



**Joana Rita Ramos Costa**

Licenciada em Ciências da Engenharia Civil

## **Tratamentos com nanopartículas para aplicação sobre revestimentos antigos – autolimpeza e consolidação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Doutora Maria do Rosário Veiga, Investigadora  
Principal, Chefe do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos,  
Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Co-orientadora: Professora Doutora Maria Paulina Faria  
Rodrigues, Professora Associada, Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Vicente da Silva

Arguente: Doutora Ana Paula Ferreira Pinto

Vogal: Professora Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Junho de 2017**



**Tratamentos com nanopartículas para aplicação sobre revestimentos antigos – autolimpeza e consolidação**

“Copyright” Joana Rita Ramos Costa, FCT/UNL e da UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

A presente dissertação é o culminar de um longo percurso académico, ao qual me dediquei de coração, mas que jamais seria possível sem o apoio e dedicação das pessoas que me acompanharam desde sempre, a elas gostaria de expressar um especial agradecimento.

À minha orientadora Doutora Rosário Veiga pela total disponibilidade, dedicação, entusiasmo e optimismo demonstrado ao longo de todo o trabalho realizado, principalmente quando os resultados não estavam a ser os mais animadores. À minha co-orientadora Doutora Paulina Faria, pela sugestão do presente tema, pelo entusiasmo e dedicação demonstrados ao longo de todo o percurso. A ambas agradeço por me terem permitido realizar a presente dissertação e por todos os conhecimentos transmitidos e ensinamentos que levarei para a vida.

À Eng<sup>a</sup>. Dora Santos por me ter acompanhado ao longo de toda a campanha experimental, pelo entusiasmo demonstrado e pelos ensinamentos transmitidos. Aos técnicos Ana Maria Duarte, Acácio Monteiro e principalmente ao Bento Sabala, por me ter ajudado nas questões mais práticas da campanha experimental. Aos bolseiros de doutoramento Giovanni Borsoi e Sandro Botas por todos os conselhos e auxílio durante a campanha experimental. Aos restantes funcionários do NRI.

À empresa EVONIK Barcelona e ao Sr. Alberto Goldstein da empresa Quimidroga, representante em Portugal da empresa EVONIK, por toda a dedicação e empenho demonstrado na obtenção e disponibilização do dióxido de titânio nanoestruturado.

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Isabel Ferreira (Departamento de Ciência dos Materiais) e Eng. Paulo Duarte (Departamento de Ciência dos Materiais e LAQV|REQUIMTE Departamento de Química) da FCT-UNL pela inteira disponibilidade em fornecer o óxido de grafeno e ao Dr. Artur Moro pela disponibilização do corante de rodamina B. Do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL à Doutora Maria João Melo pela disponibilidade e atenção no empréstimo do colorímetro. Ao Eng. Vítor Silva, que embora não tenha acompanhado o presente estudo directamente, fê-lo indirectamente, ajudando sempre no que pôde.

Às minhas grandes amigas, que me acompanharam desde o início da faculdade e sem as quais este percurso teria sido muito mais penoso, Ana Leonor Damas e Cláudia Martinho. À Inês Oliveira por estes últimos anos de companheirismo e amizade. A todos os meus amigos e amigas, que não mencionei anteriormente por serem muitos, mas que tiveram um papel muito importante na minha vida de estudante e os quais acredito que a amizade permenecerá.

Aos meus amigos de longa data, Susana Gonçalves, Joana Sequeira, Sofia Costa, Valéria Vicente e à minha companheira de casa e amiga Carolina Marchante a qual foi fundamental durante estes anos de faculdade. Ao Ricardo por me apoiar e incentivar a ser cada dia melhor.

Finalmente, e sendo os mais importantes, à minha família em geral e em particular aos meus pais Francisco e Aldina que me ajudaram sempre em tudo, que apoiaram as minhas decisões e sem os quais nunca teria sido capaz de chegar onde cheguei, são eles os meus pilares. Ao meu irmão Francisco, que me incentivou de maneira peculiar. Às minhas tias São e Maria que me acompanharam desde sempre e às minhas primas Paula e Rute pelo entusiasmo e optimismo transmitidos ao longo de toda a minha vida.



## Resumo

De modo a assegurar que os valores culturais e técnicos sejam preservados é essencial recorrer a técnicas de conservação dos revestimentos antigos. Estas técnicas requerem um profundo conhecimento dos materiais a serem preservados, garantindo a compatibilidade entre eles, reduzindo a probabilidade de futuras anomalias.

Os avanços na área da nanotecnologia têm permitido realizar estudos integrando produtos nanoestruturados na construção civil obtendo-se resultados promissores. São exemplos o aumento da resistência mecânica em argamassas de cimento e betões com a introdução de óxido de grafeno (OG) ou a capacidade de autolimpeza e despoluição de revestimentos com a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio (nano-TiO<sub>2</sub>).

Neste contexto, esta dissertação pretende avaliar a eficiência do uso de nano-TiO<sub>2</sub> e OG em tratamentos a serem aplicados sobre argamassas de cal área na conservação do património cultural edificado. Assim, dois objectivos principais foram definidos: 1) determinar o efeito destas nanopartículas na consolidação das fachadas de edifícios; e 2) estimar a capacidade de autolimpeza destes mesmos tratamentos.

Para tal, diferentes tratamentos foram aplicados sobre revestimentos de argamassa de cal aérea, através da aplicação de soluções aquosas de água de cal, adicionando nano-TiO<sub>2</sub> e OG em diferentes concentrações. Para avaliar a capacidade de consolidação estudaram-se as características físicas e mecânicas sem e com os diversos tratamentos. Para avaliar a capacidade de autolimpeza dos vários tratamentos aplicados sobre os suportes utilizaram-se tinta de *graffiti* de cor preta e rodamina B (um corante orgânico), expostos à radiação solar e UV-A.

Através desta investigação constatou-se um incremento na resistência à compressão com a aplicação dos tratamentos sobre o revestimento. Verificou-se ainda que, nos suportes com tratamento, a quantidade de água absorvida foi superior quando comparado com o suporte de referência. Os tratamentos com apenas nano-TiO<sub>2</sub> apresentaram um bom resultado na capacidade de autolimpeza. No entanto, os melhores resultados foram obtidos nos tratamentos utilizando simultaneamente nano-TiO<sub>2</sub> e OG. Embora mais estudos sejam necessários para identificar e determinar as combinações óptimas a serem aplicadas em técnicas de conservação, a melhoria na resistência e capacidade de autolimpeza dos revestimentos contendo nano-TiO<sub>2</sub> e OG apresentam resultados promissores. É assim recomendada mais investigação nesta área.

**Palavras-chave:** conservação; reboco; argamassa de cal aérea; nanomaterial; nano-TiO<sub>2</sub>; óxido de grafeno





## Treatments with nanoparticles for application on old coatings - self-cleaning and consolidation

### Abstract

To ensure that cultural and technical values are preserved becomes essential to use techniques that conserve the old coatings. However, this conservation requires an exhaustive knowledge of the support to be preserved, guaranteeing that the materials compatibility characteristics are not altered, thus avoiding the occurrence of future anomalies.

The advances in the field of nanotechnology have allowed to incorporate nanostructured materials in civil construction with promising results. For example, the improvement of the mechanical strength in cement mortars and concrete with the incorporation of graphene oxide (GO), or even the enhancement in the self-cleaning and depollution capacities in surface treatments on mortars and limestone through the use of nanoparticles of titanium dioxide (nano-TiO<sub>2</sub>).

In this context, this dissertation aims to assess the efficiency of using nano-TiO<sub>2</sub> and GO in treatments to be applied upon lime mortar coatings in the conservation of the cultural built heritage. Thus, two main objectives were defined: 1) to determine the effect of these nanoparticles in the consolidation of buildings façades; and 2) to estimate the self-cleaning capacity of these treatments.

Different treatments were applied on lime mortar coatings, through the application of aqueous solutions of limewater, using different concentrations of nano-TiO<sub>2</sub> and GO. To assess the capacity of consolidation, the physical and mechanical characteristics were tested without and with the different treatments. To evaluate the self-cleaning capacity effects of the several treatments upon the supports, black graffiti paint and Rhodamine B (an organic dye) were used, exposed to solar radiation and UV-A.

This work has shown an increase in the compressive strength with the application of the treatments on the coating. Moreover, it was also found that in the treated samples the amount of water absorbed was higher than in the reference. The treatments with only nano-TiO<sub>2</sub> presented a good result in the self-cleaning capacity. However, the best results were obtained in treatments using simultaneously nano-TiO<sub>2</sub> and GO. Although more studies are necessary to identify and determine the optimal combinations of nanoparticles incorporation in conservation techniques, the improvements in the resistance and self-cleaning capacity of the materials containing nano-TiO<sub>2</sub> and GO showed promising results. Therefore, more research in this field is recommended.

**Keywords:** conservation; render; lime mortar; nanomaterial; nano-TiO<sub>2</sub>; graphene oxide



## Índice de Texto

1.	Introdução .....	1
1.1.	Enquadramento do tema .....	1
1.2.	Objectivos e Metodologia .....	2
1.3.	Estrutura e Organização do Trabalho.....	2
2.	Revestimentos Antigos.....	5
2.1.	Contextualização .....	5
2.2.	Constituição e caracterização dos revestimentos antigos .....	5
2.2.1.	Constituição dos revestimentos antigos.....	5
2.2.2.	Características dos revestimentos antigos .....	6
2.3.	Anomalias em revestimentos.....	6
2.3.1.	Perda de coesão.....	7
2.3.2.	Sujidade.....	9
3.	Nanomateriais na construção civil .....	11
3.1.	Enquadramento .....	11
3.2.	Dióxido de titânio .....	12
3.2.1.	Reacções de fotocatalise.....	13
3.2.2.	Autolimpeza e despoluição do ar.....	15
3.2.3.	Síntese dos estudos existentes .....	17
3.3.	Óxido de grafeno e síntese dos estudos existentes .....	19
3.4.	Síntese de estudos integrando nano-TiO <sub>2</sub> e OG simultaneamente .....	22
3.5.	Síntese de estudos de consolidação .....	22
3.6.	Objectivos pretendidos com os nanomateriais incorporados.....	24
4.	Campanha Experimental .....	25
4.1.	Descrição geral.....	25
4.2.	Materiais utilizados .....	25
4.2.1.	Ligante.....	25
4.2.2.	Agregado .....	26
4.2.3.	Água de cal e produtos nanoestruturados .....	26
4.3.	Baridade dos materiais.....	27
4.4.	Produção da argamassa.....	28
4.5.	Caracterização no estado fresco .....	29
4.5.1.	Consistência por espalhamento.....	29
4.5.2.	Massa volúmica fresca .....	29
4.6.	Realização e cura dos provetes antes dos tratamentos .....	30
4.7.	Produção dos tratamentos.....	31
4.8.	Aplicação dos tratamentos sobre os provetes e sua identificação.....	32
4.9.	Caracterização dos provetes no estado endurecido.....	34
4.9.1.	Provetes sobre tijolo cerâmico com rede .....	35

4.9.1.1.	Profundidade de Carbonatação .....	35
4.9.1.2.	Avaliação das características mecânicas por ultra-sons.....	36
4.9.1.3.	Módulo de elasticidade dinâmico por frequência .....	37
4.9.1.4.	Resistência à tracção por flexão .....	37
4.9.1.5.	Resistência à compressão .....	38
4.9.1.6.	Porosidade aberta e Massa volúmica aparente .....	39
4.9.1.7.	Absorção de água por capilaridade .....	40
4.9.1.8.	Secagem.....	41
4.9.1.9.	Observação à lupa binocular .....	42
4.9.2.	Provetes sobre tijolo cerâmico sem rede .....	43
4.9.2.1.	Avaliação de características mecânicas por ultra-sons .....	43
4.9.2.2.	Dureza superficial por durómetro .....	43
4.9.2.3.	Avaliação da coesão superficial recorrendo a fita adesiva .....	44
4.9.2.4.	Absorção de água sob baixa pressão – Tubos de Karsten.....	44
4.9.3.	Avaliação da autolimpeza .....	46
4.9.3.1.	Tratamentos expostos à luz.....	46
4.9.3.2.	Nódoas e sua aplicação.....	47
4.9.3.3.	Condições de ensaio .....	48
4.9.3.4.	Avaliação da variação da cor .....	49
5.	Resultados e Discussão .....	53
5.1.	Enquadramento .....	53
5.2.	Resultados da argamassa no estado fresco.....	53
	Consistência por espalhamento e massa volúmica da argamassa fresca .....	53
5.3.	Resultados da argamassa no estado endurecido após os tratamentos .....	54
5.3.1.	Velocidade de propagação dos ultra-sons, dureza superficial e perda de massa superficial .....	54
5.3.2.	Módulo de elasticidade dinâmico, resistência à tracção e compressão .....	56
5.3.3.	Porosidade aberta e massa volúmica aparente .....	59
5.3.4.	Absorção de água sob baixa pressão – tubos de Karsten.....	60
5.3.5.	Absorção de água por capilaridade .....	62
5.3.6.	Secagem.....	66
5.3.7.	Observação à lupa binocular .....	69
5.3.8.	Síntese dos resultados obtidos na caracterização dos tratamentos realizados.....	69
5.3.9.	Resultados do ensaio de autolimpeza .....	69
5.3.10.	Síntese dos resultados obtidos na autolimpeza.....	79
6.	Conclusões.....	83
6.1.	Conclusões finais.....	83
6.2.	Desenvolvimentos futuros .....	86
	Referências Bibliográficas .....	87
	ANEXOS .....	A1

ANEXO I – Síntese de estudos analisados .....	A3
ANEXO II – Fichas Técnicas dos produtos utilizados .....	A31
ANEXO III – Registo visual da profundidade de carbonatação e lupa binocular .....	A35
ANEXO IV – Mapa de pontos sobre os provetes sem rede do ensaio com ultra-sons e durómetro ....	A38
ANEXO V – Cálculos auxiliares e valores individuais dos ensaios realizados .....	A41
ANEXO VI – Registo visual dos provetes durante exposição natural e sob luz UV .....	A59
ANEXO VII – Resultados individuais do ensaio de autolimpeza .....	A63



## Índice de Figuras

Figura 3.1 – Dimensões e áreas superficiais específicas de diversos constituintes (Chuah et al., 2014) .....	11
Figura 3.2 - Estrutura cristalina do $\text{TiO}_2$ (Nunes, 2011) .....	12
Figura 3.3 – Esquema representativo da partícula de um semiconductor (Nogueira et al., 1998) .....	15
Figura 3.4 – Modelo estrutural do óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski (adaptado de Yang et al., 2016) .....	20
Figura 4.1 – Areia do rio Tejo .....	26
Figura 4.2 – Medição da quantidade de água de cal a secar em estufa e arrefecimento gradual do hidróxido de cal retirado da estufa .....	26
Figura 4.3 – Nano-dióxido de titânio (à esquerda) e óxido de grafeno (à direita) utilizados na produção dos tratamentos .....	27
Figura 4.4 – Adaptação do ensaio da baridade para os nanoprodutos .....	28
Figura 4.5 – Processo de execução para a medição da massa volúmica fresca .....	30
Figura 4.6 – Processo de aplicação do reboco sobre o tijolo cerâmico com rede .....	30
Figura 4.7 – Aparelho utilizado para sonicação dos tratamentos .....	31
Figura 4.8 – Tratamento antes (à esquerda) e depois (à direita) de ser submetido ao processo de sonicação .....	32
Figura 4.9 – Pulverização do tratamento sobre a argamassa de cal aérea (à esquerda) e armazenamento do suporte em sala climatizada (à direita) .....	33
Figura 4.10 - Disposição dos provetes 260x190x20mm em exposição natural com orientação Sul .....	33
Figura 4.11 – Provetes prismáticos e respectivos tratamentos .....	34
Figura 4.12 - Cortes efectuados em cada provete com rede para realização dos ensaios .....	35
Figura 4.13 – Variação cromática para rosa na presença de hidróxido de cálcio .....	36
Figura 4.14 – Medição do módulo de elasticidade .....	37
Figura 4.15 – Ensaio de resistência à tracção por flexão .....	38
Figura 4.16 – Ensaio de resistência à compressão .....	39
Figura 4.17 – Ensaio de porosidade aberta .....	39
Figura 4.18 – Disposição das amostras sobre uma película de polietileno durante o ensaio de secagem .....	41
Figura 4.19 – Perda de massa superficial dos diferentes provetes ensaiados .....	44
Figura 4.20 – Esquema do tubo de Karsten para superfícies horizontais (FE Pa 39, 2015) (à esquerda) e tubo de Karsten colocado sobre o provete (à direita) .....	45
Figura 4.21 – Tubos de Karsten sobre os provetes .....	45
Figura 4.22 – <i>Graffiti</i> de cor preta (à esquerda), RhB com maior concentração (ao meio) e RhB com menor concentração (à direita) .....	47
Figura 4.23 – Método de aplicação das nódoas sobre os provetes .....	48
Figura 4.24 – Medição da tonalidade da cor através do atlas NCS .....	49
Figura 4.25 – Colorímetro utilizado na medição da tonalidade .....	50
Figura 4.26 – Medição da tonalidade com recurso ao colorímetro .....	50
Figura 4.27 - Apresentação 3D do sistema CIELab e respectivas coordenadas (W2) .....	51
Figura 5.1 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes sem rede com 260x190x20mm (Método Indirecto) .....	54
Figura 5.2 – Perda de massa superficial e dureza superficial nos provetes sem rede com 260x190x20mm .....	55
Figura 5.3 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes com 160x40x20mm (Método Indirecto) .....	55
Figura 5.4 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes com 160x40x20mm (Método Directo) .....	56
Figura 5.5 - Resistência à tracção por flexão ( $R_t$ ) e à compressão ( $R_c$ ) e módulo de elasticidade dinâmico por frequência ( $E_d$ ) nos provetes 160x40x20mm .....	57
Figura 5.6 - Massa volúmica aparente e porosidade aberta .....	60
Figura 5.7 - Tempo de absorção de 4ml de água sob baixa pressão (Tubos de Karsten) .....	60
Figura 5.8 - Curvas de absorção de água sob baixa pressão .....	61

Figura 5.9 - Coeficiente de absorção de água aos 4ml de água absorvida.....	62
Figura 5.10 - Curvas de absorção de água por capilaridade.....	63
Figura 5.11 - Curvas de absorção de água por capilaridade no primeiro minuto de absorção.....	64
Figura 5.12 - Relação entre o coeficiente de capilaridade (CC) e o valor assintótico (VA) dos diferentes tratamentos nos provetes 60x40x20mm.....	65
Figura 5.13 - Relação entre o coeficiente de absorção sob baixa pressão (CA) e coeficiente de capilaridade (CC) dos diferentes tratamentos .....	65
Figura 5.14 - Valores médios das curvas de secagem em função do tempo, ilustrando a primeira fase de secagem, nos provetes 60x40x20mm .....	67
Figura 5.15 - Valores médios das curvas de secagem em função da $t$ , ilustrando a segunda fase de secagem, nos provetes 60x40x20mm .....	67
Figura 5.16 - Taxas de secagem da primeira e segunda fase e índice de secagem nos provetes 60x40x20mm.....	68
Figura 5.17 - Relação entre a taxa de secagem da primeira fase e o coeficiente de capilaridade nos provetes 60x40x20mm .....	69
Figura 5.18 - Manchas nos provetes 24h antes de serem colocados em exposição natural (10/11/2016).....	70
Figura 5.19 - Manchas nos provetes às 0h em exposição natural (11/11/2016) .....	73
Figura 5.20 - Manchas nos provetes às 408h em exposição natural (28/11/2016) .....	73
Figura 5.21 - Manchas nos provetes prismáticos imediatamente após a sua aplicação (02/12/2016)...	75
Figura 5.22 - Manchas nos provetes prismáticos às 0h sob radiação UV-A (05/12/2016) .....	75
Figura 5.23 - Manchas nos provetes prismáticos às 744h sob radiação UV-A (05/01/2017) .....	75
Figura 5.24 - Valores médios da coordenada $L^*$ correspondentes ao <i>graffiti</i> de cor preta ao longo do tempo .....	76
Figura 5.25 - Percentagem de alteração de cor RhB+ sob luz UV-A ao longo do tempo.....	77
Figura 5.26 - Variação total da cor RhB+ ao longo do tempo sob radiação UV-A.....	78
Figura 5.27 - Variação total da cor do <i>graffiti</i> de cor preta ao longo do tempo sob radiação UV-A .....	78
Figura A.II.1 – Ficha técnica do nano-TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® TIO2 P 90 .....	A31
Figura A.II.2 - Ficha técnica da cal aérea Lusical H100 .....	A33
Figura A.III.1 - Provete REF (à esquerda) e provete com tratamento 1T (à direita) (fotografias tiradas a meio do provete).....	A36
Figura A.III.2 - Provete com tratamento 0.05OG (fotografia tirada a meio do provete) .....	A37
Figura A.III.3 - Provete REF e provete com tratamento 0.5OG (fotografias tiradas na parte superior do provete ampliação 6x) .....	A37
Figura A.IV.1 – Mapa de pontos nos ensaios com ultra-sons e durómetro .....	A39
Figura A.V.1 - Temperatura média e Humidade Relativa média ao longo do período em exposição natural dos provetes.....	A42



## Índice de Quadros

Quadro 4.1 - Baridade dos materiais utilizados nos tratamentos e argamassa.....	28
Quadro 4.2 – Tratamentos aplicados e respectiva identificação .....	32
Quadro 4.3 – Ensaio realizados em cada corte efectuado nos provetes com rede .....	35
Quadro 4.4 – Ensaio de autolimpeza: provetes utilizados, tipo de tratamento e exposição à luz .....	46
Quadro 4.5 – Percepção humana da mudança da cor com base nos valores de $\Delta E^*$ .....	51
Quadro 5.1 - Traço volumétrico e ponderal, razão água/ligante, espalhamento médio e massa volúmica fresca média.....	53
Quadro 5.2 - Quantidade de materiais utilizados para realizar uma amassadura de argamassa de cal aérea ao traço volumétrico 1:4 .....	53
Quadro 5.3 - Requisitos de valores de resistência mecânica estabelecidos por Veiga (2009) e intervalo de valores obtidos na campanha experimental realizada em provetes 160x40x20mm .....	58
Quadro 5.4 - Síntese dos resultados obtidos, nos diferentes tratamentos, no estado endurecido .....	71
Quadro 5.5 - Avaliação cromática com o atlas NCS do <i>graffiti</i> de cor preta nos diversos provetes .....	73
Quadro 5.6 - Avaliação cromática com o atlas NCS da RhB + nos diversos provetes.....	74
Quadro 5.7 - Avaliação cromática com o atlas NCS da RhB - nos diversos provetes.....	74
Quadro 5.8 - Resultados da actividade fotocatalítica de acordo com a norma UNI 11259 sob luz UV-A para a degradação da cor RhB+ .....	76
Quadro 5.9 - Síntese dos parâmetros avaliados através do uso do colorímetro após 744h de radiação .....	79
Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO <sub>2</sub> em tratamentos .....	A3
Quadro A.I.2 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de OG em argamassas.....	A7
Quadro A.I.3 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO <sub>2</sub> +OG .....	A9
Quadro A.I.4 - Informação geral da bibliografia analisada relativa à utilização de produtos nanoestruturados para consolidação .....	A10
Quadro A.I.5 – Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO <sub>2</sub> .....	A12
Quadro A.I.6 - Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO <sub>2</sub> +OG .....	A16
Quadro A.I.7 - Síntese dos estudos relativos à despoluição utilizando nano-TiO <sub>2</sub> .....	A17
Quadro A.I.8 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando nano-TiO <sub>2</sub> .....	A19
Quadro A.I.9 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando OG .....	A19
Quadro A.I.10 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica com objectivo à consolidação .....	A22
Quadro A.I.11 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando nano-TiO <sub>2</sub> .....	A23
Quadro A.I.12 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando OG ....	A26
Quadro A.I.13 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água com objectivo à consolidação .....	A28
Quadro A.III.1 – Registo visual da profundidade de carbonatação nos vários provetes .....	A35
Quadro A.V.1 - Valores individuais do ensaio de espalhamento .....	A41
Quadro A.V.2 - Valores individuais da massa volúmica fresca .....	A41
Quadro A.V.3 - Cálculo auxiliar para obter as quantidades de produtos nanoestruturados a adicionar aos 350ml de água de cal .....	A41
Quadro A.V.4 - Quantidades de produtos nanoestruturados, em massa, a colocar em 350ml de água de cal.....	A41
Quadro A.V.5 - Datas do início e fim de exposição dos provetes com e sem nódoas .....	A41
Quadro A.V.6 - Dimensões individuais dos provetes sem rede utilizados no ensaio com ultra-sons, durómetro, perda de massa superficial e tubos de Karsten .....	A42
Quadro A.V.7 - Valores médios e respectivos desvios-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas (provetes 260x190x20mm).....	A42
Quadro A.V.8 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas pelo método directo (provetes 160x40x20mm).....	A43
Quadro A.V.9 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da perda de massa superficial nos provetes (260x190x20mm).....	A43

Quadro A.V.10 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas pelo método indirecto (provetes 160x40x20mm) .....	A44
Quadro A.V.11 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão do ensaio de dureza superficial .....	A45
Quadro A.V.12 - Dimensões dos provetes utilizados no $E_d$ , $R_t$ e $R_c$ .....	A46
Quadro A.V.13 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da MV obtida por geometria e $E_d$ .....	A46
Quadro A.V.14 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de $F_t$ e $R_t$ .....	A47
Quadro A.V.15 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de $F_c$ e $R_c$ .....	A48
Quadro A.V.16 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da MVA e da $P_{ab}$ .....	A49
Quadro A.V.17 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do ensaio de absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) e coeficiente de absorção .....	A49
Quadro A.V.18 - Dimensões dos provetes utilizados no ensaio de absorção por capilaridade.....	A50
Quadro A.V.19 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água absorvida no ensaio de absorção por capilaridade.....	A51
Quadro A.V.20 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do coeficiente de capilaridade e valor assintótico.....	A53
Quadro A.V.21 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água retida no ensaio de secagem .....	A54
Quadro A.V.22 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da taxa de secagem da primeira e segunda fase.....	A57
Quadro A.V.23 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do índice de secagem.....	A58
Quadro A.VI.1 - Registo visual dos provetes em exposição natural ao longo do tempo .....	A59
Quadro A.VI.2 - Registo visual dos provetes sob luz UV ao longo do tempo .....	A60
Quadro A.VII.1 - Resultados da leitura da tonalidade da cor dos provetes após 24h da aplicação do tratamento através do atlas NCS .....	A63
Quadro A.VII.2 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de <i>graffiti</i> de cor preta através do atlas NCS .....	A64
Quadro A.VII.3 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de RhB+ através do atlas NCS.....	A64
Quadro A.VII.4 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de RhB- através do atlas NCS.....	A64
Quadro A.VII.5 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada $a^*$ da nódoa RhB+ após 4h de ensaio .....	A65
Quadro A.VII.6 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada $a^*$ da nódoa RhB+ após 26h de ensaio .....	A65
Quadro A.VII.7 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada $L^*$ da nódoa de <i>graffiti</i> preto ao longo do tempo.....	A65
Quadro A.VII.8 - Valores individuais, média e desvios-padrão da percentagem de alteração de cor da nódoa de RhB+ ao longo do tempo .....	A66
Quadro A.VII.9 - Valores individuais, média e desvios-padrão da variação total de cor da nódoa de RhB+ ao longo do tempo.....	A67
Quadro A.VII.10 - Valores individuais, média e desvios-padrão da variação total de cor da nódoa de <i>graffiti</i> preto ao longo do tempo .....	A67

**Lista de abreviaturas, siglas e símbolos**

Nano-TiO<sub>2</sub> – nanopartículas de dióxido de titânio

OG – óxido de grafeno

RhB – Rodamina B

MB – azul-de-metileno

NO<sub>x</sub> – óxido de azoto

SO<sub>x</sub> – óxido de enxofre

COV - compostos orgânicos voláteis

DS – dureza superficial

MD – método directo (no ensaio de ultra-sons)

MI – método indirecto (no ensaio de ultra-sons)

P<sub>ab</sub> – porosidade aberta

MVA – massa volúmica aparente

E<sub>d</sub> – módulo de elasticidade dinâmico por frequência

R<sub>t</sub> – resistência à tracção por flexão

R<sub>c</sub> – resistência à compressão

CA – coeficiente de absorção

CC – coeficiente de capilaridade

VA – valor assintótico

MIP – porosimetria por intrusão de mercúrio

MEV-EDS - microscopia electrónica de varrimento com microanálise de raio-X



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento do tema

Nos dias de hoje existe uma crescente preocupação com a conservação e reabilitação do património cultural edificado. As técnicas têm vindo a ser aperfeiçoadas com a evolução dos tempos, dependendo das necessidades que surgem no dia-a-dia nesta área da construção. As técnicas de conservação e reparação do património edificado são as únicas que evitam a perda de elementos históricos, representativos da arte e inventividade das gerações antigas (Faria et al., 2010). Contudo, frequentemente prefere-se reabilitar por se considerar que daí provém maiores vantagens (como menor tempo de execução, menor produção de resíduos, menor incorporação de novos materiais, custos inferiores), mas na realidade a reabilitação, para ser bem executada, necessita de um estudo profundo dos materiais existentes nos edifícios para avaliar as suas características e as correspondentes tecnologias construtivas de aplicação. Tem que se garantir a compatibilidade entre o material antigo e o novo, para que desse modo não surjam anomalias que até então não existiam (Veiga, 2012).

Nem sempre há a necessidade de substituir o antigo material por um novo material. Por vezes a melhor solução a seguir é a reparação e conservação dos materiais existentes. Deste modo não há colocação de novo material, mas sim um tratamento e uma melhoria do material antigo. Também neste caso é necessário assegurar a compatibilidade entre o material já existente e o tratamento a aplicar sobre o suporte. A reparação e conservação dos materiais e tecnologias construtivas antigas é a única forma de garantir que os valores culturais e técnicos são preservados (Schueremans et al., 2011; Veiga, 2012; Ornelas et al., 2016).

A nanotecnologia, conhecida como “a engenharia das coisas pequenas”, é definida como a capacidade de sintetizar, manipular e caracterizar matéria em escala nanométrica (W1) na gama de valores de 1 a 100nm. Com o desenvolvimento desta área nos últimos anos foi possível formular produtos que até então não existiam ou ainda não era possível retirar deles todas as vantagens inerentes. 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 (Zhu et al., 2004; Mongillo, 2007; Rana et al., 2009; GAO, 2012). O uso de nanomateriais na construção civil pode resultar em inúmeras vantagens na conservação e reparação do património edificado.

A utilização de nanopartículas na construção civil ainda é pouco conhecida e investigada, existindo escassos estudos nessa área e, os que existem são essencialmente direccionados para a adição de nanopartículas em argamassas para reabilitação ou construção nova. A bibliografia existente, utilizando nanopartículas em soluções coloidais aquosas ou alcoólicas, é limitada e, que se tenha conhecimento, ainda não foram objecto de estudo tratamentos aplicados sobre rebocos de cal aérea, por parte dos investigadores (Costa et al., 2016).

Nos estudos existentes na área da construção civil, o emprego de produtos de tamanho nanométrico tem revelado inúmeras vantagens, como a melhoria da resistência mecânica em argamassas cimentícias e betões e a protecção anticorrosiva do reforço de aço em betões devido à adição de óxido de grafeno (OG), levando a uma diminuição da quantidade de ligante necessário para alcançar resistência mecânica elevada e protegendo o material dos ataques químicos (Chuah et al., 2014; Chen et al., 2015; Mohammed et al., 2015).

Para além da melhoria da resistência mecânica mencionada anteriormente, existem nanomateriais com a capacidade de autolimpeza e despoluição, como é o caso do nano-TiO<sub>2</sub>. Quando estas nanopartículas são expostas à radiação UV-A ocorre o fenómeno de fotocatalise que é um processo de oxidação avançado capaz de transformar uma grande variedade de poluentes orgânicos tóxicos em substâncias inofensivas em condições ambientais correntes, funcionando como autolimpeza e despoluidor do ar interior. Ainda sob luz UV-A o nano-TiO<sub>2</sub> transforma-se num material superhidrofílico que permite deste modo a limpeza eficaz das fachadas, levando a uma diminuição das acções de manutenção e a uma redução dos custos (Munafò et al., 2015; Guo et al., 2016; Sierra-Fernandez et al., 2017).

A presente dissertação insere-se nos projectos DB-HERITAGE (PTDC/EPH-PAT/4684/2014) - Base de dados de materiais de construção com interesse histórico e patrimonial, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, e PRESERVE – Preservação de revestimentos do Património construído com valor cultural (2014-2018), do LNEC.

### 1.2. Objectivos e Metodologia

A presente dissertação procura, através da bibliografia analisada, dar a conhecer os estudos que se têm realizado na área dos materiais de construção integrando materiais nanoestruturados. Através da campanha experimental realizada, pretende-se avaliar a influência que os tratamentos formulados, à base de soluções aquosas de água de cal contendo nano-TiO<sub>2</sub> e OG em várias percentagens, apresentam quando aplicados sobre rebocos de argamassa de cal aérea, de modo a contribuir para a ampliação do conhecimento destes nanomateriais quando aplicados sobre o património cultural edificado.

É objectivo da presente investigação avaliar o comportamento do OG e do nano-TiO<sub>2</sub> sobre argamassas de cal aérea para conservação e reparação, realizando para tal uma campanha experimental onde são utilizadas duas percentagens diferentes de OG e nano-TiO<sub>2</sub> adicionados a soluções aquosas de água de cal.

A presente dissertação também pretende avaliar o uso de tratamentos utilizando produtos nanoestruturados na influência da compatibilidade entre o tratamento aplicado e o suporte a tratar, de modo a garantir que a permeabilidade ao vapor de água e a absorção de água líquida não sejam alteradas significativamente. Para além da avaliação das propriedades físico-mecânicas, também se pretende avaliar a eficiência fotocatalítica dos tratamentos aplicados na degradação de nódoas, comparativamente a um provete sem tratamento. As variações cromáticas do suporte também foram analisadas, sendo esta uma característica importante quando se pretende utilizar estes tratamentos sobre o património cultural edificado.

### 1.3. Estrutura e Organização do Trabalho

A presente dissertação está dividida em seis capítulos seguidos das referências bibliográficas e anexos, sendo explícitos de forma sucinta nos parágrafos seguintes.

Capítulo 1 – consiste na introdução, onde é referido o enquadramento do tema, os objectivos e metodologia adoptada e onde consta a estrutura organizacional do estudo.

Capítulo 2 – são apresentados, de forma resumida, os revestimentos antigos, a sua constituição e características, realizando um resumo das anomalias existentes com maior foco na perda de coesão e sujidade.

Capítulo 3 – é reservado à pesquisa e análise bibliográfica de modo a traduzir o estado de conhecimento actual na aplicação de nanomateriais em materiais de construção. Devido ao facto do uso de nanoprodutos na construção ser um assunto recente, procurou-se fazer uma introdução geral ao nano-TiO<sub>2</sub> e ao OG. Após a explicação de cada nanoproduto, e através da pesquisa bibliográfica, enquadrrou-se o uso dos nanomateriais na construção civil de forma a evidenciar as vantagens dos nanoprodutos. São ainda apresentados alguns resultados de estudos de outros autores de modo a servir de comparação e enquadramento de resultados.

Capítulo 4 – é o capítulo reservado à campanha experimental que foi efectuada. São expostos todos os materiais utilizados durante este processo, o faseamento que foi adoptado, indicando todas as etapas por ordem cronológica. É neste capítulo que são expostos todos os ensaios realizados, pressupostos e metodologias adoptadas de forma a caracterizar os tratamentos efectuados.

Capítulo 5 – neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados durante a campanha experimental. Os resultados são analisados e relacionados entre si e entre os resultados obtidos pelos diferentes autores da pesquisa bibliográfica efectuada.

Capítulo 6 – este capítulo é reservado para a síntese das principais conclusões retiradas da presente dissertação. São apresentadas algumas propostas de estudos futuros a serem realizadas com o intuito de aumentar o conhecimento da utilização de produtos nanoestruturados em tratamentos de revestimentos antigos.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas e os anexos. Nos anexos inclui-se um resumo dos resultados da bibliografia analisada, as fichas técnicas dos materiais utilizados, os resultados individuais dos ensaios realizados durante a campanha experimental e ainda o registo visual dos provetes com manchas.





## **2. Revestimentos Antigos**

### **2.1. Contextualização**

Actualmente tem-se verificado um desaceleramento da construção nova e um crescimento na área da reabilitação e conservação dos edifícios existentes. Nas duas últimas áreas referidas, é de extrema importância existir um conhecimento e estudo profundo dos materiais pré-existentes e das técnicas construtivas utilizadas outrora, para que não ocorra perda de valor histórico e cultural do património edificado.

Os revestimentos desempenham um papel importante nos edifícios em geral e, em particular, nos edifícios antigos. Os revestimentos exteriores têm como função a protecção das alvenarias contra as acções externas, definem o aspecto estético do edifício e, na maioria das vezes, representam uma época específica da história podendo ter ornamentos e pinturas de grande valor cultural.

No presente capítulo é realizada uma descrição geral da constituição e caracterização dos revestimentos de paredes exteriores antigos e serão apresentadas algumas das anomalias que podem surgir neste tipo de revestimento. No âmbito da presente dissertação, dar-se-á maior importância às anomalias que podem ter como base de tratamento os produtos nanoestruturados.

### **2.2. Constituição e caracterização dos revestimentos antigos**

As argamassas são utilizadas desde a antiguidade e nas mais variadas funções, como assentamento de alvenarias, para rebocos interiores e exteriores, para regularização ou revestimento de pavimentos entre outras funções (Elsen, 2006). Muitas das argamassas antigas têm como ligante a cal aérea, por vezes com adição de pozolanas de modo a melhorar a constituição dessas argamassas nomeadamente a sua durabilidade e longevidade (Veiga et al., 2002; Moropoulou et al., 2005; Elsen, 2006).

Nas paredes antigas rebocadas os revestimentos eram constituídos essencialmente pelas camadas de regularização e protecção - recorrendo a argamassa de cal aérea e areia - e pelas camadas de acabamento e decoração. As camadas de regularização e protecção eram constituídas, do interior para o exterior, pelo emboço, reboco e esboço. As camadas de acabamento e protecção eram constituídas por barramento (ou guarnecimento) e pintura, em geral mineral (Veiga et al., 2002).

#### **2.2.1. Constituição dos revestimentos antigos**

As camadas de acabamento e protecção não fazem parte do âmbito do presente estudo; nesta primeira abordagem focar-se-ão apenas as camadas de regularização e protecção.

Como referido anteriormente, os revestimentos antigos de paredes são constituídos na grande maioria por argamassas de cal aérea e areia. De modo a obter melhores características, recorria-se por vezes a adições minerais e aditivos orgânicos. As adições mais comuns em argamassas antigas são as pozolanas, utilizadas de forma mais corrente pelo menos desde a época dos Romanos, com o objectivo de melhorar as características das argamassas de cal aérea, conferindo-lhe propriedades hidráulicas (Elsen, 2006; Veiga, 2009; Faria et al., 2010).

Estas argamassas eram colocadas em subcamadas, apresentando geralmente as camadas interiores uma granulometria mais grosseira e um traço mais rico em ligante que as camadas exteriores. De um modo geral, a deformabilidade e porosidade iam aumentando das camadas internas para as

externas, resultando num bom comportamento às deformações estruturais e à água (Veiga et al., 2002; Veiga, 2009). Os traços volumétricos mais comuns das argamassas presentes nos revestimentos de paredes antigos variam entre 1:1 a 1:4 (cal aérea:areia), os quais dependem das características dos materiais (Veiga, 2007).

### 2.2.2. Características dos revestimentos antigos

Os revestimentos exteriores têm como funções principais a protecção, regularização e impermeabilização da alvenaria e ainda conferir o aspecto estético ao edifício. Para que os revestimentos garantam as funções mencionadas, estes devem cumprir os requisitos de aderência ao suporte, resistência à fendilhação, impermeabilização em zona não fendilhada, promover a expulsão do vapor de água, durabilidade face às acções externas e promover o aspecto estético.

Com o advento do cimento, no início do século XX, durante décadas caíram em desuso revestimentos de argamassas de cal aérea, sendo estes substituídos por argamassas de cimento que apresentam elevada resistência mecânica, elevada impermeabilização à água líquida mas também ao vapor de água e baixa porosidade. Como é sabido, também as alvenarias sofreram grandes mudanças ao longo dos tempos, apresentando as paredes antigas uma constituição, requisitos e modelo de funcionamento diferentes das paredes actuais, em especial em termos de deformabilidade, características mecânicas e permeabilidade à água. As argamassas de cal aérea e areia aplicadas nas alvenarias antigas possuíam características que as tornavam adequadas aos suportes, como baixa retracção (após aperto para anular a retração inicial de secagem), baixa resistência mecânica, grande deformabilidade, elevada porosidade (levando a uma adequada permeabilidade ao vapor de água e absorção capilar), boa aderência ao suporte antigo e boa trabalhabilidade (Faria, 2004; Rosa, 2013).

Os materiais utilizados na constituição das paredes antigas eram porosos e deformáveis, sendo a capacidade de resistência e de protecção asseguradas essencialmente através da elevada espessura que possuíam. Sem cortes muito efectivos de capilaridade, admitiam a entrada de água para o interior da alvenaria, ao mesmo tempo que promoviam a sua fácil e rápida saída para o exterior. A ascensão capilar da água, através das fundações, fazia parte do funcionamento normal da parede, que rapidamente promovia a sua expulsão por evaporação. Devido às características anteriormente apresentadas das paredes antigas, uma das propriedades mais importantes dos revestimentos antigos é a sua permeabilidade ao vapor de água (Veiga et al., 2002).

Para evitar o aparecimento de anomalias mais graves que as existentes, é fulcral que as intervenções de conservação realizadas nos edifícios antigos respeitem os modelos de funcionamento originais. Para isso, é essencial manter os materiais e soluções originais, ou quando necessário, substituí-los por outros compatíveis de modo a manter a compatibilidade de funcionamento (Veiga et al., 2002; Veiga, 2009).

### 2.3. Anomalias em revestimentos

Num edifício, os revestimentos exteriores de paredes, devido à grande exposição às acções externas e devido à função de protecção das alvenarias, são os elementos mais sujeitos à degradação. É por esta razão que são os mais frequentemente abrangidos nas acções de intervenção. Apresentando um papel importante na imagem do edifício, tem existido uma maior pressão para conservar e preservar os revestimentos antigos (Veiga et al., 2002). A exposição dos revestimentos leva ao aparecimento de

anomalias que surgem devido a inúmeros factores como o clima, os agentes químicos, físicos, mecânicos e biológicos (Magalhães, 2002).

Para que o tratamento às anomalias existentes no revestimento seja eficaz é necessário que haja um conhecimento profundo do revestimento, em termos de composição, estratigrafia e técnica de aplicação; um diagnóstico preciso das causas e natureza das anomalias, um domínio das técnicas de tratamento e um conhecimento científico dos materiais de reparação. As causas das anomalias têm que ser controladas antes da reparação. Para além da compatibilidade entre os materiais existentes e os utilizados na reparação, estes ainda têm que regenerar os elementos perdidos sem criar desequilíbrios (Magalhães, 2002; Veiga, 2012).

De acordo com Magalhães (2002) e Veiga (2012) as anomalias frequentemente presentes em revestimentos antigos são as fissurações, roturas pontuais, eflorescências e criptoflorescências, destacamento por perda de aderência entre camadas ou ao suporte, perda de coesão, erosão, colonização biológica, manchas (sujidade, crosta negra, entre outras). Tavares (2009) ainda mencionou a alteração cromática como uma anomalia nos revestimentos coloridos. Muitas destas anomalias afectam apenas as funções decorativas do revestimento, não reduzindo significativamente a capacidade do revestimento de cumprir as outras funções, como a protecção da alvenaria contra a água, a poluição, os choques, entre outras. As técnicas de reparação são acessíveis e relativamente rápidas. Como exemplo disso tem-se a colonização biológica e as manchas de sujidade. A fissuração classifica-se como uma anomalia que, afectando todas as funções do revestimento, é passível de reparação fácil, em termos de técnica e de tempo de execução. As roturas pontuais, perda de coesão, destacamento e erosão afectam as principais funções do revestimento e podem pôr em causa a sua durabilidade, apresentando maiores dificuldades e técnicas de reparação específicas e recorrendo a produtos de actuação pouco conhecidos. As criptoflorescências e eflorescências classificam-se como as anomalias mais exigentes, necessitando de estudo profundo e rigoroso das origens do aparecimento e sua eliminação (geralmente passar a garantir condições mais controladas de acesso de água e de humidade), antes de definir a técnica de reparação (Veiga, 2012).

Das anomalias referidas dar-se-á maior foco, nos capítulos seguintes, à perda de coesão e à sujidade e alteração cromática, por estas incluírem-se no âmbito do presente estudo.

### **2.3.1. Perda de coesão**

Como mencionado anteriormente, a perda de coesão classifica-se como uma anomalia que pode colocar em causa a durabilidade do revestimento e ainda provocar mudanças estéticas. Para a sua reparação é necessário recorrer a técnicas específicas e a produtos ainda pouco conhecidos. Desse modo, é importante ter conhecimento de toda a informação relativa às causas que levam ao seu aparecimento e como combater este tipo de anomalia preservando o revestimento antigo.

Tavares et al. (2011) define a perda de coesão como a perda da resistência mecânica de camadas de reboco, devido ao enfraquecimento das ligações entre partículas, provocando o surgimento de várias outras anomalias como: descamação, desagregação e pulverulência. A argamassa torna-se friável pela perda de ligante devido a acções físicas ou químicas (Veiga, 2009).

A perda de coesão pode ter origem em diversos factores como a presença de humidade provocada pela acção directa e contínua da água sobre a argamassa, levando ao enfraquecimento do ligante até à sua dissolução; a acção do gelo-degelo associada à presença de humidade; os compostos naturais ou

artificiais existentes na atmosfera, como os sais ou a poluição, quando presentes nos poros da argamassa ao cristalizarem e dissolverem-se variam de volume, provocando tensões cíclicas que, por sua vez, originam a desagregação das partículas; a presença de microorganismos provoca a desagregação dos materiais. Todos estes factores contribuem para a desintegração dos materiais constituintes do revestimento, levando à perda de coesão (Tavares, 2009).

Antes de se decidir qual o tratamento a empregar, é importante, numa primeira fase, identificar o tipo de degradação e a sua origem, ou seja, as condições que podem ter dado origem à perda de coesão do revestimento. Para a preservação do revestimento, é necessário uma avaliação da situação actual (estado de conservação) do edifício. É um passo necessário para definir o problema a ser resolvido. Esta etapa inclui decisões sobre as investigações a serem realizadas, ou seja, as análises (*in situ* e laboratoriais) para compreender as causas dos danos (Hees et al., 2017).

A consolidação é empregue correntemente em elementos de construção antiga, como pinturas murais e pedra, existindo ainda poucos casos de estudo na adopção desta técnica a rebocos, de modo a torná-la viável técnica e economicamente, devido às grandes superfícies envolvidas e à heterogeneidade e friabilidade do material (Veiga, 2009). A consolidação é definida como um tratamento destinado a restabelecer a coesão do material. Esta acção requer normalmente a introdução de um novo agente de ligação na camada degradada. Os agentes aglutinantes aplicados para este fim, em estado líquido, em materiais degradados, são denominados agentes de consolidação, produtos de consolidação ou consolidantes (Hees et al., 2017).

Um tratamento de consolidação deve satisfazer três requisitos principais: eficácia (isto é, melhoria da coesão/resistência da argamassa degradada), compatibilidade (com o substrato tratado) e durabilidade (resistência a diferentes mecanismos de danos) (Borsoi et al., 2015). Um tratamento de consolidação pode ser considerado compatível se não resultar em danos técnicos (materiais) ou estéticos nos materiais existentes e deve ser tão durável quanto possível (Hees et al., 2017). Segundo Veiga (2012) o tratamento de consolidação, em particular, não deve modificar a estrutura porosa nem reduzir excessivamente a capilaridade, nem a permeabilidade ao vapor de água, nem deve aumentar a resistência mecânica ou a rigidez de modo exagerado.

Existem inúmeros produtos consolidantes utilizados no tratamento da perda de coesão dividindo-se em orgânicos e inorgânicos (Tavares et al., 2006; Veiga, 2012; Borsoi et al., 2015; Hees et al., 2017). Os consolidantes orgânicos, à base de resinas acrílicas, vinílicas ou silicónicas, apresentam maior facilidade de aplicação, maior flexibilidade e maior capacidade adesiva, mas têm uma reduzida compatibilidade com os revestimentos antigos. Pelo contrário, os consolidantes inorgânicos apresentam maior compatibilidade com os revestimentos antigos, durabilidade e reversibilidade, apresentando como vantagem serem livres dos problemas causados pelas propriedades hidrofóbicas de produtos orgânicos-poliméricos e serem menos susceptíveis a ataques microbiológicos do que os compostos orgânicos. Contudo, os que melhor asseguram a compatibilidade com o revestimento antigo são os que tendem a regenerar o ligante perdido ou degradado. Para terem boa penetração e não alterarem a superfície externa devem ser líquidos e apresentarem partículas de dimensão reduzida. A água de cal é um consolidante natural e muito antigo, mas a reduzida concentração de hidróxido de cálcio, motivada pela baixa solubilidade deste composto, obriga a um elevado número de pulverizações para se conseguir uma razoável recuperação de ligante, tornando o processo muito lento e trabalhoso. A quantidade de

consolidante necessária para alcançar uma consolidação eficaz deriva da porosidade da argamassa acessível para o produto (Veiga, 2009; Veiga, 2012; Hees et al., 2017).

Os produtos consolidantes podem ser aplicados na superfície do revestimento a tratar, através de diferentes procedimentos como pulverização ou pincelagem, sendo a primeira opção a mais viável devido à extensão que as superfícies a tratar podem alcançar e ainda por contribuir para uma distribuição do produto mais homogênea e controlada, sem arrastamento de partículas da argamassa (Veiga, 2012). Para além do procedimento de aplicação do consolidante, a eficiência de um tratamento de consolidação depende ainda do produto, das características do revestimento, do procedimento de aplicação e das condições ambientais durante e após a aplicação do produto (Hees et al., 2017).

Um dos principais requisitos para alcançar uma consolidação eficaz, é o poder de penetração do produto consolidante, que depende da sua viscosidade e tensão superficial. São características favoráveis para uma boa penetração a baixa viscosidade e a alta tensão superficial (baixo ângulo de contacto), levando a uma rápida absorção do consolidante pela argamassa. Também o tamanho das partículas do agente de consolidação é um parâmetro importante, sendo conveniente que sejam significativamente mais pequenas do que os poros da argamassa para poderem penetrar eficazmente no revestimento (Hess et al., 2017).

### 2.3.2. Sujidade

Como referido no capítulo 2.3 a sujidade não tem, no imediato, implicações na capacidade do revestimento de cumprir as suas funções. As técnicas de reparação deste tipo de anomalia são acessíveis e relativamente rápidas. Também as alterações cromáticas não provocam danos profundos aos revestimentos, afectando, na maioria dos casos, apenas o aspecto estético e visual do edifício. No entanto, ao afectar o aspecto estético, desvaloriza significativamente os edifícios históricos e a reparação, apesar de não ser complexa, pode ter custos elevados.

Nos dias de hoje, principalmente nos centros urbanos com grande densificação do tráfego automóvel, tem-se verificado elevados níveis de poluição levando a que essas partículas de poluição unam-se com outros materiais suspensos e, ao combinar-se com outros elementos atmosféricos como o vento, a chuva, a temperatura, a radiação solar, afectam e atacam a durabilidade dos materiais constituintes do revestimento, provocando numa primeira fase a sujidade com formação de “crosta negra” e, numa segunda fase, a deterioração do revestimento (Tavares, 2009). A escorrência da água da chuva, a acção do vento e a textura superficial do reboco (rugosidade) são elementos que podem levar ao aparecimento da sujidade (Magalhães, 2002). Para além desta manifestação, também as acções exteriores resultam em sujidade, tendo como consequência a alteração cromática do revestimento. Tem-se como exemplo desse tipo de acção o *bombing* (*graffiti* não artístico), que ao ser realizado sobre o revestimento antigo vai ser absorvido pelos poros da argamassa penetrando em profundidade, alterando o aspecto visual e estético e podendo prejudicar a durabilidade do revestimento (Grimmer, 1992 pág 4-6; Moura et al., 2016). As duas razões principais para limpar um revestimento antigo são: 1) melhorar a aparência do edifício; e 2) para remover sujidade, manchas, sais e poluentes que podem causar deterioração dos revestimentos (Grimmer, 1992 pág 1) e que, também, pretendem melhorar a aparência do edifício.

Com o intuito de remover a sujidade presente nos revestimentos antigos, a limpeza deve ser efectuada tendo como princípios orientadores, segundo Tavares (2009), que esta deve ser suficiente

para reduzir o impacto visual das manchas a um grau considerado aceitável, mas nunca deve atingir a espessura do revestimento original, evitando remoção de partículas de agregados ou argamassa e a saturação de água no revestimento com base em cal.

Existem várias técnicas de limpeza para remover a sujidade incrustada nos revestimentos dos edifícios. Dos métodos mais comuns encontram-se (com ordem de agressividade decrescente) o jacto abrasivo, o jacto de água, o jacto de ar e o laser (Veiga, 2015). É importante salientar que os métodos de limpeza a utilizar devem ser objecto de ensaios prévios, de modo a avaliar-se qual o método menos agressivo e que tenha eficácia suficiente. É também importante ter um conhecimento profundo dos materiais a limpar para prevenir danos irreversíveis e que podem pôr em causa as funções do revestimento e levar à perda de valor histórico e cultural.

Os meios de limpeza mencionados anteriormente, para serem eficazes e produzirem o efeito desejado nas fachadas dos edifícios, mantendo-as com aspecto limpo ao longo do tempo, necessitam de uma manutenção elevada que acarreta custos financeiros elevados. Neste sentido, é importante a formulação de produtos que assentem num conjunto de acções preventivas e reparadoras destinadas a manter o bom funcionamento, quer da edificação como um todo, quer de cada uma das suas partes.

Com o desenvolvimento da ciência é possível formular tratamentos preventivos para minimizar o aparecimento da sujidade e *bombing*, de modo a reduzir as acções de manutenção levando a menores custos e tempo. Os produtos nanoestruturados, em especial os que apresentam capacidades fotocatalíticas como o nano-TiO<sub>2</sub>, podem ser uma via a adoptar no tratamento preventivo dos revestimentos antigos. Nos capítulos seguintes analisar-se-á a eficiência desses nanoproductos na autolimpeza de revestimentos.

### 3. Nanomateriais na construção civil

#### 3.1. Enquadramento

Com o desenvolvimento que se tem vindo a assistir na ciência nos últimos anos, mais especificamente na área da nanotecnologia, tem sido possível integrar este ramo da ciência em várias actividades que até então não eram alvo de estudo. A nanotecnologia começou por ser uma área estudada pela química e física e onde os primeiros desenvolvimentos se deram na tecnologia. Quando a nanotecnologia começou a abranger outras indústrias, como a medicina, farmacêutica, automóvel, têxtil e construção civil, foi possível melhorar produtos já existentes e formular novos.

A primeira manifestação da nanotecnologia foi em 1959, introduzida por Richard P. Feynman durante a famosa palestra *"There's Plenty of Room at the Bottom"*, mas só em 1974 a palavra "nanotecnologia" surgiu pela primeira vez pelo professor Norio Taniguchie para descrever a construção de materiais à escala de 1 nanómetro (Marzi, 2015). A nanotecnologia refere-se ao processo de entendimento, reestruturação e controlo da matéria com base no tamanho, situando-se entre 0,1 e 100nm (Figura 3.1) para aperfeiçoar materiais já existentes ou desenvolver materiais com novas propriedades (Nano@construção, 2011; Rao et al., 2015). Pode-se dizer que a nanotecnologia não é uma nova tecnologia ou ciência, mas sim um aperfeiçoamento da tecnologia até então existente (Rao et al., 2015).

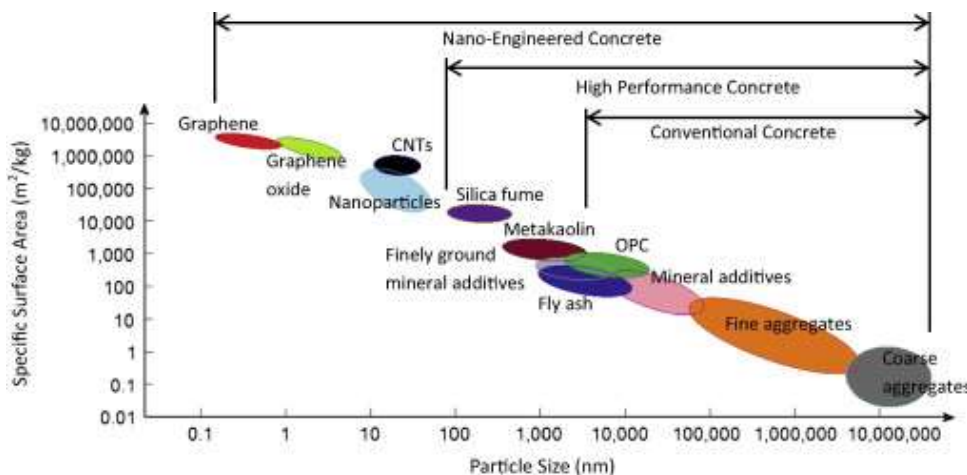


Figura 3.1 – Dimensões e áreas superficiais específicas de diversos constituintes (Chuah et al., 2014)

Nos últimos anos tem existido um desenvolvimento veloz da nanotecnologia aplicada aos vários sectores da indústria farmacêutica, à medicina, indústria electrotécnica e, mais recentemente, na construção civil. Com o uso potencial da nanotecnologia na construção civil, é possível obter materiais que oferecem maior durabilidade com baixo custo de manutenção. Na construção civil a nanotecnologia tem vindo a surgir em aplicações de revestimentos de protecção para evitar a corrosão pela água salgada, introdução em painéis solares e fotovoltaicos, em argamassas de cimento e formulações de betões com maior durabilidade a ataques corrosivos, utilizando uma menor quantidade de ligante na sua constituição, em tratamento de argamassas de cimento e de cal, em sistema de isolamento térmico, entre outras áreas de aplicação (Marzi, 2015; Rao et al., 2015).

Na presente dissertação dá-se especial atenção ao dióxido de titânio nanoestruturado (nano-TiO<sub>2</sub>) e ao óxido de grafeno (OG). Estes dois produtos têm sido alvo de investigação por parte de vários autores (Quadro A.I.1 a Quadro A.I.3).

O nano-TiO<sub>2</sub> tem como principal vantagem a sua capacidade fotocatalítica que, ao reagir com a luz UV-A, torna as superfícies superhidrófilas, promovendo nessas superfícies características de autolimpeza. A autolimpeza é definida por Diamanti et al. (2008) como uma característica que limita os custos de manutenção e que promove a degradação de agentes poluentes. O nano-TiO<sub>2</sub> é um nanomaterial largamente estudado por vários autores, sobretudo para autolimpeza de superfícies de pedra. Na recolha bibliográfica efectuada, e que se tenha conhecimento, o uso de nano-TiO<sub>2</sub> para o tratamento superficial de revestimentos constituídos por argamassa de cal aérea é inexistente. Como tal, existe necessidade de aprofundar o conhecimento deste nanoproduto quando aplicado para autolimpeza de edifícios antigos.

O OG tem sido investigado adicionado em argamassas de cimento e na formulação de betões de alta resistência e com protecção anticorrosiva. Na bibliografia recolhida não se encontrou referência ao uso de OG em tratamentos superficiais sobre revestimentos. Torna-se assim relevante estudar as vantagens e desvantagens da aplicação deste nanoproduto em revestimentos antigos à base de cal aérea, de modo a conhecer as propriedades deste nanomaterial quando aplicado como tratamento.

Um estudo interessante a ser realizado de modo a contribuir para o conhecimento destes nanoprodutos, é adicioná-los em conjunto numa solução aquosa de água de cal, de forma a avaliar as vantagens e desvantagens da sua utilização simultânea. Os estudos existentes utilizando simultaneamente nano-TiO<sub>2</sub> e OG em soluções aquosas são escassos, não tendo sido encontrada nenhuma investigação utilizando ambos os produtos empregues especificamente na construção civil.

### 3.2. Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) é um óxido natural de Ti<sup>IV</sup> caracterizado como semiconductor, que pode ser encontrado em três principais estruturas cristalinas: anatase, rutilo e brookita (Figura 3.2). A forma cristalina anatase é considerada a mais valiosa entre os semicondutores existentes, sendo a mais estudada devido às suas propriedades fotocatalíticas que são activadas na presença de luz ultravioleta (UV-A). Resulta num adequado custo-benefício, apresentando estabilidade química quando não é sujeita a altas temperaturas. Esta forma é amplamente utilizada na purificação do ar, da água, como fungicida, bactericida e como agente esterilizador. A forma rutilo é menos estudada que a anterior, e é empregue como pigmentos em plásticos, tintas e papel. Esta forma é inactiva para fotodegradação de compostos orgânicos; este facto pode derivar da baixa absorção de O<sub>2</sub> na sua superfície. A forma brookita é a menos estudada devido à dificuldade de produção; como tal ainda não foi possível explorar todas as potenciais aplicações (Nogueira et al., 1998; Feltrin et al., 2013; Lucas et al., 2013; Nuño et al., 2015; Khadem-Hosseini et al., 2016; Castanho, 2016).

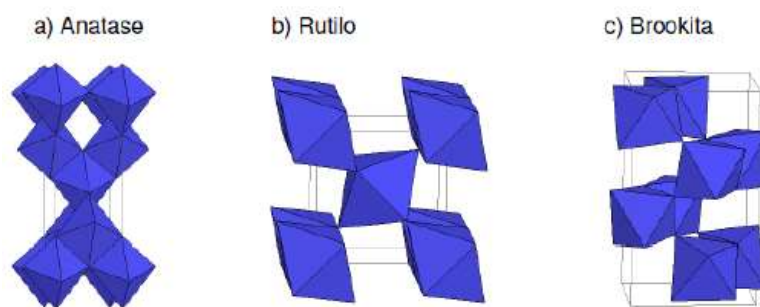


Figura 3.2 - Estrutura cristalina do TiO<sub>2</sub> (Nunes, 2011)



A grande vantagem em utilizar o nano-TiO<sub>2</sub> como material fotocatalítico prende-se ao facto dos únicos requisitos, para além da presença de nano-TiO<sub>2</sub> no material de construção, ser a existência de luz solar, oxigénio e humidade. (Folli et al., 2012).

Segundo Feltrin et al. (2013) e Lucas et al. (2013) o TiO<sub>2</sub> tem uma energia da *band gap* ou energia de activação (quantidade de energia necessária para que o electrão efectue a distância de transição entre a banda de valência e a banda de condução) de 3,2eV, o que corresponde a um comprimento de onda de 385nm. Os electrões da banda de valência sobem à banda de condução quando lhes é fornecida uma energia igual ou superior a 3,2eV (Figura 3.3). Ao mesmo tempo são criados buracos-electrões (*electron hole*) positivos, correspondentes ao número de electrões que saltaram para a banda de condução. Os electrões que saltam para a banda de condução - os electrões de condução - são aqueles que se podem mover livremente, deixando livres os chamados buracos na banda de valência.

### 3.2.1. Reacções de fotocatalise

A fotocatalise é definida por Feltrin et al. (2013) como um processo de oxidação avançado capaz de transformar uma grande variedade de poluentes orgânicos em substâncias inofensivas em condições ambientais correntes. Segundo Nunõ et al. (2015) a fotocatalise é um fenómeno químico observado em certos compostos que são capazes de absorver fotões UV que por sua vez promovem a migração de electrões da banda de valência para a banda de condução, criando uma separação de carga. Esta separação produz um buraco reactivo (h<sup>+</sup>) e um electrão (e<sup>-</sup>) que pode migrar para a superfície do material. Na superfície do material os buracos e electrões são capazes de participar num processo fotocatalítico por adsorção e reacção com moléculas como H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>. O TiO<sub>2</sub> pode ser adicionado a vários materiais com o objectivo de decompor os poluentes atmosféricos quando atingidos pela luz solar (Diamanti et al., 2008; Folli et al., 2012; Lucas et al., 2013).

A fotocatalise heterogénea é a mais utilizada representando o processo de catálise induzida por uma reacção fotoquímica que ocorre na superfície de um material semiconductor (Carneiro et al., 2013). Uma das vantagens da fotocatalise heterogénea é a possibilidade da utilização de luz solar para a activação do semiconductor, sendo passível a decomposição de uma grande variedade de compostos orgânicos tóxicos através da degradação por fotocatalise heterogénea (Nogueira et al., 1998).

Como mencionado anteriormente, para se dar a actividade fotocatalítica é necessário a presença de TiO<sub>2</sub>, luz solar, oxigénio e humidade (Folli et al., 2012; Karapatia et al., 2014). Segundo Feltrin et al. (2013) a taxa de reacção fotocatalítica depende muito da quantidade absorvida de radiação por parte do fotocatalisador. É importante salientar que o TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador não necessita de raios ultravioleta prejudiciais aos seres humanos. Também permite que as reacções se iniciem pelos raios ultravioleta com comprimentos de onda relativamente longos contidos na luz solar e emitidos por lâmpadas fluorescentes. Sabe-se que apenas 5% da luz solar total irradiada tem energia suficiente para causar efectiva fotossensibilização. Na fotocatalise também é possível observar que existem perdas de energia devido à reflexão da luz, transmissão e perda de energia na forma de calor.

A degradação dos gases poluentes, mais precisamente do NO<sub>x</sub>, ocorre através de um processo que consiste numa série de reacções químicas que têm lugar à superfície do material de construção. Foi o químico japonês Akira Fujishima nos anos 60 do século passado quem formulou as primeiras equações químicas da fotocatalise do dióxido de titânio. Desde então muitos investigadores se têm

debruçado sobre esse assunto, procurando sempre maximizar as vantagens da utilização deste produto (Fujishima et al., 2006).

De acordo com Carneiro et al. (2013), Fujishima et al. (2006), Hanus et al. (2013), Lucas et al. (2013), Nunõ et al. (2015), Karapatia et al. (2014) e Sierra-Fernandez et al. (2017) quando uma superfície, contendo  $TiO_2$ , é iluminada por radiação ultravioleta os electrões fotogerados e os buracos reagem com as moléculas de oxigénio e aniões de hidroxilo existentes no ambiente. Isto conduz à formação de radicais livres como descrito pelas equações 3.1 a 3.5.

A equação 3.1 demonstra a absorção de fotões ( $h\nu$ ) da radiação UV-A pelos semicondutores de  $TiO_2$ , resultando na transferência de um electrão ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução com a geração de um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência.



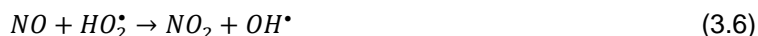
Segundo Hanus et al. (2013) os buracos ( $h^+$ ) e electrões ( $e^-$ ) são poderosos agentes oxidantes e redutores, respectivamente. A elevada capacidade de oxidação e de redução de  $TiO_2$  torna-o num dos fotocatalisadores mais eficientes segundo Lucas et al. (2013).

O comportamento oxidante forte de  $h^+$  permite-lhe reagir com  $OH^-$  dissociado da água (equação 3.2), para gerar o radical hidroxilo altamente oxidante ( $OH^\bullet$ ) (equação 3.3) enquanto os electrões libertados podem difundir para a superfície do fotocatalisador e reduzir moléculas de oxigénio adsorvidas da atmosfera para formar espécies reativas de oxigénio. O  $e^-$  reage com o oxigénio molecular para formar o anião superóxido  $O_2^-$  (equação 3.4). O anião superóxido reage com  $H^+$  dissociado da água para produzir radicais  $HO_2^\bullet$  (equação 3.5). As espécies reativas de oxigénio são capazes de decompor os micróbios em  $CO_2$  e  $H_2O$ .



As nanopartículas de  $TiO_2$ , devido às propriedades fotocatalíticas, podem ser utilizadas na despoluição, decompondo uma ampla gama de óxidos e compostos orgânicos encontrados em ambientes internos e externos que poderão causar graves problemas de saúde (Hanus et al., 2013).

O mecanismo básico de decomposição envolve a irradiação fotocatalítica para gerar radicais que posteriormente convertem poluentes em compostos inofensivos. Por exemplo, a via de reacção amplamente aceite para a conversão fotocatalítica de compostos de  $NO_x$  (óxido nítrico -  $NO$ ) e dióxido de azoto ( $NO_2$ ), é seguidamente descrita. O  $NO$  difunde-se do ambiente para a superfície do fotocatalisador onde é oxidado por geração fotocatalítica de  $HO_2^\bullet$  ou  $OH^\bullet$  (como descrito nas equações 3.1 a 3.5) para formar  $NO_2$  (equações 3.6 e 3.7).  $NO_2$  (gerado fotocataliticamente e directamente a partir da atmosfera) também reage com  $OH^\bullet$  produzido fotocataliticamente para formar iões nitrato ( $NO_3^-$ ) (equação 3.8). Estes são inofensivos devido às pequenas quantidades que se formam (Hanus et al., 2013).



As espécies nitrato finais que resultam das reacções químicas de degradação do NO<sub>x</sub> são solúveis em água e podem ser lavadas pela água da chuva. Estes tratamentos podem apresentar características multifuncionais, pois a formação de bactérias está associada à presença de matéria orgânica e a lavagem dessa matéria leva a que as superfícies apresentem propriedades antibacterianas (Sierra-Fernandez et al., 2017).

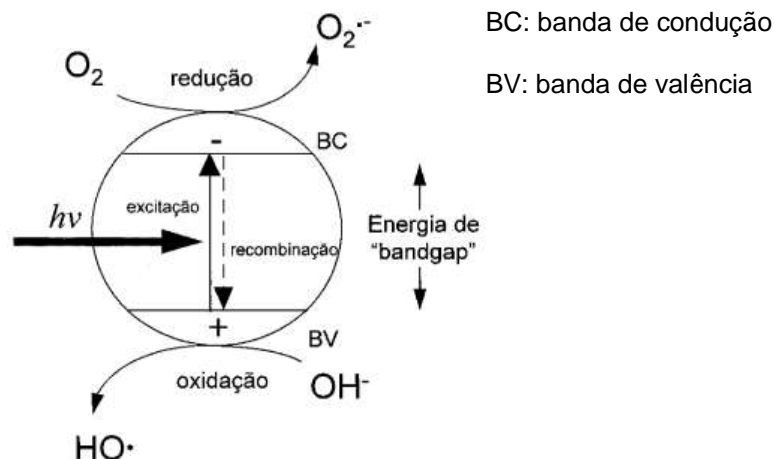


Figura 3.3 – Esquema representativo da partícula de um semicondutor (Nogueira et al., 1998)

Vários autores utilizaram outros compostos para além do NO<sub>x</sub> de forma a simular a sujidade causada pela poluição, como por exemplo os corantes de azul-de-metileno, vermelho-de-metileno e rodamina B (RhB), sendo a RhB a escolha feita pela maioria dos investigadores da bibliografia analisada (Licciulli et al., 2011; Quagliarini et al., 2012; Franzoni et al., 2014; Munafò et al., 2014; Goffredo et al., 2015).

Com o avanço da ciência e do conhecimento cada vez mais profundo sobre o TiO<sub>2</sub>, tem-se pretendido estender a investigação de modo a que a degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos ocorra sob luz visível, de modo a rentabilizar este processo aproveitando ao máximo a luz solar (Chen et al., 2003). Os corantes, acima mencionados, utilizados para simular a poluição do meio ambiente absorvem radiação de luz visível. Sabe-se que a reacção fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> não é activada pela luz visível, mas os corantes ou substratos orgânicos análogos podem fazer com que, sob adequada energia de banda de condução do TiO<sub>2</sub> e do estado do corante, se promova a injeção de um electrão para a banda de condução do TiO<sub>2</sub> (Wu et al., 1998).

Segundo Folli et al. (2012) a RhB sob iluminação de luz visível sofre uma fotorreacção sensibilizada por corante, ou seja, a molécula orgânica absorve fotões de luz visível, que só podem promover electrões a partir da mais alta orbital molecular ocupada (HOMO) para a menor orbital molecular desocupada (LUMO) na molécula orgânica, uma vez que não possuem energia suficiente para activar o TiO<sub>2</sub>, pois o *band gap* do TiO<sub>2</sub> está próximo da radiação UV-A. Sob iluminação UV-A a RhB é degradada por uma fotorreacção comum de TiO<sub>2</sub> que consiste num processo de fotocatalise de TiO<sub>2</sub> envolvendo absorção de fotões e promoção de electrões da banda de valência.

### 3.2.2. Autolimpeza e despoluição do ar

A poluição atmosférica, principalmente a existente em áreas urbanas, tem sérios riscos para a saúde dos seres vivos e meio ambiente. Por outro lado, está a aumentar drasticamente a degradação externa de monumentos e edifícios devido à deposição de matéria orgânica e outros contaminantes sobre os revestimentos exteriores. As chuvas ácidas, que ocorrem devido aos agentes poluentes

presentes na atmosfera, provocam danos quase sempre irreversíveis aos edifícios (Hanus et al., 2013; Senff et al., 2013; Chabas et al., 2014; Munafò et al., 2014; Sierra-Fernandez et al., 2017). Os esforços realizados para reduzir os efeitos nocivos deste fenómeno têm sido vários. O  $\text{TiO}_2$ , principalmente na sua forma anatase, é considerado como o melhor entre os materiais semicondutores devido às suas propriedades únicas, como referido no capítulo 3.2. A actividade fotocatalítica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tem um grande potencial de aplicação em diferentes áreas como purificação da água, tratamento de águas residuais, revestimentos de autolimpeza e fachadas envidraçadas. Em aplicações ambientais, de modo a reduzir a poluição atmosférica, o  $\text{TiO}_2$  apresenta excelentes capacidades fotocatalíticas para a mineralização de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e COV sob radiação solar devido às reacções fotocatalíticas referidas no capítulo 3.2.1. (Tseng et al., 2011; Goffredo et al., 2015; Khadem-Hosseini et al., 2016; Sierra-Fernandez et al., 2017).

O uso de produtos com propriedades de autolimpeza e despoluição do ar, como é o caso das nano- $\text{TiO}_2$ , é uma solução a ter em conta para prevenir e combater a sujidade que afecta principalmente os edifícios antigos. Introduzir materiais com nano- $\text{TiO}_2$  nas fachadas exteriores dos edifícios não produz uma redução significativa da poluição atmosférica, mas o uso deste tipo de material no interior dos edifícios pode levar a uma diminuição significativa da poluição nos espaços interiores, devido à “limpeza” do ar interior. Esta não seria conseguida através dos sistemas de ventilação dos espaços, que apenas substituem o ar contaminado pelo novo ar poluído, ou através de purificadores de ar, que alteram o poluente para outra fase sem neutralizá-lo (Lucas et al., 2013).

De uma forma geral a autolimpeza pode ser descrita segundo Chabas et al. (2014). Quando a superfície de  $\text{TiO}_2$  é exposta à radiação UV-A, reage com o  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  atmosféricos produzindo radicais livres, entre os quais  $\text{OH}^\bullet$ . Estes radicais são capazes de transformar os poluentes orgânicos que são depositados nas fachadas em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  volátil. Uma outra consequência do processo de autolimpeza, que é necessário ter em atenção, é a superhidrofilidade fotoinduzida. Esta característica aumenta a capacidade de humedecimento da superfície da fachada; sendo a água uma fonte de danos para os revestimentos porosos, é necessário avaliar a compatibilidade entre os tratamentos contendo nano- $\text{TiO}_2$  e o material pré-existente.

Segundo Diamanti et al. (2008) o uso de materiais contendo  $\text{TiO}_2$  tem contribuído, na indústria da construção civil, para melhorar algumas propriedades dos materiais já existentes e conferir-lhes novas capacidades. Estas podem ser relacionadas com a melhoria das condições ambientais, uma vez que estes materiais promovem a decomposição de poluentes produzidos pelas emissões de gases nas fachadas dos edifícios. A utilização destes materiais permite uma fácil manutenção da cor original das superfícies devido às propriedades superhidrófilas, que consistem na geração de uma camada de superfície, fazendo aumentar a molhabilidade e mantendo, deste modo, as propriedades de autolimpeza.

A utilização de materiais contendo nano- $\text{TiO}_2$  resulta em várias vantagens, por exemplo, ao nível da manutenção dos edifícios, sendo necessárias menos acções de manutenção resultando numa poupança monetária e ainda prevenindo a degradação estética dos edifícios. O aspecto estético, embora não provoque danos profundos ao revestimento, é bastante importante nas zonas urbanas, pois a sujidade, as manchas e os *graffitis* menos artísticos existentes nos edifícios (*bombing*) podem degradar a imagem de determinado local, levando ao afastamento da população dessa zona (Munafò et al., 2014; Goffredo et al., 2015; Moura et al., 2016).

### 3.2.3. Síntese dos estudos existentes

O nano-TiO<sub>2</sub> tem tido um maior foco de investigação quando aplicado em tratamentos sobre pedra calcária e argamassas de cimento, com menor expressão em argamassas de cal hidráulica e de cal aérea. O principal foco da presente dissertação é a sua utilização em tratamentos sobre argamassas de cal aérea. Como tal a pesquisa bibliográfica foi direccionada nesse sentido. Na pesquisa bibliográfica realizada não se encontraram estudos utilizando nano-TiO<sub>2</sub> para tratamento superficial de argamassas de cal aérea. Assim a informação recolhida foca-se em tratamentos superficiais de pedra calcária, argamassa de cimento, cal hidráulica natural e tijolos de barro vermelho.

Para além das características de autolimpeza e despoluição onde o nano-TiO<sub>2</sub> tem maior foco, é importante analisar as restantes características dos revestimentos quando aplicado este tipo de tratamento. A resistência mecânica e o comportamento dos revestimentos à acção da água devem ser avaliados, de modo a avaliar a compatibilidade dos tratamentos com os suportes onde são aplicados. De seguida, são apresentados os vários estudos analisados.

#### **Autolimpeza e despoluição**

Os vários investigadores analisados diferiram na constituição dos produtos de nano-TiO<sub>2</sub> utilizados, nas quantidades e modos de aplicação dos tratamentos, nas condições de cura, nos agentes de coloração para testar a autolimpeza e nos poluentes e agentes biológicos para avaliar a despoluição das superfícies estudadas (ANEXO I).

Goffredo et al. (2015) manchou amostras de pedra Travertino com RhB e observou que, nas primeiras horas de ensaio, o efeito de autolimpeza foi mais evidente que nas horas mais avançadas do ensaio em que as reacções fotocatalíticas tornaram-se mais lentas. Também o envelhecimento acelerado modificou as reacções fotocatalíticas que se tornaram mais lentas após esse processo. Munafò et al. (2014) também obteve resultados semelhantes nas amostras por ele ensaiadas de pedra Travertino, onde verificou uma diminuição da intensidade da cor de RhB de 70% até um máximo de 80%. Quagliarini et al. (2012) estudou o efeito da autolimpeza manchando as amostras de pedra Travertino com RhB, verificando que a degradação das manchas de RhB é superior nas amostras tratadas do que nas amostras não tratadas. Ao fim das 26h de ensaio as amostras tratadas apresentaram uma descoloração 30% superior às amostras não tratadas.

Vasconcelos et al. (2014) observou, em argamassas bastardas de cimento e cal hidratada, uma diminuição da intensidade da cor de RhB de 70% após 240min de radiação UV. Franzoni et al. (2014) aplicou o tratamento fotocatalítico sobre argamassas de cal hidráulica natural, manchando-as com azul-de-metileno. Observou uma maior descoloração das amostras tratadas em comparação com as amostras não tratadas. Licciulli et al. (2011) procedeu à aplicação de nódos de vermelho-de-metileno sobre amostras de pedra Leccese, tendo verificado uma fotodegradação das manchas mais evidente na primeira hora de ensaio com radiação UV.

Para acções de despoluição, os estudos existentes são reduzidos. Os estudos analisados estão presentes no Quadro A.I.7. Embora o estudo de Graziani et al. (2015) se afaste um pouco do objectivo da presente dissertação, decidiu-se incluí-lo por ser o único estudo analisado que tem como foco a biodeterioração. Foram utilizados, nesse estudo, tijolos de barro vermelho, com superfície rugosa e lisa para simular os utilizados antigamente, tendo sido sujeitos a culturas de microalgas. Foi observado que

as algas incrustaram-se em maior quantidade nos tijolos com superfície rugosa em comparação com os de superfície lisa. Nos tijolos de superfície lisa houve uma redução de algas de 40% nas amostras tratadas em comparação com as amostras não tratadas. Em relação aos tijolos de superfície rugosa não foi possível verificar diferenças significativas entre as amostras tratadas e não tratadas.

No estudo de Nuño et al. (2015) amostras de pedra Bath foram submetidas a diferentes atmosferas contendo NOx e SOx de modo a avaliar a capacidade de despoluição. Foram submetidas amostras sem tratamento, com tratamento de nanocal e com tratamento de nanocal com nano-TiO<sub>2</sub>. Devido à elevada superfície específica que as nanopartículas possuem foi observada uma concentração de SOx nas superfícies revestidas com nanocal e nanocal com nano-TiO<sub>2</sub> três vezes superior à das amostras não tratadas. A presença de nano-TiO<sub>2</sub> aumentou a deposição de enxofre e nitrogênio. Concluiu-se que o tratamento de nanocal com nano-TiO<sub>2</sub> poderia ser utilizado como uma camada sacrificial.

Quagliarini et al. (2012) utilizou amostras ensaiadas com RhB para o ensaio de despoluição onde as submeteu a uma atmosfera rica em NOx. Verificou uma redução de NOx de 35% nas amostras tratadas com três ciclos de pulverização de tratamento e uma redução de 25% de NOx nas amostras tratadas apenas com um ciclo de pulverização. Licciulli et al. (2011) obteve resultados promissores com o ensaio de despoluição, onde observou uma redução de 90% de NOx em todos os provetes com tratamento.

### **Resistência mecânica**

Tal como expectável, constatou-se que as propriedades mecânicas têm tido menor foco nos vários estudos analisados por se tratar da aplicação de tratamentos superficiais, existindo apenas um estudo em que foram analisadas (Quadro A.I.8). Vasconcelos et al. (2014) obteve uma clara redução da resistência à flexão das amostras tratadas com solução aquosa contendo nano-TiO<sub>2</sub> e diferentes valores de pH (pH3 e pH8) face às amostras não tratadas. Obteve uma diminuição de 27% nas amostras tratadas com nano-TiO<sub>2</sub> e pH3 e 17% nas amostras tratadas com nano-TiO<sub>2</sub> e pH8.

### **Comportamento face à acção da água**

Na conservação e reparação do património cultural edificado é de extrema importância salvaguardar a compatibilidade entre os materiais existentes e os novos materiais, em especial o seu comportamento à acção da água. Assim, os tratamentos não devem diminuir a permeabilidade ao vapor de água, nem aumentar ou reduzir em excesso a absorção capilar. No Quadro A.I.11 estão presentes os estudos e os ensaios realizados para avaliar esta característica tão importante.

Munafò et al. (2014) avaliou a absorção de água da pedra Travertino nas amostras com e sem tratamento. Verificou que as amostras sem tratamento e com tratamento com múltiplos ciclos de pulverização absorveram quantidades de água similares com e sem radiação UV-A. Por outro lado, as amostras com apenas um ciclo de pulverização de tratamento absorveram, antes do envelhecimento acelerado, uma maior quantidade de água que as restantes amostras ensaiadas. Quando submetidas a radiação UV-A as amostras com apenas um ciclo de pulverização de tratamento diminuíram para metade a absorção de água, ocorrendo esta de uma maneira mais lenta e mais homogénea do que sem luz UV-A.

Vasconcelos et al. (2014) realizou ensaios de absorção de água por imersão durante 48h e absorção de água por capilaridade. Nesse estudo verificou-se que a absorção de água não dependia directamente do tratamento aplicado, mas sim das características físicas dos provetes como o traço utilizado e o espalhamento obtido. No geral, a absorção de água por imersão aumentou ligeiramente com a adição do nano-TiO<sub>2</sub>.

Franzoni et al. (2014) realizou ensaios de ângulo de contacto e permeabilidade ao vapor de água. Verificou que o ângulo de contacto foi significativamente reduzido pela aplicação do nano-TiO<sub>2</sub>, não existindo diferenças entre as diferentes aplicações do tratamento, levando a uma redução superior a 50% nas amostras tratadas em relação às amostras não tratadas. Nas amostras sob radiação UV, foi possível observar a hidrofiliidade característica do nano-TiO<sub>2</sub> quando submetido a este tipo de radiação, onde o tempo de absorção de água foi reduzido em 70% nas amostras tratadas. Na permeabilidade ao vapor de água não houve variações significativas entre as amostras tratadas e sem tratamento.

No estudo de Quagliarini et al. (2013) foi possível avaliar os valores do ângulo de contacto estático, embora esses valores dependam principalmente das características físicas, da morfologia e da rugosidade da superfície da amostra. A sua determinação foi difícil e como tal os resultados devem ser cuidadosamente analisados. Ainda assim, foi possível analisar que sem radiação UV o tratamento com três ciclos de pulverização aumenta em 31% o valor do ângulo de contacto em comparação com as amostras de referência e tratadas com um ciclo de pulverização. Sob luz UV a quantidade de água absorvida pelas amostras tratadas foi cerca de 50% inferior em relação às amostras não tratadas, ao contrário do observado por Quagliarini et al. (2012) que não observou diferenças significativas na absorção de água superficial entre amostras tratadas e de referência (com e sem luz UV). Na absorção de água por capilaridade Quagliarini et al. (2013) e Quagliarini et al. (2012) observaram que a quantidade de água não é muito influenciada pela presença do revestimento sobre a amostra, mas devido às características físicas (porosidade, rugosidade) da própria amostra.

Tal como Quagliarini et al. (2012) no estudo de Licciulli et al. (2011) não se observaram diferenças significativas entre as amostras tratadas e não tratadas: todas as amostras analisadas mostram a maior absorção de água durante a primeira hora. A aplicação dos tratamentos levou a uma ligeira diminuição na permeabilidade ao vapor de água.

### 3.3. Óxido de grafeno e síntese dos estudos existentes

O óxido de grafeno (OG) é um material em camadas que deriva da oxidação da grafite através de uma das muitas adaptações do método de Hummer original, apresentando-se como uma rede hexagonal de carbono sob a forma de uma folha extremamente fina (Chuah et al., 2014). O método de Hummer é composto por várias fases de oxidação severa da grafite cristalina, seguido de tratamento por ultra-sons ou outros métodos de dispersão para produzir um material monocamada, tipicamente em suspensão aquosa (Yang et al., 2016).

A estrutura do OG consiste em folhas de carbono com um átomo de espessura, com grupos carboxilato localizados na periferia que fornecem carga de superfície negativa dependente do pH e da estabilidade coloidal. As superfícies basais contêm grupos funcionais hidroxilo (-OH) e epóxido (-O-) que, embora não tenham carga, são polares. A presença destes grupos funcionais torna as folhas de OG fortemente hidrófilas, o que permite uma excelente dispersão deste material na água, formando suspensões estáveis (Stankovich et al., 2016; Yang et al., 2016).

Várias estruturas de OG foram propostas (Yang et al., 2016); entre elas, o modelo Lerf-Klinowski que é actualmente a configuração mais aceite. Este modelo consiste em regiões aromáticas não oxidadas e em anéis de seis membros alifáticos contendo grupos hidroxilo (OH), epóxido (-O-) e ligações C=C isoladas, possuindo nas extremidades grupos OH, carbonilo (C=O) e carboxilo (COOH) (Figura 3.4).



Figura 3.4 – Modelo estrutural do óxido de grafeno proposto por Lerf-Klinowski (adaptado de Yang et al., 2016)

A escolha de OG para a presente dissertação prende-se com o facto deste nanomaterial apresentar características únicas, como é o caso da elevada superfície específica. Esta, aliada ao tamanho reduzido das partículas, penetra em profundidade nos poros do revestimento conferindo-lhe desse modo uma maior dureza superficial, que se traduz numa menor perda de coesão superficial. Por ser um material com características hidrófilas, espera-se que não altere negativamente o comportamento dos revestimentos antigos à acção da água.

Na pesquisa bibliográfica realizada, e que se tenha conhecimento, não existem tratamentos utilizando o OG. Este nanoproduto, como mencionado anteriormente, tem sido investigado empregue em argamassas de cimento, principalmente devido à sua capacidade de incrementar a resistência mecânica. Com menor expressão tem sido estudado em argamassas de cal hidráulica natural e em acabamentos de cal aérea. Devido à ausência de estudos de tratamentos com OG, a síntese bibliográfica utilizando este nanoproduto foca-se essencialmente na sua integração em argamassas de cimento e cal hidráulica natural (Quadro A.I.2). O OG, utilizado na maioria dos casos, foi formulado através do método de Hummers modificado, tendo sido utilizado em diferentes percentagens, variando o traço das argamassas, tipo de provetes e cura. Também no OG é importante avaliar a resistência mecânica e o comportamento à acção da água resultante da sua integração em argamassas.

### Resistência mecânica

A resistência mecânica tem sido a propriedade mais investigada na bibliografia analisada (Quadro A.I.9). Babak et al. (2014) formulou argamassas de cimento com adição de OG em diferentes percentagens, em massa de ligante, e ainda recorreu ao uso de superplastificantes para permitir obter uma boa trabalhabilidade da argamassa sem necessidade de aumentar a quantidade de água. A percentagem de OG aumentou a resistência à tracção até um máximo de 1.5% de OG, obtendo-se um aumento de 48% em comparação com as amostras de referência. Para a percentagem de 2% de OG a resistência à tracção diminuiu face à amostra de referência.



Chen et al. (2015) estudou o efeito da adição de fibras de carbono em argamassas de cimento e ainda OG depositado sobre as fibras de carbono em diferentes percentagens de massa de ligante. Observou que a deposição de OG nas fibras de carbono melhorou a hidrofília das superfícies das fibras de carbono e influenciou a hidratação do cimento, tornando a interface mais forte. No ensaio de resistência à tracção e compressão aos 7 dias, foi possível verificar um aumento destas propriedades com 0.4% de fibras de carbono com OG, face às amostras de referência. Aos 28 dias não se notou acréscimos significativos entre as argamassas com fibras de carbono e OG em relação às argamassas de referência.

O estudo de Barbosa (2015) teve como objectivo contribuir para o conhecimento do OG adicionado em argamassas de cal hidráulica natural. Foi possível observar que o OG não apresentou influência significativa na resistência à tracção por flexão e na resistência à compressão e que para valores superiores a 0.5% de OG (relativamente à massa de ligante) a resistência à tracção tem tendência a diminuir. No ensaio de dureza superficial todas as argamassas, com ou sem adição de OG, são consideradas superfícies duras, não tendo influência a adição de OG.

No estudo realizado por Duarte (2015) foi adicionado OG em diferentes percentagens (em função da massa de cal aérea do produto) à cal aérea em pasta de forma a realizar caiações e estanhados, usando gesso cartonado como suporte. O ensaio de resistência à flexão sofreu várias adaptações aos realizados correntemente devido às características das amostras a ensaiar. Foi possível observar melhorias, especialmente no caso do estanhado, consistentes com o aumento do teor de OG. No caso das caiações não se conseguiu concluir se o OG influenciou positivamente a resistência à flexão. Na coesão superficial houve uma melhoria com o aumento da percentagem de OG adicionado. A dureza superficial revelou valores positivos com a adição de OG na caiação e valores inconclusivos no estanhado.

### **Propriedades face à acção da água**

Como referido anteriormente, é importante conhecer o comportamento face à acção da água dos materiais. No Quadro A.I.12 apresenta-se uma síntese da bibliografia analisada quanto à influência que a adição de OG nas argamassas provoca no comportamento à acção da água. É de salientar que ao analisarem-se argamassas de cimento, as quais não se adequam à reabilitação, os resultados daí provenientes podem não ser os mais adequados para a comparação de resultados obtidos na campanha experimental realizada na presente dissertação que tem como objectivo a conservação do património edificado.

Mohammed et al. (2015) estudou o efeito da adição de OG em diferentes percentagens (em massa de ligante) em argamassas de cimento. No ensaio de absorção capilar de água, observou uma redução da absorção de água principalmente nas misturas com maiores percentagens de OG. O OG aumentou a porosidade total das argamassas em relação às argamassas sem OG, mas o aumento da percentagem de OG resultou numa diminuição dos poros capilares.

Barbosa (2015), no ensaio de absorção de água por capilaridade, não identificou variações significativas na adição de OG a argamassas de cal hidráulica natural. Também na 1ª fase de secagem não houve diferenças entre as argamassas com e sem OG. Na 2ª fase de secagem a adição de OG às argamassas provoca um ligeiro aumento na perda de água quando comparada à argamassa de referência. Na absorção de água sob baixa pressão, as argamassas com dosagens mais altas de OG

absorveram quantidades semelhantes ou superiores de água em comparação com a argamassa de referência.

No estudo de Duarte (2015) observou-se que todos os provetes absorviam quantidades de água muito reduzidas no ensaio de absorção de água sob baixa pressão. Assim, constatou-se que o OG melhorou a resistência à água dos produtos de acabamento. O ensaio do ângulo de contacto foi inconclusivo devido às propriedades hidrófilas da superfície de ensaio.

### **3.4. Síntese de estudos integrando nano-TiO<sub>2</sub> e OG simultaneamente**

O número de estudos utilizando simultaneamente o nano-TiO<sub>2</sub> e OG são reduzidos e, os que existem, não têm como principal objectivo serem empregues na construção civil. Ainda assim, com os estudos apresentados no Quadro A.I.6 pode-se presumir o efeito que a combinação destes nanoprodutos terá quando aplicada em tratamento sobre um revestimento de argamassa de cal aérea.

Luan et al. (2015) adicionou às nanofolhas de TiO<sub>2</sub> diferentes percentagens de OG (em massa de TiO<sub>2</sub>), com o objectivo de melhorar as capacidades fotocatalíticas das nanofolhas de TiO<sub>2</sub>. Para avaliar a capacidade de autolimpeza utilizaram o corante azul-de-metileno. A adição de 5% de OG (em massa de TiO<sub>2</sub>) às nanofolhas de TiO<sub>2</sub> resultou num incremento da actividade fotocatalítica de 91% em relação às amostras de referência sob radiação UV. O uso isolado de nanofolhas de TiO<sub>2</sub> resultou na degradação do corante em apenas 53%. Os investigadores relacionaram o aumento da actividade fotocatalítica das nanofolhas de TiO<sub>2</sub> com o OG devido ao aumento da superfície específica fornecida pelo OG. Foi ainda possível observar uma degradação do corante, sem radiação UV, de 41% para a percentagem mais alta do OG (9% relativamente à massa de TiO<sub>2</sub>). Tal resultado deveu-se à capacidade de absorção superficial forte do OG.

O estudo de Zhang et al. (2017) tinha como principal objectivo promover a actividade fotocatalítica na gama da luz visível. Para isso, recorreram à degradação do corante azul-de-metileno e 4-clorofenol. No escuro as nanofibras de TiO<sub>2</sub> com OG exibiram pouca fotocatalise. As amostras com 4% de OG (em relação à massa de TiO<sub>2</sub>) apresentaram maior eficiência na degradação do azul-de-metileno, sob radiação visível, necessitando apenas de 50min para a sua total degradação. A taxa de degradação dos corantes foi mais rápida no início, diminuindo com o passar do tempo. No geral, o uso simultâneo destes nanomateriais revelou bons resultados na gama da luz visível.

### **3.5. Síntese de estudos de consolidação**

No capítulo 2.3.1. foi descrito a perda de coesão que ocorre frequentemente nos revestimentos antigos, sendo a consolidação a técnica adoptada para corrigir esta anomalia, preservando o revestimento antigo, conservando o seu valor histórico e técnico. É objectivo do presente estudo conhecer as propriedades do nano-TiO<sub>2</sub> e do OG para consolidação dos revestimentos históricos. Os estudos existentes utilizando produtos nanoestruturados para a perda de coesão focam-se essencialmente em tratamentos utilizando nanocal. A nanocal é um produto quimicamente semelhante à água de cal, mas com a vantagem de ter uma maior quantidade de hidróxido de cálcio com dimensões muito reduzidas, promovendo uma penetração em profundidade superior e uma consolidação melhor face à água de cal (Borsoi et al., 2013b).

Embora o presente estudo não utilize a nanocal, tem como um dos objectivos investigar as propriedades do nano-TiO<sub>2</sub> e do OG na consolidação de revestimentos com perda de coesão. Como tal,

será interessante relacionar no capítulo 5, os resultados obtidos nos estudos tendo como objectivo esse fim, com os valores obtidos na campanha experimental realizada na presente dissertação. No Quadro A.I.4 são apresentados os estudos que utilizaram nanocal como produto de consolidação.

Borsoi et al. (2015) utilizou pedra calcária para avaliar a eficácia de consolidação da nanocal. Observou que a solução alcoólica com nanocal pode facilmente penetrar em profundidade na pedra calcária sem qualquer acumulação na superfície de absorção durante a fase de absorção. A absorção por capilaridade deu-se rapidamente, devido à elevada porosidade das amostras. A acumulação de nanocal sob a superfície ocorre durante a secagem, devido à migração parcial das nanopartículas de cal com o solvente para a superfície de secagem. A camada densa de nanocal acumulada, sobre a superfície de secagem, pode prejudicar a qualidade da consolidação e também limitar a penetração de sucessivas aplicações de consolidante, dificultando a consolidação efectiva. É sugerida a modificação do mecanismo de transporte e deposição da nanocal para que a penetração em profundidade da nanocal não seja prejudicada.

Matos et al. (2014) estudou a consolidação com reintegração cromática sobre argamassas de cal aérea. Utilizou dois produtos diferentes para o tratamento de consolidação adicionando pigmentos em alguns tratamentos. O maior aumento mecânico foi obtido com nanocal com silicato de etilo, que no entanto apresentou um ligeiro aumento na permeabilidade à água. A nanocal com maior concentração de hidróxido de cálcio, provavelmente devido a esse facto, garante uma redução moderada da permeabilidade à água. Todos os tratamentos de consolidação foram eficazes após contaminação com sais. Mesmo na presença de sais, a nanocal com silicato de etilo apresentou maior dureza superficial e a nanocal com maior concentração de hidróxido de cálcio demonstrou maior redução de permeabilidade à água. Além disso, as observações visuais mostraram que as argamassas consolidadas com nanocal com silicato de etilo são aquelas que apresentam maior durabilidade em comparação com as restantes argamassas.

Borsoi et al. (2013a) utilizou como produtos consolidantes água de cal com silicato de etilo e nanocal, os quais foram pulverizados sobre argamassas de cal aérea. Ambos os tratamentos produziram um aumento da resistência mecânica. Os valores mais altos foram obtidos com aplicação de água de cal com silicato de etilo, com melhoria de cerca de 50% na resistência à flexão e quase 100% na resistência à compressão, em comparação com as amostras não tratadas. A nanocal apresentou um aumento de cerca de 25% na resistência à flexão e 50% na resistência à compressão face às amostras não tratadas. Como referido anteriormente, é necessário manter a compatibilidade entre os materiais pré-existentes e os novos materiais introduzidos. Borsoi et al. (2013a) refere que é necessário que um tratamento de consolidação melhore a resistência à flexão, mas sem exceder mais de 1,5 vezes os valores das amostras sem tratamento, sendo adequada uma melhoria moderada da resistência mecânica. O tratamento com nanocal apresenta um aumento moderado da dureza superficial (cerca de 18%) em relação às amostras não tratadas, enquanto o tratamento de água de cal com silicato de etilo registou um aumento mais elevado (quase 30%) devido à formação de sílica coloidal na superfície tratada.

Borsoi et al. (2013b) utilizou tratamentos de nanocal com silicato de etilo e nanossílica sobre argamassas de cal aérea. Avaliou a resistência à tracção e à compressão obtendo os valores mais elevados com a aplicação de nanossílica, com uma melhoria de cerca 42% na resistência à flexão e quase 70% na resistência à compressão em comparação com as amostras não tratadas. Os resultados

obtidos com nanocal com silicato de etilo são inferiores quando comparados às amostras tratadas com nanossílica, mas apresentam um aumento de cerca de 36% na resistência à flexão e 53% na resistência à compressão face às amostras não tratadas. Também na dureza superficial, o tratamento com nanossílica resultou num aumento de cerca de 13% face aos 8% que resultou do tratamento com nanocal com silicato de etilo. Recorrendo ao ensaio de absorção de água sob baixa pressão com tubos de Karsten é possível verificar que o tratamento com nanocal com silicato de etilo apresenta uma ligeira redução da permeabilidade à água em comparação com as amostras não tratadas. O tratamento com nanossílica apresenta uma redução significativa da permeabilidade à água face às amostras não tratadas, embora a permeabilidade à água ainda seja muito elevada. No geral, os valores de tempo de absorção ainda são reduzidos (alta permeabilidade), resultando em tratamentos de consolidação moderados, não alterando excessivamente a absorção de água das amostras consolidadas e o equilíbrio higrotérmico.

No Quadro A.I.10 e no Quadro A.I.13 é realizado um resumo dos resultados obtidos na resistência mecânica e na propriedade à acção da água, respectivamente.

### **3.6. Objectivos pretendidos com os nanomateriais incorporados**

Como anteriormente mencionado, os produtos nanoestruturados têm vindo a ser estudados por diversos investigadores com o objectivo de melhorar propriedades já existentes nos materiais ou conferir-lhes novas capacidades que até então não possuíam.

Com base na pesquisa bibliográfica efectuada, foi possível constatar que o nano-TiO<sub>2</sub> tem sido amplamente investigado na formulação de tratamentos para autolimpeza de pedra calcária, não existindo conhecimento de informação utilizando este tipo de tratamento sobre revestimentos antigos tendo como principal constituinte a cal aérea. Os estudos que utilizam OG têm sido realizados na área da formulação de novas argamassas e betões com o propósito de aumentar a sua resistência mecânica, existindo menor foco deste nanomaterial incorporado em argamassa de cal hidráulica natural e não existindo nenhum estudo, que se tenha conhecimento, onde este material tivesse sido aplicado no tratamento de revestimentos antigos.

Devido à limitada informação existente dos nanoproductos aqui apresentados, para tratamentos de revestimentos antigos, é objectivo principal do presente estudo, avaliar as vantagens e desvantagens do uso destes materiais para tratamento de revestimentos antigos à base de cal aérea. Pretende-se avaliar a actividade fotocatalítica do nano-TiO<sub>2</sub> em tratamento aplicado sobre o revestimento; se o OG contribui para aumentar a coesão superficial dos revestimentos antigos; e, ainda, se o uso simultâneo destes nanoproductos contribui para incrementar a autolimpeza ao mesmo tempo que contribui para a consolidação dos revestimentos. Para tal, foi efectuada a campanha experimental apresentada no capítulo 4.

## **4. Campanha Experimental**

### **4.1. Descrição geral**

O uso de nano-TiO<sub>2</sub> e OG na bibliografia analisada revelaram algumas vantagens na melhoria das propriedades e características dos materiais onde foram aplicados. O nano-TiO<sub>2</sub> é utilizado essencialmente no tratamento de pedras e rebocos de modo a conferir a estes propriedades de autolimpeza e despoluição. Por outro lado, o OG tem sido investigado adicionado a argamassas de cal hidráulica e de cimento. Deste modo, é interessante avaliar e investigar as vantagens que se podem retirar da utilização do OG no tratamento de fachadas de edifícios antigos e, ainda, no uso simultâneo destes nanoproductos no tratamento de revestimentos do património edificado. Com o intuito de aumentar o conhecimento nesta área de estudo, e como objectivo da presente dissertação, foi definida uma campanha experimental utilizando nano-TiO<sub>2</sub> e OG em separado e em conjunto para avaliar os benefícios que estes produtos apresentam na conservação e preservação do património cultural edificado.

No presente capítulo são apresentados os materiais utilizados para a produção da argamassa, a realização dos provetes, as condições de cura a que foram submetidos antes e após a aplicação dos tratamentos, os tratamentos aplicados sobre cada provete, assim como as metodologias e procedimentos dos ensaios realizados para caracterizar os diferentes tratamentos aplicados sobre a argamassa no estado endurecido.

A campanha experimental decorreu nos laboratórios de construção do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos inserido no Departamento de Edifícios (DED/NRI) no LNEC. O ensaio para a verificação da actividade fotocatalítica dos tratamentos foi realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (DEC/FCT-UNL). O DED/NRI, LNEC disponibilizou todos os materiais e equipamentos utilizados durante a campanha experimental, com excepção do colorímetro que foi disponibilizado pelo Grupo de Fotoquímica do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL e utilizado no DEC/FCT-UNL.

### **4.2. Materiais utilizados**

Para a campanha experimental realizada foi formulada uma argamassa com traço volumétrico 1:4 (ligante:agregado). No presente capítulo descreve-se em maior pormenor as matérias-primas utilizadas na produção da argamassa e ainda os produtos utilizados para a realização dos tratamentos. Procurou-se obter uma argamassa de fraca coesão superficial de modo a reproduzir as fachadas de edifícios antigos com necessidades de reparação.

#### **4.2.1. Ligante**

O ligante utilizado na campanha experimental, para a produção da argamassa, foi a cal aérea produzida pela “Lusical” sendo comercializada como Lusical H100. É uma cal classificada como CL90-S segundo a norma NP EN 459-1 (IPQ, 2015). A cal foi disponibilizada pelo produtor à Doutora Rosário Veiga, orientadora da presente dissertação, em 2016.

Salienta-se que durante a utilização deste produto existiu o cuidado de manter o saco de cal hermeticamente fechado, num local seco de forma a diminuir a possibilidade de carbonatação da cal em contacto com o ar.

### 4.2.2. Agregado

Optou-se por utilizar como agregado uma areia do rio Tejo, por ser a areia mais utilizada nos revestimentos, mesmo actuais, em Lisboa. (Figura 4.1). Esta areia foi fornecida ao LNEC em 2005.

Utilizou-se como agregado a areia que passou no peneiro nº4, ou seja com dimensões até 4,75mm.



Figura 4.1 – Areia do rio Tejo

### 4.2.3. Água de cal e produtos nanoestruturados

Para a realização dos tratamentos aplicados sobre a argamassa endurecida foram utilizados dois tipos de nanoprodutos: o nano-dióxido de titânio (nano-TiO<sub>2</sub>) e o óxido de grafeno (OG). Foram aplicados em dispersão de água de cal.

#### Água de cal

A água de cal utilizada para formular a dispersão aquosa foi fornecida pela Maxical ao DED/NRI, LNEC a 30/06/2016, resultando da extracção da parte superior de cal em pasta produzida em 19/10/2015. Antes de se dar início à execução dos tratamentos, a água de cal foi seca em estufa, de modo a calcular a concentração de hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) segundo a norma NP EN 459-2 (IPQ, 2011) (Figura 4.2). A quantidade média existente de hidróxido de cálcio em 1l de água de cal é de 2,5g.



Figura 4.2 – Medição da quantidade de água de cal a secar em estufa e arrefecimento gradual do hidróxido de cal retirado da estufa

### Nano-dióxido de titânio

O nano-TiO<sub>2</sub> foi disponibilizado pela empresa EVONIK Industries. O nanoproducto utilizado foi o AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P 90 (Figura 4.3) por apresentar uma elevada superfície específica, alta actividade fotocatalítica após a radiação UV-A e boa transparência em camadas finas. O nano-TiO<sub>2</sub> apresenta uma dimensão de partículas de 14nm, sendo constituído por 92% de anatase e 8% de rutilo (Siah et al., 2016). A ficha técnica deste produto pode ser consultada no ANEXO II.

Este produto foi enviado pela empresa EVONIK Japão para a EVONIK Espanha e posteriormente enviado para a empresa Quimidroga que enviou para o DED/NRI, LNEC onde foi recebido em Outubro de 2016.

### Óxido de grafeno

O OG (Figura 4.3) foi disponibilizado em pó pelo Eng. Paulo Duarte e Prof<sup>a</sup>. Isabel Ferreira, sendo produzido a partir da grafite no Departamento de Ciência dos Materiais da FCT-UNL (DCM/FCT-UNL) através do método de Hummer melhorado, com base no artigo de Marcano et al. (2010).

O DCM/FCT-UNL tem vindo a desenvolver técnicas que permitam obter OG de uma forma mais económica e ecológica. O OG utilizado no presente estudo resulta de uma formulação recente deste tipo de material, existindo ainda escassa informação das suas características.



Figura 4.3 – Nano-dióxido de titânio (à esquerda) e óxido de grafeno (à direita) utilizados na produção dos tratamentos

### 4.3. Baridade dos materiais

A baridade de todos os constituintes dos tratamentos foi baseada na NP EN 1097-3 (IPQ, 2002). Devido à quantidade reduzida de OG disponível foi necessário adaptar o ensaio da baridade, utilizando um recipiente de menor volume. Na Figura 4.4 é possível observar o ensaio da baridade realizado ao nano-TiO<sub>2</sub> e ao OG.



Figura 4.4 – Adaptação do ensaio da baridade para os nanoprodutos

A baridade permite obter a relação entre o traço ponderal e o traço volumétrico. Conhecida esta relação é possível saber com precisão a quantidade de material nanoestruturado a utilizar nos vários tratamentos realizados.

Após a determinação precisa do volume do recipiente e da sua massa, este foi preenchido com o material a ensaiar, com o auxílio de um funil, até formar um cone no topo do recipiente. Rasou-se o material em excesso com uma espátula metálica, tendo o cuidado de não compactar o material contido no recipiente, e mediu-se a massa do recipiente cheio com o material numa balança de precisão 0,001g. A baridade é obtida através da equação 4.1:

$$Ba = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (4.1)$$

Ba [g/cm<sup>3</sup>] corresponde à baridade do material,  $m_2$  [g] corresponde à massa do recipiente cheio com o material,  $m_1$  [g] à massa do recipiente e  $V$  [cm<sup>3</sup>] ao volume do recipiente utilizado.

No Quadro 4.1 é apresentada a baridade dos materiais utilizados nos tratamentos que resultou da média aritmética de três medições realizadas para cada material. Ainda nesse quadro é possível observar a baridade da areia do rio Tejo e da cal aérea utilizadas na produção da argamassa.

Quadro 4.1 - Baridade dos materiais utilizados nos tratamentos e argamassa

Material	Baridade [g/cm <sup>3</sup> ]
Nano-TiO <sub>2</sub>	0.068
OG	0.138
Areia do rio Tejo	1.446
Cal aérea CL90	0.400

#### 4.4. Produção da argamassa

Iniciou-se a campanha experimental com a produção da argamassa a colocar sobre tijolo cerâmico furado com dimensões 300x200x40mm, simulando o suporte. Como já referido, o traço volumétrico da argamassa produzida é de 1:4 (ligante:agregado) de forma a realizar uma argamassa de fraca coesão superficial.

A quantidade de areia utilizada em cada amassadura foi de 2892g, a quantidade de cal de 200g e a quantidade de água foi obtida experimentalmente de modo a obter uma trabalhabilidade da argamassa de 150±5mm, fixando-se em 670ml de água por amassadura. Estas quantidades mantiveram-se na formulação de todas as amassaduras.



As amassaduras foram realizadas com base na norma europeia EN 1015-2 (CEN, 1998a/2006). O processo de amassadura iniciou-se com a pesagem da areia e da cal aérea nas quantidades previamente definidas para cada amassadura, numa balança digital de precisão 0,1g.

Após a pesagem, foi realizada uma homogeneização manual dos materiais secos dentro da cuba com o auxílio de uma espátula metálica. De seguida colocou-se a cuba na misturadora mecânica. A quantidade de água necessária para cada amassadura foi medida numa proveta graduada.

Iniciou-se a produção da argamassa, colocando a misturadora mecânica em funcionamento na velocidade lenta durante 150 segundos, juntando-se nos primeiros segundos a água à mistura. Após os 150 segundos de funcionamento, parou-se a misturadora para a raspagem do material retido na pá e bordos da cuba misturadora. Finalizou-se o processo de mistura ligando a misturadora por mais 30 segundos.

## 4.5. Caracterização no estado fresco

### 4.5.1. Consistência por espalhamento

De modo a avaliar a trabalhabilidade da argamassa no estado fresco e a influência da água na amassadura, foi realizado o ensaio de consistência por espalhamento de acordo com a norma EN 1015-3 (CEN, 1999/2006). Através deste ensaio foi possível obter a quantidade de água a colocar na mistura de modo a alcançar uma trabalhabilidade da argamassa na mesa de espalhamento de  $150 \pm 5$  mm.

Este ensaio consiste em colocar a argamassa no estado fresco dentro de um cone centrado colocado sobre uma mesa previamente humedecida, em duas camadas de espessura semelhante de argamassa, compactando cada espessura com quinze pancadas. Após o cone estar cheio, rasa-se o topo e retira-se o cone. De seguida faz-se rodar a manivela da mesa de espalhamento em 15 pancadas seguidas. A argamassa espalha-se sobre a mesa e mede-se o diâmetro com o auxílio de uma craveira segundo dois eixos perpendiculares marcados na mesa, determinando-se posteriormente a média, correspondendo ao resultado de cada ensaio, expressa em mm.

### 4.5.2. Massa volúmica fresca

Ainda com a argamassa no estado fresco determinou-se a massa volúmica fresca de acordo com a norma EN 1015-6 (CEN, 1998).

Para este ensaio pesou-se um copo metálico de volume conhecido de  $1 \text{ dm}^3$ , numa balança de precisão de 0,1g. De seguida preencheu-se o copo até metade da sua capacidade e inclinou-se o copo de um lado para o outro três vezes, de modo a compactar a argamassa com a oscilação do copo. Encheu-se o copo até ao topo e repetiu-se o processo de compactação mencionado anteriormente. Rasou-se o topo com o auxílio de uma régua metálica e pesou-se o conjunto numa balança de precisão de 0,1g (Figura 4.5).

A massa volúmica da argamassa no estado fresco é determina com base na equação 4.2:

$$\rho = \frac{M_{total} - M_{copo}}{V_{copo}} \quad (4.2)$$

$\rho$  [ $\text{kg/m}^3$ ] é a massa volúmica da argamassa no estado fresco,  $M_{total}$  [kg] é a massa do conjunto copo+argamassa,  $M_{copo}$  [kg] é a massa do copo vazio e  $V_{copo}$  [ $\text{m}^3$ ] é o volume do copo.



Figura 4.5 – Processo de execução para a medição da massa volúmica fresca

#### 4.6. Realização e cura dos provetes antes dos tratamentos

Após a finalização e caracterização da argamassa no estado fresco deu-se início à realização dos provetes. Como referido no capítulo 4.4. a argamassa foi colocada sobre tijolos cerâmicos furados de dimensões 300x200x40mm. Antes de ser colocada a argamassa, os tijolos foram humedecidos recorrendo a um pulverizador contendo água da rede de distribuição pública. Definiu-se a espessura de argamassa de 20mm com o auxílio de uma régua e de tábuas de madeira pressionadas contra o tijolo com grampos para limitar a espessura de aplicação da argamassa (Figura 4.6).



Figura 4.6 – Processo de aplicação do reboco sobre o tijolo cerâmico com rede

Realizaram-se no total 27 provetes tendo como suporte o tijolo. Para facilitar a remoção da argamassa do tijolo para posteriores ensaios, em 9 dos 27 tijolos realizados, antes de ser aplicada a argamassa fresca, foram colocadas duas camadas de rede desencontradas, com uma dimensão de malha de 2,5mm. Colocou-se a argamassa sobre o tijolo compactando-a manualmente com o auxílio de uma pá de pedreiro. De seguida rasou-se a superfície da argamassa com uma tábua de madeira de forma a obter um acabamento semi-rugoso.

Ainda foram efectuados 6 provetes prismáticos com as dimensões 160x40x40mm, preenchendo o molde com duas camadas, sendo cada uma compactada manualmente recorrendo ao levantamento do molde e deixando-o cair sobre a mesa, totalizando 10 pancadas em cada camada. Rasou-se a superfície livre dos provetes com o auxílio de uma régua.

Os provetes sobre suporte de tijolo e os provetes prismáticos foram colocados numa sala fechada e climatizada no DED/NRI, LNEC, expostos à temperatura (T) de  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e humidade relativa (HR) de  $65\pm 5\%$ . Os provetes prismáticos foram desmoldados após 7 dias. Os provetes ficaram em cura durante 135 dias antes da aplicação dos tratamentos sobre o revestimento.

#### 4.7. Produção dos tratamentos

Após a obtenção do nano-TiO<sub>2</sub> e do OG deu-se início à realização dos tratamentos. Com base na bibliografia pesquisada foi possível definir duas concentrações mínimas e máximas para cada produto nanoestruturado. Definiu-se desse modo, para o nano-TiO<sub>2</sub> a percentagem mínima de 1% e a percentagem máxima de 5%. Para o OG foi definida a percentagem mínima de 0,03% e a percentagem máxima de 0,5%. Estes nanoprodutos foram dispersos numa solução aquosa de água de cal. As percentagens utilizadas dos nanoprodutos, na formulação das soluções aquosas a utilizar como tratamentos, vêm em função da massa de ligante presente em 5mm de argamassa sobre o suporte de tijolo. Definiu-se apenas a massa de ligante contida em 5mm de argamassa, assumindo que o tratamento iria penetrar 5mm no revestimento.

Sendo a bibliografia existente escassa na área de investigação de tratamentos nanoestruturados para aplicação sobre revestimentos antigos, foi necessário realizar um ensaio-teste para definir qual a quantidade de água de cal que cada provete necessitaria de modo a alcançar a saturação. Após esse ensaio foi possível definir que seriam necessários 350ml de água de cal a utilizar em cada tratamento.

De acordo com a bibliografia analisada, é fundamental que os produtos nanoestruturados sejam dispersos em solução aquosa com recurso a uma técnica de dispersão, sendo a sonicação o método mais utilizado pelos investigadores. Esta técnica permite que o nano-TiO<sub>2</sub> e o OG sejam bem dispersos na solução aquosa de água de cal de modo a obter uma dispersão homogênea. Na Figura 4.7 é mostrado o Elma S 60H Elmasonic, o equipamento utilizado para a sonicação dos tratamentos.



Figura 4.7 – Aparelho utilizado para sonicação dos tratamentos

Começou-se por pesar as quantidades de pó de cada nanomaterial, correspondente às percentagens acima mencionadas, numa balança de precisão de 0,0001g. Num recipiente graduado foram introduzidos os 350ml de água de cal, no qual ainda se juntou o nano-TiO<sub>2</sub> e o OG (Figura 4.8). De seguida, o recipiente é colocado dentro do sonicador para dar início ao processo de sonicação. Cada solução foi sonicada em dois processos de 10 minutos, intervalados com uma pausa de 10 minutos de modo a evitar o sobreaquecimento da solução e posterior evaporação.



Figura 4.8 – Tratamento antes (à esquerda) e depois (à direita) de ser submetido ao processo de sonicação

#### 4.8. Aplicação dos tratamentos sobre os provetes e sua identificação

Com o intuito de aumentar o conhecimento nesta área de investigação, foram formulados nove tratamentos diferentes a aplicar sobre as argamassas endurecidas. No Quadro 4.2 identificam-se os vários tratamentos realizados e respectiva nomenclatura. É de salientar que todos os tratamentos eram compostos por grupos de três provetes, excepto o provete de referência (sem qualquer tratamento) em que apenas existia um provete e os provetes com tratamento apenas com água de cal, onde existiam apenas dois provetes.

Quadro 4.2 – Tratamentos aplicados e respectiva identificação

Tratamento	Identificação
SEM tratamento	REF
Água de cal	AC
1%TiO <sub>2</sub>	1T
5%TiO <sub>2</sub>	5T
0.03%OG	0.03OG
0.5%OG	0.5OG
1%TiO <sub>2</sub> +0.03%OG	1T+0.03OG
1%TiO <sub>2</sub> +0.5%OG	1T+0.5OG
5%TiO <sub>2</sub> +0.03%OG	5T+0.03OG
5%TiO <sub>2</sub> +0.5%OG	5T+0.5OG

Os tratamentos foram aplicados através de pulverização, por ser uma técnica simples e a que melhor simula a realidade praticada em obra (Figura 4.9). A pulverização fez-se numa direcção e noutra para que a distribuição do tratamento fosse homogénea na área a tratar. Fez-se um total de 7 ciclos de pulverização, esperando 5min entre aplicações, permitindo que o tratamento penetrasse no revestimento. Em cada aplicação foi pulverizado cerca de 50ml de tratamento.



Figura 4.9 – Pulverização do tratamento sobre a argamassa de cal aérea (à esquerda) e armazenamento do suporte em sala climatizada (à direita)

Depois da aplicação dos tratamentos sobre os provetes, estes foram armazenados durante 24h em sala climatizada com temperatura de  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e HR de  $65\pm 5\%$  para que o tratamento penetrasse na argamassa. De seguida os provetes foram colocados em exposição natural na Estação de Ensaio Natural de Revestimentos de Paredes do LNEC durante 28 dias. Optou-se por colocar os provetes no exterior para que a radiação UV-A presente na radiação solar accionasse a actividade fotocatalítica dos provetes com tratamentos contendo nano- $\text{TiO}_2$  e ainda para simular a situação real em obra.

Os provetes foram colocados em exposição natural sobre um suporte de poliestireno expandido, fazendo um ângulo de  $70^{\circ}$  com a horizontal e orientados a sul (Figura 4.10). Como se encontram em exposição natural estão sujeitos a precipitação, vento, poluição atmosférica e radiação solar.



Figura 4.10 - Disposição dos provetes 260x190x20mm em exposição natural com orientação Sul

De modo a diferenciar os vários provetes realizados, a partir daqui os provetes de dimensões 260x190x20mm correspondem aos provetes sobre tijolo cerâmico sem rede; os provetes 160x40x40mm correspondem aos provetes prismáticos; os provetes 160x40x20mm aos utilizados nos ensaios com ultra-sons, módulo de elasticidade dinâmico por frequência e resistência mecânica; os provetes com 60x40x20mm correspondem aos utilizados no ensaio de absorção de água por capilaridade e secagem; e os provetes com 30x40x20mm os utilizados no ensaio de porosidade aberta e massa volúmica aparente.

Foram realizados apenas 6 provetes prismáticos com o objectivo de os ensaiar à capacidade de autolimpeza, sob radiação UV-A, com recurso ao colorímetro. Optou-se por utilizar dois provetes com o tratamento de 1%  $\text{TiO}_2$ , dois provetes com o tratamento de 1% $\text{TiO}_2$ +0,5%OG e os restantes dois provetes sem tratamento servindo como referência (Figura 4.11). Escolheram-se estes tratamentos por

terem apresentado uma melhoria na autolimpeza em resultados obtidos previamente nos provetes 260x190x20mm que se encontravam em exposição natural.



Figura 4.11 – Provetes prismáticos e respectivos tratamentos

A técnica de aplicação dos tratamentos sobre os provetes prismáticos foi em tudo semelhante à utilizada nos provetes 260x190x20mm recorrendo-se a um pulverizador. O tratamento foi colocado em todas as faces rectangulares do prisma com dimensões 160x40mm tendo sido aplicado no total, aproximadamente, 195ml de água de cal em cada provete. A quantidade de água de cal e de produtos nanoestruturados a colocar sobre os provetes prismáticos foi obtida através da relação de áreas entre os provetes sobre tijolo cerâmico e os provetes prismáticos.

Após a aplicação dos tratamentos os provetes foram armazenados no interior de um armário escuro em sala climatizada no DED/NRI, LNEC à temperatura de  $20\pm 2^{\circ}\text{C}$  e HR de  $65\pm 5\%$  durante 48h.

#### **4.9. Caracterização dos provetes no estado endurecido**

Realizaram-se, após os 28 dias da aplicação do tratamento sobre os provetes 260x190x20mm, os ensaios no DED/NRI, LNEC. O ensaio de autolimpeza com auxílio do atlas NCS e do colorímetro será abordado nos capítulos seguintes.

Os provetes de reboco aplicado em tijolo cerâmico sem rede foram utilizados para realizar os ensaios não destrutivos, parte desses provetes serviram para se realizar o ensaio de autolimpeza em exposição natural com medição através do atlas NCS e outra parte para realizar os ensaios com ultrasons, durómetro, fita adesiva e tubos de Karsten. Os provetes em tijolo cerâmico com rede tiveram como objectivo o destaque da argamassa sobre o tijolo para se realizarem os ensaios destrutivos; como a profundidade de penetração com fenolftaleína, módulo de elasticidade dinâmico por frequência, resistência à tracção por flexão e à compressão, porosidade aberta e massa volúmica aparente, absorção de água por capilaridade e secagem. Na Figura 4.12 é apresentado o exemplo dos cortes efectuados em cada provete com rede e no Quadro 4.3 a distribuição dos ensaios realizados em cada corte.

Os provetes prismáticos tiveram como objectivo a realização do ensaio de autolimpeza sob radiação UV-A para determinação da actividade fotocatalítica utilizando o colorímetro.



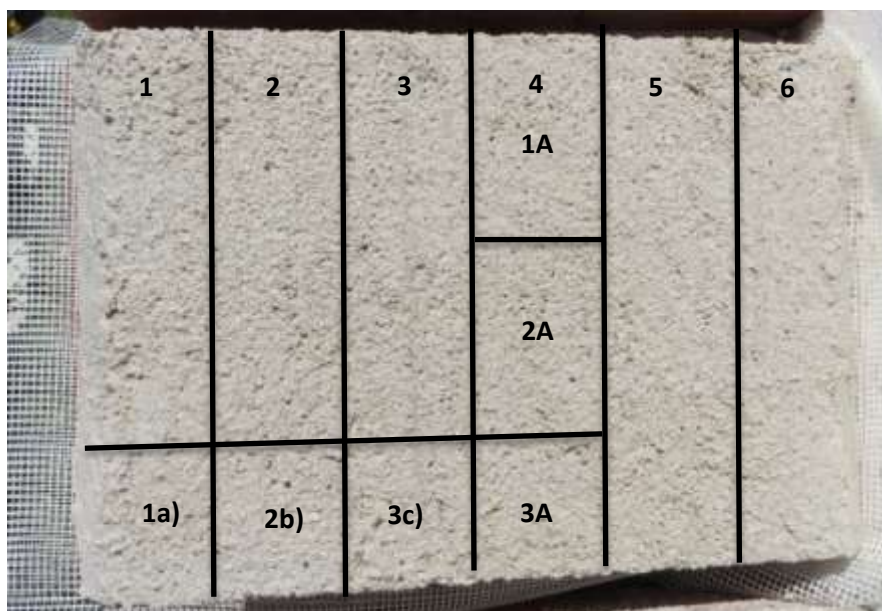


Figura 4.12 - Cortes efectuados em cada provete com rede para realização dos ensaios

Quadro 4.3 – Ensaios realizados em cada corte efectuado nos provetes com rede

Corte	Ensaio
1	Ultra-sons, módulo de elasticidade dinâmico, resistência à flexão e compressão
2	
3	
1a)	Porosidade aberta e Massa volúmica aparente
2b)	Porosidade aberta e Massa volúmica aparente
3c)	
4 1A	Absorção de água por capilaridade e secagem
4 2A	
4 3A	
2	Profundidade de carbonatação (logo após o corte)
3	
5	Não utilizado
6	Não utilizado

#### 4.9.1. Provetes sobre tijolo cerâmico com rede

Como referido anteriormente, os ensaios foram distribuídos por cada provete, com e sem rede, e em cada provete foram realizados diversos ensaios. Neste capítulo focar-se-ão os ensaios realizados nos provetes com rede.

##### 4.9.1.1. Profundidade de Carbonatação

Em argamassas de cal aérea é importante conhecer-se o grau de carbonatação da cal pois é o mecanismo de endurecimento destas argamassas permitindo assim aumentar a sua resistência mecânica e a sua resistência à água. A carbonatação processa-se de forma lenta e do exterior para o

interior, pois a água excedente da argamassa evaporará e o dióxido de carbono da atmosfera penetrará no revestimento.

Com este ensaio foi possível observar-se a área carbonatada nos provetes tratados e não tratados, através da aplicação de um agente medidor de índices de pH. Utilizou-se uma solução de fenolftaleína em etanol a 70% que tem um ponto de viragem entre 8.2 e 12, sendo a área carbonatada medida através da diferença de cores. A zona com tonalidade rosa identifica a zona alcalina e a zona sem alteração de cor indica a zona ácida, ou seja, em que já se deu o processo de carbonatação (Tavares, 2009).

Este ensaio foi realizado imediatamente após o corte, na zona lateral, para evitar que ocorresse a carbonatação. Na Figura 4.13 tem-se um exemplo da realização deste ensaio. No ANEXO III tem-se o registo visual dos vários provetes e as respectivas áreas de carbonatação.



Figura 4.13 – Variação cromática para rosa na presença de hidróxido de cálcio

#### **4.9.1.2. Avaliação das características mecânicas por ultra-sons**

Foi realizado o ensaio de ultra-sons com base na ficha de ensaio FE Pa 43 (LNEC, 2015). Este ensaio pretende avaliar a influência da consolidação ao nível da porosidade e compacidade dos provetes tratados em comparação com os provetes de referência.

O ensaio baseia-se na medição do tempo de percurso das ondas ultra-sónicas produzidas por um transdutor (transmissor) e recebidas por um segundo transdutor (receptor). Nos provetes com dimensões 160x40x20mm foi utilizado o método indirecto e directo. O método directo consiste em colocar os transdutores em faces opostas e realizar as leituras; no método indirecto os transdutores são posicionados em diferentes pontos do provete, na mesma face. Realizou-se cinco leituras no método directo, mantendo os transdutores a meio das faces opostas. Para o método indirecto, e com auxílio de uma régua graduada, realizaram-se três leituras em cada ponto do provete, tendo sido analisados catorze pontos em cada provete distanciados de 1cm.

Este ensaio é realizado quando se quer avaliar a homogeneidade e compacidade de uma argamassa de forma a detectar anomalias e defeitos. Quando a argamassa apresenta vazios e elevada porosidade, o tempo de percurso entre transdutores é maior, o que resulta numa velocidade de propagação de ondas mais baixa. Deste modo, as argamassas mais porosas apresentam velocidades de ultra-sons mais baixas.

O aparelho de ultra-sons é constituído por um módulo central que emite as ondas e procede à leitura e registo dos tempos de transmissão, em micro segundos, havendo necessidade de proceder ao cálculo da velocidade de transmissão das ondas ultra-sónicas. Esta é conseguida através da construção de um gráfico que relaciona os tempos de transmissão das ondas e a distância entre os transdutores, determinando com eles uma linha de tendência, onde o inverso do declive dessa recta é uma aproximação da velocidade.



#### 4.9.1.3. Módulo de elasticidade dinâmico por frequência

O ensaio do módulo de elasticidade dinâmico por frequência de ressonância foi realizado com base na norma NP EN 14146 (IPQ, 2006). O ensaio foi realizado em provetes prismáticos rectangulares que resultaram do corte dos provetes com rede. O módulo de elasticidade dinâmico ( $E_d$ ) é um parâmetro mecânico que fornece uma medida da rigidez de um material sólido, permitindo dessa forma avaliar a deformabilidade de uma argamassa.

Este parâmetro foi determinado através da medição da frequência de ressonância longitudinal do provete a ensaiar, por meio de um equipamento específico de emissão de vibrações, ao qual está associado um *software* de cálculo (Figura 4.14).



Figura 4.14 – Medição do módulo de elasticidade

Em todos os provetes mediram-se previamente as respectivas dimensões, recorrendo a uma craveira digital com precisão de 0,01mm, e massas utilizando uma balança de precisão de 0,01g. Estes valores foram introduzidos no *software* de cálculo associado ao referido equipamento. Cada um dos provetes foi colocado no suporte do equipamento com um dos topos em contacto com o emissor de vibrações dando-se início à medição, onde através de emissão e recepção de vibrações longitudinais, o programa regista a frequência de ressonância associada, calculando automaticamente os valores de  $E_d$  com base na equação 4.3, em MPa.

$$E_d = (2 \times l \times f_0)^2 \times \frac{\rho}{g} \times 10^{-6} \quad (4.3)$$

$E_d$  [MPa] é o módulo de elasticidade dinâmico,  $l$  [m] representa o comprimento do provete,  $f_0$  [Hz] é a frequência de ressonância longitudinal,  $\rho$  [N/m<sup>3</sup>] corresponde ao peso volúmico do material e  $g$  [m/s<sup>2</sup>] é a aceleração da gravidade (9,8m/s<sup>2</sup>).

O valor do módulo de elasticidade dos provetes em estudo corresponde à média aritmética dos valores dos três provetes ensaiados de cada tipo de tratamento.

#### 4.9.1.4. Resistência à tracção por flexão

Finalizado o ensaio do módulo de elasticidade dinâmico por frequência de ressonância iniciam-se os ensaios destrutivos, mais precisamente os ensaios da resistência à tracção por flexão e à compressão. O primeiro ensaio a ser realizado é a resistência à tracção por flexão com base na norma EN 1015-11 (CEN, 1999/2006).

O equipamento utilizado para a determinação da resistência à tracção por flexão ( $R_t$ ) foi a máquina de ensaios mecânicos LLOYD Instruments – LR 10K equipada com uma célula de carga de 10kN a uma velocidade de 1,5mm/min, recorrendo-se ao método de tração imposta por flexão em três pontos do provete (Figura 4.15).

O provete foi colocado horizontalmente sobre dois apoios distanciados entre si de 100mm, de forma centrada. O ensaio inicia-se com o carregamento, sendo aplicada uma carga a meio vão do provete de forma constante até que ocorra a rotura. O ensaio termina quando o provete atinge a rotura; o programa associado ao equipamento regista a força máxima de tracção a que o provete foi submetido ( $F_{t,m\acute{a}x}$ ).

O valor da resistência à tracção por flexão é obtido através da equação 4.4, a qual vem em função da força máxima registada que levou o provete à rotura ( $F_{t,m\acute{a}x}$ ).

$$R_t = 1,5 \times \frac{F_{t,m\acute{a}x} \times l}{b \times d^2} \quad (4.4)$$

$R_t$  [MPa] é a resistência à tração por flexão,  $F_{t,m\acute{a}x}$  [kN] corresponde à carga de rotura à tração por flexão,  $l$  [mm] é a distância entre apoios e  $b$  e  $d$  [mm] as dimensões da base do provete (sendo  $b=40\text{mm}$  e  $d=20\text{mm}$ ).

O resultado do ensaio corresponde ao valor médio dos valores obtidos nos três provetes de cada tipo de tratamento.



Figura 4.15 – Ensaio de resistência à tracção por flexão

#### 4.9.1.5. Resistência à compressão

Do ensaio anterior provêm duas metades do provete original. Para o ensaio da resistência à compressão foram utilizadas as duas metades provenientes do ensaio da resistência à tracção por flexão. O procedimento de ensaio foi realizado com base na norma EN 1015-11 (CEN, 1999/2006).

A resistência à compressão é também realizada com o mesmo equipamento (LLOYD Instruments – LR 10K) e com a mesma célula de carga de 10kN, mas a uma velocidade 0,6 mm/min (Figura 4.16).

O ensaio inicia-se colocando o meio provete num suporte metálico específico para receber o carregamento, de forma centrada e a garantir o contacto total das faces do provete com a máquina. O fim do ensaio dá-se quando o provete atinge a rotura, registando-se nesse momento a força máxima de compressão a que o provete foi sujeito,  $F_{c,m\acute{a}x}$ .

O valor da resistência à compressão,  $R_c$  [MPa] é determinado através do quociente da força máxima de compressão registada  $F_{c,m\acute{a}x}$  [N] pela respectiva área de aplicação da carga  $A$  [mm<sup>2</sup>] ( $A=40 \times 40=1600\text{mm}^2$ ).

O resultado do ensaio corresponde ao valor médio dos valores obtidos nos três provetes de cada tipo de tratamento.



Figura 4.16 – Ensaio de resistência à compressão

#### 4.9.1.6. Porosidade aberta e Massa volúmica aparente

Como demonstrado na Figura 4.12 e no Quadro 4.3 retiraram-se algumas amostras de argamassa com e sem tratamento (30x40x20mm) para o ensaio da porosidade aberta e da massa volúmica aparente. Estes ensaios têm como base a ficha de ensaio FE Pa 44 (LNEC, 2015).

As respectivas amostras de cada provete (três amostras) são colocadas a secar em estufa ventilada a  $40\pm5^{\circ}\text{C}$  até massa constante. A massa constante é atingida quando a variação entre duas pesagens com um intervalo de 24 horas é inferior ou igual a 0,1% da massa da amostra.

De seguida as amostras são colocadas num exsicador com sílica na sala onde vai ser realizado o ensaio até estes atingirem a temperatura ambiente. Regista-se a massa das amostras secas ( $m_d$ ) em gramas. Colocam-se as amostras no exsicador ligado à bomba de vácuo e baixa-se gradualmente a pressão até 40kPa (Figura 4.17). Mantém-se a depressão durante  $24\pm2\text{h}$  de modo a eliminar o ar contido nos poros abertos das amostras.



Figura 4.17 – Ensaio de porosidade aberta

Posteriormente, introduz-se água destilada com um caudal que permita que os provetes fiquem completamente imersos em não menos que 15min. A depressão deve ser mantida durante este processo e verificada no final. A temperatura da água destilada deve ser registada ( $T=19^{\circ}\text{C}$ ).

As amostras ficam imersas durante  $24 \pm 2$ h. A bomba é desligada e o exsiccador aberto. Após 30min é feita a pesagem hidrostática das amostras e a determinação da sua massa imersa ( $m_h$ ), de seguida retira-se o excesso de água com um pano húmido e determina-se a massa das amostras saturadas ( $m_s$ ). Durante todo o ensaio foi utilizada uma balança de precisão 0,01g.

Com base nas medições registadas é possível calcular a porosidade aberta ( $P_{ab}$ ) que é obtida pela razão (sob a forma percentual) entre o volume dos poros abertos e o volume aparente da amostra e é calculada através da equação 4.5:

$$P_{ab} = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100\% \quad (4.5)$$

$P_{ab}$  [%] é a porosidade aberta,  $m_s$  [g] é a massa das amostras saturadas,  $m_d$  [g] é a massa das amostras secas e  $m_h$  [g] é a massa das amostras imersas.

Através das pesagens efectuadas é possível calcular a massa volúmica aparente recorrendo à equação 4.6:

$$\rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{rh} \quad (4.6)$$

$\rho_b$  [kg/m<sup>3</sup>] é a massa volúmica aparente,  $m_d$  [g] é a massa das amostras secas,  $m_s$  [g] é a massa das amostras saturadas,  $m_h$  [g] é a massa das amostras imersas e  $\rho_{rh}$  [kg/m<sup>3</sup>] é a massa volúmica real da água, sendo considerado o valor de 1000kg/m<sup>3</sup>.

#### 4.9.1.7. Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado com base na ficha de ensaio FE Pa 40 (LNEC, 2015) tendo sofrido o procedimento de ensaio algumas alterações, nomeadamente no tempo de pesagem das amostras e sendo as dimensões das amostras regulares.

Antes de se dar início ao ensaio pincelou-se cada provete com parafina de modo a impermeabilizar as faces laterais com o objectivo de assegurar que a absorção de água faz-se unicamente no sentido ascensional e unidireccional sem perdas pelas faces laterais. Os provetes utilizados têm a dimensão de 60x40x20mm.

Numa caixa de polietileno estanque foram colocadas no seu interior duas ripas de vidro e introduziu-se água de modo a criar uma lâmina de água de 2mm acima das ripas. Introduziram-se os provetes ordenadamente dentro da caixa, com a base tratada em contacto com a lâmina de água.

Foram efectuadas pesagens ao longo dos primeiros 10min, dando por concluído o ensaio ao fim desse tempo. Para o referido ensaio foi utilizada uma balança de precisão 0,01g. O ensaio decorreu em sala com condições de ambiente controladas no DED/NRI, LNEC ( $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $HR=65 \pm 5\%$ ).

Os resultados do ensaio são expressos através da curva de absorção capilar de água, apresentando no eixo das abcissas a raiz quadrada do tempo (em segundos) e nas ordenadas a quantidade de água absorvida por unidade de área ( $Q_i$ ) que é calculado através da equação 4.7.

$$Q_i = \frac{m_i - m_0}{A} \quad (4.7)$$

$Q_i$  [kg/m<sup>2</sup>] é a quantidade de água absorvida por unidade de área,  $m_i$  [kg] a massa do provete ao fim do tempo  $t_i$ ,  $m_0$  [kg] a massa do provete seco no tempo  $t_0$  e  $A$  [m<sup>2</sup>] a área da seção do provete em contacto com a água ( $A=60 \times 40=2400\text{mm}^2$ ).

É importante salientar que o valor de  $Q_i$  foi determinado individualmente para os três provetes representativos de cada tipo de tratamento, sendo considerado o valor médio dos três provetes para a elaboração da curva de absorção de água por capilaridade.

São ainda determinados dois parâmetros que caracterizam o comportamento das amostras face à acção da água tendo por base as diferenças de massas registadas ao longo do tempo. Esses parâmetros são o coeficiente de capilaridade (CC) que expressa a velocidade de absorção de água inicial, sendo determinado através do declive do troço recto da fase inicial da curva com base numa regressão linear. Tem-se ainda o valor assintótico (VA), que expressa a quantidade máxima de água absorvida por unidade de área da secção do provete que está em contacto com a água.

#### 4.9.1.8. Secagem

O ensaio de secagem foi realizado com as mesmas amostras utilizadas na absorção de água por capilaridade. Após as amostras estarem completamente secas, foram levadas à saturação para realizar o ensaio de secagem. A saturação das amostras foi em tudo semelhante ao ensaio de absorção de água por capilaridade. As amostras foram colocadas num recipiente estanque durante 10min com a parte tratada em contacto com a lâmina de água. O ensaio foi realizado com base na norma EN 16322 (CEN, 2013) e Grilo et al. (2014). Este ensaio permite caracterizar o comportamento das amostras com os diferentes tratamentos aplicados face à acção da água, mais propriamente em relação à evaporação da água nelas contidas.

Com o objectivo da secagem se dar no sentido unidireccional, apenas pela secção livre do topo que esteve em contacto com a água, as amostras foram colocadas sobre polietileno (Figura 4.18). O ensaio decorreu em cima de uma bancada lisa na sala com condições de ambiente controladas ( $T=20\pm2^\circ\text{C}$  e  $HR=65\pm5\%$ ) no DED/NRI, LNEC.



Figura 4.18 – Disposição das amostras sobre uma película de polietileno durante o ensaio de secagem

Efectuaram-se pesagens, numa balança de precisão 0,01g, a cada 30 minutos nas primeiras duas horas de ensaio e depois a cada hora, até às 6h de secagem. A partir daí diariamente até às 168 horas de ensaio, altura em que o teor de humidade de todos os provetes se encontrava em equilíbrio com o ambiente. Considerou-se que o final do ensaio foi atingido quando a diferença de massas entre duas pesagens consecutivas foi igual ou inferior 0,1%.

Com todas as pesagens realizadas, procede-se à determinação da quantidade de água que é obtida através da equação 4.8 que possibilita traçar a curva de secagem relacionando o teor em água em função do tempo.

$$M_i = \frac{m_i - m_0}{A} \quad (4.8)$$

$M_i$  [kg/m<sup>2</sup>] corresponde à quantidade residual de água no provete por unidade de área,  $m_i$  [kg] à massa no provete no instante  $t_i$ ,  $m_0$  [kg] à massa do provete seco e  $A$  [m<sup>2</sup>] à área da secção de secagem do provete ( $A=60 \times 40=2400 \text{ mm}^2$ ).

O valor de  $M_i$  foi determinado individualmente para os três provetes representativos de cada tipo de tratamento ao longo do ensaio, sendo considerado o valor médio dos três provetes para a realização da curva de secagem.

Através da curva de secagem, ainda foi possível determinar as taxas de secagem da fase 1 e 2 de secagem (TS1 e TS2) que exprimem a velocidade com que se processa a secagem respectivamente nas fases 1 e 2 de secagem e o índice de secagem (IS) que traduz a resistência a atingir-se a secagem completa. Índices de secagem mais baixos reflectem maior capacidade de secagem total.

Através do declive do troço recto inicial da curva de secagem não logarítmica em função do tempo, determinada a partir de uma regressão linear usando pelo menos 5 pontos sucessivos e alinhados, obtém-se a TS1 (da 1ª fase do processo de secagem). Com o declive do troço recto da curva de secagem em função da raiz quadrada do tempo tem-se a TS2 (da 2ª fase).

Para o cálculo do IS foi utilizado um método simplificado de integração numérica, com recurso à regra do trapézio, utilizando o mesmo princípio obtido por Grilo et al. (2014), mas desta vez adaptando a equação simplificada em função da equação da norma EN 16322 (CEN, 2013), resultando na equação 4.9.

$$IS = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} \left[ (t_i - t_{i-1}) \times \left( \frac{M_{i-1} + M_i}{2} \right) \right]}{M_{\text{máx}} \times t_f} \quad (4.9)$$

IS [-] é o índice de secagem,  $t_i$  [h] o instante de ensaio  $i$ ,  $t_{i-1}$  [h] o instante de ensaio  $i-1$ ,  $M_{i-1}$  [kg/m<sup>2</sup>] quantidade residual de água no provete no instante  $i-1$ ,  $M_i$  [kg/m<sup>2</sup>] quantidade residual de água no provete no instante  $i$ ,  $M_{\text{máx}}$  [kg/m<sup>2</sup>] quantidade residual máxima de água no provete e  $t_f$  [h] o instante final de ensaio. É com recurso à equação 4.9 que se procederá ao cálculo do índice de secagem nas diferentes amostras ensaiadas.

#### 4.9.1.9. Observação à lupa binocular

Finalizados os ensaios no estado endurecido nos provetes extraídos do tijolo cerâmico, houve necessidade de realizar uma análise microscópica, recorrendo à lupa binocular, com o objectivo de verificar a presença dos materiais nanoestruturados na superfície do revestimento. Com esta análise pretendia-se verificar se havia ocorrido algum preenchimento dos poros superficiais, ou seja, consolidação dos revestimentos devido aos tratamentos aplicados.

O uso da lupa binocular traz vantagens quando se pretende observar com maior detalhe o revestimento e os diversos constituintes, devido aos recursos que a lupa possui de permitir aumentar o revestimento até à escala dos micrómetros.

Os tratamentos produzidos são constituídos por água de cal e produtos nanoestruturados. Devido à limitação do *zoom* da lupa em observar materiais à escala nanométrica, não foi possível garantir que, após a exposição natural, os provetes não tenham sofrido lavagem superficial dos tratamentos aplicados. Ainda assim, foi possível observar visualmente diferenças entre os provetes com tratamento e sem tratamento (ANEXO III).

#### **4.9.2. Provetes sobre tijolo cerâmico sem rede**

No presente capítulo serão explicitados em detalhe todos os ensaios realizados sobre os provetes em tijolo cerâmico sem rede.

##### **4.9.2.1. Avaliação de características mecânicas por ultra-sons**

Foi realizado o ensaio com ultra-sons com base na ficha de ensaio FE Pa 43 (LNEC, 2015). Este ensaio pretende avaliar a influência da consolidação ao nível da porosidade e compacidade dos provetes tratados em comparação com os provetes de referência.

A avaliação das características mecânicas por ultra-sons realizada nos provetes sobre tijolo cerâmico sem rede (260x190x20mm) é em tudo semelhante à realizada sobre os provetes com rede (160x40x20mm) como exposto no capítulo 4.9.1.2.

Para os provetes sobre tijolo cerâmico (260x190x20mm) recorreu-se ao método indirecto na transmissão de ondas, ou seja, o transmissor e receptor estão colocados na mesma face da argamassa.

Para este tipo de provetes, foi realizado um mapeamento dos pontos de leitura com o objectivo de ser realizado à mesma distância em todos os provetes ensaiados como é demonstrado na Figura A.IV.1. Mantendo-se fixo o transmissor, foi-se afastando o receptor de 20 em 20mm. Este ensaio foi realizado em três zonas distintas de cada provete (na parte superior do provete, a meio do provete e ainda na zona inferior do provete). Em cada zona foram analisados doze pontos, realizando-se três leituras em cada ponto.

##### **4.9.2.2. Dureza superficial por durómetro**

Para avaliação da dureza superficial dos provetes recorreu-se ao durómetro Shore A. Este ensaio teve como base a ficha de ensaio FE Pa 49 (LNEC, 2015).

O ensaio consiste em encostar à superfície a ensaiar o durómetro. O pino na sua extremidade é pressionado perpendicularmente contra a superfície do revestimento. A mola accionada por esta pressão origina o movimento de um ponteiro num mostrador circular, ao longo de uma escala de 0 a 100, que indica a resistência da superfície à penetração do pino.

Foi realizado um mapeamento dos pontos de leitura com o objectivo de ser realizado à mesma distância em todos os provetes ensaiados como é demonstrado na Figura A.IV.1. No total foram realizadas 24 leituras em cada provete, tendo sido realizadas metade das leituras na parte superior do provete e as restantes na parte inferior.

Com os valores obtidos das durezas superficiais em cada provete, procedeu-se ao cálculo da respectiva média e desvio-padrão associados.

#### 4.9.2.3. Avaliação da coesão superficial recorrendo a fita adesiva

Foi realizado um ensaio recorrendo a fita adesiva. O ensaio teve como objectivo avaliar a coesão das camadas superficiais da argamassa com e sem tratamento.

Para este ensaio cortou-se um pedaço de fita adesiva de tal forma que a área a colar tivesse as dimensões de 100x40mm e pesou-se numa balança de precisão 0,0001g. De seguida colocou-se a fita adesiva numa área previamente seleccionada pressionando com os dedos a fita adesiva três vezes de modo a fixá-la e de seguida removeu-se. Finalmente pesa-se a fita adesiva com o material retido, avaliando-se dessa forma a quantidade de material colado à fita adesiva.

Na Figura 4.19 pode-se observar as várias fitas adesivas dos diferentes provetes ensaiados e a quantidade de material retido.

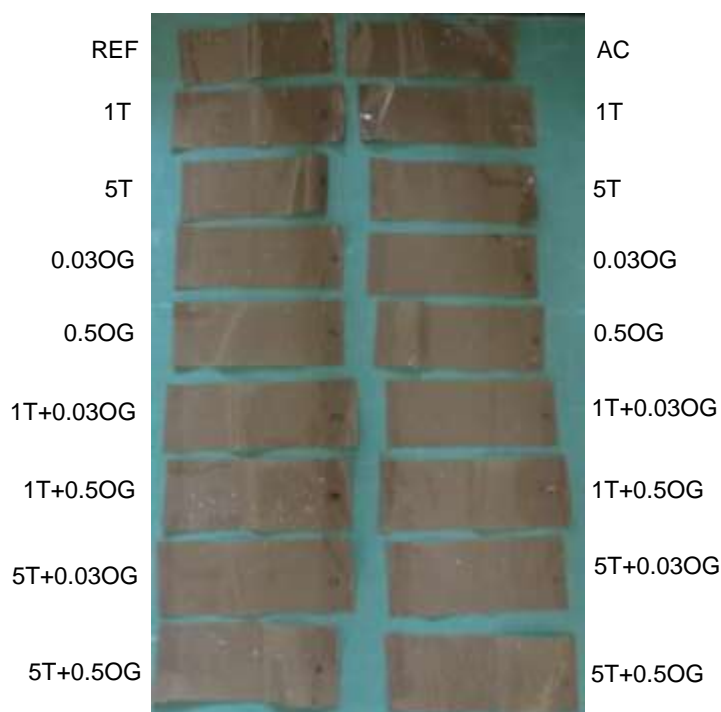


Figura 4.19 – Perda de massa superficial dos diferentes provetes ensaiados

#### 4.9.2.4. Absorção de água sob baixa pressão – Tubos de Karsten

O ensaio de absorção de água sob baixa pressão foi realizado com base na ficha de ensaio FE Pa 39 (LNEC, 2015) e na norma EN 16302 (CEN, 2013) recorrendo aos tubos de Karsten. Para além do ensaio de absorção de água por capilaridade, também este ensaio permite caracterizar o comportamento da argamassa face à acção da água, simulando a água da chuva acompanhada por uma pressão devida ao vento.

Este ensaio permitiu avaliar a permeabilidade do material através da determinação da quantidade de água absorvida pela argamassa durante um período de tempo numa determinada área.

Os provetes foram ensaiados na horizontal, utilizando-se os tubos de Karsten para superfícies horizontais como é ilustrado na Figura 4.20, graduados de 0 a 4ml. Antes da colocação dos tubos, a superfície dos provetes foi limpa para remover partículas soltas eventualmente existentes. De forma a fixar os tubos nos provetes, recorreu-se a material selante (bostik), o qual foi colocado sobre a superfície do bordo do tubo que ficou em contacto com o revestimento, evitando o excesso para que este não influenciasse a área real de material que se presume estar em contacto com a água. Fixaram-se os



tubos às zonas de superfície a serem ensaiadas, pressionando-os contra o provete de forma a minimizar a ocorrência de fugas de água.

Com o auxílio de um esguicho, encheram-se os tubos com água até à graduação de 0ml e deu-se início à contagem do tempo através de um cronómetro.

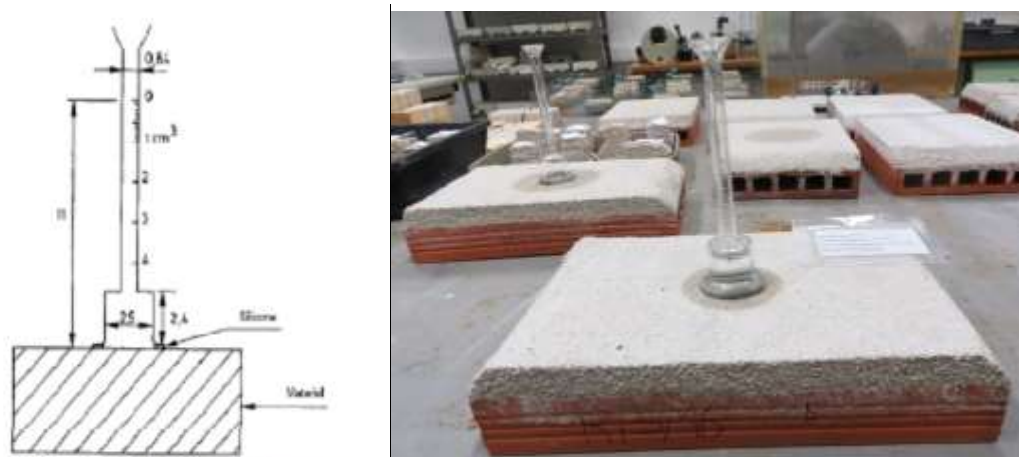


Figura 4.20 – Esquema do tubo de Karsten para superfícies horizontais (FE Pa 39, 2015) (à esquerda) e tubo de Karsten colocado sobre o provete (à direita)

Iniciou-se este ensaio com o provete 11 com o tratamento 0.03OG, colocando três tubos de Karsten sobre o suporte como se pode verificar na Figura 4.21 a). Iniciou-se o ensaio com o tubo 1 enchendo-o até à marca dos 0ml, aguardou-se 30s e encheu-se o tubo 2, repetindo-se o mesmo processo para o tubo 3. Assim que se iniciou o enchimento do tubo 2, o tubo 1 chegou à marca de 4ml, ou seja, em 30s absorveu os 4ml de água. O mesmo ocorreu no tubo 2. Como o suporte absorveu a água rapidamente, optou-se por fazer uma adaptação ao procedimento descrito na ficha de ensaio FE Pa 39 (LNEC, 2015), colocando apenas dois tubos de Karsten em cada provete e registar o tempo que a água demorava a alcançar 1ml, 2ml, 3ml e 4ml. Os tubos de Karsten não foram aplicados em simultâneo, tendo sido colocado um tubo de cada vez para a medição do tempo de absorção (Figura 4.21b)). Foi tido o cuidado de colocar o segundo tubo suficientemente afastado do primeiro, de modo a evitar a área molhada.

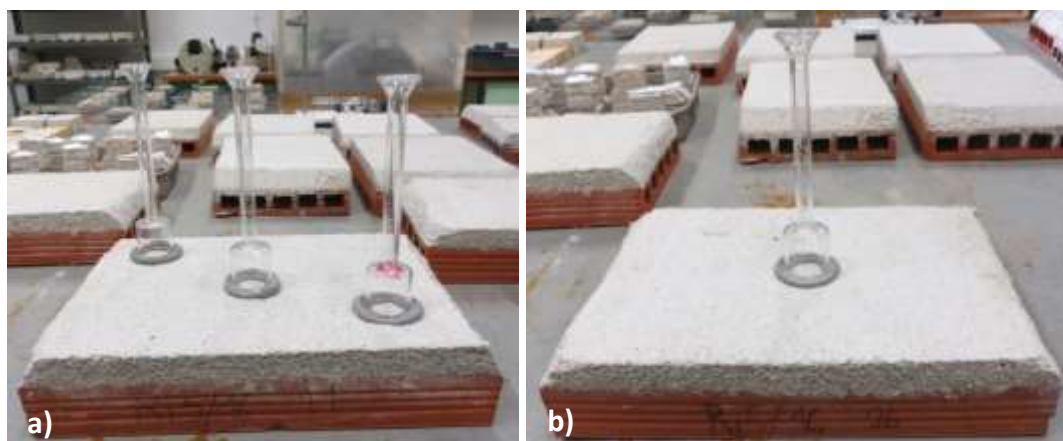


Figura 4.21 – Tubos de Karsten sobre os provetes

Observou-se que todos os provetes absorveram os 4ml de água rapidamente, não demorando nenhum provete mais que dois minutos na absorção de 4ml de água.

O resultado do ensaio exprime-se pelos valores de água absorvida ( $W_i$ ), em cada um dos pontos de medição e pela respectiva média aritmética. O cálculo da quantidade de água absorvida por área num determinado período de tempo ( $t_i$ ) é dado pela equação 4.10:

$$W_i = \frac{Q_i}{A} \quad (4.10)$$

$W_i$  [ml/cm<sup>2</sup>] representa a quantidade de água absorvida,  $Q_i$  [ml] é a quantidade de água absorvida no instante  $i$  desde o início do ensaio e  $A$  [cm<sup>2</sup>] é a área de ensaio correspondente à área de abertura da base do tubo, sendo a área de abertura do tubo de 5.7cm<sup>2</sup>.

Com base na equação anterior, é possível obter a quantidade de água total absorvida por unidade de área através da quantidade de água absorvida medida no final do ensaio para cada um dos provetes.

Através do declive da recta obtida pela representação gráfica da equação 4.10 em função da raiz quadrada do tempo ( $\sqrt{t}$ ) é possível obter o coeficiente de absorção (CA) em kg/(m<sup>2</sup>.s<sup>1/2</sup>).

#### 4.9.3. Avaliação da autolimpeza

Este capítulo tem como principal objectivo descrever o ensaio de autolimpeza dos tratamentos aplicados sobre os provetes.

Pretendeu-se avaliar a actividade fotocatalítica dos vários tratamentos aplicados sobre os provetes comparando-os com os provetes sem tratamento. Para a realização deste ensaio foi necessário manchar a superfície dos provetes com nódoas (RhB com maior e menor concentração e tinta de *graffiti* de cor preta). Utilizaram-se para este ensaio apenas os provetes que continham tratamento com nano-TiO<sub>2</sub> e ainda um provete sem tratamento de modo a servir como referência.

Os provetes foram expostos à luz solar e UV-A para avaliação da degradação das nódoas. Recorreu-se ao atlas NCS e ao colorímetro para a medição da tonalidade das cores ao longo do tempo de exposição sob radiação solar e UV-A, respectivamente.

##### 4.9.3.1. Tratamentos expostos à luz

Como anteriormente referido, para este ensaio, apenas foram utilizados tratamentos que continham na sua composição nano-TiO<sub>2</sub> devido às propriedades fotocatalíticas deste nanoproducto quando exposto à luz UV-A. Foram ainda ensaiados provetes sem tratamento para comparação.

Para este ensaio foram utilizados provetes sem rede sobre tijolo cerâmico, perfazendo um total de sete e ainda provetes prismáticos num total de seis. Os primeiros foram expostos à radiação solar durante 17 dias na Estação de Ensaio Natural de Revestimentos de Paredes do LNEC, enquanto os últimos foram colocados num armário fechado, expostos à radiação UV-A no DEC/FCT-UNL durante 31 dias. No Quadro 4.4 são apresentados os vários provetes utilizados, o tratamento aplicado e o tipo de exposição a que foram sujeitos.

Quadro 4.4 – Ensaio de autolimpeza: provetes utilizados, tipo de tratamento e exposição à luz

Proвете	Tratamento	Exposição
1	REF	Solar
6	1T	Solar
9	5T	Solar
18	1T+0.03OG	Solar
21	1T+0.5OG	Solar

Quadro 4.4 – Ensaio de autolimpeza: provetes utilizados, tipo de tratamento e exposição à luz (cont.)

Proвете	Tratamento	Exposição
24	5T+0.03OG	Solar
27	5T+0.5OG	Solar
Ri5/16-1	REF	UV-A
Ri5/16-2	REF	UV-A
Ri5/16-3	1T	UV-A
Ri5/16-4	1T	UV-A
Ri5/16-5	1T+0.5OG	UV-A
Ri5/16-6	1T+0.5OG	UV-A

#### 4.9.3.2. Nódos e sua aplicação

A aplicação das nódos foi realizada sobre a superfície dos provetes de tijolo cerâmico que têm como dimensão média 260x190mm e sobre a face oposta à regularização da superfície, nos provetes prismáticos, que têm como dimensão 160x40mm. Nos primeiros foram aplicadas três nódos; duas de RhB variando a concentração e uma de *graffiti* de cor preta. Nos provetes prismáticos foram aplicadas duas nódos; de RhB com maior concentração e de *graffiti* de cor preta.

A nódos de *graffiti* de cor preta foi utilizada para simular as acções de vandalismo que ocorrem frequentemente no meio urbano e que danificam o património edificado, mais especificamente o *bombing*, sendo a cor mais utilizada para esta actividade. As nódos com RhB foram aplicadas de modo a simular poluentes orgânicos. Estas nódos são utilizadas por diversos autores (ANEXO I) em ensaios com o objectivo da autolimpeza. O *graffiti* de cor preta é da Pinty Plus e a RhB foi produzida no Departamento de Química da FCT-UNL (Figura 4.22).

Para garantir que as nódos de *graffiti* tivessem as mesmas dimensões em todos os provetes, foi feito um molde com dimensões 100x20mm e colocado em todos os provetes sobre tijolo cerâmico como é mostrado na Figura 4.23a1) e b1). Nos provetes prismáticos recorreu-se a faixas de fita adesiva com 20mm de largura, com o objectivo de uniformizar a nódos de *graffiti* como demonstrado na Figura 4.23a2) e b2).



Figura 4.22 – *Graffiti* de cor preta (à esquerda), RhB com maior concentração (ao meio) e RhB com menor concentração (à direita)

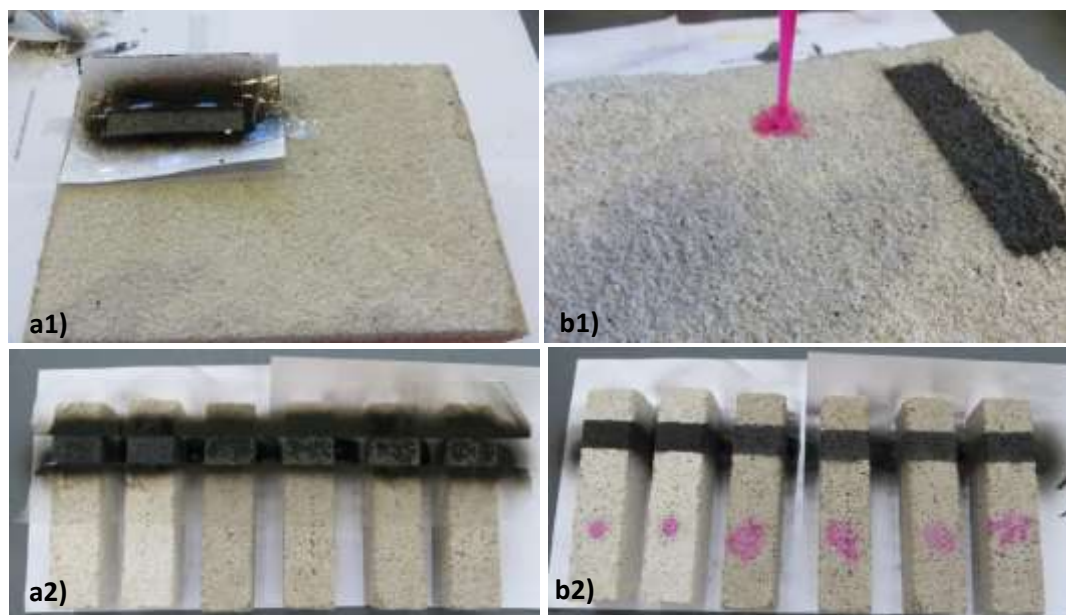


Figura 4.23 – Método de aplicação das nódoas sobre os provetes

O *graffiti* foi pulverizado sobre os provetes, com uma inclinação de 45°, com quatro passagens consecutivas a velocidade constante e a uma distância de aproximadamente 50mm do provete. Para aplicação das nódoas de RhB recorreu-se a uma pipeta graduada. Nos provetes em tijolo cerâmico colocou-se 1,5ml de corante e nos provetes prismáticos 0,5ml de corante. Foi utilizada uma quantidade maior nos provetes em tijolo cerâmico porque, com uma aplicação prévia de apenas 0,5ml, a coloração rosa característica da RhB era quase inexistente, optando-se por aumentar a quantidade de corante aplicado. Nos provetes prismáticos respeitou-se a quantidade de 0,5ml de acordo com a norma UNI 11259 (UNI, 2008) de modo a serem ensaiados com o colorímetro.

Após a aplicação das nódoas nos provetes em tijolo cerâmico, estes foram guardados numa sala no DED/NRI, LNEC à temperatura e HR ambiente, no escuro, durante 24h. Os provetes prismáticos foram guardados no DED/NRI, LNEC dentro de um armário fechado no escuro em sala com condições de ambiente controladas ( $T=20\pm2^{\circ}\text{C}$  e  $HR=65\pm5\%$ ) durante 72h até ao início do ensaio. Os tempos entre a aplicação das nódoas e a realização dos ensaios foi estipulado para que as nódoas pudessem secar e serem absorvidos pelo provete.

#### 4.9.3.3. Condições de ensaio

De modo a avaliar a capacidade de autolimpeza, recorreu-se à medição da alteração de tonalidade das manchas aplicadas sobre os provetes. As nódoas sobre os provetes de tijolo cerâmico foram avaliadas através do atlas NCS e visualmente na Estação de Ensaio Natural de Revestimentos de Paredes do LNEC. As nódoas aplicadas sobre os provetes prismáticos foram avaliadas com base na norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008) recorrendo ao colorímetro e o ensaio foi realizado no DEC/FCT-UNL.

Com base na norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008) foi utilizado um procedimento com algumas alterações ao apresentado na norma. Essas alterações focaram-se essencialmente no tamanho dos provetes, que a norma refere provetes de dimensões 160x140x40mm e ainda à concentração de RhB, que a norma refere ter uma concentração de 0,05g/l. A concentração que a norma sugere foi aplicada nos provetes sobre tijolo cerâmico, sendo designada como “RhB de menor concentração (RhB-)”. De

modo a conseguir uma tonalidade mais escura de rosa, para que a avaliação visual fosse possível, optou-se por usar RhB com o dobro da concentração sugerida pela norma, ou seja, 0,1g/l. Esta concentração é designada como “RhB de maior concentração (RhB+)” e foi aplicada sobre os provetes prismáticos e os provetes de tijolo cerâmico.

Como explicito no Quadro 4.4 os provetes em tijolo cerâmico foram colocados no exterior expostos à radiação solar e os provetes prismáticos foram colocados no interior de um armário fechado expostos à radiação UV-A.

Os provetes em tijolo cerâmico foram colocados no exterior em exposição solar, na Estação de Ensaio Natural de Revestimentos de Paredes do LNEC, num suporte de poliestireno expandido, orientados a sul. Os provetes foram colocados quase na vertical, fazendo um ângulo de 70° com a horizontal. Esta inclinação foi conseguida com o auxílio de tijolos cerâmicos maciços que serviram de apoio aos provetes. A exposição ocorreu nos meses de Novembro e Dezembro, admitindo-se 8h de sol por dia. É de salientar que os provetes estiveram expostos a todos os fenómenos existentes na natureza e ao ambiente circundante, como por exemplo ao sol, precipitação, vento, poluição atmosférica, seres vivos, entre outros.

Para a exposição sob radiação UV-A, os provetes foram colocados no interior de um armário fechado com uma lâmpada UV-A montada no topo. O armário encontra-se em sala com condições de ambiente controladas no DEC/FCT-UNL ( $T=20\pm2^{\circ}\text{C}$  e  $HR=65\pm5\%$ ). A lâmpada utilizada corresponde às características definidas na norma, tratando-se de luz UV-A com comprimento de onda entre 315nm e 400nm designada por “TL 4W Mini Blacklight Blue” da marca PHILIPS.

#### 4.9.3.4. Avaliação da variação da cor

Nos provetes em tijolo cerâmico a avaliação da variação da cor foi realizada visualmente e recorrendo à medição com o atlas NCS (Figura 4.24). Essa medição fez-se logo após a aplicação das nódoas, após 24h da aplicação e ao longo dos 17 dias de ensaio.



Figura 4.24 – Medição da tonalidade da cor através do atlas NCS

Para a medição da cor nos provetes prismáticos utilizou-se um colorímetro portátil da marca Datacolor, modelo Microflash 4.0 (Figura 4.25) e ainda recorreu-se à avaliação visual da cor. A medição com o colorímetro foi realizada imediatamente antes dos provetes prismáticos serem submetidos à radiação UV-A, ou seja às 0h de ensaio, sendo posteriormente realizadas leituras aos 30min, 1h, 2h, 4h, 26h, 48h, 72h, 96h, 120h, 168h, 360h e 744h após os provetes serem submetidos à radiação UV-A.





Figura 4.25 – Colorímetro utilizado na medição da tonalidade

As leituras da variação de cor dos provetes foram realizadas no centro de cada nódoa, tendo sido utilizada uma máscara para que todas as leituras fossem realizadas exactamente no mesmo local, de forma a diminuir os erros de medição (Figura 4.26). Depois de posicionado o colorímetro, carrega-se no botão de disparo e o aparelho apresenta os valores das coordenadas cromáticas de medição.



Figura 4.26 – Medição da tonalidade com recurso ao colorímetro

O espaço de cor utilizado foi o CIELab que é definido por três coordenadas cromáticas:  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Os valores de  $L^*$  correspondem à mudança de luminosidade, com um intervalo de 0-100 (preto-branco), a coordenada  $a^*$  representa a coordenada cromática do vermelho-verde, assumindo valores negativos na direcção verde e valores positivos na direcção vermelha, a coordenada  $b^*$  representa o amarelo-azul, assumindo valores negativos para o azul e valores positivos para o amarelo. Na Figura 4.27 é possível visualizar uma representação 3D do sistema CIELab.

Os resultados finais são obtidos com o cálculo da variação total da cor ( $\Delta E^*$ ). O  $\Delta E^*$  é definido como a distância Euclidiana entre os diferentes pontos no espaço tridimensional (Munafò et al., 2015) e é determinado pela equação 4.11. O parâmetro  $\Delta E^*$  é utilizada para definir as mudanças de cor após a radiação UV-A.

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2} \quad (4.11)$$

$\Delta E^*$  é a variação total da cor,  $L_i$  a coordenada  $L^*$  ao tempo  $i$ ,  $L_0$  a coordenada  $L^*$  às 0h de ensaio,  $a_i$  a coordenada  $a^*$  ao tempo  $i$ ,  $a_0$  a coordenada  $a^*$  às 0h de ensaio,  $b_i$  a coordenada  $b^*$  ao tempo  $i$  e  $b_0$  a coordenada  $b^*$  às 0h de ensaio.

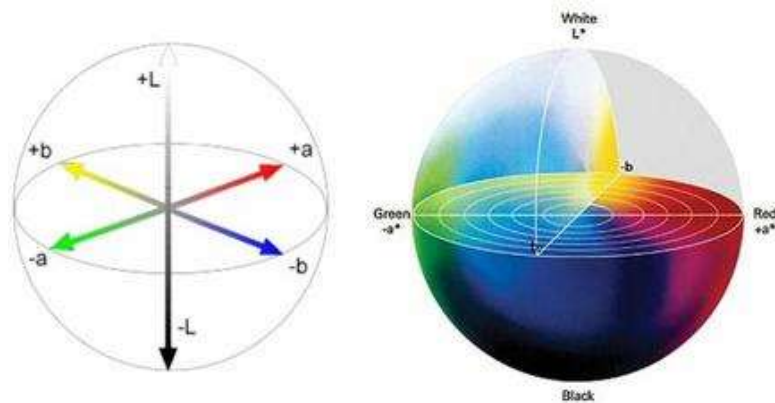


Figura 4.27 - Apresentação 3D do sistema CIELab e respectivas coordenadas (W2)

De acordo com Maury-Ramirez et al. (2013), através da simulação computacional que estima a percepção humana das mudanças de cor ( $\Delta E^*$ ) é possível definir intervalos de alteração de cor em função da sensibilidade de percepção do ser humano, como demonstrado no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 – Percepção humana da mudança da cor com base nos valores de  $\Delta E^*$

Alteração de cor ( $\Delta E^*$ )	Percepção humana
0.0-0.2	Não visível
0.2-0.5	Muito ligeira
0.5-1.5	Ligeira
1.5-3.0	Óbvia
3.0-6.0	Muito óbvia
6.0-12	Grande
$\geq 12$	Muito grande

Para além da variação total da cor, também é importante avaliar se os tratamentos aplicados sobre o suporte detêm características fotocatalíticas. Segundo a norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008), os tratamentos consideram-se fotocatalíticos se satisfizerem os seguintes requisitos:

$$R_4 > 20\% \text{ e } R_{26} > 50\%$$

Os valores de  $R_4$  e  $R_{26}$  são obtidos através das equações 4.12 e 4.13, respectivamente.

$$R_4 = \frac{a^*(0) - a^*(4)}{a^*(0)} \times 100\% \quad (4.12)$$

$$R_{26} = \frac{a^*(0) - a^*(26)}{a^*(0)} \times 100\% \quad (4.13)$$

$a^*(0)$  representa o valor de  $a^*$  às 0h de ensaio,  $a^*(4)$  o valor de  $a^*$  após 4h de radiação UV-A e  $a^*(26)$  o valor de  $a^*$  após 26h de radiação UV-A.

Através da norma também é possível calcular a percentagem de alteração de cor (equação 4.14) ao longo do período de exposição. Este cálculo permite avaliar a alteração efectiva da cor das nódos nos provetes desde as 0h de ensaio.

$$\text{Alteração de cor} = \frac{a_0^* - a_t^*}{a_0^*} \times 100\% \quad (4.14)$$

$a_0^*$  é o valor da coordenada cromática  $a^*$  às 0h de ensaio,  $a_t^*$  a coordenada  $a^*$  às  $t$  horas de exposição à radiação UV-A.

Como se pode visualizar na Figura 4.22 a RhB possui uma cor rosa inserindo-se na coordenada cromática  $a^*$ . A aplicação da norma e das equações anteriormente referidas apenas é possível para as cores que se inserem nas coordenadas cromáticas  $a^*$  e  $b^*$ , não podendo ser aplicadas na nódoa de *graffiti* de cor preta por esta se inserir na coordenada  $L^*$  que corresponde à luminosidade.



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Enquadramento

No presente capítulo serão expostos todos os resultados obtidos durante a campanha experimental realizada. Serão analisados todos os resultados alcançados e ainda relacionados com os valores obtidos na pesquisa bibliográfica efectuada (ANEXO I).

De modo a resumir todos os resultados, no Quadro 5.4 são apresentados os valores médios e respectivos desvios-padrão dos ensaios realizados aos diferentes provetes.

No ANEXO III podem-se consultar os registos visuais da profundidade de carbonatação e as imagens obtidas através da observação com lupa binocular. O ANEXO IV contém o mapa de pontos sobre os provetes sem rede (260x190x20mm) nos quais os ensaios com ultra-sons e durómetro foram realizados.

O ANEXO V contém os valores individuais dos ensaios realizados e ainda o gráfico das temperaturas e humidades relativas médias ao longo dos 28 dias de exposição natural dos provetes sobre tijolo cerâmico. No ANEXO VI são apresentados os registos visuais ao longo do tempo e nas diferentes exposições do ensaio de autolimpeza. Por fim, no ANEXO VII, são exibidos os resultados individuais obtidos no ensaio de autolimpeza.

### 5.2. Resultados da argamassa no estado fresco

#### Consistência por espalhamento e massa volúmica da argamassa fresca

Como mencionado no capítulo 4.4 apenas se realizou um tipo de argamassa. Definiu-se para a argamassa realizada um espalhamento de  $150 \pm 5$  mm e a quantidade de água utilizada vem em função desse valor. Foram realizados alguns testes com diferentes quantidades de água, com o objectivo de alcançar o valor do espalhamento pretendido. O Quadro 5.1 resume as características da argamassa realizada, que serviu de suporte aos tratamentos aplicados.

Quadro 5.1 - Traço volumétrico e ponderal, razão água/ligante, espalhamento médio e massa volúmica fresca média

Argamassa	Traço volumétrico (ligante:agregado)	Traço ponderal (ligante:agregado)	Razão a/l	Esp. [mm]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
REF	1:4	1:14.46	1.34	153.00	1923.80

Foram realizadas diversas amassaduras para revestir todos os suportes de tijolo e ainda realizar os seis prismas quadrangulares. Em cada amassadura foram utilizadas as quantidades de materiais apresentadas no Quadro 5.2.

Quadro 5.2 - Quantidade de materiais utilizados para realizar uma amassadura de argamassa de cal aérea ao traço volumétrico 1:4

Componentes	Quantidades
Cal aérea	200g
Areia do rio Tejo	2892g
Água	670ml

### 5.3. Resultados da argamassa no estado endurecido após os tratamentos

#### 5.3.1. Velocidade de propagação dos ultra-sons, dureza superficial e perda de massa superficial

##### Provetes sobre tijolo cerâmico sem rede

A velocidade de propagação, obtida pelo ensaio de ultra-sons, permite aferir a compacidade da argamassa, pelo facto que velocidades menores indicam a presença de vazios no seu interior resultando assim numa menor compacidade. Os tratamentos aplicados têm como um dos objectivos a consolidação superficial dos revestimentos. Espera-se um aumento ligeiro da velocidade de propagação dos ultra-sons, contribuindo os tratamentos superficiais para uma ligeira redução da porosidade na camada superficial das argamassas.

Na Figura 5.1 apenas os tratamentos 5T, 0.5OG, 1T+0.5OG e 5T+0.5OG obtêm valores de velocidade de ultra-sons superiores à amostra de referência. Observa-se que são os tratamentos com maior percentagem de nanopartículas que fornecem estes resultados, podendo ser devido ao preenchimento dos poros existentes na camada superficial do revestimento.

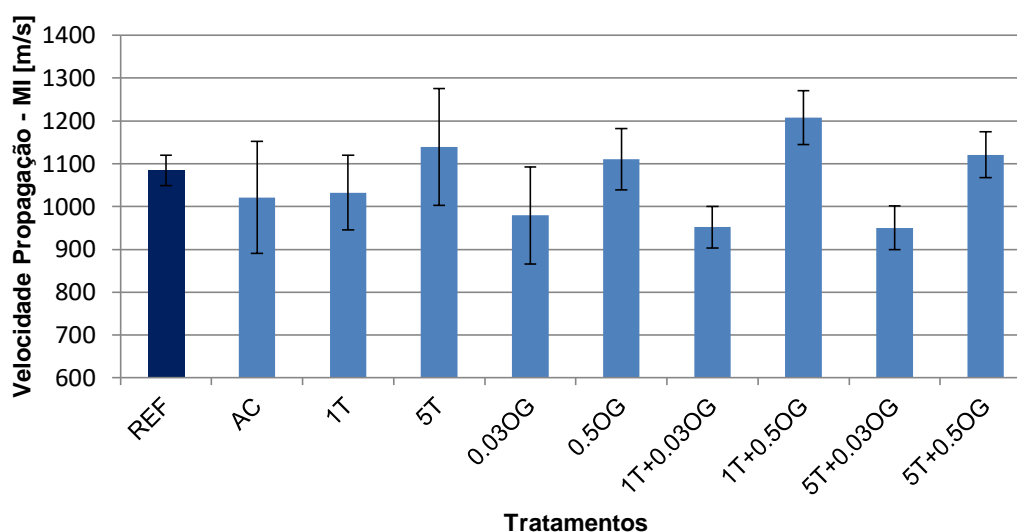


Figura 5.1 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes sem rede com 260x190x20mm (Método Indirecto)

Na Figura 5.2 são apresentados os valores médios da perda de massa superficial obtidos com fita adesiva e a dureza superficial dos provetes. É importante salientar que os provetes, onde o ensaio com durómetro foi realizado, apresentam uma elevada heterogeneidade devido ao acabamento semi-rugoso. Portanto, os valores de dureza superficial apresentam um elevado desvio-padrão (Quadro A.V.11), ainda assim, poder-se-á relacionar os valores obtidos neste ensaio com os valores obtidos nos restantes ensaios.

O provete de referência demonstra ter uma maior dureza superficial que os restantes provetes, excepto nos provetes com tratamento 1T+0.5OG e 5T+0.5OG, os quais apresentam uma maior percentagem de OG. Também na velocidade de propagação de ondas ultra-sónicas, estes tratamentos apresentam um maior valor em comparação com o provete de referência, apontando assim para uma consolidação superficial resultante da aplicação destes tratamentos.

No entanto, e ao contrário do que seria expectável, são também os tratamentos mencionados anteriormente que apresentam a maior perda de massa superficial em comparação com o provete de referência, exibindo os restantes tratamentos perdas de massa superficiais inferiores ao provete de referência.

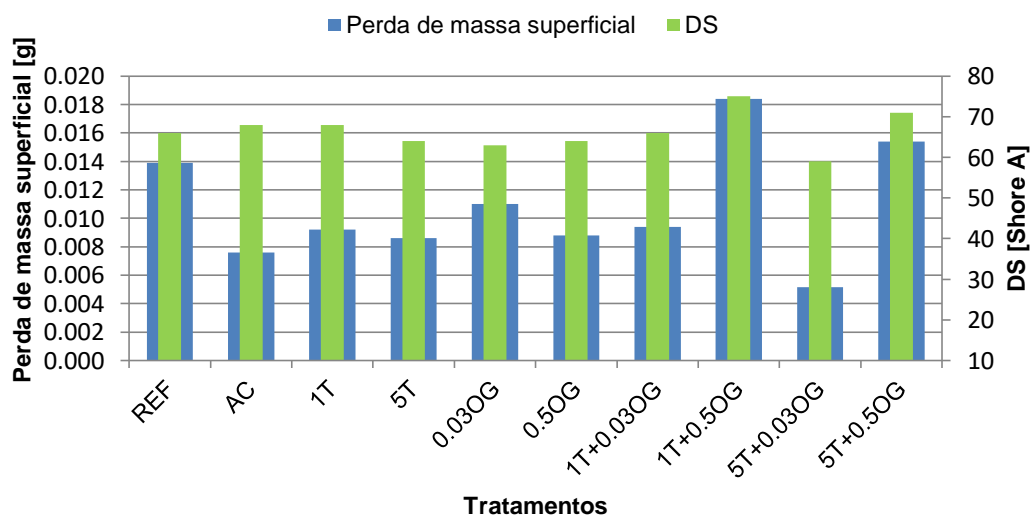


Figura 5.2 – Perda de massa superficial e dureza superficial nos provetes sem rede com 260x190x20mm

### Provetes removidos do tijolo cerâmico com rede

Os valores da velocidade de propagação dos ultra-sons, pelo método indirecto, dos provetes utilizados no módulo de elasticidade dinâmico por frequência e na resistência mecânica são apresentados na Figura 5.3. Observa-se que a velocidade aumenta com o teor de nano-TiO<sub>2</sub>, com o tratamento 0.03OG e ainda com o tratamento combinado 5T+0.5OG. Os restantes tratamentos resultam em valores inferiores à REF e da mesma ordem de grandeza do tratamento AC. O tratamento 0.03OG apresenta o maior valor de velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas.

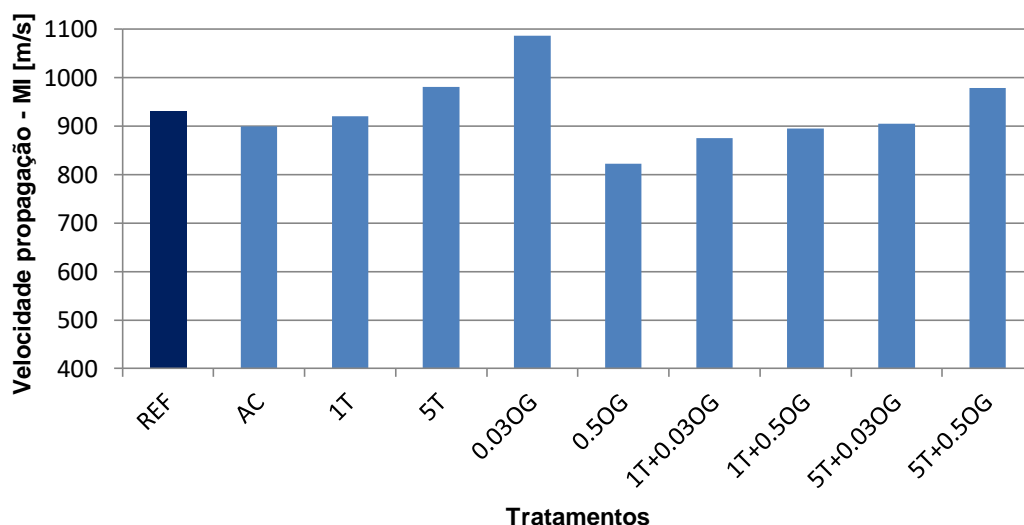


Figura 5.3 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes com 160x40x20mm (Método Indirecto)

Na Figura 5.4 estão representados os valores da velocidade de propagação dos ultra-sons obtidos pelo método directo. Os valores correspondem ao ensaio realizado sobre os provetes com dimensões

160x40x20mm, os mesmos provetes que foram utilizados no módulo de elasticidade dinâmico por frequência e na resistência mecânica.

Pela análise da Figura 5.4 o andamento é idêntico ao mostrado na Figura 5.3; a velocidade de propagação aumenta com o teor de nano-TiO<sub>2</sub>, com o tratamento 0.03OG e com o tratamento AC. Os tratamentos 1T+0.03OG e 1T+0.5OG apresentam uma velocidade superior à amostra REF. Apenas os tratamentos 5T, 0.03OG e 1T+0.03OG apresentam uma velocidade de propagação superior ao tratamento com AC. Também, pelo método directo, o valor máximo é atingido com o tratamento 0.03OG. Apenas existem dois tratamentos que apresentam uma velocidade inferior à amostra de referência: os tratamentos com 0.5OG e 5T+0.5OG.

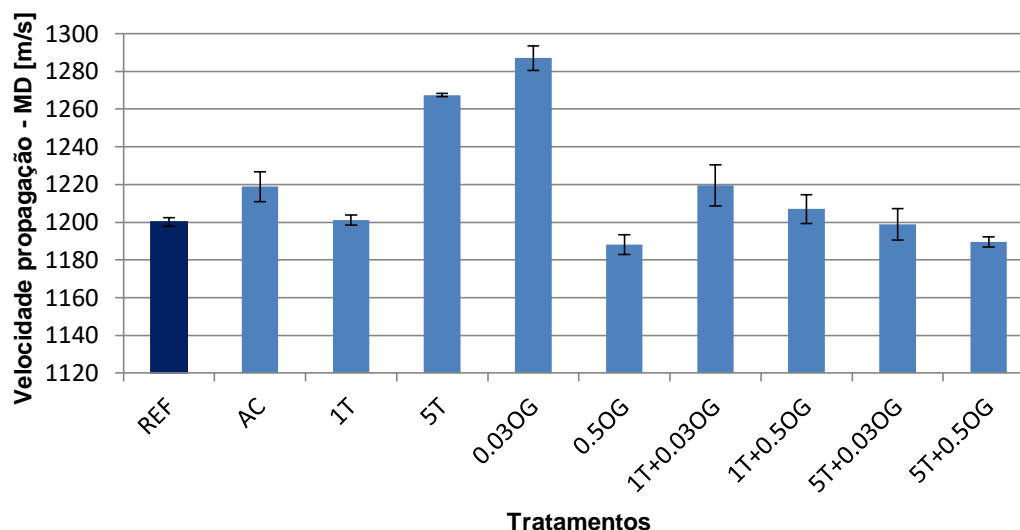


Figura 5.4 - Velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas nos provetes com 160x40x20mm (Método Directo)

### 5.3.2. Módulo de elasticidade dinâmico, resistência à tracção e compressão

#### Provetes removidos do tijolo cerâmico com rede

O módulo de elasticidade dinâmico por frequência ( $E_d$ ) avalia a deformabilidade da argamassa com os diferentes tratamentos em estudo. O módulo de elasticidade relaciona-se com a resistência mecânica, sendo expectável que, em geral, maiores módulos de elasticidade - revelando maiores rigidezes - estejam associados a resistência mecânica mais elevada. Para módulos de elasticidade menores, obtém-se resistência mecânica inferior e argamassas mais deformáveis. Como Borsoi et al. (2013a) refere, é necessário que um tratamento de consolidação melhore a resistência à tracção ( $R_t$ ), mas sem exceder mais de 1,5 vezes os valores das amostras sem tratamento, sendo adequada uma melhoria moderada da resistência mecânica.

A relação entre a resistência mecânica e o módulo de elasticidade é apresentada na Figura 5.5. Os elevados desvios-padrão obtidos, principalmente na resistência à compressão ( $R_c$ ), podem ser devidos à heterogeneidade do reboco quando aplicado sobre o suporte de tijolo cerâmico; é importante salientar que o reboco foi colocado sobre o suporte manualmente e poderão existir zonas com maior compacidade do que outras.

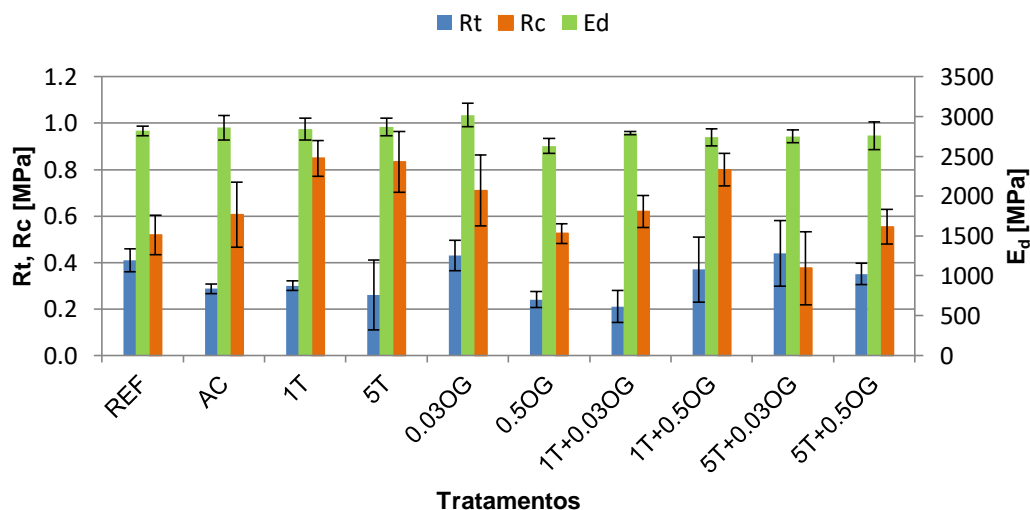


Figura 5.5 - Resistência à tracção por flexão (Rt) e à compressão (Rc) e módulo de elasticidade dinâmico por frequência ( $E_d$ ) nos provetes 160x40x20mm

O tratamento 0.03OG resultou no valor mais elevado do módulo de elasticidade e de resistência à tracção, ao contrário da adição de 0.5OG que revelou o menor valor de módulo de elasticidade e obtendo uma resistência à tracção inferior à amostra de referência. O tratamento 0.03OG já tinha mostrado ser o que possuía maior velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas, podendo este tratamento conferir alguma consolidação superficial.

O tratamento AC e os tratamentos com diferentes percentagens de nano-TiO<sub>2</sub> resultaram em valores de módulo de elasticidade muito semelhantes com a amostra de referência. Na resistência à compressão observa-se que todos os tratamentos apresentam um valor superior em comparação com a amostra de referência (0.52MPa), excepto o tratamento 5T+0.03OG que resultou num decréscimo considerável (0.38MPa) de resistência à compressão. Os tratamentos com apenas nano-TiO<sub>2</sub> produzem os resultados mais elevados de Rc. O uso combinado de 1% de nano-TiO<sub>2</sub> com as diferentes percentagens de OG melhorou os resultados de Rc quando comparado com o tratamento contendo apenas 0.5OG. O aumento da Rc pode ser resultado do preenchimento dos poros da argamassa. A introdução de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e OG preenche os poros da argamassa, diminuindo o seu tamanho e, portanto, levando a uma maior compacidade da argamassa. Na resistência à tracção não se verificou que os tratamentos influenciassem de forma positiva este parâmetro, existindo um decréscimo de valores nos provetes tratados em comparação com o provete de referência. Apenas os tratamentos 0.03OG e 5T+0.03OG apresentaram um ligeiro aumento dos valores de Rt em relação ao provete de referência. Em geral, a não ocorrência de aumento da resistência à flexão em consonância com o aumento da resistência à compressão, deve-se a um comportamento mais frágil ou à existência de fissuração.

Veiga (2009) estabeleceu uma gama de valores (Quadro 5.3) que tem como objectivo servir de base para argamassas a serem utilizadas em reabilitação. No presente estudo, o objectivo principal é utilizar tratamentos que previnam ou combatam o aparecimento de anomalias com o intuito de preservar e conservar os revestimentos, sem existir necessidade de os substituir. Contudo, ao tratar o revestimento, existirão propriedades que serão modificadas, como por exemplo a resistência mecânica.

Como tal, é vantajoso estabelecer os intervalos de valores obtidos na campanha experimental do presente estudo e compará-los com os requisitos estabelecidos por Veiga (2009).

Quadro 5.3 - Requisitos de valores de resistência mecânica estabelecidos por Veiga (2009) e intervalo de valores obtidos na campanha experimental realizada em provetes 160x40x20mm

Argamassa	Requisitos estabelecidos por Veiga (2009)			Valores obtidos na campanha experimental		
	Rt [MPa]	Rc [MPa]	E <sub>d</sub> [MPa]	Rt [MPa]	Rc [MPa]	E <sub>d</sub> [MPa]
Reboco exterior	0.2-0.7	0.4-2.5	2000-5000	0.21-0.44	0.38-0.85	2630-3020
Reboco interior	0.2-0.7	0.4-2.5	2000-5000			
Juntas	0.4-0.8	0.6-3	3000-6000			

No Quadro 5.3 pode-se observar os valores estabelecidos por Veiga (2009) e os valores obtidos no presente estudo. É possível verificar que os valores do módulo de elasticidade dinâmico e da resistência à tracção e à compressão obtidos na campanha experimental encontram-se no intervalo definido por Veiga (2009).

Os vários autores que estudaram o comportamento mecânico nas suas investigações são apresentados nos Quadro A.I.8, Quadro A.I.9 e Quadro A.I.10. Vasconcelos et al. (2014) no seu estudo, com o tratamento de nano-TiO<sub>2</sub> sobre argamassas de cimento e cal hidratada, obteve resistência mecânica inferior às amostras de referência. É de salientar que os valores obtidos nesse estudo, na resistência mecânica, são muito superiores aos obtidos no presente estudo, devido à diferença de ligante e de traços utilizados. Na presente dissertação, a resistência à compressão aumentou com a adição de nano-TiO<sub>2</sub> em relação à amostra de referência.

Matos et al. (2014), Borsoi et al. (2013a) e Borsoi et al. (2013b) verificaram que o uso de nanocal e água de cal com silicato de etilo levou ao incremento das durezas superficiais das amostras tratadas face às amostras de referência. Também, na presente dissertação, pode-se observar que os tratamentos 5T, 0.03OG e 5T+0.5OG resultaram em velocidades de propagação, pelo método indirecto, superiores à amostra de referência, conferindo alguma consolidação superficial ao revestimento. Em relação à dureza superficial, os tratamentos 1T+0.5OG e 5T+0.5OG resultaram num acréscimo desse parâmetro em relação à amostra de referência.

Babak et al. (2014) observou melhorias na resistência à tracção com o aumento da percentagem de OG adicionado à argamassa de cimento até um máximo de 1.5% de OG (em massa de ligante). A partir dos 2% de OG (em massa de ligante) a resistência à tracção diminuiu. Na presente dissertação, observa-se que se obtém uma maior resistência à tracção com o tratamento 0.03OG do que com o tratamento 0.5OG, tal como acontece na resistência à compressão utilizando o OG isoladamente.

Chen et al. (2015) e Barbosa (2015) não observaram melhorias significativas na resistência mecânica quando adicionaram OG à argamassa de cimento e cal hidráulica natural, respectivamente. Por sua vez, no estudo de Duarte (2015) foi possível observar melhorias na resistência à tracção, com o aumento da percentagem de OG no estanhado. Também a coesão superficial e a dureza superficial melhoraram com o aumento da percentagem de OG (em função da massa de cal aérea do produto). Na presente dissertação não se observou que o aumento da percentagem de apenas OG tenha levado ao incremento da resistência mecânica e da dureza superficial.

### 5.3.3. Porosidade aberta e massa volúmica aparente

A Figura 5.6 apresenta a relação entre a porosidade aberta e a massa volúmica aparente. Ambos os valores foram obtidos nas amostras com dimensões 30x40x20mm. A massa volúmica aparente, a porosidade aberta e a resistência mecânica podem-se relacionar. Em geral, é expectável que, quanto maior a percentagem de poros, menor a massa volúmica aparente e menor a resistência mecânica. É importante salientar que a porosidade aberta que é demonstrada na Figura 5.6 corresponde aos poros em geral, não identificando a percentagem de poros grandes e pequenos. Análises mais específicas como de porometria (por exemplo porosimetria por intrusão de mercúrio - MIP), poderiam identificar o tamanho dos poros e fornecer a percentagem de cada espécie de poros existente.

Na Figura 5.6 é nítido que a variação da porosidade aberta entre tratamentos e a referência é reduzida, ou seja, os valores encontram-se todos na gama dos 27% e 28% de porosidade aberta em todas as amostras analisadas. Por outro lado, a massa volúmica aparente revela variabilidade de resultados entre tratamentos e a referência. Todos os tratamentos resultaram numa diminuição da massa volúmica aparente, excepto o tratamento 1T+0.5OG que demonstrou um ligeiro aumento desse valor, o que está de acordo com a resistência à tracção e compressão, onde esse tratamento apresenta valores elevados. O tratamento 1T revelou ser aquele com maior resistência à compressão (0.85MPa), mas o valor da massa volúmica aparente ( $1722\text{kg/m}^3$ ) é inferior à amostra de referência, o que não seria expectável. O tratamento que obteve um maior decréscimo da massa volúmica aparente, em comparação com a amostra de referência, foi o tratamento 1T+0.03OG, como esperado, pois revelou uma resistência à tracção inferior à amostra de referência e apenas um ligeiro acréscimo na resistência à compressão quando comparado com a amostra de referência. No entanto, é necessário ter em conta que, quando se adicionam novos compostos a uma argamassa, as variações de características mecânicas podem não estar relacionadas apenas com a porosidade, mas também com as novas ligações que se criam. Outro factor é a dimensão dos poros; os poros capilares são reduzidos pela penetração das nanopartículas, mas criam-se novos poros devido à introdução de água. Como pode ser verificado pelo tratamento AC que apresenta um valor de massa volúmica aparente reduzido, quando comparado com a amostra REF. A adição de nanopartículas à água de cal fez aumentar a massa volúmica aparente das amostras, excepto no tratamento 1T+0.03OG.

Mohammed et al. (2015) no seu estudo, onde adicionou várias percentagens de OG (em massa de ligante) em argamassas de cimento, observou que o OG aumentava a porosidade total das misturas de argamassa de cimento em relação à amostra de referência, apresentando o maior valor de porosidade para a adição de 0.01% de OG. Também constatou que os poros capilares foram reduzidos pelo aumento da percentagem de OG. Na presente dissertação não se observa variação, entre as amostras tratadas e de referência, na porosidade aberta, embora a massa volúmica aparente diminua com o aumento da percentagem de OG quando utilizado isoladamente. Contudo, quando o OG é utilizado em conjunto com o nano-TiO<sub>2</sub> a massa volúmica aparente aumenta com a adição de nano-TiO<sub>2</sub> e de OG.

Vasconcelos et al. (2014) não observou alterações significativas nos valores da porosidade medidos por imersão em água durante 48h e por absorção de água por capilaridade.

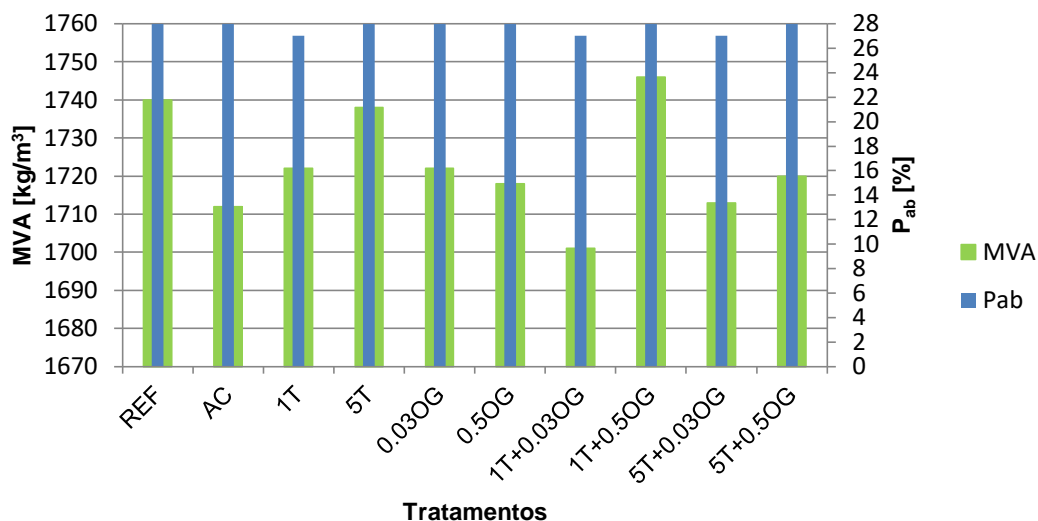


Figura 5.6 - Massa volúmica aparente e porosidade aberta

#### 5.3.4. Absorção de água sob baixa pressão – tubos de Karsten

Através do ensaio de absorção de água sob baixa pressão, recorrendo aos tubos de Karsten, foi possível traçar o gráfico da duração de absorção de 4ml de água em cada amostra ensaiada (Figura 5.7), da quantidade de água absorvida por unidade de área em função do tempo (Figura 5.8) e determinar o coeficiente de absorção (CA) (Figura 5.9).

Na Figura 5.7 são apresentados os valores do tempo de absorção que os provetes necessitaram para absorver 4ml de água. Este ensaio foi realizado nos provetes com dimensões 260x190x20mm. Durante o ensaio foi notável a rapidez de absorção de água por parte dos provetes. Como se pode observar na Figura 5.7, o provete de referência foi aquele que demorou mais tempo a absorver os 4ml de água, enquanto os restantes provetes apresentaram uma rápida absorção.

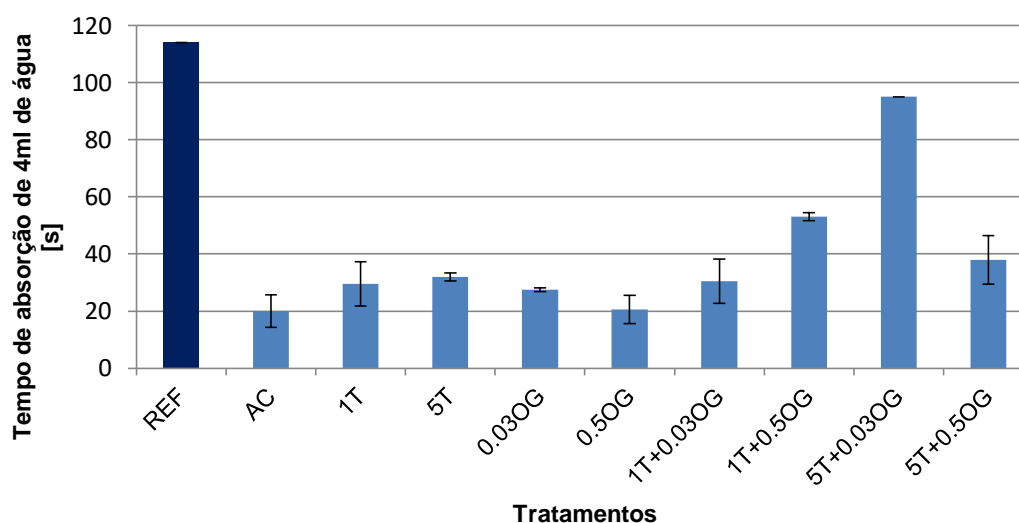


Figura 5.7 - Tempo de absorção de 4ml de água sob baixa pressão (Tubos de Karsten)

Os tratamentos AC e 0.5OG revelaram ser os que absorviam água com maior rapidez. Estes valores podem ter resultado da elevada introdução de água de cal nas amostras de argamassa que provocaram a abertura de macroporos levando a uma absorção mais rápida. A existência de maior



quantidade de microporos também pode resultar numa absorção rápida de água. De modo a identificar a dimensão e a quantidade de poros existentes em cada amostra, poder-se-ia recorrer a uma análise física de porometria, como por exemplo MIP. Os tratamentos utilizando 5% de nano-TiO<sub>2</sub>, em separado ou combinado com OG, resultaram numa absorção mais lenta de água, ainda assim superior à amostra de referência. O tratamento 5T+0.03OG revelou ser aquele com absorção de água mais lenta em comparação com os restantes tratamentos, provavelmente devido à quantidade de 5% de TiO<sub>2</sub> e 0.03% de OG que levou a um preenchimento dos macroporos. Este resultado não está de acordo com os resultados obtidos na resistência mecânica, que revelaram que este tratamento era o que apresentava valores mais baixos, tal como apresentou valores do módulo de elasticidade dinâmico e de massa volúmica aparente bastante reduzidos.

Na Figura 5.8 observa-se a mesma tendência descrita anteriormente, onde a amostra de referência apresenta o menor valor da quantidade de água absorvida por área em função do tempo, seguida imediatamente do tratamento 5T+0.03OG, revelando ser os tratamentos AC e 0.5OG os que apresentam uma maior taxa de absorção de água.

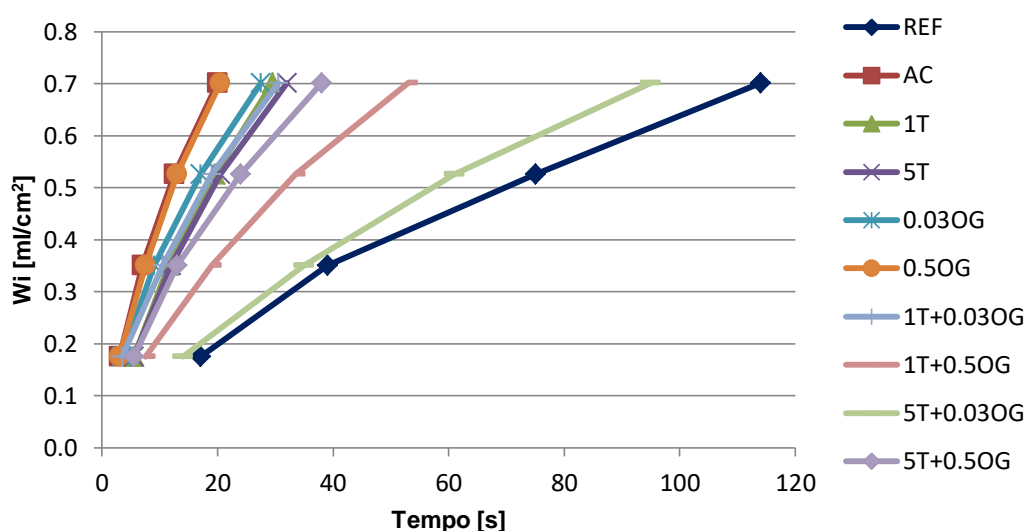


Figura 5.8 - Curvas de absorção de água sob baixa pressão

Na Figura 5.9 são revelados os valores do coeficiente de absorção (CA) para cada tipo de tratamento. Um maior coeficiente de absorção corresponde a uma absorção mais rápida. Como se pode verificar, está de acordo com as conclusões retiradas anteriormente. A amostra de referência resultou num maior tempo de absorção de 4ml de água, imediatamente seguida do tratamento 5T+0.03OG. Os tratamentos AC e 0.5OG revelaram ser aqueles com um coeficiente de absorção mais elevado, logo com uma absorção de água mais rápida. No entanto, verifica-se que todos os tratamentos com os nanomateriais reduzem a absorção de água em relação ao tratamento AC.

Matos et al. (2014) utilizou uma argamassa semelhante à utilizada na presente dissertação, argamassa de cal aérea ao traço volumétrico 1:4. Através da absorção de água sob baixa pressão, estudou o efeito dos tratamentos aplicados sobre a argamassa, observando que a nanocal com silicato de etilo sem pigmentos não proporcionou um aumento dos valores de absorção, enquanto a adição de pigmentos, tanto na nanocal com silicato de etilo como na nanocal com maior concentração de hidróxido de cálcio, levou a um aumento da absorção de água cerca de 6 vezes superior quando comparado com a argamassa não tratada.

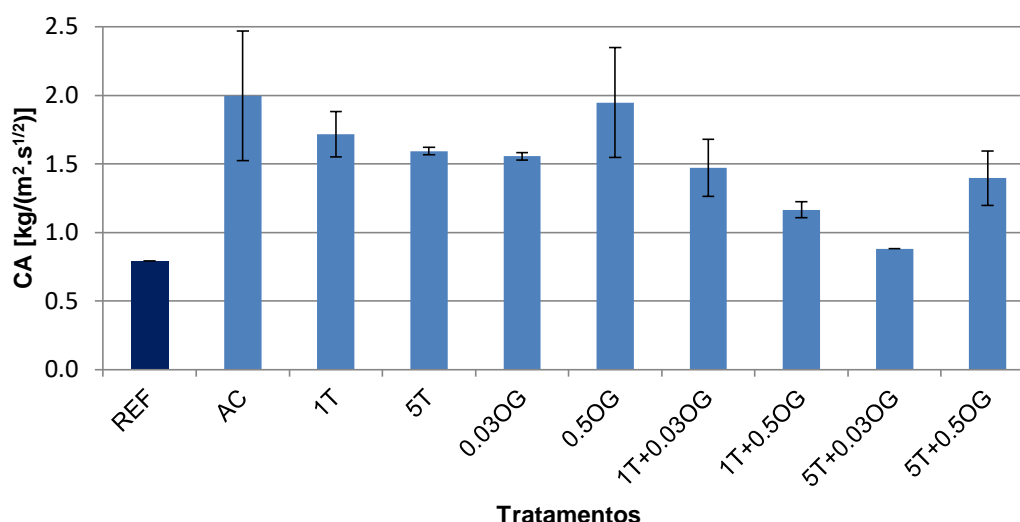


Figura 5.9 - Coeficiente de absorção de água aos 4ml de água absorvida

Borsoi et al. (2013b) também utilizou como revestimento uma argamassa de cal aérea ao traço volumétrico 1:4. Observou que o tratamento com nanossílica confere uma maior impermeabilidade à água e o tratamento com nanocal e silicato de etilo revelou uma ligeira redução em comparação com as amostras de referência. Ainda assim, os valores de tempo de absorção ainda são reduzidos demonstrando que a consolidação dos revestimentos foi moderada.

Houve vários autores que realizaram o ensaio de absorção de água superficial. Munafò et al. (2014) observou que o tratamento (solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>) com três ciclos de pulverização apresentava um comportamento semelhante às amostras de referência antes e sob radiação UV. O tratamento com um ciclo de pulverização apresentava uma absorção maior de água antes da radiação UV, a qual diminuiu para metade sob radiação UV observando-se uma absorção mais lenta. Quagliarini et al. (2012) não observou diferenças significativas entre as amostras tratadas com solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub> e de referência na absorção de água superficial.

Barbosa (2015) verificou que a adição de OG à argamassa de cal hidráulica natural provocou que, a absorção de água na fase inicial se desse de forma mais rápida em comparação com a amostra sem OG. As dosagens mais pequenas de OG (0.05% e 0.1%) absorveram menos água que a amostra de referência, enquanto as restantes dosagens absorveram quantidades semelhantes ou superiores em comparação com a amostra de referência. Duarte (2015) concluiu que o OG melhorou as características de impermeabilização dos produtos de acabamento, ou seja, maiores percentagens de OG resultaram num menor coeficiente de absorção de água. O mesmo não se verificou na presente dissertação.

Na presente dissertação, observa-se que todos os tratamentos tiveram um tempo de absorção inferior à amostra de referência. Por outro lado, todos tiveram um tempo de absorção maior ou, apenas num caso, igual à amostra com tratamento AC, indicando que a introdução de água de cal poderá levar ao aumento da dimensão dos poros.

### 5.3.5. Absorção de água por capilaridade

O comportamento das amostras à acção da água é de extrema relevância ser analisado. As amostras com tratamento não devem aumentar nem diminuir substancialmente a absorção de água por

capilaridade em relação à amostra de referência, de modo a prevenir um desequilíbrio higrótérmico do revestimento.

Através do ensaio de absorção de água por capilaridade foi possível traçar as curvas de absorção de água capilar em função da raiz quadrada do tempo (Figura 5.10) e da sua análise é possível aferir a velocidade a que procede a absorção capilar de cada amostra ensaiada através do coeficiente de capilaridade (CC) e a quantidade total de água que cada amostra absorve fornecida pelo valor assintótico (VA).

Com estes parâmetros é possível avaliar o comportamento da argamassa na presença de água. Quanto menor for a velocidade de absorção de água, por parte das amostras, e menor a quantidade total de água absorvida, melhor será o comportamento dos revestimentos face à acção da água. É preferível amostras com menor coeficiente de capilaridade e valor assintótico, desde que estes valores não se afastem excessivamente da amostra de referência.

Como mencionado anteriormente, na Figura 5.10 estão representadas as curvas de absorção de água por capilaridade em função da raiz quadrada do tempo de ensaio. Durante o ensaio observou-se que as amostras apresentavam uma rapidez de absorção capilar muito elevada, saturando muito rapidamente, por isso optou-se por finalizar o ensaio de todas as amostras aos 10 minutos após o seu início, verificando-se que neste tempo todas as amostras haviam alcançado, visualmente e através dos valores das pesagens, a saturação, o que é justificável pela sua reduzida espessura (20mm) e volume. É possível observar na Figura 5.10 que perto dos 5 minutos, após o início do ensaio, todas as amostras já se encontravam no patamar de estabilização.

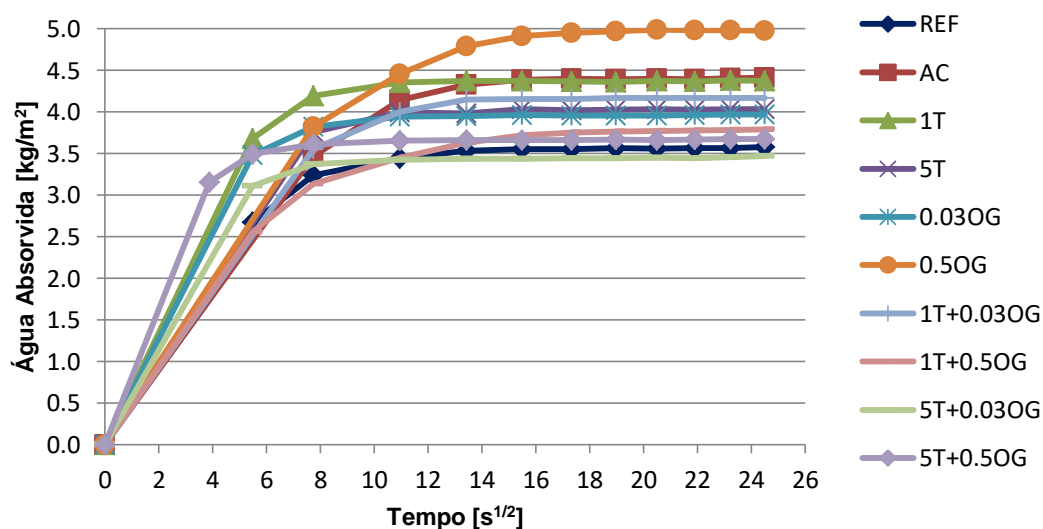


Figura 5.10 - Curvas de absorção de água por capilaridade

Da Figura 5.10 pode-se verificar que a quantidade de água absorvida por capilaridade varia no mesmo sentido da permeabilidade com tubos de Karsten; observam-se valores superiores para os tratamentos AC e 0.5OG e valores inferiores para os tratamentos 5T+0.03OG e REF. Estas variações poderão estar relacionadas com a quantidade e dimensão dos poros que estão acessíveis à água líquida.

Para uma melhor percepção da evolução e rapidez de absorção de água nas amostras, é apresentado na Figura 5.11 as curvas de absorção de água por capilaridade no primeiro minuto de

absorção. Optou-se por apresentar o primeiro minuto de ensaio por ser aquele que melhor representa a evolução e velocidade de absorção de água.

A amostra com tratamento 5T+0.5OG foi a única em que se mediu a sua massa aos 15s e 30s de ensaio por demonstrar uma elevada rapidez de absorção em comparação com as restantes. Outras amostras houve em que foi necessário medir a sua massa aos 30s de ensaio também por apresentarem uma absorção de água capilar elevada; foi o caso das amostras REF, 1T, 0.03OG, 1T+0.5OG e 5T+0.03OG. As restantes amostras foram pesadas ao primeiro minuto de ensaio.

Pela Figura 5.11 é possível observar que as amostras com os tratamentos 1T, 0.03OG, 5T+0.03OG e 5T+0.5OG demonstram deter maior velocidade de absorção de água capilar, sendo a amostra 5T+0.5OG aquela que absorve com maior rapidez a água. As restantes amostras apresentam um traçado semelhante à amostra de referência, o que, na conservação e preservação do património edificado é importante, de modo a não se verifiquem diferenças acentuadas entre as amostras de referência e as amostras com tratamento, sendo um resultado promissor o obtido.

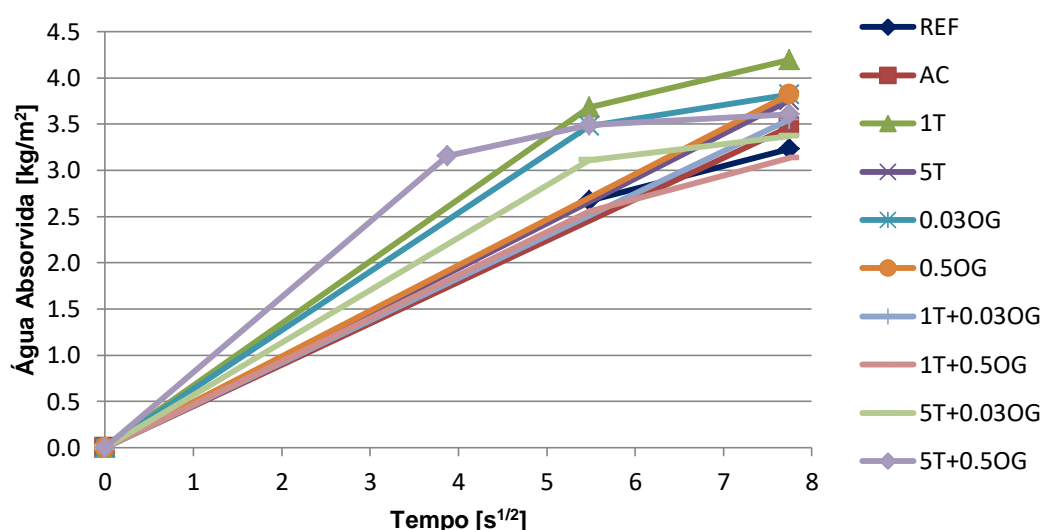


Figura 5.11 - Curvas de absorção de água por capilaridade no primeiro minuto de absorção

Com a interpretação do CC e VA é possível retirar conclusões mais precisas, levando a uma melhor comparação dos resultados obtidos. A Figura 5.12 relaciona os valores de CC e VA de todas as amostras ensaiadas.

O tratamento com 0.5OG é o que apresenta maior quantidade total de água absorvida (maior VA), em comparação com as restantes amostras, mas é dos tratamentos que apresenta uma velocidade de absorção mais lenta (menor CC). Ao contrário do tratamento 5T+0.5OG que apresenta a maior velocidade de absorção (maior CC) e uma quantidade de água absorvida reduzida (menor VA). O tamanho das partículas utilizadas nos tratamentos (nano-TiO<sub>2</sub> e OG) pode ter influenciado estes resultados devido à sua elevada área superficial, levando a uma velocidade de absorção muito elevada no tratamento com maior percentagem de nano-TiO<sub>2</sub> e OG.

A Figura 5.13 apresenta a relação entre o coeficiente de absorção sob baixa pressão (CA) e coeficiente de capilaridade (CC) dos diferentes tratamentos. O comportamento ideal esperado das amostras seria que absorvessem lentamente pouca quantidade de água (valor de CC baixo), e que apresentassem valores reduzidos do coeficiente de absorção de água sob baixa pressão (valor de CA baixo).

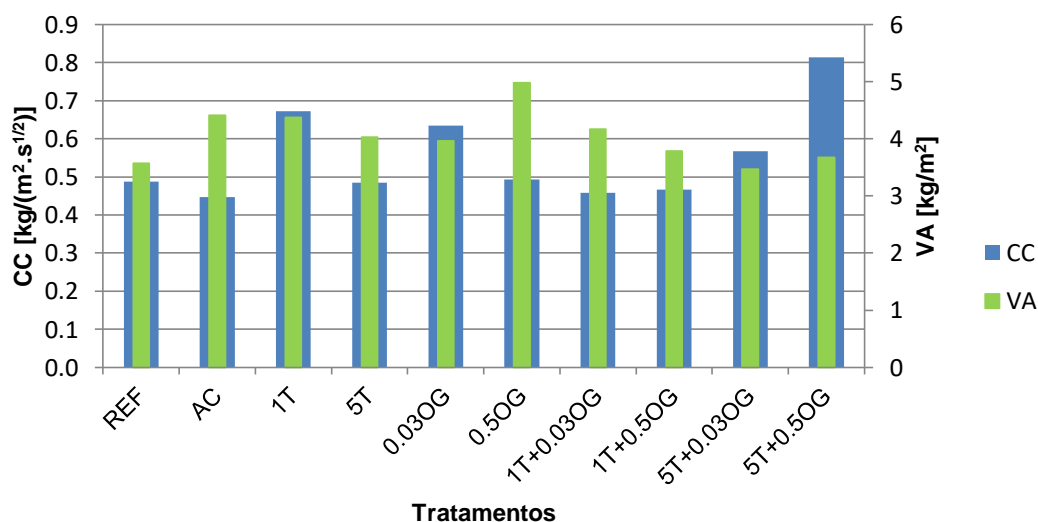


Figura 5.12 - Relação entre o coeficiente de capilaridade (CC) e o valor assintótico (VA) dos diferentes tratamentos nos provetes 60x40x20mm

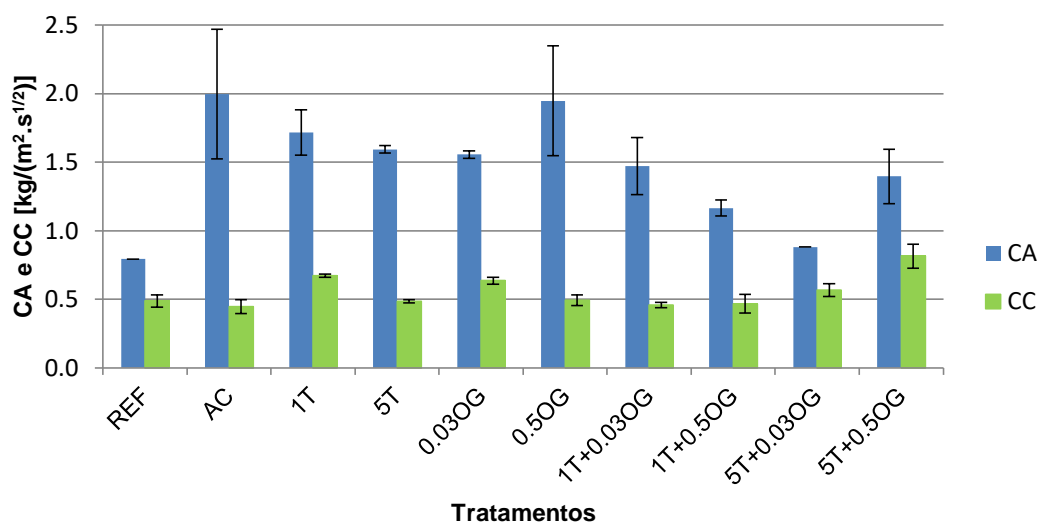


Figura 5.13 - Relação entre o coeficiente de absorção sob baixa pressão (CA) e coeficiente de capilaridade (CC) dos diferentes tratamentos

Observa-se que os tratamentos AC e 0.5OG apresentam os maiores valores do coeficiente de absorção sob baixa pressão (maior CA) e os menores valores do coeficiente de capilaridade (menores CC). O tratamento 0.5OG também já tinha apresentado uma elevada quantidade total de água capilar absorvida (maior VA). Valores de VA elevados podem resultar da existência de uma elevada quantidade de microporos, que no geral podem produzir uma porosidade aberta total elevada, ou através da existência de alguns macroporos. O contrário é observado no tratamento 5T+0.03OG, que apresentam um valor de VA e CA reduzidos.

Vasconcelos et al. (2014) observou que a absorção de água por capilaridade dependia mais das características físicas da argamassa onde o tratamento de nano-TiO<sub>2</sub> havia sido aplicado do que do tratamento propriamente dito. Observou que a absorção de água por imersão aumenta ligeiramente com a adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Também no estudo de Quagliarini et al. (2012) foi verificado que a quantidade de água absorvida parece depender exclusivamente das propriedades físicas e químicas da própria pedra e não do tratamento de nano-TiO<sub>2</sub> aplicado. Ainda assim, foi possível observar que as amostras tratadas apresentavam menores valores de absorção de água por capilaridade do que as amostras de referência. No estudo de Licciulli et al. (2011), tal como nos estudos anteriores, não se observou diferenças significativas entre as amostras tratadas com nano-TiO<sub>2</sub> e as amostras de referência, mostrando todas as amostras uma maior absorção de água durante a primeira hora. Na presente dissertação observa-se que a aplicação dos tratamentos com nano-TiO<sub>2</sub> aumenta a absorção de água por capilaridade em relação às amostras de referência.

Borsoi et al. (2015) verificou que, após 5 minutos do início do ensaio de absorção capilar, as amostras ficaram saturadas devido à elevada porosidade que apresentavam, tal como verificado na presente dissertação. A porosidade elevada aliada à espessura e volume reduzidos das amostras resultaram numa rápida absorção de água por capilaridade.

Mohammed et al. (2015), no seu estudo, verificou que a incorporação de OG na argamassa de cimento demonstrou ser eficaz na redução da absorção de água capilar principalmente nas misturas com 0.03% de OG e 0.06% de OG (em massa de ligante). Como anteriormente mencionado, o valor assintótico (VA) aumentou com a percentagem de OG nos tratamentos aplicados sobre a argamassa de cal aérea, mas quando o OG é utilizado combinado com o nano-TiO<sub>2</sub> existe uma diminuição do VA.

Barbosa (2015) não observou alterações significativas das argamassas de cal hidráulica natural com adição de OG (em massa de ligante) na absorção de água por capilaridade. Argamassas contendo 0.05% e 0.1% de OG absorveram água mais lentamente, enquanto argamassas com 0.5% de OG apresentaram uma absorção de água inicial ligeiramente mais rápida que a argamassa de referência. O mesmo não é verificado na presente dissertação, onde o tratamento 0.03OG apresenta um coeficiente de capilaridade (CC) mais elevado que o tratamento 0.5OG, verificando uma absorção mais rápida do tratamento com menor percentagem de OG. É importante salientar que todos os tratamentos têm na sua composição água de cal e pela Figura 5.13 é possível verificar que a adição de OG à água de cal fez com que os valores de CC aumentassem em relação ao tratamento AC. Este facto pode dever-se ao aumento da área superficial específica, resultado da adição de nanopartículas à água de cal.

### **5.3.6. Secagem**

As propriedades de secagem das amostras podem ser calculadas a partir de curvas que indicam a perda de massa por evaporação de água pela superfície exterior da amostra, em função do tempo, durante o ensaio de secagem. Geralmente a secagem de amostras saturadas com água consiste em três fases. A primeira fase de secagem (TS1) é caracterizada pelo transporte de água líquida para a superfície seguida de evaporação e é ilustrada na Figura 5.14. A segunda fase de secagem (TS2) é caracterizada pela diminuição do transporte de água líquida e um aumento na difusão do vapor de água limitado pelas propriedades dos materiais e está representada na Figura 5.15. Na terceira fase de secagem atinge-se o equilíbrio com o ambiente. Da análise é possível ainda avaliar a evolução da secagem global através do índice de secagem (IS).

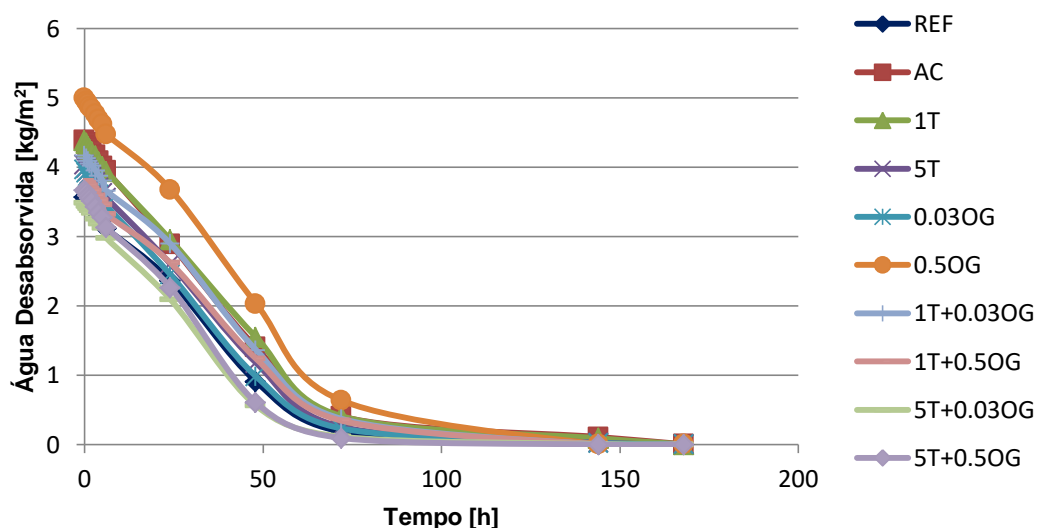


Figura 5.14 - Valores médios das curvas de secagem em função do tempo, ilustrando a primeira fase de secagem, nos provetes 60x40x20mm

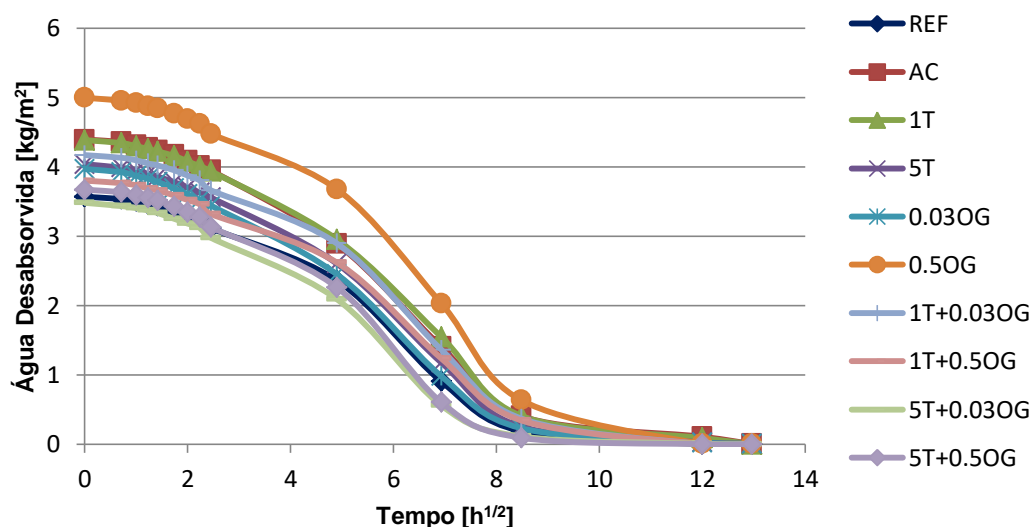


Figura 5.15 - Valores médios das curvas de secagem em função da  $\sqrt{t}$ , ilustrando a segunda fase de secagem, nos provetes 60x40x20mm

Com os parâmetros referidos no parágrafo anterior, é possível avaliar as diferentes amostras no comportamento face à presença de água. Quanto maiores as taxas de secagem e menor o IS será expectável obter amostras com melhor comportamento à secagem.

Devido à dimensão reduzida das amostras ensaiadas no ensaio de secagem (dimensão 60x40x20mm) apresentando uma pequena espessura, o ensaio deu-se por terminado após 5 dias do seu início.

Todos os distintos tratamentos demonstram um andamento semelhante entre si. Na Figura 5.16 os tratamentos 0.03OG e 5T+0.5OG apresentam um maior valor da TS1, coincidindo com os maiores valores de CC o que poderá indicar uma maior quantidade de poros grandes (embora dentro da gama capilar, dado que apresentam um elevado valor de CC).

O tratamento que apresenta maior destaque é o 0.5OG que demonstra ter uma TS2 superior aos restantes tratamentos como é possível verificar na Figura 5.16. Anteriormente verificou-se que o

tratamento 0.5OG apresentava o maior valor de CA e VA estando estes resultados relacionados com a dimensão dos poros. O ensaio de secagem revelou uma TS2 superior às restantes amostras, ou seja, tem maior facilidade em secar a água absorvida na segunda fase onde a transmissão se dá por vapor. Com este resultado é possível pressupor uma maior quantidade de microporos, sendo consistente com o maior valor de VA. Como mencionado anteriormente, um ensaio físico de porometria poderia correlacionar esta suposição.

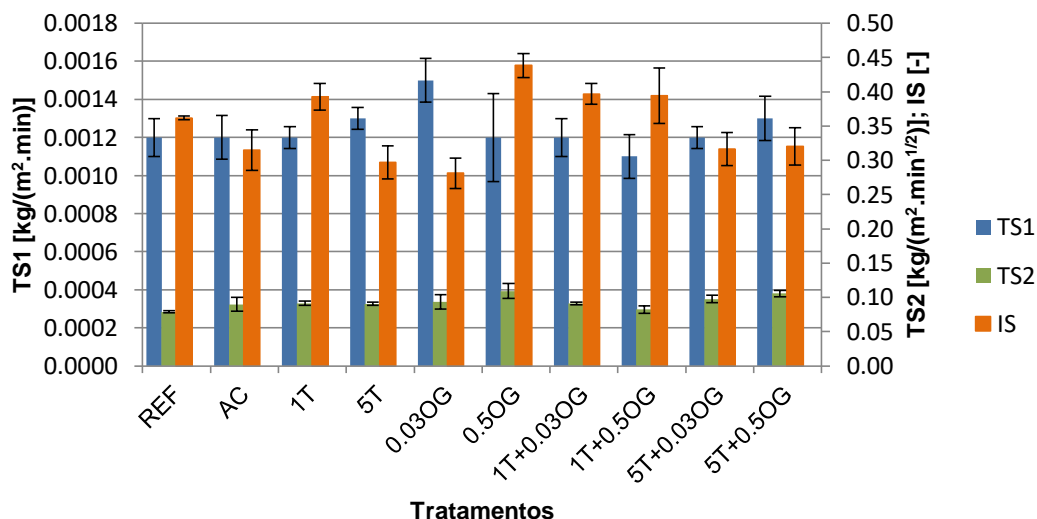


Figura 5.16 - Taxas de secagem da primeira e segunda fase e índice de secagem nos provetes 60x40x20mm

Na Figura 5.16 pode ser consultada a evolução do IS para os vários tratamentos em estudo. O maior valor de IS também é obtido para o tratamento 0.5OG revelando ser o que apresenta uma pior evolução de secagem global, mas apresentando TS2 superior às dos restantes tratamentos. Mais uma vez, estes resultados apontam para uma maior quantidade de microporos, dado que a TS1 não varia no mesmo sentido.

A Figura 5.17 ilustra a relação entre a TS1 e o CC. O tratamento 0.03OG apresenta uma elevada rapidez de absorção de água capilar e uma taxa de secagem também elevada, ou seja, embora absorva água rapidamente também consegue libertar essa água absorvida rapidamente. No geral, as amostras ensaiadas apresentam a mesma tendência dos valores de CC e TS1.

As amostras de Borsoi et al. (2015) embora tenham alcançado a saturação após 5 minutos do início do ensaio de absorção de água por capilaridade, levaram 7 dias a completar a secagem completa, existindo algumas semelhanças com os resultados obtidos na presente dissertação.

Barbosa (2015) observou que na TS1 não existem diferenças significativas entre a curva de secagem da argamassa de referência e as curvas de secagem de todas as argamassas produzidas com OG. Na TS2 a adição de OG às argamassas levou a um ligeiro acréscimo na perda de água quando comparadas à argamassa de referência. No presente estudo, a TS1 tem um valor superior para a menor percentagem de OG (0.03OG), mostrando que o tratamento 0.5OG comporta-se de maneira semelhante à argamassa de referência. No entanto, na TS2, é verificado que o aumento da percentagem de OG nos tratamentos resulta num aumento da perda de água quando comparada com a amostra de referência.



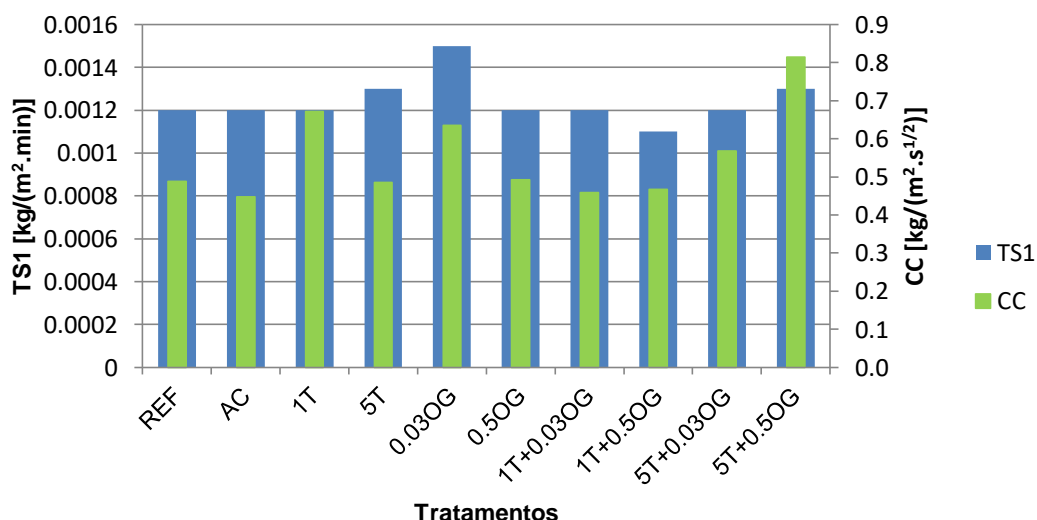


Figura 5.17 - Relação entre a taxa de secagem da primeira fase e o coeficiente de capilaridade nos provetes 60x40x20mm

### 5.3.7. Observação à lupa binocular

A observação microscópica com recurso à lupa binocular não permitiu detectar a presença dos materiais nanoestruturados, devido à reduzida dimensão que estes apresentam e a lupa binocular não possuir *zoom* suficiente para detectar materiais à escala nanométrica. Portanto, este ensaio considera-se ineficaz para se poder concluir se existiu ou não lavagem dos tratamentos devido à exposição natural e às condições atmosféricas existentes durante os 28 dias de exposição. Ainda assim no ANEXO III são apresentados os registos visuais de algumas amostras.

### 5.3.8. Síntese dos resultados obtidos na caracterização dos tratamentos realizados

De forma a facilitar a consulta dos resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados às amostras no estado endurecido, é apresentado no Quadro 5.4 as médias e desvios-padrão respectivos de cada ensaio.

### 5.3.9. Resultados do ensaio de autolimpeza

O presente capítulo tem como objectivo apresentar os resultados obtidos no ensaio de autolimpeza com as leituras realizadas com o atlas NCS e o colorímetro.

Os resultados serão apresentados em separado; em primeiro lugar apresentar-se-á o registo visual e os valores resultantes das várias leituras efectuadas aos provetes sobre tijolo cerâmico (260x190x20mm) com o atlas NCS e de seguida os resultados obtidos com o colorímetro.

As leituras com o atlas NCS foram realizadas durante 17 dias. As nódoas de RhB, durante esse período, desapareceram e não houve variações significativas nas nódoas de *graffiti* de cor preta. Devido a esta avaliação ter sido realizada em exposição natural, teve-se o cuidado de documentar o estado do tempo diariamente, fazendo o registo da temperatura e humidade relativa ao longo do dia durante o período de exposição dos provetes, registando também os dias de precipitação, de céu nublado e de céu limpo. Os valores das temperaturas e humidades relativas podem ser consultados na Figura A.V.1.

Serão apresentados os registos visuais dos provetes prismáticos (160x40x40mm) durante a exposição à luz UV-A. Com as leituras realizadas com o colorímetro apresentar-se-á: o cumprimento

dos requisitos descritivos na norma UNI 11259 (UNI, 2008), a percentagem de alteração de cor das nódos após a exposição à luz UV-A e ainda a variação total da cor das nódos sob luz UV-A.

### Resultados obtidos com o atlas NCS

Como mencionado no capítulo 4.9.3.2 aplicaram-se sobre o reboco, com e sem tratamento, três nódos distintas. A nódos de *graffiti* foi realizada de modo a simular as acções de vandalismo nos revestimentos e as nódos de RhB foram utilizadas para simular os poluentes orgânicos existentes na atmosfera. A nódos RhB+ refere-se à maior concentração de rodamina na solução aquosa e RhB- refere-se à menor concentração de rodamina.

Na Figura 5.18 pode-se observar as diferentes nódos aplicadas aos provetes, a nódos de *graffiti* preto encontra-se em cima, a meio colocou-se a nódos de RhB+ e, abaixo desta, a nódos de RhB-.

A Figura 5.18 ilustra as nódos imediatamente após a sua aplicação. Durante a aplicação das nódos observou-se que as nódos de RhB no provete de referência faziam uma circunferência quase perfeita levando maior tempo a serem absorvidas pela argamassa. Ao contrário do observado nos provetes com tratamento, onde as nódos apresentaram uma geometria irregular (manchas “espalhadas” ou “teia de aranha”) e uma rápida absorção.

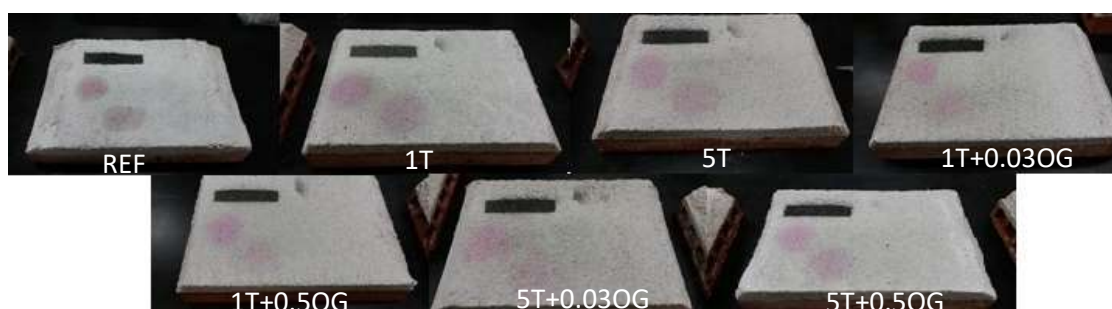


Figura 5.18 - Manchas nos provetes 24h antes de serem colocados em exposição natural (10/11/2016)

Os provetes foram colocados em exposição natural após 24h da aplicação das nódos (Figura 5.19). Pela observação visual dos provetes, imediatamente antes de serem colocados em exposição natural, foi possível verificar que o provete REF apresentava uma tonalidade das nódos de RhB rosa-fluorescente, apresentando a nódos RhB+ uma maior tonalidade. Também a nódos de *graffiti* preto no provete REF apresentava uma cor muito brilhante em comparação com as nódos dos restantes provetes. O provete com o tratamento 1T apresentou desde logo uma menor tonalidade da cor preta do *graffiti* em comparação com os restantes provetes. No provete com o tratamento 5T+0.03OG as nódos de RhB demonstraram uma menor nitidez visualmente.

Na Figura 5.20 são apresentados os provetes após 17 dias em exposição natural (salienta-se que os diferentes tons entre as figuras 5.19 e 5.20 são devido às diferentes horas e estado do clima em que as fotografias foram tiradas e não a diferentes tonalidades entre amostras). É notório que as nódos de RhB, com menor e maior concentração, deixaram de ser visíveis ao olho humano. As nódos de *graffiti* preto, visualmente aparentam uma tonalidade reduzida quando comparadas com as da Figura 5.19, ainda assim, a nódos de *graffiti* preto no provete REF encontrava-se mais brilhante que as restantes nódos.

Quadro 5.4 - Síntese dos resultados obtidos, nos diferentes tratamentos, no estado endurecido

Tratamento	Ensaio													
	E <sub>d</sub> [MPa]		R <sub>t</sub> [MPa]		R <sub>c</sub> [MPa]		DS [Shore A]		Perda de massa sup. [g]		P <sub>ab</sub> [%]		MVA [kg/m <sup>3</sup> ]	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
REF	2820	63	0.41	0.05	0.52	0.09	66	12	0.0139	-	28	0.7	1740	16
AC	2860	153	0.29	0.02	0.61	0.14	68	11	0.0076	-	28	0.0	1712	5
1T	2840	138	0.30	0.02	0.85	0.08	68	8	0.0092	0.0018	27	0.6	1722	8
5T	2870	112	0.26	0.15	0.83	0.13	64	11	0.0086	-	28	1.2	1738	6
0.03OG	3020	149	0.43	0.07	0.71	0.15	63	8	0.0110	0.0021	28	0.6	1722	20
0.5OG	2630	95	0.24	0.03	0.53	0.04	64	11	0.0088	0.0014	28	0.6	1718	8
1T+0.03OG	2790	21	0.21	0.07	0.62	0.07	66	11	0.0094	-	27	1.0	1701	5
1T+0.5OG	2740	105	0.37	0.14	0.80	0.07	75	8	0.0184	0.0098	28	0.6	1746	20
5T+0.03OG	2750	80	0.44	0.14	0.38	0.16	59	12	0.0051	0.0015	27	0.7	1713	8
5T+0.5OG	2760	176	0.35	0.05	0.55	0.07	71	11	0.0154	-	28	1.0	1720	6

Quadro 5.4 - Síntese dos resultados obtidos, nos diferentes tratamentos, no estado endurecido (cont.)

Tratamento	Ensaio											
	CC [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]		VA [kg/m <sup>2</sup> ]		CA aos 4ml [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]		TS1 [kg/(m <sup>2</sup> .min)]		TS2 [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]		IS [-]	
	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
REF	0.49	0.04	3.58	0.04	0.79	-	0.0012	0.0001	0.079	0.0015	0.36	0.0027
AC	0.45	0.05	4.41	0.51	2.00	0.47	0.0012	0.0001	0.0898	0.0100	0.31	0.0295
1T	0.67	0.01	4.37	0.07	1.72	0.16	0.0012	0.0001	0.0915	0.0029	0.39	0.0193
5T	0.48	0.01	4.03	0.05	1.59	0.03	0.0013	0.0001	0.0907	0.0026	0.30	0.0239
0.03OG	0.64	0.03	3.97	0.04	1.56	0.03	0.0015	0.0001	0.0934	0.0107	0.28	0.0220
0.5OG	0.49	0.04	4.99	0.37	1.95	0.40	0.0012	0.0002	0.1094	0.0111	0.44	0.0175
1T+0.03OG	0.46	0.02	4.17	0.06	1.47	0.21	0.0012	0.0001	0.0913	0.0017	0.40	0.0154
1T+0.5OG	0.47	0.07	3.79	0.20	1.17	0.06	0.0011	0.0001	0.0823	0.0055	0.39	0.0407
5T+0.03OG	0.57	0.05	3.47	0.19	0.88	-	0.0012	0.0001	0.0975	0.0055	0.32	0.0243
5T+0.5OG	0.81	0.09	3.67	0.11	1.40	0.20	0.0013	0.0001	0.1057	0.0047	0.32	0.0270



Figura 5.19 - Manchas nos provetes às 0h em exposição natural (11/11/2016)



Figura 5.20 - Manchas nos provetes às 408h em exposição natural (28/11/2016)

Nos Quadro 5.5, Quadro 5.6 e Quadro 5.7 são apresentadas as leituras realizadas com o atlas NCS nas diferentes nódoas realizadas sobre os provetes. Nos Quadro A.VII.2, Quadro A.VII.3 e Quadro A.VII.4 são apresentadas todas as leituras realizadas ao longo do período de exposição dos provetes.

Quadro 5.5 - Avaliação cromática com o atlas NCS do *graffiti* de cor preta nos diversos provetes

Tratamento	Graffiti de cor preta	
	0h (11/11/2016)	408h (28/11/2016)
REF	S8502-Y	S8502-Y
1T	S7502-Y	S7502-Y
5T	S8502-Y	Intermédio entre S8502-Y e S7502-Y. Em comparação com o REF estes provetes demonstram maior descoloração e sem brilho
1T+0.03OG	S8502-Y	
1T+0.5OG	S8502-Y	
5T+0.03OG	S8502-Y	
5T+0.5OG	S8502-Y	

Como se pode perceber da leitura dos Quadro 5.6 e Quadro 5.7, as nódoas de RhB deixaram de ser visíveis ao olho humano após 144h de estarem em exposição natural. Não era expectável que as nódoas de RhB realizadas sobre o provete REF, desaparecessem ao mesmo tempo que as nódoas realizadas sobre os provetes com tratamento. Este resultado pode dever-se à exposição natural a que os provetes foram submetidos. Durante o período de inverno a humidade relativa do ar é elevada e durante o período nocturno essa humidade aumenta consideravelmente. É de salientar que após a colocação dos provetes em exposição natural houve precipitação durante toda a tarde e noite, mantendo-se tempo soalheiro até ao fim-de-semana de 19/11 onde ocorreu precipitação intensa.

### Resultados obtidos com o colorímetro

Tal como observado nos provetes sobre tijolo cerâmico, também os provetes prismáticos apresentaram geometrias e tempos de absorção diferentes aquando a aplicação das nódoas de RhB, como é visível na Figura 5.21, onde as amostras REF apresentam uma mancha circular perfeita e as restantes amostras uma mancha “espalhada” ou “teia de aranha”.

Quadro 5.6 - Avaliação cromática com o atlas NCS da RhB<sup>+</sup> nos diversos provetes

Tratamento	RhB <sup>+</sup>		
	0h (11/11/2016)	96h (15/11/2016)	144h (17/11/2016)
REF	S 1050-R30B	S 1030-R30B	Desapareceram as manchas de RhB
1T	S 1020-R10B	S 1020-R10B	
5T	S 1010-R30B	S 1010-R10B	
1T+0.03OG	S 1020-R30B	S 1005-R30B	
1T+0.5OG	S 0520-R30B	S 1005-R30B	
5T+0.03OG	S 0510-R40B	S 1020-R10B	
5T+0.5OG	S 0520-R30B	S 1010-R20B	

 Quadro 5.7 - Avaliação cromática com o atlas NCS da RhB<sup>-</sup> nos diversos provetes

Tratamento	RhB <sup>-</sup>		
	0h (11/11/2016)	96h (15/11/2016)	144h (17/11/2016)
REF	S 0540-R30B	S 1010-R20B	Desapareceram as manchas de RhB
1T	S 0505-R10B	S 1010-R30B	
5T	S 1010-R	S 1005-R30B	
1T+0.03OG	S 1020-R20B	S 1005-R40B	
1T+0.5OG	S 0510-R30B	S 1005-R40B	
5T+0.03OG	S 0505-R10B	S 1010-R30B	
5T+0.5OG	S 1020-R20B	S 1010-R30B	

Como a área de aplicação, para as nódoas nos provetes prismáticos, era reduzida optou-se por colocar apenas duas nódoas. Escolheu-se a nódoa de *graffiti* de cor preta e a nódoa de RhB com maior concentração (RhB<sup>+</sup>). As nódoas foram aplicadas em provetes sem tratamento (REF), provetes com 1% de nano-TiO<sub>2</sub> e em provetes com 1% de nano-TiO<sub>2</sub> e 0.5% de OG. Escolheram-se estes tratamentos de modo a verificar se a menor percentagem de nano-TiO<sub>2</sub> seria eficaz para a remoção das nódoas aplicadas e se a maior percentagem de OG incrementaria a actividade fotocatalítica do nano-TiO<sub>2</sub>.

Após a aplicação das nódoas sobre os provetes prismáticos, estes foram fechados num armário escuro numa sala com condições de ambiente controladas (T=20±2°C e HR=65±5%) no DED/NRI, LNEC durante 72h para a secagem das nódoas antes de serem submetidos a radiação UV-A no interior de um armário em sala com condições de ambiente controladas no DEC/FCT-UNL.

Na Figura 5.22 são ilustrados os provetes no interior do armário, sujeitos a radiação UV-A. Pode-se observar que as nódoas de *graffiti* de cor preta nos provetes REF apresentavam menor brilho quando comparadas com as nódoas nos restantes provetes.

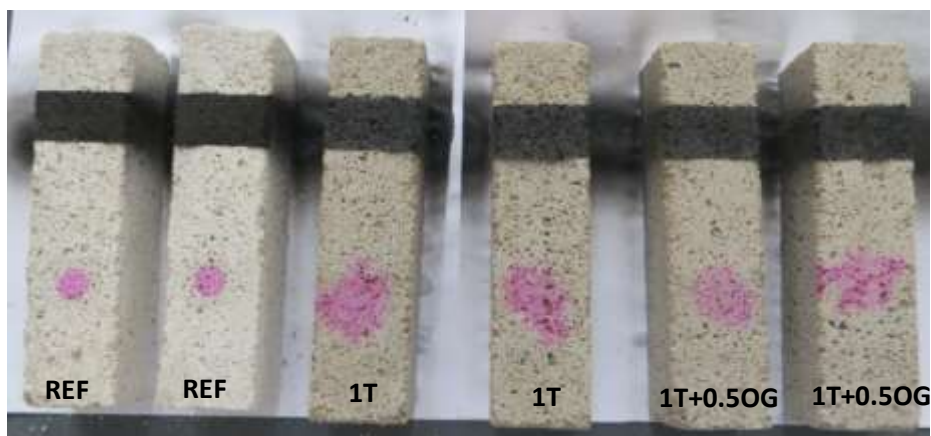


Figura 5.21 - Manchas nos provetes prismáticos imediatamente após a sua aplicação (02/12/2016)



Figura 5.22 - Manchas nos provetes prismáticos às 0h sob radiação UV-A (05/12/2016)

Na Figura 5.23 é possível observar a tonalidade das nódoas, nos diferentes provetes, após 744h (após 31 dias) de exposição à radiação UV-A. É notório, pela observação visual, que os provetes com tratamento removeram quase na totalidade as nódoas de RhB. Também é perceptível uma ligeira variação da tonalidade da cor preta do *graffiti*, antes da radiação UV-A e após 744h de exposição à radiação UV-A.



Figura 5.23 - Manchas nos provetes prismáticos às 744h sob radiação UV-A (05/01/2017)

É importante avaliar os provetes no cumprimento da norma UNI 11259 (UNI, 2008). No capítulo 4.9.3.4 é mencionado que os tratamentos consideram-se fotocatalíticos se satisfazerem os requisitos de alcançar às 4h de ensaio 20% de variação da coordenada cromática  $a^*$  e às 26h de ensaio 50% de variação da coordenada cromática  $a^*$ .

No Quadro 5.8 são apresentadas as percentagens de variação da coordenada cromática  $a^*$ , para os diferentes provetes, às 4h e 26h de ensaio. A palavra “NÃO” significa que não se verificou a igualdade imposta pela norma, considerando os tratamentos não fotocatalíticos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora nenhum provete tenha sido considerado fotocatalítico pela norma UNI 11259 (UNI, 2008), pode-se observar pelo Quadro 5.8 que o tratamento 1T (apenas no provete 3) e o tratamento 1T+0.5OG (em ambos os provetes) revelaram ter uma percentagem de degradação da cor de RhB+ muito superior aos valores obtidos nos provetes de referência.

Quadro 5.8 - Resultados da actividade fotocatalítica de acordo com a norma UNI 11259 sob luz UV-A para a degradação da cor RhB+

Tratamento	Provete	Coordenada a*		UNI 11259
		R <sub>4</sub> , média [%]	R <sub>26</sub> , média [%]	
REF	1	2.56	-0.43	NÃO
	2	-1.16	1.58	NÃO
1T	3	6.88	37.90	NÃO
	4	-0.82	-3.87	NÃO
1T+0.5OG	5	23.97	15.17	NÃO
	6	13.18	59.75	NÃO

A avaliação da actividade fotocatalítica dos tratamentos aplicados só é possível ser realizada com a nódoa de RhB+. O *graffiti* de cor preta está inserido na coordenada L\*, a qual corresponde à luminosidade, não sendo considerada uma cor neste método. A avaliação da degradação desta cor fez-se através dos valores da coordenada L\*, ao longo do período de ensaio, os quais estão representados na Figura 5.24. Valores de L\* “mais positivos” demonstram uma menor tonalidade da cor preta que valores de L\* “mais negativos”.

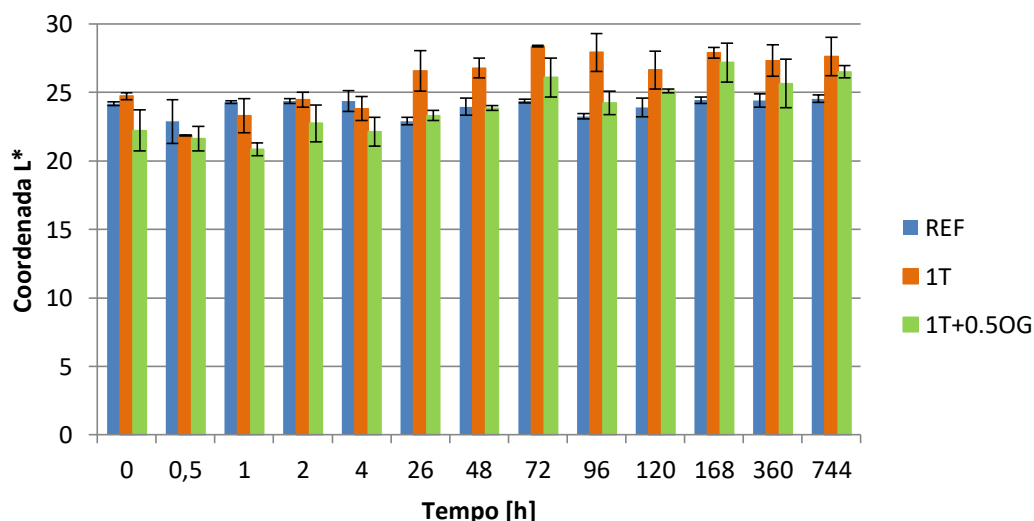


Figura 5.24 - Valores médios da coordenada L\* correspondentes ao *graffiti* de cor preta ao longo do tempo

Analisando a Figura 5.24 observa-se que os provetes REF têm uma pequena variação da coordenada L\*, não havendo uma alteração perceptível ao olho humano. Nos provetes com o tratamento 1T, observa-se uma variação da coordenada L\*, atingindo o maior valor às 72h. No fim do ensaio, esse valor mantém-se superior em relação ao início do ensaio, existindo uma variação da tonalidade perceptível ao olho humano. Nos provetes com tratamento 1T+0.5OG o valor da coordenada L\* é inferior quando comparada com o tratamento 1T em todas as horas de medição. Ainda assim, no final do ensaio, o valor de L\* com tratamento 1T+0.5OG é superior ao valor de L\* sem tratamento. Pode-



se concluir que os provetes com tratamento resultaram num aumento do valor da coordenada  $L^*$ , ou seja, a uma redução da tonalidade preta.

Através da equação 4.14 é possível calcular a alteração da cor sofrida pela nódoa de RhB+ ao longo do período de ensaio sob radiação UV-A. Embora os tratamentos não tenham sido considerados fotocatalíticos, por não cumprirem os requisitos estabelecidos pela norma UNI 11259 (UNI, 2008), não significa que os tratamentos não obtenham bons resultados na degradação da cor ao longo do período de exposição. Na Figura 5.25 estão representados graficamente os valores obtidos durante o ensaio.

Pela análise da Figura 5.25 é possível concluir que o tratamento que levou à maior percentagem de alteração da cor de RhB+ foi o 1T+0.5OG, com uma degradação da cor de 77%. Ao longo do período de exposição à radiação UV-A demonstrou uma degradação da cor constante e crescente.

O tratamento 1T, nas primeiras duas horas de ensaio, apresentou uma tonalidade de cor rosa mais escura que no início do ensaio, mas às quatro horas após o início do ensaio já apresentava uma ligeira degradação da cor, alcançando às 744h de ensaio, uma degradação de cor de 70% em comparação com o início do ensaio.

Como seria expectável, a percentagem de alteração de cor nos provetes sem tratamento foi pouco significativa, alcançando no final do ensaio um valor de 7% de degradação total da cor RhB+.

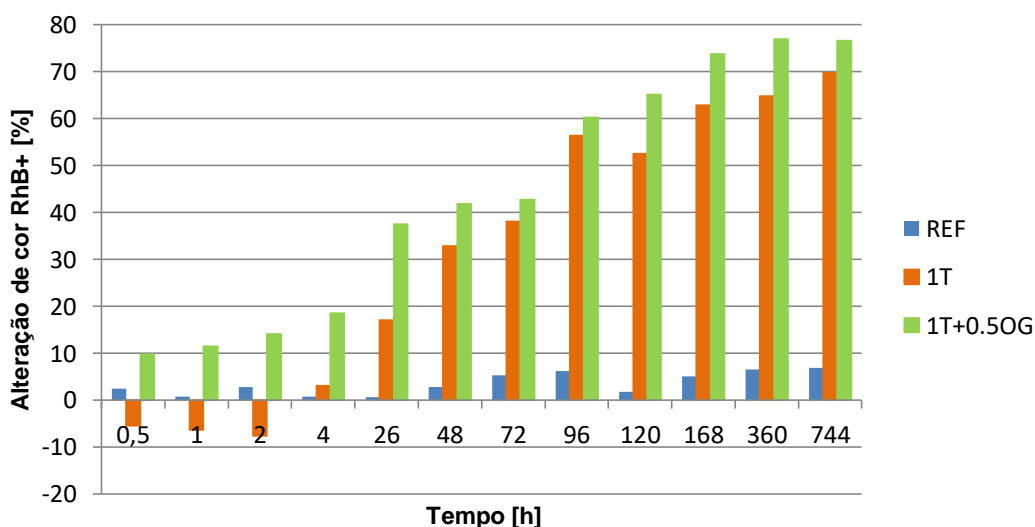


Figura 5.25 - Percentagem de alteração de cor RhB+ sob luz UV-A ao longo do tempo

Com a análise da Figura 5.25 pode-se concluir que, embora os tratamentos não tenham sido considerados fotocatalíticos pela norma UNI 11259 (UNI, 2008), os mesmos tratamentos, com mais de 26h de exposição, apresentam elevadas percentagens na alteração de cor de RhB+, podendo ser considerados tratamentos com propriedades fotocatalíticas.

Na Figura 5.26 e Figura 5.27 estão apresentados os valores da variação total de cor, obtidos pelo sistema CIELab da RhB+ e do *graffiti* de cor preta, respectivamente.

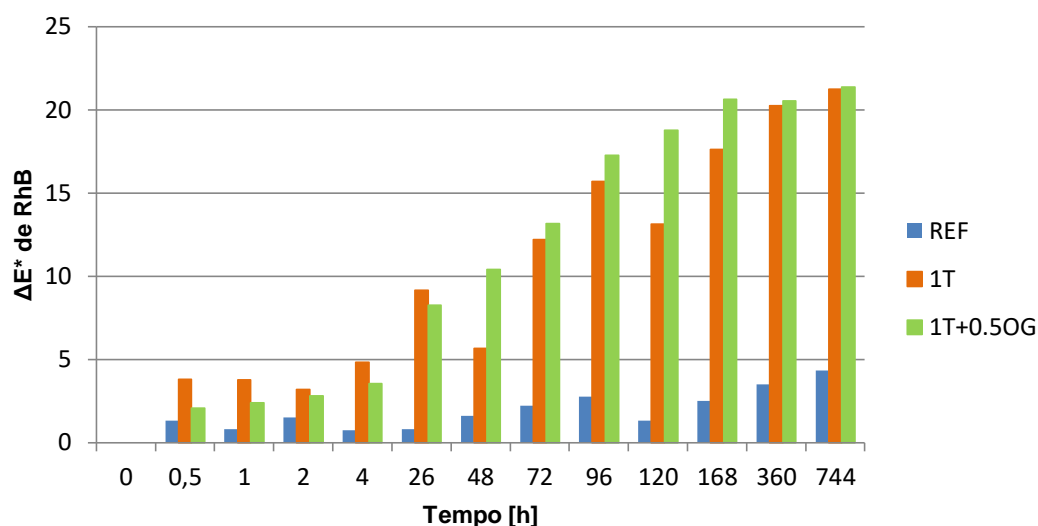


Figura 5.26 - Variação total da cor RhB+ ao longo do tempo sob radiação UV-A

O tratamento 1T+0.5OG foi o que apresentou uma variação total da cor, ao longo do período de ensaio, com maior coerência ou seja, com crescimento constante. Por outro lado, o tratamento 1T apresenta variações ao longo do tempo de exposição à radiação UV-A, apresentando uma descida abrupta às 48h de ensaio em comparação com a medição anterior. O mesmo acontece às 120h de ensaio. Ainda assim, no final das 744h de exposição à radiação UV-A os provetes, com os diferentes tratamentos, apresentam uma variação total da cor semelhante e elevada em comparação com as primeiras horas de ensaio. Segundo o Quadro 4.5, a percepção humana à mudança de cor da nódoa de RhB+ é “muito grande” nos provetes com tratamento ( $\Delta E^* > 12$ ), enquanto nos provetes sem tratamento é “muito óbvia” ( $3 < \Delta E^* < 6$ ).

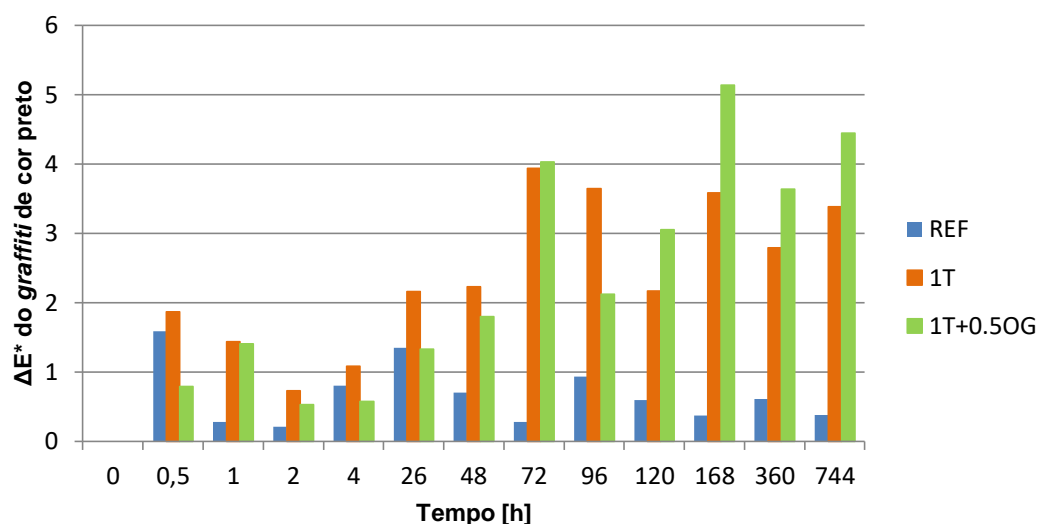


Figura 5.27 - Variação total da cor do graffiti de cor preta ao longo do tempo sob radiação UV-A

Na variação total da nódoa de graffiti de cor preta é observada uma maior degradação da cor para o tratamento 1T+0.5OG. Os provetes REF apresentam valores variados no decorrer do ensaio, não existindo coerência entre valores. Nas primeiras 48h de ensaio, o tratamento 1T aparenta ter melhores resultados em comparação com o tratamento 1T+0.5OG. Às 72h de ensaio os provetes com tratamento

apresentam um valor de variação da cor semelhante. No fim do ensaio, após 744h de radiação UV-A, o tratamento que levou à maior degradação da cor foi o 1T+0.5OG, tal como aconteceu na degradação da cor de RhB+. Segundo o Quadro 4.5, a percepção humana à mudança da cor preta do *graffiti* foi “muito óbvia” ( $3 < \Delta E^* < 6$ ) nos provetes com tratamento e nos provetes sem tratamento foi “muito ligeira” ( $0,2 < \Delta E^* < 0,5$ ).

### 5.3.10. Síntese dos resultados obtidos na autolimpeza

Devido às propriedades únicas do nano-TiO<sub>2</sub> na actividade fotocatalítica, a sua incorporação em soluções aquosas de água de cal foi estudada para tratamentos a serem aplicados sobre argamassas de cal aérea no património edificado. Também se estudou tratamentos utilizando em conjunto nano-TiO<sub>2</sub> e OG para verificar se o uso de OG promove a actividade fotocatalítica do nano-TiO<sub>2</sub>, como verificado na pesquisa bibliográfica realizada. De forma a avaliar as propriedades dos tratamentos à autolimpeza, foram manchadas as superfícies dos revestimentos com tinta de *graffiti* de cor preta e nódos de RhB, com maior e menor concentração, e colocados em exposição natural durante 17 dias e em exposição à radiação UV-A durante 31 dias. A avaliação fez-se visualmente, recorrendo ao atlas NCS e ainda com base na norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008).

No Quadro 5.9 é apresentada uma síntese dos parâmetros analisados com recurso ao colorímetro após as amostras estarem submetidas a 744h à radiação UV-A. Para as amostras que estiveram em exposição natural, os valores das leituras com recurso ao atlas NCS podem ser consultados nos Quadro 5.5, Quadro 5.6 e Quadro 5.7.

Quadro 5.9 - Síntese dos parâmetros avaliados através do uso do colorímetro após 744h de radiação UV-A

Parâmetros	Tratamentos		
	REF	1T	1T+0.5OG
Coordenada L*	25	28	27
Alteração de cor da RhB+ [%]	7	70	77
$\Delta E^*$ de RhB+	4	21	21
$\Delta E^*$ do <i>graffiti</i> de cor preta	0	3	4

Em exposição natural, após 408h, foi visível uma ligeira redução da cor preta do *graffiti* nos provetes com tratamento. Como mencionado anteriormente, a cor preta não é considerada uma cor no sistema CIELab, fazendo parte do espectro da luminosidade correspondendo à coordenada L\*. Ainda assim, a coordenada L\* pode indicar se o tratamento foi eficaz no “embranquecimento” da cor preta, ou seja, um maior valor da coordenada L\* indica um melhor resultado na degradação da cor preta. Podemos observar que o tratamento 1T e o tratamento 1T+0.5OG mostram valores mais elevados da coordenada L\* em comparação com o provete de referência. Os provetes com tratamento, em exposição à radiação UV-A, mostraram uma ligeira variação total da cor ( $\Delta E^*$ ) para o *graffiti* de cor preta.

Na exposição natural dos provetes pode-se observar no Quadro 5.6 e Quadro 5.7, que as nódos de RhB com maior e menor concentração, respectivamente, tornaram-se invisíveis ao olho humano após 144h em exposição natural para todos os provetes ensaiados (com e sem tratamento). Devido ao desaparecimento simultâneo das nódos de RhB em exposição natural, nos provetes com e sem tratamento, os resultados consideram-se inconclusivos.

Em exposição à radiação UV-A, o tratamento 1T+0.5OG revelou ser muito eficiente na degradação da cor de RhB+, mostrando uma remoção da nódoa de quase 80%. Também o tratamento 1T revelou uma degradação da cor de 70%, enquanto o provete sem tratamento obteve apenas uma degradação de 7%. Na variação total da cor ( $\Delta E^*$ ) também foram os provetes com tratamento que revelaram os resultados mais elevados. Os resultados obtidos sob radiação UV-A aparentam ser bastante satisfatórios na degradação das nódoas.

A comparação dos resultados obtidos em exposição UV-A com exposição natural indica que, em condições naturais, o efeito do tratamento com nano-TiO<sub>2</sub> pode ser pouco visível, devido a outros factores, como o efeito de lavagem da chuva, a acção da humidade, entre outros. Assim, embora o nano-TiO<sub>2</sub> mostre potencial para este tipo de utilização, estes tratamentos devem ainda ser optimizados para que se tornem suficientemente eficazes para aplicação real em obra.

A utilização de nano-TiO<sub>2</sub> para tratamentos de autolimpeza tem sido foco de estudo de vários autores, como referido no capítulo 3.2.2. O uso deste nanomaterial em dispersões aquosas tem promovido excelentes resultados na degradação das nódoas aplicadas sobre as superfícies ensaiadas. A maioria dos estudos focam-se na autolimpeza de pedra calcária, não se tendo conhecimento de estudos utilizando argamassas de cal aérea como suporte. Embora se possam relacionar os resultados obtidos nesses estudos com os resultados obtidos na presente dissertação, é importante salientar que as características físicas do suporte são diferentes. A elevada absorção do suporte e, em particular, do suporte sujeito aos tratamentos parece ter tido influência na penetração dos produtos corantes, por um lado reduzindo a sua visibilidade, mas por outro dificultando a sua “limpeza” total.

Munafò et al. (2014) ao manchar a pedra calcária com RhB, e após submeter as amostras à radiação UV durante 24h, alcançou uma degradação da cor na ordem dos 70-80% enquanto na presente dissertação a descoloração de RhB após 26h de radiação UV atingiu cerca de 20% no tratamento 1T e cerca de 40% no tratamento 1T+0.5OG. Vasconcelos et al. (2014) conseguiu atingir uma descoloração de RhB, em argamassas de cimento e cal hidratada, de 70% após 4h de radiação UV. Quagliarini et al. (2012) observou, após 26h de radiação UV, uma descoloração das manchas de RhB nas amostras tratadas, com solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>, de 30% superior em comparação com as amostras sem tratamento. Também verificou que a descoloração das manchas é mais significativa após as 4h de radiação UV, tal como apurado na presente dissertação.

Goffredo et al. (2015), Munafò et al. (2014), Quagliarini et al. (2012) e Licciulli et al. (2011) observaram que a actividade fotocatalítica era mais evidente nas primeiras horas de radiação UV, onde existia uma maior percentagem de degradação de cor, tornando-se mais lentas com o passar do tempo. Na presente dissertação também é visível esse efeito, em que nas primeiras horas existe uma degradação muito mais acentuada da cor do que nas horas mais avançadas do ensaio.

Luan et al. (2015) e Zhang et al. (2017) utilizaram nano-TiO<sub>2</sub> e OG em conjunto para formular soluções aquosas com o objectivo de degradar o corante azul-de-metileno. No estudo de Luan et al. (2015) foi possível verificar que com a utilização de apenas nanofolhas de TiO<sub>2</sub> era obtido uma degradação fotocatalítica de 53%, enquanto a utilização dos dois nanoprodutos em conjunto aumentavam a degradação fotocatalítica para 91% sob radiação UV. Na presente dissertação, verificou-se que a degradação de RhB era superior no tratamento utilizando nano-TiO<sub>2</sub> e OG em simultâneo. Luan et al. (2015) ainda verificou que sem radiação UV os dois nanoprodutos, utilizados em conjunto, alcançaram um grande poder de degradação do azul-de-metileno cerca de 41% para a maior

percentagem de OG adicionado à solução. Por outro lado, no estudo de Zhang et al. (2017), as nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e OG no escuro exibiram pouca actividade fotocatalítica, enquanto sob radiação visível a solução com percentagem de 4% de OG obteve uma descoloração total do azul-de-metileno após 50 minutos de radiação. Nesse estudo ainda se verificou que o uso conjunto de nanofibras de  $\text{TiO}_2$  e OG demonstraram uma maior absorção da luz visível e uma maior degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos.



## 6. Conclusões

### 6.1. Conclusões finais

A conservação e reparação do património cultural edificado são as únicas técnicas que permitem a preservação dos valores técnicos e históricos do edifício. Embora sejam técnicas ainda pouco utilizadas correntemente, têm sido alvo de inúmeros estudos. Recentemente, com o desenvolvimento da ciência, em especial, na área da nanotecnologia, têm-se desenvolvido produtos que melhoram e facilitam a prática das referidas técnicas, como é o caso dos produtos nanoestruturados.

Os estudos existentes utilizando produtos nanoestruturados para aplicação na construção civil ainda são reduzidos. Contudo, nos estudos existentes, pode-se verificar que o uso de nanopartículas de dióxido de titânio (nano-TiO<sub>2</sub>) promove ao revestimento propriedades de autolimpeza, diminuindo as acções de manutenção resultando assim numa diminuição de custos. Os estudos utilizando óxido de grafeno (OG) têm-se focado na sua integração em argamassas de cimento e betões, com resultados promissores no aumento da resistência mecânica e na protecção anticorrosiva das armaduras de aço.

A presente dissertação teve como objectivo avaliar os tratamentos com nano-TiO<sub>2</sub> e OG, separadamente e em simultâneo, na consolidação dos revestimentos de argamassa de cal aérea com perda de coesão e na capacidade de autolimpeza. Para tal, foi realizada uma campanha experimental, de modo a avaliar os tratamentos sobre revestimentos de argamassa de cal aérea nas suas características físicas, mecânicas e de autolimpeza. Deste modo, pretende-se contribuir para o aumento do conhecimento destes nanoprodutos na conservação e reparação do património cultural edificado.

Com os resultados alcançados, é possível extrair algumas conclusões do emprego de tratamentos nanoestruturados sobre revestimentos de argamassa de cal aérea. É importante salientar que a heterogeneidade da argamassa de cal aérea e a exposição natural, durante o período de inverno, a que os provetes foram submetidos, antes da campanha experimental, podem ter influenciado os resultados finais. Os mesmos ensaios realizados sobre provetes, em exposição natural durante o verão, poderão revelar resultados distintos face aos aqui apresentados.

Nos ensaios realizados no estado endurecido, após os tratamentos, verificou-se que as velocidades obtidas pelo ensaio de ultra-sons diferiram entre tratamentos e entre os suportes sobre tijolo cerâmico (260x190x20mm) e os provetes cortados (160x40x20mm). O único tratamento que apresentou constância de valores entre os diferentes provetes ensaiados foi o 5T+0.5OG, que resultou num valor de velocidade acima do provete de referência.

O provete com tratamento 0.03OG revelou ser aquele com maior rigidez e maior resistência à tracção por flexão (Rt); ao contrário do provete com tratamento 0.5OG que revelou ser o mais deformável e com o menor valor de Rt. Com os valores obtidos na resistência mecânica e na velocidade por ultra-sons, o tratamento 0.03OG parece ser aquele que confere ao revestimento alguma consolidação superficial. Em todos os provetes tratados houve um incremento da resistência à compressão (Rc), excepto no tratamento 5T+0.03OG. O uso de nanopartículas pode ter levado ao preenchimento dos poros e resultado em valores de Rc satisfatórios. Com os tratamentos aplicados sobre os provetes, não se obtiveram melhorias na Rt; pelo contrário, no geral todos os provetes tratados revelaram valores inferiores ao provete de referência. Com este resultado pode-se concluir que, em

geral, a não ocorrência de aumento da  $R_t$  em consonância com o aumento da  $R_c$  pode dever-se a um comportamento mais frágil ou à existência de fissuração.

Os resultados obtidos no ensaio de porosidade aberta demonstraram que não existe variação de valores entre os provetes com e sem tratamento, não sendo um ensaio conclusivo para avaliar se as nanopartículas preencheram superficialmente os poros da argamassa. Em relação à massa volúmica aparente (MVA), todos os provetes tratados revelaram valores inferiores de MVA face aos provetes sem tratamento, excepto o provete com tratamento 1T+0.5OG, que seria expectável devido aos resultados obtidos na resistência mecânica. O tratamento 1T+0.03OG revelou ser aquele com o menor valor de MVA, como esperado. Todos os tratamentos têm como base a água de cal (AC). A adição de nanopartículas à AC resultou no incremento da MVA (ficando, ainda assim, abaixo da MVA do provete de referência). Daqui, pode-se assumir que a introdução de nanopartículas poderá ter levado a algum preenchimento dos poros existentes na argamassa.

No ensaio de absorção de água sob baixa pressão, verifica-se que o provete de referência foi o que apresentou o maior tempo de absorção face aos provetes tratados. No entanto, tal como observado na MVA, os tratamentos com nanopartículas levaram à redução de absorção de água face ao provete com tratamento AC.

O ensaio de absorção de água por capilaridade demonstrou que as amostras saturavam rapidamente, devido à sua reduzida espessura (20mm), tornando-se assim difícil determinar o coeficiente de capilaridade (CC). O provete com tratamento 5T+0.5OG apresentou a maior velocidade de absorção de água (maior CC) e a menor quantidade de água absorvida (menor VA). Este resultado pode ser devido à elevada quantidade de nanopartículas na sua superfície, que resultou no aumento de área superficial específica levando a uma absorção mais rápida; o contrário é verificado no provete com tratamento 0.5OG (menor CC e maior VA).

No ensaio de secagem foi possível verificar que os tratamentos 0.03OG e 5T+0.5OG apresentavam a maior TS1, o que está de acordo com os valores obtidos em CC, revelando que estes provetes apresentam uma maior quantidade de poros grandes, embora na gama capilar. No tratamento 0.5OG verifica-se o inverso: este tratamento possui maior TS2, CA, VA e IS o que poderá indicar que apresenta uma maior quantidade de microporos, levando assim a uma secagem global morosa (maior IS).

A observação à lupa binocular foi inconclusiva, devido à dimensão reduzida das nanopartículas e à limitação do *zoom* do microscópio. Portanto, não foi possível verificar se a exposição natural a que os provetes estiveram sujeitos, resultou na lavagem superficial dos tratamentos.

Para avaliar as propriedades dos tratamentos à autolimpeza, foram realizadas *nódoas de graffiti* de cor preta e de rodamina B (RhB), com maior e menor concentração, na superfície dos provetes com e sem tratamento. Os provetes sobre tijolo cerâmico foram colocados 17 dias em exposição solar, enquanto os provetes prismáticos estiveram 31 dias expostos à radiação UV-A.

Como mencionado anteriormente, os provetes sobre tijolo cerâmico estiveram expostos à radiação solar em exposição natural e a leitura da tonalidade das *nódoas* foi realizada com recurso ao atlas NCS. Durante esse período estiveram expostos a todas as acções do meio circundante, como precipitação intensa, vento, radiação solar, entre outros. As leituras intermédias realizadas com recurso ao atlas NCS revelaram que as *nódoas* de RhB, nos provetes com tratamento, apresentavam uma menor tonalidade face às *nódoas* realizadas no provete sem tratamento. Observou-se que as *nódoas* de RhB no provete sem tratamento apresentavam uma tonalidade mais brilhante e fluorescente do que as *nódoas* nos



provetes com tratamento. Contudo, verificou-se que após 144h em exposição natural, as nódos de RhB, com maior e menor concentração, haviam desaparecido em todos os provetes (com e sem tratamento). As nódos de *graffiti* de cor preta reduziram ligeiramente a tonalidade da cor nos provetes tratados, principalmente no provete com tratamento 1T. Embora as leituras intermédias realizadas às nódos tenham demonstrado uma menor tonalidade nos provetes com tratamento face ao provete sem tratamento, o desaparecimento simultâneo das nódos de RhB em todos os provetes não seria expectável. Este ensaio considera-se inconclusivo, pois o desaparecimento das nódos pode ter sido devido à precipitação que se fez sentir ao longo de todo o período de exposição.

Apenas foram colocados sob radiação UV-A os provetes prismáticos com os tratamentos 1T e 1T+0.5OG e, para comparação, colocou-se ainda provetes sem tratamento. As leituras efectuadas ao longo do período de exposição dos provetes com recurso ao colorímetro revelaram resultados bastante satisfatórios. Verificou-se uma mudança perceptível ao olho humano das nódos de *graffiti* de cor preta e de rodamina B com maior concentração (RhB+) aplicadas sobre os provetes prismáticos com tratamento. Os resultados obtidos da leitura com o colorímetro revelaram que o *graffiti* de cor preta, ao longo do tempo de exposição, tornou-se “menos preto” existindo um incremento da coordenada L\*. As maiores mudanças foram alcançadas com a nódos de RhB+, onde se alcançou uma degradação da cor, no tratamento 1T, de 70% e no tratamento 1T+0.5OG quase de 80%, enquanto os provetes de referência não conseguiram alcançar mais que 7% de degradação da cor.

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que os tratamentos pulverizados sobre os revestimentos de argamassa de cal aérea revelaram melhorias na resistência mecânica, em especial os tratamentos contendo nanopartículas. O tratamento 0.03OG revelou ter as melhores propriedades mecânicas, conferindo alguma consolidação superficial aos revestimentos. A adição de 0.5% de OG à água de cal, de um modo geral, não revelou ser satisfatório nas propriedades mecânicas e à acção da água. A adição de nanopartículas à água de cal fez com que as propriedades deste tratamento fossem melhoradas, em especial o seu comportamento à acção da água.

Na autolimpeza também se verificou que os tratamentos nanoestruturados apresentaram resultados promissores para a sua utilização sobre revestimentos do património cultural edificado. O uso simultâneo do nano-TiO<sub>2</sub> e OG revelou os melhores resultados na capacidade de autolimpeza, conduzindo a uma degradação da nódos RhB+ de cerca de 80%. Este tratamento também apresentou, ao longo do período de ensaio, uma maior variação da cor constante ao longo do tempo. Os tratamentos aplicados sobre os suportes não variaram a sua cor original, o que na conservação e reparação do património edificado antigo é importante manter-se essa característica.

Concluída a presente dissertação, verificou-se que os objectivos inicialmente propostos – consolidação superficial de revestimentos de cal aérea e propriedades de autolimpeza – foram alcançados. O presente estudo contribuiu positivamente para o conhecimento de tratamentos nanoestruturados para aplicação sobre argamassas de cal aérea. Embora mais estudos sejam necessários para identificar e determinar as combinações necessárias a serem aplicadas em técnicas de conservação, a melhoria na resistência e capacidade de autolimpeza dos revestimentos contendo estes nanomateriais apresentam resultados promissores, sendo assim recomendada mais investigação nesta área.

## **6.2. Desenvolvimentos futuros**

De acordo com a pesquisa bibliográfica, e que se tenha conhecimento, o presente estudo foi o primeiro a ser realizado empregando tratamentos nanoestruturados sobre argamassas de cal aérea. Os resultados obtidos, no decorrer da campanha experimental desenvolvida, revelaram ser bastante promissores. Deste modo, é essencial dar continuidade à presente investigação, de forma a potenciar as características de integração de produtos nanoestruturados na consolidação e autolimpeza dos revestimentos antigos. De seguida são propostos alguns estudos futuros de modo a melhorar os tratamentos desenvolvidos na presente dissertação.

- Efectuar análises nos provetes realizados na campanha experimental, nomeadamente um ensaio de porometria, por exemplo MIP, de modo a avaliar a dimensão dos poros e a influência do nano-TiO<sub>2</sub> e OG no preenchimento dos poros e o ensaio de MEV-EDS;
- Realizar ensaios de despoluição com agentes poluentes, como os NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>, em tratamentos sobre argamassas de cal aérea;
- Envelhecimento acelerado para avaliar a eficiência destes tratamentos a longo prazo;
- Submeter estes tratamentos a culturas biológicas de modo a comprovar-se a multifuncionalidade dos tratamentos (para além da autolimpeza e da consolidação, se ainda resultam na biodeterioração quando aplicados sobre revestimentos de argamassas de cal aérea);
- Na presente dissertação não foi possível identificar com precisão as vantagens do uso do nano-TiO<sub>2</sub> combinado com o OG, como tal devem ser efectuados estudos mais específicos para esse fim, como por exemplo realizar a autolimpeza, despoluição e biodeterioração apenas sob luz visível, de modo a verificar se o OG promove a actividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> sob radiação visível;
- Testar os dois nanoproductos em dispersão alcoólica em vez de dispersão em água de cal, evitando assim a introdução de grande quantidade de água na argamassa;
- Testar outras dosagens de nanoproductos em tratamentos superficiais e outros métodos de aplicação dos tratamentos sobre os revestimentos;
- Realização de outros tipos de cura, por exemplo em condições de laboratório, para identificar diferenças que poderão existir face à cura em exposição natural;
- Realizar os mesmos ensaios descritos ao longo da presente dissertação com os provetes em exposição natural durante o verão, onde a intensidade de radiação UV-A é muito superior do que no inverno e a chuva e a elevada humidade relativa terão uma probabilidade de ocorrência muito menor.

## Referências Bibliográficas

- Babak, F.; Abolfazl, H.; Alimorad, R.; Parviz, G. (2014). *Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites*. Hindawi Publishing Corporation. Thee Scientific World Journal, 2014, 1-10. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/276323>
- Barbosa, D. (2015). *Influência do óxido de grafeno em argamassas de cal hidráulica natural*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.
- Borsoi, G.; Lubelli, B.; Hees, R.; Veiga, R.; Silva, A.S. (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.; Silva, A.S. (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.S. (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.
- Carneiro, J.; Freitas, E.; Teixeira, V.; Fernandes, F.; Azevedo, S.; Silva, H.; Oliveira, J.; Nunes, C. (2013). *Utilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para o Desenvolvimento de pavimentos rodoviários com Capacidade fotocatalítica*. 7º Congresso Rodoviário Português, Lisboa.
- Castanho, P. (2016). *Caracterização de argamassa de cal hidráulica aditivada com dióxido de titânio para revestimento*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.
- CEN (1998a/2006), EN 1015-2:1998/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*. Brussels, CEN.
- CEN (1999/2006), EN 1015-3:1999/A2:2006 - *Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*. Brussel, CEN.
- CEN (1998), EN 1015-6:1998 - *Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar*. Brussels, CEN.
- CEN (1999/2006), EN 1015-11:1999/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels, CEN.
- CEN (2013), EN 16302:2013 – *Conservation of cultural heritage – Test methods – Measurement of water absorption by pipe methods*. Brussels, CEN.
- CEN (2013), EN 16322:2013 - *Conservation of cultural heritage - Test, methods - Determination of drying properties*. Brussels, CEN.
- Chabas, A.; Alfaro, S.; Lombardo, T.; Verney-Carron, A.; Silva, E.; Triquet, S.; Cachier, H.; Leroy, E. (2014). *Long term exposure of self-cleaning and reference glass in an urban environment: A comparative assessment*. Building and Environment, 79, 57-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2014.05.002>
- Chen, J.; Zhao, J.; 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>
- Chen, F.; Zhao, J.; Hidaka, H. (2003). *Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst*. International journal of photoenergy, 05, 209-217. <http://dx.doi.org/10.1155/S1110662X03000345>
- 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>
- Costa, J.; Veiga, R.; Faria, P. (2016). *Materiais nanoestruturados para aplicação em edifícios históricos*. Congresso Ibero-Americano “Património, suas Matérias e Imatérias”. 2 e 3 de Novembro, LNEC, Lisboa, Portugal.
- Diamanti, M.; Ormellese, M.; Pedferri, M. (2008). *Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide*. Cement and Concrete Research, 38, 1349–1353. doi:10.1016/j.cemconres.2008.07.003
- 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.
- Elsen, J. (2006). *Microscopy of historic mortars—a review*. Cement and Concrete Research, 36, 1416–1424. doi:10.1016/j.cemconres.2005.12.006
- Faria, P. (2004). *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes*. Dissertação de Doutoramento em Engenharia Civil. FCT NOVA, Lisboa.

- Faria, P.; Tavares, M.; Menezes, M.; Veiga, R.; Margalha, G. (2010). *Traditional Portuguese techniques for application and maintenance of historic renders*. 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop 22-24 September 2010, Prague, Czech Republic, 609-617.
- Feltrin, J.; Sartor, M.; Noni Jr., A.; Bernardin, A.; Hotza, D.; Labrincha, A. (2013). *Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade*. Cerâmica, 59, 620-632.
- Ficha de ensaio para revestimentos de paredes – *Avaliação da dureza superficial do reboco com durómetro*. Lisboa: LNEC/NRI, 2015. FE Pa 49.
- Ficha de ensaio para revestimentos de paredes – *Determinação da porosidade aberta e das massas volúmicas aparente e real*. Lisboa: LNEC/NRI, 2015. FE Pa 44.
- Ficha de ensaio para revestimentos de paredes – *Ensaio de absorção de água por capilaridade*. Lisboa: LNEC/NRI, 2015. FE Pa 40.
- Ficha de ensaio para revestimentos de paredes – *Ensaio de absorção de água sob baixa pressão*. Lisboa: LNEC/NRI, 2015. FE Pa 39.
- Ficha de ensaio para revestimentos de paredes – *Ensaio de avaliação de características mecânicas por ultra-sons*. Lisboa: LNEC/NRI, 2015. FE Pa 43.
- Folli, A.; Pade, C.; Bæk Hansen, T.; Marco, T.; Macphee, D. (2012). *TiO<sub>2</sub> photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry*. Cement and Concrete Research, 42, 539–548. doi:10.1016/j.cemconres.2011.12.001
- Franzoni, E., Fregni, A., Gabrielli, R., Graziani, G., Sassoni, E. (2014). *Compatibility of photocatalytic TiO<sub>2</sub>-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.; Zhang, X. (2006). *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 9, 750–760. doi:10.1016/j.crci.2005.02.055
- Goffredo, Giovanni; Munafò, Placido. (2015). *Preservation of Historical Stone Surfaces by TiO<sub>2</sub> Nanocoatings*. Coatings 2015, 5, 222-231. doi:10.3390/coatings5020222
- GAO - 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 TiO<sub>2</sub>-Based Nano-Coatings*. Coatings, 5, 357-365. doi:10.3390/coatings5030357
- Grilo, J.; Faria, P.; Veiga, R.; Santos Silva, A.; Silva, V.; Velosa, A. (2014). *New natural hydraulic lime mortars – Physical and microstructural properties in different curing conditions*. Construction and Building Materials, 54, 378–384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.078>
- Grimmer, A. (1992). *Keeping it Clean – Removing exterior dirt, paint, stains and graffiti from historic masonry buildings*. U.S. Department of the Interior National Park Service Cultural Resources – Heritage Preservation Services.
- Guo, M.; Maury-Ramirez, A.; Poon, C. (2016). *Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application*. Journal of Cleaner Production, 112, 3583-3588. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.079>
- Hanus, M.; Harris, A. (2013). *Nanotechnology innovations for the construction industry*. Progress in Materials Science, 58, 1056–1102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
- Hees, R.; Veiga, R.; Šližkova, Z. (2017). *Consolidation of renders and plasters*. Materials and Structures, 50-65. doi: 10.1617/s11527-016-0894-5
- IPQ (2015), NP EN 459-1:2015 – *Cal de construção – Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade*. Almada, IPQ.
- IPQ (2011), NP EN 459-2:2011 – *Cal de construção - Parte 2: Métodos de Ensaio*. Almada, IPQ.
- IPQ (2002), NP EN 1097-3:2002 - *Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados – Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios*. Almada, IPQ.
- IPQ (2006), NP EN 14146:2006 - *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental)*. Almada, IPQ.
- Karapatia, S.; Giannakopoulou, T.; Todorova, N.; Boukos, N.; Antiohos, S.; Papageorgiou, D.; Chaniotakis, E.; Dimotikali, D.; Trapalis, C. (2014). *TiO<sub>2</sub> functionalization for efficient Nox removal in photoactive cement*. Applied Surface Science, 319, 29–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.162>
- Khadem-Hosseini, Ali; Mirabedini, Seyed; Pazokifard, Shahla. (2016). *Photocatalytic activity and colloidal stability of various combinations of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites*. Journal of Materials Science, 51, 3219–3230. doi: 10.1007/s10853-015-9633-5

- Licciulli, A.; Calia, A.; Lettieri, M.; Diso, D.; Masieri, M.; Franza, S.; Amadell, R.; Casarano, G. (2011). *Photocatalytic TiO<sub>2</sub> coatings on limestone*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 60, 437–444. doi 10.1007/s10971-011-2574-9
- Luan, X., Wing, M., Wang, Y. (2015). *Enhanced photocatalytic activity of graphene oxide / titania nanosheets composites for methylene blue degradation*. Materials Science in Semiconductor Processing, 30, 592–598. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.10.032>
- 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>
- Magalhães, A.C. (2002). *Patologia de rebocos antigos*. Cadernos Edifícios n.º 2 – Revestimentos de paredes de edifícios antigos. Lisboa: LNEC, 2002.
- Marcano, D.; Kosynkin, D.; Berlin, J.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.; Lu, W.; Tour, J. (2010). *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS Nano, 4, 8, 4806–4814. doi: 10.1021/nn1006368
- Marzi, T. (2015). *Nanostructured materials for protection and reinforcement of timber structures: A review and future challenges*. Construction and Building Materials, 97, 119–130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.016>
- 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 2014 in Guimarães.
- Maury-Ramirez, A.; Muynck, W.; Stevens, R.; Demeestere, K.; Belie, N. (2013). *Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials*. Cement & Concrete Composites, 36, 93–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.030>
- Mohammed, A.; Sanjayan, J.; Duan, W.; Nazari, A. (2015). *Incorporating graphene oxide in cement composites: A study of transport properties*. Construction and Building Materials, 84, 341–347. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>
- Mongillo, John. (2007). *Nanotechnology 101*. Westport: Greenwood Publishing Group
- Moropoulou, A.; Bakolas, A.; Anagnostopoulou, S. (2005). *Composite materials in ancient structures*. Cement & Concrete Composites, 27, 295–300. doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.018
- 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, 107, 157–164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.181>
- Munafò, P., Goffredo, G., Quagliarini, E. (2015). *TiO<sub>2</sub>-based nanocoatings for preserving architectural stone surface: 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 TiO<sub>2</sub> self-cleaning treatments on limestone*. Construction and Building Materials, 65, 218–231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.112>
- Nano@construção. (2011). *A nanotecnologia aplicada ao serviço da eficiência energética e das necessidades do sector da construção*.
- Nogueira, R.; Jardim, W. (1998). *A fotocatalise heterogênea e a sua aplicação ambiental*. QUÍMICA NOVA, 21, 69–72.
- Nunes, A. (2011). *Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO<sub>2</sub> nanoestruturados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-graduação em ciência dos materiais. Dissertação de Mestrado: Porto Alegre, Novembro de 2011.
- Nuño, M., Pesce, G.L., Bowen, C.R., Xenophontos, P., Ball, R.J. (2015). *Environmental performance of nano-structured Ca(OH)<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalytic coatings for buildings*. Building and Environment, 92, 734–742. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2015.05.028>
- 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>
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Battista Goffredo, G., Cordoni, C., Munafò, P. (2012). *Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> coatings on stone surfaces*. Journal of Cultural Heritage, 14, 1–7. doi:10.1016/j.culher.2012.02.006
- 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.

- Rao, N.; Rajasekhar, M.; Vijayalakshmi, K.; Vamshykrishna, M. (2015). *The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials*. Procedia Materials Science, 10, 111 – 115. doi: 10.1016/j.mspro.2015.06.032
- Rosa, C. (2013). *Caracterização de alvenarias de pedra antigas*. Dissertação apresentada à FCT-UNL para obtenção do grau de mestre em Engenharia Civil. Lisboa: UNL, 2013.
- 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.
- Senff, L., Tobaldi, D.M., Lucas, S., Hotza, D., Ferreira, V.M., Labrincha, J.A. (2013). *Formulation of mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> for degradation of pollutants in buildings*. Composites: Part B, 44, 40–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.022>
- Siah, W.; Lintang, H.; Shamsuddin, M.; Yuliati, L. (2016). *High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 107, 1-8. doi:10.1088/1757-899X/107/1/012005
- Sierra-Fernandez, A.; Gomez-Villalba, L.; Rabanal, M.; Fort, R. (2017). *New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review*. Materiales de construcción, 67 [325], e107. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2017.07616>
- Stankovich, Sasha et al. (2016). *Graphene-based composite materials*. Nature, 442, 282-286. doi:10.1038/nature04969
- Tavares, M. (2009). *A conservação e o restauro de revestimentos exteriores de edifícios antigos. Uma metodologia de estudo e reparação*. Dissertação de Doutoramento em Arquitectura. FA-UTL, Lisboa.
- Tavares, M.; Veiga, R. (2011). *A conservação de rebocos antigos - restituir a coesão perdida através da consolidação com materiais tradicionais e sustentáveis*. IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 17 a 20 de maio de 2011, Belo Horizonte-MG, Brasil.
- Tavares, M.; Veiga, R. (2006). *Conservation of old renderings - the consolidation technique through traditional and sustainable materials: the lime water (a study methodology)*. Heritage, Weathering and Conservation - International Conference, 21 a 23 de junho de 2006, Madrid, Espanha.
- Tseng, Y.; Kuo, C. (2011). *Photocatalytic degradation of dye and NO<sub>x</sub> using visible-light-responsive carbon-containing TiO<sub>2</sub>*. Catalysis Today, 114-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.011>
- UNI (2008), UNI 11259. *Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici - Metodo della rodaminina*, Italia.
- Vasconcelos, G.; Carneiro, J.; Fernandes, F.; Jesus, C.; Palha, C. (2014). *Experimental analysis on the functional properties of rendering mortars with superficial addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. 9th International Masonry Conference 2014 in Guimarães.
- Veiga, R. (2007). *Revestimentos de paredes em edifícios antigos*. Seminário “Univer(s)cidades – desafios e propostas da candidatura”. Coimbra: Universidade de Coimbra, 29 e 30 de Novembro de 2007.
- Veiga, R. (2009). *Conservação e reparação de revestimentos de paredes de edifícios antigos – Métodos e materiais*. Programa de Investigação e de Pós-Graduação elaborado no Laboratório Nacional de Engenharia Civil. LNEC, Lisboa, 2009.
- Veiga, R. (2012). *Conservação de revestimentos de alvenarias históricas. Tratamento e consolidação versus renovação*. 4º Congreso de patología y rehabilitación de edificios. PATORREB 2012.
- Veiga, R.; Tavares, M. (2002). *Características das paredes antigas. Requisitos dos revestimentos por pintura*. Actas do Encontro: A indústria das tintas no início do século XXI. Lisboa, APTETI, Outubro de 2002.
- Wu, T.; Liu, G.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Serpone, N. (1998). *Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self-Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO<sub>2</sub> Dispersions*. Journal of Physical Chemistry B, 102, 5845-5851. S1089-5647(98)00922-5
- Yang, Yingkui; Han, Cuiping; Jiang, Beibei; Iocozzia, James; Heb, Chengen; Shib, Dean; Jiangb, Tao; Lina, Zhiquan. (2016). *Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage*. Materials Science and Engineering R, 102, 1–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2015.12.003>
- Zhang, L.; Zhang, Q.; Xie, H.; Guo, J.; Lyu, H.; Li, Y.; Sun, Z.; Wang, H.; Guo, Z. (2017). *Electrospun titania nanofibers segregated by graphene oxide for improved visible light photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 201, 470–478. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.056>
- 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

### Referências electrónicas

W1 - <http://www.lsi.usp.br/~gongora/FATEC/Nanotecnologia%20FATEC.pdf>. Acedido a 8 de Setembro de 2016

W2 - <http://www.memoriagrafica.com/5/post/2011/2/modelo-cie-1976-lab.html>. Acedido a 2 de Março de 2017

## ANEXOS





## ANEXO I – Síntese de estudos analisados

Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub> em tratamentos

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Goffredo et al., 2015	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	-3 camadas de TiO <sub>2</sub> colocadas por pulverização (0.60g/m <sup>2</sup> quantidade média de TiO <sub>2</sub> colocado em cada amostra);	<p>-Provetes com dimensões 8x8x1.5cm;</p> <p>-Envelhecimento solar simulado com lâmpada UV durante 1000h e após envelhecimento as amostras foram expostas a uma eventual quantidade de raios UV comparável a cerca de 9 meses de exposição solar na Flórida (realizado em alguns provetes);</p>	Auto-Limpeza
Graziani et al., 2015	<p>-Barro vermelho moldado manualmente para se obter os tijolos de barro vermelho e depois de secos, cozidos a 700°C;</p> <p>-Solução aquosa de nano-TiO<sub>2</sub> composta com cristais de anatase muito finos com um tamanho de cristalite de 4nm;</p> <p>-<i>Chlorella mirabilis</i> e <i>Chroococcidiopsis fissurarum</i> com concentração 5% (v/v) foram colocadas na câmara contendo 40l de Bold's Basal Medium;</p>	<p>-Tijolo de barro vermelho;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	-Foi aplicada manualmente 2ml de solução aquosa	<p>-12 tijolos de barro vermelho foram realizados para simular os tijolos utilizados antigamente (8x8x3cm);</p> <p>-6 tijolos permaneceram com a superfície rugosa, enquanto os restantes foram alisados para obter uma superfície lisa;</p> <p>-As amostras foram submetidas a envelhecimento acelerado, onde foram colocadas dentro de uma câmara de vidro durante 12 semanas com culturas de <i>Chlorella mirabilis</i> e <i>Chroococcidiopsis fissurarum</i> para simular os fungos que aparecem com maior frequência nas fachadas dos edifícios;</p>	Biodeterioração

Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub> em tratamentos (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Nuño et al., 2015	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nanocal comercial CaloSilE25 (de IBZ, Alemanha), com uma concentração de hidróxido de cálcio de 25g/l é dispersa em etanol;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> (Aeroxide® P25 foi fornecido pela Sigma Aldrich com 21nm);</p>	<p>-Pedra Bath;</p> <p>-Foram dispersos 7.4% de massa/volume de nano-TiO<sub>2</sub> em nanocal e submetidos sonicação durante aproximadamente 20 segundos;</p>	<p>-Revestimento aplicado por imersão dos provetes nas suspensões durante 10s;</p>	<p>-Provetes de 0.5x1x1cm; Amostras sem revestimento, com apenas nanocal e com nanocal+TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-Após imersão as amostras foram colocadas à temperatura ambiente para evaporação do etanol, antes de serem colocados no reactor a 25°C;</p>	Consolidação e Autolimpeza
Vasconcelos et al., 2014	<p>-Cimento Portland (CEM II/B-L 32.5 N);</p> <p>-Cal hidratada;</p> <p>-Areia média (M) e areia fina (F);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido por síntese hidrotérmica (realizada em autoclave) utilizando como precursor o butóxido de titânio;</p> <p>-Soluções ácidas (pH 3 a 4) e soluções alcalinas (pH 8 a 9) para obter a soluções de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estáveis;</p>	<p>-Traço volumétrico de cimento:cal:areia é de 1:1:6 e 1:2:9;</p> <p>-60% de M e 40% de F;</p> <p>-Argamassas com espalhamento de 160mm e 180mm;</p>	<p>Pulverização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> após 2h de cura, de modo a assegurar que a pulverização era realizada ainda com a argamassa no estado fresco;</p> <p>Pulverizou-se cerca de 50ml de solução contendo nano-TiO<sub>2</sub> com concentração de 10g/l e um pH de 3 e 8;</p>	<p>Provetes com dimensões 16x4x4cm;</p> <p>Ensaio realizados após 14 dias de cura;</p>	Auto-Limpeza

Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub> em tratamentos (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Munafò et al., 2014	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA)</p>	<p>-Pedra Travertino (Tivoli, Itália);</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub></p>	<p>-1 camada (SL) contendo cerca de 0,20g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado apenas num ciclo de pulverização;</p> <p>-Revestimento multicamada (ML) contendo cerca de 0,60g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado em 3 ciclos de pulverização;</p>	<p>-27 provetes foram obtidos por corte da pedra travertino numa pedreira em Itália com dimensões de 8x8x1.5cm;</p> <p>-Após o tratamento, as amostras foram secas numa estufa ventilada a 70°C durante 1h;</p> <p>-As amostras foram submetidas a três condições de envelhecimento diferentes:</p> <p>-Condição C1 - as amostras foram expostas a forte irradiação de UV durante 1005h, ou seja, até atingir 216 MJ/m<sup>2</sup> de exposição a UV. Quis-se avaliar a aCtividade de auto-limpeza residual das superfícies pelo método do colorímetro;</p> <p>-Condição C2 - durante a intemperização, aplicou-se corante artificial (solução de água de RhB) sobre superfícies de pedra ao mesmo tempo do ensaio de auto-limpeza, em intervalos pré-fixados, após cerca de 118, 250 e 400h de exposição UV e no final do processo de envelhecimento (1020h). Quis-se avaliar o efeito da presença de mancha ao longo do tempo;</p> <p>-Condição C3 - utilizou-se UV, manchas e água para simular o envelhecimento das amostras. O UV e as manchas seguiram o mesmo procedimento que em C1 e C2 e a introdução de água desmineralizada com um volume de 1,25l por amostra (cerca de 2,3l/h) foi aspergida sobre as superfícies da amostra após cerca de 50, 140, 280 e 900h de intemperismo durante 33 minutos até o total pré-fixado de 5l no fim de todo o processo de envelhecimento (1020 h);</p>	Auto-Limpeza

Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub> em tratamentos (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Franzoni et al., 2014	<p>-Cal hidráulica natural (NHL2 fornecido por Briigliadori Fernando S.n.c., Itália);</p> <p>-Areia e pó de tijolo moído (de Cremonini S.r.l., Itália);</p> <p>Pintura: cal apagada (CTS, Itália), 5% de pigmentos inorgânicos em massa (pigmentos puros para artistas, CTS) e polímero acrílico 5% (PRIMAL B-60A, Rohm &amp; Haas);</p> <p>-Dispersão aquosa comercial de nano-TiO<sub>2</sub> na forma de anatase (3.4% em massa) com 0,1% em massa de NaOH (Eco AT-01, fotocatalisador de Revestimento Eco S.r.l.);</p>	-Traço volumétrico de cal hidráulica:agregado:água é de 1:2:0.5	<p>-A aplicação da dispersão aquosa fez-se por escovagem;</p> <p>-Num conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizada sobre a pintura seca (após uma semana da aplicação da pintura), numa e em duas camadas;</p> <p>-Noutro conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizada sobre a pintura fresca, numa e em duas camadas;</p> <p>-Após a aplicação da nanodispersão, as amostras foram deixadas secar duas semanas;</p>	<p>-Provetes com dimensões 15x12x1.8cm;</p> <p>-Placas desmoldadas após uma semana de cura com 20°C de temperatura e 50% de humidade relativa e deixadas secar por mais três semanas nas mesmas condições;</p> <p>-A pintura foi aplicada em duas camadas por escovagem, como na prática actual do local;</p>	Auto-Limpeza
Quagliarini et al., 2013	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	<p>-1 camada (T1) contendo cerca de 0,12 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p> <p>-3 camadas (T2) contendo cerca de 0,40 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p>	<p>-Provetes com dimensões 8x8x1.5cm;</p> <p>-Após o tratamento, as amostras foram secas numa estufa ventilada a 60°C durante 1h;</p>	Auto-Limpeza
Quagliarini et al., 2012	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> desenvolvido por Ce.Ri.Col. (Colorobbia Research Centre, Colorobbia Itália);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	<p>-1 camada (C1) contendo cerca de 25ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p> <p>-3 camadas (C2) contendo cerca de 70ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p>	<p>-Provetes com dimensões 8x8x1.5cm;</p> <p>Ensaio realizados antes e durante exposição à radiação UV (intensidade 20W/m<sup>2</sup>);</p> <p>-Após o tratamento, as amostras foram secas numa estufa ventilada a 70°C durante 1h;</p>	Auto-Limpeza

Quadro A.I.1 – Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub> em tratamentos (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Licciulli et al., 2011	<p>- Pedra calcária;</p> <p>- Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p> <p>- Nano-TiO<sub>2</sub> comercial TioxoClean e TioxoGuard (Por Tioxoclean, Inc.);</p>	<p>- Pedra Leccese;</p> <p>Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p> <p>- A partir do processo de obtenção do nano-TiO<sub>2</sub> resultou três soluções:</p> <p>- HT01 - 125°C, 3,5 bar durante 2,5 min;</p> <p>- HT02 - 125°C, 3,5 bar para 10 min;</p> <p>- HT03 - 185°C, 13,5 bar, 10 min;</p> <p>- TX - solução aquosa comercial utilizando TioxoGuard como barreira de protecção, colocando sobre este o TioxoClean;</p>	<p>- Os tratamentos apenas foram colocados sobre a superfície com dimensões 5x5cm;</p> <p>- Pulverizou-se a solução aquosa sobre os revestimentos;</p>	<p>- Antes da aplicação dos tratamentos os provetes foram mantidos durante 24h em sala condicionada com T=23 ± 2°C e HR=50 ± 5%;</p> <p>- 5 amostras de 5x5x2cm e 5 amostras de 5x5x1cm;</p> <p>- As amostras foram mantidas em laboratório com T=23 ± 2°C e HR=50 ± 5% durante 3 dias, depois foram secas no forno a 60°C até a estabilização da massa ser atingida</p>	Auto-Limpeza

Quadro A.I.2 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de OG em argamassas

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Provetes e Cura	Objectivo do trabalho
Babak et al., 2014	<p>- OG (obtido pelo método de Hummers modificado, dimensão 20nm);</p> <p>- Superplastificante de policarboxilato Portland CEM I (Tehran Cement, Irão);</p> <p>- Areia normalizada;</p>	<p>- Traço em massa 1:3;</p> <p>- Razão a/l=0.40; 0.5% em massa de superplastificante OG nas percentagens de 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% em massa de ligante;</p>	<p>- Adicionou-se gradualmente o OG à água contendo o superplastificante, sendo a mistura sonicada durante 5 min após cada adição para dar um tempo total de sonicação de 40 min;</p>	<p>- Provetes com largura 25mm e profundidade de 0.5mm; Durante 24h os provetes foram deixados no molde com HR=50%;</p> <p>- Provetes em cura num banho de água durante 27 dias a T=23±2°C</p>	Melhorar as propriedades mecânicas do cimento

Quadro A.1.2 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de OG em argamassas (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Provetes e Cura	Objectivo do trabalho
Chen et al., 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Portland 42,5;</li> <li>-Areia (Toray Company, Japão) OG (obtido pelo método de Hummers modificado);</li> <li>-Metil celulose (Aladdin Industrial Corporation); Fibras de carbono (FC);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço em massa 1:1;</li> <li>-Razão a/l=0.48;</li> <li>-As FC e as FC+OG foram cortadas 3-5mm e adicionadas à argamassa nas % em massa de ligante de 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-O método de deposição eletroforética foi utilizado para depositar o OG sobre as fibras de carbono;</li> <li>-Utilizou-se metilcelulose como dispersante primário na quantidade de 1% em massa de água;</li> <li>-O OG foi disperso em água por sonicação durante 1h e por centrifugação 10min;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Após 24 h, as amostras foram removidas dos moldes de silicone e transferidas para uma sala de cura húmida durante 7 dias;</li> <li>-Provetes com 160x40x40mm;</li> </ul>	Melhorar as propriedades mecânicas do cimento
Mohammed et al., 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Portland;</li> <li>-Areia lavada (Sibelco Australia e New Zealand Materials);</li> <li>-Dispersão em água a 4mg/ml de OG (Graphenea Company, Espanha);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço em massa 1:3;</li> <li>-Razão a/l=0.344;</li> <li>-OG nas percentagens de 0.01%, 0.03% e 0.06% em massa de ligante (em cada mistura de argamassa com OG, uma parte da água de mistura normal foi substituída com a solução aquosa de OG para manter a quantidade de água constante na mistura;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A dispersão do OG em água já vinha realizada;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Durante 24h os provetes foram deixados no molde à temperatura ambiente;</li> <li>-Provetes desmoldados e com cura húmida à temperatura ambiente durante 28 dias;</li> <li>-Provetes cilíndricos com Ø200mm e 100mm de altura;</li> </ul>	Melhorar as propriedades físico-mecânicas do cimento
Duarte, 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea em pasta -CL90 (Fradical);</li> <li>-Gesso cartonado (vulgarmente utilizado em locais de elevada humidade);</li> <li>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-O gesso cartonado serviu de suporte para aplicação das caiações e estanhados;</li> <li>-Caiações: traço volumétrico 1:1 (cal aérea em pasta:água). Foram aplicadas com trincha;</li> <li>-Estanhados: uma determinada dosagem de cal aérea em pasta que posteriormente foi aplicada no suporte directamente, com recurso a uma talocha;</li> <li>-OG nas percentagens de 0%, 0.25% e 0.5% em massa de cal aérea do produto;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A dispersão do OG no leite de cal e no estanhado foi feita através da mistura com pincel, no recipiente onde os produtos foram preparados;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Provetes de dimensões 60x54x1.3cm; Espessura de acabamento dos produtos de 1.5mm;</li> <li>-Seis demãos de caiação em cada uma das três placas de gesso cartonado;</li> <li>-Uma demão de estanhado em cada placa;</li> <li>-Os provetes foram colocados durante 28 dias numa sala climatizada (T=20±2°C e HR=65±5%);</li> </ul>	Avaliar as vantagens da introdução de OG em produtos de caiação e estanhado de cal aérea em pasta

Quadro A.I.2 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de OG em argamassas (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Provetes e Cura	Objectivo do trabalho
Barbosa, 2015	<p>-Cal hidráulica natural NHL3.5 (Secil Martigança, S.A.);</p> <p>-Areia fina siliciosa (Secil);</p> <p>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</p>	<p>-Traço volumétrico 1:3;</p> <p>-Relação a/l=1,27;</p> <p>-OG nas percentagens de 0%, 0.05%, 0.1%, 0.5% e 1% em massa de ligante;</p>	<p>-OG disperso em água (D) e disperso em pó (P);</p> <p>-OG foi disperso em 200ml água desionizada (correspondente a uma parte da água de amassadura) e sonificado durante 20min com uma paragem de 10min aos 10min de sonicação para evitar evaporação da solução;</p> <p>-OG em pó foi adicionado directamente aos restantes constituintes secos;</p>	<p>-Provetes de dimensão 160x40x40mm e provetes cilíndricos com Ø90x20mm;</p> <p>-Provetes colocados dentro de sacos de polietileno após moldagem permanecendo 7 dias;</p> <p>No final do segundo dia os provetes foram desmoldados;</p> <p>-Não se desmoldou os provetes cilíndricos;</p> <p>-Após 7 dias no interior dos sacos de polietileno, os provetes foram retirados e colocados durante 21 dias numa sala climatizada (<math>T=20 \pm 2^\circ\text{C}</math> e <math>HR=65 \pm 5\%</math>);</p>	<p>Avaliar as vantagens da introdução de OG em materiais de construção, principalmente quando aplicado em argamassas de cal hidráulica natural;</p>

Quadro A.I.3 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub>+OG

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Provetes e Cura	Objectivo do trabalho
Zhang et al., 2017	<p>-Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25Evonik (20% rutilo e 80% anatase), 20nm);</p> <p>-OG (obtido pelo método de Hummers modificado e de seguida foi disperso em DMF através de sonicação antes da mistura com a solução polimérica. A solução final foi concentrada até 4mg/ml);</p>	<p>-Foi adicionado ao TiO<sub>2</sub>, OG nas percentagens em massa de 0%-5%</p>	<p>-A solução de OG foi adicionada em diferentes concentrações à solução fiação (?). A solução foi sonicada durante 2h para assegurar a homogeneidade. As nanofibras de TiO<sub>2</sub>/OG obtiveram-se através de calcinação a 500°C durante 2h;</p>	-	<p>Promover a actividade fotocatalítica na gama da luz visível para degradar azul-de-metileno e 4-clorofenol (4-CP);</p>

Quadro A.I.3 - Informação geral da bibliografia analisada relativa ao uso de nano-TiO<sub>2</sub>+OG (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Provetes e Cura	Objectivo do trabalho
Luan et al., 2015	<p>-Nanofolhas de TiO<sub>2</sub> (as nanopartículas bidimensionais ultra-finas de TiO<sub>2</sub> de anatase são fabricadas através de esfoliação química);</p> <p>-OG ((ACS Material, LLC) foi disperso em água e depois submetido a sonicação durante 1h para produzir uma suspensão uniforme);</p>	<p>-Foram adicionadas à solução 5mg de nanofolhas de TiO<sub>2</sub> e OG nas percentagens em massa de TiO<sub>2</sub>: 0%, 1%, 3%, 5%, 7% e 9%;</p>	<p>-50ml de solução aquosa de azul-de-metileno foi colocada num copo com concentração inicial de 10mg/l e 5mg de nanofolhas de TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-Antes da radiação UV as soluções foram vigorosamente agitadas com um agitador magnético durante 1h;</p> <p>-As alterações na concentração de azul-de-metileno foram monitorizadas a cada 30min;</p>	-	<p>Melhorar as capacidades fotocatalíticas das nanofolhas de TiO<sub>2</sub> com a adição de OG na degradação do corante azul-de-metileno;</p>

Quadro A.I.4 - Informação geral da bibliografia analisada relativa à utilização de produtos nanoestruturados para consolidação

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Borsoi et al., 2015	<p>-Pedra calcária extraída nas províncias belgas e neerlandesas de Limburgo e usado como material de construção na Bélgica e Holanda;</p> <p>-Nanocal comercial CaloSilE25 (de IBZ, Alemanha), com uma concentração de hidróxido de cálcio de 25g/l é dispersa em etanol;</p> <p>-Etanol (p.a.&gt;99.5% de Sigma Aldrich) e água destilada (condutividade &lt;2µs/cm) usados para comparação;</p>	<p>-Pedra Maastricht;</p> <p>-Solução de etanol com 25g/l de hidróxido de cálcio;</p>	Pulverização	Extraídos provetes com 4x4cm	Consolidação



Quadro A.I.4 - Informação geral da bibliografia analisada relativa à utilização de produtos nanoestruturados para consolidação (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Matos et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea;</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Foram utilizadas duas nanocais comerciais diferentes:</li> <li>-NS1 - tem uma concentração de 5 g/L de hidróxido de cálcio e foi misturada com uma baixa concentração de silicato de etilo (5%);</li> <li>-NS2 - tem uma concentração de 25g/L de hidróxido de cálcio;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T = 20±2°C e HR=50±5%);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Foram realizados provetes sobre tijolo cerâmico com 28x19x1.5cm;</li> <li>-Os provetes foram armazenados durante 90 dias a uma temperatura de 20±2°C e humidade relativa de 50±5%;</li> </ul>	Consolidação
Borsoi et al., 2013a	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea (CL90);</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> <li>-Água de cal com alguns anos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Adicionou-se à água de cal 5% de silicato de etilo em massa;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=23°C e HR=50%);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Provetes prismáticos com 16x4x4cm;</li> <li>-Provetes sobre tijolo cerâmico com 28x19x1.5cm;</li> <li>-Os provetes foram armazenados durante 90 dias a uma T= 20±2°C e HR=50±5%;</li> </ul>	Consolidação

Quadro A.I.4- Informação geral da bibliografia analisada relativa à utilização de produtos nanoestruturados para consolidação (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Provetes e Cura	Objectivo do tratamento
Borsoi et al., 2013b	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea (CL90);</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> <li>Nanossílica comercial (Nano-Estel®, CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Adicionou-se à nanocal 5% de silicato de etilo em massa (NLSE); 1 parte de nanossílica foi diluída em 8 partes de água desmineralizada (NS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=22±2°C e HR=50%);</li> <li>-Em cada argamassa aplicada sobre tijolo foi aplicado uma quantidade de 0,17-0,19ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NLSE e 0,15-0,17ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NS;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Provetes prismáticos com 16x4x4cm;</li> <li>-Provetes sobre tijolo cerâmico com 28x19x1.5cm;</li> <li>-Os ensaios foram realizados após 90 dias da aplicação dos consolidantes;</li> </ul>	Consolidação

Quadro A.I.5 – Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO<sub>2</sub>

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, radiação UV, duração)	Descoloração das manchas
Goffredo et al., 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra calcária;</li> <li>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra Travertino;</li> <li>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-3 camadas de TiO<sub>2</sub> colocadas por pulverização (0.60g/m<sup>2</sup> quantidade média de TiO<sub>2</sub> colocado em cada amostra)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rodamina B colocada 24h antes da exposição UV;</li> <li>-Após 24h os provetes manchados foram expostos à radiação UV com comprimento de onda 350-400nm e intensidade de 4W/m<sup>2</sup>;</li> <li>-Através do colorímetro foram medidos os valores à 1h, 4h e 24h;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nas primeiras horas o efeito de autolimpeza foi mais evidenciado, com o tempo as reacções fotocatalíticas ficaram mais lentas;</li> <li>- As amostras não tratadas não apresentaram descoloração significativa;</li> <li>- Antes do envelhecimento, nas amostras tratadas, houve uma descoloração significativa;</li> <li>- Após o processo de envelhecimento, o efeito de autolimpeza do revestimento foi claramente reduzido;</li> </ul>

Quadro A.I.5 – Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, radiação UV, duração)	Descoloração das manchas
Munafò et al., 2014	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p>	<p>-Pedra Travertino (Tivoli, Itália);</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	<p>-1 camada (SL) contendo cerca de 0,20 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado apenas num ciclo de pulverização;</p> <p>-Revestimento multicamada (ML) contendo cerca de 0,60 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado em 3 ciclos de pulverização;</p>	<p>-Rodamina B colocada 24h antes da exposição UV;</p> <p>-Após 24h os provetes manchados foram expostos à radiação UV com intensidade de 3.75±0.25W/m<sup>2</sup>; Através do colorímetro foram medidos os valores à 1h, 4h e 24h;</p> <p>-Apenas a coordenada a* foi utilizada para determinar a descoloração fotocatalítica da mancha;</p> <p>-O teste de autolimpeza com RhB foi realizado antes do envelhecimento acelerado (C1);</p>	<p>- As superfícies não tratadas não apresentaram degradação de cor em todos os casos analisados;</p> <p>- Houve uma descoloração significativa da RhB nas amostras com tratamento, principalmente nas primeiras horas sob radiação UV;</p> <p>- Diminuição de 70% da intensidade da cor até um máximo de 80% no tratamento ML em condições C2;</p> <p>- No fim de todos os processos de envelhecimento verificou-se que a capacidade de autolimpeza dos revestimentos analisados foi degradada até atingir uma baixa eficiência;</p> <p>- Não houve diferenças significativas com uma camada ou múltiplas camadas a longo prazo;</p>
Vasconcelos et al., 2014	<p>-Cimento Portland (CEM II/B-L 32.5 N);</p> <p>-Cal hidratada;</p> <p>-Areia média (M) e areia fina (F);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido por síntese hidrotérmica (realizada em autoclave) utilizando como precursor o butóxido de titânio;</p> <p>-Soluções ácidas (pH 3 a 4) e soluções alcalinas (pH 8 a 9) para obter a soluções de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estáveis;</p>	<p>-Traço volumétrico de cimento:cal:areia é de 1:1:6 e 1:2:9;</p> <p>-60% de M e 40% de F;</p> <p>-Argamassas com espalhamento de 160mm e 180mm;</p>	<p>-Pulverização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> após 2h de cura, de modo a assegurar que a pulverização era realizada ainda com a argamassa no estado fresco;</p> <p>-Pulverizou-se cerca de 50ml de solução contendo nano-TiO<sub>2</sub> com concentração de 10g/l e um pH de 3 e 8;</p>	<p>-As amostras foram imersas numa solução aquosa de azul-de-metileno (MB) com concentração inicial 10g/l e depois foram colocadas numa câmara e expostas à radiação UV (com potência 12W);</p> <p>-Foram realizadas medições aos 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos após a exposição UV;</p>	<p>- Foi possível observar que pode ser conseguida uma fotodegradação da ordem de 70% após 240min sob radiação UV;</p> <p>- Não foram encontradas diferenças significativas entre as diferentes argamassas e tratamentos, apenas observando-se uma eficácia ligeiramente inferior da mistura de argamassa 1:2:9 pulverizada com nano-TiO<sub>2</sub> com pH8;</p>

Quadro A.I.5 – Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, radiação UV, duração)	Descoloração das manchas
Franzoni et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal hidráulica natural (NHL2 fornecido por Briigliadori Fernando S.n.c., Itália);</li> <li>-Areia e pó de tijolo moído (de Cremonini S.r.l., Itália);</li> <li>-Pintura: cal apagada (CTS, Itália), 5% de pigmentos inorgânicos em massa (pigmentos puros para artistas, CTS) e polímero acrílico 5% (PRIMAL B-60A, Rohm &amp; Haas);</li> <li>-Dispersão aquosa comercial de nano-TiO<sub>2</sub> na forma de anatase (3.4% em massa) com 0,1% em massa de NaOH (Eco AT-01, fotocatalisador de Revestimento Eco S.r.l.);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal hidráulica: agrega do: água é de 1:2:0.5;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A aplicação da dispersão aquosa fez-se por escovagem;</li> <li>-Num conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizado sobre a pintura seca (após uma semana da aplicação da pintura), numa e em duas camadas;</li> <li>-Noutro conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizado sobre a pintura fresca, numa e em duas camadas;</li> <li>-Após a aplicação da nanodispersão, as amostras foram deixadas secar duas semanas;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Azul-de-metileno colocado 24h antes da exposição UV;</li> <li>-Todas as amostras foram colocadas numa câmara e irradiadas com luz UV durante 5h com uma intensidade 20W/m<sup>2</sup> e uma distância de 25cm entre a fonte e as amostras;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- As amostras tratadas apresentaram maior descoloração que as amostras de referência;</li> <li>- Nenhuma diferença substancial foi visualmente observada entre amostras tratadas por diferentes técnicas;</li> <li>- Devido à natureza porosa do provete, o azul-de-metileno utilizado no ensaio é parcialmente absorvido pela amostra (onde não está presente o TiO<sub>2</sub>) e isso pode ter alterado a capacidade fotocatalítica do tratamento aplicado e, certamente, complicado a sua avaliação;</li> </ul>
Quagliarini et al., 2012	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra calcária;</li> <li>-Nano-TiO<sub>2</sub> desenvolvido por Ce.Ri.Col. (Colorobbia Research Centre, Colorobbia Itália);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra Travertino;</li> <li>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-1 camada (C1) contendo cerca de 25ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</li> <li>-3 camadas (C2) contendo cerca de 70ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Rodamina B colocada 24h antes da exposição UV;</li> <li>-Após 24h os provetes manchados foram expostos à radiação UV com intensidade de 3.75±0.25W/m<sup>2</sup>;</li> <li>-Através do colorímetro foram medidos os valores à 1h, 4h e 26h;</li> <li>-Apenas a coordenada a* foi utilizada para determinar a descoloração fotocatalítica da mancha;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A fotodegradação de RhB é mais evidente na primeira hora da radiação UV;</li> <li>- A degradação das manchas de RhB é muito maior nas amostras tratadas (C1 e C2) do que nas amostras não tratadas;</li> <li>- A descoloração das manchas é mais significativa após as 4h de radiação UV;</li> <li>- No final do ensaio as diferenças entre as amostras não tratadas e tratadas são menores;</li> <li>- Após as 26h de radiação UV as amostras tratadas apresentam uma descoloração de 30% maior que as amostras de referência;</li> <li>- Não se observou diferenças significativas na utilização de uma camada (C1) ou de três camadas (C2);</li> </ul>

Quadro A.I.5 – Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, radiação UV, duração)	Descoloração das manchas
Licciulli et al., 2011	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> comercial; TioxoClean e TioxoGuard (Por Tioxoclean, Inc.);</p>	<p>-Pedra Leccese;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-A partir do processo de obtenção do nano-TiO<sub>2</sub> resultou três soluções:</p> <p>-HT01 - 125°C, 3,5 bar durante 2,5 min;</p> <p>-HT02 - 125°C, 3,5 bar para 10 min;</p> <p>-HT03 - 185°C, 13,5 bar, 10 min;</p> <p>-TX - solução aquosa comercial utilizando TioxoGuard como barreira de protecção, colocando sobre este o TioxoClean;</p>	<p>-Os tratamentos apenas foram colocados sobre a superfície com dimensões 5x5cm;</p> <p>-Pulverizou-se a solução aquosa sobre os revestimentos</p>	<p>-Vermelho de metileno;</p> <p>-Os provetes manchados foram secos no forno e depois foram expostos à radiação UV com intensidade de 37W/m<sup>2</sup> durante 6.5h;</p> <p>-Através do colorímetro foram realizadas as leituras;</p> <p>-Apenas a coordenada a* foi utilizada para determinar a descoloração fotocatalítica da mancha;</p>	<p>- Os revestimentos com suspensão aquosa coloidal contendo 1% em massa de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> 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;</p> <p>- A fotodegradação do vermelho de metileno é mais evidente na primeira hora da radiação UV;</p>

Quadro A.I.6 - Síntese dos estudos relativos à autolimpeza utilizando nano-TiO<sub>2</sub>+OG

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Ensaio de autolimpeza (agente de coloração, radiação UV, duração)	Descoloração das manchas
Luan et al., 2015	<p>-Nanofolhas de TiO<sub>2</sub> (as nanopartículas bidimensionais ultra-finas de TiO<sub>2</sub> de anatase são fabricadas através de esfoliação química);</p> <p>-OG ((ACS Material, LLC) foi disperso em água e depois submetido a sonicação durante 1h para produzir uma suspensão uniforme);</p>	<p>-Foram adicionadas à solução 5mg de nanofolhas de TiO<sub>2</sub> e OG nas percentagens em massa de TiO<sub>2</sub>: 0%, 1%, 3%, 5%, 7% e 9%;</p>	<p>-50ml de solução aquosa de azul-de-metileno foi colocada num copo com concentração inicial de 10mg/l e 5mg de nanofolhas de TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-Antes da radiação UV as soluções foram vigorosamente agitadas com um agitador magnético durante 1h;</p> <p>-As alterações na concentração de azul-de-metileno foram monitorizadas a cada 30min;</p>	<p>-O ensaio foi realizado sem radiação UV e com radiação UV;</p> <p>-As soluções foram irradiadas com luz UV de intensidade 4800μW/cm<sup>2</sup> e comprimento de onda de 365nm durante 3h;</p>	<p>- As nanofolhas de TiO<sub>2</sub> mostram uma alta eficiência de degradação fotocatalítica de 53,2% devido à espessura ultrafina para fácil transferência de electrões e elevada superfície específica para absorção do azul-de-metileno;</p> <p>- A adição de 5% de OG à solução aquosa contendo nanofolhas de TiO<sub>2</sub> incrementa a actividade fotocatalítica para 91,2% devido ao melhoramento da superfície específica fornecida pelo OG sob radiação UV;</p> <p>- Devido à capacidade de absorção superficial forte do OG, a absorção de azul-de-metileno, sem radiação UV, sobre o fotocatalisador aumenta com a proporção em massa crescente de OG exibindo o melhor resultado para 9% de OG (40.7%);</p>
Zhang et al., 2017	<p>-Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (P25 (20% rutilo e 80% anatase), 20nm, Evonik);</p> <p>-OG (foi obtido pelo método de Hummers modificado e de seguida foi disperso em DMF através de sonicação antes da mistura com a solução polimérica. A solução final foi concentrada até 4 mg/ml);</p>	<p>-Foi adicionado ao TiO<sub>2</sub>, OG nas percentagens em massa de 0%-5%</p>	<p>-A solução de OG foi adicionada em diferentes concentrações à solução final. A solução foi sonicada durante 2h para assegurar a homogeneidade. As nanofibras de TiO<sub>2</sub>/OG obtiveram-se através de calcinação a 500°C durante 2h;</p>	<p>-O ensaio foi realizado com radiação visível e no escuro;</p> <p>-Comparou-se os resultados com as nanofibras de TiO<sub>2</sub>, nano-TiO<sub>2</sub> produzido pela Evonik e ainda a junção de TiO<sub>2</sub>+OG;</p> <p>-A irradiação foi realizada com uma lâmpada de xénon de 500W e um filtro de vidro ZJB 420 foi utilizado para cortar a luz com comprimento de onda inferior a 420nm;</p> <p>-0.10g de fotocatalisador foi adicionado a um fotoreactor Pexyr de 450mL contendo 100ml 3.8×10<sup>-5</sup>M MB e 150ml 1.6×10<sup>-4</sup>M 4-CP;</p>	<p>- As nanofibras de TiO<sub>2</sub>+OG no escuro exibiram pouca fotocatalise;</p> <p>- As nanofibras compostas TiO<sub>2</sub>+OG apresentaram maior actividade fotocatalítica do que Evonik P25 e nanofibras de TiO<sub>2</sub>;</p> <p>- Geralmente, com o aumento do teor de OG, as nanofibras TiO<sub>2</sub>+OG apresentaram uma actividade fotocatalítica mais elevada;</p> <p>- O tempo para uma descoloração total de MB com TiO<sub>2</sub>+4%OG e TiO<sub>2</sub>+5%OG foi de cerca de 50min e 60min, respectivamente;</p> <p>- A eficiência fotocatalítica de 5%TiO<sub>2</sub>+OG foi inferior à do TiO<sub>2</sub>+4%OG; A taxa de decomposição de MB foi muito rápida no início e depois diminuiu; A introdução de OG pode prolongar o espectro de absorção de luz do TiO<sub>2</sub>, melhorando o desempenho sob luz visível;</p> <p>- Para a reacção fotocatalítica do 4-CP foi necessário mais de 4h;</p> <p>- O maior grau de mineralização do 4-CP foi alcançado pela solução com TiO<sub>2</sub>+4%OG;</p> <p>- No geral, estas nanofibras compostas com TiO<sub>2</sub>/GO demonstraram uma maior absorção da luz visível e uma maior degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, em comparação com a EvonikP25 e as nanofibras de TiO<sub>2</sub> para a degradação de moléculas de MB e 4-CP sob irradiação de luz visível;</p>

Quadro A.I.7 - Síntese dos estudos relativos à despoluição utilizando nano-TiO<sub>2</sub>

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Poluente ou agente biológico	Despoluente/eficiência biocida
Graziani et al., 2015	<p>-Barro vermelho moldado manualmente para se obter os tijolos de barro vermelho e depois de secos, cozidos a 700°C;</p> <p>-Solução aquosa de nano-TiO<sub>2</sub> composta com cristais de anatase muito finos com um tamanho de cristalite de 4nm;</p> <p>-<i>Chlorella mirabilis</i> e <i>Chroococcidiopsis fissurarum</i> com concentração 5% (v/v) foram colocadas na câmara contendo 40l de Bold's Basal Medium;</p>	<p>-Tijolo de barro vermelho;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub></p>	<p>-Foi aplicada manualmente 2ml de solução aquosa;</p>	<p>-Foram colocadas duas culturas de microalgas <i>Chlorella mirabilis</i> e <i>Chroococcidiopsis fissurarum</i>;</p> <p>-A câmara estava a uma T=24°C, luz do dia simulada por duas lâmpadas néon de 39W com uma temperatura de 500K;</p> <p>-As amostras foram irradiadas com uma intensidade média de UV de 8 W/m<sup>2</sup>, fornecida por duas lâmpadas UV (comprimento de onda 365nm);</p> <p>-Durante 14h as lâmpadas estavam ligadas e nas restantes 10h estavam desligadas para simular o período nocturno;</p> <p>-As amostras foram aspergidas com água durante um ciclo run/off de 15min, durante uma duração total de 6h (3h em funcionamento e 3h parada);</p>	<p>- Houve uma redução de algas nas superfícies lisas de 40% nas amostras tratadas em comparação com as amostras de referência;</p> <p>- Não se verificou diferenças significativas entre as amostras com rugosidade de referência e as amostras com rugosidade tratadas;</p>
Nuño et al., 2015	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nanocal comercial CaloSilE25 (de IBZ, Alemanha), com uma concentração de hidróxido de cálcio de 25g/l é dispersa em etanol;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> (Aeroxide® P25 foi fornecido pela Sigma Aldrich com 21nm);</p>	<p>-Pedra Bath;</p> <p>-Foram dispersos 7.4% de massa/volume de nano-TiO<sub>2</sub> em nanocal e submetidos a sonicação durante aproximadamente 20 segundos;</p>	<p>-Revestimento aplicado por imersão nos provetes nas suspensões durante 10s;</p>	<p>-Actividade fotocatalítica avaliada para as amostras expostas a SO<sub>2</sub> tanto sob radiação UV como radiação diurna;</p> <p>-A radiação UV por 16 LEDs individuais com uma gama de comprimento de onda de 376-387nm e uma intensidade total de 8 W/m<sup>2</sup>. Todas as amostras foram expostas à luz diurna com uma potência da luz na faixa UVA foi de 3mW/m<sup>2</sup>;</p> <p>-Provetes expostos a óxido de azoto e enxofre com HR=30% durante 120h nas seguintes atmosferas:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) ar artificial contendo 7 ppm de SO<sub>2</sub>;</li> <li>2) ar artificial contendo 7 ppm de NO<sub>2</sub>;</li> <li>3) ar artificial contendo 3,5 ppm de SO<sub>2</sub> e 3,5 ppm de NO<sub>2</sub>;</li> </ol>	<p>- A concentração de enxofre nas superfícies revestidas com nanocal e nanocal+TiO<sub>2</sub> foi três vezes superior à da amostra não revestida, devido à presença de Ca (OH)<sub>2</sub> mais reactivo e associado à maior área superficial;</p> <p>- Os resultados mostraram que a presença de TiO<sub>2</sub> aumentou a deposição de enxofre e nitrogénio quando as amostras foram expostas a 7 ppm de SO<sub>2</sub> e luz UV;</p> <p>- Os resultados mostraram que a nanocal+TiO<sub>2</sub> poderia ser usada para reduzir os níveis de poluentes atmosféricos através da criação de uma camada sacrificial;</p>

Quadro A.I.7 - Síntese dos estudos relativos à despoluição utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Poluente ou agente biológico	Despoluente/eficiência biocida
Quagliarini et al., 2012	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> desenvolvido por Ce.Ri.Col. (Colorobbia Research Centre, Colorobbia Itália);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	<p>-1 camada (C1) contendo cerca de 25ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p> <p>-3 camadas (C2) contendo cerca de 70ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p>	<p>-Para avaliar a capacidade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> contra poluentes, recorreu-se à degradação do NOx pelo método de teste de fluxo contínuo sob exposição ultravioleta;</p> <p>-Colocaram-se as mesmas amostras utilizadas no ensaio com RhB num reactor de borosilicato de 3 litros, no qual se fez passar ar seco contendo 0,6 ppm de NO a uma velocidade de 1,5l/min;</p> <p>-Após um período curto, as superfícies foram expostas à radiação UV (20W/m<sup>2</sup>) durante pelo menos 45 min;</p> <p>-A decomposição fotocatalítica foi monitorizada a cada minuto durante pelo menos 160 minutos por um Analisador de Óxidos de Nitrogénio 8841;</p>	<p>- A fotodegradação do NOx é muito evidente em ambos os tratamentos;</p> <p>- Três camadas de revestimento (C2) são mais eficientes do que o tratamento de uma única camada (C1), mas não na proporção directa de TiO<sub>2</sub>;</p> <p>- No tratamento C2 houve uma degradação de NOx de 35% e no tratamento C1 uma degradação de NOx de 25%, ainda assim não existe benefícios evidentes do uso de mais que uma camada de TiO<sub>2</sub>;</p>
Licciulli et al., 2011	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> comercial; TioxoClean e TioxoGuard (Por Tioxoclean, Inc.);</p>	<p>-Pedra Leccese;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-A partir do processo de obtenção do nano-TiO<sub>2</sub> resultou três soluções:</p> <p>-HT01 - 125°C, 3,5 bar durante 2,5 min;</p> <p>-HT02 - 125°C, 3.5 bar para 10 min;</p> <p>-HT03 - 185°C, 13.5 bar, 10 min;</p> <p>-TX - solução aquosa comercial utilizando TioxoGuard como barreira de protecção, colocando sobre este o TioxoClean;</p>	<p>-Os tratamentos apenas foram colocados sobre a superfície com dimensões 5x5cm;</p> <p>-Pulverizou-se a solução aquosa sobre os revestimentos;</p>	<p>-Fotorreactor do tipo fluxo foi usado para avaliar a capacidade de degradação de NOx dos revestimentos;</p> <p>-As amostras foram irradiadas com uma intensidade de luz de 30W/m<sup>2</sup>;</p> <p>-O ar seco contendo 0,6 ppm de NOx (45% NO<sub>2</sub> e 55% NO) foi passado através de um reactor Pyrex de 3 litros a uma taxa de 5l/min;</p>	<p>- Após 60 min de radiação UV, a concentração de NOx é reduzida em 90% em todas as provetes com tratamento;</p> <p>- A remoção de NOx da amostra HT01 e TX é mais rápida e semelhante. HT02 exibe uma eficiência mais lenta;</p>



Quadro A.I.8 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando nano-TiO<sub>2</sub>

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio Realizados	Resultados obtidos
Vasconcelos et al., 2014	<p>-Cimento Portland (CEM II/B-L 32.5 N);</p> <p>Cal hidratada;</p> <p>-Areia média (M) e areia fina (F);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido por síntese hidrotérmica (realizada em autoclave) utilizando como precursor o butóxido de titânio;</p> <p>-Soluções ácidas (pH 3 a 4) e soluções alcalinas (pH 8 a 9) para obter a soluções de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estáveis;</p>	<p>-Traço volumétrico de cimento:cal:areia é de 1:1:6 e 1:2:9;</p> <p>-60% de M e 40% de F;</p> <p>-Argamassas com espalhamento de 160mm e 180mm;</p>	<p>-Pulverização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> após 2h de cura, de modo a assegurar que a pulverização era realizada ainda com a argamassa no estado fresco;</p> <p>-Pulverizou-se cerca de 50ml de solução contendo nano-TiO<sub>2</sub> com concentração de 10g/l e um pH de 3 e 8;</p>	<p>-Resistência à flexão e compressão;</p>	<p>- Em geral, observou-se uma clara diminuição na resistência à flexão;</p> <p>- A diminuição é ligeiramente mais evidente no caso da pulverização de nanopartículas da solução com um pH de 3, mesmo que na mistura de argamassa 1:1:6 e um fluxo de 160mm, a diferença seja maior;</p> <p>- A diminuição é em média de 27% e 17% no caso de adição de nanopartículas numa solução com pH de 3 e 8 respectivamente;</p> <p>- Existe uma tendência para a diminuição da resistência à compressão das argamassas com a adição de nanopartículas, mesmo numa percentagem mais baixa (mais evidente quando são adicionadas nanopartículas a partir de uma solução de pH de 3);</p>

Quadro A.I.9 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando OG

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Ensaio realizados	Resultados obtidos
Babak et al., 2014	<p>-Portland CEM I (Tehran Cement, Irão);</p> <p>-Areia normalizada;</p> <p>-OG (obtido pelo método de Hummers modificado, dimensão 20nm);</p> <p>Superplastificante de policarboxilato;</p>	<p>-Traço em massa 1:3;</p> <p>-Razão a/l=0.40;</p> <p>-0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% de OG em massa de ligante;</p> <p>-0.5% em massa de ligante de superplastificante;</p>	<p>-Adicionou-se gradualmente o OG à água contendo o superplastificante, sendo a mistura sonicada durante 5min após cada adição para dar um tempo total de sonicação de 40min;</p>	<p>-Resistência à tracção (máquina de ensaio de tracção a uma velocidade de 6.4mm/min);</p>	<p>- A resistência à tracção aumenta com a % de OG adicionado até um máximo de 1.5% (onde se obteve um aumento de 48% em comparação com as amostras de referência);</p> <p>- Para 2%OG a resistência à tracção diminuiu em comparação com a amostra de referência;</p>

Quadro A.I. 9 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando OG (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Chen et al., 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Portland 42,5;</li> <li>-Areia (Toray Company, Japão);</li> <li>-OG (obtido pelo método de Hummers modificado) Metil celulose (Aladdin Industrial Corporation); Fibras de carbono (FC);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço em massa 1:1;</li> <li>-Razão a/l=0.48;</li> <li>-As FC e as FC+OG foram cortadas 3-5mm e adicionadas à argamassa nas % em massa de ligante de 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-O método de deposição electroforética foi utilizado para depositar o OG sobre as fibras de carbono;</li> <li>-Utilizou-se metilcelulose como dispersante primário na quantidade de 1% em massa de água;</li> <li>-O OG foi disperso em água por sonicação durante 1h e por centrifugação 10min;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resistência à tracção e à compressão;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A introdução de OG na superfície das FC melhorou a hidrofília das superfícies de FC e influenciou a hidratação do cimento, tornando a interface mais forte;</li> <li>- Aos 7 dias de cura verificou-se um acréscimo da <math>R_t</math> e <math>R_c</math> com adição de 0.4% de FC+OG;</li> <li>-Aos 28 dias não é visível um aumento de <math>R_t</math> e <math>R_c</math> com FC, FC+OG em comparação com a amostra de referência;</li> </ul>
Barbosa, 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal hidráulica natural NHL3.5 (Secil Martigança, S.A.);</li> <li>-Areia fina siliciosa (Secil);</li> <li>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico 1:3;</li> <li>-Relação a/l=1,27;</li> <li>-OG nas percentagens de 0%, 0.05%, 0.1%, 0.5% e 1% em massa de ligante;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-OG disperso em água (D) e disperso em pó (P);</li> <li>-OG foi disperso em 200ml água desionizada (correspondente a uma parte da água de amassadura) e sonicado durante 20min com uma paragem de 10min aos 10min de sonicação para evitar evaporação da solução;</li> <li>-OG em pó foi adicionado directamente aos restantes constituintes secos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resistência à tracção por flexão (carga de 2kN feita a uma velocidade de 0,2mm/min);</li> <li>-Resistência à compressão (carga de 50kN a uma velocidade de 0,7mm/min);</li> <li>-Dureza Superficial (DS)(durómetro)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A adição de OG não tem grande influência na resistência à tracção por flexão das argamassas;</li> <li>- Dosagens iguais ou superiores a 0,5% de GO disperso ou para adições de GO em pó, a <math>R_t</math> tem tendência a diminuir;</li> <li>- A adição de GO também não tem muita influência na <math>R_c</math>, tal como verificada na <math>R_t</math>;</li> <li>- Argamassas D observam-se um aumento da <math>R_c</math> até 0.1%OG, enquanto para dosagens superiores a 0.5%OG ocorre uma ligeira diminuição quando comparadas com a argamassa de referência; Argamassas P observam-se um ligeiro aumento na <math>R_c</math> das argamassas, sendo mais significativo com a dosagem mais baixa;</li> <li>- As argamassas apresentam uma DS num intervalo entre 80 e 90, numa escala de 0 a 100, considerando-se que são superfícies duras;</li> <li>- A adição de OG, disperso ou em pó, não provoca alterações significativas na dureza das argamassas;</li> </ul>

Quadro A.I.9 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica utilizando OG (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Dispersão dos nanomateriais	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Duarte, 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea em pasta CL90 (Fradical);</li> <li>-Gesso cartonado (vulgarmente utilizado em locais de elevada humidade);</li> <li>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-O gesso cartonado serviu de suporte para aplicação das caiações e estanhados;</li> <li>-Caiações: traço volumétrico 1:1 (cal aérea em pasta:água).Foram aplicadas com trincha;</li> <li>-Estanhados: uma determinada dosagem de cal aérea em pasta que posteriormente foi aplicada no suporte directamente, com recurso a uma talocha;</li> <li>-OG nas percentagens de 0%, 0.25% e 0.5% em massa de cal aérea do produto;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A dispersão do OG no leite de cal e no estanhado foi feita através da mistura com pincel, no recipiente onde os produtos foram preparados;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resistência à flexão (ensaio adaptado devido às condicionantes do gesso cartonado);</li> <li>-Coesão superficial;</li> <li>-Dureza Superficial (DS) (durómetro);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Foi possível observar melhorias, especialmente no caso do estanhado, consistentes com o aumento do teor de OG;</li> <li>- Já no caso da pintura, não ficou claro se o OG terá tido uma influência tão positiva, uma vez que, aparentemente houve uma piora para o raio de 500 mm e apenas melhorias ligeiras para o raio de 250 mm;</li> <li>- Na coesão superficial foi possível observar uma ligeira melhoria da influenciada pela adição do OG (maior a % de OG, maior a melhoria);</li> <li>- A DS foi aumentada com o acréscimo de OG, principalmente na pintura, enquanto o estanhado forneceu valores inconclusivos, que poderão estar relacionados com uma falta de homogeneidade dos pontos ensaiados;</li> </ul>

Quadro A.I.10 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica com objectivo à consolidação

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio Realizados	Resultados obtidos
Matos et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea;</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Foram utilizadas duas nanocais comerciais diferentes:</li> <li>-NS1 - tem uma concentração de 5 g/l de hidróxido de cálcio e foi misturada com uma baixa concentração de silicato de etilo (5%);</li> <li>-NS2 - tem uma concentração de 25 g/l de hidróxido de cálcio;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=20±2°C e HR=50±5%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Dureza superficial (DS) (durómetro)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Todos os tratamentos levaram a um aumento da DS aos 28 dias em comparação com as amostras não tratadas;</li> <li>- Aos 90 dias após os tratamentos, a nanocal com silicato de etilo teve um aumento de 3.6 graus Shore A e a nanocal com maior concentração de hidróxido de cálcio teve um aumento de 3.0 graus Shore A em comparação com as argamassas sem tratamento;</li> <li>- A presença de sais provoca uma diminuição na dureza superficial (mas sempre superiores aos valores de argamassa não tratada);</li> <li>- A nanocal com silicato de etilo é o produto consolidante que apresenta maior dureza superficial e maior resistência aos sais;</li> </ul>
Boroi et al., 2013a	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea (CL90);</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> <li>-Água de cal com alguns anos;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2mm;</li> <li>-Adicionou-se à água de cal 5% de silicato de etilo em massa;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=23°C e HR=50%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resistência à tracção;</li> <li>-Resistência à compressão;</li> <li>-Dureza superficial (DS) (durómetro);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A água de cal com silicato de etilo obteve os maiores valores na resistência mecânica, incrementando a resistência à tracção em cerca de 50% e a resistência à compressão cerca de 100% em comparação com as amostras não tratadas;</li> <li>- A nanocal também melhorou a resistência mecânica das amostras;</li> <li>- A dureza superficial teve um maior aumento com a água de cal com silicato de etilo, embora a nanocal também tenha demonstrado um aumento em relação às amostras sem tratamento;</li> </ul>

Quadro A.I.10 - Síntese dos estudos relativos à resistência mecânica com objectivo à consolidação (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio Realizados	Resultados obtidos
Borsoi et al., 2013b	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea (CL90);</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> <li>-Nanossílica comercial (Nano-Estel®, CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2mm;</li> <li>-Adicionou-se à nanocal 5% de silicato de etilo em massa (NLSE);</li> <li>-1 parte de nanossílica foi diluída em 8 partes de água desmineralizada (NS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (<math>T=22\pm2^{\circ}\text{C}</math> e <math>\text{HR}=50\%</math>);</li> <li>-Em cada argamassa aplicada sobre tijolo foi aplicado uma quantidade de 0,17-0,19ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NLSE e 0,15-0,17 ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NS;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Resistência à tracção;</li> <li>-Resistência à compressão;</li> <li>-Dureza superficial (DS) (durómetro);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A nanossílica obteve os resultados mais elevados de resistência mecânica em comparação com a nanocal com silicato de etilo e as amostras não tratadas;</li> <li>- A dureza superficial foi superior nas amostras tratadas com nanossílica;</li> <li>- O tratamento com nanocal com silicato de etilo também revelou uma dureza superficial superior em comparação às amostras não tratadas;</li> </ul>

Quadro A.I.11 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando nano-TiO<sub>2</sub>

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizados	Resultados obtidos
Munafò et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra calcária;</li> <li>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra Travertino (Tivoli, Itália);</li> <li>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-1 camada (SL) contendo cerca de 0,20 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado apenas num ciclo de pulverização;</li> <li>-Revestimento multicamada (ML) contendo cerca de 0,60 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado em 3 ciclos de pulverização;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Absorção de água;</li> <li>-As amostras de pedra foram inclinadas 15° a partir do plano vertical em grupos de três e subsequentemente impregnadas com água desmineralizada pulverizada a cada dois minutos por pistola de pulverização (água total pulverizada para cada grupo de amostras: 47,5±2,5 ml) até um tempo total de 60min. A quantidade de água absorvida por uma única amostra foi medida por pesagem após cada pulverização e relacionada com a área de superfície exposta à água;</li> <li>-O procedimento de teste de 1h de duração foi repetido sob luz UVA com irradiação 20W/m<sup>2</sup>;</li> <li>-O teste de absorção de água foi repetido após o envelhecimento artificial;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Antes do envelhecimento, as amostras de referência e ML absorveram uma quantidade similar de água, enquanto as amostras SL absorveram uma maior quantidade de água de maneira mais heterogénea;</li> <li>- Após a radiação UV as amostras de referência e ML continuaram com valores similares;</li> <li>- Nas amostras SL sob luz UV, a absorção de água diminuiu para metade e a absorção deu-se de maneira mais lenta e mais homogénea do que sem luz UV;</li> </ul>

Quadro A.I.11 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Vasconcelos et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cimento Portland (CEM II/B-L 32.5 N);</li> <li>-Cal hidratada;</li> <li>-Areia média (M) e areia fina (F);</li> <li>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido por síntese hidrotérmica (realizada em autoclave) utilizando como precursor o butóxido de titânio;</li> <li>-Soluções ácidas (pH 3 a 4) e soluções alcalinas (pH 8 a 9) para obter as soluções de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estáveis;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cimento:cal:areia é de 1:1:6 e 1:2:9;</li> <li>-60% de M e 40% de F;</li> <li>-Argamassas com espalhamento de 160mm e 180mm;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverização das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> após 2h de cura, de modo a assegurar que a pulverização era realizada ainda com a argamassa no estado fresco;</li> <li>-Pulverizou-se cerca de 50ml de solução contendo nano-TiO<sub>2</sub> com concentração de 10g/l e um pH de 3 e 8;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Absorção por imersão em água durante 48h (realizado de acordo com a norma EN 394, 1993);</li> <li>-Absorção de água por capilaridade (realizado de acordo com a norma EN 1015-18, 2002);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A mistura de argamassa 1:2:9 apresenta maior absorção de água que a mistura de argamassa 1:1:6, sendo o aumento de cerca de 8% para ambos os valores;</li> <li>- Para ambas as misturas de argamassa o aumento do espalhamento de 160mm para 180mm resulta num aumento da absorção de água da ordem de 20%;</li> <li>- O aumento da proporção de areia e cal na mistura de argamassa também resulta no aumento da absorção de água;</li> <li>- Os valores de porosidade medidos por imersão em água durante 48 horas e a absorção de água por capilaridade não apresentam alterações muito significativas;</li> <li>- A absorção de água por imersão aumenta ligeiramente com a adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>;</li> </ul>
Franzoni et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal hidráulica natural (NHL2 fornecido por Briigliadori Fernando S.n.c., Itália);</li> <li>-Areia e pó de tijolo moído (de Cremonini S.r.l., Itália);</li> <li>-Pintura: cal apagada (CTS, Itália), 5% de pigmentos inorgânicos em massa (pigmentos puros para artistas, CTS) e polímero acrílico 5% (PRIMAL B-60A, Rohm &amp; Haas);</li> <li>-Dispersão aquosa comercial de nano-TiO<sub>2</sub> na forma de anatase (3.4% em massa) com 0,1% em massa de NaOH (Eco AT-01, fotocatalisador de Revestimento Eco S.r.l.);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal hidráulica:agregado:água é de 1:2:0.5;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A aplicação da dispersão aquosa fez-se por escovagem;</li> <li>-Num conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizada sobre a pintura seca (após uma semana da aplicação da pintura), numa e em duas camadas;</li> <li>-Noutro conjunto de amostras a aplicação da nanodispersão foi realizada sobre a pintura fresca, numa e em duas camadas;</li> <li>-Após a aplicação da nanodispersão, as amostras foram deixadas secar duas semanas;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Ângulo de contacto;</li> <li>-Permeabilidade ao vapor de água;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O ângulo de contacto foi significativamente reduzido pela aplicação do nano-TiO<sub>2</sub>, não existindo diferenças entre as amostras tratadas "a fresco" e a "seco", nem importando o número de camadas;</li> <li>- O ângulo de contacto foi reduzido em mais de 50% nas amostras tratadas em comparação com as amostras não tratadas;</li> <li>- Após as amostras de referência e tratadas serem activadas pela luz UV o tempo de absorção de água foi reduzido em 70% das amostras de referência para as amostras tratadas, concluindo que o tratamento sujeito à radiação UV incrementa a hidrofiliabilidade da superfície tratada;</li> <li>- Não houve variações significativas na permeabilidade ao vapor de água;</li> </ul>

Quadro A.I.11 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Quagliarini et al., 2013	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub></p>	<p>-1 camada (T1) contendo cerca de 0,12 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p> <p>-3 camadas (T2) contendo cerca de 0,40 g/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p>	<p>-Ângulo de contacto (realizado de acordo com a norma UNI EN 15802) o ensaio foi realizado antes e durante da radiação UV;</p> <p>-Absorção de água superficial foi avaliada pulverizando uma quantidade estabelecida de água desionizada pelo uso de um pulverizador manual na superfície amostras de pedra, colocadas num suporte inclinado de 10° (amostras seladas lateralmente, a amostra foi pulverizada a cada dois minutos durante uma hora até um total de 45 mL. A absorção de água foi obtida pelas medições da massa realizadas em intervalos de 2 minutos);</p>	<p>- Os resultados mostram que a absorção de água por capilaridade não é muito influenciada pela presença do revestimento sobre a amostra, mas devido às características físicas (porosidade, rugosidade) das próprias superfícies (sem luz UV);</p> <p>- Após 120 horas em contacto com a água a camada de revestimento T1 não é apresentada diferenças significativas em relação à amostra de referência, enquanto o revestimento T2 aumenta o valor médio de absorção de água em 13%;</p> <p>- O revestimento T1 aumenta ligeiramente o ângulo de contacto em 31% em relação às amostras de referência, enquanto o revestimento T2 o aumento não é significativo (sem luz UV); - Com luz UV os ângulos de contacto nas superfícies tratadas diminuem à medida que aumento o tempo de irradiação;</p> <p>- A quantidade de água absorvida por ambos os tratamentos foi de cerca de 50% inferior em relação às amostras de referência, independentemente da quantidade de dióxido de titânio (com luz UV);</p>
Quagliarini et al., 2012	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> desenvolvido por Ce.Ri.Col. (Colorobbia Research Centre, Colorobbia Itália);</p>	<p>-Pedra Travertino;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p>	<p>-1 camada (C1) contendo cerca de 25ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p> <p>-3 camadas (C2) contendo cerca de 70ml/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> aplicado por pulverização;</p>	<p>-Ângulo de contacto;</p> <p>-Absorção de água por capilaridade (as amostras foram seladas lateralmente e a parte com tratamento ficou em contacto com a água. Foi realizado sem luz UV);</p> <p>-Absorção de água superficial (as mesmas amostras utilizadas para o ensaio de absorção foram colocadas sobre um suporte inclinado a 10° do plano vertical e depois molhadas com uma quantidade estabelecida de água desmineralizada pulverizada de 2 em 2 minutos com o uso de um pulverizador manual na superfície até um total de 60 min. Realizado com e sem luz UV durante 60min com intensidade de 20W/m<sup>2</sup>);</p>	<p>- O tratamento modificou os valores do ângulo de contacto, diminuindo de 70° em amostras não tratadas, para 20° no tratamento C1 e 13° no tratamento C2;</p> <p>- Na absorção de água por capilaridade as amostras tratadas apresentaram menores valores em comparação com as amostras de referência, mas não foram observadas diferenças significativas entre esses valores (a quantidade de água absorvida parece depender exclusivamente das propriedades físicas e químicas da própria pedra e não do tratamento com nano-TiO<sub>2</sub>);</p> <p>- Não se verificou diferenças significativas na absorção de água superficial entre amostras tratadas e de referência (com e sem luz UV);</p>

Quadro A.I.11 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando nano-TiO<sub>2</sub> (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Licciulli et al., 2011	<p>-Pedra calcária;</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> obtido pelo processo sol-gel utilizando como precursor ortotitanato de tetrapropilo (TPOT, Sigma Aldrich 97%, St. Louis, MO, EUA);</p> <p>-Nano-TiO<sub>2</sub> comercial;</p> <p>-TioxoClean e TioxoGuard (Por Tioxoclean, Inc.);</p>	<p>-Pedra Leccese;</p> <p>-Solução aquosa coloidal de 1% nano-TiO<sub>2</sub>;</p> <p>-A partir do processo de obtenção do nano-TiO<sub>2</sub> resultou três soluções:</p> <p>-HT01 - 125°C, 3,5 bar durante 2,5min;</p> <p>-HT02 - 125°C, 3.5 bar para 10min;</p> <p>-HT03 - 185°C, 13.5 bar, 10min;</p> <p>-TX - solução aquosa comercial utilizando TioxoGuard como barreira de protecção, colocando sobre este o TioxoClean;</p>	<p>-Os tratamentos apenas foram colocados sobre a superfície com dimensões 5x5cm;</p> <p>-Pulverizou-se a solução aquosa sobre os revestimentos;</p>	<p>-Ângulo de contacto estático;</p> <p>-Absorção de água por capilaridade (medições de massa durante a absorção foram realizadas aos 10, 20, 30 min, 1, 2, 4, 6, 8 h, 1, 2, 3, 4, 5 e 7 dias); Permeabilidade ao vapor de água;</p>	<p>- Na absorção de água, não se observou diferença significativa entre as amostras tratadas e não tratadas (todas as amostras analisadas mostram a maior absorção de água durante a primeira hora);</p> <p>- A quantidade de água absorvida e o índice capilar permanecem inalterados após a aplicação dos três tratamentos ;</p> <p>- Existe uma ligeira diminuição na permeabilidade ao vapor de água após a aplicação dos tratamentos;</p>

Quadro A.I.12 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando OG

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Mohammed et al., 2015	<p>-Portland;</p> <p>-Areia lavada (Sibelco Australia e New Zealand Materials);</p> <p>-Dispersão em água a 4 mg/ml de OG (Graphenea Company, Espanha);</p>	<p>-Traço em massa 1:3;</p> <p>-Razão a/l=0.344;</p> <p>-OG nas percentagens de 0.01%, 0.03% e 0.06% em massa de ligante (em cada mistura de argamassa com OG, uma parte da água de mistura normal foi substituída com a solução aquosa de OG para manter a quantidade de água constante na mistura);</p>	<p>-A dispersão do OG em água já vinha realizada;</p>	<p>-Ensaio de sortividade (absorção capilar de água, norma ASTM C1585-13);</p> <p>-Porosidade (norma ASTM D4404-10);</p>	<p>- A incorporação de OG na argamassa mostrou ser eficaz na redução da absorção de água principalmente nas misturas com 0.03%OG e 0.06%OG;</p> <p>- A adição de OG aumentou a porosidade total das misturas de argamassa de cimento em comparação com a mistura de referência (apresentando o maior valor para a adição de 0.01%OG);</p> <p>- Os poros capilares são reduzidos pelo aumento da % de OG;</p>



Quadro A.I.12 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando OG (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Barbosa, 2015	<p>-Cal hidráulica natural NHL3.5 (Secil Martigança, S.A.);</p> <p>-Areia fina siliciosa (Secil);</p> <p>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</p>	<p>-Traço volumétrico 1:3;</p> <p>-Relação a/l=1,27;</p> <p>-OG nas percentagens de 0%, 0.05%, 0.1%, 0.5% e 1% em massa de ligante;</p>	<p>-OG disperso em água (D) e disperso em pó (P);</p> <p>-OG foi disperso em 200ml água desionizada (correspondente a uma parte da água de amassadura) e sonificado durante 20min com uma paragem de 10min aos 10min de sonicação para evitar evaporação da solução;</p> <p>-OG em pó foi adicionado directamente aos restantes constituintes secos;</p>	<p>-Absorção de água por capilaridade (lateralmente selados com cera e pez de louro, deixando livre o topo e a base);</p> <p>-Secagem (realizada imediatamente após a finalização da absorção de água por capilaridade);</p> <p>-Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten);</p>	<p>- A adição de OG às argamassas produzidas não provoca alterações significativas no seu comportamento face à absorção de água por capilaridade;</p> <p>- Argamassas contendo 0,05% e 0,1% GO disperso inicialmente absorvem água mais lentamente;</p> <p>- Adição igual ou superior a 0,5% GO disperso ou em pó, apresentam uma absorção de água inicial ligeiramente mais rápida que a argamassa de referência;</p> <p>- Na 1ª fase de secagem não existem diferenças significativas entre a curva de secagem da argamassa de referência e as curvas de secagem de todas as argamassas produzidas com OG;</p> <p>- Na 2ª fase de secagem a adição de OG às argamassas provoca um ligeiro aumento na perda de água quando em comparação à argamassa de referência;</p> <p>- Argamassas com adições em pó apresentam maiores aumentos na TS, indicando uma maior rapidez de secagem numa fase inicial; Na fase inicial da curva todas as argamassas com adição de OG têm uma absorção de água mais rápida quando em comparação com a referência;</p> <p>- No fim do ensaio, as argamassas com OG disperso (0.005% e a 0.1%) são as que acabam por absorver menos água de todas as argamassas incorporando OG;</p> <p>- As argamassas com dosagens mais altas de OG disperso e com OG em pó absorvem quantidades semelhantes ou superiores quando em comparação com a argamassa de referência;</p>

Quadro A.I.12 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água utilizando OG (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Duarte, 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea em pasta - CL90 (Fradical);</li> <li>-Gesso cartonado (vulgarmente utilizado em locais de elevada humidade);</li> <li>-OG em pó (DCM da FCT/UNL obtido pelo método de Hummers modificado);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-O gesso cartonado serviu de suporte para aplicação das caiações e estanhados;</li> <li>-Caiações: traço volumétrico 1:1 (cal aérea em pasta:água). Foram aplicadas com trincha;</li> <li>-Estanhados: uma determinada dosagem de cal aérea em pasta que posteriormente foi aplicada no suporte directamente, com recurso a uma talocha;</li> <li>-OG nas percentagens de 0%, 0.25% e 0.5% em massa de cal aérea do produto;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A dispersão do OG no leite de cal e no estanhado foi feita através da mistura com pincel, no recipiente onde os produtos foram preparados;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten);</li> <li>-Ângulo de Contacto;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Todas as categorias de provetes em estudo apenas aqueles relacionados com o estanhado com 0%OG ultrapassaram o nível 1ml, tendo todos os outros ficado acima desse nível, absorvendo muito pouca água;</li> <li>- O OG ajudou a melhorar as características de impermeabilização dos produtos de acabamento (maior % de OG, menor coeficiente de absorção de água;</li> <li>- No caso de uma superfície hidrófila, tal como é o caso dos produtos de acabamento abrangidos neste estudo, a gota foi imediatamente absorvida pelo material, impossibilitando a extracção de resultados relevantes do ensaio;</li> </ul>

Quadro A.I.13 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água com objectivo à consolidação

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Borsoi et al., 2015	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra calcária extraída nas províncias belgas e neerlandesas de Limburgo e usado como material de construção nesta parte da Bélgica e Holanda;</li> <li>-Nanocal comercial CaloSilE25 (de IBZ, Alemanha), com uma concentração de hidróxido de cálcio de 25g/l é dispersa em etanol;</li> <li>-Etanol (p.a.&gt;99.5% de Sigma Aldrich) e água destilada (condutividade &lt;2µs/cm) usados para comparação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pedra Maastricht;</li> <li>-Solução de etanol com 25g/l de hidróxido de cálcio;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverização</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Absorção de nanocal, etanol e água por capilaridade (as amostras foram seladas com parafina lateralmente) até à saturação;</li> <li>-Ensaio de secagem realizado após o ensaio de absorção por capilaridade (parte das amostras secaram pela superfície de absorção (TA) e outra parte secaram pela superfície oposta à absorção (TB));</li> <li>-Os testes de absorção e secagem foram realizados em condições controladas (HR=50%, T=20°C, velocidade do ar &lt;0,1 m/s);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Após 5min do começo do ensaio de absorção capilar as amostras ficaram saturadas devido à elevada porosidade das amostras;</li> <li>- A absorção de água é mais rápida do que a de etanol e nanocal;</li> <li>- A taxa de secagem da água (7 dias) é superior à taxa de secagem do etanol (48-72h) e da nanocal (72h). A evaporação mais rápida de etanol é principalmente devido ao seu menor ponto de ebulição em comparação com a de água;</li> </ul>

Quadro A.I.13 - Síntese dos estudos relativos ao comportamento à acção da água com objectivo à consolidação (cont.)

Referência	Materiais utilizados	Produtos construtivos	Procedimento de aplicação	Ensaio realizado	Resultados obtidos
Matos et al., 2014	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea;</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Foram utilizadas duas nanocais comerciais diferentes:</li> <li>-NS1 - tem uma concentração de 5 g/l de hidróxido de cálcio e foi misturada com uma baixa concentração de silicato de etilo (5%);</li> <li>-NS2 - tem uma concentração de 25 g/l de hidróxido de cálcio;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=20±2°C e HR=50±5%);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Teste de absorção de água sob baixa pressão recorrendo a tubos de Karsten (aos 90 dias);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A aplicação de NS1 não proporciona um aumento dos valores de absorção de água, enquanto NS1+Y ilustra um aumento na absorção de água superior a 5 vezes;</li> <li>- No tratamento N2, todos os resultados são superiores aos da argamassa não tratada, com absorção média de água de 6 vezes (quando é adicionado pigmento);</li> </ul>
Borsoi et al., 2013b	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Cal aérea (CL90);</li> <li>-Areia siliciosa;</li> <li>-Nanocal comercial (Nanorestore®, CTS);</li> <li>-Silicato de etilo comercial (Estel 1000® CTS);</li> <li>-Nanossilica comercial (Nano-Estel®, CTS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Traço volumétrico de cal:areia é de 1:4;</li> <li>-Areia siliciosa obtida a partir de uma mistura de três areias calibradas diferentes com tamanhos médios de partícula &lt;2 mm;</li> <li>-Adicionou-se à nanocal 5% de silicato de etilo em massa (NLSE);</li> <li>-1 parte de nanossilica foi diluída em 8 partes de água desmineralizada (NS);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Pulverizou-se a solução aquosa através de 10 nebulizações em sala condicionada (T=22±2°C e HR=50%);</li> <li>-Em cada argamassa aplicada sobre tijolo foi aplicado uma quantidade de 0,17-0,19 ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NLSE e 0,15-0,17 ml/cm<sup>2</sup> para tratamento NS;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Teste de absorção de água sob baixa pressão recorrendo a tubos de Karsten (aos 90 dias baseado no RILEM 1980);</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A permeabilidade da água mostra apenas uma ligeira redução com o tratamento NLSE em comparação com as amostras de referência;</li> <li>- O tratamento NS confere maior impermeabilidade à água, apresentando quase o dobro do tempo em comparação com o tratamento NLSE;</li> <li>- Os valores de tempo de absorção ainda são baixos (alta permeabilidade), resultando numa consolidação moderada;</li> </ul>



## ANEXO II – Fichas Técnicas dos produtos utilizados

SDS number: 520601110      Revision date: 2015/09/24      Trade name: AEROSIL TIO2 P 90 None known	
<b>1. IDENTIFICATION OF THE SUBSTANCE/ PREPARATION AND OF THE COMPANY</b> Trade name: AEROSIL TIO2 P 90 SDS number: 520601110 Company: NIPPON AEROSIL CO., LTD. Address: P.O. Box 7015, Shinjuku-Midtown 1F, 3-1, Wako-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 163-0913, Japan Quality Assurance Division Section in Charge: +81-59-345-5291 Telephone No.: +81-59-344-6057 FAX No.:	
<b>2. HAZARDS IDENTIFICATION</b> GHS Classification: Physical Hazard: Flammable Solids not classified Spontaneous combustion solids not classified Self-Heating Substances not classified Substances which, in contact with water emit flammable gases not classified Acute Toxicity (Oral) not classified Acute Toxicity (Dermal) not classified Serious Eye Damage/Eye Irritation not classified Skin Sensitization not classified Germ Cell Mutagenicity not classified Hazardous to the aquatic environment (Acute) not classified Hazardous to the aquatic environment (Chronic) not classified Health Hazard: not classified Environmental Hazard: not classified Dust explosion class: not classified (Research other than listed above are "not applicable" or "classification not possible")	
<b>3. Composition/Information on Ingredients</b> Substance or Mixture: Titanium Dioxide Chemical name: Titanium Dioxide CAS number: 13445-67-7 Information on Ingredients: ≥ 99.9% (Based on ignited material under 20min at 1000°C)	
<b>4. FIRST AID MEASURES</b> In case of Inhalation: In case product dust is released: Possible discomfort: cough, sneezing. Move victims into the fresh air. In case of skin contact: Wash off with plenty of water and soap. In case of eye contact: Possible discomfort is due to foreign substance effect. Flush thoroughly with plenty of water keeping eyelid open. In case of Ingestion: In case of persistent discomfort: Consult an ophthalmologist. Clean mouth with water and drink afterwards plenty of water. After absorbing large amounts of substance. In case of discomfort: Supply with medical care. No hazards which require specific first aid measures.	
<b>5. FIRE-FIGHTING MEASURES</b> Suitable extinguishing media: All extinguishing substances suitable. Specific hazards during fire fighting:	
<b>6. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES</b> Information on basic physical and chemical properties: Appearance: Form: powder / Color: white / Odor: odorless Odour: not applicable Odour threshold: 3.2-4.5 pH: not applicable Melting point / range: not applicable	
<b>7. HANDLING AND STORAGE</b> Handling: Safe handling advice: If necessary: Local ventilation. Advice on protection against fire and explosion: Take precautionary measures against static discharges. Storage: Requirements for storage areas and containers: Keep in a dry place.	
<b>8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION</b> Limit Values: TLV-TWA: 50mg/m3 (2011) ACGIH: (2011) Personal protective equipment: Respiratory protection: No special protective equipment required. If dust occurs: Dust mask with P2 particle filter. Hand protection: Wear protective gloves made of the following materials: material, rubber, leather. Eye protection: The material thickness and rupture time data do not apply to non-solids / dusts. Safety glasses with side shields. If dust occurs: Goggles should be used. Skin and Body protection: No special protective equipment required. Hygiene measures: When using, do not eat, drink or smoke. Wash face and/or hands before break and end of work. To ensure ideal skin protection: use upper related usage and skin cream for skin care. Wash contaminated clothing before reuse.	
<b>9. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES</b> Personal precautions: Use personal protective equipment. Environmental precautions: Do not allow entrance in sewage water, soil, stretches of water, groundwater, drainage system. Methods for cleaning up: Sweep up or vacuum up spillage and collect in suitable container for disposal. Avoid dust formation.	
<b>10. ADDITIONAL INFORMATION</b> Further information: Water used to extinguish fire should not enter drainage system, soil, or stretches of water. Ensure there are sufficient retaining facilities for water used to extinguish fire. Fire residues and contaminated fire extinguishing water must be disposed of in accordance with local regulations.	

Figura A.II.1 – Ficha técnica do nano-TiO<sub>2</sub> AEROSIL® TIO2 P 90

SDS number: M0202-113	Revision date: 2011/03/14	Trade name: AEROXIDE® TIO2 P 90	3. 4
Boiling point / range	not applicable		
Flash point	not applicable		
Evaporation rate	not applicable		
Flammability	not applicable		
Upper explosion limit	not applicable		
Lower explosion limit	not applicable		
Vapor density	not applicable		
Density	ca. 4.1 g/cm3 (20°C)		
Water solubility	insoluble		
Partition coefficient (n-octanol/water)	not applicable		
Autoflammability	not determined		
Thermal decomposition	>2000°C		
Viscosity	not applicable		
Other information			
Ignition temperature	not applicable		
Maximum ignition energy	not determined		
Maximum Explosion Pressure	not determined		
10. STABILITY AND REACTIVITY			
Reactivity	No dangerous reaction known under conditions of normal use.		
Chemical reactivity	Stable under recommended storage conditions.		
Condition to avoid	Operation with oxide dust.		
Incompatible materials	None known		
Hazardous decomposition products	None known		
11. TOXICOLOGICAL INFORMATION			
Acute oral toxicity	LD50 (Rat) : >10,000 mg/kg (method: literature)		
Acute dermal toxicity	LD50 (Rabbit) : 2,102,000 mg/kg (method: literature)		
Acute inhalation toxicity	LC50 (Rat): not determined		
Skin corrosion/irritation	corrosion : not determined irritation : Rabbit / not irritating (method: literature)		
Serious Eye Damage/Irritation	Rabbit / not irritating (method: literature)		
Respiratory or skin sensitization	respiratory : not determined sensitization : not determined (method: literature)		
Germ Cell Mutagenicity	not determined		
Carcinogenicity	Oral (mouse) 102 weeks: no evidence that cancer may be induced. Inhalation (mouse) 2 years: increased incidence of lung tumors. Inhalation (mouse) 2 years: no evidence that cancer may be caused (method: literature). The scientific discussion of the carcinogenic effects of titanium dioxide nanoparticles (fine dusts) - such as titanium dioxide - is ongoing. In the opinion of many international toxicologists and the tumor formation observed in rats results from a specific specific mechanism involving overloading of the rat lung (overload phenomenon). Corresponding findings resulting from exposure of humans have not been observed to date. On the other hand, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified titanium dioxide as a possible carcinogen. The IARC does not see sufficient evidence of a carcinogenic effect of titanium dioxide. However, the IARC evaluation scheme results in an overall assessment of titanium dioxide as 'possibly carcinogenic to humans' (Group 2B).		
SDS number: M0202-112	Revision date: 2011/03/14	Trade name: AEROXIDE® TIO2 P 90	4. 4
Toxicity to reproduction	not determined		
STOT - single exposure	not determined		
STOT - repeated exposure	not determined		
Absorption/respiratory organ toxicity	not determined		
12. ECOLOGICAL INFORMATION			
Ecotoxicity effects			
Hazardous to the aquatic environment, acute toxicity	LC50 : > 1,000 mg / l / 96h (method: literature)		
Toxicity to fish	EC01 : > 1,000 mg / l / 48h (method: literature)		
Toxicity to aquatic invertebrates	not determined		
Toxicity to algae	not applicable		
Hazardous to the aquatic environment, chronic	not applicable		
Persistence and degradability	not determined		
Bioaccumulative potential	not determined		
Mobility in soil	not determined		
Hazardous to the ozone layer	not classified		
13. DISPOSAL CONSIDERATIONS			
Product			
Can be disposed of with domestic refuse in accordance with the necessary technical regulations following consultation with waste disposal expert(s) and the responsible authorities.			
Unclassified packaging			
Other mixed packaging material to local recycling facilities.			
Other countries observe the national regulations.			
14. TRANSPORT INFORMATION			
Follow all regulations in your country or region.			
UN Class	not applicable		
15. REGULATORY INFORMATION			
Follow all regulations in your country or region.			
16. OTHER INFORMATION			
References			
2011 TLV and BEI (ACGIH)			
35.2.7253 (2012): Hazard communication of chemicals based on GHS Labeling and Safety Data			
35.2.7252 (2014): Classification of chemicals based on GHS			
The information provided in this Safety Data Sheet is correct to the best of our knowledge, information and belief at the date of its publication. The information given is designed only as a guidance for safe handling, use, processing, storage, transportation, disposal and release and is not to be considered a warranty or quality specification. The information relates only to the specific material designated and may not be valid for such material used in combination with any other materials or in any process, unless specified in the text.			
NIPPON AEROSIL CO., LTD			

Figura A.II.1 - Ficha técnica do nano-TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® TIO2 P 90 (cont.)



<b>Granulometria:</b>	
Retido a 125 microns	≤ 0%.
<b>Teor em Água livre</b>	≤ 1%.
<b>Estabilidade (expansão)</b>	≤ 0,2%.
<b>Teor em Ca(OH)<sub>2</sub></b>	≥ 93%.
<b>Teor em MgO</b>	≤ 3%.
<b>Densidade aparente na ordem de 0,5.</b>	

# Lusical H100

## DESCRIÇÃO

A Lusical H100 é uma cal de construção utilizada como ligante, individual ou incorporada nas misturas formuladas.

E é aplicada principalmente nos rebocos, e numa forma geral na construção civil.

## CARACTERÍSTICAS FÍSICAS e QUÍMICAS

Determinadas pelos métodos Laboratório Grupo

em conformidade com os modos operatórios normalizados

Nos produtos formulados,

- a granulometria da Lusical H100 otimiza a eficácia do produto acabado.

- sua brancura garante uma qualidade constante dos rebocos.

- seu forte teor em hidróxido de cálcio dá ao reboco a trabalhabilidade e sua permeabilidade ao ar

## DOSAGEM e APLICAÇÃO

A Lusical H100 é entregue sob a forma pulverulenta. Sua dosagem é feita a partir do silo de armazenamento.

Ela é extraída do silo com a ajuda de equipamentos de descolmatação como fundos vibrantes, canhões de ar, ou desagregadores rotativos.

O produto é transportado por parafusos sem fim.

Os materiais de dosagem devem ter em conta as características físicas do produto - densidade, fluidez - respondendo às exigências de precisão requeridas.

## CONDICIONAMENTO

Entregue em saco, big-bag e em cisterna, a Lusical H100 é armazenada em silos estanques.

## DADOS de SEGURANÇA

Ficha de segurança: Hidróxido de Cálcio.

O produtor garante que todas as diligências são efectuadas para o respeito dos critérios definidos. No entanto, trata-se de produtos naturais que podem apresentar ligeiras variações nas características físico-químicas sem incidência notável sobre a qualidade do produto

**LUSICAL**

F.P. 351 - CH 01 B - 06 / 2010



01- 06-2010

Valverde—2025-201 Alcanede - Portugal  
Telefone (+351)243 409 040 - Fax (+351) 243 400 474—E-mail: info.lusical@lhoist.com







Figura A.II.2 - Ficha técnica da cal aérea Lusical H100



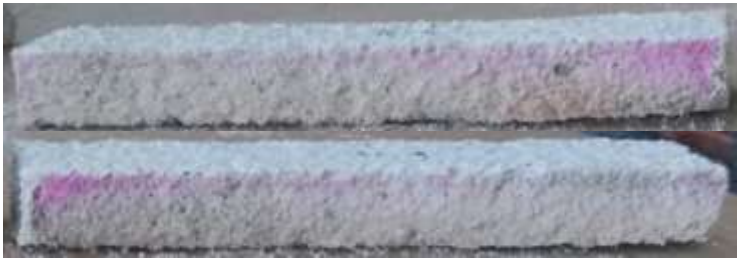





### ANEXO III – Registo visual da profundidade de carbonatação e lupa binocular

Quadro A.III.1 – Registo visual da profundidade de carbonatação nos vários provetes

Provete	Registo Visual	
REF		
AC		
1T		
5T		
0.03OG		
0.5OG		

Quadro A.III.1 - Registo visual da profundidade de carbonatação nos vários provetes (cont.)

Provete	Registo Visual
1T+0.03OG	
1T+0.5OG	
5T+0.03OG	
5T+0.5OG	

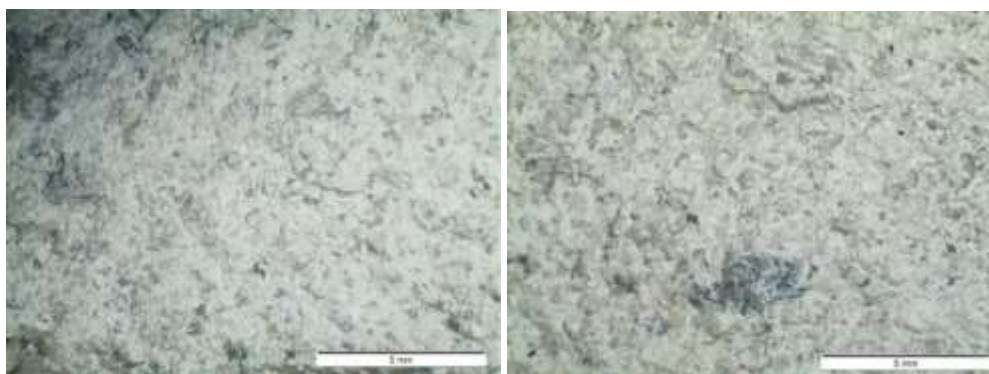


Figura A.III.1 - Provete REF (à esquerda) e provete com tratamento 1T (à direita) (fotografias tiradas a meio do provete)



Figura A.III.2 - Provete com tratamento 0.05OG (fotografia tirada a meio do provete)



Figura A.III.3 - Provete REF e provete com tratamento 0.5OG (fotografias tiradas na parte superior do provete ampliação 6x)



#### ANEXO IV – Mapa de pontos sobre os provetes sem rede do ensaio com ultra-sons e durómetro

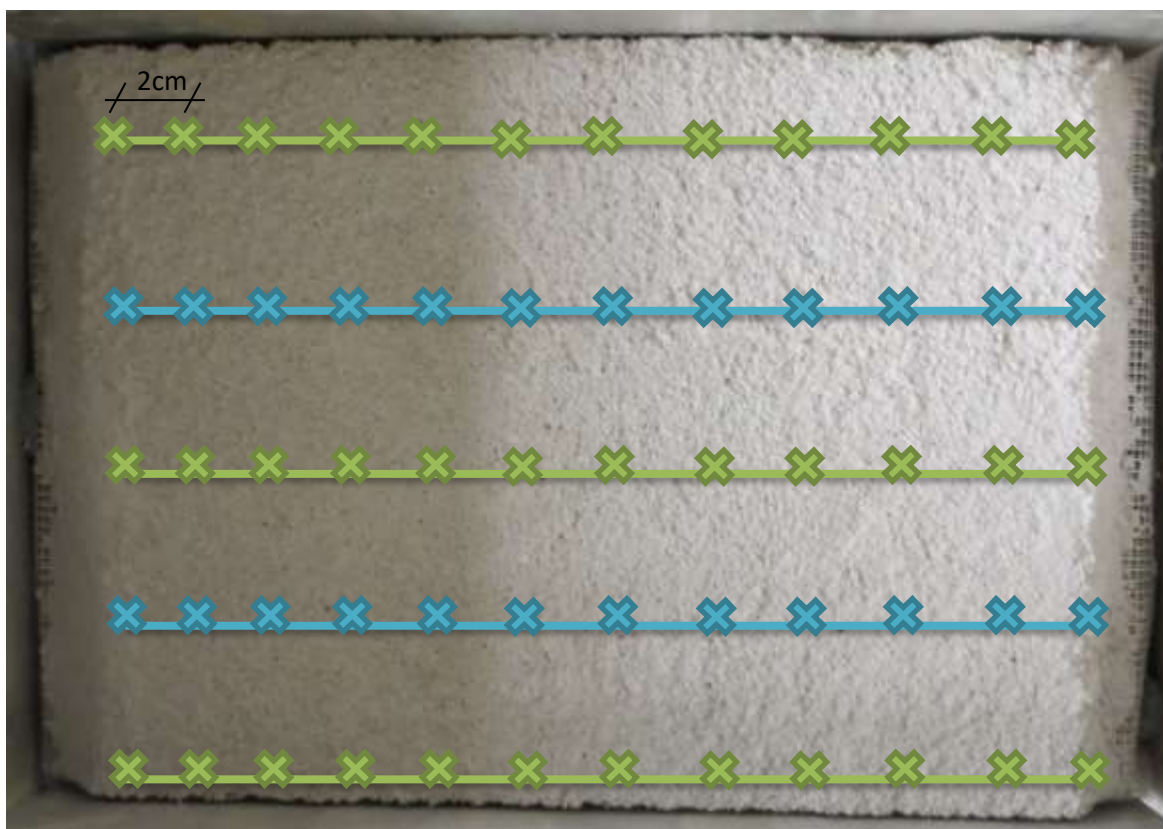
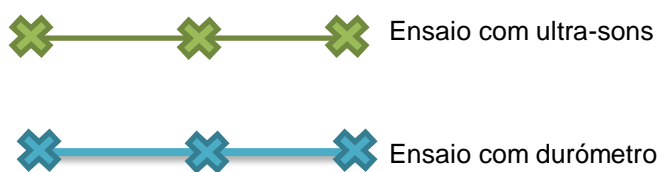


Figura A.IV.1 – Mapa de pontos nos ensaios com ultra-sons e durómetro





## ANEXO V – Cálculos auxiliares e valores individuais dos ensaios realizados

Quadro A.V.1 - Valores individuais do ensaio de espalhamento

Medições	Espalhamento [mm]	Média [mm]
1	152	152.5
	153	
2	150	153.0
	156	
3	153	153.5
	154	

Quadro A.V.2 - Valores individuais da massa volúmica fresca

Medições	Massa <sub>copo</sub> [kg]	Massa <sub>copo+arg</sub> [kg]	V <sub>copo</sub> [m <sup>3</sup> ]	ρ[kg/m <sup>3</sup> ]
1	0.4637	2.3848	0.001	1921.1
2	0.4637	2.3978		1934.1
3	0.4637	2.3799		1916.2

Quadro A.V.3 - Cálculo auxiliar para obter as quantidades de produtos nanoestruturados a adicionar aos 350ml de água de cal

Volume da argamassa sobre o tijolo cerâmico [cm <sup>3</sup> ]	Volume de penetração do tratamento [cm <sup>3</sup> ]	Volume de cal nos 5mm de penetração do tratamento [cm <sup>3</sup> ]
459	229.5	57.375

Quadro A.V.4 - Quantidades de produtos nanoestruturados, em massa, a colocar em 350ml de água de cal

%	Quant colocar em 350ml [ml]	Massa <sub>rec</sub> [g]	Massa <sub>rec+part1</sub> [g]	Massa <sub>rec+part2</sub> [g]	Massa <sub>rec+part3</sub> [g]	Massa <sub>rec+partmédia</sub> [g]	Massa <sub>part</sub> [g]	Vol <sub>rec</sub> [cm <sup>3</sup> ]	Baridade [g/cm <sup>3</sup> ]	Quantidade a colocar em 350mL [g]
0.5OG	0.287	1.851	5.759	6.102	6.082	5.981	4.130	30	0.138	0.0395
0.03OG	0.017									0.0024
5T	2.87	1.851	3.957	3.867	3.815	3.880	2.029	30	0.068	0.1940
1T	0.57									0.0388

Quadro A.V.5 - Datas do início e fim de exposição dos provetes com e sem nós

Dia	Informação
11/nov	Os provetes com nós de RhB e graffiti de cor preta foram colocados em exposição natural
17/nov	Os provetes sem nós foram colocados em exposição natural
28/nov	Os provetes com nós de RhB e graffiti de cor preta foram retirados do exterior e colocados em sala climatizada
15/dez	Os provetes sem nós foram retirados do exterior e colocados em sala climatizada



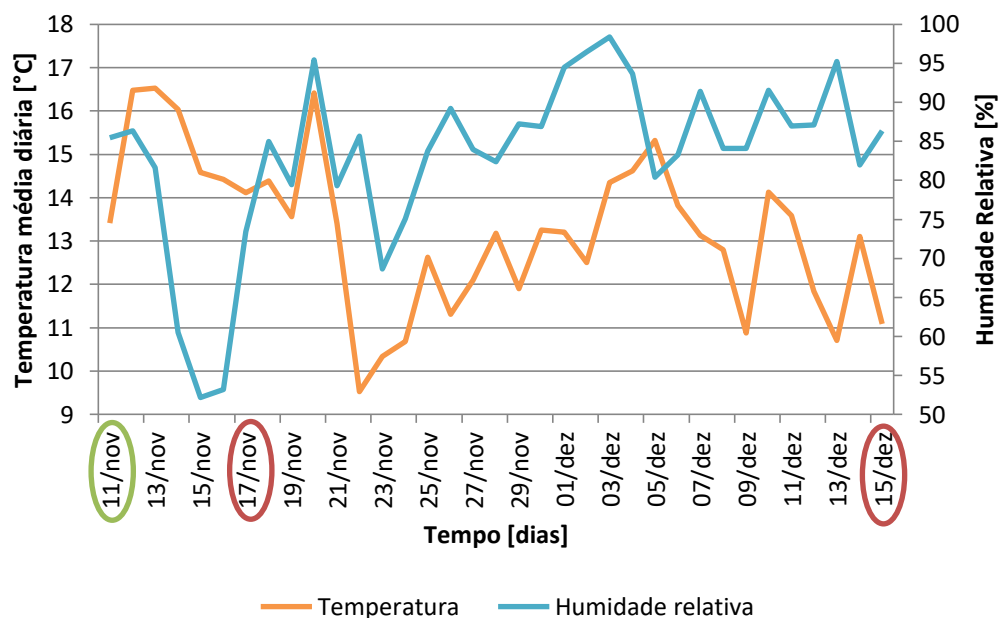


Figura A.V.1 - Temperatura média e Humidade Relativa média ao longo do período em exposição natural dos provetes

Quadro A.V.6 - Dimensões individuais dos provetes sem rede utilizados no ensaio com ultra-sons, durómetro, perda de massa superficial e tubos de Karsten

Tratamento	Provete	Comprimento [mm]	Largura [mm]	Área [mm <sup>2</sup> ]
REF	1	210	190	39900
AC	2	265	200	53000
1T	6	260	190	49400
5T	9	255	193	49215
0.03OG	11	265	196	51940
0.03OG	12	250	187	46750
0.5OG	14	265	190	50350
0.5OG	15	260	195	50700
1T+0.03OG	18	265	197	52205
1T+0.5OG	21	260	195	50700
5T+0.03OG	24	250	187	46750
5T+0.5OG	27	265	190	50350

Quadro A.V.7 - Valores médios e respectivos desvios-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas (provetes 260x190x20mm)

Tratamento	Método Indirecto (velocidade) [m/s]				
	Cima	Meio	Baixo	Média	DP
REF	1043	1106	1104	1085	36
AC	1168	920	975	1021	131
1T	967	999	1131	1032	87
5T	1160	994	1264	1140	136
0.03OG	766	987	1046	979	114
	1000	981	1097		
0.5OG	1082	1150	1116	1110	71
	1064	1024	1226		
1T+0.03OG	948	905	1003	952	49
1T+0.5OG	1160	1279	1183	1207	63
5T+0.03OG	948	901	1003	950	51
5T+0.5OG	1070	1116	1176	1121	53



Quadro A.V.8 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas pelo método directo (provetes 160x40x20mm)

Tratamento	Velocidade de propagação - MD [m/s]						
	1	2	3	4	5	Média	DP
REF	1198.50	1198.50	1202.10	1198.50	1203.01	1200.12	2.24
AC	1204.82	1223.24	1222.31	1222.31	1222.31	1219.00	7.94
1T	1198.50	1200.30	1204.82	1199.40	1203.01	1201.21	2.63
5T	1265.82	1267.83	1267.83	1267.83	1267.83	1267.43	0.90
0.03OG	1292.41	1280.00	1280.00	1291.36	1291.36	1287.03	6.43
0.5OG	1187.82	1187.82	1194.03	1191.36	1179.94	1188.20	5.30
1T+0.03OG	1215.81	1227.94	1203.01	1221.37	1229.82	1219.59	10.80
1T+0.5OG	1202.10	1204.82	1204.82	1203.01	1220.44	1207.04	7.58
5T+0.03OG	1186.94	1198.50	1198.50	1200.30	1210.29	1198.91	8.29
5T+0.5OG	1186.94	1186.94	1193.14	1190.48	1190.48	1189.60	2.65

Quadro A.V.9 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da perda de massa superficial nos provetes (260x190x20mm)

Tratamento	Provete	Designação	Massa <sub>fitas adesiva</sub> [g]	Massa <sub>fitas+partículas</sub> [g]	Massa <sub>partículas</sub> [g]		
					Valores ind.	Média	DP
REF	1	REF	0.3345	0.3484	0.0139	0.0139	-
AC	3	AC	0.3816	0.3892	0.0076	0.0076	-
1T	5	1T	0.3949	0.4028	0.0079	0.0092	0.0018
	6		0.3905	0.4010	0.0105		
5T	8	5T	0.2925	0.3011	0.0086	0.0086	-
0.03OG	11	0.03OG	0.3348	0.3472	0.0124	0.0110	0.0021
	12		0.3430	0.3525	0.0095		
0.5OG	14	0.5OG	0.3394	0.3472	0.0078	0.0088	0.0014
	15		0.3378	0.3476	0.0098		
1T+0.03OG	17	1T+0.03OG	0.4026	0.4120	0.0094	0.0094	-
1T+0.5OG	20	1T+0.5OG	0.3650	0.3903	0.0253	0.0184	0.0098
	21		0.3856	0.3971	0.0115		
5T+0.03OG	23	5T+0.03OG	0.3786	0.3848	0.0062	0.0051	0.0015
	24		0.3356	0.3397	0.0041		
5T+0.5OG	26	5T+0.5OG	0.3644	0.3798	0.0154	0.0154	-

## ANEXOS

Quadro A.V.10 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas pelo método indirecto (provetes 160x40x20mm)

Dist. [mm]	REF			AC			1T			5T			0.03OG		
	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]
10	19.37	1.07	931	20.80	1.11	900	20.07	1.09	921	19.60	1.02	981	21.70	0.92	1086
20	24.90			26.77			28.13			29.07			50.37		
30	38.20			35.97			38.33			34.17			60.13		
40	46.80			43.90			39.90			40.70			62.93		
50	67.53			51.20			68.60			50.73			69.00		
60	74.00			77.33			78.40			88.53			74.37		
70	100.83			109.47			99.07			98.67			98.87		
80	108.70			108.93			107.00			104.30			105.10		
90	116.47			115.50			115.40			110.67			112.27		
100	120.30			124.00			123.67			116.13			122.47		
110	128.23			132.20			133.57			123.53			127.23		
120	136.40			138.33			138.70			131.10			134.67		
130	142.07			145.13			144.50			137.57			140.73		
140	153.50			154.50			151.53			142.17			151.50		

Quadro A.V.10 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão da velocidade de propagação das ondas ultra-sónicas pelo método indirecto (provetes 160x40x20mm)  
(cont.)

Dist. [mm]	0.5OG			1T+0.03OG			1T+0.5OG			5T+0.03OG			5T+0.5OG		
	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]	T <sub>média</sub> [μs]	T <sub>média</sub> /Dist. [μs/mm]	Vel. [m/s]
10	18.53	1.22	822	18.80	1.14	875	21.60	1.12	895	19.10	1.11	904	23.27	1.02	978
20	27.17			24.53			28.97			25.97			31.47		
30	34.83			35.10			38.07			33.57			39.00		
40	43.47			41.03			44.97			42.13			62.37		
50	53.40			50.50			52.47			50.73			70.23		
60	60.00			55.93			60.17			57.97			76.00		
70	87.50			84.20			69.43			63.70			101.17		
80	94.70			90.13			77.83			73.03			107.30		
90	120.07			96.60			86.87			81.50			113.90		
100	133.50			127.67			126.10			122.90			120.70		
110	140.57			133.30			134.10			129.43			131.20		
120	147.23			140.37			141.20			137.47			135.67		
130	154.23			146.30			148.53			145.80			143.57		
140	161.50			153.63			156.90			151.83			153.53		

Quadro A.V.11 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão do ensaio de dureza superficial

Distância [mm]	Durómetro [Shore A]															
	REF				AC				1T				5T			
	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP
20	68	70	66	12	63	64	68	11	80	58	68	8	56	83	64	11
40	54	70			63	88			74	54			46	83		
60	65	74			53	53			55	65			66	73		
80	66	76			76	71			65	65			64	70		
100	84	58			89	76			70	59			53	62		
120	61	69			64	76			78	82			70	63		
140	80	76			72	63			77	60			63	63		
160	69	45			55	88			75	67			49	53		
180	83	49			56	55			73	61			77	65		
200	56	39			73	68			61	63			60	49		
220	-	-			61	71			71	64			75	59		
240	-	-			64	59			81	75			47	77		

Quadro A.V.11 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão do ensaio de dureza superficial (cont.)

Distância [mm]	Durómetro [Shore A]															
	0.03OG				0.5OG				1T+0.03OG				1T+0.5OG			
	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP
20	71	53	63	8	70	80	64	11	84	55	66	11	73	74	75	8
40	74	65			67	52			78	58			72	77		
60	63	56			56	59			76	75			80	71		
80	67	57			69	56			62	64			54	76		
100	61	55			65	53			61	43			75	66		
120	62	61			58	62			74	57			75	79		
140	50	57			77	62			62	62			74	56		
160	57	62			51	49			77	57			73	87		
180	64	50			79	66			67	83			75	80		
200	79	70			52	70			83	67			85	81		
220	74	55			74	74			57	63			87	67		
240	80	65			82	48			57	65			83	81		

Quadro A.V.11 - Valores individuais, média e respectivo desvio-padrão do ensaio de dureza superficial (cont.)

Distância [mm]	Durómetro [Shore A]							
	5T+0.03OG				5T+0.5OG			
	Inferior	Superior	Média	DP	Inferior	Superior	Média	DP
20	70	70	59	12	86	53	71	11
40	64	53			77	83		
60	55	94			64	65		
80	64	67			75	70		
100	57	59			58	64		
120	50	70			84	91		
140	65	60			67	43		
160	49	63			70	68		
180	63	49			74	73		
200	31	63			75	80		
220	52	47			73	81		
240	51	45			67	56		

Quadro A.V.12 - Dimensões dos provetes utilizados no E<sub>d</sub>, Rt e Rc

Tratamento	Amostra	Comprimento [mm]	Largura [mm]	Altura [mm]	Área [mm <sup>2</sup> ]	Volume [mm <sup>3</sup> ]	Massa [g]
REF	1	161.45	45.79	19.86	7393	146807	238.65
	2	161.22	37.69	18.99	6076	115380	184.09
AC	1	159.84	40.72	22.88	6508	148928	226.66
	2	162.46	41.70	23.19	6774	157067	243.13
	3	163.50	50.04	23.93	8182	195797	316.98
1T	1	164.71	52.60	22.12	8664	191625	301.82
	2	162.47	44.89	21.66	7294	157960	243.64
	3	162.79	41.37	21.14	6735	142404	217.32
5T	1	160.84	41.35	19.76	6651	131451	198.78
	2	161.56	38.11	20.52	6157	126322	187.03
	3	159.9	45.91	20.93	7341	153642	238.42
0.03OG	1	157.95	41.78	20.59	6599	135855	248.29
	2	157.07	41.78	21.17	6562	138926	193.77
	3	159.91	38.70	21.11	6189	130640	199.92
0.5OG	1	163.14	46.20	23.16	7536	174540	275.77
	2	157.28	45.13	24.21	7098	171820	272.56
	3	161.15	43.40	24.45	6993	170965	262.60
1T+0.03OG	1	161.8	46.38	22.75	7504	170685	269.68
	2	160.2	41.77	23.00	6691	153893	234.76
	3	161.06	42.44	22.94	6835	156814	236.69
1T+0.5OG	1	160.34	46.47	21.27	7451	158488	247.79
	2	157.45	44.31	19.96	6977	139230	234.76
	3	159.31	43.24	20.16	6889	138896	212.83
5T+0.03OG	1	161.8	37.96	19.65	6142	120679	186.32
	2	161.16	29.66	19.96	4781	95420	145.12
5T+0.5OG	1	160.70	45.50	20.49	7312	149825	230.44
	2	160.97	39.72	19.14	6394	122397	183.51
	3	159.73	40.45	19.57	6461	126433	187.78

Quadro A.V.13 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da MV obtida por geometria e E<sub>d</sub>

Designação	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]			Módulo de Elasticidade [MPa]		
	Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
REF	1626	1610	21	2868	2820	63
	1596			2779		
AC	1522	1560	50	2762	2860	153
	1548			2775		
	1619			3033		
1T	1575	1550	25	2994	2840	138
	1542			2784		
	1526			2734		
5T	1512	1510	36	2865	2870	112
	1481			2754		
	1552			2978		
0.03OG	1598	1550	45	3196	3020	149
	1512			2920		

Quadro A.V.13 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da MV obtida por geometria e E<sub>d</sub> (cont.)

Designação	Massa Volúmica [kg/m <sup>3</sup> ]			Módulo de Elasticidade [MPa]		
	Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
0.03OG	1530	1550	45	2959	3020	149
0.5OG	1580	1570	27	2674	2630	95
	1586			2688		
	1536			2517		
1T+0.03OG	1580	1540	37	2801	2790	21
	1525			2803		
	1509			2766		
1T+0.5OG	1563	1560	24	2860	2740	105
	1580			2686		
	1532			2670		
5T+0.03OG	1546	1530	18	2692	2750	80
	1521			2805		
5T+0.5OG	1538	1510	29	2958	2760	176
	1499			2629		
	1481			2684		

Quadro A.V.14 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de Ft e Rt

Tratamentos	Provetes	Ft [N]			Rt [MPa]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
REF	22S-1	53.40	43.50	14.00	0.44	0.41	0.05
	22S-2	33.60			0.37		
AC	2-1	40.40	46.53	11.23	0.28	0.29	0.02
	2-2	39.70			0.27		
	2-3	59.50			0.31		
1T	4-1	54.90	43.47	9.97	0.32	0.30	0.02
	4-2	38.90			0.28		
	4-3	36.60			0.3		
5T	7-1	45.00	29.50	14.60	0.42	0.26	0.15
	7-2	27.50			0.26		
	7-3	16.00			0.12		
0.03OG	10-1	57.20	51.90	8.58	0.42	0.43	0.07
	10-2	42.00			0.36		
	10-3	56.50			0.49		
0.5OG	13-1	36.60	40.93	6.82	0.22	0.24	0.03
	13-2	48.80			0.28		
	13-3	37.40			0.22		
1T+0.03OG	16-1	45.80	32.03	11.95	0.29	0.21	0.07

Quadro A.V.14 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de Ft e Rt (cont.)

Tratamentos	Provetes	Ft [N]			Rt [MPa]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
1T+0.03OG	16-2	24.40	32.03	11.95	0.17	0.21	0.07
	16-3	25.90			0.17		
1T+0.5OG	19-1	38.10	45.00	14.63	0.27	0.37	0.14
	19-2	35.10			0.31		
	19-3	61.80			0.53		
5T+0.03OG	22C-1	33.60	38.15	6.43	0.34	0.44	0.14
	22C-2	42.70			0.54		
5T+0.5OG	25-1	51.90	39.17	11.06	0.41	0.35	0.05
	25-2	32.00			0.33		
	25-3	33.60			0.33		

Quadro A.V.15 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de Fc e Rc

Designação	Provete	Fc [N]			Rc [MPa]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
REF	22S-1	643	829.75	134.32	0.40	0.52	0.09
		821			0.51		
	22S-2	922			0.58		
		933			0.58		
AC	2-1	805	971.17	225.46	0.50	0.61	0.14
		798			0.50		
	2-2	1238			0.77		
		732			0.46		
	2-3	1028			0.64		
		1226			0.77		
1T	4-1	1259	1355.50	125.40	0.79	0.85	0.08
		1605			1.00		
	4-2	1324			0.83		
		1323			0.83		
	4-3	1334			0.83		
		1288			0.81		
5T	7-1	1480	1332.50	208.54	0.93	0.83	0.13
		1395			0.87		
	7-2	993			0.62		
		1167			0.73		
	7-3	1533			0.96		
		1427			0.89		
0.03OG	10-1	1450	1143.50	243.97	0.91	0.71	0.15
		1453			0.91		
	10-2	1054			0.66		
		1037			0.65		
	10-3	921			0.58		
		946			0.59		
0.5OG	13-1	731	840.50	71.74	0.46	0.53	0.04
		863			0.54		
	13-2	831			0.52		
		813			0.51		
	13-3	854			0.53		
		951			0.59		

Quadro A.V.15 - Valores individuais, médias e desvios-padrão de Fc e Rc (cont.)

Designação	Provete	Fc [N]			Rc [MPa]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
1T+0.03OG	16-1	1003	987.00	111.85	0.63	0.62	0.07
		1116			0.70		
	16-2	777			0.49		
		1000			0.63		
	16-3	1009			0.63		
		1017			0.64		
1T+0.5OG	19-1	1099	1280.67	112.91	0.69	0.80	0.07
		1351			0.84		
	19-2	1437			0.90		
		1250			0.78		
	19-3	1286			0.80		
		1261			0.79		
5T+0.03OG	22C-1	806	603.50	253.32	0.50	0.38	0.16
		823			0.51		
	22C-2	308			0.19		
		477			0.30		
5T+0.5OG	25-1	714	883.67	123.28	0.45	0.55	0.07
		928			0.58		
	25-2	746			0.47		
		996			0.62		
		993			0.62		
	25-3	925			0.58		

Quadro A.V.16 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da MVA e da P<sub>ab</sub>

Designação	Provete	Massa Volúmica Aparente [kg/m <sup>3</sup> ]			Porosidade Aberta [%]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
REF	1a)	1751	1740	15.6	28	28	0.7
	2b)	1729			27		
AC	1a)	1714	1712	5.3	28	28	0
	2b)	1716			28		
	3c)	1706			28		
1T	1a)	1727	1722	7.8	28	27	0.6
	2b)	1713			27		
	3c)	1726			27		
5T	1a)	1735	1738	5.8	27	28	1.2
	2b)	1735			29		
	3c)	1745			27		
0.03OG	1a)	1711	1722	19.9	28	28	0.6
	2b)	1745			28		
	3c)	1710			27		
0.5OG	1a)	1722	1718	7.8	28	28	0.6
	2b)	1723			29		
	3c)	1709			28		
1T+0.03OG	1a)	1699	1701	5.3	28	27	1.0
	2b)	1697			27		
	3c)	1707			26		
1T+0.5OG	1a)	1765	1746	20.0	27	28	0.6
	2b)	1747			28		
	3c)	1725			28		
5T+0.03OG	1a)	1718	1713	7.8	28	27	0.7
	2b)	1707			27		
5T+0.5OG	1a)	1725	1720	6.1	27	28	1.0
	2b)	1713			28		
	3c)	1721			29		

Quadro A.V.17 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do ensaio de absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) e coeficiente de absorção

Tratamento/ Tempo [s <sup>1/2</sup> ]	Quantidade de água absorvida por área [kg/m <sup>2</sup> ]				CA [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]		
	1.75	3.51	5.26	7.02	Valores ind.	Média	DP
REF	4.12	6.24	8.66	10.68	0.79	0.8	-
	3.16	5.00	6.63	8.25	1.04		
AC	1.73	2.45	3.16	4.00	2.33	2.0	0.5
	1.73	2.83	3.87	4.90	1.66		

Quadro A.V.17 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do ensaio de absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) e coeficiente de absorção (cont.)

Tratamento/ Tempo [s <sup>1/2</sup> ]	Quantidade de água absorvida por área [kg/m <sup>2</sup> ]				CA [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]		
	1.75	3.51	5.26	7.02	Valores ind.	Média	DP
1T	2.00	3.00	3.87	4.90	1.83	1.7	0.2
	2.65	3.74	4.90	5.92	1.60		
	2.24	3.32	4.47	5.57	1.57		
5T	2.45	3.61	4.58	5.74	1.61	1.6	0.0
	1.73	3.00	4.00	5.20	1.54		
0.03OG	2.00	3.00	4.24	5.29	1.58	1.6	0.0
	1.73	2.65	3.32	4.12	2.23		
0.5OG	1.73	2.83	3.87	4.90	1.66	1.9	0.4
	1.73	3.00	4.00	5.00	1.62		
1T+0.03OG	2.00	3.46	4.69	6.00	1.32	1.5	0.2
	2.83	4.36	5.74	7.21	1.21		
1T+0.5OG	2.65	4.36	5.83	7.35	1.12	1.2	0.1
	3.74	5.92	7.81	9.75	0.88		
5T+0.03OG	6.40	10.25	13.49	16.67	0.51	0.9	-
	2.24	3.32	4.47	5.66	1.54		
5%TiO <sub>2</sub> +0.5%OG	2.45	3.87	5.29	6.63	1.26	1.4	0.2

Quadro A.V.18 - Dimensões dos provetes utilizados no ensaio de absorção por capilaridade

Tratamento	Amostra	Comprimento [mm]	Largura [mm]	Altura [mm]	Área [mm <sup>2</sup> ]	Volume [mm <sup>3</sup> ]	Massa [g]
REF	1A	56.92	40.14	19.01	2285	43426	72.66
	2A	59.85	36.26	18.33	2170	39779	66.23
	3A	59.52	37.78	18.71	2249	42071	69.41
AC	1A	60.75	40.94	20.98	2487	52181	82.28
	2A	57.38	40.18	22.65	2306	52217	85.15
	3A	60.78	40.20	25.15	2443	61452	103.94
1T	1A	56.44	39.68	20.98	2240	46978	82.05
	2A	59.64	40.43	21.04	2411	50726	89.88
	3A	61.81	41.13	20.38	2542	51815	87.95
5T	1A	59.63	38.75	19.82	2311	45794	78.62
	2A	58.93	39.27	18.65	2314	43159	76.01
	3A	57.65	38.21	18.63	2203	41029	72.65
0.03OG	1A	57.11	41.78	20.26	2386	48349	80.10
	2A	58.93	41.78	20.16	2462	49628	79.67
	3A	57.65	41.78	21.27	2408	51236	85.41
0.5OG	1A	58.75	34.58	23.67	2032	48081	87.06
	2A	59.33	39.09	23.46	2319	54399	92.11
	3A	59.11	39.05	22.69	2309	52389	89.71
1T+0.03OG	1A	60.26	38.84	22.08	2340	51669	83.69
	2A	59.16	40.12	21.99	2373	52185	84.38
	3A	59.37	39.14	22.50	2324	52281	81.59
1T+0.5OG	1A	51.65	42.02	19.21	2170	41695	71.50
	2A	61.26	40.34	19.81	2471	48956	83.46
	3A	64.64	39.14	20.78	2530	52574	89.96
5T+0.03OG	1A	56.92	38.26	18.65	2178	40619	67.63
	2A	57.43	39.56	18.99	2272	43143	68.26
	3A	61.97	37.47	18.10	2322	42042	67.55
5T+0.5OG	1A	61.50	38.46	18.96	2365	44850	72.29
	2A	63.42	37.81	18.58	2398	44557	71.86
	3A	60.85	39.35	18.12	2395	43381	67.92



Quadro A.V.19 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água absorvida no ensaio de absorção por capilaridade

Tempo de Imersão [min]	REF					AC					1T				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5	2.62	2.94	2.46	2.67	0.24	-	-	-	-	-	3.60	3.75	3.69	3.68	0.07
1	3.22	3.45	3.04	3.23	0.21	3.03	3.60	3.78	3.47	0.39	4.19	4.27	4.12	4.19	0.08
2	3.44	3.55	3.33	3.44	0.11	3.74	4.21	4.47	a	0.37	4.35	4.42	4.28	4.35	0.07
3	3.56	3.58	3.46	3.53	0.06	3.89	4.34	4.75	4.33	0.43	4.38	4.43	4.30	4.37	0.07
4	3.59	3.58	3.49	3.55	0.05	3.92	4.36	4.87	4.38	0.47	4.38	4.44	4.30	4.37	0.07
5	3.58	3.58	3.51	3.55	0.04	3.91	4.37	4.92	4.40	0.50	4.38	4.43	4.30	4.37	0.06
6	3.58	3.59	3.52	3.56	0.04	3.90	4.35	4.91	4.39	0.51	4.35	4.42	4.30	4.36	0.06
7	3.58	3.58	3.52	3.56	0.04	3.89	4.38	4.92	4.40	0.52	4.38	4.43	4.30	4.37	0.06
8	3.59	3.59	3.52	3.57	0.04	3.87	4.38	4.92	4.39	0.52	4.38	4.43	4.30	4.37	0.06
9	3.58	3.59	3.52	3.56	0.04	3.90	4.38	4.93	4.41	0.51	4.38	4.43	4.31	4.37	0.06
10	3.60	3.60	3.53	3.58	0.04	3.92	4.38	4.93	4.41	0.51	4.37	4.43	4.31	4.37	0.06

Quadro A.V.19 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água absorvida no ensaio de absorção por capilaridade (cont.)

Tempo de Imersão [min]	5T					0.03OG					0.50G				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	3.33	3.61	3.50	3.48	0.14	-	-	-	-	-
1	3.66	3.75	3.86	3.76	0.10	3.74	3.88	3.84	3.82	0.07	4.17	3.63	3.65	3.82	0.31
2	4.04	3.95	3.99	3.99	0.04	3.93	3.98	3.92	3.94	0.03	4.89	4.25	4.21	4.45	0.38
3	3.99	3.95	4.00	3.98	0.03	3.94	3.97	3.94	3.95	0.02	5.22	4.63	4.51	4.79	0.38
4	4.08	3.99	4.03	4.03	0.05	3.98	3.98	3.93	3.96	0.02	5.34	4.76	4.62	4.91	0.38
5	4.07	3.97	4.03	4.02	0.05	3.97	3.98	3.92	3.96	0.03	5.36	4.83	4.67	4.95	0.36
6	4.08	3.99	4.01	4.03	0.05	3.96	3.98	3.93	3.96	0.03	5.38	4.84	4.68	4.97	0.37
7	4.09	3.98	4.02	4.03	0.05	3.96	3.97	3.92	3.95	0.03	5.40	4.86	4.70	4.99	0.37
8	4.08	3.98	4.01	4.02	0.05	3.97	3.98	3.92	3.96	0.03	5.39	4.85	4.70	4.98	0.36
9	4.09	3.99	4.02	4.03	0.05	3.98	3.99	3.93	3.97	0.03	5.40	4.85	4.68	4.98	0.38
10	4.09	3.98	4.03	4.03	0.06	3.99	4.00	3.92	3.97	0.04	5.38	4.86	4.69	4.97	0.36

Quadro A.V.19 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água absorvida no ensaio de absorção por capilaridade (cont.)

Tempo de Imersão [min]	1T+0.03OG					1T+0.50G					5T+0.03OG				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5	-	-	-	-	-	2.24	2.97	2.46	2.56	0.38	3.11	3.37	2.85	3.11	0.26
1	3.37	3.64	3.64	3.55	0.16	2.87	3.55	2.99	3.13	0.36	3.46	3.52	3.13	3.37	0.21
2	3.87	4.09	4.05	4.00	0.12	3.19	3.81	3.35	3.45	0.32	3.53	3.54	3.20	3.42	0.20
3	4.06	4.20	4.17	4.14	0.07	3.40	3.91	3.57	3.63	0.26	3.54	3.54	3.23	3.44	0.18
4	4.06	4.19	4.20	4.15	0.08	3.49	3.94	3.72	3.72	0.22	3.54	3.55	3.23	3.44	0.18
5	4.08	4.19	4.19	4.15	0.07	3.53	3.96	3.77	3.75	0.21	3.54	3.56	3.23	3.44	0.19
6	4.09	4.21	4.19	4.17	0.06	3.55	3.95	3.79	3.76	0.20	3.55	3.55	3.22	3.44	0.19
7	4.09	4.21	4.20	4.17	0.07	3.56	3.95	3.80	3.77	0.20	3.56	3.56	3.23	3.45	0.19
8	4.10	4.20	4.19	4.16	0.06	3.56	3.95	3.81	3.77	0.20	3.55	3.55	3.23	3.44	0.19
9	4.10	4.21	4.20	4.17	0.06	3.57	3.96	3.81	3.78	0.20	3.57	3.57	3.23	3.46	0.20
10	4.10	4.20	4.20	4.17	0.06	3.58	3.97	3.83	3.79	0.20	3.57	3.58	3.25	3.47	0.19

Quadro A.V.19 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água absorvida no ensaio de absorção por capilaridade (cont.)

Tempo de Imersão [min]	5T+0.50G				
	1A	2A	3A	Média	DP
	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Abs. Cap. $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.25	2.77	3.37	3.32	3.15	0.34
0.5	3.26	3.69	3.51	3.49	0.22
1	3.53	3.75	3.53	3.61	0.13
2	3.65	3.76	3.54	3.65	0.11
3	3.69	3.76	3.54	3.66	0.11
4	3.68	3.77	3.53	3.66	0.12
5	3.69	3.75	3.53	3.66	0.11
6	3.69	3.78	3.53	3.67	0.12
7	3.69	3.76	3.53	3.66	0.12
8	3.69	3.76	3.54	3.66	0.11
9	3.71	3.77	3.54	3.67	0.12
10	3.70	3.77	3.55	3.67	0.11

Quadro A.V.20 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do coeficiente de capilaridade e valor assintótico

Tratamento	CC [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]					VA [kg/m <sup>2</sup> ]				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
REF	0.48	0.54	0.45	0.49	0.04	3.60	3.60	3.53	3.58	0.04
AC	0.39	0.46	0.49	0.45	0.05	3.92	4.38	4.93	4.41	0.51
1T	0.66	0.68	0.67	0.67	0.01	4.38	4.44	4.30	4.37	0.07
5T	0.47	0.48	0.50	0.48	0.01	4.09	3.99	4.02	4.03	0.05
0.03OG	0.61	0.66	0.64	0.64	0.03	3.99	4.00	3.92	3.97	0.04
0.5OG	0.54	0.47	0.47	0.49	0.04	5.40	4.86	4.70	4.99	0.37
1T+0.03OG	0.43	0.47	0.47	0.46	0.02	4.10	4.21	4.20	4.17	0.06
1T+0.5OG	0.41	0.54	0.45	0.47	0.07	3.58	3.97	3.83	3.79	0.20
5T+0.03OG	0.57	0.61	0.52	0.57	0.05	3.57	3.58	3.25	3.47	0.19
5T+0.5OG	0.71	0.87	0.86	0.81	0.09	3.70	3.77	3.55	3.67	0.11

Quadro A.V.21 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água retida no ensaio de secagem

Tempo de Secagem [min]	REF					AC					1T				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	3.59	3.59	3.53	3.57	0.04	3.90	4.38	4.91	4.40	0.50	4.39	4.45	4.31	4.39	0.07
30	3.56	3.56	3.49	3.54	0.04	3.88	4.34	4.86	4.36	0.49	4.34	4.42	4.27	4.34	0.07
60	3.53	3.53	3.47	3.51	0.03	3.83	4.29	4.83	4.32	0.50	4.30	4.36	4.23	4.30	0.07
90	3.48	3.49	3.42	3.46	0.03	3.80	4.25	4.78	4.28	0.49	4.26	4.32	4.19	4.26	0.07
120	3.46	3.47	3.40	3.44	0.03	3.77	4.21	4.74	4.24	0.48	4.23	4.28	4.15	4.22	0.07
180	3.37	3.41	3.34	3.37	0.03	3.72	4.14	4.66	4.18	0.47	4.17	4.22	4.09	4.16	0.07
240	3.32	3.33	3.27	3.31	0.03	3.63	4.06	4.58	4.09	0.47	4.09	4.14	4.00	4.08	0.07
300	3.25	3.28	3.21	3.24	0.03	3.57	3.98	4.50	4.02	0.46	4.02	4.07	3.93	4.01	0.07
360	3.12	3.15	3.08	3.12	0.04	3.51	3.92	4.42	3.95	0.46	3.97	3.99	3.85	3.94	0.07
1440	2.40	2.37	2.31	2.36	0.05	2.48	2.81	3.39	2.89	0.46	2.87	3.02	2.97	2.95	0.08
2880	0.91	0.91	0.89	0.91	0.01	1.05	1.21	1.96	1.40	0.49	1.36	1.51	1.77	1.55	0.21
4320	0.21	0.17	0.18	0.19	0.02	0.27	0.34	0.60	0.40	0.18	0.38	0.39	0.46	0.41	0.04
8640	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.07	0.21	0.11	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.01
10080	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Quadro A.V.21 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água retida no ensaio de secagem (cont.)

Tempo de Secagem [min]	5T					0.03OG					0.5OG				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	4.12	3.97	4.03	4.04	0.07	3.99	3.99	3.93	3.97	0.03	5.43	4.88	4.69	5.00	0.39
30	4.07	3.92	3.98	3.99	0.07	3.94	3.94	3.90	3.92	0.02	5.38	4.84	4.65	4.96	0.37
60	4.01	3.88	3.94	3.95	0.06	3.87	3.90	3.84	3.87	0.03	5.35	4.81	4.62	4.93	0.38
90	3.96	3.83	3.90	3.90	0.07	3.83	3.85	3.81	3.83	0.02	5.29	4.77	4.57	4.88	0.37
120	3.92	3.79	3.86	3.86	0.07	3.78	3.81	3.76	3.78	0.03	5.25	4.74	4.55	4.85	0.36
180	3.86	3.71	3.78	3.78	0.07	3.68	3.73	3.67	3.69	0.03	5.15	4.67	4.48	4.77	0.34
240	3.77	3.63	3.71	3.70	0.07	3.58	3.64	3.59	3.61	0.03	5.07	4.60	4.41	4.69	0.34
300	3.70	3.54	3.64	3.63	0.08	3.50	3.56	3.51	3.52	0.03	4.99	4.54	4.34	4.63	0.33
360	3.64	3.47	3.56	3.56	0.08	3.41	3.49	3.43	3.44	0.04	4.83	4.41	4.20	4.48	0.32
1440	2.61	2.48	2.72	2.60	0.12	2.34	2.52	2.50	2.45	0.10	3.96	3.66	3.42	3.68	0.27
2880	1.13	0.91	1.50	1.18	0.30	0.70	1.06	1.19	0.98	0.26	2.04	2.16	1.89	2.03	0.13
4320	0.25	0.18	0.34	0.25	0.08	0.18	0.23	0.28	0.23	0.05	0.57	0.75	0.58	0.63	0.10
8640	0.03	0.01	0.04	0.03	0.02	0.00	0.02	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
10080	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Quadro A.V.21 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água retida no ensaio de secagem (cont.)

Tempo de Secagem [min]	1T+0.03OG					1T+0.50G					5T+0.03OG				
	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP	1A	2A	3A	Média	DP
	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	4.11	4.20	4.20	4.17	0.06	3.61	3.96	3.83	3.80	0.18	3.58	3.58	3.29	3.48	0.17
30	4.07	4.17	4.16	4.13	0.06	3.58	3.92	3.81	3.77	0.17	3.54	3.53	3.23	3.44	0.18
60	4.03	4.13	4.12	4.10	0.06	3.55	3.88	3.77	3.73	0.17	3.51	3.50	3.20	3.41	0.18
90	3.97	4.10	4.08	4.05	0.07	3.49	3.84	3.73	3.69	0.18	3.48	3.47	3.17	3.37	0.17
120	3.94	4.07	4.05	4.02	0.07	3.46	3.81	3.71	3.66	0.18	3.44	3.43	3.13	3.34	0.17
180	3.88	4.00	3.98	3.95	0.06	3.38	3.75	3.64	3.59	0.19	3.36	3.35	3.05	3.25	0.18
240	3.79	3.93	3.90	3.87	0.07	3.30	3.68	3.58	3.52	0.20	3.29	3.29	2.97	3.18	0.19
300	3.73	3.86	3.83	3.80	0.07	3.23	3.63	3.52	3.46	0.20	3.23	3.23	2.90	3.12	0.19
360	3.58	3.72	3.68	3.66	0.07	3.08	3.49	3.39	3.32	0.22	3.11	3.09	2.74	2.98	0.21
1440	2.81	2.99	2.89	2.90	0.09	2.30	2.84	2.72	2.62	0.28	2.25	2.22	1.81	2.09	0.24
2880	1.23	1.54	1.32	1.36	0.16	0.82	1.49	1.40	1.24	0.36	0.67	0.63	0.38	0.56	0.16
4320	0.34	0.42	0.34	0.37	0.05	0.19	0.43	0.41	0.34	0.13	0.15	0.13	0.06	0.11	0.05
8640	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
10080	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Quadro A.V.21 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da quantidade de água retida no ensaio de secagem (cont.)

Tempo de Secagem [min]	5T+0.5OG				
	1A	2A	3A	Média	DP
	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]	Água ret./A $\Delta M/S$ [kg/m <sup>2</sup> ]
0	3.70	3.77	3.55	3.67	0.11
30	3.67	3.73	3.50	3.64	0.12
60	3.62	3.69	3.47	3.59	0.11
90	3.59	3.64	3.42	3.55	0.11
120	3.55	3.61	3.39	3.52	0.11
180	3.48	3.52	3.30	3.43	0.12
240	3.40	3.44	3.21	3.35	0.12
300	3.32	3.36	3.14	3.27	0.12
360	3.20	3.22	2.98	3.13	0.13
1440	2.40	2.34	2.05	2.26	0.19
2880	0.82	0.62	0.38	0.60	0.22
4320	0.14	0.10	0.04	0.09	0.05
8640	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10080	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Quadro A.V.22 - Valores individuais, médias e desvios-padrão da taxa de secagem da primeira e segunda fase

Tratamento	Provete	TS1 [kg/(m <sup>2</sup> .min)]			TS2 [kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>1/2</sup> )]		
		Valores ind.	Média	DP	Valores ind.	Média	DP
REF	1A	0.0013	0.0012	0.0001	0.0797	0.079	0.0015
	2A	0.0011			0.08		
	3A	0.0012			0.0773		
AC	1A	0.0011	0.0012	0.0001	0.08	0.0898	0.0100
	2A	0.0013			0.0895		
	3A	0.0013			0.1		
1T	1A	0.0012	0.0012	0.0001	0.0899	0.0915	0.0029
	2A	0.0013			0.0949		
	3A	0.0013			0.0899		
5T	1A	0.0013	0.0013	0.0001	0.0947	0.0907	0.0026
	2A	0.0014			0.0998		
	3A	0.0013			0.0964		
0.03OG	1A	0.0016	0.0015	0.0001	0.1045	0.0934	0.0107
	2A	0.0014			0.0926		
	3A	0.0014			0.0832		
0.5OG	1A	0.0015	0.0012	0.0002	0.1221	0.1094	0.0111
	2A	0.0011			0.1043		
	3A	0.0011			0.1017		
1T+0.03OG	1A	0.0013	0.0012	0.0001	0.0893	0.0913	0.0017
	2A	0.0011			0.0925		
	3A	0.0012			0.092		
1T+0.5OG	1A	0.0013	0.0011	0.0001	0.0941	0.0823	0.0055
	2A	0.0011			0.0866		
	3A	0.0011			0.0833		
5T+0.03OG	1A	0.0012	0.0012	0.0001	0.1005	0.0975	0.0055
	2A	0.0012			0.1008		
	3A	0.0013			0.0912		
5T+0.5OG	1A	0.0013	0.0013	0.0001	0.1006	0.1057	0.0047
	2A	0.0015			0.1098		
	3A	0.0015			0.1065		

Quadro A.V.23 - Valores individuais, médias e desvios-padrão do índice de secagem

Tratamento	Provetes	Índice de secagem [-]		
		Valores ind.	Média	DP
REF	1A	0.36	0.36	0.0027
	2A	0.36		
	3A	0.36		
AC	1A	0.30	0.31	0.0295
	2A	0.30		
	3A	0.35		
1T	1A	0.37	0.39	0.0193
	2A	0.39		
	3A	0.41		
5T	1A	0.29	0.30	0.0239
	2A	0.28		
	3A	0.32		
0.03OG	1A	0.26	0.28	0.0220
	2A	0.29		
	3A	0.30		
0.5OG	1A	0.42	0.44	0.0175
	2A	0.46		
	3A	0.44		
1T+0.03OG	1A	0.39	0.40	0.0154
	2A	0.41		
	3A	0.39		
1T+0.5OG	1A	0.35	0.39	0.0407
	2A	0.42		
	3A	0.42		
5T+0.03OG	1A	0.33	0.32	0.0243
	2A	0.33		
	3A	0.29		
5T+0.5G	1A	0.35	0.32	0.0270
	2A	0.32		
	3A	0.29		



## ANEXO VI – Registo visual dos provetes durante exposição natural e sob luz UV


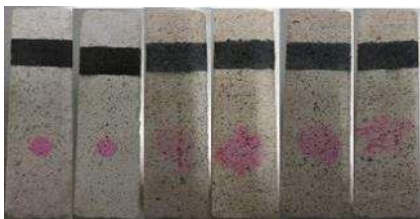
Quadro A.VI.1 - Registo visual dos provetes em exposição natural ao longo do tempo

Tempo de exposição	Tratamentos						
	REF	1T	5T	1T+0.03OG	1T+0.5OG	5T+0.03OG	5T+0.5OG
0h (11/11/2016)							
72h (14/11/2016)							
96h (15/11/2016)							
120h (16/11/2016)							
144h (17/11/2016)							
240h (21/11/2016)							







Quadro A.VI.1 - Registo visual dos provetes em exposição natural ao longo do tempo (cont.)

Tempo de exposição	Tratamentos						
	REF	1T	5T	1T+0.03OG	1T+0.5OG	5T+0.03OG	5T+0.5OG
288h (23/11/2016)							
336h (25/11/2016)							
408h (28/11/2016)							





Quadro A.VI.2 - Registo visual dos provetes sob luz UV ao longo do tempo

Tempo de exposição	Tratamentos					
	REF	REF	1T	1T	1T+0.5OG	1T+0.5OG
0h						
0.5h						

Quadro A.VI.2 - Registo visual dos provetes sob luz UV ao longo do tempo (cont.)

Tempo de exposição	Tratamentos					
	REF	REF	1T	1T	1T+0.5OG	1T+0.5OG
1h						
4h						
26h						
48h						
72h						
96h						

Quadro A.VI.2 - Registo visual dos provetes sob luz UV ao longo do tempo (cont.)

Tempo de exposição	Tratamentos					
	REF	REF	1T	1T	1T+0.5OG	1T+0.5OG
120h						
168h						
360h						
744h						

## ANEXO VII – Resultados individuais do ensaio de autolimpeza

Quadro A.VII.1 - Resultados da leitura da tonalidade da cor dos provetes após 24h da aplicação do tratamento através do atlas NCS

Tratamento	Provetes	atlas NCS (após 24h da aplicação dos tratamentos sobre a argamassa)
REF	1	S 1000-N
AC	2	S 1502-Y
	3	S 1502-Y
1T	4	S 1002-Y
	5	S 1002-Y
	6	S 1002-Y
5T	7	S 1002-Y
	8	S 1002-Y
	9	S 1002-Y
0.03OG	10	S 1502-Y
	11	S 1502-Y
	12	S 1502-Y
0.5OG	13	S 1502-Y
	14	S 1502-Y
	15	S 1502-Y
1T+0.03OG	16	S 1502-Y50R
	17	S 1502-Y50R
	18	S 1502-Y50R
1T+0.5OG	19	S 1502-Y50R
	20	S 1502-Y50R
	21	S 1502-Y50R
5T+0.03OG	22	S 1502-R
	23	S 1502-R
	24	S 1502-R
5T+0.5OG	25	S 1502-Y
	26	S 1502-Y
	27	S 1502-Y

Quadro A.VII.2 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de *graffiti* de cor preta através do atlas NCS

Tratamento	Provetes	atlas NCS 11/11/2016	atlas NCS 15/11/2016	atlas NCS 17/11/2016	atlas NCS 21/11/2016	atlas NCS 23/11/2016	atlas NCS 25/11/2016	atlas NCS 28/11/2016
		<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta	<i>Graffiti</i> de cor preta
REF	1	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y
1T	6	S 7502-Y	S 7502-Y	S 7502-Y	S 7502-Y	S 7502-Y	S 7502-Y	S 7502-Y
5T	9	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y	Intermédio entre S8502-Y e S7502-Y. Maior descoloração e sem brilho	Intermédio entre S8502-Y e S7502-Y. Maior descoloração e sem brilho	Intermédio entre S8502-Y e S7502-Y. Maior descoloração e sem brilho	Intermédio entre S8502-Y e S7502-Y. Maior descoloração e sem brilho
1T+0.03OG	18	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y				
1T+0.5OG	21	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y				
5T+0.03OG	24	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y				
5T+0.5OG	27	S 8502-Y	S 8502-Y	S 8502-Y				

Quadro A.VII.3 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de RhB+ através do atlas NCS

Tratamento	Provetes	atlas NCS 11/11/2016	atlas NCS 15/11/2016	atlas NCS 17/11/2016	atlas NCS 21/11/2016	atlas NCS 23/11/2016	atlas NCS 25/11/2016	atlas NCS 28/11/2016
		RhB+	RhB+	RhB+	RhB+	RhB+	RhB+	RhB+
REF	1	S 1050-R30B	S 1030-R30B	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB
1T	6	S 1020-R10B	S 1020-R10B					
5T	9	S 1010-R30B	S 1010-R10B					
1T+0.03OG	18	S 1020-R30B	S 1005-R30B					
1T+0.5OG	21	S 0520-R30B	S 1005-R30B					
5T+0.03OG	24	S 0510-R40B	S 1020-R10B					
5T+0.5OG	27	S 0520-R30B	S 1010-R20B					

Quadro A.VII.4 - Resultados da leitura da tonalidade da cor da mancha de RhB- através do atlas NCS

Tratamento	Provetes	atlas NCS - 11/11/2016	atlas NCS - 15/11/2016	atlas NCS - 17/11/2016	atlas NCS - 21/11/2016	atlas NCS - 23/11/2016	atlas NCS - 25/11/2016	atlas NCS - 28/11/2016
		RhB-	RhB-	RhB-	RhB-	RhB-	RhB-	RhB-
REF	1	S 0540-R30B	S 1010-R20B	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB	Desapareceram as manchas de RhB
1T	6	S 0505-R10B	S 1010-R30B					
5T	9	S 1010-R	S 1005-R30B					
1T+0.03OG	18	S 1020-R20B	S 1005-R40B					
1T+0.5OG	21	S 0510-R30B	S 1005-R40B					
5T+0.03OG	24	S 0505-R10B	S 1010-R30B					
5T+0.5OG	27	S 1020-R20B	S 1010-R30B					

Quadro A.VII.5 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada  $a^*$  da nódoa RhB+ após 4h de ensaio

Coordenada $a^*$ RhB+						
Tratamento	Provete	$a^*(0)$	$a^*(4)$	$R_4$ [%]	$R_4$ , média [%]	DP
REF	1	26.57	26.26	1.17	2.56	1.33
		26.58	25.86	2.71		
		26.79	25.77	3.81		
	2	24.61	25.06	-1.83	-1.16	0.82
		24.65	25.00	-1.42		
		24.97	25.03	-0.24		
1T	3	9.98	9.46	5.21	6.88	1.53
		10.10	9.37	7.23		
		10.24	9.40	8.20		
	4	14.28	14.38	-0.70	-0.82	0.20
		14.29	14.39	-0.70		
		14.30	14.45	-1.05		
1T+0.5OG	5	13.73	10.46	23.82	23.97	0.14
		13.75	10.45	24.00		
		13.78	10.46	24.09		
	6	12.40	10.77	13.15	13.18	0.04
		12.40	10.76	13.23		
		12.39	10.76	13.16		

Quadro A.VII.6 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada  $a^*$  da nódoa RhB+ após 26h de ensaio

Coordenada $a^*$ RhB+						
Tratamento	Provete	$a^*(0)$	$a^*(26)$	$R_{26}$ [%]	$R_{26}$ , média [%]	DP
REF	1	26.57	26.68	-0.41	-0.43	0.21
		26.58	26.75	-0.64		
		26.79	26.85	-0.22		
	2	24.61	24.38	0.93	1.58	0.89
		24.65	24.35	1.22		
		24.97	24.32	2.60		
1T	3	9.98	6.15	38.38	37.90	0.60
		10.1	6.34	37.23		
		10.24	6.34	38.09		
	4	14.28	14.84	-3.92	-3.87	0.08
		14.29	14.85	-3.92		
		14.3	14.84	-3.78		
1T+0.5OG	5	13.73	11.66	15.08	15.17	0.18
		13.75	11.68	15.05		
		13.78	11.66	15.38		
	6	12.4	4.99	59.76	59.75	0.02
		12.4	4.99	59.76		
		12.39	4.99	59.73		

Quadro A.VII.7 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada  $L^*$  da nódoa de *graffiti* preto ao longo do tempo

Coordenada $L^*$												
Tempo [h]	Tratamentos											
	REF				1T				1T+0.5OG			
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
0	24.25	24.01	24.18	0.13	25.02	24.55	24.74	0.25	23.72	20.91	22.23	1.51
	24.26	24.09			24.76	24.49			23.55	20.75		
	24.34	24.1			25.06	24.53			23.53	20.89		
0.5	21.41	24.34	22.88	1.59	21.82	21.82	21.85	0.04	22.41	20.72	21.62	0.90
	21.43	24.33			21.84	21.84			22.48	20.81		
	21.44	24.33			21.9	21.9			22.44	20.88		
1	24.26	24.21	24.30	0.09	22.2	24.46	23.31	1.26	21.39	20.47	20.85	0.45
	24.21	24.42			22.2	24.47			21.3	20.45		
	24.37	24.34			22.07	24.44			21.05	20.44		
2	24.51	24.24	24.37	0.18	23.97	24.73	24.47	0.54	23.98	21.54	22.75	1.35
	24.54	24.18			24.11	25.26			24.1	21.5		
	24.53	24.19			23.96	24.81			23.86	21.51		

Quadro A.VII.7 - Valores individuais, média e desvios-padrão da coordenada L\* da nódoa de *graffiti* preto ao longo do tempo (cont.)

Tempo [h]	Coordenada L*											
	REF				Tratamentos							
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
4	23.63	25.19	24.36	0.76	23.34	24.6	23.82	0.87	23.1	21.16	22.13	1.05
	23.65	25.07			22.88	24.6			23.07	21.17		
	23.76	24.88			22.89	24.59			23.1	21.18		
26	22.73	23.2	22.91	0.26	27.94	25.22	26.56	1.48	23.59	22.75	23.32	0.36
	22.7	23.11			27.88	25.22			23.63	23.18		
	22.59	23.11			27.91	25.21			23.63	23.12		
48	23.41	24.58	23.97	0.61	27.39	26.14	26.78	0.72	24.07	23.72	23.87	0.19
	23.4	24.53			27.47	26.14			24.02	23.71		
	23.41	24.46			27.45	26.1			24.02	23.66		
72	24.19	24.48	24.38	0.15	28.34	28.37	28.37	0.06	24.92	27.49	26.10	1.42
	24.27	24.52			28.39	28.32			24.74	27.43		
	24.28	24.53			28.48	28.32			24.76	27.24		
96	23.09	23.35	23.26	0.21	29.21	26.43	27.92	1.37	25.04	23.44	24.24	0.87
	23.07	23.56			29.07	26.88			24.99	23.43		
	23.08	23.41			29.23	26.72			25.06	23.45		
120	24.52	23.27	23.89	0.69	25.37	27.89	26.63	1.38	25.15	24.88	25.10	0.13
	24.52	23.21			25.38	27.9			25.16	25.24		
	24.51	23.32			25.36	27.9			25.17	24.99		
168	24.25	24.66	24.45	0.23	27.57	28.29	27.91	0.40	25.9	28.49	27.18	1.40
	24.23	24.66			27.53	28.36			25.9	28.43		
	24.22	24.66			27.55	28.13			25.89	28.46		
360	23.98	24.88	24.42	0.50	28.38	26.29	27.33	1.15	27.23	24.04	25.65	1.77
	23.94	24.87			28.37	26.27			27.34	24.05		
	23.96	24.87			28.38	26.28			27.23	24.02		
744	24.37	24.89	24.54	0.27	28.91	26.35	27.64	1.40	26.04	26.92	26.51	0.45
	24.37	24.37			28.92	26.34			26.1	26.93		
	24.89	24.35			28.92	26.37			26.15	26.91		

Quadro A.VII.8 - Valores individuais, média e desvios-padrão da percentagem de alteração de cor da nódoa de RhB+ ao longo do tempo

Tempo [h]	Alteração da cor de RhB+ [%]											
	REF				Tratamentos							
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0
	0	0			0	0			0	0		
	0	0			0	0			0	0		
0.5	2.4	2.1	2.4	0.5	-3.3	-9.2	-5.5	4.5	17.8	1.8	9.8	8.7
	2.1	2.2			-1.4	-9.7			17.6	1.8		
	2.5	3.4			0.3	-9.5			17.8	1.9		
1	2.5	-1.9	0.7	2.3	-4.1	-9.9	-6.3	4.2	22.3	1.0	11.5	11.7
	2.6	-1.7			-2.6	-9.9			22.0	0.8		
	3.3	-0.4			-1.1	-10.4			22.1	0.7		
2	2.3	2.1	2.8	0.7	-3.7	-13.2	-7.7	5.8	20.1	8.1	14.1	6.6
	2.6	2.4			-2.8	-12.9			19.9	8.1		
	3.4	3.8			-0.8	-12.6			20.3	8.1		
4	1.2	-1.8	0.7	2.3	5.2	-0.7	3.0	4.3	23.8	13.1	18.6	5.9
	2.7	-1.4			7.2	-0.7			24.0	13.2		
	3.8	-0.2			8.2	-1.0			24.1	13.2		
26	-0.4	0.9	0.6	1.2	38.4	-3.9	17.0	22.9	15.1	59.8	37.5	24.4
	-0.6	1.2			37.2	-3.9			15.1	59.8		
	-0.2	2.6			38.1	-3.8			15.4	59.7		
48	3.5	1.3	2.7	1.1	31.3	33.4	32.9	0.9	27.1	56.4	41.8	16.0
	3.3	1.5			32.5	33.6			27.2	56.4		
	4.0	2.8			33.3	33.1			27.3	56.5		
72	2.4	7.4	5.3	2.9	36.3	39.2	38.1	1.3	24.0	62.1	42.7	21.6
	2.4	7.6			37.0	39.2			22.5	62.5		
	3.2	8.9			37.8	39.2			22.4	62.7		
96	4.1	7.4	6.2	2.0	58.0	53.8	56.3	2.6	56.8	63.4	60.2	3.6
	4.1	7.6			58.7	54.0			57.0	63.5		



Quadro A.VII.8 - Valores individuais, média e desvios-padrão da percentagem de alteração de cor da nódoa de RhB+ ao longo do tempo (cont.)

Alteração da cor de RhB+ [%]												
Tempo [h]	Tratamentos											
	REF				1T				1T+0.5OG			
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
96	5.0	8.9	6.2	2.0	59.4	54.1	56.3	2.6	57.0	63.6	60.2	3.6
120	2.1	0.6	1.8	0.9	41.9	62.3	52.5	10.8	61.8	68.2	65.2	3.6
	2.1	0.7			42.7	62.4			61.9	68.5		
	2.9	2.0			43.4	62.4			61.9	68.5		
168	4.9	4.6	5.1	0.5	62.6	62.5	62.8	0.4	71.8	75.5	73.8	2.0
	4.7	4.7			63.0	62.5			71.9	75.7		
	5.6	5.8			63.5	62.7			72.0	75.7		
360	3.4	8.9	6.5	3.2	64.5	64.6	64.8	0.4	76.5	77.2	76.9	0.4
	3.4	9.0			65.0	64.5			76.5	77.3		
	4.2	10.2			65.5	64.5			76.7	77.2		
744	10.0	3.0	6.9	3.8	66.4	72.8	69.8	3.3	74.8	78.5	76.6	1.9
	10.1	3.1			66.6	72.8			74.9	78.3		
	11.0	4.3			67.2	72.9			75.0	78.3		

Quadro A.VII.9 - Valores individuais, média e desvios-padrão da variação total de cor da nódoa de RhB+ ao longo do tempo

$\Delta E^*$ (RhB+)												
Tempo [h]	Tratamentos											
	REF				1T				1T+0.5OG			
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0
0.5	1.0	1.6	1.3	0.4	5.2	2.4	3.8	2.0	3.7	0.5	2.1	2.3
1	0.8	0.8	0.8	0.0	5.8	1.8	3.8	2.8	4.2	0.6	2.4	2.6
2	1.0	2.1	1.5	0.8	3.6	2.8	3.2	0.6	3.7	1.9	2.8	1.3
4	0.7	0.8	0.7	0.1	1.2	8.5	4.8	5.2	4.6	2.5	3.6	1.5
26	0.8	0.8	0.8	0.1	15.2	3.1	9.2	8.6	4.4	12.1	8.3	5.5
48	2.2	1.0	1.6	0.8	4.8	6.5	5.7	1.2	6.7	14.2	10.4	5.3
72	1.3	3.1	2.2	1.3	7.7	16.7	12.2	6.4	10.2	16.1	13.2	4.1
96	2.0	3.5	2.8	1.0	20.0	11.4	15.7	6.1	17.1	17.4	17.3	0.2
120	1.2	1.5	1.3	0.2	13.3	13.0	13.1	0.3	19.0	18.6	18.8	0.3
168	2.5	2.5	2.5	0.1	18.7	16.6	17.6	1.5	23.0	18.3	20.6	3.4
360	2.3	4.7	3.5	1.6	21.8	18.7	20.3	2.1	25.5	15.6	20.6	7.0
744	5.2	3.4	4.3	1.2	20.8	21.7	21.2	0.6	24.0	18.7	21.4	3.7

Quadro A.VII.10 - Valores individuais, média e desvios-padrão da variação total de cor da nódoa de *graffiti* preto ao longo do tempo

$\Delta E^*$ (Graffiti de cor preta)												
Tempo [h]	Tratamentos											
	REF				1T				1T+0.5OG			
	1	2	Média	DP	3	4	Média	DP	5	6	Média	DP
0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0
0.5	2.9	0.3	1.6	1.8	3.1	0.6	1.9	1.8	1.2	0.4	0.8	0.6
1	0.3	0.3	0.3	0.0	2.8	0.1	1.4	1.9	2.4	0.5	1.4	1.3
2	0.3	0.2	0.2	0.1	1.0	0.4	0.7	0.4	0.4	0.7	0.5	0.2
4	0.6	1.0	0.8	0.3	1.9	0.2	1.1	1.2	0.5	0.6	0.6	0.0
26	1.7	1.0	1.3	0.6	3.3	1.0	2.2	1.7	0.5	2.2	1.3	1.2
48	0.9	0.5	0.7	0.3	2.8	1.7	2.2	0.8	0.4	3.2	1.8	1.9
72	0.1	0.5	0.3	0.3	3.7	4.2	3.9	0.3	1.2	6.8	4.0	3.9
96	1.2	0.7	0.9	0.4	4.5	2.7	3.6	1.3	1.5	2.8	2.1	0.9
120	0.2	0.9	0.6	0.5	0.8	3.5	2.2	1.9	1.6	4.5	3.1	2.0
168	0.1	0.6	0.4	0.3	2.9	4.3	3.6	1.0	2.4	7.9	5.1	3.9
360	0.4	0.8	0.6	0.3	3.8	1.8	2.8	1.4	3.8	3.4	3.6	0.3
744	0.3	0.5	0.4	0.1	4.4	2.4	3.4	1.4	2.6	6.3	4.4	2.6