1	0,0563	DNS
	7 - 1	0,3019	DNS
	9 - 1	2,5808	<b>DS</b>

Sendo: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

De acordo com as análises dos dados meteorológicos, o quinto mês de exposição (novembro) é considerado um marco de transição entre a estação de estiagem e a estação chuvosa. Na análise de alterações estéticas (item 5.6.3) a taxa de perda de brilho se apresentou muito mais intensa e rápida nos primeiros 05 meses de exposição, independentemente da condição de tratamento, se tornando mais lenta, constante e praticamente nula no período correspondente ao da estação chuvosa. O efeito de perda de brilho foi atribuído à possibilidade de fotodegradação das amostras e conseqüentemente, da película aplicada como tratamento, como foi constatado pela análise de MED/EDS para averiguação da durabilidade ao longo do tempo, na qual os percentuais de TiO<sub>2</sub> reduziram em torno de 86 a 98%, indicando remoção quase que total do tratamento por ação do intemperismo natural.

Resultados similares foram obtidos por Munafò et al. (2014), que investigaram a resistência de suspensões aquosas de TiO<sub>2</sub> aplicadas em calcário travertino (camadas simples e multicamadas) através de ensaios de intemperismo acelerado e constataram a deterioração da cobertura à longa exposição ao intemperismo. A repetida deposição de corante sob UV, simulando a deposição de contaminantes orgânicos/inorgânicos, acelerou o processo de degradação do efeito fotocatalítico e foi constatada perda da eficiência hidrofílica após ensaio de envelhecimento. O desempenho da propriedade autolimpante foi afetado principalmente

pela longa exposição à UV e ocorreu de forma mais lenta para as amostras com várias camadas de TiO<sub>2</sub>, porém ao final do ensaio as diferenças entre os tratamentos utilizados não foram consideradas significativas. Ainda, a eficiência fotocatalítica pode ser reduzida pelo acúmulo de matéria inorgânica oxidada e pelo acúmulo de matéria orgânica gerado pelo desenvolvimento em taxa mais veloz que a de fotocatalise (FUJISHIMA et al., 2008).

Algumas hipóteses foram levantadas para o comportamento razoavelmente estável das amostras até o quinto mês de exposição. Os primeiros 5 meses de ensaio correspondem ao período de maior intensidade de insolação e temperatura, então considera-se a possibilidade de degradação parcial das películas por intensa exposição à radiação UV e remoção da película degradada por ação de águas pluviais com o início da estação chuvosa. Por outro lado, o período de estiagem não favorece a proliferação de microrganismos, que necessitam de água em abundância. É provável que os fatos tenham ocorrido concomitantemente, justificando o intenso e rápido aumento na área de cobertura de superfície a partir dos 07 meses de exposição ao intemperismo natural.

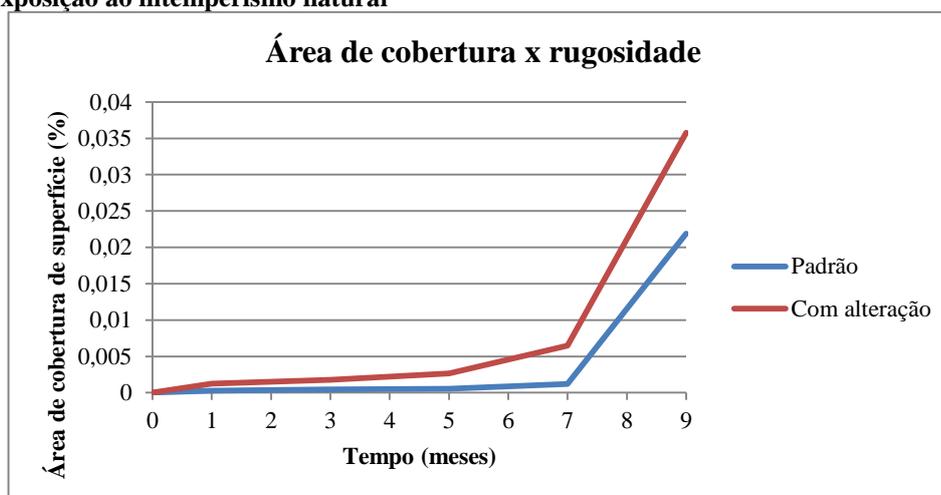
Avaliando a situação em que a película não apresentou durabilidade ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural da região amazônica, levantou-se também a hipótese de que a proliferação do biofilme e o acúmulo de material inorgânico na superfície das amostras estejam mais intensamente relacionados às condições de rugosidade e porosidade do substrato, visto que, de acordo com a literatura, estes aspectos favoreceram a colonização por microrganismos fotossintéticos, promovendo pontos de ancoragem para sua fixação e zonas de acúmulo de água para seu desenvolvimento (MILLER et al., 2009; SILVA et al., 1997; TIANO et al., 1995; TOMASELLI et al., 2000).

Ao final dos 09 meses de exposição ao intemperismo, as amostras com tratamento puro apresentaram menor área de contaminação que os demais tratamentos, que apresentaram valores de contaminação maiores. De todo modo, considera-se a remoção quase que total do tratamento ao final no ensaio para ambas as condições de tratamento (item 5.6.4), o que permite atribuir os resultados às características do substrato, nos quais as zonas de alteração são apresentadas em proporções diferentes entre as amostras e podem ter influenciado no percentual de área de cobertura registrado. Tendo em vista o fato, uma nova análise das áreas de cobertura de superfície foi realizada, contemplando desta vez as diferenças entre as amostras padrão (não intemperizadas e com ZDs) e amostras com zonas de alteração (regiões porosas). (Tabela 38, Figura 60).

**Tabela 38 – Área de cobertura da superfície média (%) de amostras com e sem alteração, em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**

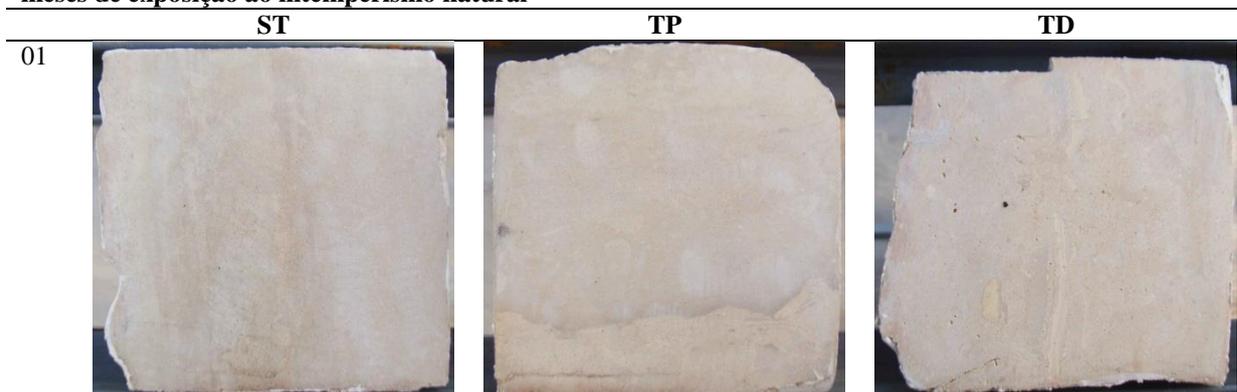
	Amostras Padrão	Amostras com alteração
1	0,03%	0,12%
3	0,05%	0,18%
5	0,06%	0,26%
7	0,12%	0,65%
9	2,19%	3,58%

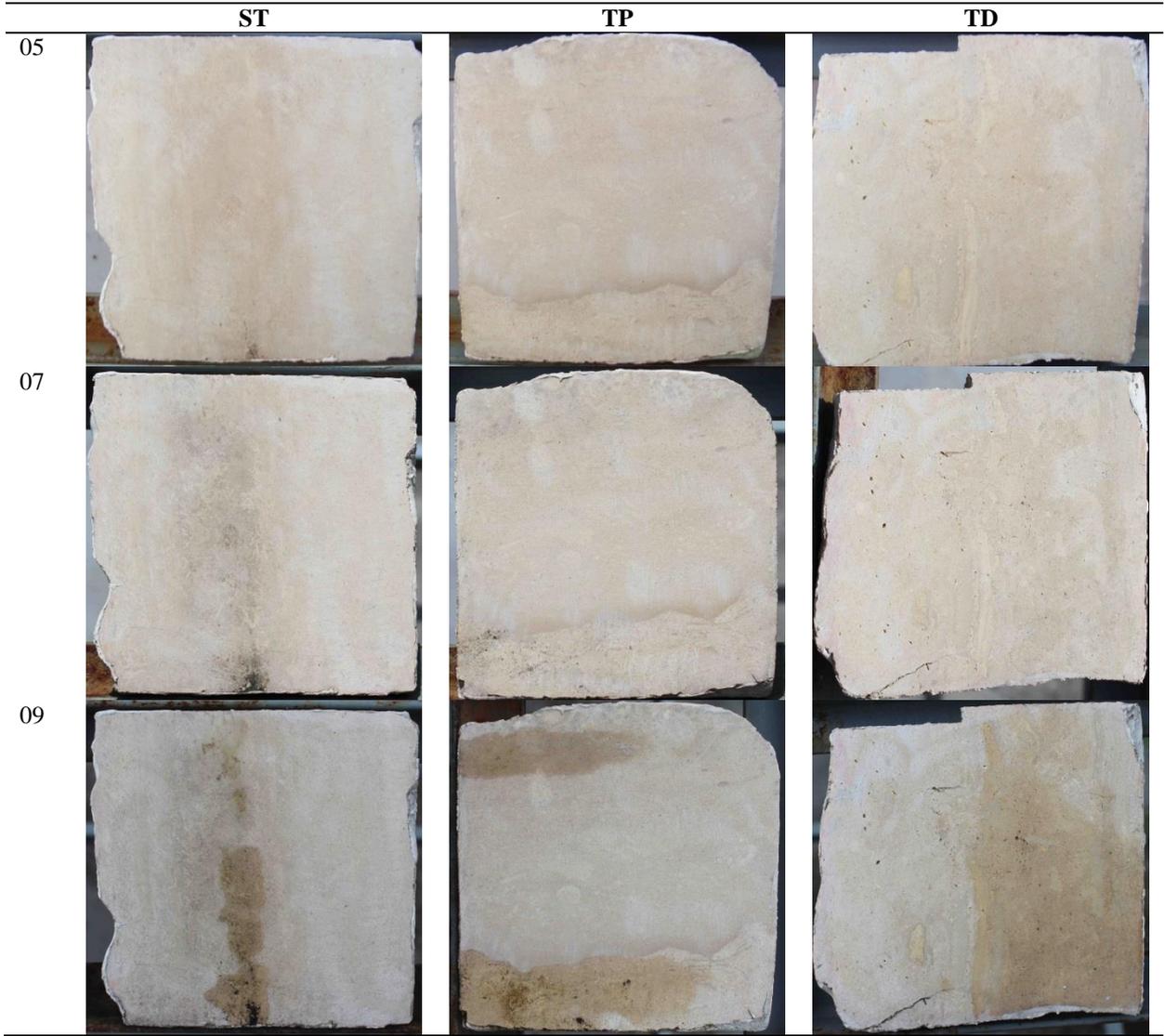
**Figura 60 – Área de cobertura da superfície média (%) de amostras com e sem alteração, em relação ao tempo de exposição ao intemperismo natural**



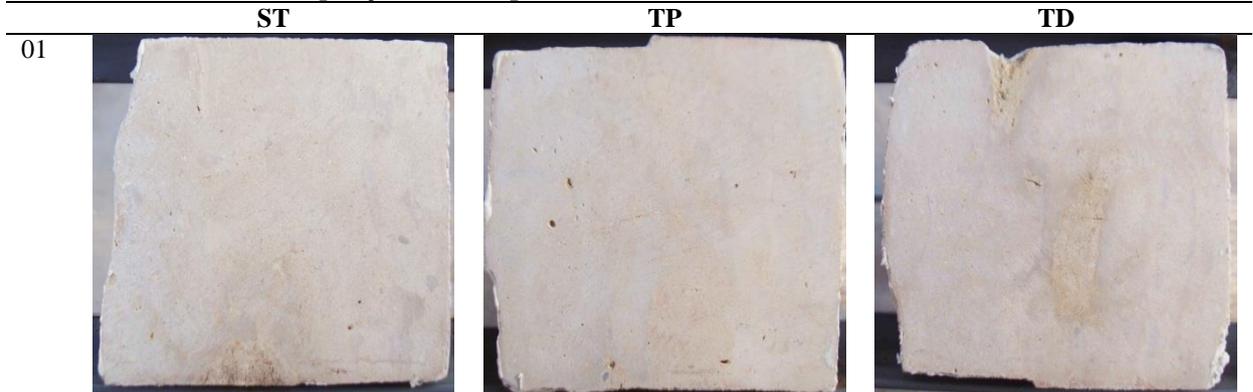
Na Tabela 39 é apresentado o aspecto visual da área de cobertura de superfície para amostras padrão, nos tempos de exposição ao intemperismo natural nos quais as diferenças foram mais relevantes: mês 01 (julho), mês 05 (novembro, ápice do período de estiagem e tempo limite para o comportamento estável das amostras), mês 07 (janeiro, período chuvoso) e mês 09 (março, período final do ensaio). Na tabela 40 é apresentado da mesma forma o aspecto visual de amostras com zonas de alteração.

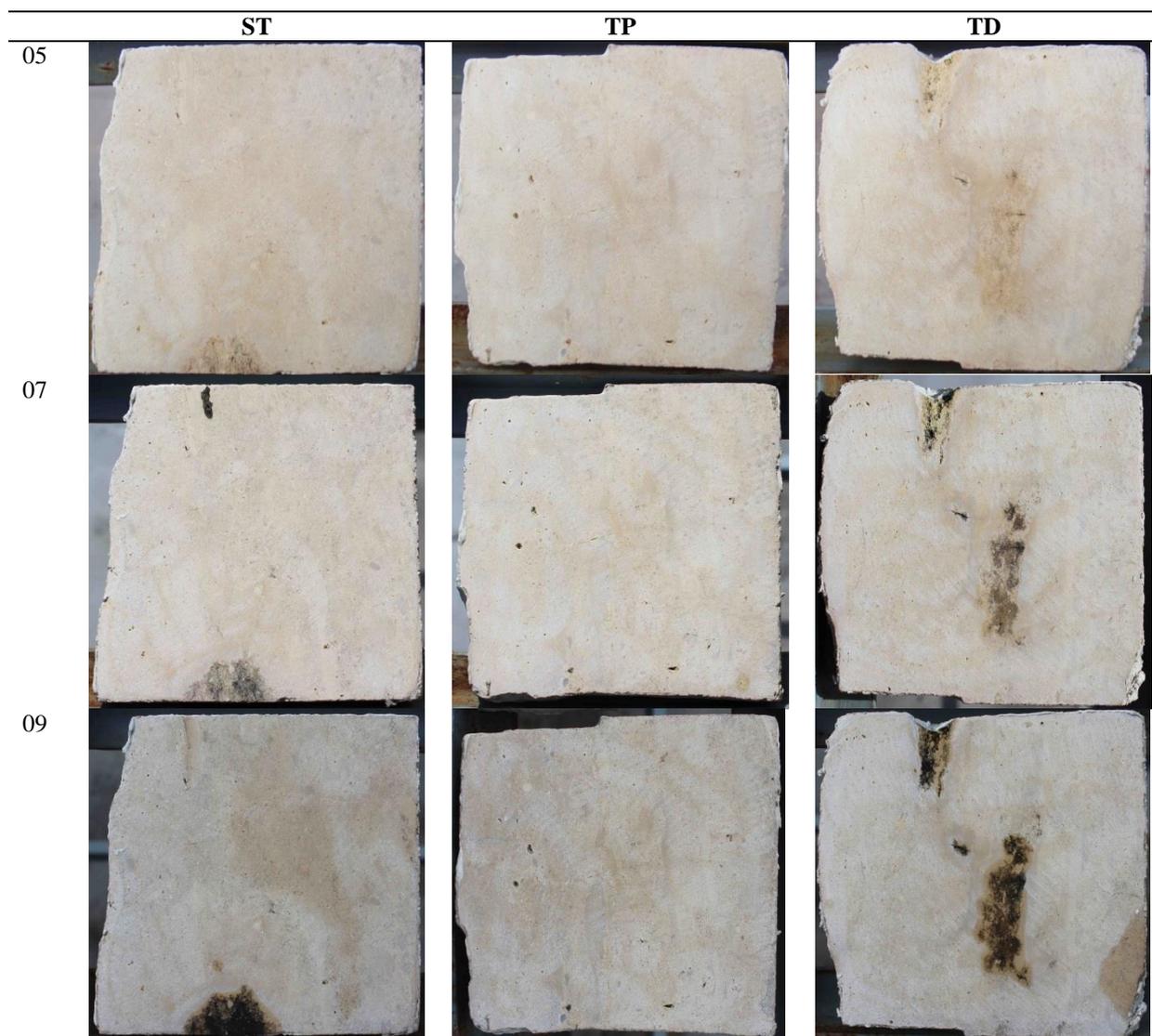
**Tabela 39 – Aspecto visual da área de cobertura de superfície de amostras padrão para 01, 05, 07 e 09 meses de exposição ao intemperismo natural**





**Tabela 40 – Aspecto visual da área de cobertura de superfície de amostras com zonas de alteração para 01, 05, 07 e 09 meses de exposição ao intemperismo natural**





É possível observar que as amostras que possuem zonas de alteração apresentam áreas de cobertura de superfície consideravelmente maiores em relação às amostras padrão, para todos os meses de exposição (Tabela 38/39/40, Figura 60). Estas diferenças se tornam mais pronunciadas a partir do quinto mês de exposição, conforme discutido anteriormente. De todo modo, a contaminação ocorre para ambos os grupos analisados.

Na ANOVA realizada levando em consideração a rugosidade da superfície, novamente somente o tempo de exposição foi considerado um fator significativo, indicando a contaminação evidente ao final do período estabelecido (Tabela 41). A diferença não significativa apontada para as condições das amostras e para a interação entre os fatores analisados indica que a diferença entre grupos observada na análise da Tabela 38 e Figura 60 não é estatisticamente significativa, ou seja, os valores percentuais de contaminação são considerados semelhantes independentemente de as amostras apresentarem ou não zonas de

alteração. Contudo, a heterogeneidade das amostras pode prejudicar a determinação da significância de um fator e a observação visual aponta diferenças relevantes entre as condições das amostras, que devem ser consideradas.

**Tabela 41 – ANOVA da área de cobertura de superfície pelo tempo de exposição ao intemperismo natural para amostras com e sem áreas de alteração**

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	Teste F	F crítico	Significância
A (condição da amostra)	0,17	1	0,17	0,34	4,35	DNS
B (tempo de exposição)	22,52	4	5,63	11,50	2,87	<b>DS</b>
AB	0,06	4	0,02	0,03	2,87	DNS
Erro	9,79	20	0,49			
Total	32,54	29				

Sendo: SQ = soma quadrada; GL = grau de liberdade; MQ = média quadrada; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

Na CMM (Tabela 42) é possível observar comportamento semelhante ao da primeira análise (Tabela 37), onde há alguma diferença do sétimo mês em relação aos anteriores, porém as diferenças só são consideradas estatisticamente significativas para o último mês de ensaio.

**Tabela 42 – Comparação múltipla de médias – tempo de exposição ao intemperismo natural**

Ld	Grupos	Diferença	Significância
	3 - 1	0,03	DNS
1,21	5 - 1	0,08	DNS
	7 - 1	0,27	DNS
	9 - 1	2,68	<b>DS</b>

Onde: Ld = limite de decisão; DS = diferença significativa; DNS = diferença não significativa

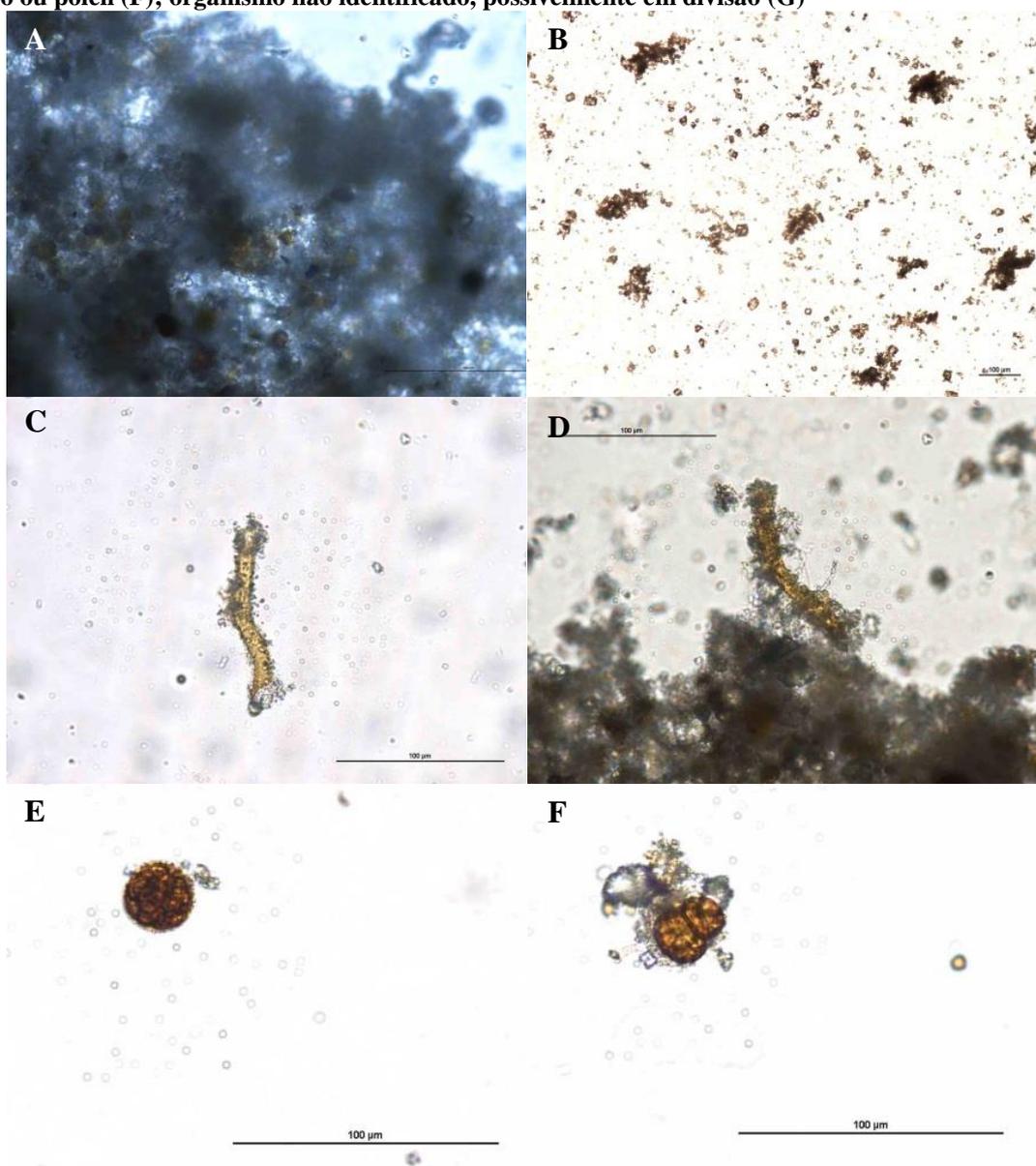
### 5.6.6 Identificação e quantificação microscópica da biomassa

Os microrganismos identificados nas amostras expostas ao intemperismo natural apresentam maior variedade que os identificados no momento da coleta para produção da suspensão contaminante. Esta diferença pode ser atribuída à variação de microclima ou mesmo a diferentes características intrínsecas ao substrato, considerando que há variados tipos de Lioz. Pode-se ter em conta que o bloco de origem das amostras foi uma peça utilizada para pavimentação de área histórica da cidade de Belém (PA), e que a qualidade da rocha possivelmente é inferior à variedade de Lioz utilizada para confecção dos monumentos em alto padrão dos quais os microrganismos foram coletados para produção da solução contaminante. As amostras utilizadas nesta pesquisa apresentam tanto as ZD quanto áreas de alteração que podem ter proporcionado um grau diferenciado de bioreceptividade.

As amostras com tratamento diluído apresentaram grandes massas de matéria

agrupada, contendo elementos avermelhados não identificáveis (Figura 61A), muita matéria inorgânica solta e alguns pequenos grumos (Figura 61B). Apresentaram também pequenas e raras *Scytonema* sp. envoltas por matéria inorgânica (Figura 61C/D), cerca de 5 onde foi possível realizar contagem. Também foram encontrados organismos não identificados, como uma esfera vermelha, possivelmente um esporo ou pólen (Figura 61E), e organismo possivelmente em divisão (Figura 61F).

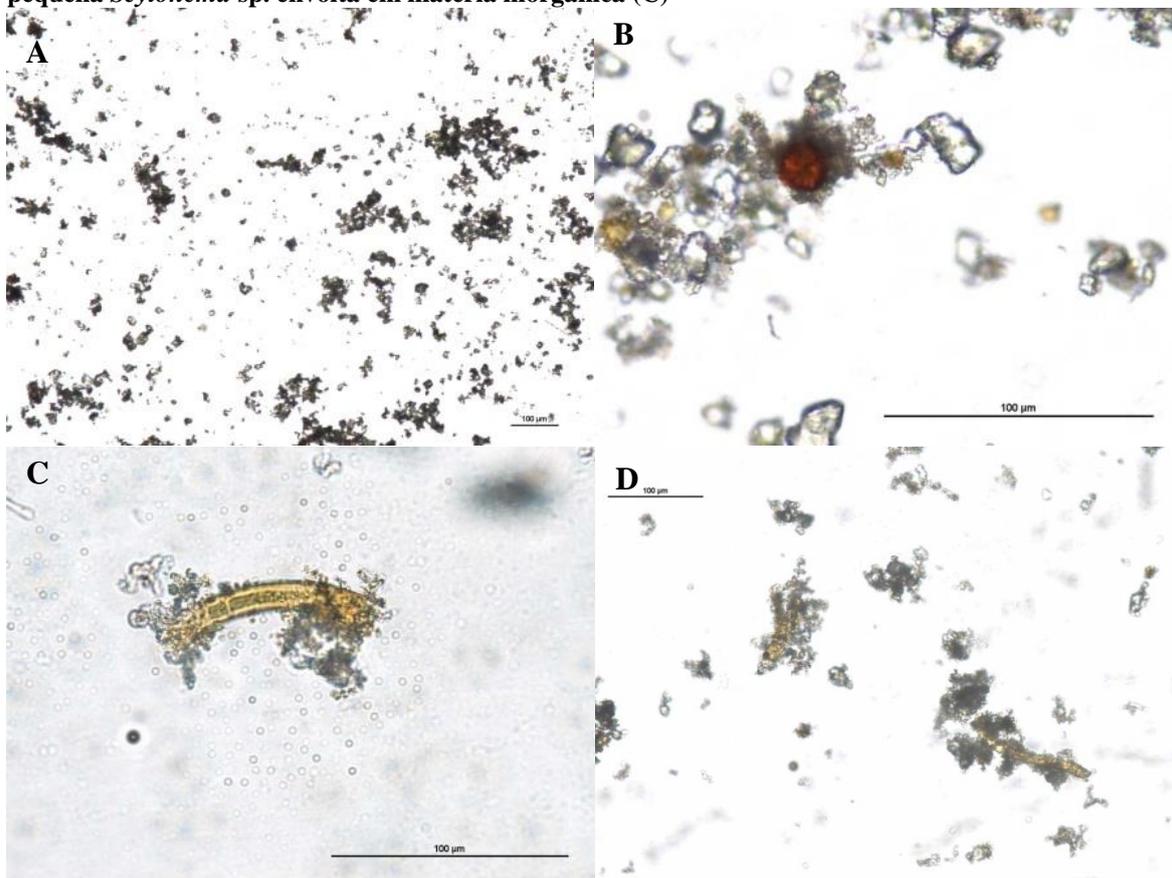
**Figura 61 – Grande grumo com elementos avermelhados (A); Aspecto geral com pequenos grumos (B); pequena *Scytonema* sp. (C); liquenização de *Scytonema* sp. (D); organismo não identificado, possivelmente esporo ou pólen (E); organismo não identificado, possivelmente em divisão (G)**



As amostras com tratamento puro apresentaram menor quantidade de matéria inorgânica solta em relação às amostras TD e vários pequenos grumos (Figura 62A), alguns contendo elementos avermelhados não identificáveis (Figura 62B). Onde foi possível realizar

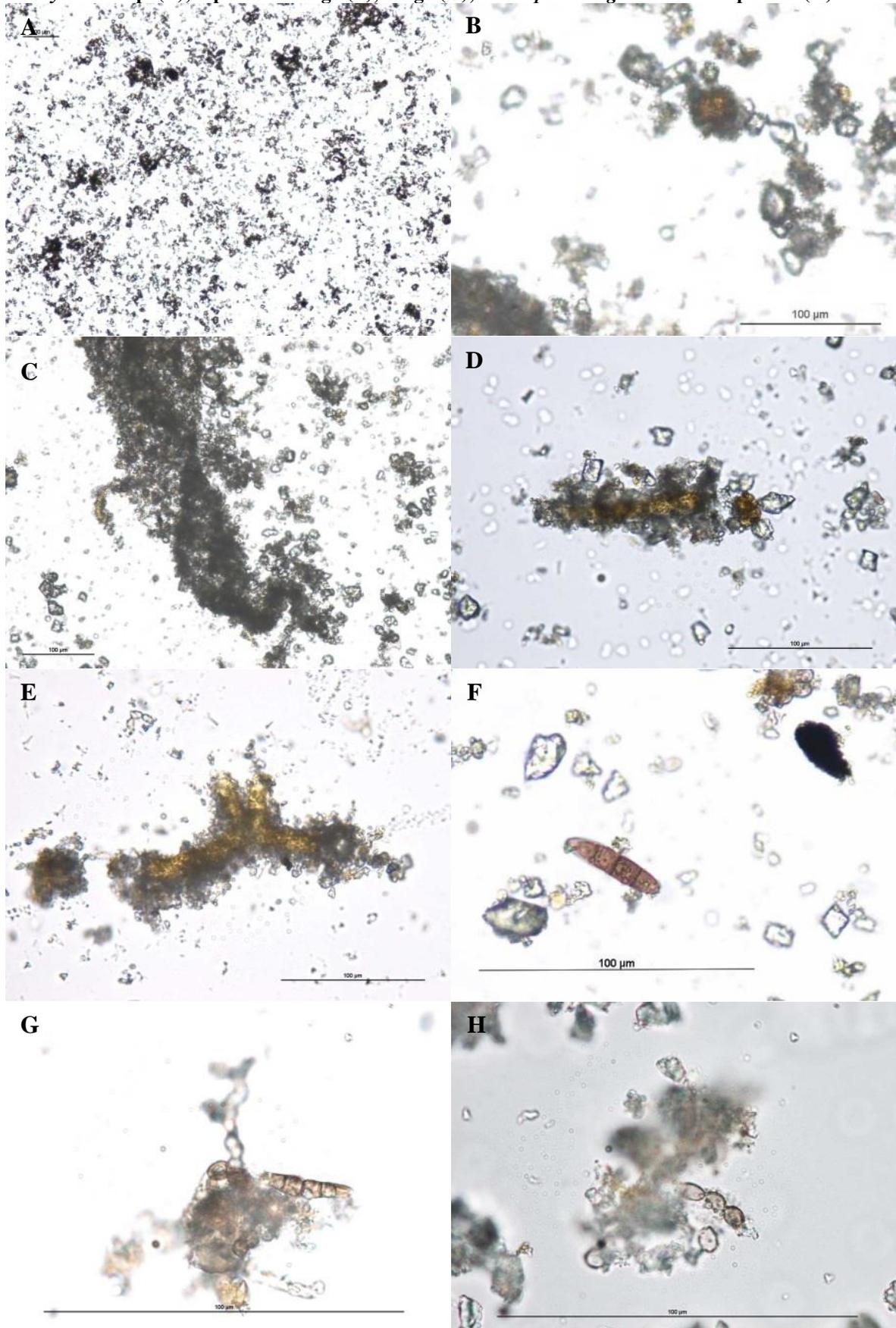
contagem foram identificadas aproximadamente 7 pequenas filamentosas envoltas em matéria inorgânica (Figura 62C/D).

**Figura 62 – Aspecto geral com pequenos grumos (A); elemento avermelhado em pequeno grumo (B); pequena *Scytonema* sp. envolta em matéria inorgânica (C)**



As amostras sem tratamento expostas em campo apresentaram grande quantidade de matéria inorgânica, tanto solta quanto em pequenos grumos, em proporções visuais muito maiores que nas amostras tratadas (Figura 63A). Alguns poucos pequenos grumos continham elementos avermelhados não identificáveis (Figura 63B) e foi possível supor filamentosas avermelhadas sob grandes grumos (Figura 63C). Foram contabilizadas várias filamentosas pequenas (Figura 63D) e quantidade razoável de filamentosas grandes recobertas ou envoltas por matéria inorgânica (Figura 63E/F). Foram identificados esporos e fungos (Figura 63G/H), elementos indiferenciados de coloração escura (Figura 63G) e microrganismo similar a *Trentepohlia rigidula* sem citoplasma (Figura 63I).

Figura 63 – Aspecto geral com muita matéria inorgânica (A); elemento avermelhado sob grumo (B); filamentosas sob grande grumo (C); pequena filamentosa envolta por matéria inorgânica (D); ramificação de *Scytonema* sp. (E); esporos de fungo (F); fungo (G); *Trentepohlia rigidula* sem citoplasma (H)



Nota-se uma grande quantidade de matéria inorgânica em prevalência sobre o teor de microrganismos, fato não identificado no material coletado para produção da suspensão (Tabela 43). Porém é necessário considerar o tempo em que os substratos estiveram expostos ao intemperismo, sendo muito maior para os do Cemitério da Soledade, permitindo melhor e mais intenso desenvolvimento dos microrganismos.

**Tabela 43 – Abundância relativa entre espécies, considerando abundância de matéria inorgânica**

	<b>ST</b>	<b>TP</b>	<b>TD</b>
Matéria inorgânica	+++	++	++
Cianofíceas	++	+	+
Clorofíceas	+	-	-
Fungos	+	-	-

– ausente, + presente, ++ abundante e +++ muito abundante

As amostras sem tratamento expostas em campo apresentaram maior quantidade, maior variedade e melhor desenvolvimento de matéria orgânica e maior quantidade de matéria inorgânica em relação às amostras tratadas, novamente indicando que as propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  possivelmente foram ativadas até o momento de sua remoção.

Considerando os microrganismos identificáveis, é notável a prevalência de cianofíceas sobre clorofíceas ou fungos. Alguns gêneros utilizados na suspensão contaminante não foram encontrados nas amostras expostas aos 09 meses de intemperismo. Contudo, a quantidade de matéria inorgânica agregada aos microrganismos não permitiu o completo reconhecimento dos seres presentes.

De todo modo, as amostras com tratamento puro apresentaram menor variedade e intensidade de matéria orgânica e inorgânica que as amostras com tratamento diluído, evidenciando o potencial do revestimento ressaltado nos resultados dos outros ensaios realizados.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Grande parte das amostras de calcário Lioz utilizadas nesta pesquisa possuem zonas de coloração e textura diferenciadas, apresentando maior rugosidade, porosidade e capacidade de absorção. Algumas amostras apresentam ainda áreas de fratura contornadas por zonas de alteração, com rugosidade, porosidade e capacidade de absorção mais elevadas. Estas particularidades podem ter afetado os resultados das análises.

O Lioz analisado apresenta valores de densidade dentro dos padrões relatados por outros pesquisadores, porém os valores de porosidade e, conseqüentemente, de absorção estão acima da média, provavelmente ocasionados pelas zonas diferenciadas das amostras.

A caracterização do substrato por DRX revelou predominância de calcita e presença de quartzo residual. A DRX nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  revelou predominância de anatásio sobre rutilo (74% em relação a 3%) e a presença de halita em 23%, atribuída à possível adição de soluções de NaOH ou HCl para ajuste do pH da suspensão ou interação de resíduos de substâncias utilizadas no processo de síntese. A DRX de amostras com o tratamento aplicado indicaram somente a presença de calcita em razão da proporção do teor entre rocha e produto e da espessura do microfilme, abaixo do limite de detecção da difração.

As análises de MEV no pó da solução de  $\text{TiO}_2$  indicam agregação das nanopartículas em microesferas de cerca de  $3\mu\text{m}$  e a presença de camada de material distinto sobre a camada das microesferas, para a qual foram quantificados 34,4% de cloro e 27,35% de sódio por EDS, confirmando a presença de halita identificada por DRX. Para as amostras lamelares, observou-se a textura natural do Lioz, formada por grãos de calcita nas amostras ST, a formação não homogênea de película nas amostras TD, com 0,7% de  $\text{TiO}_2$  quantificados por EDS, e a formação de película de cerca de  $1\mu\text{m}$  nas amostras TP, com 37,8% de  $\text{TiO}_2$  e 1% de halita. Nesta última, a presença de fissuras na película foi justificada pelo alto teor de  $\text{TiO}_2$  na suspensão aplicada (6%).

O tratamento aplicado comprovou-se **reversível por ações mecânicas leves, sendo compatível neste ponto com a aplicação no campo do patrimônio histórico**, porém possivelmente frágil em longo prazo ou sob condições ambientais extremas, tal como ocorre na região amazônica. A remoção foi evidenciada por análises de MEV/EDS, nas quais não foi detectada a presença de  $\text{TiO}_2$ .

O tratamento também é **compatível do ponto de vista estético para o tratamento puro**, que apresentou valores de alterações cromáticas e de brilho abaixo do nível de percepção humana. O tratamento diluído apresentou ótimos resultados para variação de cor, porém para variações de brilho a média dos valores foi acima do limite permitido para aplicação em patrimônio histórico. Os valores de desvio padrão possibilitam atribuir este resultado às características da rocha, mas não permitem a confirmação absoluta da possibilidade de utilização.

**O tratamento puro se mostrou eficiente do ponto de vista hidrofílico**, apresentando 100% de molhabilidade das amostras testadas. O tratamento diluído se mostrou ineficiente, com comportamento semelhante às amostras que não receberam tratamento.

**A aplicação do produto gerou uma camada de proteção contra a absorção** pela superfície das amostras, sendo mais eficiente quanto maior o teor de  $\text{TiO}_2$ . Sob UV, apesar de todas as amostras absorverem menos, mais lentamente e de maneira mais uniforme que as amostras não expostas, **o melhor desempenho foi novamente apresentado para o tratamento puro**, sendo semelhantes os comportamentos apresentados pelas amostras com tratamento diluído e sem tratamento.

**O tratamento puro demonstrou melhor desempenho fotocatalítico**, degradando cerca de 50% do corante aplicado para avaliação da propriedade, aproximadamente 35% a mais que as amostras com tratamento diluído. A diferença entre TD e ST foi de 10%, sendo considerada estatisticamente insignificante. Apesar de degradar mais que as outras condições, o tratamento puro somente atingiu a eficiência fotocatalítica às 26h de ensaio, não atingindo todos os pré-requisitos da norma para ser considerado eficiente. Contudo, tanto as zonas diferenciadas presentes nas amostras podem ter influenciado no resultado, quanto alto teor de  $\text{TiO}_2$  presente na solução TP.

A análise de microrganismos presentes em superfícies de Lioz revelou a predominância de cianofíceas sobre clorofíceas e a identificação de microrganismos de gêneros frequentes para o clima tropical.

O período de exposição ao intemperismo natural correspondeu a parte do período de estiagem, abrangendo os meses de julho a novembro, e parte da estação chuvosa, de novembro a março. **Ao longo de 09 meses, ambas as condições de tratamento foram eficientes em relação a variações cromáticas**, variando dentro do limite estabelecido, porém

de forma irregular e com altos valores de desvio padrão, possibilitando atribuir os resultados à heterogeneidade das amostras.

**Todas as amostras apresentaram efeito de opacificação ao longo do tempo de exposição**, sendo menos acentuado nas amostras tratadas. A menor variação foi apresentada pelas amostras com tratamento diluído, seguida das com tratamento puro. Contudo, a variação de brilho foi monitorada para o produto já aplicado às amostras, não sendo considerada a variação obtida no momento da aplicação, que poderia resultar em variações similares para todas as condições de tratamento.

**O produto se mostrou ineficiente à exposição ao intemperismo.** Após 09 meses, os percentuais de  $\text{TiO}_2$  reduziram cerca de 98% nas amostras com tratamento puro e 86% nas amostras com tratamento diluído. Todas as amostras apresentaram contaminação, contudo a formação de biofilme não foi suficiente para formação de camada fluorescente visível por indução UV. As áreas de cobertura de superfície foram menores para as amostras com tratamento puro, sendo similares para TD e ST, porém o fato foi considerado estatisticamente insignificante. Supõe-se a degradação das películas de tratamento por fotodegradação aos 5 meses de exposição, período em que receberam intensa radiação UV e limite para estabilidade de comportamento. Com o início da estação chuvosa as áreas de cobertura de superfície tiveram aumento notável, aumentando consideravelmente e rapidamente a partir do sétimo mês.

Sem a presença efetiva do tratamento, **a contaminação foi relacionada às características do substrato**, para o qual a presença de zonas de alteração influenciou consideravelmente no percentual de área contaminada.

Em análise microscópica, **as amostras expostas com tratamento apresentaram menor quantidade e variedade de matéria orgânica e inorgânica que as sem tratamento, indicando provável período de eficiência autolimpante**, anterior à remoção da película observada ao final de 09 meses. Os microrganismos identificados se apresentam em maior variedade que os aplicados no início do ensaio, possivelmente pela diferença de microclima ou em razão das características particulares das amostras utilizadas.

Em síntese, o tratamento puro apresentou melhor desempenho na maioria absoluta dos ensaios realizados, enquanto que o tratamento diluído apresentou desempenho, de forma geral, similar ao das amostras que não receberam tratamento.

Apesar de o efeito fotocatalítico ter se mostrado pouco eficiente para o substrato estudado e não durável sob exposição ao intemperismo natural da região amazônica, as análises realizadas indicam possibilidade de uso do tratamento à base de  $\text{TiO}_2$  no campo do patrimônio histórico, sendo necessários novos estudos em termos de aprimoramentos para aderência e manutenção da película e maior eficiência fotocatalítica para esta condição climática específica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFLORI, M. et al. Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, n. 19, p. 1339–1346, 2013
- AIRES-BARROS, L. As rochas dos monumentos portugueses: tipologias e patologias. Lisboa: Instituto Português do Património Arquitectónico, v. 1, 2001. In: RIBEIRO, T.; DIONÍSIO, A.; AIRES-BARROS, L. Aerosol-paint graffiti: the effects on calcareous stone. **Restoration of Buildings and Monuments**, v. 15, n. 1, p. 51–66, 2009.
- ALIABADI, M.; SAGHARIGAR, T. Photocatalytic removal of rhodamine b from aqueous solutions using tio<sub>2</sub> nanocatalyst. **Journal of Applied Environmental and Biological Sciences**, v. 1, n. 12, p. 620-626, 2011.
- ALLEN, N. S. et al. Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits. **Polymer degradation and stability**, v. 93, n. 9, p. 1632-1646, 2008.
- ALLSOPP, D.; SEAL, K.; GAYLARDE, C. **Introduction to biodeterioration**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 252 p.
- ALVARES, C.A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C568**: Standard Specification for Limestone Dimension Stone. ASTM, 2015.
- ANAGNOSTIDIS, K.; ECONOMOU-AMILLI, A.; ROUSSOMOUSTAKAKI, M. Epilithic and chasmolithic microflora (Cyanophyta, Bacillariophyta) from marble of the Parthenon, Akropolis-Athens, Greece. *Nova Hedwigia*, v. 38, p. 227-275, 1983. In: TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.
- ARANYANAK, C. Biodeterioration of cultural materials in Thailand. In: Proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property, October 5-8, 1992, held at Pacifico Yokohama, ed. TOISHI, K.; ARAI, H.; KENJO, T.; YAMANO, K. p. 23-33. Tokyo: International Communications Specialists. In: KUMAR R.; KUMAR, A. V. **Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.
- ARTURI, K.R. et al. Superhydrophilicity and durability of fluoropolymer-TiO<sub>2</sub> coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 132–138, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6209**: Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Ensaio não-acelerado. ABNT, 2007.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15845-1**: Rochas para revestimento - Análise petrográfica. ABNT, 2015.
- \_\_\_\_\_. **NBR 15845-2**: Rochas para revestimento - Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. ABNT, 2015.

BAGLIONI, M. et al. Amphiphile-based nanofluids for the removal of styrene/acrylate coatings: cleaning of stucco decoration in the Uaxactun archeological site (Guatemala). **Journal of Cultural Heritage**, v. 16, p. 862–868, 2015.

BAKER, E.A. Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes. In: CUTLER, D.F.; ALVIN, K.L.; PRICE, C.E. (eds) *The plant cuticle*. London: Academic Press, p. 139-166, 1982. In: BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1-8, 1997.

BANERJEE, S. Simple derivation of Young, Wenzel and Cassie-Baxter equations and its interpretations. **Materials science**, no prelo. Submetido em agosto, 2008;

BARATA, Mário. Valor urbanístico do Cemitério da Soledade. **Jornal A Província do Pará**. Belém, 29 dez. 1963. In: SILVA, P.A.B.V. **Deterioração das pedras da arquitetura mortuária do Cemitério Nossa Senhora da Soledade**. Dissertação de mestrado em Arquitetura e Urbanismo. Belém: UFPA, 2014.

BARNES, J. The use of titanium compounds as mordants and pigments. Manchester: 31 jan. 1899.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1-8, 1997.

BASTOS, T.X. et al. **Aspectos climáticos de Belém nos últimos cem anos**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2002.

BELLAN, L.M.; SALMON, L.G.; CASS, G.R. A study on the human ability to detect soot deposition onto works of art. *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 1946-1952, 2000.

BELLINZONI, A.M.; CANEVA, G.; RICCI, S. Ecological trends in travertine colonization by pioneer algae and plant communities. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 51, p. 203 – 210, 2003.

BERDAHL, P.; AKBARI, H. **Evaluation of titanium dioxide as a photocatalyst for removing air pollutants**. California Energy Commission, PIER Energy-Related Environmental Research Program. CEC-500-2007-112, 2008.

BERGAMONTI, L. et al. Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by sol–gel: characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 165– 173, 2013.

BERGAMONTI, L. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with application as photoactive coating on stones. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 23, p. 13264–13277, 2014.

BISSELL, H.J.; CHILINGAR, G.V. Classification of sedimentary carbonate rocks. In: CHILINGAR, G.V., BISSELL, H.J., FAIRBRIDGE, R.W. (Eds.), **Developments in sedimentology - Carbonate rocks: origin, occurrence and classification**, v. 9A. New York: Elsevier, p. 87–168, 1967.

BOONEN E. et al. Construction of a photocatalytic de-polluting field site in the Leopold II tunnel in Brussels, **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 136-144, 2015.

BOONEN, E.; BEELDENS, A. Recent photocatalytic applications for air purification in Belgium. **Coatings**, v. 4, p. 553-573, 2014.

BREITBACH, A.M. **Incorporação de TiO<sub>2</sub> em tinta para obtenção de propriedades auto-limpantes e despoluidora**. Congresso Internacional de Tintas. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

CANEVA, G. et al. Pitting of marble roman monuments and the related microflora. In: DELGADO, J., ENRIQUES, F., TELMO, F. (Eds.), Seventh international congress on deterioration and conservation of stone. Lisbon: LNNA, p. 521-530, 1992 In: TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; REELER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CARVALHÃO, M.; DIONÍSIO, A. Evaluation of mechanical soft-abrasive blasting and chemical cleaning methods on alkyd-paint graffiti made on calcareous stones. **Journal of Cultural Heritage**, v. 16, p. 579-590, 2015.

CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. A. B. D. Cassie and S. Baxter Transactions of Faraday Society, v. 40, p. 546-551, 1944.

CECCHI, A. et al. Il restauro dell'Andromeda del ciclo scultoreo nella vasca dell'Isola nel Giardino di Boboli. Rimozione della biomassa: revisione critica dell'efficacia di alcuni biocidi. **OPD Restauro**: Rivista dell'Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze, v. 22, p. 225-234, 2010.

CECCHI G. et al. Fluorescence lidar technique for the remote sensing of stone monuments. Journal of Cultural Heritage, v. 1, p. 29-36, 2000. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1-12, 2012.

CEPERO, A. et al. The biodeterioration of cultural property in the republic of Cuba: A review of some experiences, 1992. In: Proceedings of the 2nd international conference on biodeterioration of cultural property, October 5-8, 1992, held at Pacifico Yokohama, ed. TOISHI, K.; ARAI, H.; KENJO, T.; YAMANO, K. p. 479-87. Tokyo: International Communications Specialists. In: KUMAR R.; KUMAR, A. V. **Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.

CERQUEIRA, J.L.R.P. **Estudo Radiometeorológico da Região Amazônica**. Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CEZAR, T.M. Calcium oxalate: a surface treatment for limestone. **Journal of Conservation and Museum Studies**, n. 4, May 1998.

CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899-1906, 2009.

CHILINGAR G.V., BISSEL H.J., FAIRBRIDGE R.W. **Developments in Sedimentology - Carbonate rocks: physical and chemical aspects**, v. 9B, p. 1-413. New York: Elsevier, 1967.

CHONG, M.N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997-3027, 2010.

CHOQUETTE, P.W.; PRAY, L.C. Geological nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 207-250, 1970.

COELHO F. **Variación del color y textura superficial de hormigones vistos, con adición de pigmentos inorgánicos, sometidos a distintos estados de exposición ambiental**. PhD Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España, 2000, 248 p.

COLANGIULI, D.; CALIA, A.; BIANCO, N. Novel multifunctional coatings with photocatalytic and hydrophobic properties for the preservation of the stone building heritage. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 189–196, 2015.

COSTA, M.L.; SANJAD, T.A.B.C, PAIVA, R.S. The mineralogy and chemistry of the German and Portuguese tiles used to face a historic building in the Amazon region and their natural susceptibility to tropical weathering. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 3, p.323-330, 2013.

DE MUYNCK, W. et al. Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 679–689, 2009.

DEL MONTE, M.; SABBIONI, C. A study of the patina called “scialbatura” on imperial roman marbles. **Studies in Conservation**, v. 32, n. 3, p. 114-121, 1987.

DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53–229, 2003.

DIONISIO, A.; BRAGA, M.A.S.; WAERENBORGH, J.C. Clay minerals and iron oxides-oxyhydroxides as fingerprints of firing effects in a limestone monument. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 629–638, 2009.

DOEHNE, E.; PRICE, C. **Stone Conservation: An Overview of Current Research**. 2nd ed. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute, 2010, 180 p.

DOODEVE, C.F.; KITCHENER, J.A. The mechanism of photosensitization by solids. Transactions of the Faraday Society, v. 34, p. 902-9012. In: CORONADO, J.M. et al. (Eds.) **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**. Springer Science & Business Media, 2013. 348p.

DOODEVE, C.F.; KITCHENER, J.A. The mechanism of photosensitization by solids. Transactions of the Faraday Society, v. 34, p. 902-9012. In: HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

DOODEVE, C.F.; KITCHENER, J.A. The mechanism of photosensitization by solids. Transactions of the Faraday Society, v. 34, p. 902-9012. In: SIMONSEN, M.E. Heterogeneous Photocatalysis. In: SOGAARD, E. **Chemistry of advanced environmental purification processes of water: fundamentals and applications**. Newnes, 2014. p. 135-170.

DRELICH, J.; CHIBOWSKI, E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control. **Langmuir**, v. 26, n. 24, p.18621–18623, 2010.

DUBLIN. Minister for Arts, Heritage and the Gaeltacht. **Architectural Heritage Protection Guidelines for Planning Authorities**, 2011, 259p.

DUNHAM, R.J. Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Texture. In, W.E. Hamm (Ed.), *Classification of Carbonate Rocks, A Symposium*. American Association of Petroleum Geologists, p. 108-121, 1962.

EPPARD, M. et al. Morphological, physiological, and molecular characterization of actinomycetes isolated from dry soil, rocks, and monument surfaces. **Archives of Microbiology**, v. 166, p. 12–22, 1996. In: SCHEERER, S.; ORTEGA-MORALES, O.; GAYLARDE, C. Microbial deterioration of stone monuments: an updated overview. **Advances in Applied Microbiology**, v. 66, 2009.

ESCADEILLAS, G. et al. Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 1: Development of the growth tests. **Materials and Structures**, v. 40, p. 1061–71, 2007. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

ESCADEILLAS, G. et al. Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 2: Quantification of growths. **Materials and Structures**, v. 42, p. 937–45, 2009.

FAVERO-LONGO, E. et al. In vitro receptivity of carbonate rocks to endolithic lichen-forming aposymbionts. **Mycological Research**, v. 113, p. 1216-1227, 2009.

FERREIRA, J. M. Simões. **Arquitetura para a morte: a questão conceitual e seus reflexos na teoria da arquitetura**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2009, 1226 p. In: SILVA, P.A.B.V. **Deterioração das pedras da arquitetura mortuária do Cemitério Nossa Senhora da Soledade**. Dissertação de mestrado em Arquitetura e Urbanismo. Belém: UFPA, 2014.

FIGUEIREDO, P.M.S.L.R. **Estudo Tecnológico de Rochas Calcárias da região de Lisboa (Jurássico e Cretácico)**. Tese de Doutoramento, IST, 1997. In: RIBEIRO, T.; DIONISIO, A.; AIRES-BARROS, L. Aerosol-paint graffiti: the effects on calcareous stone. **Restoration of Buildings and Monuments**, v. 15, n. 1, p. 51–66, 2009.

FIGUEIREDO, P.M.S.L.R. **Technological study of limestones rocks of Lisbon area (Jurassic and Cretaceous)**. Ph.D. Thesis, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Portugal (in Portuguese), 1997. In: MILLER, A.; DIONISIO, A.; MACEDO, M.F. Primary bioreceptivity: a comparative study of different Portuguese lithotypes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 57, p. 136–142, 2006.

FISCH, G.; MARENGO, J.A.; NOBRE, C.A. Uma revisão geral sobre o clima da Amazônia. **Acta Amazônica**, v. 28, n. 2, p. 101-126, 1998.

FORBES, P. Self-cleaning materials. **Scientific American**, v. 299, n. 2, p. 88-95, 2008.

FRANK, S.N.; BARD, A.J. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Aqueous Solutions at TiO<sub>2</sub> Powder. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, n. 15, p. 1484-8, 1977.

FRANZONI, E. et al. Compatibility of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study. **Building and Environment**, v. 80, p. 125-135, 2014.

FRASCÁ, M.H.B.O. Caracterização tecnológica de rochas ornamentais e de revestimento: estudo por meio de ensaios e análises e das patologias associadas ao uso. In: **III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste**, Recife, 2002.

FUJISHIMA, A. Photocatalysis: Making the world clean. **Japan Patent Office**. Interview to the 125<sup>th</sup> anniversary of the IPR System Projects “Messages from modern inventors to future inventors”, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 44, p. 1148-1150, 1971;

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37 – 38, 1972.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; KIKUCHI, S. Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO<sub>2</sub> electrode. *Kogyo Kagaku Zasshi*, v. 72, p. 108-113, 1969. (Em Japonês). In: FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. **Bulletin of the chemical society of Japan**, v. 44, p. 1148-1150, 1971;

FUJISHIMA, A.; HONDA, K.; KIKUCHI, S. Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO<sub>2</sub> electrode. *Kogyo Kagaku Zasshi*, v. 72, p. 108-113, 1969. (Em Japonês). In: HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N. Interfacial photochemistry: Fundamentals and applications. **Pure & Applied Chemistry**, v. 70, n. 11, p. 2177-2187, 1998.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysts and diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 28, p. 4683–4690, 2000a.

FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v.1, n.1, p.1-21, 2000b.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. **Comptes Rendus Chimie**, v. 9, n. 5-6, p. 750–760, 2006.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D.A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

GALEHOUSE, J.S. Sedimentation analysis. p. 69-93. In: CARVER, R.E. (ed.), **Procedures I Sedimentary Petrology**. New York: Wiley Interscience, 1971.

GARCIA, O.; MALAGA, K. Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials. **Journal of Cultural Heritage**, v. 13, p. 77-82, 2012.

GARG, K.L. et al. Biodeterioration of cultural heritage: some case studies. In Conservation, preservation and restoration: traditions, trends and techniques, ed. KAMLAKAR, G.; PANDIT, V.R., p. 31-38, 1995. Hyderabad, India: Birla Archaeological and Cultural Research Institute. In: KUMAR R.; KUMAR, A. V. **Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.

GAYLARDE, P.M.; GAYLARDE, C.C. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 55, p. 131–139, 2005.

GAYLARDE, P.M.; GAYLARDE, C.C. Algae and cyanobacteria on painted surfaces in southern Brazil. **Revista de Microbiologia**, v. 30, p. 209-213, 1999.

GAYLARDE, P.M.; GAYLARDE, C.C. Algae and cyanobacteria on painted buildings in Latin America. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 93-97, 2000.

GEORGE F.A.; STUTZ, A.M. The testing of paint pigments for transparency to ultra-violet radiation. **Journal of the Franklin Institute**, v. 202, n. 1, p. 89-98, 1926.

GIANNANTONIO, D.J. et al. Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, p. 252–9, 2009. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

GIBSON, P. **Lichen on Farm Roof**. Leaflet 753, ADAS, Ministry of Agriculture and Fisheries, Bury-St-Edmunds, UK, 1981, 6p. In: GUILLITTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.

GILBERTONI, T.B. et al. The distribution of polypore fungi in endemism centres in Brazilian Amazonia. **Fungal Ecology**, v. 20, p. 1-6, 2016.

GOFFREDO, G.B. **Smart surfaces for Architectural Heritage: self-cleaning titanium dioxide nano-coatings on travertine**. Tese de doutorado, Curriculum in Architettura, Costruzioni e Strutture - Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze dell'Ingegneria, Facoltà di Ingegneria, Università Politecnica delle Marche, Ancona, Itália, 2013, 111p.

GÓIS, A.J.F. São Francisco e os caminhos da pedra. **Pós - Revista do Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo da FAUUSP**, v. 19, n. 31, p. 116-131, jun. 2012

GÓMEZ-POLO, C. et al. Comparison of the CIELab and CIEDE2000 color difference formulas. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 115, n. 1, p. 65-70, 2016.

GONÇALVES, A.O.; PEREIRA, N.R.; COSTA, L.L. **Caracterização climática e aptidão das culturas anuais e perenes no zoneamento pedoclimático do estado do Mato Grosso Do Sul – 1ª fase**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006.

GRANIER, J. Les églises rupestres de Cappadoce: pathologie de la pierre sur site particulier. In: ROSSI-MANARESI (ed.), Proceedings of the 1st International Symposium on 'The Conservation of Stone', Centro per la conservazione della sculture all' aperto, Bologna, p. 45-53, 1976. In: GUILLITTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.

GRASSI, S. et al. Nanocontainer aqueous systems for removing polymeric materials from marble surfaces: A new and promising tool in cultural heritage conservation. **Journal of Cultural Heritage**, v. 10, p. 347–355, 2009.

GUILLITTE, O.; DREESEN, R. Laboratory chamber studies and petrographical analysis as bioreceptivity assessment tools of building materials. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 365-374, 1995.

GUILLETTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.

GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

HALE, M.E. Control of biological growths of the mayan archeological ruins of Quirigua, Guatemala. In: SHARER, R.; SCHORTMAN, E.M.; URBAN, P. (eds.) Quirigua Reports, v. II, papers 6-15. The University Museum, University of Pennsylvania, Philadelphia, 1983.

HALE, M.E. Control of biological growths on Mayan archaeological ruins in Guatemala and Honduras. In: National Geographic Research Reports, 1975 Projects, 305-21, 1980. In: KUMAR R.; KUMAR, A.V. Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.

HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

HOFFMANN, M.R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOPPERT, M. et al. Colonization strategies of lithobiontic microorganisms on carbonate rocks. **Environmental Geology** v. 46, p. 421-428, 2004.

HUNTER, R.S. Photoelectric color difference meter. **Journal of the Optical Society of America**, v. 48, p. 985-995, 1958.

ICHIURA, H.; KITAOKA, T.; TANAKA, H. Removal of indoor pollutants under UV irradiation by a composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheet prepared using a papermaking technique. *Chemosphere*, v. 50, n. 1, p. 79-83, 2003. In: CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899-1906, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Mapa da Amazônia Legal**. IBGE, 2014. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/amazonialelegal.shtm>>

INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL. **Projeto de Conservação, Consolidação, Restauração e Adaptação do Cemitério Nossa Senhora da Soledade em Cemitério-Parque**. Belém, IPHAN, 2007-2009.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Relatório dos dados diários por ano – Insolação**. Belém: INMET, 2015.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Precipitação**. Belém: INMET, 2015.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Temperatura**. Belém: INMET, 2015.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Umidade relativa**. Belém: INMET, 2015.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Insolação**. Belém: INMET, 2016.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Precipitação**. Belém: INMET, 2016.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Temperatura**. Belém: INMET, 2016.

\_\_\_\_\_. **Relatório dos dados diários por ano – Umidade relativa.** Belém: INMET, 2016.

INTERNATIONAL COUNCIL ON MONUMENTS AND SITES. ICOMOS Charter - principles for the analysis, conservation and structural restoration of architectural heritage. Zimbabwe: ICOMOS 14th General Assembly, 2003.

\_\_\_\_\_. **Recomendações para a análise, conservação e restauro estrutural do património arquitectónico.** Lisboa: ICOMOS, 2004. 42p.

\_\_\_\_\_. **Illustrated glossary on stone deterioration patterns.** Paris: ICOMOS, 2010. 78p.

ITALCEMENTI. **"Dives in Misericordia" Church inauguration.** Rome: Heidelberg Cement Group, 26 Oct 2003. Disponível em: < <http://www.italcementigroup.com/ENG/Media+and+Communication/News/Building+and+Architecture/20031126.htm>>

\_\_\_\_\_. **TX Active Scientific results.** Rome: Heidelberg Cement Group, 2016. Disponível em: <<http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/1F30E487-C0A2-4D6F-AB6D-C14555FD866F/0/Scientificresults.pdf>>

JEFFREE, C.E. The cuticle, epicuticular waxes and trichomes of plants, with reference to their structure, functions and evolution. In: JUNIPER B.E., SOUTHWOOD, S.R. (eds) *Insects and the plant surface*. London: Edward Arnold, p. 23-3, 1986. In: BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, p. 1-8, 1997.

KAPRIDAKI, C.; MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 400– 410, 2013.

KARUPPUCHAMY, S.; JEONG, J.M. Super-hydrophilic amorphous titanium dioxide thin film deposited by cathodic electrodeposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2– 3, p. 251–254, 2005.

KATO, S., MASHIO, F. Autooxidation by TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. In: Abstract Book of Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, p. 223, 1956. In: HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

KATO, S., MASHIO, F. Autooxidation by TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. In: Abstract Book of Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, p. 223, 1956. In: SIMONSEN, M.E. Heterogeneous Photocatalysis. In: SOGAARD, E. *Chemistry of advanced environmental purification processes of water: fundamentals and applications*. Newnes, 2014. p. 135-170.

KEIDEL, E. Die Beeinflussung der Lichteinheit von Teerfarblacken durch Titanweiss. *Farben-Zeitung*, v. 34, p. 1242–1243, 1929. In: HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

KEMP, J. Marble. In: HENRY, A. (Ed.) **Stone conservation: principles and practice**, p. 217-236. New York: Routledge, 2015. 236p.

KODAK. **Ultraviolet and fluorescence photography.** Kodak publication M-27. Rochester, New York: Eastman Kodak Company, 1972.

- KORIFI, R. et al. CIEL\*a\*b\* color space predictive models for colorimetry devices – Analysis of perfume quality. **Talanta**, v. 104, p. 58–66, 2013.
- KUMAR R.; KUMAR, A.V. Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.
- LA RUSSA, M.F. et al. Multifunctional TiO<sub>2</sub> coatings for Cultural Heritage. **Progress in Organic Coatings**, v.74, p.186– 191, 2012
- LALLEMANT, DERUELLE, 1978; In: GUILLITTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.
- LAZZARINI, L.; SALVADORI, O. A reassessment of the formation of the patina called “scialbatura”. **Studies in Conservation**, v. 34, p. 20-26, 1989.
- LETTIERI, M.; MASIERI, M. Surface characterization and effectiveness evaluation of anti-graffiti coatings on highly porous stone materials. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 466–477, 2014.
- LICCIULLI, A. et al. Photocatalytic tio<sub>2</sub> coatings on limestone. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 437–444, 2011.
- LOURENÇO, J.F. A pedra de Lioz e o meu desiderato: ensinar a “vê-la”. **Revista Dossier Design e Inovação**. Associação Portuguesa dos Comerciantes de Materiais de Construção, Porto, v. 161, p. 38-41, 2012.
- LUVIDI, L. et al. Application of tio<sub>2</sub> based coatings on stone surfces of interest in the field of cultural heritage. In: FERRARI, A. **Proceedings of 4th International congress on science and technology for the safeguard of Cultural Heritage in the Mediterrean Basin**. Cairo: Grafica Elettronica srl, ed. 2010, v. 2, p. 450–495.
- MACEDO, M.F. et al. Biodiversity of cyanobacteria and green algae on monuments in the Mediterranean Basin: an overview. **Microbiology**, v. 155, p. 3476–3490, 2009.
- MAGGOS, T. et al. Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: a real scale study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 3, p. 668–73, 2007. In: CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899–1906, 2009.
- MANCUSO, G. et al. Decolourization of Rhodamine B: A swirling jet-induced cavitation combined with NaOCl. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 32, p. 18–30, 2016.
- MARENCO, J.A.; NOBRE, C.A. Clima da região amazônica. In: CAVALCANTI et al. (Org.) **Tempo e clima no Brasil**. São Paulo: Oficina de Textos. 464p.
- MARTINEZ, P.; CASTRO, J.; SANCHEZ, A. The biodeterioration of cultural property of Cuba. In: GARG, K.L.; GARG, N.; MUKERJI, K.G. (Eds.) *Recent Advances in Biodeterioration and Biodégradation*, v. 1, p. 379-97. Calcutta: Naya Prokash., 1993. In: KUMAR R.; KUMAR, A. V. **Biodeterioration of stone in tropical environments: an overview**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999. 85 p.
- MARTINS, M.M. Do mar ao ultramar: a transmigração do Lioz português para São Luís do Maranhão. **Revista de História da Arte e Arqueologia/UNICAMP**, Campinas, v.19, p.101-115, jan./jun., 2013.

MATSUNAGA T. et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 29, n. 1–2, p. 211–214, 1985.

MATTEINI, M.; MOLES, A.; GIOVANNONI, S. Calcium oxalate as a protective mineral system for wall paintings: Methodology and analyses. In: FASSINA, V., OTT, H.; ZEZZA, F. (Eds.) *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin. Proceedings of the 3rd International Symposium*. Venice: 1994, p. 155–162. In: CEZAR, T.M. Calcium oxalate: a surface treatment for limestone. **Journal of Conservation and Museum Studies**, n. 4, May 1998.

MAY, E. et al. Comparative studies of microbial communities on stone monuments in temperate and semi-arid climates. In: CIFERRI, O.; TIANO, P.; MASTROMEI, G. (Eds.) *Of microbes and art. The role of microbial communities in the degradation and protection of cultural heritage*. New York: Kluwer Academic/ Plenum Publisher, 2000. p. 49–62. In: SCHEERER, S.; ORTEGA-MORALES, O.; GAYLARDE, C. Microbial deterioration of stone monuments: an updated overview. **Advances in Applied Microbiology**, v. 66, 2009.

MAZZULO, S.J. et al. **Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis**, part I, v. 30. 1<sup>st</sup> ed. Elsevier, 1992.

MILLER, A.; DIONISIO, A.; MACEDO, M.F. Primary bioreceptivity: a comparative study of different Portuguese lithotypes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 57, p. 136–142, 2006.

MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

MILLER, A.Z. et al. Laboratory-induced endolithic growth in calcarenites: biodeteriorating potential assessment. *Microbial Ecology*, v. 60, p. 55–68, 2010a. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

MILLER, A.Z. et al. Primary bioreceptivity of limestones used in Southern Europe monuments. In: SMITH, B.J.; GOMEZ-HERAS, M.; VILES, H.A., CASSAR, J., eds. *Limestone in the built environment: present day challenges for the preservation of the past. Special Publications*. London: Geological Society, p. 79–92, 2010b. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

MILLER, A.Z. et al. Reproducing stone monument photosynthetic-based colonization under laboratory conditions. **Science of the Total Environment**, v. 405, p. 278–85, 2008.

MILLER, A.Z. et al. The influence of inherent properties of building limestones on their bioreceptivity to phototrophic microorganisms. **Annals of Microbiology**; v. 59, p. 1–9, 2009.

MIRANDA, C.S. **Cidade Velha e Feliz Lusitânia: Cenários do patrimônio cultural em Belém**. Tese de doutorado. Belém: UFPA, 2006.

MO, J. et al. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 2229–46, 2009. In: MUNAFÒ, P.; GOFFREDO, G.B.; QUAGLIARINI, E. TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: an overview. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 201–218, 2015.

MUNAFÒ, P. et al. Durability of nano-engineered TiO<sub>2</sub> self-cleaning treatments on limestone. **Construction and Building Materials**, v.65, p. 218–231, 2014.

MUNAFÒ, P.; GOFFREDO, G.B.; QUAGLIARINI, E. TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: an overview. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 201–218, 2015.

MURAKAMI, D.; JINNAI, H.; TAKAHARA, A. Wetting transition from Cassie-Baxter to Wenzel states on textured surfaces. **Langmuir**, v. 30, n. 8, p. 2061-2067, 2014.

NIMIS et al., 1992) In: GUILLITTE, O. Bioreceptivity: a new concept for building ecology studies. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 215-220, 1995.

NOBRE, C.A. et al. Características do clima amazônico: aspectos principais. **Amazonia and Global Change**, Geophysical Monograph Series, v. 186, p. 149-162, 2010. Tradução de PEREIRA, I.

NOGUEIRA, R.F.P.; WILSON, F.A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NUGARI, M.P.; PIETRINI, A.M. Trevi Fountain: An evaluation of inhibition effect of water-repellents on cyanobacteria and algae. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 40, n. 2–4, p. 247-253, 1997.

NUHOGLU, Y. et al. The accelerating effects of the microorganisms on biodeterioration of stone monuments under air pollution and continental-cold climatic conditions in Erzurum, Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 364, p. 272– 283, 2006.

OLIVEIRA, B.P. **Caracterização de filmes negros em pedras graníticas**: O caso de estudo da Igreja da Venerável Ordem Terceira de São Francisco. Dissertação de mestrado em Conservação e Restauro. Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008, 45 p.

ONDA, T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 9, p. 2125-2127, 1996.

ORTEGA-CALVO, J.J. et al. Factors affecting the weathering and colonization of monuments by phototrophic microorganisms. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 329-341, 1995.

ORTEGA-CALVO, J.J. et al. Isolation and characterization of epilithic chlorophytes and cyanobacteria from two Spanish cathedrals (Salamanca and Toledo). *Nova Hedwigia*, v. 57, p. 239-253, 1993. In: TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.

ORTEGA-CALVO, J.J.; HERNANDEZ-MARINE, M.; SAIZ-JIMENEZ, C. Biodeterioration of building materials by cyanobacteria and algae. **International Biodeterioration**, v. 28, p. 165-185, 1991.

ORTEGA-CALVO, J.J.; HERNANDEZ-MARINE, M.; SAIZ-JIMENEZ, C. Experimental strategies for investigating algal deterioration of stone. In: DELGADO, J., ENRIQUES, F., TELMO, F. (Eds.), *Seventh International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. LNNA, Lisbon, p. 541-549, 1992. In: TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of

photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.

ORTEGA-MORALES, B.O. Biofilms fouling ancient limestone Mayan monuments in Uxmal, Mexico: a cultivation-independent analysis. **Biofilms**, v. 1, p. 79–90, 2004.

ORTEGA-MORALES, B.O. et al. Phototrophic Biofilms on Ancient Mayan Buildings in Yucatan, Mexico. **Current microbiology**, v. 40, p. 81–85, 2000.

PAN, A. et al. Excimer laser removal of beeswax from galician granite monuments. **Journal of Cultural Heritage**, v. 10, p. 48-52, 2009.

PANTAZIDOU, A., THEOULAKIS, P. Cyanophytes and associated flora at the neoclassical palace of Sts George and Michael in Corfu (Greece). Aspects of cleaning procedures. In: MOROPOULOU, A., ZEZZA, F., KOLLIAS, E., PAPACHRISTODOULOU, I. (Eds.), Fourth International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, vol. 4. Technical Camber of Greece, Rhodes, p. 355-368, 1997. In: TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.

PAPIDA, S.; MURPHY, W.; MAY, E. Enhancement of physical weathering of building stones by microbial populations. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 305-317, 2000.

PEDNA, A. et al. Obtaining SiO<sub>2</sub>–fluorinated PLA bionanocomposites with applications as reversible and highly-hydrophobic coatings of buildings. **Progress in Organic Coatings**, v. 90, p. 91–100, 2016.

PEDNA, A. et al. Synthesis of functionalized polyolefins with novel applications as protective coatings for stone Cultural Heritage. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1600– 1607, 2013.

PEREIRA, M.F.C. **História da pedra ou pedra com história**. Visita de Estudo à Basílica da Estrela organizada pela Associação de Professores de História, 16 dez 2006.

PINHO, L. et al. A novel TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 389– 396, 2013.

PINHO, L.; MOSQUERA, M.J. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> nanocomposites applied to buildings: influence of particle size and loading. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134– 135, p. 205– 221, 2013.

PINHO, L.; MOSQUERA, M.J. Titania-silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 46, p. 22851–22862, 2011.

PINTO, A.B.C. et al. Rochas ornamentais na geologia urbana: Uma das sete maravilhas de origem portuguesa no mundo. VIII Congresso Nacional de Geologia, **Revista Eletrônica de Ciências da Terra**, v. 15, n. 54, 2010.

POTENZA, G. et al. Surface engineering on natural stone through tio<sub>2</sub> photocatalytic coating. In: BAGLIONI, P.; CASSAR, L. **Proceedings of International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials – TDP 2007**. RILEM, pp. 315–322, Bagnaux, 2007.

- POTTS, M. Desiccation Tolerance of Prokaryotes. **Microbiological reviews**, v. 58, n. 4, p. 755-805, 1994.
- POZO, S. et al. Effectiveness and harmful effects of removal sulphated black crust from granite using Nd:YAG nanosecond pulsed laser. **Applied Surface Science**, v. 302, p. 309–313, 2014.
- PRASAD, K.M.M.K. et al. Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry. **Talanta**, v. 43, p. 1187-1206, 1996.
- PRIETO, B.; SILVA, B. Estimation of the potential bioreceptivity of granitic rocks from their intrinsic properties. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 56, p. 206–215, 2005.
- QU, M.; HEA, J.; ZHANG, J. Superhydrophobicity, learn from the lotus leaf. In: MUKHERJEE, A. (ed.) **Biomimetics Learning from Nature**. InTech, 2010. 542 p.
- QUAGLIARINI, E. et al. Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> nanoparticles for limestone. **Construction and Building Materials**, v. 37 p. 51–57, 2012a.
- QUAGLIARINI, E. et al. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO<sub>2</sub> coatings on stone surfaces. **Journal of Cultural Heritage**, v. 14, p.1-7, 2013.
- QUAGLIARINI, E. et al. Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO<sub>2</sub>-based coatings on travertine. **Journal of Cultural Heritage**, v. 13, p. 204–209, 2012b.
- RASBAND, W.S. ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2016. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/>>
- RIBEIRO, T.; DIONISIO, A.; AIRES-BARROS, L. Aerosol-paint graffiti: the effects on calcareous stone. **Restoration of Buildings and Monuments**, v. 15, n. 1, p. 51–66, 2009.
- RODRIGUES, J.D. Proposed geotechnical classification of carbonate rocks based on portuguese and algerian examples. **Engineering Geology**, v. 25, p. 33—43, 1988.
- RODRIGUES, P. A. C. O Tempo e a Pedra. Belém: Gráfica Santa Marta, 2003. In: SILVA, M.L. Gestão e uso do patrimônio cultural: o culto aos santos populares no Cemitério Nossa Senhora da Soledade. **XIII Simpósio Nacional de Geografia Urbana**, Rio de Janeiro: UERJ, 18 a 22 nov 2013.
- RODRIGUES, P.A.C. Depoimento: [28 de outubro, 2011]. Belém: *Fórum Landi*. Entrevista concedida à equipe do Fórum Landi. Disponível em: <http://forumlandi.wordpress.com/2011/10/28/entrevista-paula-rodrigues/>
- RUFFOLO, A. et al. Marine antifouling for underwater archaeological sites: TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub>. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 6p., 2013.
- SAIZ-JIMENEZ, C.; ARIÑO, X.; ORTEGA-CALVO, J.J. Mechanisms of stone deterioration by photosynthesis-based epilithic biofilms. In: DE CLEENE, M., ed. Teractive physical weathering and bioreceptivity study on building stones, monitored by Computerized X-Ray Tomography (CT) as a potential non-destructive research tool. Protection and Conservation of the European Cultural Heritage. Research Report n. 2. Ghent: Science Information Office; p.

25–62, 1995. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

SAKAI, N. et al. Quantitative evaluation of the photoinduced hydrophilic conversion properties of TiO<sub>2</sub> thin film surfaces by the reciprocal of contact angle. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 4, p. 1028–1035, 2003.

SALATI, E.; MARQUES, J. Climatology of the Amazon region. In: SIOLI, H.(ed.) The Amazon: Limnology and Landscape Ecology of a Mighty Tropical River and its Basin. *Monographiae Biologicae*, v. 56, p. 85-126, 1984. In: NOBRE, C.A. et al. Características do clima amazônico: aspectos principais. **Amazonia and Global Change**, Geophysical Monograph Series, v. 186, p. 149-162, 2010. Tradução de PEREIRA, I.

SANCHEZ, F.; SOLBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060–2071, 2010.

SANTOS, J.P.L.; ROSA, L.G.; AMARAL, P.M. Temperature effects on mechanical behaviour of engineered stones. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 171–174, 2011.

SARGES, M.N. **Belém: riquezas produzindo a Belle Époque (1870-1912)**. 3ª ed. Belém: Editora Paka-Tatu, 2010, 212p.

SATO, S. Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>- doped TiO<sub>2</sub>, in the visible light region. **Chemical physics letters**, v. 123, n.1-2, p. 126-128, 1986.

SCHEERER, S.; ORTEGA-MORALES, O.; GAYLARDE, C. Microbial deterioration of stone monuments: an updated overview. **Advances in Applied Microbiology**, v. 66, 2009.

SHIRAKAWA, M.A. et al. The development of a method to evaluate bioreceptivity of indoor mortar plastering to fungal growth. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 51, p. 83–92, 2003. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

SILVA B. et al. Rapid biological colonization of a granitic building by lichens. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 40, n. 2-4, p. 263-267, 1997.

SILVA Z.C. O lioz português: de lastro de navio a arte na Bahia. Ed. Afrontamento Ltda. Porto, Portugal. 154 p, 2008. In: PINTO, A.B.C. et al. Rochas ornamentais na geologia urbana: Uma das sete maravilhas de origem portuguesa no mundo. VIII Congresso Nacional de Geologia, **Revista Eletrônica de Ciências da Terra**, v. 15, n. 54, 2010.

SILVA, M.L. Gestão e uso do patrimônio cultural: o culto aos santos populares no Cemitério Nossa Senhora da Soledade. **XIII Simpósio Nacional de Geografia Urbana**, Rio de Janeiro: UERJ, 18 a 22 nov 2013.

SILVA, P.A.B.V. **Deterioração das pedras da arquitetura mortuária do Cemitério Nossa Senhora da Soledade**. Dissertação de mestrado em Arquitetura e Urbanismo. Belém: UFPA, 2014.

SIMONSEN, M.E. Heterogeneous Photocatalysis. In: SOGAARD, E. Chemistry of advanced environmental purification processes of water: fundamentals and applications. Newnes, 2014. p. 135-170.

SONAWANE, R.S.; KALE, B.B.; DONGARE, M.K. Preparation and photo-catalytic activity of Fe-TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel dip coating. *Materials Chemistry and Physics*, v. 85, p. 52–57, 2004. In: GUPTA, S.M.; TRIPATHI, M. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639-1657, 2011.

SOUZA, L.M. et al. **Importância dos líquens na degradação de pinturas rupestres**. 5º Congresso Norte-Nordeste de Química e 3º Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química. Natal, 08-12 abr 2013.

STAMATE, M; LAZAR, G. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials. **Romanian Technical Sciences Academy**, v. 3 p. 282, 2007.

STRI – HIGH VOLTAGE TESTINT AND CONSULTING. **Hydrophobicity Classification Guide**. Guide 1, 92/1. Ludvika: STRI; 1992.

SUNADA, K.; WATANABE, T.; HASHIOMOTO, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO<sub>2</sub> thin film. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, p. 227–233, 2003.

SUPPI, S. et al. A novel method for comparison of biocidal properties of nanomaterials to bacteria, yeasts and algae. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 75–84, 2015.

TAKATA, Y. et al. Effect of surface wettability on boiling and evaporation. **Energy**, v. 30, p. 209–220, 2005.

TAODA H, FUKAYA M, WATANABE E. VOC decomposition by photocatalytic wall paper. *Eco-material Processing & Design*, v. VII, p. 22–5, 2006. In: CHEN, J.; POON, C. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, p. 1899–1906, 2009.

TIANO, P. Biodegradation of cultural heritage: decay mechanisms and control methods. **Science and Technology for Cultural Heritage**, v. 7, n. 2, p. 19-38, 2002.

TIANO, P.; ACCOLLA, P.; TOMASELLI, L. Phototrophic biodeteriogens on lithoid surfaces: an ecological study. **Microbial Ecology**, v. 29, n. 3, p. 299-309, 1995.

TOMASELLI, L. et al. Biodiversity of photosynthetic micro-organisms dwelling on stone monuments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 251-258, 2000.

TOMASELLI, L.; LAMENTI, G.; TIANO, P. Chlorophyll fluorescence for evaluating biocide treatments against phototrophic biodeteriogens. **Annals of Microbiology**, v. 52, p. 197-206, 2002.

TUCKER, M.E. **Sedimentary Petrology. An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks**, 2nd ed. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne, Paris, Berlin, Vienna: Blackwell Scientific, 1991, 260p.

UMAR, M.; AZIZ, H.A. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. In: RASHED, M.N. (ed.) **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**, InTech, 2013, 238p.

UNI ENTE NAZIONALE ITALIANO DI UNIFICAZIONE. **UNI 11259**: Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders - Rodamina test method, 2008.

URZÌ C., KRUMBEIN W.E. Microbiological impacts on the cultural heritage. In: KRUMBEIN W. E., BRIMBLECOMBE P., COSGROVE D. E., STANFORTH S. **Durability and change: the science, responsibility, and cost of sustaining cultural heritage**. Wiley, J. & Sons. p. 107-135, 1994.

URZÌ, C.; DE LEO, F. Evaluation of the efficiency of water-repellent and biocide compounds against microbial colonization of mortars. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 60, n. 1, p. 25–34, 2007.

VARAS-MURIEL, M.J. et al. Effect of conservation treatments on heritage stone. Characterisation of decay processes in a case study. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 611–622, 2015.

VILLELA, C.M. **Crítérios para seleção de rochas na restauração da cantaria**. Dissertação de mestrado. Ouro Preto: Escola de Minas/UFOP, 2003.

WANG, G. et al. Highly recoverable TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposites for stormwater disinfection. **Water Research**, v. 94, p. 363-370, 2016.

WANG, R. et al. Light-induced amphiphilic surfaces. **Nature**, v. 388, p. 431-432, 1997.

WANG, R. et al. Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces. **Advanced Materials**, v. 10, n. 2, p. 135–138, 1998.

WARSCHEID, T. The evaluation of biodeterioration processes on cultural objects and approaches for their effective control. In: KOESTLER, R.J.; KOESTLER, V. H.; CHAROLA, A. E.; NIETO-FERNANDEZ, F.E. **Art, biology and conservation: Biodeterioration of works of art**. The Metropolitan Museum of Art, p. 14–27, New York, 2003.

WARSCHEID, T., PETERSEN, K., KRUMBEIN, W.E. Effect of cleaning on the distribution of microorganisms on rock surfaces. In: BOUSHER, A., CHANDRA, M., EDYVEAN, R. **Biodeterioration and Biodegradation**, v. 9. Institute of Chemical Engineering, Rugby, UK, p. 455–460, 1995.

WARSCHEID, T.; BRAAMS, J. Biodeterioration of stone: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, n. 4, p. 343-368, 2000.

WATANABE, T. et al. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. **Thin Solid Films**, v. 351, p. 260-263, 1999.

WATANABE, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A. Photocatalytic purification and treatment of water and air. In: AL-EKABI, H. (Ed.) Proceedings of the 1st international conference on TiO<sub>2</sub> photocatalytic purification and treatment of water an air. London, Ontario, Canada, 8-13 november 1992. In: HASHIMOTO, K.; HIROSHI, I.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese Journal of Applied Phisics**, v. 44, n. 12, p. 8269-8285, 2005.

WEE, Y.C.; LEE, K.B. Proliferation of algae on surfaces of buildings on Singapore. **International Biodeterioration Bulletin**, v. 16, p. 113-117, 1980.

WEINSTEIN, B. **A borracha na Amazônia: expansão e decadência, 1850-1920**. São Paulo: Hucitec/Edusp, 1993.

WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 8, p. 988–994, 1936.

WIKTOR V. et al. Accelerated weathering of cementitious matrix for the development of an accelerated laboratory test of biodeterioration. **Materials and Structures**, v. 44, p. 623–40, 2011. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

WIKTOR, V. et al. Accelerated laboratory test to study fungal biodeterioration of cementitious matrix. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 1061–1065, 2009. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

WIKTOR, V.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R. Biodétérioration d'une matrice cimentaire par les champignons: influence du vieillissement accéléré sur le développement fongique. **Matériaux & Techniques**, v. 94, p. 507–15, 2006. In: MILLER, A.Z. et al. Bioreceptivity of building stones: A review. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 1–12, 2012.

WOLANSKY, G.; MARMUR, A. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156, n. 1–3, p. 381–388, 1999.

WOLLENZIEN, U. et al. On the isolation of colonial fungi occurring on and in marble and other calcareous rocks. **Science of the Total Environment**, v. 167, p. 287–294, 1995.

YOUNG, T. An essay on the cohesion of fluids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 95, p. 65-87, 1805. (Read December, 1804)

YURANOVA, T.; LAUB, D.; KIWI, J. Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation. **Catalysis Today**, v. 122, p. 109–117, 2007.

ZHAO, A.; YANG, J.; YANG, E. Self-cleaning engineered cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 64, p. 74-83, 2015

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. **Building and Environment**, v. 38, n. 5, p. 645-654, 2003.

**APÊNDICE A – Síntese dos resultados da avaliação do tratamento de TiO<sub>2</sub> aplicado em Lioz sob as condições climáticas da região amazônica**

	<b>TP (6%)</b>	<b>TD (1%)</b>	<b>ST (0%)</b>
EDS	37,8% TiO <sub>2</sub> 1% halita	0,07% TiO <sub>2</sub>	0%
MEV	Película homogênea com fissuras	Película não homogênea	Sem película
Varição de cor ( $\Delta E^*$ )	0,97	0,23	-
Varição de brilho ( $\Delta GU$ )	0,23	2,70	-
Molhabilidade	100%	49%	55%
Absorção sem UV ( $Q_{60}$ )	0,139	0,217	0,261
Absorção com UV ( $Q_{60}$ )	0,050	0,167	0,156
Fotocatálise 4h ( $D^*_4$ )	15%	12%	10%
Fotocatálise 26h ( $D^*_{26}$ )	60%	20%	10%
Varição de cor máx. em campo ( $\Delta E^*$ )	4,11	4,38	2,82
Varição de brilho máx. em campo ( $\Delta GU$ )	-3,73	-2,25	-4,31
Durabilidade	0,8% TiO <sub>2</sub> 0,5% halita (redução de 98%)	0,1% TiO <sub>2</sub> (redução de 86%)	0%
Fotografia UV (após 09 meses de exposição)	Sem fluorescência	Sem fluorescência	Sem fluorescência
Área de cobertura de superfície (%)	Estatisticamente semelhantes por zonas de rugosidade		
Densidade de microrganismos	++	++	++++