



Sofia Amélia **ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA:**
Alencastre Tello e **DA FORMULAÇÃO ÀS APLICAÇÕES**
Ferreira

**Dissertação de Mestrado em Conservação e
Reabilitação de Edifícios**

Dissertação apresentada para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Conservação e Reabilitação de Edifícios, realizada sob a orientação científica da Professora Cristiana Pereira

17 de Dezembro de 2015

“Study hard what interests you most, in the most undisciplined, irreverent and original manner possible.”

[Richard Feynman]

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação foi de todos os trabalhos que já realizei na minha vida académica o mais desafiante a todos os níveis e, por isso, o apoio e suporte de todas as pessoas envolvidas foi fundamental para a sua concretização. Quero, assim, demonstrar a minha gratidão e o meu profundo reconhecimento a todos aqueles que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para que este trabalho chegasse a bom termo:

- Agradeço à minha orientadora a Professora Cristiana Nadir Gonilho Pereira, que se revelou um sólido apoio ao longo do meu percurso académico. Estou grata pela escolha do tema, pela sua orientação e disponibilidade.

- Agradeço às equipas de apoio técnico das empresas de comercialização de revestimentos fotocatalíticos, nomeadamente ao Sr. Reinhard Liu da empresa chinesa *TiPE*, aos senhores Lutz Gradewald e Martin Eisen da empresa alemã *Nadico*, ao senhor Eng.º Ricardo Pedroni parceiro da *Nadico* em Portugal e fundador da empresa *Nin9*, e, por fim, aos senhores Tony Watling e Peter Gibson da empresa australiana *Photocatalyst Coatings*. Agradeço por toda a atenção despendida, pela disponibilidade demonstrada em ajudar em responder a todas as questões, pelo enriquecedor suporte técnico e informação técnica enviada sempre com a maior brevidade possível. Agradeço em especial ao Sr Eng.º Ricardo Pedroni por todo esclarecimento de dúvidas sobre nanomateriais.

- Agradeço sobretudo aos meus pais pelo apoio incondicional que sempre me deram. Estou grata pela possibilidade de ter estudado e me formado em Arquitetura de Planeamento Urbano e Territorial e de, posteriormente, realizar o presente Mestrado. Agradeço por todo o profundo amor, por tudo que sempre fizeram por mim e por acreditarem nas minhas capacidades. Agradeço a toda a minha restante família e amigos por todo o carinho e apoio demonstrados.

- Quero ainda agradecer e dedicar esta dissertação à memória da minha querida avó Maria Amélia e do meu querido tio Gilberto Raul Figueira Alencastre Tello.

Resumo

Atualmente assiste-se a um grave problema de salubridade visual das cidades, designadamente no espaço edificado/ construído. A sujidade é uma ameaça que, junto com os *graffitis*, tem contribuído para a degradação precoce dos espaços urbanos.

A fim de se enfrentar este problema, que tem vindo a proliferar nas cidades, um pouco por todo o mundo, a presente dissertação de mestrado ambiciona contribuir para a sistematização da informação existente sobre a produção e caracterização de argamassas de auto-limpeza. As argamassas de auto-limpeza são produzidas por uma de duas formas: com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) na sua matriz ou com a aplicação de um filme fino à base de TiO_2 na sua superfície. Esta segunda é apontada como a técnica mais eficaz e económica. Salienta-se o facto do TiO_2 ser um dos nanomateriais mais utilizados na construção pelas suas propriedades fotocatalíticas que o capacitam como um dos mais exímios fotocatalisadores, aquando da fotocatalise heterogénea. É graças ao processo de fotodegradação química da fotocatalise, que na presença de luz solar e da ação da água, que o TiO_2 é ativado, desencadeando reações químicas que aumentam a eficácia e eficiência fotocatalítica.

Analisou-se um conjunto de trabalhos de investigação recentes que comprovam que o uso das argamassas de auto-limpeza é adequado e benéfico em intervenções em edifícios novos como em obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos. Além de reduzirem os investimentos em obras de limpeza, manutenção/conservação e reabilitação, prolongam a conservação das fachadas e melhoram os níveis da qualidade do ar. Apesar do crescente número de patentes pedidas e concedidas nesta área, as normas aplicáveis ainda não se encontram uniformizadas. Nesse sentido, a experiência do Japão deve ser tida como exemplo para que os restantes países desenvolvam de forma consensual as suas próprias normas e patentes, permitindo, futuramente, conferir maior credibilidade, segurança no uso dos nanomateriais e uma maior permeabilidade no setor da construção.

Elencam-se alguns nano-produtos à base de nano TiO_2 comercializados que têm vindo a ser aplicados sobretudo na China, Japão e na Alemanha.

Palavras-chave: argamassas, nanomateriais, Nanotecnologia, argamassas de auto-limpeza, argamassas fotocatalíticas, dióxido de titânio, fotocatalise heterogénea, custos de manutenção, conservação e reabilitação.

Abstract

Currently we are witnessing a serious problem of visual health of cities, particularly in the built/ constructed space. The dirt is a threat that, along with the graffiti, have contributed to premature deterioration of urban areas.

In order to tackle this problem, which has been proliferating in cities all over the world, this master thesis aims to contribute to the systematization of existing information about the production and characterization of self-cleaning mortars. The self-cleaning mortars are produced by one of two ways: with the addition of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles in the matrix or with the application of a thin film based on TiO_2 on its surface. The second is considered the most effective and economical technique. It should be noted that the TiO_2 is one of the most used nanomaterials in construction due to its photocatalytic properties which also enable one of the most eximious photocatalysts, when heterogeneous photocatalysis. It is thanks to chemical photodegradation process of photocatalysis, in the presence of sunlight and water action, the TiO_2 is activated, triggering chemical reactions that increase efficiency and photocatalytic efficacy.

A number of recent research were analyzed, showing that the use of self-cleaning mortars is suitable and beneficial in interventions in new buildings as in conservation and rehabilitation works of old buildings. In addition to reducing investment in cleaning works, maintenance/ conservation and rehabilitation, these mortars extend the facades conservation and improve air quality levels. Despite the growing number of requested and granted patents in this area, applicable rules are not yet standardized. In this regard, Japan's experience should be taken as an example for other countries to develop by consensus its own standards and patents, allowing in the future give more credibility, safety in the use of nanomaterials and increased its permeability in the construction sector.

Some commercial nano- TiO_2 based products are listed and applications are presented (in China, Japan and in Germany).

Keywords: mortar, nanomaterials, Nanotechnology, self-cleaning mortars, photocatalytic mortars, titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis, maintenance costs, conservation and rehabilitation works.

Índice Geral

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VII
ÍNDICE GERAL	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento conjuntural do tema	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Organização da dissertação	4
2. ARGAMASSAS	7
2.1. Introdução.....	7
2.2. Definição e conceito.....	8
2.3. Constituintes das argamassas	10
2.3.1. Agregados	10
2.3.2. Ligantes	13
2.3.3. Adjuvantes	15
2.3.4. Adições.....	17
2.3.5. Água de amassadura	18
2.4. Propriedades gerais	19
2.5. Tipos de argamassas correntes	21
2.5.1. Argamassas de cal aérea	22
2.5.2. Argamassas de cal hidráulica	23
2.5.3. Argamassas de cimento.....	25
2.5.4. Argamassas bastardas	26
2.6. Síntese	27
3. NANOMATERIAIS	29
3.1. Introdução.....	29
3.2. Definição e conceito.....	30
3.3. Tipos de nanomateriais aplicados na construção	32
3.3.1. Tipos de nanomateriais.....	32

3.3.2. Propriedades gerais	39
3.3.3. Aplicações gerais	41
3.4. Síntese	46
4. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)	47
4.1. Introdução.....	47
4.2. Definição e conceito (TiO ₂).....	47
4.3. Fotocatálise heterogénea	49
4.4. Fatores que influenciam a Fotocatálise heterogénea	52
4.4.1. Radiação ultra-violeta (UV)	52
4.4.2. Intensidade luminosa	53
4.4.3. Temperatura	53
4.4.4. Humidade	54
4.4.5. Influência do caudal do gás poluente	54
4.4.6. Influência da quantidade do fotocatalisador	54
4.5. Semi-condutores com propriedades fotocatalíticas.....	55
4.6. TiO ₂ como fotocatalisador	56
4.7. Características e propriedades gerais do TiO ₂	57
4.8. Métodos de síntese de nanopartículas	60
4.9. Aplicações no contexto da construção	62
4.10. Síntese	70
5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA.....	73
5.1. Introdução.....	73
5.2. Definição e conceito.....	75
5.3. Análise de campanhas experimentais realizadas com TiO ₂	76
5.4. Enquadramento Normativo e patentes	100
5.4.1. Normas para fotocatalise do TiO ₂	100
5.4.2. Patentes	108
5.5. Nano – produtos comerciais com nano TiO ₂	110
5.6. Custos de aplicação de nano dióxido de titânio (nano TiO ₂)	119
5.7. Síntese	122
6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	123
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	131

Índice de Figuras

Figura 1: Richard Feynman dando as suas famosas conferências em Caltech, em 1962.....	29
Figura 2: Escala nanométrica (nm)	31
Figura 3: Nanopartículas	33
Figura 4: Nanofios, foto de MEV (Microscópio eletrónico de varrimento).....	34
Figura 5: Três formas de se enrolar folhas de grafeno e estruturas dos CNT (a: <i>armchair</i> , b: zig-zag, c: <i>quiral</i>), respectivamente	35
Figura 6: Nanocristais	36
Figura 7: Estrutura das nanofitas	37
Figura 8: Nanocompósito polimérico.....	38
Figura 9: Aplicações de nanomateriais na Construção	43
Figura 10: Tinta repelente de urina	44
Figura 11: Ilustração da decomposição de poluentes (NO e COV) por oxidação/ redução da água com oxigénio, onde b+ (lacuna oxidante de valência), e- (eletrão redutor da banda de condução).....	51
Figura 12: Degradação x radiação UV-A	53
Figura 13: Esquema representativo de semi-condutor	55
Figura 14: Esquema representativo da activação de um semicondutor	56
Figura 11: Formas de cristalização do TiO ₂	59
Figura 16: Ilustração dos métodos de síntese	60
Figura 17: Vistas da Igreja do Jubileu em Roma	64
Figura 18: Vista geral do hospital Manuel Gea Gonzalez.....	66
Figura 19: Peças cerâmicas Prosolve370e.....	67
Figura 20: Revestimento hidrofílico, TOTO Hydrotect	68
Figura 21: Pavimento fotocatalítico	69
Figura 22: Células solares Gratzel	70
Figura 23: Instalação da rua piloto	78
Figura 24: Ensaio de auto-limpeza.....	85
Figura 25: Laboratório	88
Figura 26: Ensaio de degradação do NOx.....	89

Figura 27: Teste da durabilidade fotocatalítica	94
Figura 28: Patentes de hidrofiliçidade do grupo TOTO.....	109
Figura 29: Esquema de funcionamento do revestimento fotocatalítico	113
Figura 30: Edifício Kasagewa Dam, Northern Kyushu, Japão	114
Figura 31: Edifício <i>Medical Corporation Yanagilku-kai Willow Hospital</i> , Japão.....	115
Figura 32: Muro, na China.....	117
Figura 33: Edifício residencial e de escritórios em Viena, Áustria. A aplicação foi feita no piso térreo em 2010	118
Figura 34: Edifício residencial em Leverkusen, Alemanha. A aplicação foi feita em 2012	118

Índice de Tabelas

Tabela 1: Divisões da radiação UV	52
Tabela 2: Propriedades físicas do TiO ₂	59
Tabela 3: Correspondência entre normas JIS e ISO	102
Tabela 4: Normas ISO para fotocatalise	103
Tabela 5: Algumas empresas de comercialização de nano produtos com TiO ₂	111

Símbolos e abreviaturas

AML – Área Metropolitana de Lisboa

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

b+ – Lacuna oxidante de valência

BET – área de superfície específica determinada pelo método *Brunauer-Emmett-Teller*

Bc – Banda de condução

BS – *British Standards*/ Normas inglesas

Bv – Banda de valência

.°C – Graus centígrados

CEN - *European Standards Organisation*

CdSe – Seleneto de cádmio

CDV – *Chemical vapor deposition*/ deposição química de vapor

CNT – *Carbon Nanotubes*/ Nanotubos de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

DIN – *Deutsches Institut für Normung*/ Normas alemãs

e- – Electrão

EEA – *Environmental european agency* / Agência Europeia do Ambiente

EUA – Estados Unidos da América

ESTBarreiro/ IPS – Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do Instituto Politécnico de Setúbal

eV – Electrão volt (unidade do *band gap*)

FeO – Óxidos ferrosos

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Fe₂O₃ – Óxido de ferro

Fe(OH)₂ – Hidróxido de ferro

g/ mol – Grama por mol (unidade de massa molar)

h+ – Lacuna

H₂O – água

hν – Fotões de energia

IPQ – Instituto Português da Qualidade

IPS – *International Photocatalyst Standards testing center*

ISO – *International Organization for Standardization*

ISO TC - *International Organization for Standardization, Technical Committee*

JIS – *Japanese Industrial Standards/ Normas internacionais japonesas*

Kg/ m³ – Quilograma por metro cúbico

kW/ m² - Quilowatt por metro quadrado

LED's – Díodos emissores de luz

m – Metro

m² - Metro quadrado

MB – Metileno azul

MEV – Microscópio electrónico de varrimento

MPa – Mega Pascal (unidade de resistência do betão à compressão)

MWCNT – *Multi walled carbon nanotubes/ Nanotubos de carbono multiparede*

NCs – Nanocrystals/ Nanocristais

NEC – *Nippon Electric Company*

NO – Monóxido de nitrogénio

NO₂ – Dióxido de nitrogénio

NO_x – Oxido de nitrogénio

NP – *Nanoparticles/ Nanopartículas*

NR – *Nanoribbons/ Nanofitas*

NW – *Nanowires/ Nanofios*

O₃ - Ozono

●OH – Radical hidroxila

PCM – *Phase change materials/ materiais de mudança de fase*

PIAJ – *Photocatalysis Industry Association of Japan*

PICADA – *Photo-catalytic innovative coverings applications for de-pollution assesement*

PM10 – Partículas em suspensão inaláveis

POA – Processos de oxidação avançada

ppm – Partes por milhão

PVD – *Physical vapor deposition/ deposição física de vapor*

REACH CA – *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals, Competent Authority*

RhB – Rodamina B

Rilem – *Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, Systèmes de construction et Ouvrages*

SENIHR – *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*

SI – Sistema Internacional de Unidades

SO₂ – Dióxido de enxofre

SO_x – Óxido sulfúrico

SPD – *Spray pyrolysis deposition/ spray pirólise*

STCSM – *Science and Technology Commission of Shanghai Municipality*

SWNT – *Single wall carbon nanotubes*

Ti – Titânio

TiCl₄ – Tetracloreto de titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

TiPE – *Titan Photo Energy*

TOTO – *Tōyō Tōki*

UE – União Europeia

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNI – *Italian Organization for Standardization/* Organização italiana de normalização

US – *United States Patent/* Patente americana

UV – Radiação ultravioleta

UV A – Radiação ultravioleta A

UV B – Radiação ultravioleta B

UV C – Radiação ultravioleta C

UV Vácuo – Radiação ultravioleta de Vácuo

VOCs - *Volatile Organic Compounds/* Composto Orgânico Volátil

WO₃ – Trióxido de tungstênio

ZnO – Óxido de zinco

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento conjuntural do tema

No contexto atual deparamo-nos com um grave problema de sujeidade que em muito afeta a salubridade visual das cidades, bem como os níveis de qualidade de vida das mesmas. No espaço edificado, a sujeidade apresenta-se sob a forma de manchas escuras que descaracterizam e desvalorizam a imagem dos edifícios, sobretudo dos antigos, revestidos muitas vezes com pedra porosa, seja natural ou artificial, na sua construção. Esta ocorrência tem origem nas crescentes emissões de gases poluentes provenientes dos automóveis e das indústrias, entre outros, responsáveis pela poluição atmosférica. Além disso, também se destacam os atos de vandalismo (*graffitis*) que cada vez mais proliferam pelas cidades. Entenda-se que os *graffitis* mencionados referem-se aos que incidem em atos feitos com a intenção de vandalizar o espaço e que degradam as superfícies dos edifícios. Devido à sujeidade assiste-se a uma degradação precoce dos espaços urbanos. As autarquias e os donos de obra não têm mãos a medir face às despesas exorbitantes que estas obras de limpeza, conservação e recuperação acarretam.

Como forma de cessar o impacto económico e ambiental na construção têm vindo a ser desenvolvidos novos materiais de construção com o objetivo de ultrapassar as limitações que os materiais convencionais apresentam. Em muitas situações, tal desenvolvimento faz-se à custa da utilização de adições que conferem aos materiais convencionais características diferentes das habituais e lhes permitem responder a necessidades específicas. Fala-se especificamente dos nanomateriais.

Existem vários tipos de nanomateriais, que foram descobertos nos últimos tempos, de entre os quais destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2), o mais usado em construção pelas suas propriedades únicas, baixa toxicidade, custo reduzido.

As argamassas de auto-limpeza, são um revestimento que contém na sua composição, ou na sua superfície, o referido nanomaterial (TiO_2) que,

1. INTRODUÇÃO

devido às suas propriedades fotocatalíticas, quando ativado pela radiação solar e pela ação da água, permite a eliminação de todo o tipo de sujidade à superfície (inclusive os *graffitis*) assim como a purificação do ar da envolvente. O mecanismo chave da eficiência deste tipo de argamassas designa-se por fotocatalise heterogénea. Consiste num mecanismo que transforma substâncias tóxicas em substâncias puras: dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). As argamassas de auto-limpeza ou argamassas fotocatalíticas, devido a estas características, além de contribuírem para uma melhoria e manutenção da salubridade das cidades, permitem ainda uma redução dos custos com obras de limpeza, manutenção e conservação de edifícios.

De acordo com os estudos realizados em diferentes tipos de argamassa (cimento e areia; cal hidratada e metacaulino) e com diversas percentagens de TiO_2 , concluiu-se que o melhor desempenho é atingido em argamassas de cimento, com teor de 2% de TiO_2 ao traço 1:3 [PEREIRA et al., 2010], apesar de em poucos estudos também se obter bons resultados noutra de tipo de argamassas, tais como argamassas de cal aérea, cimento e gesso [LUCAS et al., 2013]. Além disso, estudos [PICADA PROJECT, 2005; PACHECO et al., 2013; KRISHNAN et al., 2013; GUO & POON, 2013; VASCONCELOS et al., 2014] comprovam que existe uma forma ainda mais eficaz de se produzir argamassas de auto-limpeza, sem ser por meio da adição de TiO_2 na matriz da argamassa. Tal forma consiste na aplicação de um filme fino ou película de revestimento fotocatalítica, à base de TiO_2 , na superfície da argamassa.

No entanto, a aplicação comercial de argamassas com TiO_2 em Portugal é inexistente justificada parte pelo desconhecimento, desconfiança em torno da possível toxicidade deste tipo de materiais e sobretudo pelo custo inicial muito elevado que implica. Além disso, a ausência de documentos normativos para a formulação de argamassas de auto-limpeza, que permitam inserir estes novos materiais de construção no mercado, dando-lhes maior credibilidade e salvaguardando a segurança no seu manuseio e aplicação, bem como garantindo a segurança da saúde pública e ambiental, é igualmente impeditiva para a disseminação deste material inovador.

1.2. Objetivos

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo sistematizar a informação existente sobre argamassas com propriedades de auto-limpeza, desde a sua formulação até às suas aplicações. Pretende ser uma fonte de divulgação do conhecimento sobre as argamassas com propriedades de auto-limpeza, um avanço tecnológico no campo dos materiais de construção que visa a despoluição das superfícies das fachadas e a redução da poluição atmosférica. Assim sendo, pretende também desmistificar a razão pela qual o uso deste tipo de argamassas ainda não é uma prática corrente. Ao apresentar as suas vantagens, limitações e custos, ambiciona prestar o seu contributo no sentido de incentivar o uso corrente destas argamassas inovadoras, que recorrem a uma tecnologia limpa (fotocatálise), para que as cidades estejam repletas de edifícios em bom estado de conservação e se tornem mais sustentáveis e menos poluídas.

Deste modo, parte-se de uma abordagem geral onde se estuda na generalidade o tema das argamassas, passando depois para uma abordagem mais particular que incide nos diferentes tipos de argamassas mais utilizados no setor da construção, incluindo na área da conservação e reabilitação de edifícios.

Atendendo à complexidade que envolve as argamassas de auto-limpeza é importante estudar os nanomateriais existentes, enquadrando-os na Nanotecnologia. Conhecer as suas características e propriedades únicas, bem como identificar quais as suas aplicações na construção.

Por conseguinte, é fundamental estudar e compreender o dióxido de titânio (TiO_2), um nanomaterial de grande potencial que, quando transformado à escala nanométrica, confere propriedades fotocatalíticas às argamassas de auto-limpeza. É imprescindível estudar e analisar os processos de oxidação avançada (POA), nos quais se insere o complexo mecanismo fotodegradador da fotocatalise heterogénea (responsável pela degradação de poluentes orgânicos), inerente ao TiO_2 . Para esta avaliação estudam-se quais os fatores que influenciam o seu desempenho e compreende-se a razão que justifica a

1. INTRODUÇÃO

preferência do TiO_2 como um dos fotocatalisadores mais utilizados nas argamassas de auto-limpeza. É preciso investigar a génese do TiO_2 , as matérias-primas, formas de cristalização e métodos de síntese. Para esta avaliação apresentam-se alguns casos práticos que ilustram o modo como é utilizado no setor da construção.

Para dar cumprimento aos objetivos deste trabalho, é fulcral estudar o conceito geral das argamassas de auto-limpeza, compreender a sua função e identificar as condições propícias ao seu correto funcionamento. Para tal, apresenta-se o levantamento de um conjunto de trabalhos de investigação que permitem entender como é que este tipo de argamassas é produzido, qual o desempenho, em termos de auto-limpeza e degradação dos poluentes atmosféricos, e a sua viabilidade.

Investiga-se o atual panorama das normas e das patentes, a nível nacional e internacional, de forma a compreender a razão que justifica a sua aplicação ainda pouco generalizada em Portugal.

É ainda do interesse deste trabalho, investigar a existência de nano-produtos à base de nano TiO_2 que sejam atualmente comercializados, descobrir o seu potencial e viabilidade. Para tal, apresenta-se informação comercial relativa ao material em estudo.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos. Os fundamentos desta dissertação resultam de uma exaustiva pesquisa bibliográfica cujo objetivo foi reunir e compilar a informação que concerne ao tema em estudo: argamassas de auto-limpeza.

No capítulo 1 efetua-se o enquadramento conjuntural do tema, onde se apresenta sinteticamente o tema alvo do estudo e descrevem-se os principais objetivos preconizados.

No capítulo 2 apresenta-se o material de construção argamassas.

Caracterizam-se os vários elementos constituintes das argamassas, bem como as suas propriedades e funções. Por fim, realiza-se uma caracterização dos vários tipos de argamassas existentes em termos da sua composição, função e aplicação corrente.

No capítulo 3 faz-se uma reflexão sobre os vários tipos de nanomateriais e o seu enquadramento na Nanotecnologia. Explica-se a noção de escala nano, faz-se o enquadramento em termos históricos incidindo na investigação que tem sido feita ao longo dos anos após a sua descoberta e o financiamento que tem sido investido para desenvolver novos nanomateriais, nas mais variadas áreas. Apresentam-se os vários tipos de nanomateriais existentes, as propriedades e, por fim, abordam-se as aplicações mais correntes destes materiais inovadores no setor da construção.

No capítulo 4 aborda-se o dióxido de titânio (TiO_2) em detalhe. Explica-se, no geral, os processos oxidativos avançados (POA) onde se enquadra o mecanismo de fotodegradação da fotocatalise heterogénea implícito no TiO_2 , como um dos fotocatalisadores mais utilizados. Descrevem-se ainda as características e propriedades gerais do TiO_2 , formas de cristalização e de extração, passando pelos métodos de síntese das suas nanopartículas. Por último, faz-se uma síntese das suas aplicações no setor da construção.

O capítulo 5 divide-se em três partes:

- Numa primeira parte enquadra-se, de modo global, a situação das argamassas de auto-limpeza e explica-se o conceito. Depois efetua-se um levantamento e análise dos resultados de trabalhos experimentais realizados sobre o tema;
- Aborda-se o atual panorama das normas e patentes existentes sobre argamassas de auto-limpeza, analisando o seu contexto, a nível nacional e internacional;
- Com base nas pesquisas realizadas mencionam-se algumas das principais empresas de produção e comercialização de nano produtos à base de TiO_2 , onde são apresentados alguns casos de

1. INTRODUÇÃO

estudo e são referidos valores de referência, aquando da aplicação deste tipo de materiais.

No capítulo 6 resumem-se as principais conclusões do tema desenvolvido ao longo da presente dissertação e sugerem-se trabalhos futuros que dêem seguimento e complementem o tema em questão.

No último capítulo reúnem-se todas as referências bibliográficas consultadas.

2. ARGAMASSAS

2.1. Introdução

Desde há milhares de anos que as argamassas se encontram associadas à arquitetura e construção de edifícios. Utilizavam-se sobretudo para a construção de muros e paredes bem como para o seu revestimento. Nos primórdios, as construções eram débeis mas com a evolução do conhecimento de materiais converteram-se em algo mais sólido e progressivamente mais resistente.

Factos históricos demonstram que as primeiras argamassas remontam há cerca de 10 000 anos na Galileia, atual estado de Israel. O fabrico de gesso e cal era habitual para a maioria dos povos das antigas civilizações (chineses, egípcios, etruscos, fenícios, gregos, incas e romanos) sendo utilizado na consolidação dos elementos de alvenaria ou na confeção de rebocos pintados. Com o intuito de melhorar a sua qualidade de vida e assegurar a sua proteção, os povos das antigas civilizações, baseando-se nos recursos naturais disponíveis, começaram a erguer abrigos [BRANCO, 1981; OLIVEIRA, 1959; SOUSA, 2009].

Desde a Antiguidade e da Idade Média que a mistura de aditivos e adjuvantes (exemplo banha, sangue, cinzas), onde se adicionavam ligantes e agregados, era utilizada com o objetivo de melhorar o desempenho das argamassas [MARZO, 1997; SOUSA 2009]. Estudos recentes mostram que os adjuvantes utilizados na época funcionavam como introdutores de ar, melhoravam a distribuição de vazios e aumentavam a resistências aos ciclos de gelo/ degelo, o que contribuía para aumentar a durabilidade das edificações [BAYER & LUTZ, 2003].

Foi a partir de 1824 que se observou uma grande mudança no panorama das argamassas aquando do surgimento do cimento Portland, por Joseph Aspdin, substituindo na grande parte das obras de construção civil, o uso da cal hidráulica e da cal aérea. O cimento Portland torna-se assim o

2. ARGAMASSAS

ligante hidráulico mais empregue na produção de rebocos de enchimento e acabamento [O'HARE, 1995].

O uso de um único ligante, assim como de um único tipo de agregado, nas argamassas produzidas em obra, não conduziu a um bom desempenho do reboco que com frequência foi apresentando fenómenos de retração e por conseguinte fissurações. Tal deveu-se ao uso constante de argamassas demasiado rígidas, com elevadas resistências mecânicas (não compatíveis para o fim a que se destinavam), motivadas pela pressão do cumprimento de prazos muito exigentes. Para resolver esta situação, surgem as argamassas industriais, permitindo assim melhorar a qualidade destas, a sua rapidez de execução assim como a disponibilização de uma vasta gama de produtos com um grau de especialização superior. Além das argamassas de reboco e de alvenaria, apareceram novos produtos: argamassas para pavimento (betonilhas) e de regularização. Em meados do século XX observou-se um forte crescimento deste tipo de argamassas justificado também pela evolução do transporte, com a sistematização do transporte a granel e com a mecanização dos sistemas de mistura [ASHURST, 1997; NERO, 2001; RIBEIRO, 2004-2005; SOUSA 2009].

Atualmente, a maioria do conhecimento sobre a produção e aplicação de argamassas de cal tem-se vindo a perder ou precisa de ser sujeito a uma revisão e aprofundamento para se adaptar às novas exigências dos edifícios atuais [VIEIRA, 2013].

2.2. Definição e conceito

As argamassas correspondem a uma mistura homogénea de agregados (areias, gravilhas), agentes ligantes e água. Às mesmas podem adicionar-se substâncias que pretendem melhorar o desempenho específico e que são os aditivos e as adições, sob a forma de adjuvantes e pozolanas, respetivamente [MARGALHA, 2011].

Tal como o betão, as argamassas também adquirem plasticidade nas primeiras horas de produção e endurecem com o tempo, alcançando elevada resistência e durabilidade [MIRANDA, 2009].

Nos dias de hoje, existe um vasto campo de aplicação deste material que vai desde o assentamento de alvenarias, à impermeabilização/regularização de superfícies, bem como aos revestimentos e acabamentos.

As argamassas aplicadas como revestimentos têm de ser apropriadas para que possam aderir corretamente ao suporte, acompanhando os movimentos internos resultantes da secagem e do processo de endurecimento, bem como as solicitações exteriores. Devem também permitir as trocas de vapor entre o interior e o exterior dos edifícios, fundamentais para expulsar a água infiltrada. Os fenómenos atrás referidos relacionam-se entre si, uma vez que é fundamental uma escolha correta das quantidades das matérias-primas para cumprir os requisitos pré-definidos [MARGALHA, 2011].

Margalha [MARGALHA, 2011] refere que as argamassas de revestimento (sistema tradicional) são aplicadas segundo três camadas distintas (prevenindo assim a fissuração e sua propagação):

- Salpico (chapisco, crespido ou camada de aderência) – primeira camada de todas, é mais fina e rugosa, bastante fluída, com maior quantidade de ligante. Tem a função de homogeneizar a absorção do suporte e fazer a ligação com a alvenaria;
- Base (reboco) – segunda camada aplicada sobre o salpico, é uma camada mais espessa, permite a regularização e impermeabilização do suporte. Pode ser constituída por mais do que uma camada. O acabamento não deve ser muito liso de modo a conferir aderência à camada de acabamento;
- Acabamento (esboço, emboço) – decide o aspeto do suporte em termos de cor e textura. Apresenta uma areia com granulometria mais fina e/ou menor quantidade de ligante.

2. ARGAMASSAS

Além do método tradicional referido existe também a monocamada. Tratam-se de argamassas não tradicionais, pré-doseadas e industrializadas. São constituídas por ligantes e cargas minerais selecionadas, enriquecidas com aditivos/ adjuvantes. A sua aplicação consiste numa só camada, substituindo assim o sistema tradicional de reboco mais pintura. Para além disto, conferem proteção, impermeabilização e decoração às fachadas [SOUSA, 2009].

2.3. Constituintes das argamassas

O presente subcapítulo versa sobre os constituintes das argamassas, sendo estas o resultado de uma mistura de agregados com ligantes orgânicos ou inorgânicos, aditivos e/ou adjuvantes. Cada um dos constituintes das argamassas será apresentado em termos de conceito geral, composição, classificação e respetivas funções/ papel integrante.

2.3.1. Agregados

Designa-se por agregado o material particulado, incoesivo, de atividade química praticamente nula, composto por misturas de partículas cobrindo uma extensa gama de tamanhos [FALCÃO BAUER, 1994].

Segundo Faria Rodrigues [FARIA RODRIGUES, 2004], os agregados classificam-se em grossos e finos e são o “esqueleto das argamassas”.

Nascimento Paulo [NASCIMENTO PAULO, 2006] refere que os agregados também podem ser classificados pela origem, dimensão das partículas e pela massa volúmica aparente.

Em termos da origem podem ser:

- Naturais – agregados que se encontram na natureza, exemplo areia e cascalho;

- Industrializados – possuem composição “particulada” proveniente de processos industriais, exemplo escória de alto forno;
- Reciclados – resultantes de processamento inorgânico utilizado na construção.

Quanto à dimensão das partículas:

- Finos – consistem em areias que podem ser recicladas ou britadas, com partículas de dimensões reduzidas;
- Grossos – trata-se do godo, com origem sedimentar, calhau ou seixo e das britas.

Quanto à massa volúmica aparente:

- De acordo com a densidade do material que compõe as partículas, os agregados designam-se por leves, médios/ normal e pesados.

Em termos químicos, os agregados finos naturais resultam da desagregação de rochas podendo, por isso, subdividir-se essencialmente em dois grupos: areias siliciosas (quartzozas e graníticas, provenientes de rios ou de areeiro) e areias calcárias (oriundas da britagem de material de pedreiras). Podem incluir maior ou menor percentagem de argila, o que devido a isso, podem conferir às argamassas maior trabalhabilidade e resistência. No entanto, podem ainda diminuir a coesão agregado-ligante, sendo necessário uma maior adição de água, o que pode provocar o desenvolvimento dos fenómenos de retração [FARIA RODRIGUES, 2004; RATO, 2006].

Os agregados interferem na compacidade da argamassa devido à sua granulometria e forma das partículas que, por conseguinte, influencia o volume de vazios. O uso de agregados tem o objetivo de reduzir a retração, aumentar a porosidade melhorando assim a permeabilidade ao vapor de água, reduzir o teor de ligante, aumentar a resistência ao gelo e a resistência à compressão [CAVACO, 2005].

Grilo [GRILO, 2013] refere no seu trabalho que, no caso de Portugal, os agregados finos naturais são maioritariamente provenientes de areiros,

2. ARGAMASSAS

jazidas ou de leitos de rio mas também da fragmentação de rochas. No contexto da sua constituição mineralógica, de um modo geral, as areias são siliciosas formadas sobretudo por quartzo [RATO, 2006; CARNEIRO, 2012].

Cavaco [CAVACO, 2005] refere que na escolha dos agregados a utilizar na produção de argamassas deve ser tido em conta o tipo de argamassa (uso a que se destina) e qual o desempenho pretendido. Além disso, devem-se observar as seguintes características no agregado: granulometria; forma da partícula; inalterabilidade ao ar; água e outros agentes; compatibilidade química com os componentes da argamassa; resistência mecânica e à erosão; ausência de substâncias nocivas (matéria orgânica, partículas moles, entre outras). Sousa [SOUSA, 2009] refere que as areias empregues na produção de argamassas devem apresentar-se limpas, secas, e não podem conter matéria orgânica.

A forma dos grãos e respetiva curva granulométrica interferem no aspeto, na cor, na porosidade e na trabalhabilidade da argamassa. Ou seja, quanto menor for o módulo de finura dos agregados, menos compacta será a argamassa, e por conseguinte maior será a dimensão dos vazios, tornando-se assim mais trabalhável [GASPAR, 2002; SOUSA 2009].

Os autores [AGOSTINHO, 2008; MARTINS, 2008; FONTES, 2011] referem que a granulometria e a forma das partículas interfere na porosidade da argamassa. Isto é, quanto mais extensa for a granulometria, recomendando-se 2/3 de partículas grossas e 1/3 de partículas finas, e quanto mais angulosas forem as partículas, menor será a percentagem de vazios e, por conseguinte, menor a percentagem de água e a dosagem de ligante necessários, proporcionando uma redução no fenómeno de retração. Por outro lado, as partículas angulosas conferem melhor compacidade e atrito entre si, aumentando a resistência do revestimento.

De um modo geral, pode-se concluir que os agregados são um material particulado que estrutura as argamassas. Classificam-se quanto à origem, dimensão das partículas e massa volúmica aparente. Em Portugal, a sua

origem é sobretudo de areeiros, jazidas ou de fragmentação de rochas.

2.3.2. Ligantes

Designam-se por ligantes os materiais que apresentam o poder de aglutinar outros materiais e que têm papel ativo no estabelecimento da união entre os demais constituintes das argamassas [CAVACO, 2005].

Gomes e colaboradores [GOMES et al., 2013] dividem os ligantes segundo dois tipos: inorgânicos e orgânicos.

Os ligantes inorgânicos existem sob a forma de um pó de grande finura, o seu uso implica a mistura com água para assegurar a adequada mistura e conexão das partículas a unir. Ao serem misturados com água, este tipo de ligantes gera pastas com fluidez e plasticidade variáveis, com a capacidade de alterarem a forma pretendida e de criarem superfícies lisas. Subdividem-se ainda em dois tipos: aéreos e hidráulicos [GOMES et al., 2013].

Ligantes inorgânicos aéreos só apresentam capacidade de fazer presa, endurecer e se manterem mecanicamente resistentes se conservados ao ar. Exemplos: cal aérea e gesso [GOMES et al., 2013].

- Cais aéreas: designam-se por cais aéreas todas as cais compostas nomeadamente por óxido ou hidróxido de cálcio, que endurecem de forma lenta ao ar por influência do dióxido de carbono atmosférico. Por norma não fazem presa dentro de água, dado que não são dotadas de propriedades hidráulicas. Traduzem-se em cais vivas ou cais hidratadas. As cais vivas são cais aéreas compostas sobretudo por óxido de cálcio e por óxido de magnésio fabricadas por calcinação de rocha calcária e/ou de dolomite. Aquando da sua presença na água verificam uma reação exotérmica. Por outro lado, as cais hidratadas consistem em cais cálcicas ou dolomíticas e resultam do processo de extinção das cais vivas. Apresentam-se na forma de um pó seco, uma pasta, ou então de uma calda (leite de cal) [NASCIMENTO PAULO, 2006];

2. ARGAMASSAS

- Gesso: produzido com base na matéria-prima rica em gipsita, existente em vários locais, e apresenta muitas aplicações, justificadas pela sua capacidade de desidratação e de re-hidratação [GOMES et al., 2013]. O gesso é constituído por sulfato de cálcio, que existe na natureza de modo hidratado. O gesso apresenta uma capacidade de fazer presa rápida, possui fácil obtenção e as suas baixas temperaturas em produção, garantiram, durante muito tempo, o seu uso como constituinte preferido no fabrico de argamassas. A sua aplicação é direcionada para climas secos e para o interior de edifícios. Apresenta dois grandes pontos negativos: uma baixa resistência mecânica e solubilidade em águas pluviais, sendo contrariados com a mistura com cal. A sua vantagem consiste em expandir ligeiramente durante a presa, prevenindo assim problemas associados à retração. É aplicado no fabrico de cimentos com o objetivo de retardar a presa do clínquer. Com o tempo, o gesso foi caindo em desuso [MARQUES, 2005].

Os ligantes inorgânicos hidráulicos quando misturados com água, adquirem a capacidade de fazer presa, endurecer e assegurar a resistência ao longo do tempo, quer conservados ao ar, quer em água. Exemplos: cal hidráulica e cimento Portland [GOMES et al., 2013].

- Cal hidráulica natural: cais criadas através de calcinação de calcários mais ou menos argilosos com redução a pó por extinção, com ou sem moagem. Todas as cais deste género têm a vantagem de fazer presa e endurecer debaixo de água, dada a sua componente hidráulica [NASCIMENTO PAULO, 2006].
- Cimento Portland: trata-se de um dos ligantes mais aplicados no fabrico de argamassas e também de betões. Tem a característica de ganhar presa e endurecer através da hidratação, no ar ou então em água. Além disto, o cimento tem também poder aglomerante, que se observa sempre que adicionado aos agregados [NASCIMENTO PAULO, 2006].

No que diz respeito aos ligantes orgânicos, salienta-se os ligantes betuminosos, empregues no fabrico de betões betuminosos para os pavimentos rodoviários, assim como alguns materiais poliméricos (exemplo: resinas sintéticas acrílicas, epoxídicas, fenólicas entre outras) [GOMES et al., 2013].

A capacidade que os ligantes têm de desenvolver o processo de endurecimento e assegurar, ou não, as suas propriedades na presença da água é influenciada pelo índice de hidraulicidade das matérias-primas empregues no seu fabrico [CAVACO, 2005; FARIA RODRIGUES, 2004; AGOSTINHO, 2008].

De um modo geral, conclui-se que os ligantes permitem aglutinar os vários constituintes das argamassas. Podem dividir-se em ligantes inorgânicos e orgânicos.

Os ligantes inorgânicos encontram-se sob a forma de pó e apresentam elevada finura. Ao serem misturados com água originam pastas muito fluidas e plásticas. Os ligantes inorgânicos subdividem-se em: aéreos (cal aérea, gesso) e hidráulicos (cal hidráulica natural, cimento Portland).

Relativamente aos ligantes orgânicos, referem-se os ligantes betuminosos, utilizados na produção de betão betuminoso empregue em pisos rodoviários, e os materiais poliméricos como por exemplo as resinas.

2.3.3. Adjuvantes

Segundo Coutinho [COUTINHO, 1988] designa-se por adjuvante a substância utilizada em percentagem inferior a 5% da massa do ligante, adicionada durante a amassadura aos componentes normais das argamassas, com a função de alterar determinadas propriedades destes materiais, tanto no estado fresco como no estado endurecido, e também durante a passagem de um estado para outro.

2. ARGAMASSAS

De acordo com os vários autores [BOTELHO, 2003; CAVACO, 2005; COUTINHO, 1988; VEIGA, 1998; FONTES, 2011; NASCIMENTO PAULO, 2006] enunciam-se os adjuvantes aplicados na produção de argamassas:

- Hidrófugos – diminuem a permeabilidade à água no revestimento e reduzem a capilaridade. Contudo, devem ser usados com algum cuidado sobretudo em argamassas de cal aérea devido ao facto de conduzirem a uma diminuição da permeabilidade do vapor de água;
- Aceleradores de presa – aumentam a presa e, por conseguinte, melhoram substancialmente a resistência da argamassa. São aconselháveis para situações urgentes e climas frios e húmidos, pois diminuem drasticamente o tempo e a trabalhabilidade da massa. Têm contudo, o problema de reduzir as resistências aos ciclos de gelo e degelo;
- Retardadores de presa – prolongam as reações de hidratação durante um período mais extenso do que o normal. Assim, a diminuição da viscosidade da massa é mais demorada enquanto que o tempo de trabalhabilidade da massa em estado fresco é superior;
- Introdutores de ar – transformam a reologia da massa fresca com a introdução de pequenas bolhas. Resultam da formação de um grande número de bolhas de ar que se distribuem homogeneamente pela argamassa, mantendo-se após o seu emprego e fase endurecida. Essas bolhas assumem a função de corte na capilaridade, obtendo-se assim um aumento da resistência nos ciclos gelo/ degelo, das características térmicas da argamassa e a diminuição do fenómeno da retração;
- Expansivos – opõem-se ao fenómeno de retração, provocando uma ligeira expansão sem afetar, *à posteriori*, a estabilidade da argamassa no estado endurecido;
- Plastificantes – aumentam a trabalhabilidade da argamassa e reduzem a segregação, conduzindo a uma diminuição da quantidade de água

usada na amassadura, e eventualmente a quantidade do ligante, permitindo assim menor risco de retração. Apresentam o inconveniente de poder retardar a presa e diminuir as resistências iniciais;

- Fungicidas – previnem a possível fixação de organismos (musgo, bolor) na superfície da argamassa.

De um modo geral, conclui-se que os adjuvantes consistem em substâncias que se adicionam em pequenas quantidades às argamassas no ato da amassadura a fim de se modificar determinadas propriedades, em estado fresco ou então em estado endurecido.

2.3.4. Adições

As adições são materiais inorgânicos finamente divididos (moídos ou não) que podem ser adicionados às argamassas com o objetivo de obter ou melhorar propriedades específicas [COSTA & APPLETON, 2002].

Classificam-se segundo dois tipos: adições do tipo I – praticamente inertes e adições do tipo II – pozolânicas ou hidráulicas.

Nas adições do tipo I – praticamente inertes - existem:

- Cargas ou filers minerais: são materiais inorgânicos, naturais ou artificiais, selecionados com base na distribuição granulométrica, permitem aperfeiçoar as propriedades das argamassas, como é o caso da trabalhabilidade ou da retenção de água. São quase inertes e não possuem propriedades hidráulicas nem propriedades pozolânicas. Exemplo: filer calcário [NASCIMENTO PAULO, 2006; COUTINHO, 1988; COSTA & APPLETON, 2002].
- Pigmentos inorgânicos: traduzem-se em pós de cor determinada, extremamente finos cuja função é conferir cor à argamassa. Têm sobretudo aplicação em argamassas de revestimentos com teor estético [VEIGA, 1998; COUTINHO, 1988; NASCIMENTO PAULO, 2006].

2. ARGAMASSAS

Nas adições do tipo II – pozolânicas e hidráulicas existem:

- Adições com propriedades hidráulicas latentes: possuem por si só características hidráulicas, apresentam a capacidade de reagir diretamente com a água e endurecer. Exemplo: escória de alto forno [GOMES et al., 2013a];
- Adições pozolânicas: ao contrário das anteriores, estas adições não reagem diretamente com a água pelo que precisam da presença de hidróxido de cálcio para reagir. Exemplo: pozolana natural, cinza volante e sílica de fumo [GOMES et al., 2013a].

A utilização de adições nas argamassas em Portugal ainda é reduzida, por isso, é aconselhável ser antecedida pela realização de ensaios a fim de se verificar a sua compatibilidade [MARTINS, 2008; VEIGA, 1998].

2.3.5. Água de amassadura

A quantidade de água utilizada na produção das argamassas condiciona a sua consistência, o processo de endurecimento, a aderência ao suporte, as características no estado endurecido e a qualidade final dos revestimentos [AGOSTINHO, 2008; CAVACO, 2005].

A água adicionada na amassadura das argamassas deve ser isenta de substâncias impuras em quantidades que possam prejudicar as propriedades das argamassas.

Deve-se evitar particularmente o uso da água do mar dado que contém grande teor em sais. Além disto, as águas minerais, mesmo as potáveis, também não devem ser utilizadas devido ao facto de não conseguirem obter a saturação, atrasando assim o processo de presa [CAVACO, 2005; BOTELHO, 2003].

No trabalho de Agostinho [AGOSTINHO, 2008] este identifica a temperatura da água como sendo outro fator importante a ter em atenção pois

influencia o tempo de endurecimento. Rojas [ROJAS, 2002] refere que caso a temperatura seja superior a 30.ºC o processo de endurecimento aumenta enquanto que com temperaturas menores do que 7.ºC o processo é retardado.

Uma vez que é preciso saber dosear a quantidade de água deve-se, por isso, aplicar o volume mínimo de água para garantir a consistência fundamental de modo a que argamassa possa ser aplicada em condições adequadas [CAVACO, 2005].

De um modo geral, conclui-se que a água de amassadura deve ser isenta de sais e ser doseada na quantidade mínima para não pôr em risco a trabalhabilidade, e se obter uma trabalhabilidade ótima para a aplicação em vista. Além disso, a temperatura interfere no processo de endurecimento.

2.4. Propriedades gerais

As argamassas apresentam propriedades diferentes consoante se apresentam no estado fresco ou estado endurecido.

Em relação ao estado fresco, enunciam-se, como exemplo, as seguintes propriedades: trabalhabilidade, retenção de água, consistência, plasticidade, aderência inicial [CRUZ, 2009; AGUIAR, 2007; AZEVEDO, 2011].

Quanto ao estado endurecido, avaliam-se as seguintes propriedades: aderência, retração, capacidade de absorver ou acomodar as deformações, resistência mecânica, permeabilidade, condutibilidade térmica, resistência ao ataque de agentes químicos, resistência ao fogo, entre outras [CRUZ, 2009; AGUIAR, 2007; AZEVEDO, 2011].

Segue-se uma breve descrição de algumas das propriedades que importam nas argamassas de revestimento:

- **Trabalhabilidade** – a propriedade de trabalhabilidade relaciona-se com a consistência (trata-se do grau de humidade de uma mistura e está associado com o nível de plasticidade da massa). Consiste na facilidade de trabalhar, ou seja, de manusear corretamente e aplicar a argamassa,

2. ARGAMASSAS

tendo em conta a sua compacidade, rendimento e aderência ao suporte [GASPAR, 2002; MIRANDA, 2009].

- Resistência mecânica – relaciona-se com o módulo de elasticidade e interfere na trabalhabilidade e na resistência à deformação da argamassa [MIRANDA, 2009]. Indica maior ou menos resistência a solicitações mecânicas.
- Compatibilidade com o suporte – a compatibilidade entre a argamassa e o suporte está relacionada com uma série de parâmetros: compatibilidade geométrica, compatibilidade física, compatibilidade mecânica, compatibilidade química. Tais parâmetros devem assegurar uma boa aderência entre ambos bem como o equilíbrio das trocas higrotérmicas entre a argamassa e o suporte [GASPAR, 2002; MIRANDA, 2009].
- Resistência à fendilhação – com a perda de água e conseqüente redução do volume, a argamassa depois de aplicada pode registrar fenômenos de retração acompanhados de fendilhação. A tendência para o fenômeno de fendilhação aumenta com o aumento da retração e também com o aumento da relação de elasticidade/ resistência à tração [MIRANDA, 2009]. Existem no entanto, fatores que evitam o fenômeno de fendilhação como é o caso de uma boa aderência ao suporte, poder de retenção elevado, condições de aplicação, características do suporte com os seus movimentos e deformações e também o nível de exposição aos agentes atmosféricos [GASPAR, 2002; MIRANDA, 2009].
- Permeabilidade à água – consiste na capacidade da água ser absorvida no suporte, através de capilaridade ou de permeabilidade [MIRANDA, 2009].
- Durabilidade – esta propriedade está associada à sua capacidade de resistência relativamente aos meios e agentes agressivos, pelo que a sua integridade deverá ser salvaguardada durante a sua aplicação e ao

longo do seu período de vida útil [AZEVEDO, 2011].

Aguiar [AGUIAR, 2007] refere que, ao longo da sua vida útil as argamassas deverão manter as suas propriedades essenciais e dar resposta aos requisitos mínimos de desempenho que lhe são exigidos. Posto isto, deverão manter a união dos seus constituintes, resistindo assim às intempéries e agentes agressivos. Além disto, existem determinados fatores que condicionam as propriedades das argamassas que são nomeadamente:

- a dosagem e o tipo de ligante aplicado;
- a proporção de água usada, fundamental para hidratar o ligante e molhar a areia, em caso de excesso provoca maior volume de vazios que conduzem a menores resistências à compressão e a uma maior permeabilidade;
- o devido cumprimento das condições de aplicação em obra assim como a sua conservação.

Em suma, as propriedades das argamassas relacionam-se com o seu estado de caracterização, que pode ser estado fresco ou estado endurecido. As principais propriedades que importam avaliar nas argamassas são a trabalhabilidade, resistência mecânica, compatibilidade com o suporte, resistência à fendilhação, permeabilidade à água e durabilidade. Existe um conjunto de fatores que exercem influência nas propriedades das argamassas, tais como: a dosagem e tipo de ligante utilizado; a quantidade de água adicionada na mistura, a salvaguarda das boas normas de aplicação das argamassas em obra e o cumprimento da sua conservação.

2.5. Tipos de argamassas correntes

Neste subcapítulo abordam-se os vários tipos de argamassas correntes no mercado, inclusive na área da conservação e reabilitação de edifícios antigos, onde serão apresentados os constituintes, aplicações e características.

2. ARGAMASSAS

2.5.1. Argamassas de cal aérea

Além dos constituintes básicos de uma argamassa, apresentam como componente principal cal aérea. Utilizam-se, regra geral, traços volumétricos fortes em ligante de 1:3, com um ou dois tipos de areia [AGOSTINHO, 2008].

Têm uma absorção capilar elevada, no entanto, apresentam elevada permeabilidade ao vapor de água, que proporciona a evaporação de água que possa existir no interior dos paramentos [CAVACO, 2005].

Neste tipo de argamassas ocorrem dificuldades ao nível da presa, em ambientes húmidos e com pouca presença de dióxido de carbono, visto que o seu endurecimento e desenvolvimento de resistência mecânica ocorre devido à carbonatação. Além disto, o desempenho das argamassas de cal aérea é muitíssimo condicionado pela sua aplicação em obra [BOTELHO, 2003; PINTO & GOMES, 2006/2007].

As argamassas de cal aérea têm resistência mecânica baixa, que contrasta com a sua elevada trabalhabilidade, deformabilidade, capacidade de absorção de água, porosidade, associada a uma menor retração face às argamassas de cimento [BOTELHO, 2003; PINTO & GOMES, 2006/2007].

Podem ainda produzir soluções mais permeáveis do que as obtidas com as argamassas de ligante hidráulico, característica importante sempre que as argamassas sejam utilizadas como camadas de reboco de edifícios antigos [AGOSTINHO, 2008].

Agostinho [AGOSTINHO, 2008] refere que o comportamento mecânico das argamassas de cal aérea verifica elevado desempenho sempre que o módulo de elasticidade da argamassa de revestimento é inferior ao do suporte e similar ao da argamassa preexistente. Ou seja, são asseguradas as condições de compatibilidade entre a argamassa preexistente e a argamassa recente permitindo assim, que esta acompanhe as oscilações do suporte, tornando as tensões internas mínimas [BOTELHO, 2003].

Este tipo de argamassas apresenta baixa resistência mecânica, dado

que a tensão de rotura à flexão é muito inferior à da compressão. Assim sendo, quanto maior for esta razão maior será a ductilidade do material de suporte [FARIA RODRIGUES, 2004].

Num dos seus trabalhos de investigação Veiga [VEIGA, 2003] refere que estas argamassas têm demonstrado ter problemas com durabilidade, quando expostas às intempéries (chuva e sobretudo gelo). Todavia, as argamassas de cal chegaram até aos nossos dias e apresentam adequada resistência e coesão face a muitas argamassas atuais. Segundo Agostinho [AGOSTINHO, 2008] este tipo de argamassas é considerado o mais adequado para obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos e o mais apropriado para a produção de revestimentos de alvenarias antigas, onde se verifica uma boa compatibilidade entre os materiais e opções construtivas.

2.5.2. Argamassas de cal hidráulica

Além dos constituintes gerais de uma argamassa, as argamassas de cal hidráulica são assim designadas visto que são produzidas com aglomerantes hidráulicos, como é o caso da cal hidráulica, desenvolvendo presa ao ar e também na presença de água [MIRANDA, 2009].

Têm propriedades intermédias em relação às argamassas de cimento e às argamassas de cal aérea. Em termos de resistência e retração, observam-se inferiores às argamassas de cimento, provocando assim menor tendência para fendilhação, contudo verificam-se superiores às argamassas de cal aérea. Apresentam um coeficiente de capilaridade mais elevado relativamente ao das argamassas de cimento, todavia menor do que o das argamassas de cal aérea [AGOSTINHO, 2008; BOTELHO, 2003].

Uma vez que as argamassas de cal hidráulica têm resistências mecânicas inferiores às do cimento (tanto à flexão como à compressão), reúnem condições propícias à formação de cristais no seu interior e, por isso, apresentam menor tendência para interferir na degradação mecânica das

2. ARGAMASSAS

alvenarias. Os cristais arranjam espaço suficiente para se desenvolver no interior dos poros sem criar pressões excessivas. Os valores das suas resistências devem ser, satisfatórios no caso de situações onde não se prevejam situações muito gravosas de choques, punçoamento ou atrito [PENAS, 2008; VEIGA & CARVALHO, 1994].

São consideradas argamassas muito porosas, pelo que a velocidade de absorção da água nos instantes iniciais é muito alta, levando a um coeficiente de capilaridade elevado [PENAS, 2008; VEIGA & CARVALHO, 1994].

Na investigação de Penas [PENAS, 2008] consta-se que este tipo de argamassas caracteriza-se por módulos de elasticidade dinâmicos baixos, inferiores aos das argamassas de cimento. Isto indica que estas argamassas têm elevada deformabilidade, boa capacidade para absorver tensões internas provocadas pela retração e pela interação ao suporte. Além disso, são argamassas onde se verifica nível baixo de aderência a um suporte de alvenaria de tijolo, pelo que a rotura ocorre na argamassa. Não obstante deste tipo de rotura, tal não implica que a aderência seja ineficaz mas tem efetivamente má ligação devido à sua porosidade característica [VEIGA & CARVALHO, 1994; PENAS, 2008].

Este tipo de argamassa garante boa trabalhabilidade, aderência às superfícies, bom acabamento, maior rentabilidade de mão-de-obra, melhorando progressivamente a qualidade da construção [MIRANDA, 2009].

Tem aplicação em revestimentos para reabilitação de edifícios antigos, visto possuírem boas características (elasticidade, permeabilidade ao vapor de água, resistência aos sais, desenvolvimento moderado da resistência mecânica) que se compatibilizam com os suportes antigos, assegurando assim a preservação do património histórico. Todavia, as argamassas de cal hidráulica são também adequadas à construção nova, tornando-a mais sustentável uma vez que são produzidas com pouca energia, por conseguinte menos emissões de dióxido de carbono [SECIL ARGAMASSAS, n. d.].

2.5.3. Argamassas de cimento

São constituídas essencialmente por ligantes cimentícios, e adquirem elevada resistência mecânica em curto espaço de tempo [MIRANDA, 2009].

No caso deste tipo de argamassas terem de responder a exigências mecânicas e de grande compacidade, os revestimentos devem ter traços “muito ricos em cimento, por exemplo 1:2 e 1:3, o que exige cuidados especiais na aplicação e na secagem” [MIRANDA, 2009].

Agostinho [AGOSTINHO, 2008] refere no seu estudo que no contexto de argamassas de substituição de rebocos antigos, as argamassas de cimento ou as argamassas com traço muito forte neste ligante são desaconselhadas devido ao facto de serem pouco deformáveis e pouco permeáveis, muito resistentes em termos mecânicos, todo um conjunto de características que irá conduzir a tensões elevadas e fendilhação provocada pela elevada retração [VEIGA & CARVALHO, 1994]. Além disso, a incompatibilidade com os suportes antigos é também justificada pelo seu teor em sais solúveis, reduzida permeabilidade ao vapor de água e elevada resistência mecânica [CAVACO, 2005; BOTELHO, 2003; PINTO & GOMES, 2006/2007; VEIGA, 2003].

De acordo com o trabalho de investigação de Veiga [VEIGA, 2003] as argamassas de cimento verificam um acabamento final bastante diferente das argamassas antigas, ao nível da textura da superfície e da refração da luz. Contêm na sua composição sais solúveis que são conduzidos para o interior das paredes e aí cristalizam, aumentando assim a sua degradação. A rigidez excessiva e a capacidade limitada de permitir a secagem da parede são características que acentuam a incompatibilidade com os suportes antigos.

As argamassas de cimento apresentam fraca compatibilidade com os suportes antigos [AGOSTINHO, 2008], por isso, são empregues essencialmente ao nível da construção recente nomeadamente na construção de pisos enquanto argamassa armada, na produção de chapisco para aplicação em paredes de alvenaria e estruturas de betão [MIRANDA, 2009].

2. ARGAMASSAS

Aquando da adição de cal apagada (ou hidratada) neste tipo de argamassas, o módulo de elasticidade diminui substancialmente, sem prejudicar na mesma proporção a resistência à tração, que é por sua vez a máxima resistência de aderência da argamassa e, por isso, tende a aumentar a vida útil do revestimento algo diferente consoante se trate de edifícios correntes e de edifícios antigos [MIRANDA, 2009].

2.5.4. Argamassas bastardas

De acordo com o autor Agostinho [AGOSTINHO, 2008] devido à incompatibilidade entre as argamassas de cimento e os suportes antigos, surgem as argamassas bastardas de cimento, cal (aérea ou hidráulica) e areia, que visam dar resposta a esta situação pois permitem conciliar as vantagens do uso da cal com as do cimento. Apresentam bom comportamento em edifícios antigos [VEIGA, 2003].

As argamassas bastardas consistem em argamassas constituídas por mais do que um elemento ligante. Podem apresentar, na sua composição ligantes de cal e gesso ou então cal e cimento [COSTA, 2008].

Neste tipo de argamassas os traços variam bastante. Aquando da presença do cimento, este aparece normalmente em menor quantidade em relação aos demais constituintes devido aos inconvenientes do seu uso [AGOSTINHO, 2008; BOTELHO, 2003; PINTO & GOMES, 2006/2007].

As argamassas bastardas de cimento e cal aérea, em relação às de cimento, possuem melhor comportamento em edifícios antigos devido à sua maior deformabilidade, maior porosidade e menor tendência para a ocorrência de fissuras. Contudo, verifica-se um alto teor de sais solúveis [BOTELHO, 2003; VEIGA, 2006; PENAS, 2008].

As argamassas bastardas de cimento e cal hidráulica, também comparadas com as de cimento, provam ter menor resistência mecânica, maior coeficiente de capilaridade e menor tendência para a fendilhação, mas já não

são tão adequadas para substituição de revestimentos antigos [BOTELHO, 2003; PENAS, 2008].

Magalhães e Veiga [MAGALHÃES & VEIGA, 2005] concluíram no seu estudo que a argamassa bastarda produzida à base de cal aérea e cal hidráulica com areia de rio e areia amarela de Corroios é efetivamente adequada para utilização em edifícios antigos, devido aos inúmeros resultados obtidos em laboratório onde se destaca: o módulo de elasticidade dinâmico reduzido, mostrando assim uma argamassa deformável; as resistências à compressão e flexão baixas, pelo que podem ser aplicadas tanto no exterior como no interior; a tensão de aderência é elevada; o coeficiente de capilaridade é elevado, associado a uma boa permeabilidade ao vapor de água.

2.6. Síntese

As argamassas são um material comum em construções novas e antigas. Resultam de uma mistura devidamente proporcionada à base de agregados, ligantes e água. Sendo também possível trabalhar as suas propriedades com a adição de adjuvantes e/ ou de adições.

Os agregados são um material particulado, cuja função é estruturar a argamassa, são proveniente de areeiro, jazidas ou de fragmentação de rochas.

Os ligantes aglutinam os vários constituintes e dividem-se em ligantes inorgânicos e orgânicos (ligantes betuminosos). Os ligantes inorgânicos dividem-se ainda em aéreos (cal aérea e gesso) e em hidráulicos (cal hidráulica natural e cimento Portland).

A água deve ser isenta de sais e ser bem doseada, não comprometendo a trabalhabilidade da aplicação em vista da argamassa.

Os adjuvantes adicionam-se em pequenas quantidades (em percentagem inferior a 5% da massa do ligante) durante a amassadura, com o

2. ARGAMASSAS

intuito de modificar certas propriedades, em estado fresco ou em estado endurecido.

As adições consistem em materiais inorgânicos que se juntam na composição das argamassas com a intenção de obter ou melhorar determinadas propriedades. Classificam-se segundo dois tipos: tipo I (adições quase inertes) e tipo II (pozolânicas ou hidráulicas). As adições do tipo I não apresentam propriedades hidráulicas nem pozolânicas ao contrário das adições do tipo II, onde se verificam estas propriedades. O seu uso deve ser feito com o cuidado, antecedido por ensaios.

Consoante o tipo de argamassa apresentam propriedades distintas, quer em estado fresco quer em estado endurecido, pelo que dependendo das situações aplicam-se em construção nova e em construção antiga.

As argamassas mais aplicadas em obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos são sem dúvida as argamassas com ligantes de cal e também as argamassas bastardas, devido à sua maior deformabilidade e permeabilidade ao vapor de água. Sendo de salientar que as argamassas de cimento devido à sua elevada resistência mecânica, rigidez excessiva e tensões elevadas, apenas deverão ter aplicação em construção/ reabilitação de construção nova.

Por um lado, as argamassas tradicionais de cal aérea apresentam características que asseguram a sua compatibilidade com suportes antigos, visto que diminuem o número de tensões. Por outro lado, as argamassas de cal hidráulica, embora se assemelhem com as anteriores e com as argamassas de cimento, evidenciam características intermédias entre estas, pelo que podem ser aplicadas tanto em construção nova como antiga, além de que tornam a construção mais sustentável.

Já as argamassas bastardas reúnem as vantagens da cal e do cimento, pelo que apresentam melhor comportamento nas construções antigas graças à sua maior deformabilidade e permeabilidade ao vapor de água.

3. NANOMATERIAIS

3.1. Introdução

Os nanomateriais são fruto da Nanotecnologia, ciência que estuda a manipulação das partículas à escala nanométrica (atómica), então desenvolvida em 1959 pelo visionário da época Richard Feynman, na figura 1 [SANTOS, 2013].

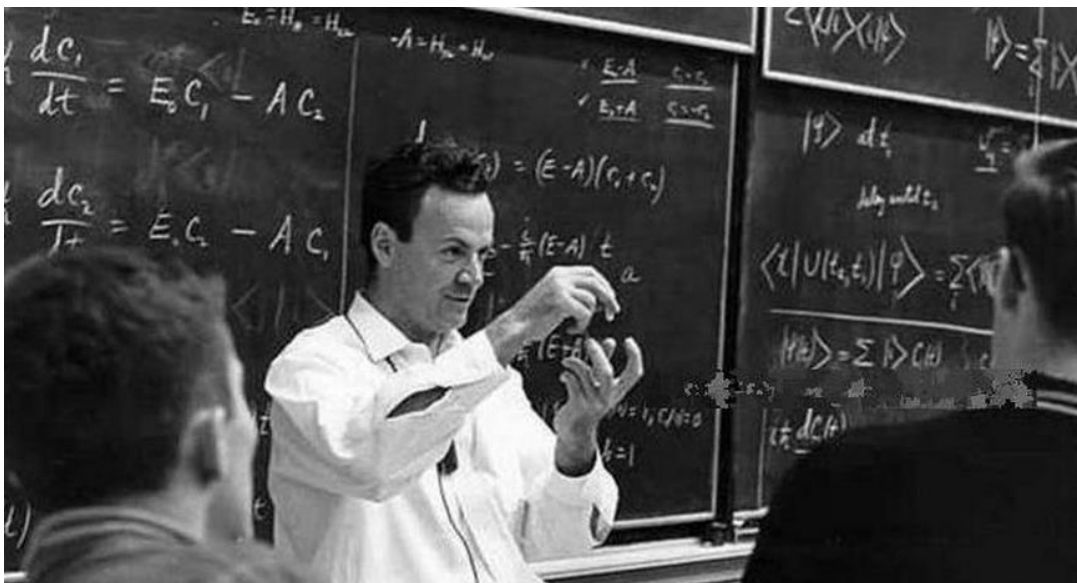


Figura 1: Richard Feynman dando as suas famosas conferências em Caltech, em 1962 [INVESTIGACION Y CIENCIA, 2014]

No ano de 1965 Richard Feynman foi distinguido com o prémio Nobel da Física. Assim sendo, destacou-se com a apresentação da palestra “*There’s plenty of room at the bottom: invitation to enter a new field of Physics*”. Durante esta famosa palestra, fez a seguinte questão "Será que podemos escrever os 24 volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?" [HERDEIRO, 2008].

Feynman sustenta que é de facto possível, e justifica que se aumentasse 25 000 vezes o tamanho linear da cabeça do alfinete, este seria reduzido a uma área igual à de todas as páginas da referida enciclopédia.

3. NANOMATERIAIS

Logo, bastaria apenas reduzir a escala linear das letras da enciclopédia Britânica 25 000 vezes. Uma vez que as letras resultam de traços que por sua vez resultam de uma união de vários pontos, cuja escala linear situa-se na ordem do limite de resolução do olho humano cerca de 0,2 mm. Ao diminuirmos 25 000 vezes, cada ponto ficaria com aproximadamente 8 nanómetros \Leftrightarrow 0,000008 mm [HERDEIRO, 2008].

Em suma, Feynman mostra ao mundo a sua visão sob o ponto de vista da escala nanométrica além do mais menciona a possibilidade de produzir nano-objetos, átomo a átomo ou, então, molécula a molécula [LUCAS, 2011]. Após lançados os pilares da Nanotecnologia surgem mais investigações que só a partir do séc. XXI é que registam os maiores avanços nesta área [BHUSHAN, 2007].

3.2. Definição e conceito

De acordo com a definição da Comissão Europeia, o nanomaterial define-se por: “Um material natural, incidental ou manufacturado contendo partículas não ligadas entre si ou em agregados ou formando aglomerados nos quais a distribuição de tamanho apresenta 50% ou mais dessas partículas com uma ou mais dimensões externas no intervalo entre 1 nm e 100 nm. Em casos específicos e justificados por preocupações ambientais, saúde, segurança ou competitividade, o limiar de 50% na distribuição de tamanho pode ser substituído por um limiar entre 1% e 50%” [EC, 2011].

Assim sendo, são considerados nanomateriais todas as substâncias cujas dimensões variam entre 1 e 100 nanómetros (nm) (1 nm corresponde a 10^{-9} m, um milionésimo de milímetro). Quando reduzidos à escala nanométrica além do confinamento quântico, responsável pelas novas propriedades físicas e químicas, outra das principais características que distingue os nanomateriais dos demais consiste na relação entre o seu volume e área de superfície. Quanto menor for o seu tamanho, maior será a área superficial das suas partículas pelo que aumenta a sua reatividade e, por conseguinte, ocorrem

mais reações químicas à superfície [GOSSI & ARCURI, 2013].

Os nanomateriais são os produtos oriundos da Nanotecnologia, que pode ser definida como sendo:

- No ano de 1974, o professor Norio Taniguchi, definiu pela primeira vez na sua conferência “*On the Basic Concept of Nanotechnology*” que “Nanotecnologia consiste maioritariamente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou por uma molécula” [TANIGUCHI, 1974; KLUSEK, 2007].
- Outro autor, muito resumidamente, define Nanotecnologia como sendo a capacidade de controlar ou manipular a escala atômica [SANTOS, 2013].

A Nanotecnologia define-se assim, por uma ciência em forte expansão que se baseia na criação, manipulação e exploração de materiais à escala nanométrica, ou seja, de átomos e moléculas.

Em relação ao conceito de escala dos nanomateriais, estes podem-se definir por algo impercetível a olho nu e, por isso, apenas visível em termos microscópicos. Na figura 2, pode-se observar a escala dos nanomateriais:

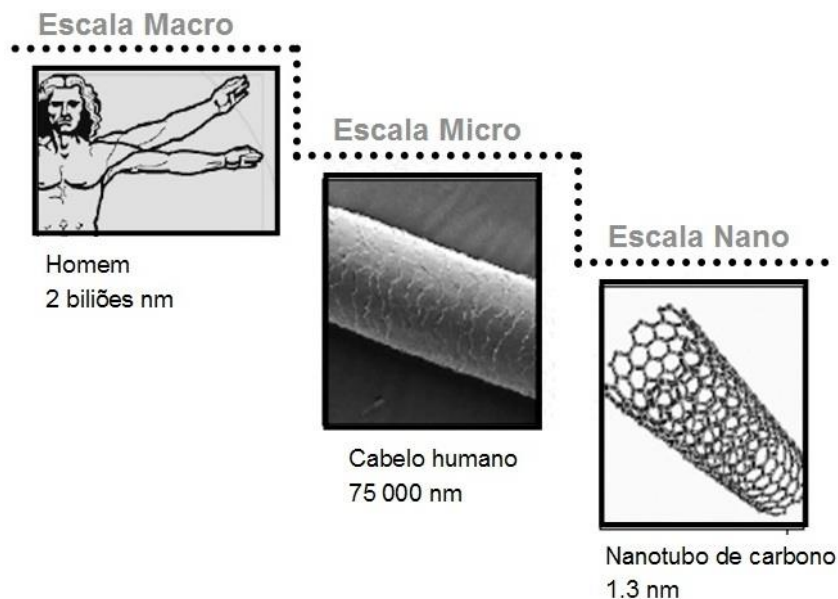


Figura 2: Escala nanométrica (nm) [adaptado de SHELLZERO, 2012]

3.3. Tipos de nanomateriais aplicados na construção

Os autores Brito e Pontes [BRITO & PONTES, 2007] afirmam no seu trabalho que existem vários tipos de nanomateriais, a saber: nanopartículas (NP), nanofios (NW), nanotubos de carbono (CNT), nanocristais (NCs), entre outros, sendo que cada um possui uma aplicação distinta. Além disso, os nanomateriais apresentam dimensões diferentes e podem ser produzidos em metal, cerâmica, materiais poliméricos, inclusive em materiais compósitos [POKROPIVNY et al., 2007].

3.3.1. Tipos de nanomateriais

- Nanopartículas (*Nanoparticles - NP*)

Tratam-se de partículas extremamente finas (figura 3), microscópicas, cujo tamanho está compreendido entre 1 a 100 nm [INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2009] o equivalente a mil átomos [ASTRONOO, 2013]. Apresentam uma grande área de superfície, propriedades mecânicas, óticas, magnéticas ou químicas diferentes das substâncias macroscópicas [QUINA, 2004]. Existem NP de dióxido de titânio (TiO_2). Aplicam-se em várias áreas onde se destaca o caso da construção, de interesse para o presente trabalho:

Em termos óticos, utilizam-se para produzir revestimentos anti-reflexo [ASTRONOO, 2013];

Ao nível térmico, permitem aumentar a transferência de calor através de coletores solares, melhorar a eficácia de fluidos de arrefecimento em transformadores ou melhorar a vida das baterias [ASTRONOO, 2013].

No caso de NP de TiO_2 , destaca-se o seu uso na área de células solares orgânicas [INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2012b];

No setor ambiental, utilizam-se para limpeza de solos contaminados e filtrar a água de forma mais eficiente [ASTRONOO, 2013].

As NP apresentam alguns inconvenientes tais como: má dispersão na

matriz do material (exemplo: argamassas, betão) que conduz ao seu desperdício e a um menor desempenho; custo elevado; ainda não são produzidas à escala industrial; toxicidade (ainda não há uma padronização internacional sobre esta questão, pelo que os estudos de nanotoxicologia ainda são muito controversos [NOGUEIRA et al., 2013]).

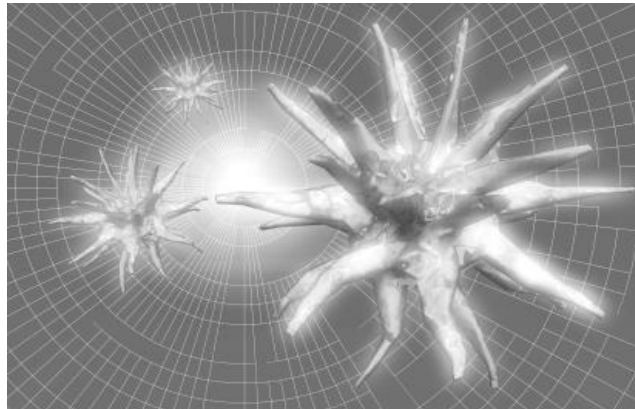


Figura 3: Nanopartículas [adaptado de NANO GLOSS, 2009]

- Nanofios (*Nanowires - NW*)

Caracterizam-se por serem semelhantes aos fios elétricos comuns devido ao facto de também serem muito pequenos, possuem um diâmetro que ronda 1 nm, ver figura 4. Podem ser produzidos nos mais variados materiais condutores e semicondutores (cobre, prata, ouro, ferro, silício, óxido de zinco e germânio e também a partir de nanotubos de carbono). São referenciados como materiais de uma única dimensão devido ao rácio que existe entre a diferença no comprimento e diâmetro. Apresentam efeitos quânticos mecânicos, possuem propriedades elétricas únicas. Quando produzidos a partir de nanotubos de carbono verificam elevada condutividade. Podem ser aplicados em circuitos eletrónicos muito pequenos, dispositivos quânticos e de memória, transístores, materiais compósitos avançados, nanosensores biomoleculares entre outros [AZONANO, 2013b].

3. NANOMATERIAIS

Os NW são experimentais, produzem-se segundo processos dispendiosos à escala laboratorial, elevando assim os seus custos [MANUTENCAO & SUPRIMENTOS, 2012].

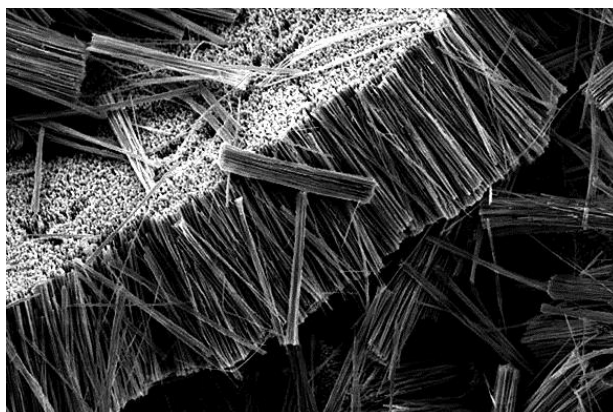


Figura 4: Nanofios, foto de MEV (Microscópio eletrónico de varrimento) [NISENET.ORG, n. d.]

- Nanotubos de carbono (*Carbon nanotubes - CNT*)

São materiais recentes do século XXI descobertos pelo cientista Sumio Iijima do *NEC's Fundamental Research Laboratory* [SALES, 2013].

São constituídos por carbono, apresentam dimensões 100 mil vezes inferiores ao diâmetro de um cabelo humano [TOMA, 2004, citado por SALES, 2013]. Em termos morfológicos, os CNT traduzem-se por pequenas estruturas ocas e alongadas organizadas por paredes enroladas de grafeno com a espessura de um átomo de carbono e têm uma forma hexagonal semelhante a uma “rede de galinheiro” ou então à dos “favos de mel de uma colmeia” (figura 5). As ligações de átomos de carbono encontram-se unidas por ligações covalentes, tornando os CNT com propriedades resistentes únicas de grande potencial de aplicação no campo da engenharia [SALES, 2013].

Consoante o tipo de estrutura, os CNT apresentam-se como condutores metálicos ou então como semicondutores, destacam-se ainda pela sua deformação elástica que é 60 vezes superior à do aço [SALES, 2013].

O autor Bertholdo [BERTHOLDO, 2001; citado por SALES, 2013] referenciou três tipos de CNT, com as designações de “zig-zag, *armchair* e *quiral*”, como se podem observar na figura 5.

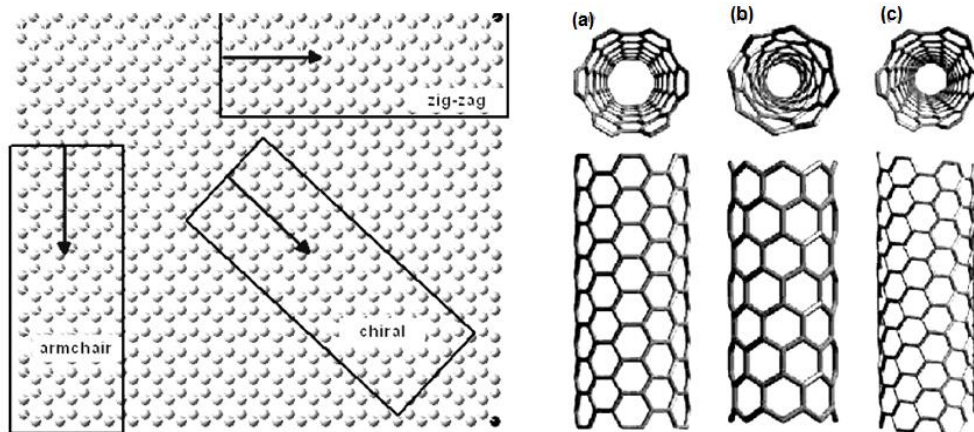


Figura 5: Três formas de se enrolar folhas de grafeno e estruturas dos CNT (a: *armchair*, b: zig-zag, c: *quiral*), respectivamente [adaptado de MARCONDES, 2012]

Ao nível estrutural, os CNT caracterizam-se segundo dois tipos [SALES, 2013]: parede simples com uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesmo a fim de moldar (SWNT) um tubo cilíndrico; e parede múltipla (MWCNT). Estes segundos abrangem um composto de CNT coaxiais, de várias folhas de grafeno enroladas de feitiço tubular. A utilização de CNT tem tido um elevado crescimento em áreas de cariz eletrónico e compósitos multifuncionais [LI et al. 2005; citado por SALES, 2013].

Os CNT distinguem-se pela exímia condutividade elétrica, elevada leveza, resistência mecânica (cem vezes superior ao aço). Possuem alguns pontos negativos: má dispersão na matriz de diferentes materiais (betão); dificuldade de ser produzidos em fibras mais longas; devem ser manuseados com cuidado devido à toxicidade (associado à sua estrutura, área superficial, entre outros); problema em transitar da produção laboratorial para a produção à escala industrial; custo elevado [LEONCINI & SILVA, 2011; VIEIRA, 2008; ZARBIN & OLIVEIRA, 2013].

3. NANOMATERIAIS

- Nanocristais (*Nanocrystals- NCs*)

Consistem em NP cristalinas (figura 6), também designados por pontos quânticos, por serem bastante reduzidos em dimensões. Cada NCs mede aproximadamente 4 nm de diâmetro. A título de exemplo, para cobrir a cabeça de um alfinete são necessários cerca de 250 bilhões. Caracterizam-se por conseguirem aprisionar partículas individuais no interior. Possuem aplicações na criação de células solares baratas e nas tecnologias de geração de combustível por processos solares [INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2006; INOVAÇÃO TECNOLÓGICA 2012a]. Implicam elevados custos de produção e a sua aplicação em células sensibilizadas ainda apresenta baixa eficiência [MACHADO & MIRANDA, 2014].

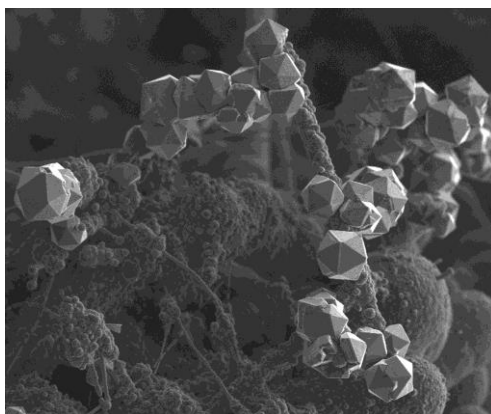


Figura 6: Nanocristais [RPI EDU, 2002]

- Nanofitas (*Nanoribbon-NR*)

Consistem em estruturas bastante lisas e finas (figura 7) produzidas com óxidos de metais semicondutores. Apresentam inúmeras vantagens sobre os nanofios e nanotubos de carbono. Em termos químicos, são puras, de estrutura uniforme e apresentam a vantagem de ser feitas quase sem defeitos, com superfícies limpas e sem precisarem de proteção contra oxidação. Cada NR é produzida com o recurso a um cristal único de características geométricas únicas [INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2001]. Em termos de aplicação, graças à sua resposta às emissões infra-vermelhas, as NR de óxido de estanho

dopadas com um fluoreto reúnem condições para virem a ser aplicadas em janelas inteligentes, capazes de dosear a entrada de luz e a transferência de calor [INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2001]. À semelhança dos nanocristais também apresentam elevados custos de produção [OLIVEIRA, 2005].

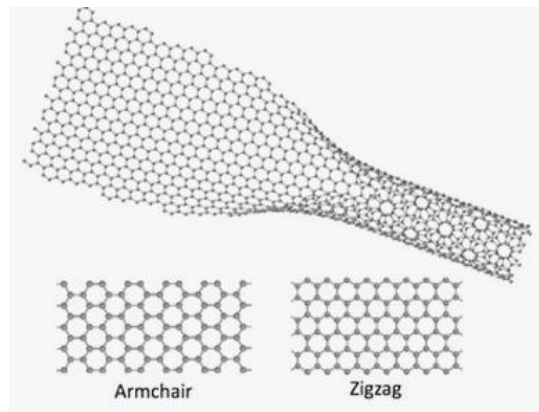


Figura 7: Estrutura das nanofitas [PHYSICS WORLD, 2011]

- Nanocompósitos (*Nanocomposites*)

Resultam da possibilidade de combinar as diferentes características dos diversos materiais originando assim os nanocompósitos (figura 8). Isto é, os compósitos possibilitam a criação de propriedades relevantes com a combinação de dois ou mais materiais primários [SOUZA & TERRONES, 2009; SALES, 2013]. São exemplo os formados por uma matriz polimérica reforçada por uma pequena porção de um composto inorgânico. Deste modo, a parte inorgânica pode ser constituída por nanopartículas [OLHAR NANO, 2014]. Apresentam propriedades físicas e químicas muito distintas [SOUZA & TERRONES, 2009; SALES, 2013].

Têm sido fabricados para as mais variadas finalidades, como é o caso de materiais mais resistentes e leves, plásticos que retardam o fogo e ainda materiais que não riscuem facilmente. Existem vários nanocompósitos onde se destacam os que são formados por nanopartículas metálicas e polímeros condutores, e por nanotubos de carbono e polímeros condutores. Aquando da combinação dos materiais podem ocorrer propriedades únicas com inúmeras

3. NANOMATERIAIS

aplicações [EFTEKHARI, 2010; citado por SALES, 2013]. Contudo, a sua produção em massa com custos permeáveis no mercado de materiais de construção é ainda um desafio, limitando assim a aptidão dos fabricantes de produzir em grandes quantidades [SOUSA, 2012].

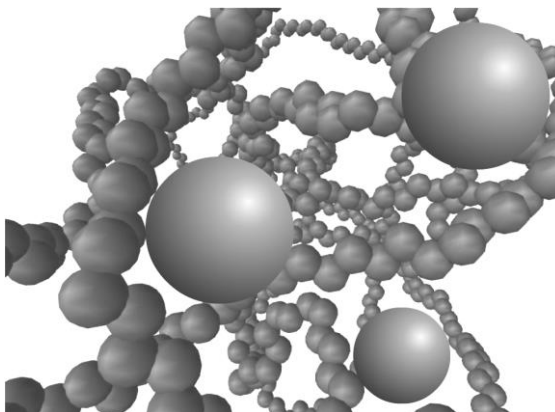


Figura 8: Nanocompósito polimérico [adaptado de OLHAR NANO, 2014]

- Filmes finos (*Thin films*)

Consistem numa camada protetora de espessura extremamente reduzida, incolor, que cobre um determinado substrato e melhora as propriedades superficiais. São nanomateriais de duas dimensões, constituídos por grãos monocristalinos, organizados por diversas direções cristalográficas. Podem ser condutores, semicondutores ou isolantes. Possuem diversas aplicações, de entre as quais no campo das argamassas de auto-limpeza [TATSCH, 2006; ZARPELON, 2013], conforme será abordado no Capítulo 5.

No caso da sua aplicação nas argamassas de auto-limpeza têm a vantagem de utilizar menor quantidade de nanomaterial (face ao uso de NP), estar junto da fonte de radiação solar e da fonte de poluição, tornando-os mais eficazes na degradação de poluentes à superfície. No entanto, à semelhança dos nanomateriais anteriores, também apresentam o inconveniente de serem produzidos à escala laboratorial, custo elevado e possível toxicidade.

3.3.2. Propriedades gerais

Os nanomateriais são dotados de propriedades únicas que podem ser manipuladas, o que tem conduzido a um elevado interesse na sua investigação. Segundo Pokropivny e colaboradores [POKROPIVNY et al., 2007] os nanomateriais apresentam as seguintes propriedades:

- Mecânicas

Estas propriedades estão dependentes sobretudo do tamanho e da disposição dos grãos, de dimensões microscópicas e nanoscópicas, que compõem os diferentes materiais inorgânicos. Ou seja, quanto menor o tamanho dos grãos, mais duro pode ser o material correspondente. A título de exemplo refere-se os CNT pelas suas propriedades mecânicas especiais, pois apresentam uma resistência e leveza superiores ao aço [MELO & PIMENTA, 2004].

- Térmicas

Representam as propriedades com menor avanço científico, devido às dificuldades relacionadas com a medição experimental e controle do transporte térmico nas dimensões da nano escala [POKROPIVNY et al., 2007].

- Elétricas

O efeito do tamanho na condutividade elétrica de nanoestruturas e nanomateriais é algo complexo, na medida em que se baseia em diferentes mecanismos agrupados em categorias. Os nanomateriais possuem uma admirável condutividade elétrica face aos materiais convencionais devido à sua enorme área de superfície. Pode-se introduzir uma banda de absorção ótica e ainda se pode alterar uma banda existente pela passagem de corrente ou ainda pela passagem de campo elétrico [POKROPIVNY et al., 2007]. Dá-se

3. NANOMATERIAIS

como exemplo os CNT, como sendo exímios condutores numa única dimensão.

- Óticas

Encontram-se entre as propriedades mais importantes e úteis dos nanomateriais, pois têm sido extensivamente estudadas recorrendo a inúmeras técnicas espectroscópicas. As propriedades óticas relacionam-se com outras propriedades (magnéticas e térmicas) e funcionalidades (eletrónica) [WORLD SCIENTIFIC, 2009].

Estas propriedades dependem de parâmetros como a dimensão característica, a forma, superfície característica, entre outros. Além disto, a forma assume um papel importante na medida em que pode exercer grande influência sobre as propriedades óticas das nanoestruturas metálicas. A grande aplicabilidade destas propriedades incide em vários campos de entre os quais destacam-se as células solares e fotocatalise [ALAGARASI, 2011].

- Químicas

O crescimento da área de superfície amplifica a atividade química do material, melhorando assim os seus resultados. Ou seja, com a melhoria da atividade química, materiais nanoestruturados podem ser aplicados como catalisadores de modo a interagir com gases nocivos e tóxicos (monóxido de carbono e de azoto óxido). Refere-se o caso dos catalisadores de automóveis e equipamentos de geração de energia para reduzir a poluição ambiental [POKROPIVNY et al., 2007].

- Magnéticas

Consistem nas propriedades que existem no estado de permanente magnetização sem que seja necessário aplicar um campo. A força de um íman mede-se com base na saturação dos valores de magnetização e coercividade.

Estes valores aumentam sempre que o tamanho do grão diminui e aumenta a área de superfície específica, isto é, área superficial por unidade de volume dos grãos [POKROPIVNY et al., 2007].

3.3.3. Aplicações gerais

Conforme referido anteriormente, Feynman é considerado o pai da Nanotecnologia, contudo só anos mais tarde, por volta do início do séc. XXI é que se viriam a observar os avanços tecnológicos no campo dos nanomateriais [BHUSHAN, 2007].

Atualmente, já existem nanomateriais disponíveis para comercialização sob a forma de pós, partículas, agregados, suspensões ou emulsões e com diferentes morfologias, amorfa ou cristalina [ECKELMAN et al., 2008; citado por LUCAS, 2011]. Os óxidos metálicos, enquanto nanomateriais, têm assumido um papel de destaque devido à sua aplicação nos mais variados campos: medicina, eletrônica, energia [BHUSHAN, 2007]. No entanto, com o passar do tempo outras áreas têm vindo a usufruir da utilização dos nanomateriais como é o caso do setor da construção [MEYER, 2001]. Graças às características destes materiais inovadores, podemos observar o desenvolvimento ainda tímido de uma nova era na construção, que a autora Lucas [LUCAS, 2011] designou por “nano-construção”.

Esta nova era construtiva será marcada pelo uso cada vez mais corrente de materiais multifuncionais, produzidos segundo energias limpas, mais sustentáveis, resistentes e, num futuro distante, quem sabe mais baratos [LUCAS, 2011]. Porém, até que os nanomateriais sejam efetivamente introduzidos na construção existem alguns obstáculos a ser vencidos, bem como mitos a ser desmistificados.

Além da necessidade de existir mais trabalho de investigação e desenvolvimento, permitindo assim provar a viabilidade comercial destas novas soluções, é preciso travar o problema do desconhecimento da Nanotecnologia.

3. NANOMATERIAIS

Os nanomateriais oferecem vantagens diferentes dos restantes materiais, contudo o problema reside no seu custo elevado e na relutância que existe no seu uso, problemas que devem ser solucionados no futuro [LUCAS, 2011].

Paschiolino e colaboradores [PASCHIOLINO et al., 2010] frisam o facto de que deveria haver mais investimento em estudos para determinar a toxicidade dos nanomateriais. Comparativamente com os Estados Unidos (EUA), a União Europeia (UE) tem vindo a investir mais na realização de estudos no âmbito da avaliação da toxicidade onde se questiona por exemplo: “o que torna um nanomaterial potencialmente perigoso?”, “como pode ser utilizado com toda segurança?” e “o que acontece quando, finalmente, for descartado?” [UNICAMP, 2008].

Não obstante dos entraves mencionados, que dificultam a introdução destes materiais inovadores na construção, a comunidade científica tem em mãos o desafio de provar a eficiência e a eficácia da Nanotecnologia no âmbito de desenvolver produtos sem riscos, comercializáveis, que primem pela sustentabilidade, pela melhoria do ambiente e redução de custos. Além disso, é de relevante interesse a criação de normas e medidas de segurança para utilização correta dos nanomateriais, salvaguardando assim a saúde humana e ambiental.

Em seguida será feita uma breve descrição das aplicações mais usuais de diferentes nanomateriais no contexto da construção, conforme ilustrado na figura 9.

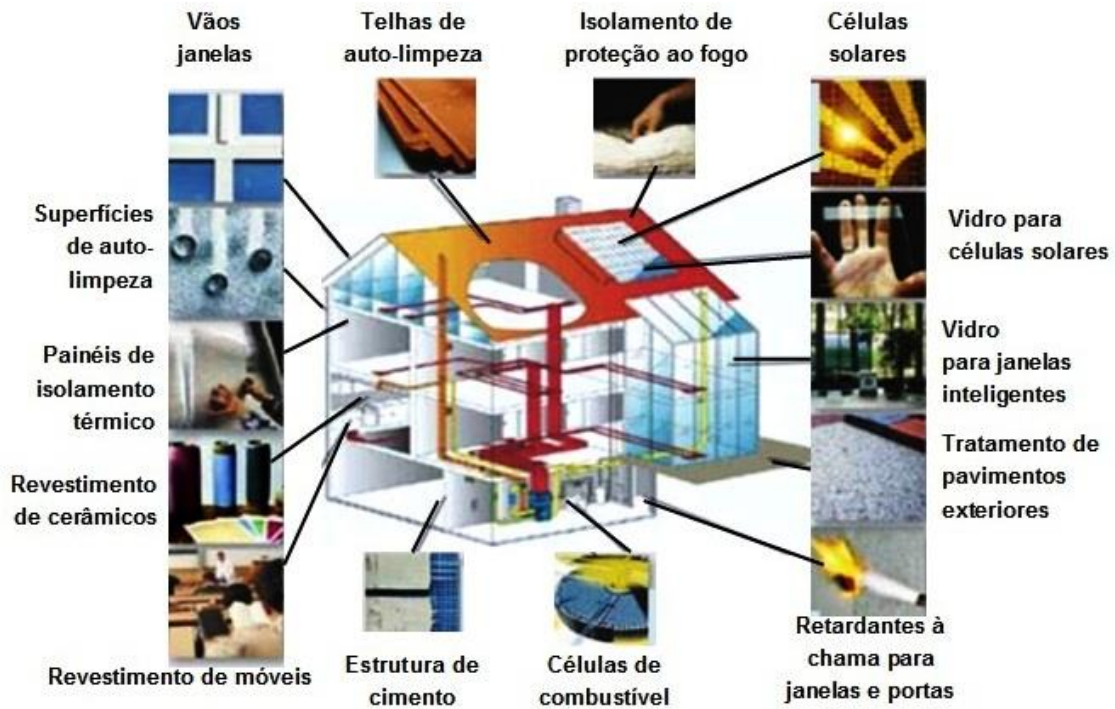


Figura 9: Aplicações de nanomateriais na Construção [adaptado de NANO@CONSTRUÇÃO, 2011]

- Cimento, betão e argamassas

A aplicação de nanopartículas nestes produtos, conforme referido anteriormente, confere-lhes novas propriedades: fotocatalíticas, hidrofílicas e de auto-limpeza. As nanopartículas mais habituais de serem aplicadas em betões e materiais cimentícios são o dióxido de titânio (TiO_2) e a sílica de fumo, empregues em pequenas quantidades, ou então aplicados segundo um sistema de duas camadas. O uso dos CNT com a função de reforçar o betão, ainda é pouco corrente devido à sua dificuldade de dispersão na matriz do material e elevados custos envolvidos [BROEKHUIZEN & BROEKHUIZEN, 2009].

- Tintas e revestimentos

O uso das nanopartículas é também aplicável a tintas e revestimentos. No caso das tintas já existem produtos com propriedades fotocatalíticas, anti-

3. NANOMATERIAIS

bacterianas e de auto-limpeza. Há também os nano revestimentos para superfícies de madeira com proteção UV. Assim como existem nano revestimentos adaptados para as superfícies em vidro com propriedades de auto-limpeza, anti-grafite, fotocatalíticas, resistentes ao calor, anti-reflexo, anti-nevoeiro. Neste caso as superfícies são revestidas com finas películas de filmes finos [BROEKHUIZEN & BROEKHUIZEN, 2009].

No âmbito dos nano revestimentos, refere-se, a título de exemplo, a eficácia de uma tinta aplicada pela primeira vez num bairro alemão em Hamburgo, próximo de uma zona de bares. Os clientes dos bares utilizavam as fachadas dos edifícios como “urinóis públicos”. A aplicação deste nano revestimento, atribuía às superfícies propriedades super-hidrofóbicas. Posto isto, os clientes dos bares começaram a ser surpreendidos conforme se pode observar na figura 10, terminando assim com o velho e mau costume dos mesmos [DAILY MAIL, 2015].



Figura 10: Tinta repelente de urina [DAILY MAIL, 2015]

- Nanotecnologia e infra-estruturas

Dentro do contexto da sustentabilidade e da poluição ambiental dos automóveis, a situação tem sido solucionada através da ativação do TiO_2 ,

como fotocatalisador. Aqui destacam-se blocos de pavimentos de estradas ou revestimentos em asfalto. Este tipo de produtos surge sob a forma de tijolos, blocos, painéis, azulejos e bandas anti-som [BROEKHUIZEN & BROEKHUIZEN, 2009].

- Materiais de isolamento

Este tipo de materiais à base de nanoporos, tais como o aerogel, podem se verificar até 8 vezes mais eficazes face aos materiais de isolamento usuais (XPS, EPS). No caso do aerogel, no que concerne ao isolamento térmico, as substâncias mais habituais são a sílica ou o carbono. Nesta área existem também proteções de cobertura para o frio e para o calor, isolamento acústico bem como proteção anti-fogo [BROEKHUIZEN & BROEKHUIZEN, 2009].

- Iluminação, energia solar e sensores

Em termos de iluminação já existem díodos emissores de luz (LED's) e díodos de luz orgânicos com maior poder de iluminação e redução de consumo energético e de custos. Na energia solar fizeram-se progressos com acessórios solares e células de hidrogénio que também visam aumentar a eficiência energética, a redução do consumo e o tamanho do material. Desenvolveram-se sensores (exemplo: nanotubos de carbono) para monitorizar as estruturas em tempo real, em termos de forças, cargas, emissões químicas, entre outros aspetos [OLIVEIRA, 2012].

- Purificação do ar e da água

Aqui destacam-se placas e substâncias purificantes caracterizadas por propriedades filtrantes, que removem odores e elementos nocivos e trabalham na dessalinização da água e na purificação do ar [OLIVEIRA, 2012].

3. NANOMATERIAIS

3.4. Síntese

Como forma de criar soluções para obter uma construção mais sustentável, a Nanotecnologia ciência emergente que controla e manipula a matéria à escala atômica, desenvolvida por Richard Feynman, tem vindo a desenvolver novos materiais (nanomateriais) que primam pelas suas características e propriedades únicas.

Os nanomateriais apresentam dimensões extremamente reduzidas (entre 1 a 100 nanómetros); uma relação de baixo volume e elevada área de superfície, ou seja quanto menor o seu tamanho, maior será a área superficial das suas partículas, onde as reações químicas são potenciadas à superfície aumentando a sua reatividade e, por conseguinte, o seu desempenho.

Dos vários tipos de nanomateriais existentes destacam-se, para o presente estudo, as nanopartículas e os filmes finos com aplicação nas argamassas de auto-limpeza.

Quando se reduzem os materiais para a escala nano, melhoram-se e obtêm-se novas propriedades. Por exemplo: os nanotubos de carbono (*CNT*) apresentam elevada resistência mecânica e exímia condutividade eléctrica numa só dimensão.

As aplicações dos nanomateriais na construção são inúmeras, vão desde os materiais utilizados na fundação do edifício até ao mais pequeno detalhe tal como janelas, células solares, telhas, entre outros.

4. DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

4.1. Introdução

O dióxido de titânio (TiO₂) foi descoberto em 1791 pelo geólogo inglês William Gregor, enquanto este realizava experiências no tratamento da ilmenita com os ácidos sulfúrico e clorídrico concentrado. No entanto, esta designação só lhe fora atribuída no ano de 1794 pelo químico alemão Heimich Klaproth [LAROUSSE & NOVA CULTURAL, 1998; citado por CARVALHO et al, 2013; BALTAR et al., 2008]. É também conhecido por titânia e óxido de titânio [BOERY et al., 2010].

O TiO₂ é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, pelo que possui grande afinidade com oxigénio e por isso encontra-se sob a forma de óxido [MAIA, 2001]. Encontra-se disponível em rochas ígneas e sedimentares [SANTOS, 2010].

As maiores reservas de TiO₂ localizam-se na China (com cerca de um quarto do total mundial), África do Sul, Índia, Austrália e Brasil. Sendo de salientar que os maiores produtores são a Austrália (responsável por cerca de um quarto da produção mundial), África do Sul, Canadá, China e Noruega [SANTOS, 2010].

4.2. Definição e conceito (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) consiste num pó branco inorgânico, quimicamente inerte, termicamente estável, inodoro e insolúvel em água [LINHARES, 2014]. Pertence à família de óxidos metálicos de transição [GUPTA & TRIPATHI, 2011]. Devido à sua eficiência é utilizado para foto-oxidação de poluentes orgânicos [FOX & DULAY, 1993; citado por RAJ & VISWANATHAN, 2009].

Pode ser preparado sob a forma de pó, fibras, cristais ou filmes finos [CARP et al., 2004].

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

De acordo com o trabalho de Maia [MAIA, 2001] as principais matérias-primas, encontradas na natureza, afetas à produção de TiO₂ são:

- Ilmenita – trata-se de um mineral de titânio bastante abundante. Apresenta uma cor preta, brilho metalizado a submetálico, opaco e cristaliza de acordo com o sistema hexagonal. Composição teórica: 53% de TiO₂ e 47% de óxidos ferrosos (FeO). Pode formar-se próximo de pequenas quantidades de magnésio e manganês [MAIA, 2001; PACHECO et al., 2013].
- Rutilo – é dos mais valorizados entre os minerais de titânio devido à sua pureza e composição rica em titânio. Possui cores que vão desde o castanho avermelhado ao vermelho escuro, podendo ser transparente, translúcido ou opaco. Tem um brilho que pode variar entre diamante a submetálico e cristaliza-se segundo o sistema tetragonal [BALTAR et al., 2008]. No caso do rutilo sintético pode-se obter mediante o minério de ilmenita, extraindo-se assim o ferro e conservando a forma da partícula [CANDAL et al., 2001]. Este mineral é considerado como a forma cristalina mais estável de TiO₂, e de maior uso industrial [LICCIULLI et al., 2008; PACHECO et al., 2013].
- Anatase – resulta da transformação do rutilo e da brooquite. Tem várias cores, sendo predominantemente castanha. Tal como o rutilo também se cristaliza através do sistema tetragonal e apresenta na sua composição 98,4 a 99,8% de TiO₂ [MAIA, 2001]. É no Brasil que se localizam os maiores e mais ricos depósitos de anatase do mundo [CANDAL et al., 2001].
- Brooquite – possui cada átomo de titânio ligado por seis átomos de oxigénio não exatamente equivalentes. Tem uma estrutura diferente do rutilo e da anatase devido à sua disposição relativa dos octaedros de oxigénio, dispostos em zig-zag [EVANS, 1964; BRAGG, 1937; citados por COSTA 2011]. É a fase que ocorre naturalmente, encontra-se na natureza sob a forma ortorrômbica, o que a torna muito difícil de

sintetizar, ao contrário das restantes fases [PAN et al., 2009; BOERY et al., 2010; ALEMANY et al., 2000; citados por COSTA, 2011].

O TiO_2 apresenta várias aplicações no quotidiano, tais como em tintas, vernizes, papel, cosmética, entre tantas outras. A produção comercial dos seus pigmentos é feita segundo dois processos:

- Sulfatação - é o mais antigo, recorre ao minério de ilmenita ou à escória de titânio que reage com o ácido sulfúrico, donde é removida uma parte dos sulfatos de ferro originados. Depois os sulfatos de titânio são precipitados por hidrólise, filtrados e por fim calcinados [BALTAR et al., 2008];
- Cloretação - é o mais recente e de uso corrente. Recorre ao rutilo como matéria-prima, ou ao rutilo sintético, entre outros. Reage com o gás de cloro produzindo, assim, tetracloreto de titânio (TiCl_4), que depois é oxidado originando o TiO_2 , sendo por fim calcinado. Apresenta menos poluição ambiental e custos mais reduzidos [CARVALHO et al., 2013; BALTAR et al., 2008].

4.3. Fotocatálise heterogénea

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias limpas [LIMA et al., 2000], alternativas de purificação de ar e água, que têm conquistado grande destaque pela sua capacidade de despoluir o ambiente das substâncias nocivas substituindo-as por substâncias inofensivas [ASSALIN et al., 2000]. Consistem em processos de oxidação, que geram radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os quais permitem oxidar vários compostos orgânicos complexos mediante reações fotocatalisadoras, que transformam poluentes orgânicos em produtos não tóxicos, exemplo: dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) [TEIXEIRA & JARDIM, 2004; FERREIRA, 2005]. Os POA subdividem-se em dois sistemas distintos:

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

- Sistemas homogêneos: consiste na fotocatalise direta com ultravioleta (UV) de baixa eficácia quando comparada com os processos que geram radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$) [TEIXEIRA & JARDIM, 2004];
- Sistemas heterogêneos: destacam-se dos anteriores pela presença de catalisadores semicondutores que aceleram a velocidade das reações de modo a ser alcançado o equilíbrio químico sem ocorrerem alterações químicas [TEIXEIRA & JARDIM, 2004]. Aqui situa-se o processo da fotocatalise heterogênea.

O fenómeno da fotocatalise heterogênea surge no seio de uma investigação que remonta à década de 70 do séc. XX, aquando da investigação de combustíveis mais baratos [NOGUEIRA & JARDIM, 1998].

Hoffman e colaboradores [HOFFMAN et al., 1995] definem o processo da fotocatalise com base na irradiação de um fotocatalisador, um semicondutor inorgânico, com o objetivo de criar zonas oxidantes e redutoras apropriadas para catalisar reações químicas, oxidando assim os compostos orgânicos em CO₂, H₂O e subprodutos inorgânicos.

A fotocatalise heterogênea traduz-se numa reação eletroquímica capacitada para melhorar a oxidação e redução das moléculas sobre a superfície ativa do semicondutor (neste caso do TiO₂) mediante a projeção da radiação ultra-violeta (UV). Assim sendo, este fenómeno ocorre quando a entrada de fotões na superfície das partículas ativas é satisfatória para excitar a energia de *band gap* (banda eletrónica). Refere-se ainda que esta energia quando é excitada, um eletrão desloca-se da banda de valência para a banda de condução, deixando uma lacuna (abertura) na banda de valência. Deste modo, o referido eletrão e a lacuna ficam retidos na superfície da partícula, permitindo a redução de moléculas ou a oxidação de substâncias absorvidas pela lacuna [BENEDIX et al., 2000; OLIVEIRA, 2012].

Segundo Fujishima e colaboradores [FUJISHIMA et al., 2000] a degradação de poluentes pode ser de origem orgânica, inorgânica, polimérica e biológica sendo executada por intermédio de radicais livres de elevada

reatividade, provenientes da oxidação/ redução de determinadas moléculas junto à superfície iluminada (figura 19). Dividem-se principalmente em três tipos:

- Radicais hidroxilos (HO°) – são os mais reativos, oriundos da oxidação da água na abertura foto-gerada;
- Aniões radicais superóxidos (O_2^-) – oriundos da combinação de oxigénio molecular existente no ar/ água com eletrões foto-gerados;
- Radicais hidroperoxil (HO_2°) – oriundos da reação do anião superóxido com o hidrogénio resultante da redução fotocatalítica da água (figura 11).

Pereira e colaboradores [PEREIRA et al., 2009] referem que o processo da fotocatalise heterogénea consiste num fenómeno que age como “agente de auto-limpeza” despoluidor das superfícies e da atmosfera.

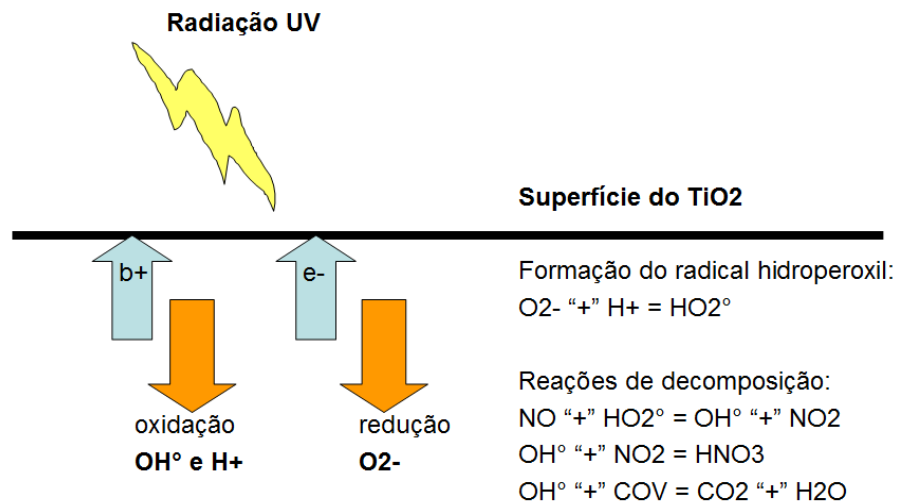


Figura 11: Ilustração da decomposição de poluentes (NO e COV) por oxidação/ redução da água com oxigénio, onde $b+$ (lacuna oxidante de valência), e^- (eletrão redutor da banda de condução) [adaptado de CHEN & POON, 2009; OLIVEIRA, 2012]

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Fujishima e colaboradores [FUJISHIMA et al., 2000] afirmam que devido ao facto de não se verificar qualquer consumo do TiO₂ aquando da fotocatalise, as superfícies comprovam uma grande durabilidade, além de que se torna um método viável.

4.4. Fatores que influenciam a Fotocatálise heterogénea

4.4.1. Radiação ultra-violeta (UV)

Um dos fatores que influencia a eficiência do fenómeno fotodegradador, fotocatalise, é a radiação ultra-violeta (UV), que consiste na parte do espectro electromagnético situado entre os comprimentos de onda 40 – 400 nm, e dependendo da intensidade pode ser dividido segundo 4 faixas, conforme tabela 1 [ABREU, 2008].

Tabela 1: Divisões da radiação UV [adaptado de ABREU, 2008; EPA, 2010]

Radiação UV	Intervalo Espectral (nm)	Descrição
UV – Vácuo	40 - 200	
UV – A	200 - 280	Radiação não absorvida pela camada de ozono.
UV – B	280 - 315	Radiação absorvida sobretudo pela camada de ozono. Porém, alguns raios não atingem a superfície terrestre
UV – C	315 - 400	Radiação absorvida na sua totalidade pela camada de ozono e atmosfera.

Abreu [ABREU, 2008] refere que a radiação UV é a absorvida pelas moléculas devido aos seus fotões de elevado desempenho energético que proporcionam a força energética necessária para ativar certos eletrões e gerar radicais livres.

Segundo Husken e colaboradores [HÜSKEN et al., 2009] quanto maior for a intensidade luminosa maior é a degradação do poluente (aumenta exponencialmente conforme se pode observar na figura 12). Além disso, os raios UV assumem um papel primordial: ativam o fotocatalisador TiO_2 , permitindo-lhe interagir sob luz presente.

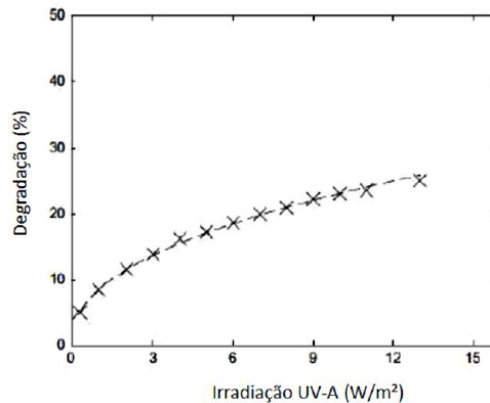


Figura 12: Degradação x radiação UV-A [HÜSKEN et al., 2009]

4.4.2. Intensidade luminosa

Fujishima e colaboradores [FUJISHIMA et al., 2000] afirmam que o processo fotocatalítico não fica impossibilitado pela reduzida intensidade luminosa. Também é possível ocorrer em espaços com pouca iluminação, desde que exista radiação de comprimento de onda suficiente. Logo, é possível aplicar esta tecnologia limpa, por exemplo no interior das habitações, em garagens, beneficiando da despoluição do ar interior. Oliveira [OLIVEIRA, 2012] refere no seu estudo que, neste caso, a porosidade da superfície e a forma cristalina do TiO_2 a usar tornam-se importantes.

4.4.3. Temperatura

No caso de existirem valores de temperatura extremos, ou seja acima do normal, a eficiência da taxa de degradação fotocatalítica diminui. A subida da temperatura reduz a energia de ativação do fotocatalisador, neste caso do TiO_2 .

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Apesar disto, salienta-se que pequenas mudanças de temperatura não surtem efeito negativo no processo da fotocatalise [HERRMANN, 2005; LUCAS, 2011].

4.4.4. Humidade

Beeldens, Husken e colaboradores, mostram que sempre que se utilizarem valores altos de humidade relativa, o efeito hidrofílico à superfície sobrepõe-se ao efeito oxidativo. Isto significa que as moléculas de água absorvidas pela superfície do catalisador atuam no sentido de impedir que as moléculas do poluente sejam adsorvidas à superfície, prejudicando o desenvolvimento das reações do TiO₂ [BEELDENS, 2008; HUSHEN et al., 2009; CASAGRANDE, 2012]. Em oposição, Yu e Brouwers [YU & BROUWERS, 2009] afirmam que a ação da água assume um papel relevante na geração de radicais de hidroxila, mostram que não existe uma competição entre as moléculas de água e as partículas do poluente na superfície, e sim um aumento da degradação das partículas poluentes.

4.4.5. Influência do caudal do gás poluente

Husken e colaboradores [HUSKEN et al., 2009] referem no seu trabalho que com o aumento do fluxo, o tempo de contacto do poluente na superfície ativa é diminuído, e posteriormente a degradação é igualmente diminuída.

4.4.6. Influência da quantidade do fotocatalisador

Carp e colaboradores [CARP et al., 2004] afirmam que não é necessária uma grande quantidade de fotocatalisador para se obter o efeito fotocatalítico desejado. No entanto, quando essa quantidade é excessiva os resultados são inversos, ou seja, o efeito da taxa de fotodegradação fotocatalítica deixa de ser positivo. Esta situação será exemplificada com os resultados do conjunto de campanhas experimentais pertencentes ao ponto 6.3. do Capítulo 6 – Argamassas de Auto-limpeza.

4.5. Semi-condutores com propriedades fotocatalíticas

Abreu [ABREU, 2008] refere que os semicondutores que agem como fotocatalisadores caracterizam-se por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC):

- BV – é o mais elevado dos intervalos de energias eletrónicas ou bandas onde os seus eletrões estejam presentes à temperatura de zero absoluto [WIKIENERGIA, 2010a];
- BC – refere-se ao intervalo de energias eletrónicas (superior ao anterior) necessário para soltar um eletrão da sua ligação a um átomo individual possibilitando assim a sua livre movimentação ao longo da estrutura atómica do material [WIKIENERGIA, 2010a].

Tanto num caso como noutro, as bandas encontram-se separadas energeticamente pelo “*band gap*”, tal refere-se à diferença energética (em eletrão-volt) entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução [WIKIENERGIA, 2010b], conforme se pode observar na figura 13.

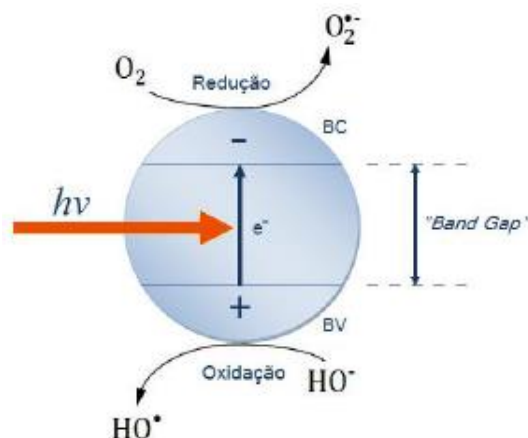


Figura 13: Esquema representativo de semi-condutor [ABREU, 2008]

Torgal e Jalali [TORGAL & JALALI, 2010] enunciam os seguintes semi-condutores: Dióxido de Titânio (TiO_2), Óxido de Zinco (ZnO), Óxido de Ferro III (Fe_2O_3), Trióxido de Tungsténio (WO_3) e Seleneto de Cádmiu (CdSe), onde destacam o TiO_2 , pelas suas propriedades de excelência.

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Além disso, segundo Teixeira e Jardim [TEIXEIRA & JARDIM, 2004], o semicondutor TiO₂ também se destaca devido “ao baixo custo, a não toxicidade, a insolubilidade em água, a fotoestabilidade, a estabilidade química numa ampla faixa de pH” e “possibilidade de ativação por luz solar”.

4.6. TiO₂ como fotocatalisador

O TiO₂ como semicondutor pode ser fotoativado sempre que for iluminado por fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de *band-gap* (3.2 eV), onde acontece uma excitação eletrônica e o elétron é impulsionado da banda de valência (BV) para a banda de condução (Bc), originando assim um par elétron/lacuna. Contudo, esse par pode ser sujeito a uma recombinação interna ou deslocar-se para a superfície do catalisador. Por outro lado, na superfície, o referido par pode ainda sofrer uma recombinação externa ou interagir nas reações de oxi-redução e compostos orgânicos (figura 14) [TEIXEIRA & JARDIM, 2004].

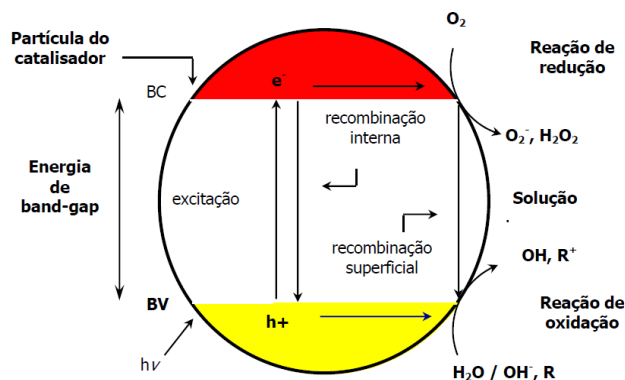


Figura 14: Esquema representativo da activação de um semicondutor [SURI et al., 1993; TEIXEIRA & JARDIM, 2004]

Além dos fatores elencados no subcapítulo 5.4, o sucesso do processo fotocatalítico do TiO₂ está também dependente da forma cristalina anatase dotada de propriedades fotocatalíticas [BENEDIX et al., 2000]. Contudo, a restrição da atividade fotocatalítica desta forma cristalina para a luz UV

constitui a sua principal desvantagem, então justificada pelo largo *band-gap* [BOERY et al., 2010].

São muitos os estudos que têm mencionado que a adição de uma certa quantidade de rutilo à anatase pode aumentar efetivamente a fotoatividade para a faixa da luz visível [HURUM et al., 2003; BOERY et al., 2010].

Uma outra forma de maximizar o efeito fotocatalítico é por dopagem, um processo de “contaminação controlada do material” [CORREIA, 2014] que permite melhorar e acrescentar novas características ao material (neste caso ao TiO_2). Os autores Gupta e Tripathi [GUPTA & TRIPATHI, 2011] afirmam que a dopagem do semi-condutor TiO_2 com metais (exemplo ferro, prata) permite aperfeiçoar substancialmente a reatividade fotoquímica. Para tal, os iões metálicos devem ser dopados junto à superfície do fotocatalisador a fim de permitir uma transferência de carga eficiente.

4.7. Características e propriedades gerais do TiO_2

O TiO_2 é composto, em termos químicos, por 59,93% de titânio e 40,55% de oxigénio [AZONANO, 2013a]. No entanto, o TiO_2 só quando manipulado à escala nanométrica é que adquire novas propriedades. A seguir, faz-se uma breve descrição das propriedades gerais das suas nanopartículas:

- Área específica de 50 a > 300 m^2/g [OLIVEIRA, 2012];
- Ponto de fusão de 1,843.^o C e um ponto de ebulição com 2,972.^o C [AZONANO, 2013a];
- Propriedades fotocatalíticas foram descobertas por Fujishima e Honda [FUJISHIMA & HONDA, 1972]. Quando o TiO_2 tradicional é transformado em termos cristalinos para a forma de anatase é que se torna fotocatalítico, sendo ativado por raios UV.
- Propriedades bactericidas são potencializadas sempre que o TiO_2 se encontra sob a forma cristalina de anatase [BRAUN et. al., 1998]. A incorporação de nanopartículas de TiO_2 num revestimento de uma zona

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

sempre exposta a germes e bactérias irá prevenir a formação dos mesmos, mantendo a superfície e o espaço desinfetados. Exemplo espaços/ edifícios hospitalares [CHEN et al., 2010];

- Propriedades hidrofóbicas e fotoinduzidas são potencializadas sempre que se adiciona TiO₂ numa dada superfície exposta à radiação UV que assim origina um efeito de repulsão da água, designado de hidrofobicidade. Ou seja, esta substância permite que a superfície ganhe mecanismos de defesa contra a água, transforma-se em gotas reduzindo assim o ângulo de contacto. Este ângulo de contacto é reduzido para próximo de zero, sempre que a superfície seja iluminada pelos raios UV [AGRIOS et al., 2005; LUCAS, 2011];
- Propriedades anticorrosivas idênticas às da platina [BALTAR et al., 2008];
- Propriedades fotoelétricas e fotoquímicas, referidas pelo autor Moura [MOURA, 2013] na sua investigação.

Sobolev e colaboradores [SOBOLEV et al., 2008; MORAIS, 2013] referem na sua investigação que a mudança da escala macro para a escala nano implica mudanças das suas propriedades básicas e da sua reatividade química.

O TiO₂ apresenta três formas de cristalização: anatase, rutilo e brooquite (figura 11). A primeira forma é mais estável do ponto de vista termodinâmico e mais disponível na crosta terrestre, enquanto que as restantes são meta estáveis e podem ser transformadas em rutilo através de aquecimento [PEREIRA et al., 2009].

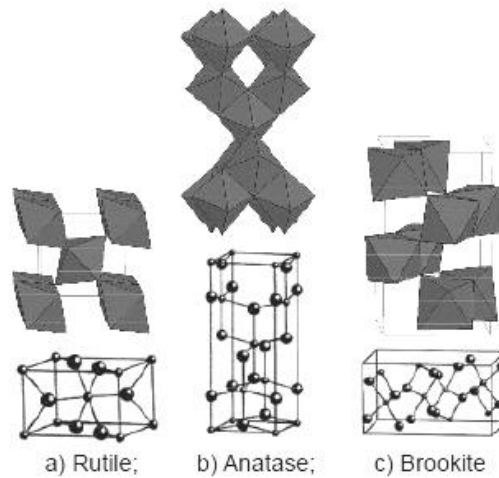


Figura 15: Formas de cristalização do TiO₂ [adaptado de PEREIRA, 2014]

O rutilo tem aplicações ao nível do pigmento em plásticos, tintas e papel, ao passo que a anatase, devido às suas propriedades fotocatalíticas, é de uso corrente em degradação de poluentes [LUCAS, 2011; FUJISHIMA, et al., 2007]. Por outro lado, a forma brookite não apresenta nenhuma capacidade fotocatalítica nem aplicação industrial conhecida [PEREIRA et al., 2009], é difícil de produzir em nanopartículas e as suas potencialidades ainda estão pouco desenvolvidas [ADDAMO et al., 2006; BAKARDJIEVA et al., 2006].

Estas diferenças estruturais refletem-se em densidades e bandas eletrónicas (*band gap*) diferentes, consoante se pode observar na tabela 2 [DIEBOLD, 2003].

Tabela 2: Propriedades físicas do TiO₂ [adaptado de CARP et al., 2004; DIEBOLD, 2003; ABREU, 2008]

	Rutilo	Anatase	Brookite
Massa molecular (g/mol)	79,89	79,89	79,89
Sistema cristalino	tetragonal	tetragonal	ortorrômbico
Band gap (eV)	3,05	3,26	
Densidade (Kg/m ³)	4240	3830	4170

4.8. Métodos de síntese de nanopartículas

Contemporaneamente, a síntese de nanomateriais é um dos temas mais estudados devido à descoberta de novas propriedades inovadoras que possibilitam novas tecnologias e, por conseguinte, podem potenciar as existentes [MAMBRINI, 2008].

Este tipo de métodos detém um maior controlo estequiométrico dos reagentes e proporcionam uma produção de materiais mais homogéneos. Apesar disso, possuem algumas desvantagens, relacionadas com precursores dispendiosos, tempos de processamento prolongados e a presença de impurezas como o carbono [ABREU, 2008].

Os métodos de síntese de nanomateriais são inúmeros e dividem-se essencialmente em dois grandes grupos: *top down* (método físico que tritura os materiais à macro-escala a fim de obter partículas muitíssimo pequenas) e *bottom up* (método químico de construção átomo por átomo ou molécula por molécula) (figura 16) [SHELLZERO, 2012].

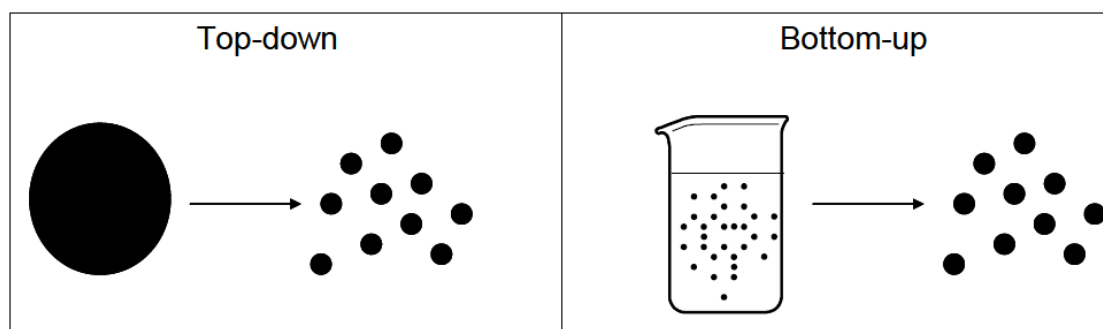


Figura 16: Ilustração dos métodos de síntese [MAMBRINI, 2008]

No trabalho de investigação de D' Alesio [D'ALESIO, 2013], o autor refere que existem vários métodos de síntese para a produção de pós, subdividindo-se essencialmente em dois grandes grupos: métodos na fase de vapor e métodos em solução, ambos se inserem nos métodos *bottom up* anteriormente referidos.

- Métodos na fase de vapor

Deposição química de vapor (CDV- Chemical Vapor Deposition): técnica muito utilizada no contexto da indústria cerâmica para crescimento de filmes finos e deposição em superfícies [D'ALESIO, 2013].

Deposição física de vapor (PVD- Physical Vapor Deposition): técnica de elevada precisão muito empregue para filmes finos devido ao processo ser mais lento [TAVARES et al. 2008; citado por D'ALESIO, 2013].

Spray Pirólise (SPD- Spray Pyrolysis deposition): técnica simples e de baixo custo, onde um aerossol, composto a partir de um precursor, eleva a sua temperatura a ponto de evaporar e precipitar sobre o substrato desejado [RANGA RAO & DUTTA, 2007; citado por D'ALESIO, 2013].

- Métodos em solução

Método Hidrotérmico: nesta técnica a reação processa-se em autoclaves sob temperatura e/ou pressão orientada em soluções aquosas. É a temperatura e a quantidade da solução adicionadas na autoclave que determinam a pressão interna formada. Trata-se de um método simples de grande aplicação para a produção de pequenas partículas de cerâmica [MOURÃO et al. 2012; D'ALESIO, 2013].

Método Solvotérmico: trata-se de um método semelhante ao anterior, exceto na parte em que o solvente empregue não é aquoso. Aqui a temperatura pode ser muito superior e emprega-se uma maior variedade de solventes orgânicos com pontos de ebulição mais elevados. Costuma ter bom controlo do tamanho, forma e da cristalinidade das nanopartículas de TiO_2 [WAHI et al., 2006], sendo por isso muito mais versátil para uma série de nanopartículas [D'ALESIO, 2013].

Método Sol-Gel: Nos finais de 1970, foi criado um processo de fabrico de materiais vítreos a baixas temperaturas. Consistia na transformação de um sistema líquido ou sol, para um sistema sólido designado gel, daí o conceito

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

sol-gel [KUMAGAI, 1993; citado por ALVES, 2005]. O processo em si compreende a síntese química de óxidos envolvendo sais hidrolisáveis (orgânicos ou inorgânicos) que podem passar pela transição sol-gel [ALVES, 2005; D'ALESIO, 2013]. Trata-se, por isso, de um processo simples, de baixo custo e muito versátil. Permite a formação de diversos tipos de materiais cerâmicos e vítreos, em várias morfologias, tais como fibras, filmes finos, pós, entre outros [ALVES, 2005].

4.9. Aplicações no contexto da construção

Uma vez que o dióxido de titânio (TiO₂) tem sobressaído perante outros nanomateriais devido às suas características de excelência, ótimas propriedades fotocatalíticas, estabilidade química, baixa toxicidade, aliadas a baixo custo, tem sido por isso muito aplicado nas mais variadas indústrias. Exemplificam-se as seguintes: metalúrgica, química, elétrica, cerâmica, aeronáutica, aeroespacial, entre outras [FROES, 1987; citado por BALTAR et al., 2008].

Além das aplicações enunciadas, dentro do contexto da indústria da construção, os autores Broekhuizen e Broekhuizen [BROECKHUIZEN & BROECKHUIZEN, 2009] referem que a Nanotecnologia tem desenvolvido novos materiais com propriedades inovadoras, tais como:

- Cimentos e argamassas

Os autores [NANOCONSTRUÇÃO, 2011; MAURY & BLUMENSCHNEIN, 2012] referem no seu estudo que a indústria de cimento Portland é apontada como uma das principais responsáveis pelo efeito de estufa, devido aos seus elevados níveis de poluição.

Deste modo, com a Nanotecnologia podem ser criados materiais mais sustentáveis e resistentes, com estruturas mais leves, com a incorporação de nanopartículas [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011].

Segundo o autor de Nano@construção [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011], estas substâncias preenchem os nanoporos entre as partículas das cinzas volantes e do cimento, obtendo-se assim um ligante mais forte, mais resistente e duradouro com o tempo [SANCHEZ & SOBOLEV, 2010].

Como forma de dar resposta aos elevados custos de manutenção, assim como forma de travar o problema dos *graffitis*, surge pela primeira vez uma solução, que só recentemente (anos 60) começou a ser utilizada [FUJISHIMA et al., 1972; FUJISHIMA et al., 1999]. É exemplo a contemporânea Igreja do Jubileu (figura 17) situada em Roma. Trata-se de uma obra pioneira onde o betão fotocatalítico foi aplicado pela primeira vez pelo arquiteto Richard Meier [CASSAR et al., 2003]. Surge, assim, o chamado betão/argamassa de auto-limpeza que resulta da utilização de TiO_2 adicionado ao ligante.

O objetivo era testar num edifício de carácter público, um cimento mais branco, de elevado desempenho, que assegurasse as suas boas características estéticas, proporcionasse a redução dos exorbitantes custos de manutenção com a adição das propriedades de auto-limpeza. Foi nesta “experimentação *in situ*” que pela primeira vez se utilizou o TiO_2 numa matriz cimentícia, que devido aos bons resultados desencadeou inúmeros estudos por todo o mundo [CASSAR et al., 2003; LUCAS, 2011; PARAMÉS & BRITO, 2010; TORRAL & JALALI, 2010].

Para além das propriedades fotocatalíticas necessárias para manter o aspecto estético do conjunto, foi também assegurada a sua resistência estrutural [CASSAR et al., 2003; PARAMÉS e BRITO, 2010].

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)



Figura 17: Vistas da Igreja do Jubileu em Roma [CASSAR et al., 2003]

No contexto das argamassas destaca-se novamente o uso do TiO₂ como sendo um dos nanomateriais com maior aplicabilidade, devido às suas características fotocatalíticas e hidrofílicas. Características estas que permitem assegurar a manutenção dos edifícios por tempo prolongado, uma vez que graças ao TiO₂, na presença da ação da água da chuva e da exposição aos raios UV, ocorre a auto-limpeza das superfícies por meio do mecanismo da fotocatalise (semelhante à fotossíntese visto que decompõe substâncias tóxicas em substâncias puras), reduzindo assim as despesas com a manutenção, a conservação, e combate o problema dos atos de vandalismo (*graffitis*), hoje muito frequente nas cidades.

Embora existam mais nanomateriais de aplicação nas construções recentes, já estão sendo desenvolvidos materiais para a área da reabilitação sustentável de edifícios antigos [BAGLIONI & GIORGI, 2006; GIORGI et al., 2010]. Nos últimos tempos tem sido alvo de estudo a incorporação de nanopartículas em argamassas, para a conservação de edifícios, que compreende a introdução de novas propriedades compatíveis com os materiais pré-existentes, possibilitando assim uma reabilitação mais sustentável [LUCAS, 2011].

- Revestimentos e tintas

É esperado que o uso de revestimentos e tintas sustentáveis comece a surtir um forte impacto positivo no meio ambiente. Existe cada vez mais a preocupação do uso de processos de produção menos agressivos para o ambiente e que tenham um menor consumo de matérias-primas de modo a aumentar a sustentabilidade dos produtos fabricados [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011].

Tanto nas tintas como nos revestimentos podem ser adicionadas adições sob a forma de nanopartículas, que irão conferir às superfícies novas propriedades: auto-limpeza, despoluição, anti-corrosão, isolamento térmico, entre outras [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011].

Aquando da adição de nanopartículas super hidrofílicas de TiO_2 são conferidas propriedades de auto-limpeza às superfícies a revestir, graças às características fotocatalíticas desta substância. Assim, desde que as superfícies fiquem expostas ao ar livre, com o TiO_2 reduzem-se drasticamente os poluentes atmosféricos, como é o caso dos compostos orgânicos voláteis e óxidos de azoto [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011].

Relativamente a tintas, empresas como a Cin e a Barbot têm desenvolvido novos produtos, onde se preocupam em ampliar a otimização dos produtos com base nanotecnológica [NANO@CONSTRUÇÃO, 2011].

O grupo Cin [CIN, 2007] tem desenvolvido produtos em parceria com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) e investiu numa mini-fábrica nas instalações da universidade, para reforçar a relação universidades/empresas, juntando o *know-how* empresarial ao conhecimento científico. Assim, a parceria entre a Cin e a FEUP abrange áreas importantes como é o caso da caracterização das tintas, a Nanotecnologia com o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, abatimentos de óxido de nitrogénio (NOx) com recurso à fotocatalise e o estudo de tintas com controlo de radiação que visam o conforto térmico.

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Ao nível dos revestimentos em edifícios, um exemplo extremamente interessante é o do Hospital Manuel Gea Gonzalez (2013), um edifício eficiente que se “alimenta” da poluição atmosférica. Caracteriza-se por uma estrutura de fachada dupla (figura 18 e 19) constituída por peças cerâmicas inovadoras Prosolve370e (criadas pelo escritório *Elegant Embellishments*), cuja forma e revestimento químico, reduziram drasticamente os elevados níveis de poluição exterior, que resultavam da atividade de cerca de 8.750 carros por dia [ARCHDAILY, 2013].



Figura 18: Vista geral do hospital Manuel Gea Gonzalez [ARCHDAILY, 2013]

Segundo a co-fundadora da *Elegant Embellishments*, Allison Dring "A velocidade do vento através da fachada cria turbulência, provocando uma melhor distribuição dos contaminantes através das superfícies ativas. A omnidirecionalidade da geometria cristalina é adequada para recolher as

substâncias transportadas pelo ar em todas as direções. Assim, a forma da rede dissipa a luz e acumula mais contaminantes, gerando mais reações químicas" [ARCHDAILY, 2013].



Figura 19: Peças cerâmicas Prosolve370e [ARCHDAILY, 2013]

O grupo japonês TOTO Ltd criou o “Hydrotect Tiles” mosaicos com uma tecnologia de limpeza ambiental utilizando fotocatalisadores que aproveitam o poder da luz e da água para limpar superfícies automaticamente. Têm sido utilizados eficazmente em inúmeras aplicações, desde paredes exteriores a paredes interiores e pisos. Proporciona a auto-limpeza das superfícies, a purificação do ar, é anti-bacteriano, anti-manchas, anti-sujidade e inodoro. A empresa TOTO refere que este revestimento, na quantidade de 1000 m² tem a particularidade de simular a fotossíntese de 70 árvores da espécie álamo (figura 20) [TOTO, 2011c].

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Currey [CURREY, 2008] refere que os cerâmicos Hydroetct, criados pela TOTO, disponíveis no Japão desde 1993, já foram aplicados em mais de 7 000 edifícios.

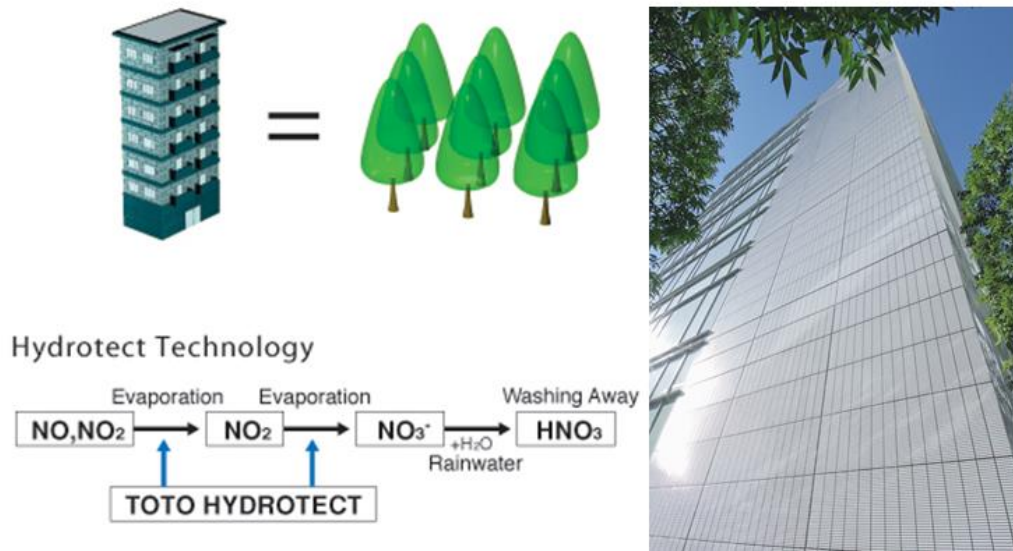


Figura 20: Revestimento hidrofílico, TOTO Hydrotect [TOTO, 2011c]

Existem também os vidros de auto-limpeza revestidos com TiO₂ que possuem propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas [PARAMÉS & BRITO, 2010]. A título de exemplo refere-se o caso da sua aplicação em arranha-céus e centros comerciais que exigem elevados custos em operações de manutenção, além de que envolvem muitas vezes acidentes fatais nas mesmas [PHYS.ORG, 2008].

No que concerne a revestimentos de pisos rodoviários, um grupo de investigadores holandeses da Universidade de Tecnologia de Eindhoven, na Holanda, está a desenvolver um novo tipo de pavimento (figura 21). São pavimentos que permitem absorver gases nocivos (tais como óxidos de azoto, monóxido de carbono, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos) em zonas muito movimentadas, e libertar para a atmosfera substâncias inofensivas. Esta solução consiste em blocos de pavimentação correntes revestidos com TiO₂ tornando-se, por isso, um revestimento fotocatalítico. Foi aplicado e ensaiado,

pela primeira vez num troço rodoviário na cidade holandesa Hengelo, tendo-se verificado uma descida substancial dos níveis de poluição (NO_x) em cerca de 45%, face ao outro troço onde não foi inserido este novo material [ENGENHARIA CIVIL, 2013].

No caso das vias de grande distribuição, superfícies muito desgastadas pela acumulação de óleo e pela drenagem deficiente, estão por isso a ser estudadas novas superfícies com capacidade fotocatalítica. Aqui os investigadores pretendem criar uma superfície que permita a sua despoluição, assim como a do ar e a redução do número de sinistros provocados pela falta de aderência [CARNEIRO et al., 2013].



Figura 21: Pavimento fotocatalítico [ENGENHARIA CIVIL, 2013]

- Energias renováveis solares fotovoltaicas

Neste campo, cita-se o exemplo das células fotovoltaicas de TiO₂ que conseguem produzir eletricidade através da energia solar (figura 22). Outra funcionalidade é a produção de hidrogénio através da separação da água com

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

recurso à fotocatalise [LUCAS, 2011]. Contudo, esta tecnologia ainda se encontra em fase de estudo [TASLIM et al., 2010; LUCAS, 2011].



Figura 22: Células solares Gratzel [EXAME INFORMÁTICA, 2012]

De acordo com o trabalho de investigação de Paramés e Brito [PARAMÉS & BRITO, 2010], qualquer superfície exterior é elegível para adquirir propriedades fotocatalíticas, sempre que cumpra o requisito fundamental: receber luz solar e ser rica em radiação ultravioleta (UV) para que assim se despoletem reações químicas sob o fotocatalisador (TiO₂). Deste modo, o TiO₂ tanto pode ser aplicado na matriz do material ou então sob a forma de película fina (filme fino) inserida sobre a superfície do mesmo, conforme se poderá verificar na análise das campanhas experimentais apresentadas no Capítulo 5, Argamassas de Auto-limpeza.

4.10. Síntese

O dióxido de titânio (TiO₂) é um pó branco, quimicamente estável, insolúvel em água. É o 9.º elemento mais abundante na crosta terrestre.

Quando manipulado à escala nano, é sintetizado por métodos químicos. Tem a capacidade de se cristalizar segundo três formas cristalinas: anatase, rutilo e brooquite. Sendo a 1.^a a única com propriedades fotocatalíticas que permitem a auto-limpeza das superfícies/ degradação de poluentes. Para além destas propriedades apresenta outras: bactericidas, hidrofóbicas, hidrofílicas entre outras.

É considerado um dos nanomateriais mais utilizados em construção, destacando-se, por isso, em duas obras de renome: a contemporânea Igreja do jubileu, do arquiteto Richard Meier, onde o TiO_2 foi aplicado pela primeira vez numa matriz cimentícia, tendo nascido o betão de auto-limpeza ou betão fotocatalítico; num outro caso de estudo destacou-se num hospital no México, um edifício inteligente que se alimenta de poluição atmosférica devido à sua fachada constituída por peças cerâmicas projetadas para o efeito.

O TiO_2 é também utilizado como fotocatalisador, sendo um dos mais aplicados na fotodegradação de poluentes – fotocatalise heterogénea – inserida nos sistemas heterogéneos dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Assemelha-se, de grosso modo, à fotossíntese das plantas pois tem a capacidade de decompor substâncias tóxicas em substâncias inofensivas: dióxido de carbono e água. A fotocatalise consiste numa reação electroquímica que necessita da radiação UV (para ativar o fotocatalisador TiO_2 responsável pela degradação de poluentes à superfície) e da ação da água para formar uma película à superfície que elimina a sujidade.

É este o mecanismo chave da eficiência e da eficácia das argamassas de auto-limpeza, também conhecidas por argamassas fotocatalíticas, que serão abordadas no capítulo seguinte.

4. DIOXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

5.1. Introdução

A poluição atmosférica agravou-se nas últimas décadas e tornou-se uma constante sobretudo nas cidades, onde as concentrações de partículas tóxicas apresentam níveis considerados preocupantes [EEA, 2012; EEA, 2015].

O mais recente relatório da Agência Europeia do Ambiente (EEA), intitulado “Air quality in Europe: 2014 report” [EEA, 2014] analisa a situação e evolução da qualidade do ar a nível europeu, com base nas concentrações medidas em estações de qualidade do ar. A EEA refere no seu relatório, como consequência da poluição atmosférica das últimas décadas, que se observou a diminuição da qualidade de vida das populações, impactes ambientais e o envelhecimento precoce dos edifícios [EEA, 2014].

Relativamente ao nível da diminuição da qualidade de vida das populações, verifica-se o aumento de doenças, a redução da esperança média de vida e a diminuição da produtividade que interfere na economia de cada país. Segundo os dados de *The Commission* (2013), datados de 2010, o total de custos referentes aos impactes com a saúde rondaram valores entre 330 e 940 biliões de euros. Os prejuízos com dias perdidos de trabalho assumiram valores de 15 biliões de euros enquanto que os custos com cuidados de saúde se situam nos 4 biliões de euros [EEA, 2014].

Os impactes ambientais são igualmente importantes pelo que afetam a qualidade do ar, da água, do solo, o clima e interferem nos ecossistemas prejudicando a fauna e flora [EEA, 2014].

Um relatório da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), referente ao período de 2001 e 2005, analisou a tendência evolutiva dos valores excessivos de poluição registados durante os últimos anos. Aqui concluiu-se que as principais partículas poluentes são sobretudo as partículas em suspensão (PM10) e o ozono (O₃), seguidas do dióxido de nitrogénio (NO₂), incidentes na aglomeração da área metropolitana de Lisboa Norte (AML Norte), e pontualmente o dióxido de enxofre (SO₂). Quanto à conformidade da legislação

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

aplicável, a APA assinalou os PM10 como sendo o poluente mais gravoso, que excede os níveis mínimos definidos, então existente nas aglomerações da zona Norte a Sul do país. Os níveis de O₃ verificam-se igualmente preocupantes e encontram-se espalhados por todo o país. O NO₂, devido ao seu incumprimento do valor limite anual, assume valores no *ranking* dos poluentes mais controversos sobretudo na zona do Porto litoral [APA, 2008].

Por fim, os impactes ao nível da problemática do envelhecimento precoce dos edifícios, sobretudo dos de valor patrimonial, acarretam elevados custos de manutenção, conservação e reabilitação. Cita-se, a título de exemplo, no ano de 2010 a degradação de edifícios estava estimada em aproximadamente 1 bilião de euros [EC, 2013; EEA, 2014].

A inexistência de políticas de manutenção de edifícios, é algo que tem conduzido aos elevados índices de degradação dos mesmos. As indústrias e os automóveis destacam-se como as principais fontes de poluição, originando gases poluentes, orgânicos e inorgânicos, como por exemplo os óxidos de nitrogénio (NO_x) [OLHAR NANO, 2012; PICADA PROJECT, 2005].

Por isso, recorre-se a novos materiais sustentáveis e isentos de toxinas, produzidos com energias limpas, que permitam travar este cenário cada vez mais negro. Além de que podem ser de fácil aplicação nas fachadas, melhorando assim as cidades bem como os níveis de qualidade do ar [OLHAR NANO, 2012; PICADA PROJECT, 2005].

Neste contexto destacam-se os produtos fotocatalíticos onde se verifica uma eficiência superior em comparação com os materiais tradicionais (exemplo argamassas de uso corrente). Além disso, consomem menos energia no ciclo de vida útil e não produzem subprodutos tóxicos. De entre os materiais existentes com propriedades fotocatalíticas, destaca-se o dióxido de titânio (TiO₂) pela sua estabilidade, baixa toxicidade e baixo custo. Apresenta a capacidade de poder ser incorporado numa vasta gama de materiais de construção: cimentos, gesso, betão, tintas, entre outros [LUCAS, 2011].

Quando aplicado nas argamassas contribui para a adição de novas

propriedades que as transformam em *super argamassas* e aumentam o seu desempenho e eficiência. Aqui se destaca a sua capacidade de reduzirem drasticamente os custos de manutenção dos edifícios à medida que adsorvem as toxinas e produzem oxigénio para a atmosfera.

5.2. Definição e conceito

As argamassas de auto-limpeza, também designadas por argamassas fotocatalíticas, consistem em revestimentos que contêm na sua matriz nanopartículas de um nanomaterial que quando ativado pela luz solar apresenta propriedades de auto-limpeza – TiO_2 . Podem também ser formuladas mediante a aplicação de um filme fino de TiO_2 na sua superfície [PARAMÉS & BRITO, 2010].

São argamassas dotadas de propriedades de auto-limpeza que permitem a degradação dos poluentes gasosos existentes na atmosfera. Além disso, aumentam os índices da qualidade do ar, assim como uma maior durabilidade do sistema de revestimento ao longo da sua vida útil, refletindo-se ainda na redução dos custos de limpeza, manutenção/ conservação [LUCAS, 2011].

Salienta-se que a adição de nanopartículas de TiO_2 , um dos catalisadores mais utilizados e de ótimo desempenho na remoção dos poluentes atmosféricos, origina reações fotocatalíticas que formam radicais de hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que por sua vez reagem com os poluentes atmosféricos: óxido de nitrogénio (NO_x), óxido sulfúrico (SO_x), compostos orgânicos voláteis, entre outros [LUCAS, 2011].

O sucesso deste processo de auto-limpeza deve-se ao facto de estar diretamente associado à velocidade a que o revestimento, a argamassa, descontamina face à velocidade de contaminação. Isto é, a taxa de descontaminação deve ser maior do que a de contaminação a fim de permitir a ocorrência do processo referido [LUCAS, 2011].

Posto isto, a ação do efeito de auto-limpeza verifica-se com melhor desempenho, ao nível deste tipo de revestimentos, no exterior onde esse efeito é potenciado devido à ação da chuva. Segundo Wang e seus colaboradores [WANG et al., 1999; citado por LUCAS, 2011] a chuva e o vento participam ativamente na remoção dos poluentes da superfície de modo a que esta se descontamine, reativando assim o efeito de auto-limpeza.

A origem deste comportamento reside no fenómeno de hidrofobicidade das superfícies de TiO_2 . Sempre que a água da chuva entra em contacto com as superfícies poluídas, as moléculas de água formam uma camada entre o poluente e a superfície fotocatalítica eliminando os poluentes adsorvidos pela superfície, descontaminando assim o revestimento [GUAN, 2005; citado por LUCAS, 2011].

Quanto à determinação da quantidade mais adequada de composto (TiO_2) a utilizar nas argamassas de auto-limpeza, deve-se ter em atenção a porosidade, a dimensão dos poros da argamassa, assim como a distribuição do catalisador (TiO_2) na superfície, fatores estes que podem variar consoante o tipo de ligante utilizado [CHEN & POON, 2009; citado por LUCAS, 2011].

5.3. Análise de campanhas experimentais realizadas com TiO_2

No presente subcapítulo é efetuado um levantamento e análise de vários trabalhos experimentais sobre argamassas de auto-limpeza, com a adição de nanopartículas de TiO_2 ou com filmes finos desta substância, realizadas ao longo dos últimos anos. Esta análise basear-se-á nos materiais utilizados, no método de produção aplicado, nas propriedades extraídas dos ensaios realizados, aquando da adição das nanopartículas ou então dos filmes finos de TiO_2 , assim como nas conclusões obtidas. Deste modo, este estudo ambiciona dar uma visão geral sobre o atual panorama das argamassas de auto-limpeza tendo em conta os seus benefícios e fragilidades relativamente aos diferentes tipos de ligantes e quantidade de nanomaterial (TiO_2) utilizados.

A União Europeia (EU) financiou um dos projetos mais ambiciosos e extensos para estudar revestimentos fotocatalíticos, tendo sido concluído em 2005. Designa-se por “*Photo-catalytic innovative coverings applications for de-pollution assesment - PICADA*” [PICADA, 2005] e resultou de um consórcio de oito empresas europeias. O seu principal objetivo foi criar e testar revestimentos fotocatalíticos de aplicação em zonas urbanas e em espaços fechados (garagens ou zonas comerciais). Nesta investigação o TiO_2 não foi adicionado na matriz do material mas sim sob a forma de uma película (filme fino) na superfície do revestimento de cimento. Foi estudada a taxa de destruição de vários poluentes e a capacidade de auto-limpeza, com ensaios de degradação de rodolina B. Os últimos ensaios referidos foram realizados primeiro à escala laboratorial e posteriormente à escala real.

Relativamente à escala laboratorial, as amostras foram testadas em pratos petri com 9cm de diâmetro, e incluíam uma radiação semelhante à radiação natural (radiação UV). Os poluentes utilizados foram idênticos aos poluentes existentes em meio urbano. Submeteram as amostras a ensaios de auto-limpeza e de degradação de poluentes, donde se retiraram as seguintes conclusões:

- Os ensaios demonstram que as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 , quando adicionado a materiais de matriz cimentícia, revelam bons resultados;
- Este tipo de argamassas revelou boas propriedades de auto-limpeza na remoção dos poluentes VOCs (*Volatile Organic Compounds* – composto orgânico volátil) e NO_x (óxido de nitrogénio).

Por fim, realizaram-se ensaios *in situ*, onde se construiu um plano com três ruas paralelas do género “*street Canyon*” à escala 1:5, ladeadas por contentores de carga, orientadas a Norte. A primeira rua não teve qualquer revestimento, a segunda foi revestida por uma argamassa com TiO_2 , enquanto que a terceira rua foi revestida por uma argamassa sem TiO_2 (figura 23). Para simular a poluição existente (NO_x e O_3) no meio urbano, recorreram a uma

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

fonte de poluição artificial, ligada a um tubo perfurado distribuidor instalado no centro da rua em teste. A iluminação foi a própria luz solar, que no período dos ensaios era bastante elevada (entre Julho e Setembro de 2004). Ao longo da simulação três mastros meteorológicos próximos, efetuaram a medição dos parâmetros da direção e velocidade do vento, humidade relativa, temperatura e radiação solar. Daqui retiraram as seguintes conclusões:

- As argamassas aditivadas com TiO_2 testadas revelaram-se muito eficazes na degradação dos poluentes NO_x , em condições ambientais normais (temperatura e humidade relativa dentro dos valores típicos para a época de Julho e Setembro);
- Na rua revestida por argamassas com TiO_2 , os resultados apontam para uma redução do poluente NO_x na ordem dos 40 a 80% face às restantes ruas em teste. Os autores referem que esta percentagem deve-se às diferenças na fonte de poluição, direção do vento e orientação.



Figura 23: Instalação da rua piloto [PICADA PROJECT, 2005]

Vallee e colaboradores [VALLEE et al., 2004], com base no projeto PICADA, sublinham que a aplicação de propriedades de auto-limpeza e de despoluição nas superfícies das fachadas dos edifícios assume-se como um

passo importante que traria benefícios em termos de melhorias significativas da qualidade do ar urbano e no embelezamento das cidades.

Os autores desenvolveram em laboratório composições com cimento, cal e areia e uma tinta mineral, onde adicionaram nanopartículas de TiO_2 na fase cristalina de anatase, tendo sido posteriormente comparadas com argamassas de referência, sem a adição de TiO_2 . As amostras foram submetidas aos ensaios de auto-limpeza, com testes colorimétricos e de despoluição do ar dos poluentes VOCs e NO_x . Depois, as amostras foram curadas durante uma semana, a $20.^\circ\text{C}$ e com humidade relativa de 95%, tendo sido armazenadas por três semanas em condições de laboratório.

Desta investigação retiraram-se as seguintes conclusões:

- Os testes de auto-limpeza revelaram uma rápida destruição do corante de rodmina azul (RdB), utilizado nos testes colorimétricos;
- Nos testes de degradação de VOC's e NO_x , também se verificaram bons resultados na destruição destes poluentes;
- As amostras produzidas em laboratório, com propriedades fotocatalíticas, verificaram bom desempenho e uma eficiência dez vezes superior à das amostras de referência.
- Com base nos resultados experimentais, também se observou que as tintas minerais com TiO_2 , aplicadas sob argamassa, obtiveram maior desempenho na degradação de poluentes face às argamassas com TiO_2 .

Torgal e Jalali [TORRAL & JALALI, 2010] afirmam na sua investigação que as nanopartículas possuem uma “elevada razão superfície específica por volume”, e que graças à sua reatividade assumem o papel de “centros de nucleação”, contribuindo assim para aumentar a hidratação do cimento Portland. Sobolev e colaboradores [SOBOLEV et al., 2008; MORAIS, 2012] também salientam o papel benéfico das nanopartículas nos materiais de base

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

cimentícia, no sentido em que estas permitem, aquando da sua dispersão, aumentar a viscosidade da fase líquida, aumentando assim a resistência à segregação; um efeito de filer, isto é, o preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento; acelerar o processo de hidratação do cimento, mediante a sua ação enquanto centros de cristalização; melhorar as ligações agregado pasta de cimento.

Conforme referido no Capítulo 3 – Nanomateriais, a aplicação de materiais de auto-limpeza foi realizada pela primeira vez no edifício público da Igreja “Dives in Misericórdia” em Roma, da autoria do arquiteto Richard Meier. Foi nesta “experimentação *in situ*” que pela primeira vez se utilizou o TiO_2 numa matriz cimentícia, cujos bons resultados culminaram em inúmeros estudos por todo o mundo [CASSAR et al., 2003; LUCAS, 2011; PARAMÉS & BRITO, 2010; TORGAL & JALALI, 2010].

Zhang e colaboradores [ZHANG et al., 2010] estudaram o desempenho do efeito de auto-limpeza do TiO_2 , em argamassas expostas a radiação solar UV controlada por 1500 horas (por um teste de tempo/ *Weather Tester* QUV/se), desenvolvido num ambiente de clima tropical, semelhante ao de Singapura que reúne ótimas condições de pluviosidade.

Prepararam-se dez composições de argamassas, sendo duas de referência. Os materiais utilizados foram cimento Portland, TiO_2 (P25 Degussa, Evonik) nos teores de 0 a 6% e apenas metade das amostras continha 50% de escória. As amostras criadas em laboratório foram submetidas a ensaios de hidratação de cimento, trabalhabilidade, resistência à compressão e à flexão e de auto-limpeza. Nesta investigação avaliou-se o efeito do TiO_2 na hidratação do cimento, na trabalhabilidade e no desenvolvimento da resistência das argamassas. Neste trabalho chegaram-se às seguintes conclusões:

- A taxa de hidratação de cimento melhorou com o aumento do teor de TiO_2 de 1 para 6% em ambas as amostras;
- Quanto à trabalhabilidade das argamassas em estado fresco, não se verificou que tenha sido prejudicada, mesmo com percentagem de 1%

de TiO_2 ;

- A resistência à compressão, após 28 dias de cura, revelou uma diminuição com o aumento do teor de TiO_2 , observada sobretudo nas argamassas com cimento Portland;
- As amostras com o teor de 1% de TiO_2 foram as que registaram os melhores valores em termos do efeito de auto-limpeza e o melhor desempenho em restabelecer as cores originais;
- As argamassas de escória demonstraram taxas de recuperação da cor original parecidas ou inferiores às das argamassas de cimento Portland;
- Os autores salientam que a eficiência do efeito de auto-limpeza em argamassas não implica um elevado teor de TiO_2 (2% já é suficiente), nem de muito tempo de radiação UV.

Pereira e colaboradores [PEREIRA, et al., 2010] desenvolveram no laboratório da Universidade do Minho a sua investigação sobre a capacidade de auto-limpeza de argamassas contendo TiO_2 . Os materiais utilizados para os provetes foram o cimento Portland 32,5R e areia fina ($D < 2$ mm) com os traços 1:3 e 1:4; dois de referência e seis com percentagens de TiO_2 (com as percentagens 2, 5 e 8%). Além destes, utilizaram também argamassas de cal hidratada e metacaulino (com 25% e 75%) com traço 1:4, sendo um de referência e os dois seguintes com as percentagens de 2 e 5% de TiO_2 .

Os provetes foram betonados em moldes de 0.20x0.20x0.01m. Depois de prontos, a sua superfície foi assinalada com um “X” com uma tinta sintética, tendo sido posteriormente armazenados numa caixa de 1.1x1.20x0.30m com três lâmpadas ultra-violeta de 20W cada, para serem submetidos ao ensaio de auto-limpeza com a duração de 16 semanas. Salienta-se o facto de que os provetes eram molhados como forma de simular a ação da chuva. Aqui pretendia-se recriar a baixa exposição solar de uma fachada voltada a norte.

As principais conclusões deste estudo foram:

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

- Quanto menor for a quantidade de TiO_2 , presente na argamassa, maior será o efeito do processo fotocatalítico. Posto isto, observou-se como melhor opção na remoção da sujidade e dos *graffitis*, as argamassas compostas por cimento com traço 1:3, com 2% de TiO_2 ;
- Além disso, a rugosidade da parede influencia beneficemente o processo fotocatalítico, segundo os autores permite “maior retenção de água potenciando a formação dos agentes oxidativos e logo a auto-limpeza”;
- Os provetes com argamassa de cal e metacaulino não se revelaram a melhor opção para a auto-limpeza através da fotocatalise do TiO_2 ;
- Quando os provetes são expostos no exterior à radiação solar obtêm-se melhores resultados em relação aos outros, onde esta radiação é simulada com as lâmpadas UV. Por outro lado, dentro do laboratório os provetes que revelaram valores de maior interesse, sobre o processo fotocatalítico, encontravam-se na posição vertical;
- Por fim, a auto-limpeza depende da humidade (ação da chuva) responsável por permitir a despoluição das superfícies.

Azevedo [AZEVEDO, 2011] concluiu nas suas pesquisas que ainda existe pouca informação sobre as várias argamassas de reboco exterior com diferentes tipos de ligantes, e as diferentes percentagens de semi-condutor a adicionar. Posto isto, desenvolveu a sua investigação elaborando diferentes tipos de argamassas de reboco exterior, onde foram adicionadas diferentes percentagens do semi-condutor TiO_2 . Assim sendo, as argamassas foram preparadas no Laboratório de Materiais de Construções do Departamento de Engenharia Civil, da Universidade do Minho, com o objetivo de desenvolver uma argamassa de reboco exterior com propriedades de auto-limpeza.

As argamassas alvo do estudo foram de quatro tipos, duas com traços compostos por cimento e areia (traços 1:3 e 1:4) e as outras duas constituídas

por cimento, cal aérea e areia (traços 1:1:6 e 1:1:8) mais adequadas para edifícios antigos. Salienta-se o facto dos traços das argamassas terem sido escolhidos com base nos traços mais usuais dos rebocos exteriores, dado que não existe um traço de referência próprio para argamassas com propriedades de auto-limpeza. Foram produzidas quatro composições distintas, para cada uma das percentagens (0%, 2%, 4% e 6%) do semi-condutor TiO_2 face à massa do agregado (areia).

Nesta campanha experimental, os materiais utilizados foram o cimento Portland (CEM II/ B-L 32,5 R (br)), a cal aérea (Lusical H100), água disponível no laboratório proveniente da rede pública da cidade de Guimarães, TiO_2 (AEROXIDE TiO_2 P25, da Evonik Industriesm), areia do rio para a qual se realizou o ensaio de análise granulométrica ao abrigo da norma NP EN 933-1:2002 e tinta spray vermelha “Tanweer”.

Os provetes foram submetidos ao ensaio de espalhamento, ensaio de resistência à compressão e à flexão, medição da intensidade da radiação ultravioleta e avaliação da capacidade de auto-limpeza. Os ensaios foram realizados ao abrigo da normalização existente para produção de argamassas correntes. As propriedades analisadas foram a trabalhabilidade, resistência à flexão e à compressão e a capacidade de auto-limpeza.

O ensaio de espalhamento, executado após a produção das argamassas, pretende determinar a quantidade adequada de água a adicionar em cada composição assegurando a sua trabalhabilidade. Os ensaios de resistência à compressão e à flexão foram desenvolvidos segundo a norma portuguesa EN 1015-11:1999. Na medição da intensidade da radiação ultravioleta (UV), de cada provete, o autor recorreu a um foto-radiómetro, um instrumento usado para medir a intensidade UV à distância entre os provetes e as lâmpadas, então compreendida entre 19 a 8 cm. Por fim, o ensaio de auto-limpeza não foi realizado sob a orientação de nenhuma norma existente. O autor marcou os provetes com um X a tinta vermelha e registou fotograficamente, do 1.º ao 30.º dia, a degradação da tinta. Algo que não foi notório num curto espaço de tempo pelo que o autor recorreu a um teste

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

colorimétrico, com base num intervalo de medições de 7 dias para determinar as percentagens de degradação da tinta.

As principais conclusões retiradas desta investigação foram:

- No ensaio de espalhamento verificou-se que as argamassas com maior quantidade de TiO_2 na sua composição, revelaram necessidade de uma maior quantidade de água para adquirir melhores resultados na sua trabalhabilidade;
- Nos ensaios de resistência à compressão e à flexão observou-se, para ambos os casos, que as argamassas de um único ligante (cimento) apresentaram resistência mais elevada, tendo-se destacado as argamassas de cimento ao traço 1:3;
- Na medição da intensidade da radiação UV, as percentagens de degradação da tinta obtida revelou valores baixos, algo que o autor justifica, por um lado devido ao curto período de duração do teste colorimétrico e por outro pela reduzida intensidade de radiação;
- No ensaio de auto-limpeza verificou-se que as argamassas com a menor percentagem de TiO_2 , ou seja, com 2% de TiO_2 , registaram os melhores resultados. Tal resultado justifica-se devido à menor quantidade de água que estas argamassas possuem, pelo que se tornam menos porosas.

Uma vez que a grande parte das campanhas experimentais centram-se essencialmente na eficácia da fotocatalise, Azevedo e colaboradores [Azevedo et al., 2011] além de testarem a auto-limpeza, testaram as propriedades de resistência mecânica das argamassas fotocatalíticas. Os autores utilizaram os seguintes materiais: areia fluvial (módulo finura de 3,24), cimento branco Portland (CEM II/B-L 32,5R), cal aérea hidratada (densidade aparente de $0,46 \text{ g/cm}^3$) e TiO_2 (P25) com partículas de 21 nm e superfície específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Prepararam-se quatro amostras com composições à base de cimento e areia e cimento, cal e areia, onde se usaram os traços 1:3 e 1:4.

As amostras foram submetidas aos ensaios de consistência, de resistência à compressão e à flexão e ao ensaio de auto-limpeza. Foram executados de acordo com a normalização portuguesa de argamassas correntes, onde o TiO_2 foi utilizado como adição.

O ensaio de consistência, executado de acordo com a norma EN 1015-3:2004. Foi feito após a amassadura, com recurso a mesa de espalhamento. Este ensaio pretende obter a quantidade de água a adicionar a cada composição, assegurando assim a trabalhabilidade da argamassa. Os ensaios de resistência à compressão e à flexão foram desenvolvidos segundo a norma EN 1015-11:1999. Estes ensaios recorreram a provetes com as dimensões $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$, depois sujeitos a 28 dias de cura. Por fim, o ensaio de auto-limpeza não foi realizado sob a orientação de nenhuma norma existente. Utilizaram-se provetes de argamassa com $200 \times 200 \times 10 \text{ mm}^3$, pintados com tinta de spray habitualmente empregue na realização de grafites, tendo estado ao ar livre por dois dias. Depois de prontos, os provetes foram guardados, por 30 dias, numa caixa cujo topo possuía quatro lâmpadas “TL-D 18W-BLB SLV” Philips, conforme se pode observar na figura 24.



Figura 24: Ensaio de auto-limpeza [AZEVEDO et al., 2011]

As principais conclusões retiradas desta investigação foram:

- No ensaio de resistência à compressão, visto que a quantidade de água teve de ser aumentada devido ao aumento do TiO_2 , assistiu-se a uma

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

grande diminuição da resistência à compressão, também referida por outros autores [SOBOLEV et al., 2008; MORAIS, 2012];

- No ensaio de resistência à flexão os autores verificaram que nenhuma das composições com cal aérea e cimento respeitou o requisito mínimo de resistência à flexão de 0.7 MPa, no contexto das argamassas de reabilitação [VEIGA et al., 2010];
- Por fim, no ensaio de auto-limpeza, as argamassas com 2% de TiO_2 foram as que registaram os melhores desempenhos de auto-limpeza, ou seja, na degradação de poluentes à superfície.
- Não obstante, os autores realçam que devem ser feitas investigações futuras de modo a aprofundar os parâmetros de composição, otimizando assim a capacidade de auto-limpeza deste género de argamassas.

Lucas [LUCAS, 2011] estudou o desempenho de argamassas fotocatalíticas. Realizou 5 amostras com as seguintes composições: cal e areia; cal, cimento e areia; cimento e areia; cal, areia e gesso; gesso e areia. A cada uma destas composições adicionaram-se as seguintes percentagens de nanopartículas de TiO_2 (com 21nm de diâmetro): 0, 0.5%, 1%, 2.5% e 5%. Tendo posteriormente estudado a influência destas nanopartículas no estado fresco e endurecido, e respetivo desempenho funcional das argamassas.

As amostras elaboradas foram submetidas aos seguintes ensaios: ensaios de estado endurecido realizados aos 90 dias, excetuando-se os ensaios de resistência mecânica das argamassas à base de cimento que foram ensaiadas aos 28 dias de cura. De realçar que em todos os ensaios, salvo os de reologia, a autora teve em atenção o uso adequado de água de modo a assegurar a sua trabalhabilidade. No caso do ensaio de comportamento reológico das argamassas, as amostras com TiO_2 , foram estudadas sob a forma de pó, tendo sido observadas num MEV (Microscópio Eletrónico de Varrimento) para estudar o seu efeito ao serem introduzidas como aditivos

fotocatalíticos no estado fresco das argamassas.

No mesmo estudo, a autora realizou mais 6 amostras com uma argamassa de cal e areia, onde reuniu as propriedades de despoluição ambiental das nanopartículas de TiO_2 e o armazenamento de calor latente (PCM- *phase change materials*, materiais de mudança de fase). A cada uma das composições adicionou as seguintes percentagens: 2.5% TiO_2 e 20% PCM; 2.5% TiO_2 e 25% PCM; 2.5% TiO_2 e 30% PCM; 5% TiO_2 e 20% PCM; 5% TiO_2 e 25% PCM; 5% TiO_2 e 30% PCM. Observou que a amostras estudadas registaram um bom comportamento, sobretudo com os teores 5% TiO_2 e 30% PCM, e registaram uma melhoria das propriedades mecânicas. Deste modo, a autora refere que esta solução é viável para produção, pois reúne a vantagem de acumular calor e despoluir o ambiente interior.

Concluiu que as composições das argamassas testadas obtiveram níveis ótimos de capacidade fotocatalítica e de auto-limpeza, sem prejuízo das propriedades no estado endurecido. Estas composições foram testadas como camada de acabamento interior, tendo alcançado melhores níveis de qualidade do ar interior. Além disso, tal contribui para que haja uma redução na necessidade de se recorrer a sistemas de ventilação. A autora salienta que este tipo de argamassas é uma mais valia visto que tornam a construção mais sustentável, além de que verificam um impacto económico e ambiental positivo “em todo o ciclo de vida do edifício”.

Lucas e colaboradores [LUCAS et al., 2012] desenvolveram um outro trabalho sobre a criação de “argamassas com novas funcionalidades” tendo subjacente a poupança energética, melhoria da qualidade do ar interior de edifícios novos e antigos. Os autores estudaram a influência da adição de nanoaditivos (materiais de mudança de fase – PCM - e nanopartículas de TiO_2) em argamassas tradicionais de cal aérea aplicadas em revestimentos de paredes de edifícios. Para o presente estudo interessa a investigação realizada em torno das nanopartículas de TiO_2 (com 21nm), enquanto aditivo

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

fotocatalítico adicionado nas argamassas, com as percentagens de 0, 0.5, 1, 2.5 e 5%. Os autores referem que o seu uso na construção permite a diminuição da necessidade da ventilação e renovação do ar interior, melhorando assim a sua qualidade.

Para a execução dos ensaios de degradação fotocatalítica recorreram a um reator criado para o efeito, formado por um cilindro de aço. Neste tipo de ensaio, utilizaram uma mistura do poluente NOx com ar comprimido (Ar K) com 1ppm de concentração. A medição do gás foi feita com um medidor de quimiluminescência. Em termos de iluminação, os autores recorreram a uma lâmpada solar colocada por cima do reator, próximo da janela de vidro, de acordo com a figura 25.



Figura 25: Laboratório [LUCAS et al., 2012]

Desta campanha experimental retiraram-se as seguintes conclusões:

- Comprovaram que 0.5% de TiO₂ contribui para a diminuição da resistência mecânica à flexão e à compressão. Contudo, para maiores percentagens de TiO₂ a resistência à compressão mantém-se inalterada;
- Nos ensaios de degradação do NOx, as argamassas de cal aérea, obtiveram ótimos resultados, mesmo com 0.5% de TiO₂. Provando-se

assim que a descontaminação dos poluentes é de facto eficaz, sobretudo com os teores mais baixos de TiO_2 conforme se observa na figura 26;

- Os autores reforçam a ideia de que a “presença do catalisador à superfície da argamassa” é vital para garantir o sucesso da fotocatalise;
- A degradação dos poluentes conciliada com a capacidade de auto-limpeza, contribui para uma construção mais sustentável e também mais económica;
- As alterações da microestrutura não revelaram qualquer interferência no processo de fotodegradação da fotocatalise;
- Por conseguinte, as variações em termos de porosidade, distribuição e dimensão dos poros não interferiram no desempenho deste tipo de argamassas;
- Por fim, os autores salientam o contributo positivo dos nanoaditivos em argamassas de cal, tanto para construções novas como para obras de reabilitação.

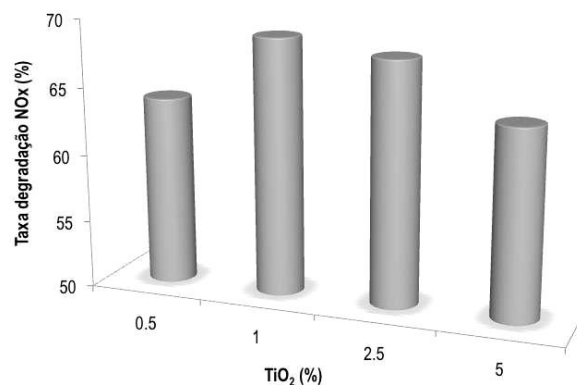


Figura 26: Ensaio de degradação do NOx [adaptado de LUCAS et al., 2012]

Casagrande e colaboradores [CASAGRANDE et al., 2012] estudaram argamassas fotocatalíticas para a redução do poluente NOx. Os autores basearam-se noutras investigações recentes, onde se provou que a aplicação

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

do TiO_2 na fotodegradação do NO_x traz benefícios no combate da poluição atmosférica. Partindo deste princípio, o estudo pretendia provar a viabilidade econômica do uso desse material como aditivo em argamassas, para efeitos de fotocatalise e enquanto “*matéria-prima alternativa*”.

Os materiais utilizados para a produção das argamassas foram a areia natural média zona 3, de acordo com a NBR 7211/ 2009, com traço 1: 2: 6: 1,892 (cimento: cal: areia: água), TiO_2 P25 da Degussa (com as percentagens de 3, 5, 7 e 10%). Para a superfície de aplicação das argamassas, foram utilizados blocos de betão de 20cmx40cm, com resistência à compressão de 6 MPa.

Os autores recorreram ao método da difratometria de raios-X, com o auxílio de uma amostra sob a forma de pó, cujas leituras se realizaram com radiação K- α do cobre.

A composição química foi efetuada com base na fluorescência de raios-X e fez-se ainda a determinação da perda ao fogo pelo processo de calcinação a 1000.°C. Para as análises de NO_x utilizaram um aparelho desenvolvido para a fotocatalise, pelo laboratório Rodovias Verdes da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Depois das amostras serem submetidas a um período de cura de 5 dias, armazenadas em câmara húmida por 28 dias, foram submetidas a ensaio no equipamento de fotocatalise sob condições específicas.

Desta campanha experimental retiraram-se as seguintes conclusões:

- Nos ensaios de degradação do NO_x , executados aos 28, 60 e 120 dias de idade, os autores verificaram que os provetes com 3% de TiO_2 degradaram 100% a concentração do poluente durante o ensaio, pelo que esta percentagem se torna a mais vantajosa para produção deste tipo de argamassas;
- A eficácia do processo fotocatalítico aumenta com o aumento do tempo de cura. Tal justifica-se pelo aumento da área de superfície, provocada

pelo aumento de porosidade (com origem na evaporação da água de amassadura). Quanto maior a área superficial maior a degradação dos poluentes NO_x;

- No entanto, a eficácia da fotocatalise fica comprometida com os valores crescentes de humidade relativa, devido à competição entre moléculas nos vazios gerados pelo TiO₂ na superfície da amostra, algo verificado anteriormente por outros autores [BEELDENS, 2008; HUSKEN et al., 2009; MELO, 2011, citado por CASAGRANDE et al., 2012];
- Apesar do aumento da adição de TiO₂ à matriz cimentícia, não se observou um aumento na degradação do NO_x;
- A fotocatalise com TiO₂ assume-se assim como uma *“técnica promissora para a diminuição da poluição ambiental e purificação do ar”*.

Lucas e colaboradores [LUCAS et al., 2013], num estudo recente sobre a adição de nanopartículas de TiO₂ em argamassas, investigaram o modo como as alterações da microestrutura influenciam a eficiência da atividade fotocatalítica. Uma vez que a maioria dos estudos incide em materiais como cimento e betão, os autores estudaram argamassas de aplicação em edifícios históricos, onde adicionaram TiO₂ nas composições feitas com ligantes de cal aérea, cimento e gesso.

A atividade fotocatalítica foi estudada com um reator criado para avaliar a taxa de degradação com um poluente urbano comum, NO_x. Como fonte de luz, foi utilizada uma lâmpada solar colocada num suporte exterior ao reator a cerca de 1m da amostra. Os testes foram realizados sob uma temperatura de 20.°C e humidade relativa de 40%.

Deste estudo retiraram-se as seguintes conclusões:

- Todas as composições estudadas manifestaram elevada eficiência fotocatalítica, mesmo sob a presença de baixos teores de TiO₂;

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

- As argamassas à base de cal e cal-cimento apresentaram maior taxa de degradação do poluente NOx para baixos teores de TiO₂;
- Os autores confirmaram que a redução da eficiência fotocatalítica pode estar relacionada com uma concentração excessiva do TiO₂ na superfície da argamassa;
- A dopagem do TiO₂, neste caso com ferro, pelo método da co-precipitação, como forma de aumentar a eficiência fotocatalítica do catalisador, verificou-se credível quando comparada com as restantes amostras;
- Também se verificou que é possível criar argamassas fotocatalíticas, capazes de diminuir a concentração de poluentes no ar interior, tornando a construção mais sustentável;
- Provou-se que as argamassas fotocatalíticas podem ser aplicadas tanto em edifícios novos como em edifícios antigos, devido ao facto dos nanoaditivos não prejudicarem as propriedades de estado de endurecimento das argamassas.

Pacheco e colaboradores [PACHECO et al., 2013] estudaram a eficiência do TiO₂ aquando da sua aplicação como película de revestimento em argamassas e betões, onde foi estudada a capacidade de degradação de poluentes atmosféricos. Os autores desenvolveram, em laboratório, placas de betão simples, revestidas com argamassas e com uma película hidrofugante, então impregnada com as percentagens de 3, 6 e 10% de TiO₂. As amostras foram submetidas a ensaios de despoluição de ar, onde se utilizaram os NOx como poluentes mais comuns nas cidades.

Desta investigação retiraram-se as seguintes conclusões:

- Os autores verificaram que a película de hidrofugante não potencializou o processo fotocatalítico, na degradação dos gases poluentes,

comparativamente com o revestimento fotocatalítico das argamassas;

- Observaram-se melhores resultados na degradação de poluentes para espessuras mais finas de argamassas e maior número de demãos da película de revestimento de TiO_2 (no mínimo duas demão);
- Quanto maiores os níveis de humidade, menor a eficiência do processo de degradação;
- Trata-se de um revestimento que é aplicável tanto em argamassas como em betão, sendo viável e eficaz na despoluição do ambiente, contribuindo assim para uma melhoria da qualidade do ar;
- Os autores recomendam ainda a sua aplicação em pavimentos rodoviários, estacionamento, visto que a fonte emissão do poluente fica junto à superfície fotocatalítica, garantindo assim a sua eficácia.

Krishnan e colaboradores [KRISHNAN et al, 2013] estudaram a degradação fotocatalítica de poluentes particulados (partículas poluentes inaláveis, exemplo PM_{10}) e o desempenho da auto-limpeza de revestimentos de silicato e argamassas com TiO_2 na sua composição. As amostras foram realizadas em laboratório onde foram depois comparadas com rodamina B (RhB), substituta das partículas poluentes atmosféricas. Utilizaram tintas de silicato (*Keim concretafixativ*) e argamassas de cimento Portland com e sem a adição de TiO_2 industrial (da Degussa P25, Evonik) na quantidade de 2% e 4%, misturado no cimento através de uma misturadora ultrasónica. Para a avaliação da eficácia fotocatalítica, a longo prazo, os autores realizaram amostras de silicato, revestidas com um teor de 15% de TiO_2 , e amostras de argamassa com 2% de TiO_2 . Estas amostras foram submetidas a cinco ciclos, conforme documentado na figura 27, tendo cada ciclo a duração de 100 horas, seguido depois por uma exposição à radiação UV (18h UV e 6h restantes). Os testes de RhB obedeceram à norma ASTM de 2007 [ASTM, 2007].

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

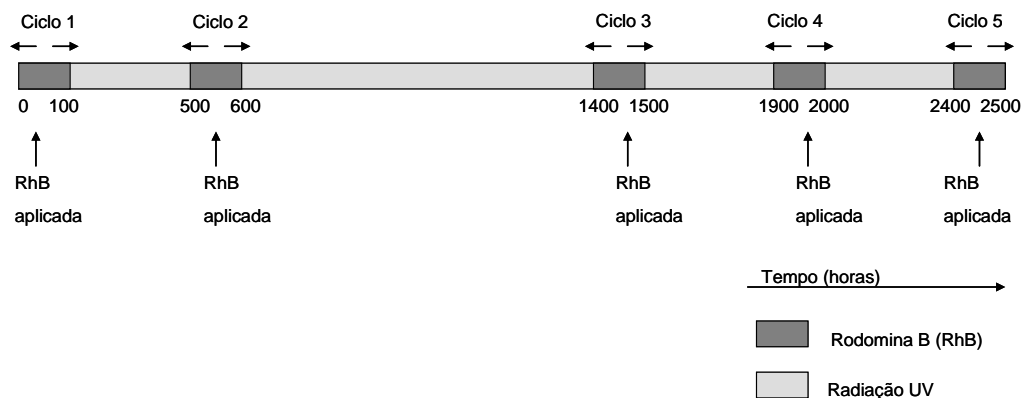


Figura 27: Teste da durabilidade fotocatalítica [adaptado de KRISHNAN et al., 2013]

As amostras foram ensaiadas em laboratório, ao abrigo da norma italiana UNI 11259 [UNI, 2008] com base na qual os autores fizeram duas alterações: utilizaram provetes circulares (ao invés de quadrados) e a fonte de iluminação foi uma simulação da luz solar na ordem do comprimento de onda UV entre 295nm e 400nm. Depois estas amostras foram submetidas a ensaios acelerados até 2.500 horas de irradiação UV simulada, algo equivalente a 2,4 anos, sob condições climáticas de um clima tropical.

Do presente estudo retiraram-se as seguintes conclusões:

- O revestimento de silicato com teor de 15% de TiO_2 revelou ser o mais eficaz na degradação fotocatalítica de RhB, comparativamente com os restantes, além de que demonstrou um desempenho durável;
- As amostras de silicato revestidas com 15% de TiO_2 , nas quais foram aplicadas três camadas de revestimento fotocatalítico, alcançaram um desempenho semelhante às da argamassa com 2% de TiO_2 . Apesar disto, no primeiro caso foi necessária uma quantidade inferior de TiO_2 face ao último;
- Os autores consideraram o revestimento de silicato com 15% de TiO_2 como a melhor opção, em termos de custo e eficácia, no que concerne a aplicações onde a abrasão não seja considerada uma preocupação;

Diamanti e colaboradores [DIAMANTI et al., 2013] estudaram a atividade fotocatalítica e de auto-limpeza de argamassas coloridas comerciais, com TiO_2 e com pigmentos de óxido de ferro (Fe_2O_3).

Neste trabalho os autores estudaram a utilização de adições de diferentes pigmentos de Fe_2O_3 em argamassas com composições otimizadas. Foram também produzidas amostras brancas como referência para comparar as influências dos pigmentos nas propriedades do material.

As amostras foram submetidas a testes de exposição atmosférica, onde analisaram o comportamento das argamassas e respetiva capacidade de auto-limpeza. As amostras foram colocadas num telhado de um edifício em Milão, a 15m de altura, orientadas a sul, desde Outubro até Abril, sujeitas à radiação solar (máximo 7 kW/m^2 dia) e chuva (de 0mm a 90mm/ dia) da época. As amostras foram monitorizadas a cada 14 dias.

A atividade fotocatalítica foi testada de duas formas: por determinação da extensão da degradação de um reagente de modelo de VOC (compostos orgânicos voláteis) e por medição da recuperação da cor da superfície após a poluição da sua superfície com um corante orgânico. A eficiência fotocatalítica foi estudada através da decomposição de compostos orgânicos corantes, em que cada amostra foi colocada num copo com uma solução de RhB por 14h e posteriormente seca a temperatura ambiente por 24h.

Obtiveram-se os seguintes resultados:

- Verificou-se maior despoluição nas superfícies das argamassas com TiO_2 , em relação às restantes, concluindo que a presença de óxido de ferro (Fe_2O_3) e ou pigmentos diminui a eficiência fotocatalítica do TiO_2 ;
- Todas as amostras verificaram capacidade de auto-limpeza, nos testes de exposição atmosférica, à exceção das argamassas com hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$);

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

- Os autores concluíram que é necessário investir em mais investigações de modo a identificar um método apropriado para quantificar a degradação do corante sobre substratos coloridos.

Guo e Poon [GUO & POON, 2013] compararam a eficácia do betão aditivado com 5% de nanopartículas de TiO_2 (P25-Degussa), com uma outra situação onde aplicaram um spray aquoso, à base de nanopartículas de TiO_2 , na superfície de betão em estado fresco.

As amostras desenvolvidas estiveram em diferentes processos de cura (entre 7 e 28 dias). Foram sujeitas a testes de degradação fotocatalítica do poluente monóxido de nitrogénio (NO) e a testes de abrasão dura, para testar a sua resistência às intempéries. Foi ainda utilizado um reator desenvolvido ao abrigo da norma japonesa JIS R1701-1, tendo sido feitas algumas modificações.

Os autores afirmam que o método de pulverização de TiO_2 na superfície do material requer menor quantidade de TiO_2 face à adição das suas nanopartículas na matriz do mesmo. Isto porque, existe o inconveniente destas nanopartículas poderem ser utilizadas na totalidade na reação fotocatalítica, havendo o risco de serem encapsuladas pelos produtos de hidratação do cimento. Desta situação, resulta posteriormente uma diminuição da eficácia fotocatalítica. Por isso, os autores referem que a pulverização em spray pode ajudar a evitar a redução da atividade fotocatalítica ao longo do tempo.

Os autores retiraram as seguintes conclusões deste estudo:

- A partir dos 7 dias de cura todas amostras pulverizadas com o spray à base de nanopartículas de TiO_2 obtiveram os melhores resultados, na remoção do NO, em relação às amostras com TiO_2 aditivado;
- Depois dos 28 dias de cura, as amostras pulverizadas verificaram uma ligeira diminuição da degradação do poluente NO, ao contrário das amostras com TiO_2 aditivado;

- O método em spray verificou-se eficaz devido à elevada degradação fotocatalítica de NO, visto que permitiu um maior contacto entre o poluente e o fotocatalisador. Além disso, a pulverização das nanopartículas de TiO₂ na superfície do material permite uma boa resistência às intempéries.
- Os autores salientam ainda que a técnica em spray revelou-se uma alternativa simples e viável.

Vasconcelos e colaboradores [VASCONCELOS et al., 2014] investigaram argamassas de revestimento de estuque com propriedades multifuncionais (propriedades fotocatalíticas e de melhoria térmica), pulverizadas com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂.

Os autores utilizaram duas argamassas como referência ao traço 1:1:6 e 1:2:9 (cimento: cal: areia, em volume) e fizeram outras duas nos mesmos traços com a adição de nanopartículas de TiO₂.

Avaliaram os revestimentos à base de TiO₂ com recurso a MEV, complementado com o espectrómetro de dispersão de energia de raio X. A atividade fotocatalítica foi estudada através de uma solução de metileno azul (MB). A eficiência da fotodegradação foi testada durante a concentração da solução de MB.

Estudaram-se as propriedades físicas, morfológicas e mecânicas das argamassas. Retiraram-se as seguintes conclusões:

- Os resultados de observação pelo MEV verificaram que se pode efetivamente transformar as superfícies de argamassa, mediante a pulverização de nanopartículas de TiO₂ na sua superfície, em estado fresco;
- A avaliação da atividade fotocatalítica das argamassas modificadas revelou que após 240 minutos podem ser alcançados resultados de fotodegradação na ordem dos 70%;

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

- Em termos das propriedades mecânicas das argamassas (resistência à compressão e à flexão) a técnica da pulverização de nanopartículas de TiO_2 na superfície das argamassas conduz a uma diminuição destas propriedades;
- Relativamente à absorção de água, observou-se que, na argamassa de 1:2:9 com maior razão água/ligante, as nanopartículas de TiO_2 parecem ter influenciado a cinética da absorção da água, aumentando assim os coeficientes de absorção por capilaridade;
- Quanto às melhorias de conforto térmico, não se verificaram valores significativos pelo que são necessários estudos mais conclusivos;
- A pulverização das nanopartículas de TiO_2 na superfície da argamassa pode substituir a adição de nanopartículas na matriz;
- Os autores referem que, por conseguinte, pode ser evitado o uso de vidro como agregado, o qual, segundo Chen & Poon [CHEN & POON, 2009], permite ativar as nanopartículas e aumentar a atividade fotocatalítica de superfícies cimentícias.

Em suma, conclui-se que as argamassas de auto-limpeza podem ser formuladas mediante o uso do TiO_2 como nanoaditivo na matriz da argamassa ou então utilizando-o sob a forma de filme fino (película de revestimento fotocatalítico) aplicado por pulverização na sua superfície. Sendo de salientar que cada uma apresenta particularidades distintas:

- No caso da adição das nanopartículas de TiO_2 na matriz da argamassa há o inconveniente da dispersão das mesmas, diminuindo a eficiência fotocatalítica ao longo do tempo;
- Enquanto que com a pulverização do filme fino de TiO_2 na superfície da argamassa, as reações fotocatalíticas são potenciadas;
- Os estudos recentes comprovam que as soluções dos filmes finos revelam-se mais simples, viáveis e eficazes em termos de auto-limpeza e na degradação de poluentes atmosféricos.

A maioria dos estudos incide em argamassas com ligantes cimentícios, onde os teores de 2% de TiO_2 destacam-se com os melhores resultados em termos de auto-limpeza e de degradação de poluentes. Daqui conclui-se que com baixas quantidades de TiO_2 a eficiência fotocatalítica é potenciada.

Estas argamassas apresentam a vantagem de poderem ser aplicadas em construção nova e em obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos, já que bons desempenhos foram igualmente obtidos em argamassas bastardas e de cal.

5.4. Enquadramento Normativo e patentes

O presente subcapítulo debruça-se sobre o atual panorama das normas, nacionais e internacionais, no contexto das argamassas de auto-limpeza, também designadas por argamassas fotocatalíticas. Além disso, faz-se uma abordagem geral das principais patentes mundiais neste tipo de argamassas.

5.4.1. Normas para fotocatalise do TiO₂

As normas suportam os fabricantes no sentido de produzir e fornecer, produtos com determinadas características, como por exemplo a atividade fotocatalítica, robustez, aparência e o baixo custo. Deste modo, no contexto industrial, as normas contribuem para uma melhor e necessária condição de aceitação dos produtos no mercado, ao passo que para o consumidor representam uma garantia da qualidade e seriedade do produto [INTEC, 2014].

Koji e colaboradores [KOJI et al., 2011] referem que ao longo das duas últimas décadas que a fotocatalise, com TiO₂ como semicondutor, tem sido muito requisitada para várias aplicações. No entanto, para que este mercado possa progredir há ainda um longo caminho a percorrer nomeadamente na continuação do trabalho de normalização dos métodos de ensaio (só iniciado há 10 anos) para promover a criação de materiais mais eficientes, retirar falsificações do mercado bem como proteger os seus utilizadores.

O grupo Rilem [RILEM, 2010] também realça que é urgente tratar-se da normalização das aplicações fotocatalíticas com TiO₂, visto ser um mercado em expansão. Por isso, as normas internacionais devem tomar como exemplo a experiência japonesa e serem desenvolvidas e publicadas o quanto antes.

Os japoneses detêm *know-how* sobre o processo fotocatalítico, pelo que foram pioneiros em desenvolver as normas de referência aplicáveis. Na tabela 3, o grupo japonês TOTO Ltd realizou uma correspondência entre as normas JIS (JIS- “*Japan Industrial Standard*”) e as normas internacionais ISO

(“*International Organization for Standardization*”), [TOTO, 2010].

Tendo por base as normas japonesas (JIS), a PIAJ (*Photocatalysis Industry Association of Japan*), a associação japonesa que certifica produtos fotocatalíticos [TOTO, 2010], definiu os critérios de desempenho dos produtos práticos, os sistemas de certificação e a rotulagem. Graças a isto, o número de vendas de produtos fotocatalíticos tem vindo a aumentar exponencialmente no Japão. A PIAJ também tem vindo a reunir com outras associações semelhantes nos países vizinhos (China, Coreia e Tailândia) para uma futura uniformização dos sistemas de normalização e auxílio no comércio internacional deste tipo de produtos. Neste momento, as normas recorrem a métodos de ensaio para fotocatalise sob luz visível. A questão fulcral reside no uso de nanopartículas na fotocatalise cuja toxicidade tem sido motivo de grande preocupação, visto que ainda não se provou com exatidão a sua toxicidade, em termos ambientais e humanos [KOJI et al., 2011].

O comité técnico da CEN (*European Standards Organisation*) criou o CEN/TC386 [CEN, 2008] para desenvolver normas no âmbito de produtos fotocatalíticos semicondutores. Este comité salienta que a ausência de normas específicas, que prescrevam ensaios de caracterização sobre a fotocatalise, tem sido responsável por limitar a divulgação dos vários produtos e materiais fotocatalíticos. Os autores salientam que os estudos têm revelado a carência de descrever padrões de medição no âmbito do desempenho do processo fotocatalítico. No caso de produtos inovadores apresentados ao mercado, há sempre uma urgência de esclarecer os métodos normativos que podem ser aplicados na atividade fotocatalítica inicial, bem como na avaliação da sua resistência durante o seu ciclo de vida útil [CEN, 2008].

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

Tabela 3: Correspondência entre normas JIS e ISO [adaptado de TOTO, 2010]

Propriedades	Indicador	Norma JIS	Descrição da Norma	Critério de certificação da PIAJ	Norma ISO correspondente
Purificação de ar (óxido nítrico)	NOx	JIS R 1701-1	Cerâmica fina (cerâmicas avançadas, cerâmicas técnicas avançadas) método de ensaio para o desempenho da purificação do ar de materiais fotocatalíticos - Parte 1: remoção de óxido nítrico.	Remoção do óxido nítrico 0.50µmol ou superior.	ISO 22197
Auto-limpeza	Medição do ângulo de contacto da água (ângulo de contacto final)	JIS R 1703-1	Cerâmica fina (cerâmicas avançadas, cerâmicas técnicas avançadas) método de ensaio para o desempenho de auto-limpeza materiais fotocatalíticos - Parte 1: medição do ângulo de contacto da água.	Ângulo de contacto final 30.º e inferior.	ISO 27448
	Decomposição de metileno azul molhado (taxa de degradação)	JIS R 1703-2	Cerâmica fina (cerâmicas avançadas, cerâmicas técnicas avançadas) método de ensaio para o desempenho de auto-limpeza de materiais fotocatalíticos - Parte 2: decomposição de metileno azul molhado.	Taxa de degradação 5 e superior.	ISO 10678
Anti-bacteriana	Bactérias (valor da actividade anti-bacteriana do fotocatalisador), (valor da actividade anti-bacteriana do fotocatalisador com radiação UV)	JIS Z 1702	Cerâmica fina (cerâmicas avançadas, cerâmicas técnicas avançadas) método de ensaio para a actividade anti-bacteriana de produtos fotocatalíticos sob foto-irradiação e eficácia.	Valor de actividade anti-bacteriana (R) do fotocatalisador, 2 e superior. Valor de actividade anti-bacteriana do fotocatalisador com radiação UV (ΔR) 0.3 e superior	ISO 27447
	Bactérias (valor da actividade anti-bacteriana) (valor da actividade anti-bacteriana sob o escuro)	JIS Z 2801	Produtos anti-bacterianos - Teste para actividade anti-bacteriana e eficácia.	Valor de actividade anti-bacteriana (R) 2 ou superior	ISO 22196

Peterka e colaboradores [Peterka et al., 2009] referem que a evolução de nanocristais fotocatalíticos tem apontado um enorme potencial comercial, pela sua vasta aplicação no setor da construção e nas aplicações ligadas à Arquitetura (ex: argamassas, vidros de auto-limpeza, entre outros).

Na cidade de Belfast, existe um centro de normalização “*International Photocatalyst Standards Testing Center – IPS*” [IPS, 2015] para fotocatalise, onde se encontram listadas cinco categorias das suas diferentes aplicações.

Na tabela 4, identificam-se as normas internacionais ISO (*International Organization for Standardization*) usadas atualmente para avaliar a fotocatalise:

Tabela 4: Normas ISO para fotocatalise [adaptado de IPS, 2015]

Categoria de Teste	Teste do Poluidor	Norma ISO	Aplicações
Purificação de ar	Óxido nítrico (NO)	ISO 22197-1: 2007	Exterior: remoção de Nox em pintura, betão, telhas; Interior: remoção de odores na pintura interior.
	Acetaldeido	ISO 22197-2: 2011	
	Tolueno	ISO 22197-3: 2011	
Purificação de água	Azul de metileno*	ISO 10678: 2010	Purificação de unidades de água.
	DMSO	ISO 10676: 2010	
Auto-limpeza	Ângulo de contacto	ISO 27448: 2009	Auto-limpeza de vidro, betão, tendas, toldos e telhas
	/ ácido oleico		
	Azul de metileno*		
Foto-esterlização	Bactérias	ISO 27447: 2009	Foto-indução de superfícies estéreis.
Fontes de luz	n/a	ISO 10677: 2011	

Pascholino e colaboradores [PASCHOLINO e tal., 2010] referem que a certificação ISO para nanomateriais envolve a padronização de três aspetos importantes: terminologia e nomenclatura, caracterização, e avaliação de risco sobre saúde, segurança e ambiente. A União Europeia (UE) publicou

recentemente o REACH CA, sobre regulamentação de nanomateriais. Aqui existe um subgrupo de trabalho com a função de regulamentar a manufatura, a importação, a comercialização e o uso dos nanomateriais, evitando assim impactos negativos na sociedade. O sistema REACH engloba as fases de registo, avaliação, autorização e restrições para comercialização de substâncias à escala nano. Além disto, este sistema verifica as diretrizes de estudos realizados pelo SENIHR - *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*.

Para o presente estudo, sobre argamassas de auto-limpeza aplicadas em edifícios com vista a remover a sujidade das superfícies e mantê-las limpas, ao mesmo tempo que despoluem o ambiente e contribuem para a redução dos custos com obras (manutenção, conservação e reabilitação), interessam sobretudo as categorias de purificação de ar, de auto-limpeza e de foto-esterilização de bactérias [IPS, 2015].

Na categoria de purificação de ar identificam-se as seguintes normas ISO [IPS, 2015]:

- ISO 22197-1: 2007, “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide*” [ISO, 2007].
- ISO 22197-2: 2011, “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 2: Removal of acetaldehyde*” [ISO, 2011a].
- ISO 22197-3: 2011, “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 3: Removal of toluene*” [ISO, 2011b].

A norma ISO 22197 especifica o método de ensaio para calcular o

desempenho da purificação do ar nos materiais que possuam um fotocatalisador ou tenham películas fotocatalíticas na sua superfície, habitualmente produzidos com óxidos metálicos semicondutores tais como o TiO_2 ou outros materiais cerâmicos. Este ensaio consiste na exposição contínua de um provete ao modelo de ar poluente, na presença de condições de iluminação com luz ultravioleta (UV-A). A presente norma foi criada com o objetivo de ser aplicada em diversos materiais, como por exemplo materiais de construção. Pode ainda ser aplicada nos materiais em forma de favo de mel, materiais plásticos e em papel, desde que contenham micro-cristais cerâmicos e compósitos. Contudo, não é aplicável em pó ou materiais fotocatalíticos granulares. Trata-se de um ensaio vastamente aplicado em materiais fotocatalíticos fabricados para purificação do ar. No entanto, esta norma não contempla outros atributos do material fotocatalítico tal como, por exemplo, a purificação da água. A parte 1 desta norma incide na remoção do óxido nítrico, a parte 2 está relacionada com a remoção de acetaldeído e, por fim, a parte 3 diz respeito à remoção do tolueno.

Na categoria de auto-limpeza identificam-se as seguintes normas ISO [IPS, 2015]:

- ISO 27448: 2009, *“Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials - Measurement of water contact angle”* [ISO, 2009a].

A norma ISO 27448 incide na cerâmica fina e especifica um método de ensaio para a determinação do desempenho de auto-limpeza de materiais, que possuam um fotocatalisador ou tenham películas fotocatalíticas na sua superfície, habitualmente executadas com base em óxidos metálicos semicondutores, como é o caso do TiO_2 . O método de ensaio desta norma caracteriza-se com base na medição do ângulo de contacto da água sob iluminação com luz UV, sendo este um dos índices que influenciam o desempenho da auto-limpeza de materiais fotocatalíticos. Nesta norma, excluem-se os substratos permeáveis à água; superfícies rugosas que não

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

apresentem gotas de água expostas; elevada hidrofobicidade; pó ou materiais granulares; ou fotocatalisadores de luz sensível.

- ISO 10678: 2010, “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*” [ISO, 2010].

Norma ISO 10678 descreve um método para a determinação da atividade fotocatalítica das superfícies através da degradação da molécula de corante azul de metileno (MB) numa solução aquosa com recurso a radiação ultravioleta artificial (UV). Também caracteriza a capacidade de superfícies fotoativas destruírem moléculas orgânicas dissolvidas na radiação UV. O método de ensaio referido é também aplicável à avaliação da capacidade de auto-limpeza fotocatalítica, característica de superfícies revestidas com os respetivos revestimentos. Contudo, este método de ensaio não se adequa à caracterização da fotoatividade de superfícies de luz visível; degradação de moléculas gasosas e determinação da fotoatividade de anti-micróbios nas superfícies.

Na categoria de foto-esterilização de bactérias existe a seguinte norma ISO [IPS, 2015]:

- ISO 27447:2009 “*Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials*” [ISO, 2009b].

A norma ISO 27447 especifica um método de ensaio para a determinação da atividade anti-bacteriana de materiais, que possuam um fotocatalisador ou apresentem películas fotocatalíticas sobre a sua superfície, com recurso à medição da contagem de bactérias sob a presença de radiação de luz UV. Esta norma foi desenvolvida para ser aplicada em diversos tipos de materiais fotocatalíticos semicondutores utilizados em materiais de construção. Aqui excluem-se os materiais sob a forma de pó, granulados e os materiais fotocatalíticos porosos. Este método de ensaio é geralmente aplicável a materiais fotocatalíticos produzidos com propriedades anti-bacterianas. Desta

norma excluem-se os restantes tipos de desempenho destes materiais, como é o caso da despoluição da água, auto-limpeza, entre outros.

Para além do Japão, outros países como a Inglaterra, a Itália e a Alemanha desenvolveram um conjunto de normas específicas para serem aplicadas nos materiais fotocatalíticos [CEN, 2008].

- Normas inglesas (BS):

BS ISO 22197-1: 2007 *“Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) - Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Removal of nitric oxide”*.

- Normas italianas (UNI):

UNI 11238-1: 2007 *“Determination of the catalytic degradation of organic micropollutants in air – Part 1: Photocatalytic cementitious materials for use in construction”*.

UNI 11238-2: 2007 *“Determination of the catalytic degradation of organic micropollutants in air – Part 2: Photocatalytic ceramic materials for use in construction”*.

UNI 11247: 2010 *“Determination of the catalytic degradation of nitrogen oxides in air by photocatalytic inorganic materials”*.

UNI 11259: 2008 *“Determination of the photocatalytic activity of hydraulic binders - Rodamina test method”*.

- Normas alemãs (DIN):

DIN 52980: 2008-10 *“Photocatalytic activity of surfaces – Determination of the photocatalytic activity by degradation of methylene”*.

Por enquanto, em Portugal as normas de referência utilizadas na produção de argamassas fotocatalíticas são as das argamassas correntes. Apesar disso, o IPQ (Instituto Português da Qualidade) disponibiliza as normas estrangeiras existentes, de aplicação na fotocatalise com TiO₂.

5.4.2. Patentes

De acordo com as estatísticas da Statnano, desde 2010 até hoje, que os EUA lideram o *ranking* em mais de 54% das patentes sobre Nanotecnologia e pedidos de patentes no USPTO (*United States Patent and Trademark Office's*). Os lugares seguintes são liderados pelo Japão, Coreia do Sul e Alemanha. Os restantes são ocupados pela Tailândia, França, China, Holanda, Reino Unido e Suíça [STATNANO, 2014].

Oliveira [OLIVEIRA, 2012] afirma na sua investigação que, devido aos bons resultados de trabalhos anteriormente realizados, desde a década de oitenta, que o número de patentes da purificação do ar mostra-se superior face às de purificação da água e de auto-limpeza.

Uma vez que o Japão é pioneiro no conhecimento da fotocatalise, tal tem originado cada vez mais aplicações neste campo. Deste modo, o grupo japonês TOTO Ltd tem vindo a aumentar o número de pedidos de patentes, que ronda mais de 1300 pedidos de patentes nacionais e estrangeiras face a produtos aplicados, tecnologia de fabricação e materiais de revestimento. Até à altura, foram concedidos cerca de 350 pedidos de patentes em todo o mundo [TOTO, 2011].

O mesmo grupo japonês também assinou acordos de licença com 100 fabricantes, numa vasta gama de setores, sobretudo no Japão, América do Norte e Europa. No Japão, entraram com mais de 800 pedidos de patentes e foram aprovados cerca de 130 patentes. Na figura 28, observam-se as patentes do grupo TOTO Ltd relacionadas com as várias aplicações da super-hidrofilicidade [TOTO, 2011]:

		Hidrofilicidade (aplicações)		
		Anti-embaciamento	Auto-limpeza	Outros
Fotocatalisador + α	Camada de mistura	N.º 2924902 Patente 5.º grau (divisão da patente original)	N.º 275674 - Patente original Fotocatalisador (TiO ₂) + Sílica ou silicone 20 graus ou inferior	
	Estrutura laminada		N.º 2865065 - Patente 2.º camada Material/ camada do fotocatalisador (TiO ₂) / camada de sílica hidrofílica com espessura de 100nm ou inferior	
Fotocatalisador			N.º 2943768 – Patente 10.º grau (divisão da patente original) Camada de TiO ₂ formada por cristais de anatase e rutilo.	

Figura 28: Patentes de hidrofilicidade do grupo TOTO [adaptado de TOTO, 2011]

Além das patentes japonesas, citam-se duas patentes americanas dentro do âmbito de estudo: a US 7556683 B2: “*Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use*” [US, 2009] e a US 8568834 B2 “*Super-hydrophilic coating compositions and their preparation*” [US, 2013].

A patente americana US 7556683 B2: “*Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use*” [US, 2009] incide na mistura granular fotocatalítica de aplicação para argamassas e betões e respetivos usos. Consiste numa mistura granular fotocatalítica para argamassas e betão, contém um fotocatalisador sob a forma de, pelo menos, duas classes granulares distintas com diferentes BET – área de superfície específica do material determinada pela Teoria de *Brunauer, Emmett, Teller*. Apresenta uma atividade fotocatalítica superior à de um fotocatalisador com apenas uma faixa de BET. Permite, em conjunto com um ligante hidráulico convencional, obter materiais de construção e reparação, com melhor capacidade para auto-limpeza, redução de odores e despoluição atmosférica [US, 2009].

A patente americana US 8568834 B2 “*Super-hydrophilic coating compositions and their preparation*” [US, 2013] incide nas composições dos

revestimentos com capacidade super-hidrofílica e suas preparações. Aqui é facultado um método de preparação sobre a superfície de um substrato, onde se aplica uma camada super-hidrofílica possuindo pelo menos um óxido metálico. O método consiste na calcinação, a altas temperaturas, de um precursor de uma película reticulada onde o filme de óxido metálico é uniformemente distribuído e imobilizado. A camada super-hidrofílica pode ser aplicada como um revestimento em vários substratos (metal, vidro e cerâmica) visto que oferece uma ótima resistência à sujidade, arranhões e efeito anti-embaciamento [US, 2013].

Assim, as patentes sendo uma concessão pública, cedida pelo Estado, criadas para proteger a propriedade intelectual de um determinado produto, apresentam contudo o inconveniente de terem de especificar a essência que caracteriza a novidade da sua criação. Tal é encarado como um fator de risco para algumas empresas do ramo da Nanotecnologia, que optam pelo segredo comercial para salvaguardar o seu *know-how*, bem como evitar a falsificação do seu produto criado. Cita-se o exemplo da empresa chinesa TIPE™ [TIPE, 2003] que se aborda no subcapítulo seguinte.

5.5. Nano – produtos comerciais com nano TiO₂

Neste subcapítulo abordar-se-ão alguns nano-produtos com dióxido de titânio (TiO₂), enquadrados no presente tema em estudo, produzidos a nível industrial e comercializados por algumas das principais empresas do ramo.

Os nano-produtos têm gerado um impacto positivo no mercado dos novos materiais para a Construção Civil. Conquistaram terreno graças às suas propriedades únicas e estrutura modificada, que por sua vez aumentam a resistência e longevidade das construções. Além disso, contribuem para a redução dos custos com obras de limpeza e manutenção. Destaca-se sobretudo a China e a Alemanha como principais produtores de nano-produtos, devido à sua quota, de 30% e 25% respetivamente, na produção global de todos os produtos de construção de base nanotecnológica [STATNANO, 2015].

O TiO_2 é considerado um dos nanomateriais mais utilizado, em 58% dos produtos de base nanotecnológica, no setor da construção [STATNANO, 2015].

Posto isto, existem inúmeras empresas espalhadas pelo mundo que têm vindo a investigar e a desenvolver as potencialidades da fotocatalise do TiO_2 , criando assim produtos inovadores. A tabela 5 sintetiza algumas empresas que produzem e comercializam produtos à base de TiO_2 , com as funções de auto-limpeza, anti-bacteriana e de purificação de ar.

Tabela 5: Algumas empresas de comercialização de nano produtos com TiO_2

Nanopartículas de TiO_2	Película fina com TiO_2	Argamassa com TiO_2
<ul style="list-style-type: none"> • MKnano • Italcimenti • TiPE • NANUM Nanotechnology 	<ul style="list-style-type: none"> • Photocatalyst Coatings • TOTO • TiPE • Nadico 	<ul style="list-style-type: none"> • Italcimenti

A seguir, descreve-se sucintamente os nano-produtos de algumas das empresas referidas:

- Nanopartículas de TiO_2

O grupo canadiano Mknano comercializa, a larga escala, vários produtos nanotecnológicos de várias aplicações, entre os quais “*TiO₂ Anatase Tungsten Doped*”, com elevadas propriedades fotocatalíticas [MKNANO, 2009].

O grupo italiano Italcimenti Group [ITALCIMENTI GROUP, 2015], o quinto maior produtor de cimento a nível mundial, em 2014, atingiu um volume de receitas superior a 4.1 milhões de euros. Comercializa uma tecnologia “*TX ACTIVE*”, com base na qual construiu o edifício pioneiro da Igreja *Dives in Misericórdia*, em Roma, da autoria do arquiteto Richard Meier. O “*TX ACTIVE*” baseia-se no princípio da fotocatalise e consiste em nanopartículas de TiO_2 que

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

podem ser adicionadas a argamassas, elementos pré-moldados, pavimentos, rebocos e tintas. Quando aplicado, confere às superfícies propriedades de auto-limpeza e de despoluição do ar. É certificado pelas normas italianas UNI 11238-1, UNI 11247, UNI 11259 [ITALCIMENTI GROUP, 2009].

O grupo TiPE™ (*Titan Photo Energy*) [TIPE, 2003], líder na China, apresenta os nano-produtos mais avançados, resultantes da união entre o fotocatalisador TiO_2 e a Nanotecnologia. Os seus produtos são aprovados pela STCSM (*Science and Technology Commission of Shanghai Municipality*). Apresenta a “PC-series Nano TiO_2 ”, nanopartículas de TiO_2 que podem ser aditivadas ao cimento e noutras situações semelhantes, para a realização de por exemplo, pavimentos de elevado tráfego. Melhoram as propriedades físicas e proporcionam propriedades fotocatalíticas ao material. No entanto, segundo informação fornecida pelo apoio técnico desta empresa, esta substância apesar de poder ser utilizada em todo o tipo de substrato de paredes de edifícios, neste caso torna-se mais dispendiosa. São produtos inovadores e, por isso, ainda não foram criadas normas de produto a nível mundial. Além disso, uma vez que a patente chinesa é débil, optaram por proteger o segredo de produção salvaguardando assim *know-how* do produto desenvolvido.

- Películas finas com TiO_2

A empresa australiana Photocatalyst Coatings [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014] desenvolveu revestimentos fotocatalisadores de película fina incolores o “*TiO₂ Photocatalyst coating*” com propriedades de auto-limpeza, purificação do ar e anti-bacteriano. Visa reduzir custos com obras de limpeza e manutenção, redução do risco de doenças e infeções bem como do impacte ambiental. É patenteado pela Kon Corporation [KON, 2001], membro da PIAJ (*Photocatalyst Industry Association of Japan*) [PIAJ, 2010], cujos produtos seguem as prescrições desta entidade certificadora. Os revestimentos fotocatalisadores são acreditados pela norma de Qualidade ISO9001 [ISO, 2008] e pela Environmental ISO14001 [ISO, 2004]. Sendo esta uma tecnologia

nova na Austrália ainda não foram desenvolvidas normas, pelo que se regem pelas normas japonesas JIS. A título de curiosidade, cada 25 m² deste revestimento corresponde à capacidade de purificação do ar de um álamo adulto e 500 m² equivalem a vinte árvores adultas [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014].

O "*TiO₂ Photocatalyst coating*" consiste num revestimento à base de água e de nano titânia (sob a forma cristalina de anatase) sem ligantes. Pode ser aplicada em qualquer substrato (argamassas de cal ou de cimento Portland). Sempre que a superfície tratada com esta película fina (figura 29) seja exposta à radiação solar, o TiO₂ absorve a energia solar, que posteriormente é utilizada para oxidar as substâncias orgânicas tóxicas (desde sujidade a bactérias) à superfície. Depois estas substâncias são decompostas e tornam-se inofensivas. Por fim as substâncias são limpas da superfície por ação da água da chuva ou da condensação (orvalho).

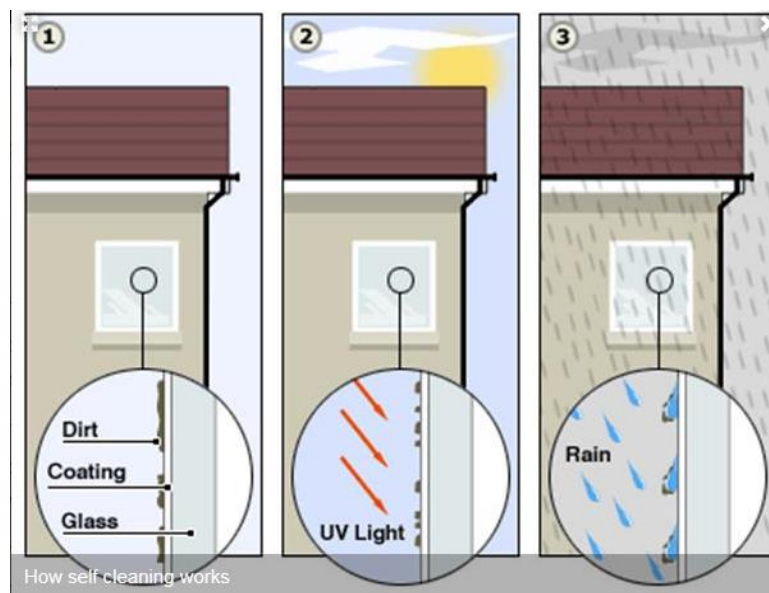


Figura 29: Esquema de funcionamento do revestimento fotocatalítico [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014]

Qualquer superfície revestida por este tipo de revestimento, aquando da luz solar transforma-se numa superfície super-hidrofílica. Isto é, funciona como um íman que atrai água (vapor de água e água da chuva) para a sua

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

superfície, formando uma película de água, que assume o papel de agente de auto-limpeza. As superfícies limpam-se assim de modo natural. Seguem-se exemplos da eficácia deste tipo de revestimentos:

- Na figura 30 observa-se o edifício de escritório de administração e engenharia, *Kasagewa Dam*, no Japão, onde se distingue claramente que este foi revestido com um revestimento fotocatalítico enquanto que o muro não teve qualquer intervenção. No muro verifica-se a alteração de cor com o bolor negro, enquanto que o edifício preserva um bom estado de conservação. Aplicaram o revestimento fotocatalisador “PTA-FJ” (aplicado no interior e exterior em superfícies porosas como o betão) e “TPX-85” (aplicado no exterior em superfícies pintadas, revestimentos, tijolos, argamassas, entre outros) no edifício que lhe conferiu propriedades de auto-limpeza, pelo que se manteve limpo ao longo de sete anos, sem necessitar de limpeza ou manutenção. No caso das janelas também foi aplicado um revestimento fotocatalisador próprio “TPX-HPC” [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014].



Figura 30: Edifício Kasagewa Dam, Northern Kyushu, Japão [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014]

- A figura 31 documenta a intervenção num edifício hospitalar no Japão, onde são visíveis os benefícios deste tipo de revestimentos sob os materiais existentes. Na figura da esquerda, o edifício em Julho de 2009

revestido com revestimento fotocatalisador, ao nível da fachada de betão e janelas. Na figura da direita, o mesmo edifício, em Abril de 2014, onde é salientado o efeito de auto-limpeza. Os produtos aplicados foram novamente o “PTA-FJ”, “TPX-85” e “TPX-HP Clear” (para janelas).



Figura 31: Edifício *Medical Corporation Yanagilku-kai Willow Hospital*, Japão
[PHOTOCATALYST COATINGS, 2014]

O grupo japonês TOTO Ltd, líder mundial devido ao seu avanço tecnológico de elevado padrão em cerâmica sanitária, em 2007, lançou no mercado um produto patenteado o “*Hydrotect*” baseado na tecnologia fotocatalítica. Qualquer edifício ou material de construção revestido por uma camada deste revestimento fotocatalítico (incolor quando seco), não nocivo, adquire propriedades de auto-limpeza, super-hidrofílicas, purificação do ar, e também anti-bacterianas [TOTO, 2011]. A título de curiosidade, uma casa com 150m² revestida com este produto consegue purificar a mesma quantidade de ar que uma área de floresta do tamanho de quatro campos de ténis. Além disso, decompõe a mesma quantidade de NO_x emitido por 12 carros com percurso de 30 Km por dia [TOTO, 2011b]. É certificado pela norma JIS R 1701-1, norma JIS R1702 correspondente à norma ISO27447, e pela norma JIS Z2801 correspondente à norma ISO22196 [TOTO, 2011].

A empresa chinesa TIPE [TIPE, 2003], já referida, possui o revestimento fotocatalisador “*E-Series*” que pode ser aplicado em inúmeros substratos sendo altamente compatível com substratos orgânicos. Também resulta bem em

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

pedras calcárias, cimento, mármore, granito e em vidro, apesar de aqui ser mais difícil de executar o trabalho.

É um revestimento de relativa fácil aplicação, basta pulverizar com sistema de pulverização sob a superfície a tratar, que deve ser previamente limpa e isenta de sujidade, aplicado segundo três camadas.

Com base na informação fornecida pelo apoio técnico desta empresa, a grande diferença entre este revestimento e os aditivos (*PC-series nano TiO₂*), reside essencialmente na quantidade de nanomaterial dispendida. Ou seja, no revestimento basta uma pequena quantidade de nanomaterial (partículas com cerca de 6-8nm) para resultar na superfície a tratar. Contudo, no caso dos aditivos é sempre necessária uma maior quantidade (partículas maiores com 10-20nm), que acaba por ser desperdiçada no interior da estrutura do material, devido ao bloqueio da luz.

Quando a superfície com este revestimento fotocatalisador é exposta à luz solar, adquire propriedades super-hidrofílicas, ou seja, a água espalha-se categoricamente na superfície. A natureza hidrofílica do TiO₂ conjugada com a gravidade irá permitir que a sujidade seja “varrida” após a ação da água (da chuva). Tal como os anteriores, irá, também, permitir a auto-limpeza, proteção das superfícies face aos danos da radiação UV, a redução de custos com obras de limpeza/ manutenção e consumo de água, diminuição do consumo energético e purificação atmosférica. Proporciona, ainda, a decomposição de tinta dos *graffitis* e de óleo. O exemplo de um muro, na figura 32, demonstra a eficácia deste produto. Observa-se ao fim de três meses a grande diferença entre a zona tratada (lado esquerdo), que com o tempo se torna mais limpa, ao contrário da zona (lado direito) onde não se aplicou qualquer produto, e se tornam mais envelhecida.

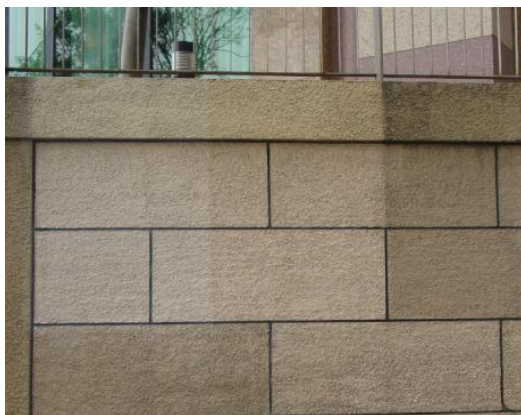


Figura 32: Muro na China [TiPE, 2003]

A empresa alemã Nadico [NADICO, 2002], tal como as anteriores, desenvolveu um revestimento fotocatalítico o “*Titan protect*” aplicável a fachadas de edifícios com propriedades de auto-limpeza, anti-bacteriana e de degradação dos poluentes atmosféricos.

Com base no aconselhamento do gabinete da equipa técnica desta empresa, os produtos específicos para aplicação em obras de conservação e reabilitação de edifícios são o “TA 2207” um revestimento fotocatalítico para ser aplicado sob superfícies minerais, antecedido por um primário “TA 2221” indicado para superfícies com grande capacidade de absorção que permite proteger a superfície contra a oxidação do fotocatalisador TiO_2 . Este produto é aplicado com pistola em spray HVLP (High Volume Low Pressure) e pode ser utilizado em todos os substratos (cal aérea, cal hidráulica, cimento, cimento:cal:areia) desde que as superfícies se encontrem devidamente limpas e isentas de sujidade. Além disso, o processo de endurecimento da argamassa deve-se encontrar concluído. Encontra-se certificado pelas normas ISO 22197, ISO 10678 e ISO 27447. Nas figuras 33 e 34, observam-se exemplos práticos que comprovam a eficácia da aplicação deste revestimento fotocatalítico. Ao contrário dos revestimentos de uso corrente, estes revestimentos são inovadores devido à tecnologia limpa da fotocatalise. A radiação UV e a ação da água, fundamentais na fotocatalise, tornam as superfícies autónomas na eliminação da própria sujidade e na degradação de poluentes atmosféricos da

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

envolvente. Pode-se assim dizer que as superfícies das fachadas dos edifícios, com o tempo adquirem uma ação rejuvenescedora e uma melhoria dos níveis de qualidade do ar [NADICO, 2002]



Figura 33: Edifício residencial e de escritórios em Viena, Áustria. A aplicação foi feita no piso térreo em 2010 [NADICO, 2002]



Figura 34: Edifício residencial em Leverkusen, Alemanha. A aplicação foi feita em 2012. [NADICO, 2002]

- Argamassas com TiO_2

No i-Lab, centro de investigação projetado por Richard Meier, da Italciment Group, têm sido desenvolvidos novos materiais - novas argamassas para construção, para serem aplicadas em edifícios novos e antigos, de modo a obterem um desempenho inovador, baseados em nano e biotecnologias aplicadas no campo dos materiais de construção [ITALCIMENTI GROUP, 2015].

5.6. Custos de aplicação de nano dióxido de titânio (nano TiO_2)

A Nanotecnologia é uma das áreas da ciência que mais movimentava investimentos com pesquisa e que se encontra atualmente em desenvolvimento. Países como os EUA, Alemanha e Japão são considerados os seus principais investidores, sendo de salientar que em 2007 o governo norte-americano investiu cerca de 1,5 biliões de dólares [PASCHOALINO et al., 2010].

Paramés e Brito [PARAMÉS & BRITO, 2010] referem que, nos EUA, o valor industrial do TiO_2 , na data de 13 de Janeiro de 2006, oscilava entre \$1,12 e \$1,24 dólares por libra.

Gurol [GUROL, 2006] refere que o TiO_2 apresenta um grande potencial, como material de construção e estima-se que o número de encomendas venha a aumentar. Uma vez que o titânio é um mineral encontrado em muitos locais, sobretudo em muitos países africanos e na Austrália, a sua mineração pode gerar corpos de ácidos e veneno junto à água. Posto isto, o custo da proteção ambiental, com a aplicação de abordagens e tecnologias comprovadas, deve ser incluído no custo total de TiO_2 .

Atualmente, o custo do TiO_2 adicionado ao cimento custa dez vezes mais face ao custo de uma argamassa de cimento normal. A viabilidade do produto vai depender caso se verifique ou não um bom desempenho ao longo do tempo. Caso o seu desempenho seja efetivamente positivo é provável que

5. ARGAMASSAS DE AUTO-LIMPEZA

passa a ser utilizado de modo mais generalizado e que os custos diminuam [PICADA PROJECT, 2005; SCHILLING, 2013].

Lucas [LUCAS, 2011] refere a determinação dos custos de aplicação de uma argamassa fotocatalítica com 1% de TiO_2 , numa divisão com 12 m^2 e pé direito com 2.4m. Exemplifica que para uma camada de acabamento de 3 mm o custo será de 19€/ Kg, onde o acréscimo inicial para a divisão padrão situa-se em 1.14 €/ m^2 . Posto isto, para uma habitação unifamiliar com 100 m^2 de paredes o investimento será na ordem dos 114€.

De acordo com informação cedida pela equipa de apoio técnico da empresa alemã Nadico [NADICO, 2002] o custo do material ronda os 5 €/ m^2 . O custo final da aplicação do revestimento fotocatalítico fica encarecido devido à necessidade de mão-de-obra especializada estimada entre 6-9 €/ m^2 , consoante a capacidade de absorção do material. Fizeram uma comparação entre a aplicação de uma adição de pó de nano TiO_2 em argamassas secas, que requer uma adição entre 5-10%, enquanto que o revestimento fotocatalítico é mais económico e apenas necessita de 1 a 1,5 % de nano TiO_2 , para obter propriedades fotocatalíticas, revelando-se inclusive mais eficaz. A duração deste revestimento fotocatalítico é de aproximadamente dez anos, depois disso requer uma nova aplicação algo que se assemelha com os trabalhos de pintura.

A informação prestada pelo apoio técnico da empresa chinesa TiPE [TiPE, 2003] permitiu estimar os custos envolvidos na aplicação dos seus revestimentos fotocatalíticos. O custo do material, com base no preço da empresa para distribuidor e aplicador ronda \$1-\$2 dólares americanos (equivalente a 1-2€) por m^2 , que depois de despachado, da margem de lucro e manuseio, aproximar-se-á dos \$3-\$4 dólares americanos (equivalente a 3-4€) por litro. Por exemplo um litro, aplicado com *spray*, pode cobrir entre 25 a 40 m^2 numa superfície porosa brilhante, mas no caso de ser uma superfície porosa mate, será necessário uma maior quantidade de revestimento. Em relação ao custo do trabalho de mão-de-obra, aproxima-se do custo praticado num

trabalho de pintura em edifícios. Apesar disso, estima-se que o tempo seja mais reduzido pela execução do trabalho ser mais rápida. Neste caso, a mão-de-obra apenas necessita de uma simples formação que pode ser enviada no formato de vídeo através de *email* ou então no próprio local. O técnico da TiPE frisa que, comparativamente com as obras contínuas de limpeza e pintura, este revestimento torna-se mais económico. Ou seja, ao contrário dos revestimentos de pintura correntes, estes novos revestimentos devido à tecnologia fotocatalítica inerente, tornam as superfícies autónomas para efetuar a limpeza e remoção da sujidade/ bactérias/ filtragem do ar da envolvente. Quanto à duração deste revestimento fotocatalítico, consoante os níveis de poluição envolventes, pode durar entre três a dez anos. Depois disso, também necessita de uma nova aplicação.

A empresa australiana Photocatalyst Coatings [PHOTOCATALYST COATINGS, 2014] também disponibilizou apoio técnico onde refere que a aplicação do seu revestimento fotocatalítico, constituído por primário e filme fotocatalisador para assegurar a auto-limpeza da superfície, por exemplo em betão, oscila entre \$11 dólares australianos (equivalente a cerca de 9€) por m². Quando aplicado numa grande extensão de fachada, um técnico da construção civil consegue executar o trabalho entre 130 a 1800 m² em 8h por dia, ao nível do solo.

Oliveira [OLIVEIRA, 2012] afirma que os nano-produtos são dispendiosos, devido à sua ainda difícil produção à escala industrial com boa qualidade, isto é, semelhante à da produção laboratorial, mas que o constante investimento e desenvolvimentos poderão tornar estes produtos inovadores mais acessíveis.

Assim, os produtos fotocatalíticos são materiais que recorrem a tecnologias verdes e limpas, eficazes e sustentáveis em comparação com as soluções correntes. Apesar do investimento inicial ainda elevado que englobam, acabam por se tornar económicos visto que reduzem os elevados custos com obras de limpeza e manutenção e têm uma vida útil de até dez

anos. Há porém uma necessidade inerente de criar soluções que reduzam os seus custos, permitindo uma maior permeabilidade no mercado da construção.

5.7. Síntese

As argamassas de auto-limpeza consistem num revestimento que contém na sua matriz/ ou na sua superfície um nanomaterial (dióxido de titânio - TiO_2). Visam: a degradação de poluentes/ sujidade à superfície e a redução dos investimentos com obras.

De entre as várias campanhas experimentais realizadas nos últimos anos nesta área, destaca-se o projeto PICADA [PICADA PROJECT, 2005]. Um projeto ambicioso financiado pela União Europeia. Construiu-se um protótipo de uma rua, onde pela primeira vez se comparam argamassas de cimento normais com argamassas de cimento revestidas com filmes finos à base de TiO_2 . Tendo-se concluído que devido às propriedades fotocatalíticas do TiO_2 observaram-se bons resultados na auto-limpeza das superfícies, bem como, na degradação dos poluentes testados, na ordem dos 40 a 80%. Estudos recentes [LUCAS et al., 2013] demonstram que apresentam a vantagem de ser aplicáveis tanto em edifícios novos como em edifícios antigos, inclusive no seu interior.

Quanto ao enquadramento normativo, observou-se que os japoneses foram pioneiros ao criar normas japonesas JIS nesta área, as quais incentivaram mais tarde o desenvolvimento de normas internacionais ISO. No entanto, verificou-se que ainda há ausência de unanimidade na sua aplicação. Neste seguimento, as patentes nesta área registaram um maior número de pedidos sobretudo no Japão.

Começaram a surgir no mercado, nano-produtos à base de nano TiO_2 disponíveis sob a forma de nanopartículas e de filmes finos (os mais eficazes e simples de aplicar em obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos).

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

No decorrer deste trabalho procurou-se cumprir os objetivos previamente estabelecidos. Traçou-se um percurso de investigação composto por temas que, encadeados entre si, reuniram os conhecimentos chave para a compreensão do tema em estudo: argamassas de auto-limpeza.

Deste modo, estudou-se a composição geral e o funcionamento das argamassas, um material fundamental e comum em construções novas e antigas. Aqui particularizou-se, com uma abordagem mais específica, os diferentes tipos de argamassa utilizados no mercado da construção, incluindo os mais apropriados para as operações de conservação e reabilitação de edifícios antigos. Observou-se que as argamassas de cal aérea são consideradas as mais compatíveis com suportes antigos, devido à sua permeabilidade ao vapor de água e deformabilidade. Por outro lado, as argamassas de cal hidráulica assemelham-se a estas e às de cimento, pelo que podem ser empregues tanto na construção nova como antiga. No entanto, as argamassas de cimento, caracterizadas pela sua elevada rigidez e baixa permeabilidade ao vapor de água são, por isso, desaconselhadas a intervenções que envolvam suportes antigos. Já as argamassas bastardas, resultantes da união das vantagens da cal e do cimento, possuem a particularidade de ser aplicadas em edifícios novos e antigos visto que apresentam boa deformabilidade/ permeabilidade ao vapor de água e baixa fendilhação.

De um modo geral, qualquer tipo de intervenção, sobretudo em obras de conservação e reabilitação de edifícios antigos, requerem sempre um esforço financeiro por parte dos autarcas e dos promotores, tornando-se, por isso, muitas vezes inexistentes. Algo que conduz a uma degradação cada vez mais elevada do parque edificado, tendo consequências mais gravosas para os edifícios antigos de valor histórico (a identidade de uma nação).

Como forma de criar soluções para obter uma construção mais sustentável, a Nanotecnologia, mediante a manipulação da matéria à escala atómica, tem vindo a desenvolver novos materiais (nanomateriais) com

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

propriedades e características únicas que se diferenciam dos materiais de construção correntes. Os nanomateriais caracterizam-se por dimensões extremamente reduzidas de elevada área superficial onde as reações químicas são potenciadas à superfície, aumentando assim o seu desempenho. Além disso, são materiais mais leves, duradouros, eficientes e mais resistentes, onde as suas propriedades gerais superam as dos restantes materiais de construção. Apesar dos nanomateriais ainda serem desconhecidos, têm assinalado timidamente uma nova era construtiva com a revolução de determinados materiais: betão, argamassas, revestimentos, isolamentos, painéis solares.

Neste enquadramento, salienta-se o uso do dióxido de titânio (TiO_2), um dos nanomateriais mais utilizados em argamassas de auto-limpeza. Quando sintetizado por métodos químicos, *bottom up*, cristaliza-se segundo três estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brooquite. Ao contrário das restantes estruturas cristalinas, a anatase é a única com propriedades fotocatalíticas que confere às superfícies propriedades de auto-limpeza e de degradação de poluentes orgânicos.

O TiO_2 apresenta uma vasta aplicação na construção nomeadamente em argamassas, betões, revestimentos de pisos rodoviários, blocos de pavimentação, entre outras. Qualquer superfície, com a adição de TiO_2 na sua matriz ou com a aplicação de um filme fino na sua superfície, pode ser transformada numa superfície fotocatalítica. Assim, considera-se que o TiO_2 é um material de construção alternativo e inovador que prima pelos benefícios das suas propriedades fotocatalíticas.

Por outro lado, o TiO_2 é um dos fotocatalisadores mais empregues no processo de fotodegradação de poluentes orgânicos – fotocatalise heterogénea. Pode-se dizer que a fotocatalise heterogénea assemelha-se em parte ao processo da fotossíntese das plantas na medida em que adsorve as substâncias nocivas transformando-as em substâncias puras: CO_2 e H_2O . Portanto, consiste num processo químico que necessita da intervenção da

radiação UV, para ativar o fotocatalisador TiO_2 , responsável por degradar os poluentes/ sujidade à superfície, e da ação da água para formar uma película que remove de modo autónomo todo o tipo de sujidade e bactérias. Assim, a fotocatalise heterogénea é considerada o mecanismo chave para a eficiência das argamassas de auto-limpeza, também designadas por argamassas fotocatalíticas.

As argamassas fotocatalíticas surgem como uma forma alternativa de combater a crescente poluição atmosférica, que se reflete na sujidade das fachadas dos edifícios; travar a proliferação de *graffitis*; reduzir os investimentos com limpeza, operação de manutenção vital a muitas construções. Neste último aspecto, este tipo de argamassas atua no sentido em que confere a capacidade de auto-limpeza às superfícies das fachadas dos edifícios, tornando-se autónomas a eliminar a sua sujidade, dispensando assim a necessidade de obras de limpeza.

Com base no conjunto de campanhas experimentais realizadas sobre argamassas fotocatalíticas, verificou-se que podem ser formuladas segundo dois métodos diferentes: a partir da adição de nanopartículas de TiO_2 na matriz da argamassa ou então através da aplicação de um filme fino (revestimento fotocatalítico) à base de TiO_2 na superfície da mesma. A grande diferença entre estes dois métodos reside na quantidade de nanomaterial utilizada, que por sua vez envolve um desempenho fotocatalítico e custos distintos. A adição de TiO_2 à matriz acarreta uma maior quantidade de nanomaterial, havendo o problema de ocorrer a sua dispersão no interior da argamassa, impedindo desta forma a ativação do fotocatalisador, algo que acaba por diminuir a eficácia fotocatalítica ao longo do tempo. Ao passo que com a aplicação do filme fino à base de TiO_2 na superfície da argamassa, o problema é solucionado dado que basta uma pequena quantidade de nanomaterial, para ativar mais facilmente o fotocatalisador à superfície, prolongando assim o efeito fotocatalítico.

A generalidade dos estudos investigou o uso do TiO_2 como nanoaditivo, onde se concluiu que baixas quantidades (teores de TiO_2 entre 1 a 2%)

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

apresentam bons resultados no processo fotocatalítico; alterações ao nível da micro-estrutura da argamassa não surtem efeitos negativos no desempenho fotocatalítico pelo que podem ser aplicadas tanto em edifícios novos como em edifícios antigos; contudo verifica-se o problema da diminuição das propriedades de resistência mecânica. Estudos mais recentes compararam ambos os métodos de aplicação de TiO_2 e comprovaram que o método de aplicação de filme fino de TiO_2 na superfície da argamassa, pela técnica de spray, revela-se mais eficaz, simples e económico comparativamente com o anterior. Além disso, é uma técnica excelente para intervencionar edifícios antigos dado que é compatível com os materiais pré-existentes.

Verifica-se também que o aumento da porosidade interfere beneficemente no desempenho do processo fotocatalítico, pois contribui para aumentar a área de superfície o que por sua vez, gera mais reatividade química, traduzindo-se num aumento da degradação de poluentes.

A grande maioria dos estudos incide sobretudo nas argamassas com ligantes cimentícios, onde se destaca os resultados com teor de 2% de TiO_2 em argamassas ao traço 1:3. Salienta-se ainda o facto da taxa de hidratação de cimento se ver aumentada aquando da adição de TiO_2 . No caso dos estudos com ligantes de cal e de gesso, apesar de em pouca quantidade, registaram igualmente resultados satisfatórios. Considera-se então que as argamassas fotocatalíticas são uma mais valia visto que:

- Conferem longevidade ao acabamento da superfície;
- Reduzem os custos relacionados com obras de manutenção, conservação e reabilitação, bem como a substituição de materiais;
- Apresentam versatilidade dado que são aplicáveis em edifícios novos e antigos, devido à sua compatibilidade com os materiais pré-existentes. Podem ainda ser aplicadas ao nível interior de edifícios, inclusive em garagens, desde que se assegure o comprimento mínimo de onda;
- No interior dos edifícios proporcionam a despoluição do ar, diminui-se

desta forma o consumo energético dos edifícios, aumentando assim o conforto interior;

- Quando aplicadas no exterior permitem a despoluição do ambiente, pois aumentam a qualidade do ar, e combatem os *graffitis*.

A experiência japonesa, adquirida ao longo dos anos sobre fotocatalise, provou que a certificação dos produtos fotocatalíticos fez disparar o volume de vendas. Posto isto, o grupo Rilem reforçou a ideia de que é fundamental que as normas internacionais sigam o exemplo das normas japonesas. Investigou-se a existência de normas ISO na área da fotocatalise, onde se identificaram as categorias de auto-limpeza, purificação de ar e foto-esterilização. Apesar disto, somente em alguns estudos é que se denotou o uso destas normas, deduzindo-se assim a ausência de unanimidade do seu uso entre os vários países. Considera-se, por isso, vital desenvolver mais trabalho no sentido de unificar os sistemas de normalização, entre os vários países, inclusive em Portugal, de forma a impulsionar estes novos materiais no mercado da construção e aumentar a sua credibilidade, confiança e utilização.

Ainda neste contexto, verificou-se que os principais países que lideram o *ranking* nos pedidos e registos de patentes na área da Nanotecnologia são sobretudo os EUA, Japão, Coreia do Sul e Alemanha. Em relação às patentes sobre fotocatalise, observou-se que, uma vez mais, os japoneses se distinguem pelo aumento do número de patentes pedidas e concedidas, a nível nacional e internacional.

Verificou-se que o TiO_2 é sobretudo comercializado sob a forma de nanopartículas e de filmes finos (revestimentos fotocatalíticos), compatíveis com vários substratos. Os resultados dos casos de estudo apresentados provaram eficácia e eficiência destes nano-produtos em termos de auto-limpeza e despoluição atmosférica. Embora ainda impliquem investimentos iniciais relevantes, é notório o seu contributo na redução de custos com obras de limpeza, manutenção e conservação de edifícios. Existe por isso um grande trabalho a ser feito no sentido de arranjar soluções para transportar os nano-

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

produtos para a escala industrial, com qualidade e segurança, tornando assim os seus custos mais permeáveis no mercado dos materiais de construção.

De um modo global, pode-se dizer que as argamassas de auto-limpeza, quando aplicadas como revestimento de paredes apresentam a vantagem de ser uma inovação tecnológica com elevado potencial na degradação fotocatalítica de poluentes e também na auto-limpeza de superfícies. Ainda assim, apresentam a desvantagem da diminuição das propriedades de resistência mecânica das argamassas; um custo inicial ainda elevado e por último a toxicidade, onde ainda há muita divergência de opiniões.

Por fim, faz-se a ressalva de que é importante ocorrer uma mudança de mentalidade em prol de uma maior valorização do património edificado, o legado das gerações vindouras, tendo este a potencialidade de também gerar valor na economia de um país. Assim, o património edificado deve ser intervencionado, de modo mais consciencioso, com técnicas e materiais inovadores, sustentáveis, amigos do ambiente e compatíveis com os materiais de origem.

Tendo em conta a importância em aprofundar o tema das argamassas de auto-limpeza, assinalaram-se alguns domínios no âmbito dos quais se considera indispensável para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Desenvolver mais campanhas experimentais sobre argamassas de auto-limpeza (com a aplicação de filmes finos à base de TiO_2 na superfície da argamassa) onde sejam testados ligantes de cal e gesso;
- Monitorizar a eficácia fotocatalítica de argamassas de auto-limpeza (com o método dos filmes finos na superfície da argamassa) aplicadas num edifício real, localizado numa zona urbana com elevados níveis de poluição;
- Desenvolver/ analisar estudos sobre a relação entre custo/ durabilidade da aplicação de argamassas de auto-limpeza (utilizando TiO_2 na matriz

da argamassa ou sob a forma de filme fino na superfície da mesma);

- Aplicar, nas futuras campanhas experimentais, a normalização ISO vigente sobre fotocatalise;
- Criar normas, regras e regulamentação de segurança para o devido manuseio deste tipo de substâncias à nano-escala, assegurando a segurança dos técnicos, utilizadores finais e do meio ambiente;
- Desenvolver estudos de toxicidade dos nanomateriais, tais como o TiO_2 , para avaliar o seu grau de toxicidade e se existem ou não riscos para o ambiente e seres humanos;
- Desenvolver estudos que determinem soluções que tornem os nanomateriais com custos mais permeáveis no mercado dos materiais da construção civil. Pode passar pela reciclagem de materiais e pela descoberta de soluções que permitam a sua produção à escala industrial (salvaguardando a segurança e a proteção da saúde humana e ambiental).

6. CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. (2008) – “Estudo das possibilidades da aplicação de fotocatalise em processo de produção têxtil- aplicação de TiO₂ nanoestruturado dopado com metais de transição”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Universidade da Beira Interior - UBI.

ADDAMO, M., et al. (2006) – “Preparation and photoactivity of nanoestrutured anatase, rutile and brookite TiO₂ thin films”. Chemical Communications. ISSN 1359-7345. Issue 47, p. 4943-4945.

AGOSTINHO, C. (2008) – “Estudo da evolução do desempenho no tempo de argamassas de cal aérea”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa IST/ UTL.

AGRIOS et al. (2005) – “State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂”. Journal of Applied Electrochemistry. Vol.35, Issue 7, p. 655-663.

AGUIAR, J. (2007) – “Materiais de Construção I”. Universidade do Minho, Guimarães.

ALAGARASI, A. (2011) – <https://nccr.iitm.ac.in/2011.pdf>, 06-06-2015.

ALEMANY, L. et al. (2000) – “Morphological and Structural Characterization of a Titanium Dioxide System”. Materials Characterization. Vol. 44, Issue3, p.271-275.

ALVES, A. (2005) – “Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil.

APA (2008) –

http://www.apambiente.pt/_zdata/DAR/Evolucao_qualidade_ar_Portugal_2001_2005.pdf, 27-06-2015.

APFAC - <http://www.apfac.pt/layout.asp?area=3000>, 17-05-2015.

ARCHDAILY (2013) - <http://www.archdaily.com.br/br/01-113592/fachada-em-ceramica-especial-neutraliza-a-poluicao-do-ar-na-cidade-do-mexico>, 27-04- 2015.

ASHURST, J. (1997) - “The Technology and Use of Hydraulic Lime”. Building conservation directory, <http://www.buildingconservation.com/articles/hydraulic/hydraulic.htm>, 26-08-2015.

ASSALIN, M. et al. (2000) – “Processos oxidativos avançados (POAs): aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de águas de abastecimento”. Trabalho apresentado ao 27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, Brasil.

ASTM (2007) - ASTM-International, editor. ASTM G 154 – 06. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.

ASTRONOO (2013) – <http://www.astronoo.com/pt/artigos/nanoparticulas.html>, 02-06-2015.

AZEVEDO, N. (2011) – “Materiais de Construção com Capacidade Fotocatalítica – Argamassas de Auto Limpeza”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Universidade do Minho.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AZEVEDO, N., AGUIAR, J., TORGAL, F. (2011) – “Argamassas fotocatalíticas: Influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza”. Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho.

AZEVEDO, N., AGUIAR, J., TORGAL, F. (2012) – “Argamassas fotocatalíticas: Influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza”. In 4.º Congresso Português de Argamassas e ETICS. FCT.

AZONANO (2007) – <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1872>, 05-02-2015.

AZONANO (2013a) – <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3357>, 05-05-2015.

AZONANO (2013b) – <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1735>, 28-05-2015.

BAGLIONI, P., GIORGI, R. (2006) – “Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage.” *Soft Matter*. Vol.2, n.º4, p.293-303.

BAKARDJIEVA, S. et al. (2006) – “Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity”. *Journal of materials chemistry*. Vol. 16, n.º18, p.1709-1716.

BAYER, R., LUTZ, H. (2003) – “Dry mortars – Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”. Germany, Wiley – VCH.

BALTAR, C. et al. (2008) – “Minerais de Titânio.” Centro de Tecnologia Mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, Brasil.

BEELDENS, A. (2008) – “Air Purification by Pavement Blocks: Final Results of The Research at The BRRC”. Transport Research Arena Europe, Ljubljana. Belgium.

BENEDIX, R. et al., (2000) – “Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials”. Leipzig Annual Civil Engineering Report LACER n.5. Universitat Leipzig, Germany.

BERTHOLDO, R. (2001) – “Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos”. Dissertação de obtenção do grau de Mestre em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil.

BOERY, M. et al. (2010) – “Nanoestrutura de dióxido de titânio: controle do tamanho de cristalitos e teor das fases polimórficas”. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão. Universidade estadual de Campinas-Unicamp, Campus de Campinas. São Paulo, Brasil.

BOTELHO, P. (2003) – “Argamassas tradicionais em suportes de alvenaria antiga: comportamento em termos de aderência e durabilidade”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa IST/UTL.

BHUSHAN, B. (2007) – “Springer handbook of Nanotechnology”. Ohio State University, Columbus. Ohio, USA.

- BRAUN, J., BAINDIS, A., MARGANSKI, R. (1998)** – “TiO₂ pigment technology: a review”. *Progress in Organic Coating*, 20, p.105-138.
- BROECKHUIZEN, F., BROECKHUIZEN, J. (2009)** – “Nano- products in the European Construction Industry”. *European Federation of Building and Woodworkers*, Amsterdam.
- BRAGG, W. (1937)** – “Atomic structure of minerals”. Cornell Univ. Press.
- BRANCO, J. (1981)** – “Manual do Pedreiro”. Lisboa, LNEC.
- BRITO, A.; PONTES, D. (2007)** – “A industria na era dos nanomateriais”. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN. Brasil.
- CARNEIRO, J. (2012)** – “Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural com metacaulino”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa, FCT-UNL.
- CARP, O. et al., (2004)** – “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, p. 33–177.
- CARVALHO, A., PESCAROLO, A., SIMONI, A. (2013)** – “Uso de argamassa cimentícia com adição de dióxido de titânio para remoção de SO₂ do ar”. Trabalho para a obtenção de Graduação em Engenharia Civil, Curitiba. Universidade Federal do Paraná. Brasil.
- CAVACO, L. (2005)** – “Técnicas de aplicação de argamassas de revestimento em edifícios antigos. Influência no desempenho”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Construção. Lisboa, IST/UTL.
- CANDAL, R. et al. (2001)** – “Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis”. In: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Buenos Aires: Red CYTED VIII-G. Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica e Universidad Nacional de General San Martín, Cap. 7, p. 143-163.
- CARNEIRO, J. et al. (2013)** – “Utilização de nanopartículas de TiO₂ para o desenvolvimento de pavimentos rodoviários com capacidade fotocatalítica”. Universidade do Minho.
- CASAGRANDE, C. (2012)** – “Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil.
- CASAGRANDE, C. et al. (2012)** – “Estudo de argamassas fotocatalíticas para a redução de NO_x”. In *54.º Congresso Brasileiro do Concreto*. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. ISSN 2175-8182. Brasil.
- CASSAR, L. et al. (2003)** – “White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties”. In *11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban.
- CAVACO, L. (2005)** – “Técnicas de aplicação de argamassas de revestimento em edifícios antigos. Influência no desempenho”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa, IST/UTL.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

CEN (2008) – “Draft Business plan CEN/TC 386 Photocatalysis”. European standards organisation.

CHEN, J., POON, C. (2009) - “Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates”. Journal of Environmental Management Vol.90, p.3436-3442.

CHEN, F. et al. (2010) – “Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview”. Building and Environment. ISSN 0360-1323. Vol.45, n.º8, p.1747-1754.

CORREIA, G. (2014) – “Desenvolvimento de filmes de TiO₂ para a aplicação em células solares de Grätzel”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia da Energia e do Ambiente. Lisboa, Universidade de Lisboa.

COSTA, A., APPLETON, J. (2002) – “Materiais betão”. Lisboa, IST/ UTL.

COSTA, L. (2008) – “O uso de argamassas tradicionais e pré-doseadas para impermeabilização em revestimentos exteriores”. Dissertação de Mestrado para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro – UTAD.

COSTA, E. (2011) – “Síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO₂/C”. Tese para obtenção do grau de Doutor em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Brasil.

COUTINHO, A. (1988) – “Fabrico e propriedades do betão”. Volume I – Propriedades das matérias-primas. Volume II – Fabrico. Lisboa, LNEC.

CIN (2007) –

<http://www.cin.pt/portal/portal/user/anon/page/imprensadetalhe.psml?contentid=A081808180CO&categoryOID=9A818080808980GC&nl=pt>, 30-04-2015.

CRUZ, H. (2009) – “Caracterização de Argamassas de Assentamento de Alvenaria de Tijolo”. Universidade do Minho: Guimarães.

CURREY, M. (2008) – <http://www.metropolismag.com/February-2008/Self-Cleaning-Tiles/>, 07-08-2015.

D’ALESIO, H. (2013) – “Síntese de óxido de titânio nanoestruturado.” Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico. Florianópolis, Brasil.

DAILY MAIL (2015) – <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-3175929/Waging-war-peeing-public-Wall-coating-uses-nanotechnology-repel-urine-spray-desperate-offenders.html>, 20-08-2015.

DAVIES, J. (2007) – “EPA and nanotechnology: oversight for the 21ST century”. Woodrow Wilson International Center for Scholars. Washington, D. C., USA.

DIAMANTI, M. et al. (2013) – “Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂”. Article in Construction and Building Materials. Politecnico di Milano, Department of Chemistry, Materials and Chemical. Milan, Italy.

DIEBOLD, U. (2003) – “The surface science of titanium dioxide.” Surface science reports, 48, p. 53-229.

EC (2011) - http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm, 18-08-2015.

EC (2013) - http://ec.europa.eu/environment/archives/air/pdf/Impact_assessment_en.pdf, 27-06-2015.

ECKELMAN, M., ZIMMERMAN, J., ANASTAS, P. (2008) – “Toward green nano.” Journal of Industrial Ecology. ISSN 10881980. Vol. 12, n.º3.

EEA (2012) – <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>, 24-06-2015.

EEA (2014) – <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014>, 24-06-2015.

EEA (2015) – <http://www.eea.europa.eu/themes/air/intro>, 24-06-2015.

EFTEKHARI, A. (2010) – “Nanostructured Conductive Polymers”. Department of Chemistry, Ohio Institute of Technology, Cleveland. Ohio, USA.

ELVIN, G. (2007) – “Nanotechnology for Green Building”. Green Technology Forum.

ENGENHARIA CIVIL (2013) – “Investigadores Holandeses Criam Pavimento Rodoviário que Captura Gases Nocivos” <http://www.engenhariacivil.com/pavimento-rodoviario-gases-nocivos>, 30-04-2015.

EPA (2010) – <http://www.epa.gov/sunwise/doc/uvradiation.html>, 21-04-2015.

EVANS, R. (1964) – “An Introduction to Crystal Chemistry”. Cambridge: Techbooks. England.

EXAME INFORMÁTICA (2012) – <http://exameinformatica.sapo.pt/noticias/ciencia/2012-05-28-paineis-solares-solidos-sao-menos-toxicos>, 06-06-2015.

FALCÃO BAUER, L. (1994) – “Materiais de Construção”. LTC. Rio de Janeiro, Brasil.

FARIA-RODRIGUES, M. (2004) – “Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contributo para o estudo da influência dos ligantes”. Tese para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil. Lisboa, FCT-UNL.

FERREIRA, I. (2005) – “Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário”. Tese para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento. São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP. Brasil.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. (1972) – “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”. Nature v.238.

FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K., WATANABE, T. (1999) – “Photocatalysis. Fundamentals and its Applications”. BCK Inc., Japan.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

FUJISHIMA, A.; RAO, T.; TRYK D. (2000) – “Titanium dioxide photocatalysis”. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 1. Tokyo, Japan.

FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. (2007) – “Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup”. International Journal of Hydrogen Energy. Japan. ISSN 0360-3199. Vol. 32, n.º14, p. 2664-2672.

FROES, R. (1987) – “Titanium - products and application”. Journal of Metals, p.12-14.

FOX, M., DULAY, M. (1993) – “Heterogeneous photocatalysis”. Chem. Rev., 93, p. 341-357.

FONTES, A. (2011) – “Influência das condições de cura na carbonatação de argamassas tradicionais com ligante à base de cal aérea – Métodos de análise”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa, IST/ UTL.

GASPAR, P. (2002) – “Metodologia para o cálculo da durabilidade de rebocos exteriores corrente”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em construção. Lisboa, IST/ UTL.

GIORGI, R. et al. (2010) – “Nanoparticles for cultural heritage conservation: calcium and barium hydroxide nanoparticles for wall painting consolidation”. Chemistry – A European Journal. ISSN 1521-3765. Vol. 16, n.º31, p.9374-9382.

GOMES, A., PINTO, A., PINTO, J. (2013) – “Gesso e Cal de Construção”. Sebenta da disciplina de Materiais de Construção I. Lisboa, IST/ UTL.

GOMES, A., PINTO, A., PINTO, J. (2013a) – “Cimento Portland e Adições”. Sebenta de Materiais de Construção. Lisboa, IST/ UTL.

GRILO, J. (2013) – “Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 de fabrico nacional”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. FCT/ UNL.

GROSSI, M., ARCURI, A. (2013) – “Impactos da Nanotecnologia na saúde e meio ambiente”. Seminário de Pesquisa 1, Programa de Pós-Graduação “Trabalho, Saúde e Ambiente”, Fundacentro. São Paulo, Brasil.

GUAN, K. (2005) – “Relationship between photocatalytic activity, hydrophobicity and self-cleaning effect of TiO₂/ SiO₂ films”. Surface and coatings technology. ISSN 0257-8972. Vo. 191, n.º2-3.

GUO, M., POON, C. (2013) – “An Effective Way to Incorporate Nano-TiO₂ in Photocatalytic Cementitious Materials”. Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom. Kowloon, Hong Kong.

GUPTA, S., TRIPATHI, M. (2011) – “A review of TiO₂ nanoparticles”. Chinese Science Bulletin, Vol. 56, Issue 16, p. 1639-1657.

GUROL, M. (2006) – “Photo-catalytic construction materials and reduction in air pollutants”. San Diego State University. San Diego, USA.

HERDEIRO, C. (2008) – “Vinte e quatro volumes da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete”. Disponível em <http://www.cienciahoje.pt/index.php?oid=24895&op=all>,

03-02-2015.

HERRMANN, J. (2005) – “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications”. Topics in Catalysis. ISSN 1022-5528. Vol. 34, n.º1, p. 49-65.

HOFFMAN, M. et al. (1995) – “Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis”. Chem. Rev., 95, 69-96.

HURUM, D., AGRIOS, A., GRAY, K. (2003) – “J. Phys. Chem. B”, Vol.107, p.4545-4549.

HÜSKEN, G., HUNGER, M., BROUWERS, H. (2009) – “Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification”. Building and Environment. Vol.44, Issue 12, p. 2463-2474. The Netherlands.

INTEC (2014) – <http://www.fp7-intec.eu/inks.html>, 01-08-2015.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA (2001) – <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=090160010907>, 02-06-2015.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA (2006) – http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010115060207&id=010115060207#.VW41_GBi_IU, 29-05-2015.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA (2009) – http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=o-que-e-uma-nanopartícula&id=010125090914#.VWYZuGBi_IU, 27-05-2015.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA (2012a) – http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=solucao-permite-imprimir-celulas-solares-liquidas&id=010115120430#.VW4yimBi_IV, 02-06-2015.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA (2012b) – http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=nanopartículas-brasileiras-mineracao-reciclagem-energia-solar&id=010165120206#.VW3e_mBi_IU, 02-05-2015.

INVESTIGACION Y CIENCIA (2014) – <http://www.investigacionyciencia.es/blogs/astronomia/17/posts/medio-siglo-de-las-em-feynman-lectures-on-physics-em-12498>, 10-05-2015.

IPS (2015) – <http://www.iphotocat.com/applications/>, 27-07-2015.

ISO (2004) – <http://www.iso.org/iso/home/standards/management-standards/iso14000.htm>, 04-08-2015.

ISO (2007) – http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=40761, 20-07-2015.

ISO (2008) – “ISO 9001:2008 - Quality management systems. Requirements”.

ISO (2011a) – http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=45742, 20-07-2015.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ISO (2011b) –

http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=46016, 20-07-2015.

ISO (2009a) –

http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=53953, 20-07-2015.

ISO (2009b) –

http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=44156&commid=54756, 20-07-2015.

ISO (2010) –

http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=46019&commid=54756, 20-07-2015.

ITALCIMENTI GROUP (2015) –

<http://www.italcementigroup.com/ENG/Architecture/i.lab/>, 07-08-2015.

ITALCIMENTI GROUP (2009) –

<http://www.italcementigroup.com/NR/rdonlyres/96036B14-4C6D-4E07-9854-1B1CE1AD6593/0/TXactivetechnicalreport2009.pdf>, 07-08-2015.

KOJI, T.; HIRAKAWA, T.; TAIZO, S. (2011) – “Standardization in photocatalysis: a tool for dissemination of new functional materials”. NANOCON 2011. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Tsukuba, Japan.

KON (2001) – http://www.saga-kon.co.jp/english/about_kon.html, 04-08-2015.

KRISHNAN, P. et al. (2013) – “Photocatalytic Degradation of Particulate Pollutants and Self-cleaning Performance of TiO₂-containing Silicate Coating and Mortar”. Department of Civil and Environmental Engineering, National University of Singapore.

KLUSEK, Z. (2007) – “Nanotechnology. Science or fiction?”. Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 2. Department of Solid State Physics, University of Łódź. Pomorska 149/153, Poland.

LAROUSSE & NOVA CULTURAL (1998) – “Grande Enciclopédia Larousse Cultural”. Vol. 23. São Paulo: Plural Editora e Gráfica. Brasil.

LEONCINI, G., SILVA, M. (2011) – <http://www.ebah.pt/content/ABAAAe8zYAl/nanotubos-carbono>, 20-12-2015.

LI, G., WANG, P., ZHAO, X. (2005) – “Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes”. Carbon, Vol. 43.

LI, H., ZHANG, M., OU, J. (2007) – “Flexural Fatigue Performance of Concrete Containing Nano-particles for Pavement”. International Journal of Fatigue, 29: p.1292-1301.

LICCIULLI, A. et al. (2008) – “Materiali Fotocatalitici”. Scienza e Tecnologia Dei Materiali Ceramici. Italy.

LIMA, G. et al. (2000) – “Estudo e Análise de Reatores Fotocatalíticos”. In XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Anais em Cd-Rom. Natal, Brasil.

LINHARES, H. (2014) – <http://www.moinhopiramide.com.br/moagem/institucional/dioxido-de-titanio-pigmento-branco/>, 04-10-2015.

LUCAS, S. (2011) – “Argamassas funcionais para uma construção sustentável”. Tese para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil. Aveiro, Universidade de Aveiro.

LUCAS, S. et al. (2012) – “Papel de nano-aditivos na funcionalização de argamassas”. In 4.º Congresso Português de Argamassas e ETICS, Coimbra.

LUCAS, S., AGUIAR, J., FERREIRA, V. (2013) – “Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars - Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity”. In Cement and Concrete Research.

MACHADO, C., MIRANDA, F. (2014) – “Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão”. Revista Virtual de Química.

MAIA, A. (2001) – “Titânio”. Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, Brasil.

MAGALHÃES, A., VEIGA, M. (2005) – “Estudo comparativo de possíveis soluções de argamassas para revestimentos de paredes de edifícios antigos”. In 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção. Lisboa, 24 e 25 de Novembro de 2005.

MAMBRINI, G. (2008) – “Síntese de nanocristais coloidais de TiO₂ via método solvotermal”. Tese para a obtenção do grau de Doutor em Química. São Paulo, Universidade Federal de São Carlos. Brasil.

MANUTENCAO & SUPRIMENTOS (2012) – <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6049-o-que-e-um-nanofio/>, 20-12-2015.

MARCONDES, C. (2012) – “Adição de Nanotubos de Carbono em Concretos de Cimento Portland – Absorção, Permeabilidade, Penetração de Cloretos e Propriedades Mecânicas”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Curitiba, Universidade federal do Paraná. Brasil.

MARQUES, S. (2005) – “Estudo de Argamassas de Reabilitação de Edifícios Antigos”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Aveiro, Universidade de Aveiro.

MARGALHA, M. (2011) – “Argamassas”. Universidade de Évora, Engenharia Civil.

MARZO, J. (1997) – “Evolucion en la fabricacion de mortero para la construccion”. Revista Hormigon, 40.

MARTINS, A. (2008) – “Estudo da influência da dosagem de cimento no desempenho de argamassas de reboco”. Tese de Mestrado em Engenharia Civil. Lisboa, IST/UTL.

MAURY, M., BLUMENSCHNEIN, R. (2012) – “Produção de cimento: Impactos à saúde e ao meio ambiente”. Universidade de Brasília, Brasil.

MELO, C.; PIMENTA, M. (2004) – “Nanociências e Nanotecnologia”. Parcerias Estratégicas – n.º 18. Brasil.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

MELO, J. (2011) – “Desenvolvimento de Pavimentos Fotocatalíticos para Purificação do Ar em Grandes Metrôpoles”. Dissertação de mestrado em engenharia civil. PPGE, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis, Brasil.

MOURA, K. (2013) – “TiO₂ obtido pelo método solvotermal de micro-ondas aplicado na fotodegradação de um azo-corante”. Dissertação de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Química. Universidade Federal da Paraíba. Brasil.

MOURÃO, H., JÚNIOR, W., RIBEIRO, C. (2012) – "Hydrothermal synthesis of Ti oxide nanostructures and TiO₂:SnO₂ heterostructures applied to the photodegradation of rhodamine B." *Materials Chemistry and Physics* 135(2–3): 524-532.

MEYER, M. (2001) – “Patent citation analysis in a novel field of technology: an exploration of nanoscience and nano-technology”. *Scientometrics*. ISSN 0138-9130. Vol. 51, n.º1, p.163-183.

MIRANDA, L. (2009) – “Estudo comparativo entre argamassa de revestimento à base de cimento com adição da cal hidráulica e da cal hidratada”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro – UTAD.

MKNANO (2009) – [http://mknano.com/Nanoparticles/Single-Element-Oxides/Titanium-Oxide-Nanopowder/TiO₂-Anatase-TungstenDoped-10nm-HighlyPhotocatalytic.asp](http://mknano.com/Nanoparticles/Single-Element-Oxides/Titanium-Oxide-Nanopowder/TiO2-Anatase-TungstenDoped-10nm-HighlyPhotocatalytic.asp), 07-08-2015.

MORAIS, J. (2012) – “Aplicações da nanotecnologia na indústria da construção: análise experimental em produtos cimentícios com nanotubos de carbono”. Tese para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil. UFF- Universidade Federal Fluminense. Niteroi, Rio de Janeiro, Brasil.

NADICO, (2002) – <http://www.nadico.de/en/unternehmen-en/das-unternehmen-en>, 04-08-2015.

NANO@CONSTRUÇÃO (2011) – http://www.centrohabitat.net/sites/default/files/projetos-pdf/cd_nc_pt_1.pdf, 01-05-2015.

NANO GLOSS, (2009) – <http://nanogloss.com/nanoparticles/nanoparticles-and-their-applications/#more-178>, 07-06-2015.

NANO GLOSS, (2010) – <http://nanogloss.com/nanotechnology/an-overview-on-nanotechnology-materials/#axzz3cQ43EyZ3>, 07-06-2015.

NASCIMENTO PAULO, R. (2006) – “Caracterização de Argamassas Industriais”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Gestão Ambiental. Aveiro, Universidade de Aveiro.

NERO, G. (2001) – “Os Rebocos”. *Revista de Arquitectura e Vida*, Outubro e Novembro 2001.

NISENET.ORG (n. d.) – http://nisenet.org/catalog/media/scientific_image_-_nickel_nanowires, 07-06-2015.

NOGUEIRA, R., JARDIM, W. (1998) – “A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”. Campinas SP, Instituto de Química, UNICAMP. *Química Nova*, 21 (1).

Brasil.

NOGUEIRA, P., PAINO, L., ZUCOLOTTO, V. (2013) – “Nanosilver: Propriedades, Aplicações e Impactes na Saúde Pública e Meio Ambiente”. Revista Visa em Debate.

O’HARE, G. (1995) – “The Relative Merits of Adding Cement, Lime Mortars and Renders”. Building Conservation Directory, <http://www.buildingconservation.com/articles.htm>, 26-08-2015.

OLHAR NANO (2012) – <http://www.olharnano.com/artigos/4001/125001/Como-funcionam-os-revestimentos-nanotecnologicos-que-combatem-a-poluicao-atmosfera>, 10-05-2015.

OLHAR NANO (2013) – <http://www.olharnano.com/artigos/1003/263001/Sintese-de-nanopartículas-de-dióxido-de-titânio-e-sua-aplicação-em-fotodecomposição>, 10-04-15.

OLHAR NANO (2014) – <http://www.olharnano.com/artigos/4001/5800069865406464/Nanocompósitos-Poliméricos-O-que-são-e-o-que-tem-a-nos-oferecer>, 02-06-2015.

OLIVEIRA, H. (1959) – “Uma introdução para o emprego racional das argamassas nos edifícios”. Escola Politécnica da Universidade da Bahia. Salvador, Brasil.

OLIVEIRA, H. (2012) – “Contributos da nanotecnologia para a sustentabilidade dos materiais de construção”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Universidade do Minho.

OLIVEIRA, M. (2005) – <http://revistapesquisa.fapesp.br/2005/07/01/liçoes-poderosas/>, 20-12-2015.

PACHECO, J., CARVALHO, M., KISHI, T. (2013) – “Degradação de gases poluentes por meio de revestimentos com dióxido de titânio em argamassas e concretos”. Trabalho de Graduação Interdisciplinar do curso de Engenharia Civil. São Paulo, Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie. Brasil.

PAN, H., GU, B., ZHANG, Z. (2009) – “Chem. Theory Comput”. Vol.5, p.3074-3078.

PARAMÉS, J., BRITO, J. (2010) – “Materiais de construção nanotecnológicos de auto-limpeza”. Departamento de Engenharia Civil e Arquitectura. Lisboa, IST/ UTL.

PASCHIOLINO, M., MARCONE, P., JARDIM, W. (2010) – “Os Nanomateriais e a questão ambiental”. Química Nova, Vol.33, n.º2. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, Brasil.

PAZ, D. (2012) – “Síntese e caracterização do composto de TiO₂ dopado com nitrogénio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar”. Dissertação para obtenção do grau de Mestrado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Santa Maria. Brasil.

PEREIRA, M. et al. (2009) – “Argamassas aditivadas com Dióxido de Titânio Uma solução eficaz no combate aos graffitis”. Revista Materiais de Construção - APCMC, 146, 42-45.

PEREIRA, M., JALALI, S., TORGAL, (2010) – “Capacidade de auto-limpeza de argamassas contendo Dióxido de Titânio (TiO₂)”. In 3.º Congresso Português de Argamassas de Construção. Universidade do Minho, Lisboa.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

PEREIRA, R. (2014) – “Auto-limpeza em betão- a nanotecnologia dos materiais de construção”. Secil, Ordem dos Engenheiros.

PHOTOCATALYST COATINGS (2014) – <http://www.photocatalystcoatings.com/>, 04-08-2015.

PIAJ (2010) – <http://www.piaj.gr.jp/roller/en/>, 04-08-2015.

PICADA PROJECT (2005) – <http://www.globalengineering.info/pdf/picada.pdf>, 29-06-2015.

PINTO, A., GOMES, A., (2006/2007) – “Degradação e Conservação de Materiais I. Argamassas”. 1º Curso de formação avançada em Recuperação e Conservação do Património Construído. Departamento de Engenharia Civil. Lisboa, IST/UTL.

PENAS, F. (2008) – “Argamassas de cal hidráulica para revestimentos de paredes”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Lisboa, IST/UTL.

PETERKA, F. et al. (2009) – “Applications of photocatalytic nanomaterials, standardization and overview of testing methods”. NANOCON 2009, Ceska Republika.

POKROPIVNY, V. et al. (2007) – “Introduction to nanomaterials and nanotechnology”. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine. Tartu, University of Tartu, Institute of Physics.

PHYSICS WORLD (2011) – <http://physicsworld.com/cws/article/news/2011/may/13/unzipped-graphene-reveals-its-secrets>, 07-06-2015.

PHYS.ORG (2008) – <http://phys.org/news/2008-11-photo-catalytic-coating-exteriors.html>, 23-08-2015.

QUINA, F. (2004) – “Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos”. Química Nova, Vol. 27, N.º 6, 1028-1029.

RAJ, K., VISWANATHAN, B. (2009) – “Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile”. Indian Journal of Chemistry, Vol. 48A, p. 1378-1382.

RANGA RAO, R., DUTTA, V. (2007) – “Low-temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles and preparation of TiO₂ thin films by spray deposition”. Solar Energy Materials and Solar Cells 91(12), p. 1075-1080.

RATO, V. (2006) – “Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas”. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Lisboa, FCT-UNL.

RIBEIRO, T. (2004-2005) – “Caracterização da Cal Hidráulica: Estudo de Argamassas”. Estágio da Universidade de Aveiro realizado na Secil Martingança.

RILEM (2010) – “Star 194 TDP - Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials – State of the Art Report”. RILEM TC 194-TDP Report.

ROJAS, I. (2002) – “Artes de la cal”. Instituto Español de Arquitectura, Universidad de Alcala.

RPI EDU (2002) – <https://www.rpi.edu/dept/NewsComm/sub/Pressimgs/>, 07-06-2015.

SALES, R. (2013) – “Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Militar. Lisboa, IST/UTL.

SANCHEZ, F., SOBOLEV, K. (2010) – “Nanotechnology in concrete- a review”. Construction and Building Materials.

SANTOS, J. (2010) – http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb, 04-10-2015.

SANTOS, L. (2013) – “Direcção de Obra: investigação sobre a utilização de novos materiais na construção”. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. Porto, FEUP

SECIL ARGAMASSAS (n. d.) – <http://www.secilargamassas.pt/pt/cal-hidraulica-natural/cal-hidraulica-natural-principais-diferencas>, 16-05-2015.

SCHILLING, D. (2013) – <http://www.industrytap.com/this-building-will-eat-smog-and-look-good-doing-it/4115>, 06-08-2014.

SOBOLEV et al. (2008) – “Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites”. In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives. United States of America: American Concrete Institute. SP-254, p. 93-120.

SOUSA, A. (2009) – “Monomassas, caracterização comparativa dos produtos vigorantes no mercado”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil, especialização em Construções. Porto, FEUP.

SOUSA, S. (2012) – “Análise da segurança de nanocompósitos poliméricos ao fogo”. Dissertação de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Segurança e Higiene Ocupacionais. Faculdade de Engenharia da Faculdade do Porto.

SOUZA, A., TERRONES, M. (2009) – “Properties and Applications of doped carbon nanotubes, in B-B-N Nanotubes and Related Nanostructures”. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Vol. 6, Chapter 8. Springer Verlag.

SURI, R. et al. (1993) – “Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water”. Water Environ. Res., Vol.65, n.5, p.665-673.

SHELLZERO (2012) – <https://shellzero.wordpress.com/2012/05/13/21st-century-nano-life/>, 31-05-2015.

STATNANO (2014) – <http://statnano.com/news/45648>, 25-10-2015.

STATNANO (2015) – <http://statnano.com/news/50098>, 25-10-2015.

TANIGUCHI N. (1974) – “Proc. Int. Conf. Prod. Eng. Part II”. Japan Society of Precision Engineering, Tokyo.

TASLIM, R. et al. (2010) – “Fabrication of nanoparticle TiO₂ photoelectrochemical cell utilizing a solid polymeric electrolyte of PAN-PC-LiClO₄.” Ionics. ISSN 0947-7047, Vol. 16, n.07, p.639-644.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

TATSCH, P. (2006) – “Deposição de Filmes Finos”. Universidade Estadual de Campinas. Centro de componentes Semicondutores (CCS). Campinas, Brasil.

TAVARES, C. (2008) – "PVD-Grown photocatalytic TiO₂ thin films on PVDF substrates for sensors and actuators applications". Thin Solid Films 517(3), p. 1161-1166.

TEIXEIRA, C., JARDIM, W. (2004) – “Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos”. Campinas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Caderno temático, Vol 3. Brasil.

TIFE (2003) – <http://www.tife.com.cn/solution/self-cleaning.htm>, 05-08-2015.

TOMA, H. (2004) – “O mundo nanométrico: a dimensão do novo século”. Oficina de textos, Brasil.

TORGAL, F., JALALI, S. (2010) – “A Sustentabilidade dos Materiais de Construção”. In Nanotecnologia e Sustentabilidade dos Materiais (pp. 345-375). Edição de Autor: Guimarães.

TOTO (2010) – http://www.toto.co.jp/hydrotect/eng/green_valid02.html, 20-07-2015.

TOTO (2011) – <http://www.toto.co.jp/hydrotect/eng/patent01.html>, 21-07-2015.

TOTO (2011a) – http://www.toto.co.jp/hydrotect/eng/green_valid01.html, 07-08-2015.

TOTO (2011b) – <http://gb.toto.com/technology/technology-single-view/Technology/show/HYDROTECT/>, 07-08-2015.

TOTO (2011c) – <http://www.toto.com.hk/tech/hydrotect.html>, 20-08-2015.

UNI (2008) – “UNI11259. Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici Metodo della rodamina”. Italian standards. Italy.

UNICAMP (2008) – “Riscos potenciais ligados às nanotecnologias: financiamentos para pesquisa, Europa está na frente dos Estados Unidos”. Disponível em http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2008/lqes_news_novidades_1143.html, 31-08-2015.

US (2009) – “Photocatalytic granular mixture for mortar and concrete and its use”. <http://www.google.com.ar/patents/US7556683>, 20-07-2015.

US (2013) – “Super-hydrophilic coating compositions and their preparation”. US 8568834 B2.

VALLEE, F. et al. (2004) – “Innovative self-cleaning and de-polluting facade surfaces”. CIB World Building Congress, Toronto, Canada.

VASCONCELOS, G. et al. (2014) – “Experimental analysis on the functional properties of rendering mortars with superficial addition of TiO₂ nanoparticle”. In 9th International Masonry Conference, Guimarães.

VEIGA, M., CARVALHO, F. (1994) – “Argamassas de revestimento na reabilitação do património urbano”. In 2.º ENCORE, Encontro sobre Conservação e reabilitação de Edifícios, Comunicações. Lisboa, LNEC. Vol. I, pp.195-206.

VEIGA, M. (1998) – “Comportamento de argamassas de revestimento de paredes - Contribuição para o estudo da sua resistência à fendilhação”. Tese para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Civil. Lisboa, LNEC.

VEIGA, M. (2003) – “Argamassas para revestimento de paredes de edifícios antigos. Características e campo de aplicação de algumas formulações mais correntes”. Actas do 3º ENCORE, Encontro sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios. Lisboa, LNEC.

VEIGA, M. (2006) – “Os revestimentos antigos e a identidade dos edifícios”. *Arquitectura Ibérica. Reabilitação*. N.º 12.

VEIGA, M. et al. (2010) – “Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings”. *International Journal of Architectural Heritage* 4, 177-195.

VIEIRA, S. (2008) – “Funcionalização de nanomateriais para aplicações em conversão térmica de energia solar”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica. Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.

VIEIRA, R. (2013) – “Argamassas de cal aérea com uma ano. Influência de cura e da composição”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil. FCT/UTL.

YU, Q., BROUWERS, H. (2009) – “Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study”. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 92(3-4), p. 454-461.

WANG, J., CHEN, G., JIANG, H. (1999) – “Theoretical study on a novel phase change process”. *International Journal of Energy Research*. ISSN 1099-114X. Vol.23, Issue 4, p. 287-294.

WAHI, R. et al. (2006) – “Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area.” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 302, Issue 2, p. 530-536.

WIKIENERGIA (2010a) – [http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Banda de val%C3%Aancia e banda de condu%C3%A7%C3%A3o](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Banda_de_val%C3%Aancia_e_banda_de_condu%C3%A7%C3%A3o), 09-06-2015.

WIKIENERGIA (2010b) – [http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Band Gap](http://www.wikienergia.pt/~edp/index.php?title=Band_Gap), 09-06-2015.

WORLD SCIENTIFIC (2009) – <http://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/7093>, 08-06-2015.

ZARBIN, A., OLIVEIRA, M. (2013) – http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422013001000009&script=sci_arttext, 20-12-2015.

ZARPELON, F. (2013) – “Preparação, Caracterização e Aplicação de Filmes Finos de PAH/PAA com Nanopartículas de Prata no Tratamento Microbiológico de Efluentes Industriais para Reuso”. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade de Caxias do Sul. Brasil.

ZHANG, M., TANADI, D., LI, W. (2010) – “Effect of photocatalyst TiO₂ on workability, strength, and self-cleaning efficiency of mortars for applications in tropical environment”. In 35th Conference on OUR WORLD IN CONCRETE & STRUCTURES. National University of Singapore. Singapore.