

Materiais nanoestruturados para aplicação em edifícios históricos

Joana Costa

Departamento de Engenharia Civil, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, jrr.costa@campus.fct.unl.pt

Rosário Veiga

Departamento de Edifícios, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, rveiga@lnec.pt

Paulina Faria

Departamento de Engenharia Civil, Universidade Nova de Lisboa e CERIS, Portugal, paulina.faria@fct.unl.pt

Resumo

A conservação e reabilitação de edifícios são práticas cada vez mais frequentes nos últimos anos, com o objetivo de aumentar o período de vida útil dos edifícios antigos, mantendo pelo menos algumas das características originais da construção. Implicam a necessidade de um estudo profundo para o conhecimento dos materiais originais, para que se possam aplicar materiais compatíveis com os existentes, de forma a não provocar novas anomalias. Por vezes os materiais tradicionais, que à partida garantem maior compatibilidade, permitem reparar e recuperar os edifícios, mas pode também ser útil aplicar novos produtos que permitam proteger e conservar os edifícios evitando a substituição dos materiais originais e reduzindo assim a perda de valor histórico e cultural. Os materiais nanoestruturados têm um potencial elevado para este tipo de utilização, já que, pela reduzida dimensão das partículas e elevada reatividade, podem permitir bons resultados com baixa intrusividade. O presente estudo tem como objectivo apresentar uma síntese da bibliografia recente existente sobre materiais nanoestruturados compatíveis para aplicação sobre argamassas de cal aérea e de pedra calcária em edifícios históricos, para a sua conservação e reparação.

Palavras-chave: Nanomaterial; Conservação; Património construído; Argamassa de cal; Pedra calcária

Introdução

Nos dias de hoje a sensibilização para a preservação do património edificado é significativa. Recorre-se a variadas técnicas de conservação para preservar e manter os monumentos deixados pelas civilizações mais antigas e a técnicas de reabilitação para edifícios mais correntes. Devem ser efetuados estudos profundos para identificar o tipo de anomalias existentes nos revestimentos, antes de se decidir que caminho tomar. Por vezes dá-se preferência a substituir o revestimento existente por outro com características semelhantes às originais e compatíveis com o suporte antigo, mas deve ter-se em conta que, além de ser difícil obter essas características semelhantes (mesmo que utilizando materiais designados com o mesmo nome dos originais), ao remover o revestimento antigo há perda de valor cultural e técnico. A conservação, quando é possível realizá-la, deve ser a primeira opção a ter em conta. A reparação e conservação dos revestimentos antigos é a única forma de garantir que os valores culturais e técnicos são preservados (Ornelas et al., 2016; Schueremans et al., 2011; Veiga, 2012).

Tem existido recentemente um elevado desenvolvimento da nanotecnologia aplicada a várias atividades do quotidiano. A utilização de materiais nanoestruturados é exemplo disso, sendo aplicados em diversas áreas, da medicina a várias indústrias incluindo, recentemente, a indústria da construção civil (GAO, 2012; Mongillo, 2007; Rana et al., 2009; Zhu et al., 2004). O uso de nanomateriais na construção civil pode trazer várias vantagens para a conservação, reparação e reabilitação do património edificado.

O eventual efeito nocivo para os seres vivos da utilização de produtos nanoestruturados nos edifícios ainda é pouco conhecida (Reijnders, 2009), e é sempre um aspeto a investigar antes de se optar pelo seu uso.

No caso dos edifícios com valor cultural é importante salientar que o uso de produtos nanoestruturados tem que respeitar os materiais pré-existentes de modo a garantir que não

ocorrerão mudanças significativas ao nível da compatibilidade, nomeadamente da absorção de água, da permeabilidade ao vapor de água e das características estéticas (cor, textura, brilho) do revestimento antigo.

No presente estudo faz-se uma breve revisão ao estado dos conhecimentos atuais nessa área, analisando fundamentalmente o uso dos materiais nanoestruturados aplicáveis sobre revestimentos de edifícios históricos para autolimpeza de fachadas, aplicação como anti-bombing (grafiti não artístico), consolidação, proteção à água e redução da susceptibilidade à biodeterioração. Devido ao facto da bibliografia existente sobre a utilização de nanomateriais revestimentos ser reduzida, optou-se por analisar não só a sua aplicação em argamassas de cal aérea mas também em pedras com origem calcária (devido à semelhança de composição com as argamassas de cal).

Materiais nanoestruturados

Para manter o valor e preservar os materiais e técnicas preexistentes nos edifícios históricos com grande valor cultural, e de modo a prevenir e combater o aparecimento de anomalias que os possam danificar e destruir, atualmente pode recorrer-se aos nanomateriais. As nanopartículas podem ser utilizadas de várias formas. Na reabilitação, estes materiais utilizam-se incorporados nas argamassas em pequenas percentagens (Lucas et al., 2013; Falchi et al., 2015; Izaguirre et al., 2009). Na conservação geralmente estes produtos utilizam-se em soluções ou dispersões aquosas, alcoólicas ou noutros solventes, para aplicação sobre as argamassas e pedras a tratar.

Os estudos analisados no presente artigo têm como nanomateriais o nano-dióxido de titânio, a nanossílica e o nano-hidróxido de cálcio.

Dióxido de titânio nanoestruturado

O dióxido de titânio (TiO_2) é um produto facilmente disponível, que não contém propriedades perigosas e é quimicamente estável. Devido a estas características é usado há muito tempo em várias áreas, como tintas e outros revestimentos, cerâmica, cosméticos, plásticos, têxteis, medicamentos, corantes alimentares entre outras aplicações (Carp et al., 2004; Fujishima et al., 2000; Guo et al., 2009). TiO_2 é um composto polimórfico que pode ser encontrado nas três principais formas diferentes de minerais: rutilo, brookita e anatase.

Nos últimos anos o desenvolvimento na área da nanotecnologia tem permitido a formulação de compostos nanoestruturados de TiO_2 para aplicação em diversas áreas, tais como protetores solares, envidraçados, painéis solares e construção civil (Tielas et al., 2014; Lucas et al., 2012; Lettieri et al., 2015). As dimensões das nanopartículas de TiO_2 encontram-se geralmente na gama de valores de 10-50 nm.

A capacidade de autolimpeza, despoluição e fácil remoção da sujidade deve-se à actividade fotocatalítica do nano- TiO_2 (Nakata et al., 2012; Radtke et al., 2016). Na construção a capacidade fotocatalítica é ativada pela radiação UV permitindo que as reacções que ocorrem à superfície do revestimento o possam degradar ou absorver os materiais nocivos existentes no meio ambiente, como o CO_2 , e prolongar a durabilidade dos edifícios, mantendo o seu aspecto original e limitando as atividades de limpeza. Entre as estruturas cristalinas de nano- TiO_2 a anatase mostra a maior atividade fotocatalítica devido às suas características específicas (Munafò et al. 2015).

Quando o nano- TiO_2 é exposto à luz ultravioleta apresenta um fenómeno fotoinduzido de características hidrófilas. A capacidade de hidrofiliçidade do nano- TiO_2 depende das características de iluminação UV. Normalmente o nano- TiO_2 é hidrófobo, mas quando exposto à luz UV torna-se anfifílico, ou seja hidrófilo e oleofílico simultaneamente. Por outro lado, quando esta substância se encontra um longo período protegido desta radiação retoma as suas propriedades hidrofóbicas. A sua hidrofiliçidade aumenta com a repetição dos ciclos de UV (Fujishima et al., 2000; Fujishima et al., 2008; Wang et al., 1997; Carp et al., 2004; Munafò et al., 2015). Devido às características referidas anteriormente e

recorrendo à nanotecnologia o TiO_2 nanoestruturado demonstra ser uma mais-valia na construção civil na área da autolimpeza de fachadas, despoluente ou purificador do ar interior e pode ainda, quando adicionado a argamassas, preencher os poros existentes no material, aumentando a sua resistência mecânica (Khadem-Hosseini et al., 2016; Nano@construção, 2011).

Dióxido de silício nanoestruturado

O nano-dióxido de silício (nano- SiO_2) também conhecido como nanossílica, é um composto nanoestruturado com menor investigação nas áreas da reparação e conservação do património edificado em comparação com o nano- TiO_2 . A pesquisa atualmente existente é direccionada para a formulação de argamassas para reabilitação e para edifícios novos. A gama de dimensões onde se pode encontrar este composto situa-se nos 5-20 nm. Apresenta propriedades que melhoram significativamente a resistência mecânica das argamassas (Fernández et al. 2013). Como tal é utilizado na formulação de betões resistentes a meios mais agressivos (Polat et al., 2015; Beltrán et al., 2016). O uso de nano- SiO_2 na construção nova e na reabilitação traz as vantagens referidas anteriormente, mas também possibilita uma diminuição do uso de ligante para alcançar as propriedades que se desejam em argamassas e betões, resultando num potencial redução do seu custo e numa diminuição da energia incorporada nessas argamassas (Nano@construção, 2011).

A nanossílica tem como uma das características principais apresentar uma elevada superfície específica, o que se traduz, na formulação de argamassas, na necessidade de maior quantidade de água para alcançar a trabalhabilidade desejada. Como tal é normalmente utilizado juntamente com um superplastificante para alcançar a trabalhabilidade pretendida sem aumento da quantidade de água, evitando deste modo a influência negativa na fendilhação por retração de secagem (Polat et al., 2015).

Alguns autores utilizaram a nanossílica numa solução aquosa para proteger fachadas de pedra e argamassas de cal pintadas e não-pintadas dos atos de vandalismo por bombing. Nesse estudo foram ensaiadas várias soluções com produtos disponíveis no mercado e produtos formulados com nanossílica e aferiu-se qual dos produtos apresentava melhores características para a proteção anti-bombing (Moura et al., 2016). Borsoi et al. (2013b) utilizou a nanossílica comercial numa solução aquosa, revestindo amostras de argamassa de cal aérea apresentando baixa coesão, de modo a alcançar uma consolidação eficaz, com profundidade de penetração apropriada.

Hidróxido de cálcio nanoestruturado

O hidróxido de cálcio nanoestruturado, também conhecido como nanocal, é um produto que se encontra atualmente em estudo, já existindo alguma bibliografia nesse campo (Borsoi et al., 2015; Matos et al., 2014; Natali et al., 2014; Borsoi et al., 2013b). O nano-hidróxido de cálcio é um fluido branco opaco definido como uma dispersão estável em álcool de uma elevada concentração de nano-partículas de hidróxido de cálcio. As nanopartículas assumem uma forma hexagonal na gama de valores entre 50 e 150 nm (Ambrosi et al., 2001; Dei et al., 2006; Matos, 2013).

A nanocal é um material formulado para consolidação de edifícios. Este produto surgiu da necessidade de melhorar as características de um produto de consolidação usado há séculos - a água de cal. A água de cal apresenta boa compatibilidade com os suportes antigos mas a sua concentração em hidróxido de cálcio é baixa, o que resulta na necessidade de um elevado número de ciclos de aplicação deste produto para alcançar uma boa consolidação (Borsoi et al., 2015). Para além disso a penetração é reduzida.

Óxido de grafeno nanoestruturado

Para além dos nanoproductos mencionados anteriormente, existem outros ainda menos estudados na área dos revestimentos de edifícios e seus tratamentos. É o caso do óxido de grafeno nanoestruturado, que se encontra entre os que têm como base o carbono. Este nanoproducto é apresentado como uma rede hexagonal de carbono sob a forma de uma folha microscópica extremamente fina (Chuah et al., 2014). Apresenta uma elevada superfície específica e um tamanho muito reduzido de partículas, entre 0.1 e 9 nm, o que poderá contribuir teoricamente para a diminuição da absorção de água no estado líquido e para o incremento da dureza superficial do material (Duarte, 2015). Este nanomaterial tem vindo a ser introduzido maioritariamente em argamassas de cimento Portland (Chen et al., 2015; Chuah et al., 2014; Horszczaruk et al., 2015) ou de cal hidráulica natural (Barbosa, 2015) para avaliar potenciais benefícios, e ainda com o objectivo de optimizar os acabamentos de cal aérea para revestimentos de paredes (Duarte, 2015). Que se tenha conhecimento ainda não foi investigada a sua influência em produtos para tratamento de revestimentos.

Tratamento pretendido

Os tratamentos geralmente pretendidos com a aplicação de produtos nanoestruturados são a consolidação, a capacidade de autolimpeza, a capacidade para despoluição e a ação biocida.

Consolidação

Existem no mercado consolidantes orgânicos e inorgânicos. Os consolidantes inorgânicos são aqueles que oferecem uma maior compatibilidade com o suporte onde vão ser aplicados, resultando assim numa consolidação mais eficaz (Zornoza-Indart et al., 2016; Borsoi et al., 2012b). Na área dos materiais nanoestruturados o nano-hidróxido de cálcio é o produto mais utilizado na consolidação de argamassas de cal, existindo também a nanossilica. Estes produtos são utilizados devido à sua elevada compatibilidade e durabilidade. A consolidação utilizando este tipo de materiais é conseguida através da regeneração do ligante degradado ou perdido (Veiga, 2012; Pascoal et al., 2012).

O ensaio da dureza superficial é usado na avaliação da eficácia da consolidação, permitindo verificar se houve melhoria da coesão das partículas do material tratado. No entanto, uma melhoria moderada da dureza superficial é preferível a uma dureza superficial muito elevada, que significa incompatibilidade e pode gerar anomalias devido a grandes variações entre o material tratado, o não-tratado e os restantes materiais pré-existentes (Borsoi et al., 2013b).

A dureza superficial de argamassas é geralmente avaliada recorrendo a um durómetro, o qual tem como objectivo medir a resistência à penetração de um pino pressionado contra o material em estudo. Os valores presentes no

No estudo de Matos et al. (2014) aos 90 dias após os tratamentos, a nanocal com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio e uma baixa concentração de 5% de silicato de etilo com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, fornece um aumento médio de 3,6 graus Shore A. A nanocal com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio exibe um aumento médio de 3,0 graus Shore A. A presença de sais provoca uma diminuição da dureza superficial de 2,4 graus Shore A para a nanocal com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio e uma baixa concentração de 5% de silicato de etilo e de 3 graus Shore para a nanocal com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio. Também pode ser observado que a nanocal com silicato de etilo e pigmento ocre amarelo é o produto consolidante que apresenta maior dureza superficial e maior resistência aos sais.

Quadro 1 mostram a dureza superficial das amostras aos 90 dias. Neste caso foi utilizada um durômetro Shore A, adequada para materiais macios.

No estudo de Matos et al. (2014) aos 90 dias após os tratamentos, a nanocal com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio e uma baixa concentração de 5% de silicato de etilo com o objetivo de aumentar a resistência mecânica, fornece um aumento médio de 3,6 graus Shore A. A nanocal com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio exibe um aumento médio de 3,0 graus Shore A. A presença de sais provoca uma diminuição da dureza superficial de 2,4 graus Shore A para a nanocal com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio e uma baixa concentração de 5% de silicato de etilo e de 3 graus Shore para a nanocal com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio. Também pode ser observado que a nanocal com silicato de etilo e pigmento ocre amarelo é o produto consolidante que apresenta maior dureza superficial e maior resistência aos sais.

Quadro 1: Dureza superficial para avaliação da consolidação

Referência; Objetivo; Suporte	Amostras realizadas	Tipo de produto aplicado	Procedimento de aplicação	Dureza Superficial (Shore A)
Matos et al. (2014); Consolidação; Arg. de CL90	REF*	-	-	79,1
	NS1* ¹	Nanocal+5% ésteres de ácido silícico	Pulverização manual	82,5
	NS1+Y* ²			83,1
	NS1+R* ³			82,6
	N2* ⁴	Nanocal		82,1
	N2+Y* ⁵			82,1
	N2+R* ⁶			82
Borsoi et al. (2013b); Consolidação; Arg. de CL90	REF*	-	-	72<Dur<74
	NLSE* ⁷	Nanocal comercial+5% ésteres de ácido silícico	10 camadas de produto em cada amostra por pulverização (nebulização)	78<Dur<80
	NS* ⁸	Nanosílica comercial		82<Dur<84
Borsoi et al. (2012a); Consolidação; Arg. de CL90	REF*	-	10 camadas de produto em cada amostra por pulverização (nebulização)	60<Dur<70
	Nanocal	Nanocal comercial		70<Dur<80
	Água de cal+5% de silicato de etilo	Água de cal+5% de silicato de etilo		80<Dur<90

* Amostra de referência; *¹ Nanocal 1 com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio com adição de 5% de silicato de etilo; *² Nanocal 1 com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio com adição 5% de silicato de etilo e ocre amarelo; *³ Nanocal 1 com concentração de 5g/L de nano-hidróxido de cálcio com adição 5% de silicato de etilo e ocre vermelho; *⁴ Nanocal 2 com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio; *⁵ Nanocal 2 com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio com adição de ocre amarelo; *⁶ Nanocal 2 com concentração de 25g/L de nano-hidróxido de cálcio com adição de ocre vermelho; *⁷ Nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico; *⁸ Nanossílica (1 parte) diluída em água (8 partes)

Ainda para a consolidação, Borsoi et al. (2013b) comparou a nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico e a nanossílica (1 parte) diluída em água (8 partes). Verificou que a nanossílica fornece valores maiores de dureza superficial em comparação com a nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico.

No estudo de Borsoi et al. (2012a) em que foram ensaiadas amostras com nanocal e água de cal com adição de 5% de silicato de etilo pode-se observar que as amostras com nanocal têm uma melhoria da dureza superficial em cerca de 18% e as amostras com água de cal com adição de 5% de silicato de etilo têm uma melhoria de 30% em relação às amostras de referência. Este facto é devido à formação de sílica coloidal na superfície da amostra tratada.

De uma forma geral a aplicação de produtos de consolidação apresentou melhores resultados que as amostras de referência.

Capacidade de autolimpeza

Dos estudos analisados apenas os autores presentes no Quadro 2 realizaram ensaios para avaliar a capacidade de autolimpeza, com aplicação de nano-TiO₂. Em todos os procedimentos analisados houve a aplicação de corantes artificiais para manchar as amostras antes da exposição à radiação UV. Os ensaios diferem no tipo de corante aplicado - rodamina B (Goffredo et al., 2015; Munafò et al., 2014; Quagliarini et al., 2012), azul-de-metileno (Franzoni et al., 2014) e vermelho-de-metileno (Licciulli et al., 2011) –, na concentração, na quantidade de corante utilizado, na intensidade da radiação UV, na gama de comprimentos de onda e no tempo total de exposição a fontes de luz.

Os autores utilizaram vários tipos de análise para avaliar a descoloração das manchas aplicadas sobre os suportes. Goffredo et al. (2015) utilizou o parâmetro R_E^* (equação 1) que define a intensidade da capacidade de autolimpeza do revestimento.

$$R_E^* = \frac{|\Delta E_t^* - \Delta E_0^*|}{\Delta E_0^*} * 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Ainda no mesmo estudo, para avaliar com maior eficácia o uso prolongado do revestimento de nano-TiO₂ em condições ao ar livre foi simulado artificialmente o envelhecimento prolongado por radiação UV natural ao longo do tempo. No fim do envelhecimento acelerado (um total de 1000 horas) as amostras tratadas e não tratadas foram expostas a uma radiação UV comparável a cerca de 9 meses de exposição solar na Flórida. O ensaio de autolimpeza foi repetido após o envelhecimento para avaliar a possível perda de fotoatividade devido ao envelhecimento artificial. Pode-se observar que as amostras não tratadas não têm uma variação significativa na capacidade de autolimpeza, apresentando valores muito baixos. As amostras tratadas apresentam antes do envelhecimento uma elevada capacidade de autolimpeza; após serem submetidas ao envelhecimento a capacidade de autolimpeza reduz significativamente. Mesmo assim, o revestimento com nanopartículas de TiO₂ apresenta um comportamento melhor em comparação com as amostras não tratadas.

Munafò et al. (2014) e Quagliarini et al. (2012) utilizaram o mesmo corante e o mesmo processo para avaliar a descoloração das manchas (D^*) (equação 2), utilizando apenas uma das coordenadas (a^*) do espaço de cor CIELab em função do tempo, mantendo como referência as condições iniciais das superfícies antes do processo de coloração.

$$D^*(t) = \frac{|a^*(t) - a^*(RhB)|}{|a^*(RhB) - a^*(0)|} * 100\% \quad \text{Equação 2}$$

No estudo de Munafò et al. (2014) as amostras com uma camada de revestimento e com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C1 foram apenas submetidas a desgaste, enquanto as amostras com uma camada de revestimento e com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C2 e C3 foram submetidas a desgaste e envelhecimento; os valores das amostras com uma camada de revestimento e com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C2 e C3 são no fim do processo de envelhecimento (1020 horas). As condições de envelhecimento são descritas no artigo Munafò et al. (2014). No final de 24 h de iluminação com radiação UV, a cor vermelha da rodamina B perdeu, pelo menos, cerca de 70% da sua

intensidade até um máximo de quase 80% no tratamento de múltiplas camadas (ML), com condição de envelhecimento C2. A quantidade de nano-TiO₂ depositado no suporte foi independente do comportamento face à descoloração das manchas.

Também se pode verificar que no estudo de Quagliarini et al. (2012) não existe variação na quantidade de nanopartículas de TiO₂ aplicadas sobre o suporte e que as amostras tratadas demonstram ser bastante eficazes na descoloração das manchas. Os resultados obtidos são muito promissores e demonstram que a maior parte da mancha é degradada pelo tratamento e que uma função importante do revestimento de dióxido de titânio é acelerar consideravelmente o processo de descoloração.

Quadro 2: Fotoatividade dos revestimentos: eficiência de autolimpeza

Referência; Objetivo; Suporte	Amostras realizadas	Tipo de produto aplicado	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, UV irradiância, duração)	Descoloração das manchas
Goffredo et al. (2015); Auto-Limpeza; Pedra Travertino	Não tratada (antes envelhecimento)	-	-	Rodamina B, 4 W/m ² , 24h	0<R _E [*] (%)<5
	Não tratada (após envelhecimento)				0<R _E [*] (%)<5
	Tratada (antes envelhecimento)	Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO ₂	3 camadas de TiO ₂ colocadas por pulverização		70<R _E [*] (%)<80
	Tratada (após envelhecimento)				30<R _E [*] (%)<40
Franzoni et al. (2014); Auto-Limpeza; NHL2	1-TiO2-D*	Solução nano-TiO ₂ na forma anatase	Escovagem	Azul de metileno, 20 W/m ² , 5h	Amostras tratadas com maior descoloração que as não tratadas (de referência)
	2-TiO2-D* ¹				
	1-TiO2-F* ²				
	2-TiO2-F* ³				
Munafò et al. (2014); Auto-Limpeza; Pedra Travertino	NT_C1* ⁴	-	-	Rodamina B, 60 ± 5 W/m ² , 1000h	0<D* (%)<5
	SL_C1* ⁵	Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO ₂ amorfo	1 camada com 0,20 g/m ² de TiO ₂ por pulverização		10<D* (%)<20
	SL_C2* ⁶				10<D* (%)<20
	SL_C3* ⁷		Múltiplas camadas com 0,60 g/m ² de TiO ₂ por 3 ciclos de pulverização		10<D* (%)<20
	ML_C1* ⁸				30<D* (%)<40
	ML_C2* ⁹				10<D* (%)<20
	ML_C3* ¹⁰				20<D* (%)<30

Quadro 2: Fotoatividade dos revestimentos: eficiência de autolimpeza (cont.)

Referência; Objetivo; Suporte	Amostras realizadas	Tipo de produto aplicado	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, UV irradiância, duração)	Descoloração das manchas
Quagliarini et al. (2012); Auto- Limpeza; Pedra Travertino	REF* ¹¹	-	-	Rodamina B, 20W/m ² , 25h	60<D* (%)<70
	C1* ¹²	Suspensão aquosa coloidal com 1% em massa de nano-TiO ₂	1 camada de 25 mL/m ² de TiO ₂ por pulverização	Rodamina B, 20W/m ² , 25h	80<D* (%)<90
Quagliarini et al. (2012); Auto- Limpeza; Pedra Travertino	C2* ¹³	Suspensão aquosa coloidal com 1% em massa de nano-TiO ₂	3 camadas com 70 mL/m ² de TiO ₂ no total por pulverização	Rodamina B, 20W/m ² , 25h	80<D* (%)<90
Licciulli et al. (2011); Auto- Limpeza; Pedra de Lecce	REF* ¹¹	-	-	Vermelho de metileno, 37W/m ² , 6.5h	ΔE=7,90
	HT01* ¹⁴	Suspensão aquosa coloidal com 1% em massa de nano-TiO ₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min)	Pulverização		ΔE=12,92
	HT02* ¹⁵	Suspensão aquosa coloidal com 1% em massa de nano-TiO ₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 10 min)			ΔE=10,57
	TX* ¹⁶	Produto comercial de nano-TiO ₂			ΔE=9,97

*1 camada de revestimento nano-TiO₂ sobre pintura seca; *1 2 camadas de revestimento nano-TiO₂ sobre pintura seca; *2 1 camada de revestimento nano-TiO₂ sobre pintura fresca; *3 2 camadas de revestimento nano-TiO₂ sobre pintura fresca; *4 amostra não tratada; *5 Amostra tratada com 1 camada de revestimento nas condições de envelhecimento C1; *6 Amostra tratada com 1 camada de revestimento nas condições de envelhecimento C2; *7 Amostra tratada com 1 camada de revestimento nas condições de envelhecimento C3; *8 Amostra tratada com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C1; *9 Amostra tratada com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C2; *10 Amostra tratada com múltiplas camadas de revestimento nas condições de envelhecimento C3; *11 Amostra de referência; *12 1 camada de 25

mL/m² de TiO₂; *¹³ 3 camadas com 70 mL/m² de TiO₂ no total; *¹⁴ Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min); *¹⁵ Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 10 min); *¹⁶ Produto comercial de nano-TiO₂

Licciulli et al. (2011) avaliou a capacidade de autolimpeza dos revestimentos através da colorimetria E*, avaliando a sua evolução no tempo (equação 1). A análise dos dados colorimétricos mostra que a eficácia da degradação do vermelho-de-metileno está relacionada com o parâmetro a*. Os revestimentos com suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min) (HT01) são os que apresentam melhor actividade fotocatalítica e uma maior diferença entre os valores antes e após a radiação UV.

Despoluição e ação biocida

A capacidade despoluente dos vários nanoproductos existentes atualmente é pouco estudada, resultando assim uma escassa informação nesse assunto. No Quadro 3 são apresentadas as investigações existentes na despoluição e ação biocida.

Quagliarini et al. (2012) e Licciulli et al. (2011) utilizaram óxido de azoto, NO_x, para simular a poluição do ar da atmosfera no meio urbano, para avaliar a capacidade de absorção de poluentes por parte das nanopartículas de TiO₂. Graziani et al. (2015) utilizou uma cultura biológica de algas para simular incrustações parasitas que ocorrem frequentemente em locais com maior índice de humidade, de forma a avaliar a redução da biodeterioração das superfícies tratadas com nanopartículas de TiO₂. Toda a informação encontra-se resumida no Quadro .

Quagliarini et al. (2012) conclui que um revestimento com três camadas é mais eficiente na absorção de poluentes que um revestimento de apenas uma única camada, mas não na proporção de maior quantidade de nano-TiO₂. As concentrações de óxido de azoto diminuíram em 35% e 25% respetivamente.

No estudo de Licciulli et al. (2011) após 60 minutos de radiação UV a concentração de NO_x é diminuída em cerca de 90% em todas as amostras ensaiadas. Foi ainda possível observar que a remoção de NO_x nas amostras com suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min) e um produto comercial de nano-TiO₂ é mais rápida e mais semelhante à que ocorre nas amostras com suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 10 min). No entanto estas exibem um comportamento mais lento na remoção das partículas de NO_x.

Graziani et al. (2015), com o objetivo de utilizar um revestimento de nanopartículas de TiO₂ para avaliar a biodeterioração, submeteram as amostras a uma incrustação biológica de dois tipos de algas. A incrustação de algas foi colocada em amostras com elevada rugosidade e amostras com superfície lisa e pode-se verificar que a cobertura de algas foi reduzida em mais de 20% nas amostras com superfície lisa tratadas em comparação com as amostras rugosas tratadas. A aplicação do revestimento TiO₂ nanoestruturado permitiu uma redução de algas da superfície em cerca de 40% nas amostras de superfície lisa tratadas em comparação com as amostras de superfície lisa não-tratadas no final do ensaio acelerado de incrustação biológica.

Alguns autores recorreram à realização dos ensaios anteriormente mencionados sob luz UV (Munafò et al., 2014; Quagliarini et al., 2013) de forma a verificar a influência deste tipo de radiação sobre as amostras analisadas. A capacidade hidrófila do TiO₂ nanoestruturado aumenta quanto maior o tempo de exposição à radiação UV (Zhang et al. 2007; Tadanaga et al. 2000).

Características de compatibilidade

Os nanoproductos utilizados para a reparação e conservação do património cultural não devem alterar significativamente determinadas características do suporte, tais como a absorção de água do suporte e a sua permeabilidade ao vapor de água (Borsoi et al., 2013b). Como tal é importante assegurar a compatibilidade do produto a ser aplicado com o suporte. Também as alterações estéticas que podem surgir, após os tratamentos mencionados no capítulo anterior, devem ser minimizadas quando se pretende conservar e reparar o património cultural.

Devido ao facto da ainda escassa informação e utilização dos produtos nanoestruturados no quotidiano, deve existir uma pesquisa profunda para avaliar o comportamento destes materiais quando utilizados sobre suportes antigos.

Quadro 3: Despoluição e ação biocida

Referência; Objetivo; Suporte	Amostras realizadas	Tipo de produto aplicado	Procediment o de aplicação	Poluente ou agente biológico	Despoluente/efici ência biocida
Quagliarini et al.(2012); Auto- Limpeza; Pedra Travertino	C1* ¹	Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO ₂ amorfo	1 camada de 25 mL/m ² de TiO ₂ aplicada por pulverização	NO _x , 0,6ppm, 20W/m ² , 1.5l/min (poluente)	Degradação=25%
	C2* ²		3 camada com 70 mL/m ² de TiO ₂ no total aplicada por pulverização		Degradação=35%
Licciulli et al. (2011); Auto- Limpeza; Pedra de Lecce	HT01* ³	Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO ₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min)	Pulverização	NO _x , 0,6ppm, 30W/m ² , 5l/min (poluente)	Degradação= 90%
	HT02* ⁴	Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO ₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 10 min)			
	TX* ⁵	Produto comercial de nano-TiO ₂			
Graziani et al. (2015); Auto- Limpeza; Tijolo de barro vermelho	RT* ⁶	Solução de nano- TiO ₂ 1% (a/v)	*	<i>Chlorella mirabilis</i> e <i>Chroococcidiop sis fissuraru</i> concentração de 5%(v/v)	Cobertura de algas=96%
	ST* ⁷				Cobertura de algas=73%

*não é mencionado; *¹ 1 camada de 25 mL/m² de TiO₂; *² 3 camadas com 70 mL/m² de TiO₂ no total;

*³ Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 2,5 min); *⁴ Suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO₂ amorfo (125°C, 3,5bar para 10 min); *⁵ Produto comercial de nano-TiO₂; *⁶ amostras com elevada rugosidade; *⁷ amostras com superfície lisa

Comportamento à água

Um dos fatores mais importantes a ser analisado quando se pretende aplicar um tratamento sobre um suporte antigo é o seu comportamento à água. Este deve ter uma compatibilidade perfeita com o suporte a fim de evitar que haja uma diminuição significativa da permeabilidade ao vapor de água e um aumento excessivo da permanência de humidade no interior dos materiais, levando frequentemente ao aparecimento de anomalias que até então não existiam.

A fim de avaliar esta característica de compatibilidade os ensaios realizados focam-se principalmente na absorção de água por capilaridade, ângulo de contacto, absorção de água a baixa pressão recorrendo a tubos de Karsten e permeabilidade ao vapor de água.

Segundo o estudo de Franzoni et al. (2014) as nanopartículas de TiO_2 não penetram no suporte. Utilizando o tratamento com nano- TiO_2 não há formação de qualquer película que possa modificar a permeabilidade ao vapor de água.

Os resultados do ensaio de absorção de água a baixa pressão de Moura et al. (2016) demonstraram que o produto com nanossílica apresentou o melhor comportamento, levando a reduções de 94% a 100% em todos os suportes. A permeabilidade ao vapor de água aumenta ligeiramente nas superfícies tratadas em relação às superfícies não tratadas na pedra moleanos e na argamassa não pintada. A absorção de água da pedra moleanos e da argamassa não pintada com revestimento diminui significativamente em comparação com as amostras não revestidas.

No estudo de Borsoi et al. (2013b) onde é comparado o tratamento de consolidação entre nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico e a nanossílica, os resultados indicam que a permeabilidade da água sofre uma ligeira redução com o tratamento de nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico em comparação com as amostras não tratadas. O tratamento com nanossílica confere maior variação das propriedades de absorção de água e, embora a permeabilidade da água ainda seja muito elevada, apresentou quase o dobro do tempo de ensaio em comparação com os valores observados na nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico. O tratamento com nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico pode resultar numa superfície com propriedades repelentes à água uma vez que o silicato de etilo reage formando uma camada impermeável sobre a superfície. Contudo, os valores de tempo de absorção ainda são baixos (alta permeabilidade), portanto o tratamento de consolidação é moderado, não alterando significativamente a absorção de água e a permeabilidade dos suportes.

De uma forma geral, o número de camadas de revestimento não influencia a quantidade de água absorvida nem a permeabilidade ao vapor de água (Munafò et al., 2014; Quagliarini et al., 2013; Quagliarini et al., 2012). A absorção de água por capilaridade não é influenciada pela presença do revestimento sobre a amostra, mas é predominantemente influenciada pelas características físicas (porosidade, rugosidade) da própria superfície. A hidrofiliabilidade do tratamento de nano- TiO_2 sob luz UV foi evidente - os valores de ângulo de contacto diminuem à medida que aumenta o tempo de radiação UV (Quagliarini et al., 2013). Dos produtos testados em Moura et al. (2016) o tratamento com nanossílica teve o melhor desempenho físico, reduzindo significativamente a absorção de água, não influenciando significativamente o comportamento de secagem e a permeabilidade ao vapor de água. O tratamento com nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico permite uma consolidação adequada que não modifica as propriedades de absorção de água das amostras tratadas (Borsoi et al., 2013b).

Alteração estética das superfícies tratadas

De forma a avaliar as mudanças de cor recorre-se ao sistema CIELab, no qual a mesma mudança de cor no espaço corresponde à mesma mudança de cor perceptível, simulando desta forma a visão humana. O espaço de cor CIELab é definido por três coordenadas

cromáticas diferentes: L^* que corresponde à mudança de luminosidade, com um intervalo entre 0-100 (preto-branco); a^* que assume valores negativos nas direcções verdes e valores positivos nas direcções vermelhas; b^* correspondendo a valores negativos para o azul e valores positivos para o amarelo. A equação 3 dá-nos ΔE^* que corresponde à diferença de cor e é definida como a distância Euclidiana entre os diferentes pontos (Munafò et al., 2015). O parâmetro ΔE^* é utilizado para definir as mudanças estéticas após a aplicação dos diferentes revestimentos.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad \text{Equação 3}$$

De acordo com vários autores (Munafó et al., 2015; Miliani et al., 2007; Goffredo et al., 2015) para valores inferiores a $\Delta E^*=5$ unidades a mudança de cor não é perceptível pelo olho humano; para valores de $5 < \Delta E^* < 10$ unidades as alterações de cor podem ser vistas pelo olho humano, mas são consideradas toleráveis. Para valores superiores a 10 unidades as alterações de cor tornam-se claramente visíveis e são consideradas inaceitáveis.

Nos estudos analisados anteriormente os valores apresentados são negligenciáveis pelo olho humano. A quantidade de nano-TiO₂ aplicado sobre um suporte idêntico afeta as variações cromáticas, mas não de uma forma proporcional. O tratamento com nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico induziu um ligeiro clareamento na superfície tratada, mas é quase imperceptível para o olho humano. A sua distribuição é homogênea, embora exista uma acumulação de nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico em algumas áreas das amostras tratadas. A nanossílica confere uma tonalidade levemente amarelada para as argamassas tratadas (Borsoi et al., 2013b). No tratamento para autolimpeza com nanossílica no estudo de Moura et al. (2016) verificou-se que o tratamento era imperceptível ao olho humano nas argamassas pintadas e não-pintadas, mantendo-se os valores sempre abaixo da unidade. Para a pedra moleanos esse valor ficou acima das 5 unidades, mas ainda assim dentro da gama de valores aceitáveis para o tratamento de edifícios antigos, sendo aceitável o tratamento de autolimpeza com nanossílica empregue no património edificado.

As variações cromáticas com nano-TiO₂ são mais significativas quando a amostra apresenta uma elevada rugosidade em comparação com amostras idênticas mas com uma rugosidade quase nula. Desta forma pode-se concluir que o parâmetro da rugosidade influencia a característica de alteração de cor (Graziani et al., 2015).

A quantidade de camadas aplicadas de nano-TiO₂ sobre o suporte não altera significativamente a sua coloração (Munafò et al., 2014).

Na maioria dos estudos optou-se por pulverização pois é uma técnica rápida e simples de aplicação e ainda devido à sua compatibilidade com as superfícies de aplicação do património edificado (Quagliarini et al., 2012; Munafò et al., 2014).

Discussão e conclusões

No presente estudo fez-se uma avaliação dos diferentes tipos de nanoproductos existentes no mercado e as suas principais áreas de atuação – como consolidantes, promotores de autolimpeza, absorção de poluentes e biocidas. O principal objetivo destes tratamentos é tirar partido das várias vantagens que os produtos nanoestruturados oferecem, diminuindo as acções de manutenção e os seus custos. Estes materiais podem ser muito importantes quando integrados em soluções ou dispersões aquosas ou alcoólicas para acções de conservação e reparação do património cultural edificado.

Foram compilados e analisados vários estudos tendo como suporte argamassas de cal aérea e pedras calcárias. Devido à presença de vários parâmetros a serem considerados nos ensaios realizados (dureza superficial, comportamento face à água, variações estéticas, capacidade de autolimpeza e capacidade despoluente) não é possível estabelecer o melhor

produto a utilizar em geral, pois depende do tipo de suporte em que irá ser aplicado, da anomalia que se pretende prevenir/minimizar/remover, entre outros factores. Muitos dos produtos nanoestruturados funcionam como revestimentos multifuncionais exibindo ao mesmo tempo várias propriedades: autolimpeza, biocida, consolidação, reintegração cromática entre outras funcionalidades. A discussão seguinte tem como objectivo fornecer uma avaliação dos revestimentos analisados em geral, de acordo com os vários parâmetros envolvidos na pesquisa.

O ensaio de dureza superficial foi utilizado para avaliar a consolidação superficial dos revestimentos e superfícies pétreas. De uma forma geral as superfícies tratadas com os produtos de consolidação com base em nano-hidróxido de cálcio apresentaram melhores resultados que as amostras de referência. Com efeito, as durezas superficiais com os tratamentos aumentaram moderadamente em comparação com as amostras de referência, contribuindo para uma maior resistência mecânica do elemento tratado sem criar diferenças excessivas em relação aos restantes materiais e permitindo que o produto consolidante penetre em profundidade no substrato, levando a menos ciclos de aplicação e a uma maior durabilidade.

A nanossílica aplicada para o tratamento de consolidação contribui para um aumento ligeiro da resistência mecânica das amostras tratadas em comparação com a nanocal com adição de 5% de ésteres de ácido silícico, mas apresenta a formação de uma camada compacta de sílica coloidal sobre a superfície tratada que pode levar a uma redução da durabilidade do tratamento de consolidação e afetar a sua capacidade de penetração em profundidade. A nanossílica para o tratamento de consolidação funciona como um agente adesivo, preenchendo eventuais fendas e poros existentes na argamassa original (Borsoi et al., 2013b).

Devido ao reduzido tamanho das partículas de nanocal, estas contribuem para uma superfície com elevada reactividade, elevada carbonatação e maior profundidade de penetração, levando a uma consolidação mais eficaz e duradoura (Borsoi et al., 2013a e b).

Observou-se que as nanopartículas de TiO_2 possuem uma elevada capacidade de autolimpeza dos suportes antes de serem submetidas ao ensaio de envelhecimento acelerado (Goffredo et al., 2015). De uma maneira geral, a quantidade de nano- TiO_2 não influenciou o comportamento face à descoloração das manchas. No entanto, nas primeiras horas em exposição à radiação UV a fotodegradação das manchas era claramente mais rápida do que nas horas seguintes. Devem ser estudadas outras formulações contendo nano- TiO_2 para que não haja uma queda abrupta da capacidade de autolimpeza num período longo de exposição à radiação UV (Goffredo et al., 2015).

Na avaliação da capacidade de absorção de poluentes que as nanopartículas de TiO_2 detêm, é possível notar que no estudo de Licciulli et al. (2011) houve uma despoluição do suporte na ordem dos 90%, sendo um resultado bastante animador para a utilização deste tipo de produto nas fachadas dos edifícios antigos inseridos em zonas com elevados índices de poluição atmosférica. Existem ainda escassos estudos para avaliar estas propriedades despoluentes dos materiais nanoestruturados. É de relevante importância existir um maior foco neste tipo de características, a fim de retirar as maiores vantagens da incorporação de produtos nanoestruturados de TiO_2 para tratamento de revestimentos.

No estudo de Moura et al. (2016) onde foi colocado um revestimento de nanossílica sobre as amostras de pedra moleanos e argamassas de cal pintadas e não-pintadas verificou-se que a absorção de água por capilaridade diminui significativamente nas amostras tratadas com nanossílica em comparação com as amostras não tratadas, não influenciando significativamente o comportamento à secagem. A permeabilidade ao vapor de água aumentou ligeiramente nas amostras tratadas em comparação com as amostras não tratadas. A aplicação de nanossílica não levou à mudança de cor nas argamassas de cal pintadas.

Nos ensaios de comportamento à água das superfícies verificou-se que a ação fotocatalítica do nano-TiO₂ sob longa exposição à radiação UV faz com que o revestimento apresente características hidrófilas. Esse comportamento característico das nanopartículas de TiO₂ não provoca alterações significativas na superfície tratada, mantendo as condições necessárias de compatibilidade, não alterando significativamente o seu comportamento à ação da água. As variações estéticas que o tratamento de nanossílica provocou nas amostras de argamassa de cal aérea assumem valores desprezáveis, visto que se encontram abaixo de $\Delta E^* < 1$ unidade, muito abaixo do limite para que as variações estéticas não sejam perceptíveis ao olho humano. Quanto às variações estéticas ocorridas na pedra moleanos após este tratamento, verificou-se que este valor encontrava-se $5 < \Delta E^* < 6$, o que torna essa variação cromática visível ao olho humano. Ainda assim o tratamento com nanossílica encontra-se abaixo do valor aceitável a ser empregue no património cultural. Conclui-se então que estes produtos aplicados sobre edifícios antigos não irão alterar o aspecto visual destes, mantendo a valor cultural e aspecto de antigamente.

O uso de várias deposições sucessivas de camadas de TiO₂ nanoestruturado não pareceu influenciar significativamente as propriedades fotoinduzidas em comparação com uma única camada. A aplicação de múltiplas camadas de tratamento não resulta em nenhum benefício evidente, pelo menos num período a curto-médio prazo, resultando apenas num aumento de custos e de tempo de aplicação.

Existe um longo caminho a ser percorrido para que os materiais nanoestruturados inovadores façam parte assídua das técnicas de conservação dos edifícios antigos. Devem ser efectuados estudos com o objectivo de retirar o maior partido destes produtos utilizando as suas características e vantagens para conservar o vasto património cultural existente em todo o mundo, sem deixar de avaliar também as suas desvantagens.

Agradecimentos

O estudo insere-se nos projectos DB-HERITAGE (PTDC/EPH-PAT/4684/2014), financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, e PRESERVE – Preservação de revestimentos do Património construído com valor cultural (2014-2018), do LNEC.

Referências bibliográficas

- Ambrosi, M.; Dei, L.; Giorgi, R.; Neto, C.; Baglioni, P. (2001). *Colloidal Particles of Ca(OH)₂: Properties and Applications to Restoration of Frescoes*. Langmuir, 17, 4251-4255. 10.1021/la010269b
- Barbosa, D. (2015). *Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.
- Beltrán, M.; Barbudo, A.; Agrela, F.; Jiménez, J.; Brito, J. (2016). *Mechanical performance of bedding mortars made with olive biomass bottom ash*. Construction and Building Materials, 112, 699–707. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.065>
- Borsoi, G.; Lubelli, B.; van Hees, R.; Veiga, R.; Santos Silva, A. (2015). *Understanding the transport of nanolime consolidants within Maastricht limestone*. Journal of Cultural Heritage, 18, 242-249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2015.07.014>
- Borsoi, G.; Tavares, M.; Veiga, R.; Santos Silva, A. (2012a). *Microstructural and physical-mechanical analyses of performance of nanostructured and other compatible consolidation products for historical renders*. Materials and technology, 46, 223–226. UDK 691:620.1:691.5
- Borsoi, G.; Tavares, M.; Veiga, R.; Santos Silva, A. (2013a). *Studies of the performance of nanostructured and other compatible consolidation products for historical renders*. Materials Science Forum, 730-732, 942-947. Doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.730-732.942
- Borsoi, G.; Veiga, R.; Silva, A. (2012b). *Consolidação de argamassas históricas de revestimento com produtos compatíveis – avaliação da eficácia*. IV Congresso de Argamassas e ETICS, APFAC, Coimbra, março de 2012.

Borsoi, G.; Veiga, R.; Santos Silva, A. (2013b). *Effect of nanostructured lime-based and silica-based products on the consolidation of historical renders*. 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 september 2013, Glasgow, Scotland.

Carp, O; Huisman, CL; Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 32, 33–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>

Chen, J.; Zhao, D.; Ge, H.; Wang, J. (2015). *Graphene oxide-deposited carbon fiber/cement composites for electromagnetic interference shielding application*. Construction and Building Materials, 84, 66–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.050>

Chuah, S.; Pan, Z.; Sanjayan, J.; Wang, C.; Duan, W. (2014). *Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide*. Construction and Building Materials, 73, 113–124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040>

Dei, L.; Salvadori, B. (2006). *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*. Journal of Cultural Heritage, 7, 110–115. doi:10.1016/j.culher.2006.02.001

Duarte, F. (2015). *Influência da adição de óxido de grafeno em produtos de acabamento de cal para revestimento de paredes*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.

Falchi, L.; Varin, C.; Toscano, G.; Zendri, E. (2015). *Statistical analysis of the physical properties and durability of water-repellent mortars made with limestone cement, natural hydraulic lime and pozzolana-lime*. Construction and Building Materials, 78, 260–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.109>

Fernández, J.M., Duran, A., Navarro-Blasco, I., Lanás, J., Sirera, R., Alvarez, J.I. (2013). *Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars*. Cement and Concrete Research, 43, 12–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.007>

Franzoni, Elisa; Fregni, A.; Gabrielli, R.; Graziani, G.; Sassoni, E. (2014). *Compatibility of photocatalytic TiO₂-based finishing for renders in architectural restoration: A preliminary study*. Building and Environment, 80, 125-135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.05.027>

Fujishima, A.; Rao, T.; Tryk D. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1–21. [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).

Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. (2008). *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, 63, 515–582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>

Goffredo, G.; Munafò, P.. (2015). *Preservation of Historical Stone Surfaces by TiO₂ Nanocoatings*. Coatings, 5, 222-231. Doi:10.3390/coatings5020222

Government Accountability Office. (2012). *Nanotechnology: Improved Performance Information Needed for Environmental, Health, and Safety Research*. Report to the Chairman, Committee on Environment and Public Works, U.S. Senate <<http://www.gao.gov/>>.

Graziani, L.; D'Orazio, M. (2015). *Biofouling Prevention of Ancient Brick Surfaces by TiO₂-Based Nano-Coatings*. Coatings, 5, 357-365. Doi:10.3390/coatings5030357

Guo, S.; Wu, Z.; Zhao, W. (2009). *TiO₂-based building materials: above and beyond traditional applications*. Chinese Science Bulletin, 54, 1137–1142. <http://dx.doi.org/10.1007/s11434-009-0063-0>

Horszczaruk, E.; Mijowska, E.; Kalenczuk, R.; Aleksandrak, M.; Mijowska, S. (2015). *Nanocomposite of cement/graphene oxide – Impact on hydration kinetics and Young's modulus*. Construction and Building Materials, 78, 234–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.009>

Izaguirre, A., Lanás, J., Álvarez, J. (2009). *Effect of water-repellent admixtures on the behaviour of aerial lime-based mortars*. Cement and Concrete Research, 39, 1095–1104. Doi:10.1016/j.cemconres.2009.07.026

Khadem-Hosseini, A.; Mirabedini, S.; Pazokifard, S. (2016). *Photocatalytic activity and colloidal stability of various combinations of TiO₂/SiO₂ nanocomposites*. Journal of Materials Science, 51, 3219–3230. Doi: 10.1007/s10853-015-9633-5

- Lettieri, M.; Calia, A.; Licciulli, A.; Marquardt, A.; Phaneuf, R. (2015). *Nanostructured TiO₂ for stone coating: assessing compatibility with basic stone's properties and photocatalytic effectiveness*. Bulletin of Engineering Geology and the Environment, 74, 1-14. Doi 10.1007/s10064-015-0820-z
- Licciulli, A.; Calia, A.; Lettieri, M.; Diso, D.; Masieri, M.; Franza, S.; Amadell, R.; Casarano, G. (2011). *Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 60, 437-444. Doi 10.1007/s10971-011-2574-9
- Lucas, S.; Ferreira, V.; Barroso de Aguiar, J. (2013). *Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity*. Cement and Concrete Research, 43, 112-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.007>
- Lucas, S.; Velosa, A.; Aguiar, J.; Ferreira, V. (2012). *Papel de nano-aditivos na funcionalização de argamassas*. 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, Coimbra, Portugal.
- Matos, Margarida. (2013). *Consolidação e reintegração cromática de revestimentos antigos – Comportamento face a cloretos*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.
- Matos, M.; Borsoi, G.; Veiga, R.; Faria, P.; Santos Silva, A. (2014). *Durability to marine environment of innovative products for consolidation and chromatic reintegration of historical renders*. 9th International Masonry Conference, Guimarães.
- Miliani, C.; Velo-Simpson, M.; Scherer, G. (2007). *Particle-modified consolidants: A study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness*. Journal of Cultural Heritage, 8, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2006.10.002>
- Mongillo, John. (2007). Nanotechnology 101. Westport: Greenwood Publishing Group
- Moura, A.; Flores-Colen, I.; Brito, J. (2016). *Study of the effect of three anti-graffiti products on the physical properties of different substrates*. Construction and Building Materials, vol. 107, pp. 157-164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.181>
- Munafò, P.; Goffredo, G.; Quagliarini, E. (2015). *TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview*. Construction and Building Materials, 84, 201-218. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.083>
- Munafò, P.; Quagliarini, E.; Battista Goffredo, G.; Bondioli, F.; Licciulli, A. (2014). *Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone*. Construction and Building Materials, 65, 218-231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.112>
- Nakataa, K.; Fujishima, A. (2012). *TiO₂ photocatalysis: Design and applications*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13, 169-189. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- Nano@construção. (2011). *A nanotecnologia aplicada ao serviço da eficiência energética e das necessidades do sector da construção*.
- Natali, I.; Saladino, M.; Andriuloa, F.; Martino, D.; Caponetti, E.; Carretti, E.; Dei, L. (2014). *Consolidation and protection by nanolime: Recent advances for the conservation of the graffiti, Carceri dello Steri Palermo and of the 18th century lunettes, SS. Giuda e Simone Cloister, Corniola (Empoli)*. Journal of Cultural Heritage, 15, 151-158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2013.03.002>
- Ornelas, Celísia; Guedes, João; Breda-Vásquez, Isabel. (2016). *Cultural built heritage and intervention criteria: A systematic analysis of building codes and legislation of Southern European countries*. Journal of Cultural Heritage, 20, 725-732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.02.013>
- Pascoal, P.; Borsoi, G.; Veiga, R.; Faria, P. (2012). *Consolidação e reintegração cromática de revestimentos históricos - Estudo da influência da adição de pigmentos*. Congresso Construção 2012, Coimbra.
- Polat, R.; Demirboga, R.; Khushefati, W. (2015). *Effects of nano and micro size of CaO and MgO, nano-clay and expanded perlite aggregate on the autogenous shrinkage of mortar*. Construction and Building Materials, 81, 268-275. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.032>
- Quagliarini, E.; Bondioli, F.; Battista Goffredo, G.; Cordoni, C.; Munafò, P. (2012). *Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone*. Construction and Building Materials, 37, 51-57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.006>

- Quagliarini, E.; Bondioli, F.; Battista Goffredo, G.; Licciulli, A.; Munafò, P. (2013). *Self-cleaning materials on Architectural Heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces*. Journal of Cultural Heritage, 14, 1–7. Doi:10.1016/j.culher.2012.02.006
- Radtke, A.; Piszczeka, P.; Topolski, A.; Lewandowska, Z.; Talik, E.; Andersenc, I.; Nielsenc, L.; Heikkilä, M.; Leskelä, M. (2016). *The structure and the photocatalytic activity of titania based nanotube and nanofiber coatings*. Applied Surface Science, 368, 165–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.219>
- Rana, Ashwani; Rana, Shashi; Kumari, Anjna; Kiran, Vaishnav. (2009). *Significance of nanotechnology in construction engineering*. International Journal of Recent Trends in Engineering & Research, 1, 46–48.
- Reijnders, L. (2009). *The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 94, 873–876. Doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.005
- Schueremans, Luc; Cizer, Özlem; Janssens, Elke; Serré, Gerty; Van Balen, Koenraad. (2011). *Characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: Research and practice*. Construction and Building Materials, 25, 4338–4350. Doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.01.008.
- Tadanaga, K.; Morinaga, J.; Matsuda, A.; Minami, T. (2000). *Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning on Flowerlike Alumina Coating Film by the Sol-Gel Method*. Chemistry of Materials, 12, 590-592. 10.1021/cm990643h
- Tielas, A.; Gabriel, B.; Santos, C.; Gracia, D.; Alcorta, J.; Blanchy, M.; Blanco, M.; Menes, O.; Gálvez, S.; Neto, V. (2014). *Nanomateriais – Guia para o espaço industrial SUDOE*.
- Veiga, R. (2012). *Revestimentos de edifícios históricos: renovação versus consolidação. Engenharia para a sociedade - investigação e inovação*, LNEC, Lisboa.
- Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. (1997). *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 388, 431–432. <http://dx.doi.org/10.1038/41233>
- Zhang, X.; Jin, M.; Liu, Z.; Tryk, Donald A.; Nishimoto, S.; Murakami, T.; Fujishima, A. (2007). *Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic-Superhydrophilic Patterning*. Journal of Physical Chemistry C, 111, 14521-14529. 10.1021/jp0744432
- Zhu, Wenzhong; Bartos, Peter J.M.; Porro, A. (2004). *Application of nanotechnology in construction: Summary of a state-of-the-art report*. Materials and Structures, 37, 649-658. Doi: 10.1007/BF02483294
- Zornoza-Indart, A.; Lopez-Arce, P.; Leal, N.; Simão, J.; Zoghalmi, K. (2016). *Consolidation of a Tunisian bioclastic calcarenite: From conventional ethyl silicate products to nanostructured and nanoparticle based consolidants*. Construction and Building Materials, 116, 188–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.114>