



Ana Filipa Zaragoza Sabala

Mestrado em Conservação e Restauro

**A utilização de nanomateriais em
Património Cultural construído em
calcários: TiO_2 como agente de
protecção e limpeza.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro
Área de especialização: Pedra

Orientador: Prof.^a Doutora Maria Amélia Dionísio (IST, UL)

Co-orientador: Prof. Doutor Henrique Matos (IST, UL)



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Maio de 2016



Ana Filipa Zaragoza Sabala

Mestrado em Conservação e Restauro

**A utilização de nanomateriais em
Património Cultural construído em
calcários: TiO₂ como agente preventivo
de protecção e limpeza.**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro
Área de especialização: Pedra

Orientador: Prof.^a Doutora Maria Amélia Dionísio (IST, UL)

Co-orientador: Prof. Doutor Henrique Matos (IST, UL)

A utilização de nanomateriais em Património Cultural construído em Pedra: TiO₂ como agente de protecção e limpeza.

Copyright © Ana Filipa Zaragoza Sabala, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Amélia Dionísio e ao Professor Doutor Henrique Matos por todo o incentivo, paciência, persistência, compreensão, apoio e disponibilidade prestados ao longo deste processo.

Ao Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico (LAMPIS) pela utilização do espaço e equipamentos, à empresa MASERC – Mármore Sérgio Coelho, Lda, por ter concedido as amostras de calcário, ao Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA) do Instituto Superior Técnico pelo apoio, ao Sr. Francisco Almeida e ao Duarte pelas soluções técnicas sem as quais alguns ensaios não teriam sido possíveis, à Professora Maria João Melo, ao Professor Miguel Rodrigues, Professor João Sotomayor, Professor Hugo Águas e à Dr.^a. Andreia Araújo pelo apoio dado nos equipamentos necessários para os ensaios, simpatia e disponibilidade e ainda, à Sr.^a. Ana Maria Martins pela constante ajuda ao longo destes anos.

Gostaria, ainda, de agradecer a todos os meus amigos que me incentivaram e apoiaram incondicionalmente em todos os momentos, em especial ao Francisco Brites e a Nadine Padamo que estiveram comigo em todo o percurso académico, sempre com uma palavra de incentivo, apoio e enorme carinho, sem vocês seria muito mais difícil. À Vânia Rodrigues pela amizade, apoio e por tornar tudo mais leve nos momentos de crise, à Alice Prestes, à Joana Carreira, à Natacha Pereira, à Andreia Serra, à Rita Fernandes pela paciência e amizade desde sempre e à Sofia Martins por ralar comigo, pelas gargalhadas e pelo incentivo constante.

A todos os que fizeram parte da minha vida académica e, que levarei comigo, pela aprendizagem, paciência e todo o espírito académico que me fizeram sentir, em especial à Joana Rebelo.

E por fim gostaria de agradecer às pessoas mais importantes, aos meus pais e à minha irmã, que tornaram tudo possível. Obrigada pela paciência, compreensão, pela tolerância, pelo apoio incondicional, pelo carinho e pelas palavras de incentivo mesmo quando não merecia. Serei sempre grata pela confiança e fé que depositaram em mim.

Abstract

Stone is frequently exposed to different deterioration agents, either natural, either induced by Human action. Among these factors stands out the urban environment, and the air quality in particular, as well as biological colonization which may cause or accelerate the deterioration of several heritage elements. Such exposure will accelerate and trigger degradation processes which lead to chemical and physical deterioration of the stone material and also, in some cases, to soiling or blackening. Therefore the protection and conservation of Cultural Heritage is an important issue affecting countries all over the world.

The development and application of self-cleaning surface treatments could be a significant improvement in the conservation, protection and maintenance of Cultural Heritage. Titanium dioxide (TiO₂) can be used for self-cleaning of stone surface coatings due to its photo-induced characteristics activated by UV radiation from sunlight: Photocatalyst and hydrophilicity will perform as active and preventive protection system and in turn limit/reduce cleaning and maintenance activities as well as the presence of degradation processes and lastly architectural heritage maintenance costs.

This research aims to evaluate the effectiveness of TiO₂ nanocoatings applied directly by spraying or supercritical CO₂ on two Portuguese limestone –Lioz and Moleanos. These stones are widely used in Portugal and abroad in interiors and exterior structures of monuments, buildings and sculptures.

The criteria for assessing the effectiveness and potential risks of the coated and uncoated – limestone surfaces included changes in the chromatic and gloss parameters, static contact angle, water absorption by capillarity, modification of the morphology and composition of the surfaces.

Results indicate the possible use of TiO₂-based treatments in historical and architectural surfaces without significant changes to its their original appearance. Moreover it has been shown that wettability and water absorption by capillarity of limestone surfaces was modified.

Keywords: Titanium dioxide; Stone conservation; Supercritical CO₂; Self- cleaning treatment;

Resumo

A pedra é um material que se encontra frequentemente exposto a agentes de deterioração sejam eles provocados pelo clima/ mau tempo ou pela acção do Homem. Todos os factores de deterioração são preocupantes e necessitam de soluções adequadas, no entanto um dos aspectos mais alarmantes em edifícios/ monumentos históricos e esculturas em pedra é o escurecimento da superfície.

O dióxido de titânio (TiO_2) pode ser utilizado na preparação de revestimentos com características de auto-limpeza sobre superfícies pétreas. Devido às suas características foto-induzidas activadas pela radiação UV da luz solar: fotocatalise e hidrofiliçidade, funciona como sistema de protecção activa e preventiva. Por sua vez, reduzirá acções de limpeza e manutenção e o aparecimento de processos de degradação.

Esta dissertação tem como objectivo avaliar a eficácia, nocividade e durabilidade de um revestimento activo e preventivo à base de nanopartículas de TiO_2 , aplicado em amostras de calcário Lioz e calcário Moleanos, por dois métodos: pulverização e dispersão com dióxido de carbono supercrítico (scCO_2). As superfícies tratadas foram avaliadas a nível de cor, brilho, ângulo de contacto estático e absorção de água por capilaridade em diferentes momentos, a fim de testar o efeito do titânio nas superfícies. Foram também efectuados ensaios de envelhecimento acelerado e com aplicação de fuligem para testar o efeito de auto-limpeza (fadiga térmica e solarbox).

Sendo um estudo pioneiro e preliminar os resultados indicam uma utilização benéfica, em ambos os métodos, de revestimentos à base de TiO_2 em superfícies históricas e arquitetónicas e sem alterações inquietantes à sua aparência original. Mostrou-se, relativamente à superfície pétreas que não houveram mudanças evidentes a nível de cor e brilho em ambos os tipos de pedra, nem alterações prejudiciais ao suporte. A nível da absorção de água por capilaridade e ângulo de contacto houve alterações que se revelaram benéficas e necessárias para o efeito de auto-limpeza. Após os ensaios de envelhecimento percebeu-se que continuam a existir partículas de TiO_2 na superfície e que o seu comportamento mantém-se idêntico ao após a aplicação do TiO_2 . A aplicação da fuligem e a alteração aparente após o ensaio da solarbox mostra o potencial deste revestimento.

Palavras-chave: Dióxido de Titânio; Conservação de pedra; CO_2 supercrítico; Tratamentos de auto-limpeza;

Índice de conteúdos

Agradecimentos	III
Abstract	V
Resumo	VII
Índice de figuras	XI
Índice de tabelas	XIII
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos	XV
Introdução	1
CAPÍTULO 1	1
1.1 Problemas inerentes à deterioração da pedra	1
1.2 O dióxido de titânio (TiO ₂).....	3
1.2.1 Fenómenos fotoinduzidos pelo dióxido de titânio	3
1.3 Dióxido de carbono supercrítico	5
CAPITULO 2: Materiais e Métodos	5
2.1 Materiais pétreos escolhidos	5
.....	6
2.2 Metodologia experimental	6
2.2.1 Aplicação do TiO ₂ por método tradicional- pulverização.....	7
2.2.2 Aplicação com CO ₂ supercrítico	7
2.2.3 Envelhecimento das superfícies	8
2.3 Caracterização das superfícies	9
CAPITULO 3: Análise e discussão de resultados	10
3.1 Caracterização macro e microscópica das superfícies.....	10
3.2 Colorimetria	13
3.3 Reflectância difusa	16
3.4 Ângulo de contacto estático	17
3.5 Absorção de água por capilaridade	19
CAPITULO 4: Considerações Finais	21
Bibliografia	25
Anexos	30
Anexo I – Propriedades do Dioxido de Carbono	30
Anexo II – Fichas técnicas dos litótipos.....	31
Anexo III – Procedimento experimental para os testes de solubilidade utilizando diferentes solventes	33
Anexo IV – Esquemas explicativos dos métodos utilizados	38

Anexo IV – FESEM.....	41
-----------------------	----

Índice de figuras

Figura 2.1 – Litótipos utilizados neste estudo: (a) Calcário Lioz; (b) Calcário Moleanos	6
Figura 2.2 – Metodologia experimental adoptada e métodos de exame e análise utilizados.....	6
Figura 2.3 – Instalação para aplicação do TiO ₂ com scCO ₂ : (a) Solução de sobrenadante TiO ₂ . (b) Bomba e cápsula onde é colocada a amostra para aplicação por dispersão com scCO ₂	8
Figura 3.1- Registo fotográfico das amostras estudadas: (a) calcário Lioz (referência); (b) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO ₂ via pulverização; (c) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO ₂ por pulverização observado à luz UV; (d) Calcário Moleanos (referência); (e) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO ₂ via pulverização; (f) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO ₂ por pulverização observado à luz UV.....	11
Figura 3.2 – Registo fotográfico das amostras estudadas: (a) calcário Lioz (referência); (b) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO ₂ via scCO ₂ ; (c) Calcário Moleanos (referência); (d) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO ₂ via via scCO ₂ ; (e) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO ₂ via scCO ₂ observado à luz UV; (f) Superfície de calcário Moleanos via scCO ₂ observado à luz UV.....	11
Figura 3.3- Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento: (a) Lioz após ensaio de fadiga térmica com TiO ₂ aplicado via scCO ₂ ; (b) Lioz após ensaio de fadiga térmica com TiO ₂ aplicado via pulverização;.....	12
Figura 3.4 - Espectro de EDS corresponde à Figura 3.1.3- (a) e (b) respectivamente, indicando a presença de titânio.....	12
Figura 3.5- Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento: (a) Moleanos após ensaio de fadiga térmica com TiO ₂ aplicado via scCO ₂ ; (b) Moleanos após ensaio de fadiga térmica com TiO ₂ aplicado via scCO ₂ ;.....	13
Figura 3.6 - Espectro de EDS corresponde à Figura 3.5 - (a) e (b) respectivamente, indicando a presença de titânio.....	13
Figura 3.7 – Espectros de reflectância difusa: (a) calcário Lioz com aplicação de TiO ₂ com scCO ₂ ; (b) calcário Lioz com aplicação de TiO ₂ por pulverização; (c) calcário Moleanos com aplicação de TiO ₂ por scCO ₂ ; (d) calcário Moleanos com aplicação de TiO ₂ por pulverização.....	17

Figura 3.8 – Gráfico característico de absorção de água por capilaridade no calcário Lioz numa amostra com aplicação via pulverizador e outra por scCO_2	20
Figura 3.9 – Gráfico característico de absorção de água por capilaridade no calcário Moleanos numa amostra com aplicação via pulverizador e outra por scCO_2	20
Figura III. 1- Fotografia das soluções obtidas para os diferentes solventes.....	32
Figura III.2- Procura na obtenção de transparência do liquido sobrenadante de solução TiO_2 e acetona, depositado num vidro de relógio.....	33
Figura III.2.1- Quantidade de TiO_2 presente no em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de acetona com 0,5502 g de TiO_2	33
Figura III.3- Procura na obtenção de transparência no liquido sobrenadante de solução TiO_2 e etanol, depositado num vidro de relógio.....	34
Figura III.3.1- Quantidade de TiO_2 presente no em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de etanol com 0,5545g de TiO_2	34
Figura III. 4- Procura na obtenção de transparência no liquido sobrenadante de solução TiO_2 e THF, depositado num vidro de relógio.....	35
Figura III.4.1- Quantidade de TiO_2 presente em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de THF com 0,5067 g de TiO_2	35
Figura III. 5- Procura na obtenção de transparência no liquido sobrenadante de solução TiO_2 e isopropílico, depositado num vidro de relógio.....	36
Figura III.5.1- Quantidade de TiO_2 presente em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de isopropílico com 0,5162 g de TiO_2	36
Figura IV.1- Esquema do aparelho de deposição de partículas de TiO_2 com scCO_2 nas amostras.....	37
Figura IV.2- Espectro de FORS obtido a partir da aplicação do TiO_2 numa placa de vidro.....	38
Figura IV.3- Espectro de FORS obtido a partir da aplicação do TiO_2 numa placa de vidro.....	38
Figura IV.4- Espectro referência.....	39
Figura IV.5- Esquema do ensaio na Solar Box.....	39

Índice de tabelas

Tabela 3.1- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Lioz aplicadas com pulverização.....	14
Tabela 3.2- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Lioz aplicadas com CO ₂ supercrítico.....	14
Tabela 3. 3- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Moleanos com aplicação de TiO ₂ por pulverização.....	15
Tabela 3.4- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Moleanos com aplicação com CO ₂ supercrítico.....	15
Tabela 3.5: Valores médios de ângulo de contacto estático medidos em superfícies de calcário Lioz: referência, após revestimento com TiO ₂ , após ensaio de fadiga térmica.....	18
Tabela 3.6: Valores médios de ângulo de contacto estático em superfícies de calcário Moleanos: referência, após revestimento com TiO ₂ , após ensaio de fadiga térmica.....	18
Tabela I.1- Propriedades gerais do Dióxido de Carbono.....	29
Tabela II.1- Ficha técnica do calcário Lioz retirada do catálogo das rochas ornamentais portuguesas;.....	30
Tabela II. 2- Ficha técnica do calcário Moleanos retirada do catálogo das rochas ornamentais portuguesas;.....	31

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

FCT-UNL – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Lisboa

IST-UL – Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

LAMPIST – Laboratório de Mineralogia e Petrologia do Instituto Superior Técnico

CERENA – Centro de Recursos Naturais e Ambiente

FESEM-EDS – Microscopia eletrónica de varrimento de emissão de campo com espectroscopia de energias dispersivas de raios-X

EN – Procedimento normativo Europeu

TiO₂ – Dióxido de titânio

scCO₂- Dióxido de carbono supercrítico

L* -Luminosidade

a* e b* - Coordenadas de cor

Delta E- Diferença total de cor

λ- Comprimento de onda

≈ - Aproximadamente

Θ- Ângulo

Env. – Envelhecimento por fadiga térmica

Q_{ti}- Quantidade de absorção de água por m²

THF- Tetrahidrofurano

Introdução

O objectivo central deste trabalho consiste na avaliação da eficácia, nocividade e durabilidade de um revestimento à base de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), utilizando o dióxido de carbono supercrítico (scCO_2) como meio de aplicação e sua comparação com deposição clássica por pulverização. A escolha de TiO_2 deve-se, essencialmente, às suas capacidades multifuncionais de auto-limpeza, de descontaminação e de actividade biocida atribuídas à grande eficiência da sua função fotocatalítica, por acção dos raios ultravioletas da luz solar. [1,2] Partiu-se para este trabalho estando ciente de que a aplicação do TiO_2 em pedras arquitectónicas ainda necessita de estudos científicos mais aprofundados para que possa ser melhorado e utilizado seguramente em grande escala. No entanto, reconhece-se que devido às suas características e a estudos feitos noutros materiais, que este composto pode ser bastante valioso quando utilizado em património cultural e artístico. Os resultados obtidos por outros estudos em que foram usadas nanopartículas de TiO_2 , argamassas e sol-géis por exemplo, dão boas perspectivas para a utilização do mesmo no futuro. [2,3,4]

Desta forma foi preparado este trabalho que se encontra estruturado em 4 capítulos:

No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução sobre: (i) problemas inerentes à degradação da pedra, nomeadamente no que se refere às questões associadas à contaminação/poluição atmosférica; (ii) Dióxido de titânio, suas propriedades e diferentes campos de aplicação e (iii) principais características do dióxido de carbono supercrítico.

Num segundo capítulo aborda-se a metodologia seguida: variáveis envolvidas, materiais estudados, bem como os respetivos procedimentos. No terceiro capítulo procede-se a análise e discussão de resultados. Por último, no capítulo quarto, apresenta-se o contributo de todo o trabalho desenvolvido e são mencionadas algumas perspectivas futuras de investigação.

CAPÍTULO 1

1.1 Problemas inerentes à deterioração da pedra

Desde a antiguidade que a pedra é, de entre todos os materiais, um dos mais utilizados na construção de edifícios, pontes e estatuária de exteriores e interiores, e, também, em revestimentos e pavimentos. A pedra encontra-se frequentemente exposta a agentes de deterioração, sejam eles provocados pelo mau tempo ou pela acção do Homem. A exposição da pedra a estas situações provoca a aceleração dos processos de degradação, conduzindo a alterações tanto a nível estético como das suas propriedades físico-químicas e mecânicas. São vários os factores de deterioração, tais como: os gases poluentes atmosféricos, a cristalização de sais, as chuvas acidificadas, o

crescimento de microorganismos, a deposição de excrementos de aves, assim como os defeitos de construção provocados pelo Homem, a inadequação/ inexistência de acções de manutenção ou conservação preventiva, para além das características intrínsecas da própria pedra. Todos estes factores são preocupantes e exigem a procura de soluções adequadas. [1,5]

Outro aspecto importante refere-se ao escurecimento das superfícies pétreas, em edifícios/monumentos históricos e esculturas, decorrentes da formação de crostas negras, filmes negros e pátinas. Estas situações são mais frequentes em ambientes urbanos do que em ambientes rurais devido à poluição. Daí a necessidade de manter as superfícies exteriores das construções, desde a da antiguidade até às mais modernas, limpas e melhorar a qualidade do ar, especialmente nas zonas urbanas, para uma conservação mais eficaz e duradoura. Para além da degradação do aspecto estético, problemas a nível físico ocorrem, podendo mesmo levar à perda do material original [6,7].

As técnicas e/ou métodos de conservação, como por exemplo de limpeza e de protecção, destinados a melhorar o aspecto visual e retardar os processos de degradação em curso, podem também causar dano sobre os substratos. São exemplo disso, os danos provocados por abrasão de algum instrumento ou incompatibilidade química entre o material pétreo e o produto aplicado, que poderão contribuir para o aumento de absorção de água na pedra, para a perda de detalhes, para a formação de sais, para a erosão das superfícies, para alterações de cor, entre outros. [8]

Considerando estes aspectos, relacionados com a limpeza da pedra, assim como os custos a si associados, é importante minimizar as acções de manutenção. Desta forma é necessário prevenir a acumulação de sujidade, reduzir a formação de filmes ou crostas e bloquear/minimizar as acções dos agentes externos. Seja através de tratamentos que reduzam os poluentes e de sujidade através das suas propriedades de auto-limpeza, seja através de produtos biocidas de protecção para limitar ou retardar o ataque de agentes biológicos e reduzir as intervenções mais invasivas.

A nanotecnologia, tanto na área dos materiais de construção como no património arquitetónico, surge para satisfazer alguns requisitos que as técnicas tradicionais não conseguem e, permitem ainda, melhorar a eficácia do tratamento, meio ambiente e reduzir custos. A utilização e o desenvolvimento de técnicas e produtos à base de nanopartículas podem contribuir com melhorias significativas na protecção e manutenção do património cultural. Chama-se no entanto a atenção que para utilização destes tratamentos/ produtos têm necessariamente de respeitar os princípios éticos actualmente consagrados na Conservação e Restauro. Consequentemente procuram melhorar o estado de conservação e protecção do material pétreo a baixo custo, nem que seja pelo facto de exigir menos intervenções a longo prazo [9].

1.2 O dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio (TiO₂) tem sido utilizado, sensivelmente desde a década de 90 do século XX, numa vasta gama de aplicações comuns. É um material de grande interesse e alvo de pesquisa, devido às suas características intrínsecas. O dióxido de titânio é um composto polimórfico ocorrendo em três formas minerais distintas: o rútilo, a brookite e a anatase. O rútilo e anatase apresentam uma estrutura cristalina tetragonal (ver anexo I) enquanto a brookite é ortorrômbica [10,11]. Sob a forma nanométrica o TiO₂ tem um índice de refração dos mais altos disponíveis na natureza [12]. É quimicamente estável, inofensivo, facilmente disponível e de baixo custo. É, também, o pigmento branco mais utilizado desde os tempos antigos, agindo também como um opacificante, protector solar e espessante em vários domínios como pinturas, revestimentos, tintas, esmaltes cerâmicos, cosméticos, papeis, têxteis, até mesmo em medicamentos, produtos dermatológicos, pasta de dentes, e corantes alimentares [13,14]. De referir, também, a grande utilização das nanopartículas de TiO₂ em fibras, roupas, couros, iluminação e *sprays* dadas as suas propriedades de auto-limpeza e características antibacterianas [15].

É de salientar o comportamento óptico das nanopartículas de TiO₂, de diâmetro entre os 5 e 50 nm, que, por serem muito menores do que os comprimentos de onda do espectro visível, permitem praticamente, transmitir o espectro de luz visível, através do material, parecendo transparentes a olho nu, enquanto a luz UV é difundida e absorvida [12]. Além disso têm a capacidade de activar propriedades adicionais, propriedades fotoinduzidas, por exposição aos raios UV da luz solar.

1.2.1 Fenómenos fotoinduzidos pelo dióxido de titânio

O TiO₂ é um semicondutor de tipo-N com a capacidade de gerar electrões livres e lacunas /espaços livres por interacção com os fotões que possuam energia suficiente para tal. [13,16], e que originam as suas propriedades fotoinduzidas.

Um dos aspectos importantes a considerar é a sua capacidade de fotodegradação, o que permite o seu uso em diferentes áreas ou aplicações como: a engenharia ambiental, a fotossíntese orgânica, aplicações microbicidas, morte de células tumorais e conversão de energia solar fotovoltaica [13]. Actualmente, o maior interesse da fotocatalise do TiO₂ reside nas aplicações ambientais, particularmente na fotodegradação dos compostos orgânicos, em substâncias inorgânicas inofensivas. [13] Com a remoção dos produtos de reacção a partir dos locais activos, o catalisador torna-se activo de novo, tornando-a capaz de realizar um novo processo fotocatalítico [17].

Outro fenómeno fotoinduzido do TiO_2 por exposição à radiação UV é a sua super-hidrofilicidade [15,17,18,19]. O TiO_2 normalmente é hidrófobo, cuja característica principal é ser constituído por moléculas que não são polarizadas e, portanto, não existe atracção entre elas e a água, ou seja, não interagem com a água. Todavia o TiO_2 , sob acção da luz UV, torna-se anfifílico, ou seja, simultaneamente hidrofílico e lipofílico, até quase ao nivelamento completo de gotas de água ou de líquidos orgânicos sobre a superfície do filme de TiO_2 [17]. O dióxido de titânio activa este fenómeno mesmo sob baixa intensidade da luz UV e acelera-o para valores mais elevados de radiação UV [18], persistindo ainda o seu efeito após a eliminação desta exposição [15,19,20]. O TiO_2 tem um comportamento reversível, ou seja, quando permanece armazenado no escuro volta ao seu estado normal, hidrofóbico, e reactiva-se sob a luz UV. A hidrofilia aumenta por si própria por repetidos ciclos de iluminação UV [13]. A explicação para este fenómeno da hidrofilicidade do TiO_2 baseia-se na produção de electrões excitados e lacunas por iluminação UV, de forma idêntica à fotocátalise. As lacunas de oxigénio na superfície do TiO_2 interagem fortemente com a água levando à sua absorção dissociativa e produção de radicais OH^\cdot que tornam a superfície hidrófilica.

Embora a fotocátalise e super-hidrofilicidade ocorram simultaneamente na mesma superfície, os seus processos fotoquímicos são distintos e independentes [18,20]. A fotocátalise é a responsável pela deterioração de compostos orgânicos poluentes em contacto com a superfície do TiO_2 reduzindo as substâncias nocivas e despoluindo, para além de actuar também como desinfectante ao destruir os compostos orgânicos de origem biológica. A hidrofilia do TiO_2 tem um efeito de anti-nebulização ao criar um filme uniforme de água sobre as superfícies planas e de impedir o desenvolvimento de gotas de água. A sinergia destas duas propriedades fotoinduzidas podem aumentar esses efeitos e causar diferentes funções nas superfícies tratadas. Deste modo, a propriedade biocida é reforçada pela hidrofilicidade ao impedir o contacto directo entre organismos vivos e as superfícies tratadas, através da criação de uma película de água uniforme. Esta película hidrofílica também actua removendo, mais facilmente, as substâncias agressivas fotodegradadas, como a sujidade ou outros agentes externos, causando assim um efeito de auto-limpeza.

O dióxido de titânio, na forma de anatase nanocristalina (maior actividade fotocatalítica devido às suas características: o tamanho do cristalito), tem sido usado em materiais de construção, fundamentalmente na pedra e argamassa, de modo a proporcionar propriedades de auto-limpeza aos materiais, devido à sua fotocátalise heterogénea [21]. Vários trabalhos de síntese têm vindo a ser publicados relativamente à acção de auto-limpeza do TiO_2 e, principalmente, na discussão da actividade fotocatalítica do TiO_2 [17,22,23]. Acresce que o TiO_2 na forma de anatase, devido à sua forma cristalina, é uma boa alternativa aos biocidas convencionais, por não ser tóxico [23]. A introdução de anatase na conservação de património cultural possibilita a criação de superfícies

com características de auto-limpeza e propriedades biocidas, a fim de evitar a deposição de colonização biológica e fuligem resultante da queima de combustíveis fósseis entre outras sujidades que surgem em ambiente exterior [2,23,24].

1.2 Dióxido de carbono supercrítico

Um fluido supercrítico é qualquer substância que, para uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico, não existe distinção entre as fases líquida e gasosa. Os fluidos supercríticos possuem viscosidades e difusidades intermédias entre gases e líquidos. Acresce que as tensões superficiais, aproximadamente nulas, permitem a fácil penetração destes solventes em materiais macros e microporosos. De entre estes fluidos destaca-se o dióxido de carbono (CO₂). Habitualmente este composto, em condições normais de temperatura e pressão, comporta-se como um gás ou como sólido quando congelado como “gelo seco”.

Ao ser submetido a uma temperatura igual ou superior ao seu ponto crítico, o CO₂ comportar-se-á num estado entre um gás e um líquido, este estado acontece para uma temperatura crítica de 31,1°C e uma pressão crítica de 72,8 atm preenchendo o espaço como gás mas adquirindo uma densidade semelhante à de um líquido. (Anexo II – Tabela I.1.)

A utilização deste composto no seu estado crítico deve-se essencialmente à facilidade do processo no que toca a temperatura, à estabilidade do CO₂, à sua baixa toxicidade e ao reduzido impacto ambiental. Além destas vantagens o CO₂ não causa danos noutra tipo de compostos [25,26].

CAPITULO 2: Materiais e Métodos

2.1 Materiais pétreos escolhidos

As rochas utilizadas para este estudo foram escolhidas tendo em consideração os materiais pétreos mais utilizados em estatuária e edifícios, tanto em exterior como interior, na zona centro-sul do país. Face a um levantamento efectuado escolheu-se dois tipos de calcários - o calcário Lioz e o calcário Moleanos, rochas que apresentam características petrográficas, físico-mecânicas bastante distintas. (Ver anexo III – Tabela II.1 e II.2)

O calcário Lioz (Figura 2.1- (a)) é microcristalino, de cor bege, grosseiro, bioclástico e calciclástico, com estilólitos raros e cerrados. É uma rocha pouco porosa (inferior a 0,3%) e resistente (valores médios de resistência à compressão e à flexão de 1050 kg/cm² e 147 kg/cm², respectivamente) com valores baixos de absorção de água (inferiores a 0,1%). Trata-se de uma rocha bastante utilizada em interiores e exteriores. [27]

O calcário Moleanos (Figura 2.1- (b)) é um calcário com tons creme claro, de tendência oolítica, calciclástico e bioclástico, com algumas pontuações escuras dispersas. É uma rocha porosa (valor médio 4,6 %), menos resistente do que o calcário Lioz (valores médios de resistência à compressão e flexão de 920-1630 kg/cm² e 97- 135 kg/cm², respectivamente) e valores médios de absorção de água (superiores a 0.6%). É uma rocha utilizada em cantarias, assim como em interiores e exteriores. [27]

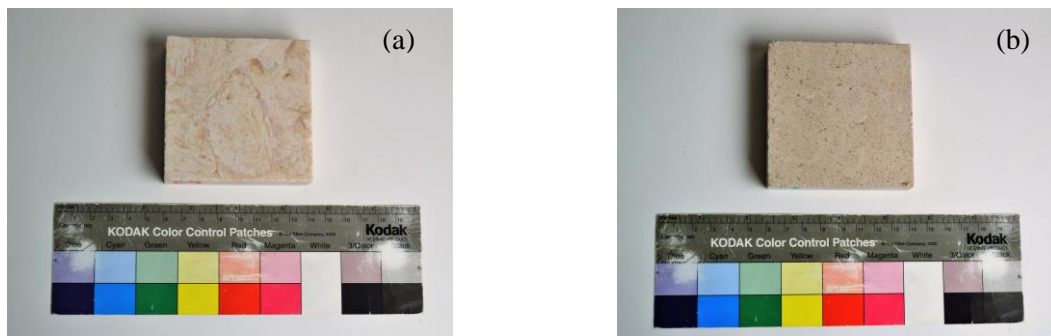


Figura 2.1 – Litótipos utilizados neste estudo: (a) Calcário Lioz; (b) Calcário Moleanos

2.2 Metodologia experimental

Foram preparados 18 provetes de cada litótipo com acabamento amaciado. As amostras, por questões de condicionantes dos equipamentos utilizados nos diferentes ensaios, foram preparadas com três geometrias distintas: 9 provetes prismáticos rectangulares (2x3x2 cm³) para aplicação do TiO₂ com scCO₂; 6 provetes cilíndricos (d= 4,5 cm e espessura de 1 cm) para aplicação por pulverização e ensaio de fadiga térmica e 6 provetes prismáticos quadrangulares (8x8x2cm³) para aplicação do TiO₂ via pulverização (Figura 2.2).

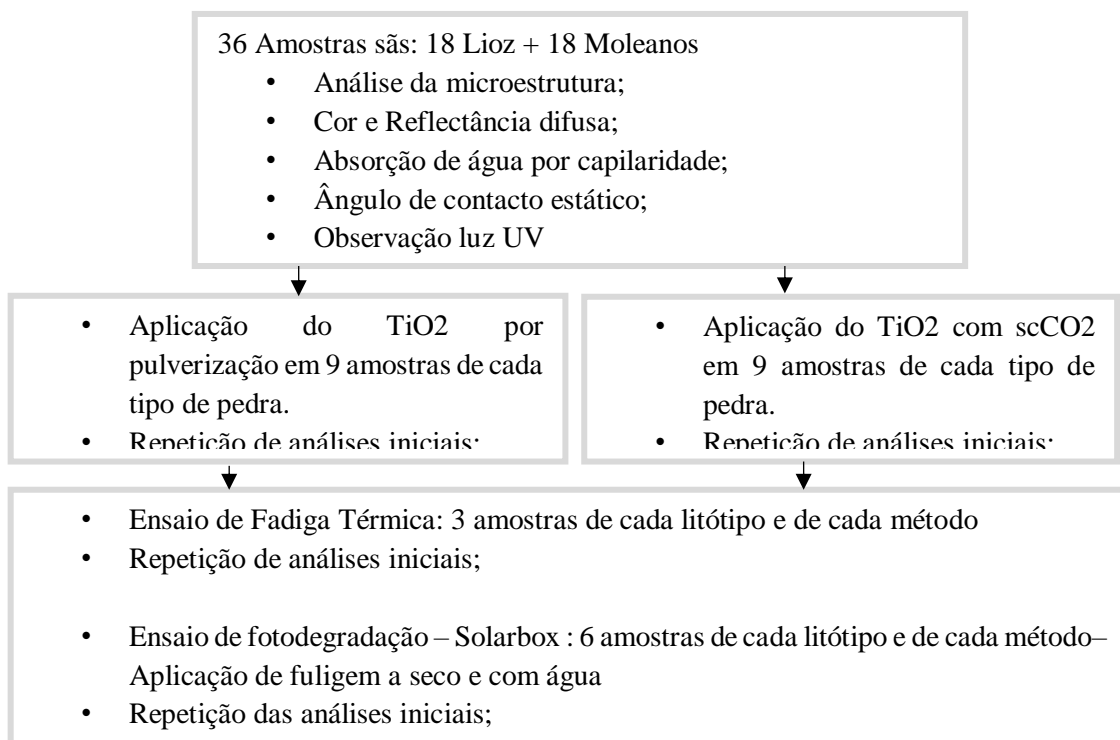


Figura 2.2 – Metodologia experimental adoptada e métodos de exame e análise utilizados.

Em termos de nanopartículas de dióxido de titânio foi utilizado um produto comercializado pela Degussa - P25 AG D-60287, composto predominantemente por anatase nanocristalina (3:1, razão anatase: rútilo), apresentando uma superfície específica de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma dimensão média das partículas de 20 nm (dados do fabricante).

Para aplicação do nanoparticulado de TiO_2 , na superfície pétreo foi necessário efectuar previamente um estudo da sua solubilidade para evitar problemas como alteração de cor. Após um estudo prévio de solubilidade, cujos resultados são apresentados no Anexo IV, seleccionou-se como solvente o etanol, tendo a solução sido preparada nas seguintes condições: 1g de TiO_2 para 40 ml de etanol; 1 hora de agitação à temperatura ambiente, seguida de 24h de repouso e posterior separação do sobrenadante. Da solução, apenas foi utilizado no estudo, o líquido sobrenadante.

2.2.1 Aplicação do TiO_2 por método tradicional- pulverização

Na aplicação por pulverização foram utilizadas as amostras prismáticas quadrangulares e cilíndricas. Devido à sua dimensão e ao tempo de secagem da solução na superfície pétreo optou-se por fasear a aplicação, por forma a obter uma camada uniforme e com a menor alteração de cor possível. Para tal, efetuaram-se 12 pulverizações e deixou-se secar as superfícies à temperatura ambiente, repetindo este processo mais 3 vezes. Entre aplicações decorreu um tempo médio de 20 minutos. Ao longo deste processo houve um controlo da existência e da concentração da camada de TiO_2 aplicada através da visualização das superfícies com iluminação UV. Em termos médios foi aplicada um volume de solução sobrenadante de 50ml por amostra.

2.2.2 Aplicação com CO_2 supercrítico

Para este novo método de aplicação foi necessário ajustar a dimensão das amostras à instalação existente. (Figura 2.3) Devido à área das amostras ($2 \times 3 \text{ cm}^2$) foram aplicados 15 ml de solução sobrenadante. Este valor foi estabelecido após vários ensaios preliminares com quantidades de solução sobrenadante e condições operacionais variáveis, tendo o controlo sido igualmente efectuado através da observação das superfícies com luz UV. A temperatura utilizada foi 50°C (termostato e água), a uma pressão de 90 Bar e o caudal da bomba 1 e 6. A aplicação com esta metodologia demorou cerca de 45 minutos por amostra. Após as condições citadas anteriormente estarem reunidas o TiO_2 com etanol entra em simultâneo com o CO_2 e através do noozle e as

partículas são dispersas dentro da cápsula fixando se na superfície pétrea e evaporando o etanol. (ver Anexo V – Figura IV.1)

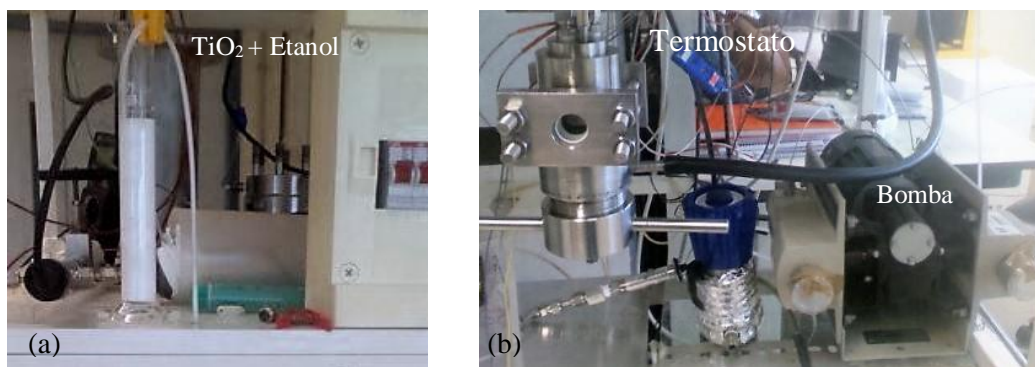


Figura 2.3 – Instalação para aplicação do TiO₂ com scCO₂: (a) Solução de sobrenadante TiO₂. (b) Bomba e cápsula onde é colocada a amostra para aplicação por dispersão com scCO₂.

2.2.3 Envelhecimento das superfícies

Para testar o efeito auto-limpeza das superfícies foi utilizada uma Solarbox 3000e Co.Fo.Me.Gra, equipada com uma lâmpada de xénon ($\lambda = 300 \text{ nm}$) a uma irradiância total 800 W/m^2 , com filtro *outdoor* 340 a 800nm e uma temperatura de corpo negro (B.S.T.) a 50°C , para simular a radiação solar fundamentalmente a componente de radiação UV semelhante à luz solar para activação das partículas. As amostras, após a aplicação do TiO₂, foram recobertas com fuligem (via seco ou via húmida) recolhida em veículos *diesel*. A fuligem foi aplicada a pincel em quantidade substancialmente superior ao que aconteceria numa situação real. As amostras foram colocadas em bolsas produzidas com filmes barreira que permitem a passagem da radiação mas que evitam que a ventilação do equipamento arraste as partículas de fuligem. Para evitar problemas com o filme barreira (Anexo V- Figura IV.2, IV.3 e IV.4), criação de microclimas ou ventilação, foram colocados vidros dando a altura necessária para que o filme barreira não contactasse com a fuligem. As bolsas produzidas com filmes barreira foram parcialmente selada (3 lados selados) ficando apenas um dos lados aberto (Anexo V- Figura IV.5). O controlo do processo passou realização de medições colorimétricas antes e após da aplicação da fuligem, e no final do ensaio. Este ensaio foi realizado em 12 amostras de cada litótipo, igualmente repartidas por ambos os processos de aplicação do TiO₂. O ensaio de envelhecimento decorreu durante 132 horas laboratoriais.

Foi igualmente realizado um ensaio de fadiga térmica, por forma a avaliar durabilidade deste revestimento ao longo do tempo. A escolha deste ensaio deveu-se ao facto de este permitir simular e controlar as variáveis que aconteceriam em ambiente exterior. Neste caso, procurou-se simular a exposição à luz UV e Visível, de variações de temperatura e presença/ausência de água, optando por períodos de forte insolação a cerca de 70°C , alternado com um período de arrefecimento em

água destilada e à temperatura ambiente. Cada ciclo correspondeu a 15 minutos, dos quais 10 minutos para exposição à luz e 5 minutos para imersão em água destilada. No total, as amostras, foram sujeitas a 365 ciclos, que seria 1 ano laboratorial com o total de 91,5 horas. Para este ensaio foram utilizadas 6 amostras de cada tipo petrográfico, igualmente repartidas pelas duas vias de aplicação do nanoparticulado.

2.3 Caracterização das superfícies

Para avaliar o efeito do revestimento das superfícies pétreas com nanopartículas de dióxido de titânio, foram considerados aspectos relacionados com a componente estética, a alteração da molhabilidade das superfícies, capacidade de absorção de água por capilaridade, e a sua capacidade de auto-limpeza.

Quanto à variação estética, foram analisadas a cor e a reflectância difusa entre superfícies antes e após aplicação do revestimento com TiO_2 e após envelhecimento. As alterações na cor foram feitas utilizando o sistema CIELab e calculada a diferença de cor total (Delta E). Tendo sido consideradas diferenças de cor total ligeiramente perceptíveis pela visão humana quando da obtenção de valores inferiores a 5 [28,29]. Foi utilizado um espectrofotómetro Minolta, modelo CM-508i. Os ensaios de caracterização de cor foram realizados com esfera de integração (luz difusa/ 8° angulo de visão), com uma área de diâmetro de 8 mm, iluminação difusa por meio de flash de uma lâmpada de arco xenon e 10 nm de largura de banda difusa, D65 de média de iluminação à luz do dia incluindo radiação UV e CIE 2° Observador padrão. Foram realizadas 5 medições em cada ponto, com um total de 8 pontos por superfície nas amostras de maior dimensão e 2 pontos nas restantes. O cálculo da variação de cor total (Delta E) foi feito comparando as componentes iniciais (referência) e após aplicação do revestimento, assim como comparando os valores após aplicação do revestimento e após envelhecimento. No caso do envelhecimento na solarbox, foram considerados como valores iniciais os valores obtidos após a aplicação da fuligem e como valores finais os valores obtidos após a permanência das amostras na solarbox.

A reflectância difusa foi utilizada em substituição de um medidor de brilho. Esta foi avaliada utilizando um espectrofotómetro com duplo feixe UV-vis-NIR, Lambda 950 equipado com uma esfera de integração no intervalo de 350- 1500 nm. Os valores de reflectância foram obtidos para um intervalo definido entre 400 e 800 nm.

Relativamente ao ângulo de contacto estático (CA), definido como o ângulo formado entre a superfície do sólido e a tangente da gota de líquido (a medida do ângulo entre as interfaces sólido – líquido), as suas medições não são fáceis de fazer devido a uma rápida absorção da água, especialmente em calcários porosos, mesmo antes da aplicação com a solução de TiO_2 . [30]

A medição do ângulo de contacto estático foi realizado utilizando um equipamento Contact Angle Meter- CAM 100 (KSV, Helsinki, Finland) equipado com uma câmara digital e com *software* para análise de imagem. As medições foram efectuadas à temperatura ambiente (20°C), utilizando o método da gota. Foi utilizada água desionizada como líquido molhante, com um volume de gota de 13 µL. O tempo de aquisição foi de 17 segundos com imagens adquiridas a cada 1 segundo. Estas medições realizaram-se antes e após a aplicação do TiO₂ e posteriormente ao ensaio de fadiga térmica. Foram depositadas 3 gotas por amostra.

O comportamento higrício das superfícies foi avaliado através da avaliação da absorção de água por capilaridade. Os ensaios realizados, efectuaram-se segundo o procedimento normativo EN 1925 (1999). [31]

As amostras foram ainda observadas utilizando a microscopia de varrimento eletrónico de emissão de campo (FESEM) após a aplicação do revestimento e após o ensaio de fadiga térmica. As amostras foram previamente recobertas com um filme de ouro-paládio e examinadas usando um equipamento Jeol JSM-7001F, com detector Oxford de energias dispersivas de elementos leves. As observações com FESEM foram efectuadas em electrões secundários (SE).

CAPITULO 3: Análise e discussão de resultados

3.1 Caracterização macro e microscópica das superfícies

Sendo a componente estética das superfícies após a aplicação deste revestimento uma das razões de preocupação da sua utilização é importante um olhar atento para verificação das alterações de cor ocorrentes. Após a aplicação das nanopartículas de dióxido de titânio verificou-se um ligeiro branqueamento das superfícies, seja nas amostras de calcário Lioz, seja de calcário Moleanos (Figura 3.1 - a, b, c; Fig. 3.1 d, e, f). Esta situação é mais notória quando da aplicação das nanopartículas de TiO₂ por pulverização (comparar Fig. 3.1- c, f com Fig. 3.2- f). Macroscopicamente o revestimento conseguido pela aplicação de TiO₂ por scCO₂ não é tão intenso, isto é, não é tão perceptível como na aplicação via pulverização, onde claramente se observam zonas onde há maior concentração de partículas, o que poderá estar relacionado com o facto de as partículas aplicadas por pulverização tenderem a agrupar-se. Refira-se que com a observação com a lâmpada UV, o dióxido de titânio tende a aparecer num tom arroxeadado. Na aplicação por scCO₂ o branqueamento não é tão visível a olho nú, o que poderá ser explicado pelo facto de a secagem acontecer quase simultaneamente à aplicação, não permitindo assim que as partículas se agrupem com tanta facilidade (Figura 3.2).

A observação das superfícies utilizando a luz UV permite igualmente verificar a forma como a deposição de nanopartículas ocorreu, ou seja, verificar se a camada está uniforme ou se tem zonas mais concentradas de partículas. Deste modo é possível verificar que, para ambos os litótipos, na

aplicação por pulverização é difícil fazer uma camada totalmente uniforme e evitar que as partículas se agrupem durante a secagem criando zonas de maior concentração de partículas (Figura 3.1 - c, f). A aplicação utilizando $scCO_2$ a camada parece mais uniforme e mais intensa (Fig. 3.2 – e,f).

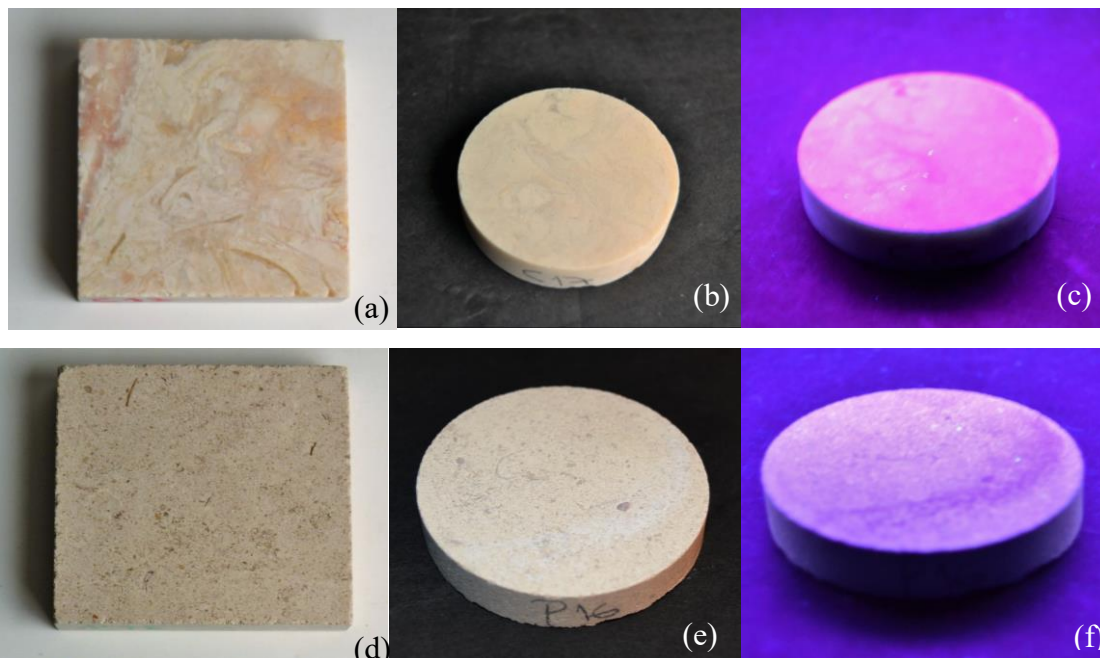


Figura 3.1- Registo fotográfico das amostras estudadas: (a) calcário Lioz (referência); (b) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO_2 via pulverização; (c) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO_2 por pulverização observado à luz UV; (d) Calcário Moleanos (referência); (e) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO_2 via pulverização; (f) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO_2 por pulverização observado à luz UV.

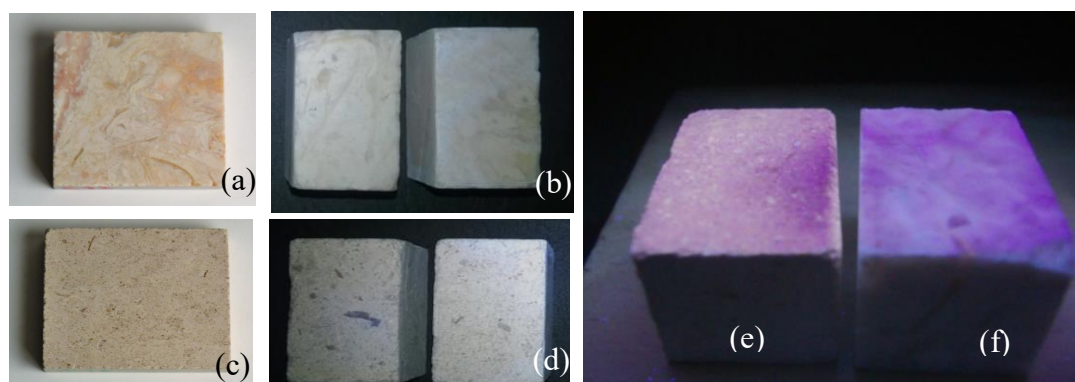


Figura 3.2 – Registo fotográfico das amostras estudadas: (a) calcário Lioz (referência); (b) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO_2 via $scCO_2$; (c) Calcário Moleanos (referência); (d) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO_2 via $scCO_2$; (e) Superfície de calcário Moleanos após aplicação de TiO_2 via $scCO_2$ observado à luz UV; (f) Superfície de calcário Lioz após aplicação de TiO_2 por pulverização observado à luz UV.

A microscopia electrónica de varrimento de emissão de campo (FESEM) foi utilizada como técnica complementar com o intuito de obter um maior conhecimento da morfologia e distribuição do revestimento nanoparticulado de dióxido de titânio. Apresenta-se nas Figuras 3.3 e 3.5 algumas imagens das superfícies após a aplicação de TiO_2 pelas duas metodologias estudadas, após os ensaios de envelhecimento acelerado. Nas Figuras 3.4 e 3.6 apresentam-se os espectros químicos de zonas das figuras anteriormente referidas. Através desta técnica analítica foi possível verificar que em ambos os litótipos, e em ambos os métodos de aplicação, o comportamento das partículas, logo após a aplicação do TiO_2 , é igual. O que se visualiza no FESEM, são partículas espalhadas na superfície de maneira uniforme e mais agrupadas nas zonas mais porosas. As análises feitas após ensaio de fadiga térmica mostram um comportamento diferente, daí ser o após envelhecimento que está representado na figura. No caso da aplicação de TiO_2 por scCO_2 e do seu envelhecimento por fadiga térmica, verifica-se que o revestimento aplicado nas superfícies de calcário Lioz fica bastante idêntico ao momento da aplicação. Já na amostra onde o revestimento foi aplicado por pulverização, o TiO_2 aparece quase em placas uniformemente distribuídas na superfície após o envelhecimento. Este comportamento pode dever-se ao facto de neste tipo de aplicação as partículas estarem mais juntas acabando por formar zonas onde com maior intensidade formando estas placas (Figura 3.3- (b)). Pode-se ainda verificar que, em todos os pontos analisados por SEM- EDS, se encontrou TiO_2 .

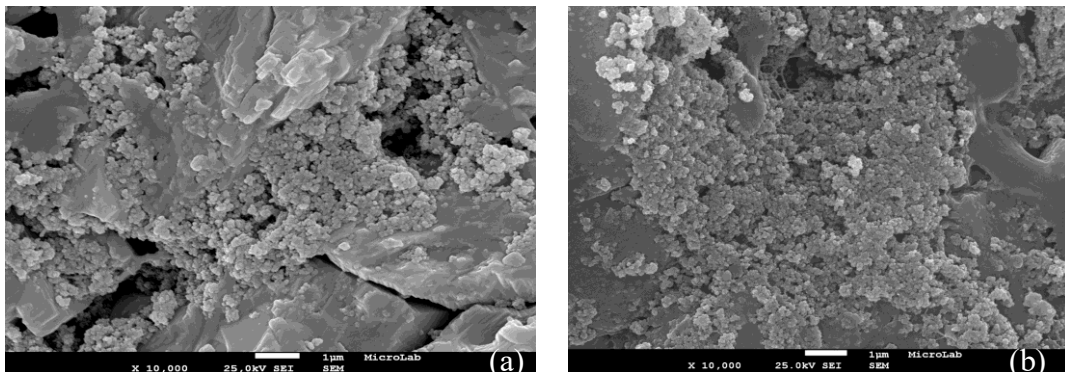


Figura 3.3- Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento: (a) Lioz após ensaio de fadiga térmica com TiO_2 aplicado via scCO_2 ; (b) Lioz após ensaio de fadiga térmica com TiO_2 aplicado via pulverização;

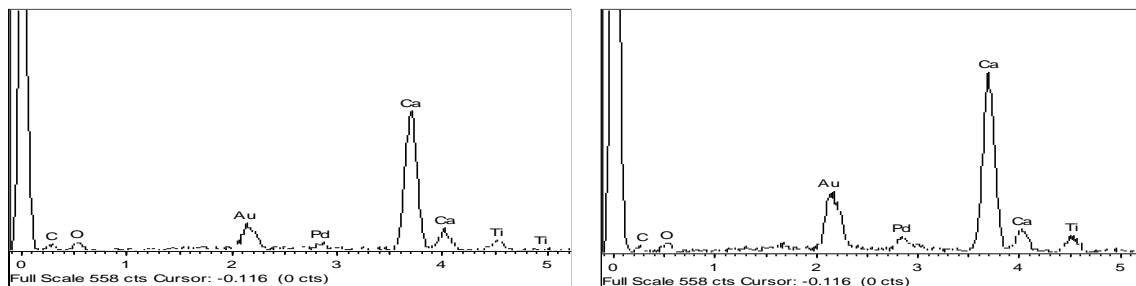


Figura 3.4 - Espectro de EDS corresponde à Figura 3.1.3- (a) e (b) respectivamente, indicando a presença de titânio.

No calcário Moleanos o comportamento é idêntico ao do Lioz analisado nos parágrafos anteriores. Verifica-se a existência de nanopartículas em toda a superfície sendo a amostra com aplicação por scCO_2 envelhecida novamente idêntica ao momento após aplicação e na amostra na qual a aplicação do TiO_2 foi via pulverização aparece novamente uma espécie de placa/ agregado de partículas. No entanto, a formação de placas é muito mais evidente e contrastante no calcário Moleanos como se verifica na Figura 3.5 – (b) comparativamente ao Lioz com a mesma aplicação representado na Figura 3.3 - (b).

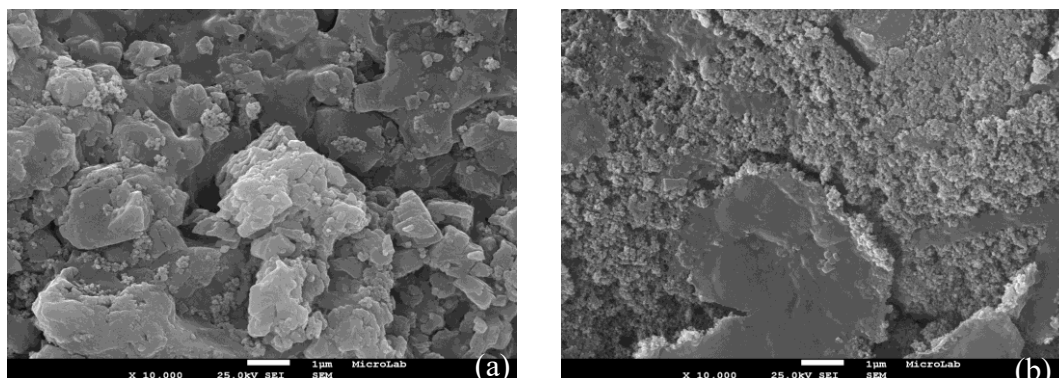


Figura 3.5- Imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento: (a) Moleanos após ensaio de fadiga térmica com TiO_2 aplicado via scCO_2 ; (b) Moleanos após ensaio de fadiga térmica com TiO_2 aplicado via pulverização;

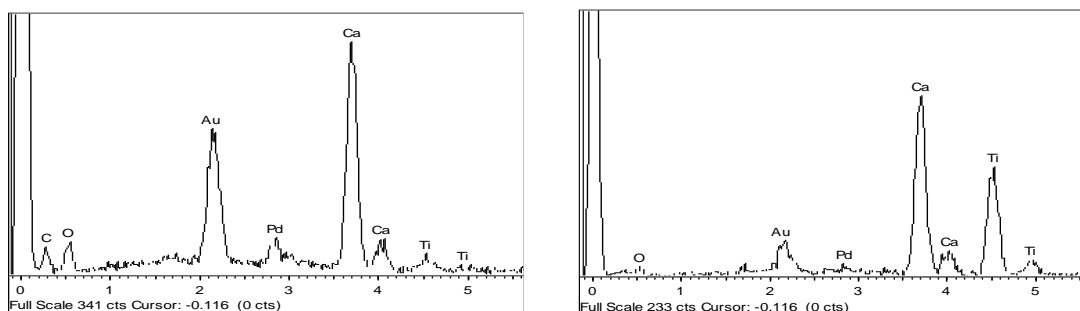


Figura 3.6 - Espectro de EDS corresponde à Figura 3.5 - (a) e (b) respectivamente, indicando a presença de titânio.

Verifica-se ainda através dos espectros que, nas amostras onde há formação de placas há uma presença forte do TiO_2 embora este exista em toda a amostra. Para melhor visualização do referido anteriormente o anexo VI apresenta imagens complementares das diferentes fases analisadas.

3.2 Colorimetria

Apresenta-se na Tabela 3.1 e 3.2 os principais resultados em termos de alterações colorimétricas induzidas pela aplicação do TiO_2 , por pulverização e por dióxido de carbono supercrítico, sobre amostras de calcário Lioz pelo método de pulverização, assim como as recorrentes dos ensaios de envelhecimento por fadiga térmica.

Tabela 3.1- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Lioz aplicadas com pulverização.

	Pulverização		
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fadiga térmica</i>
L*	77,12	82,52	85,46
a*	2,52	2,92	1,92
b*	9,07	6,57	4,49
Delta E	-	5,96	3,74

Tabela 3.2- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Lioz aplicadas com CO₂ supercrítico.

	scCO ₂		
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fadiga térmica</i>
L*	78,29	83,26	85,00
a*	2,17	3,36	2,34
b*	8,81	5,1	5,71
Delta E	-	6,32	2,11

A aplicação por pulverização de um revestimento de TiO₂ no calcário Lioz clareou as superfícies (Tabela 3.1). A nível da luminosidade, verifica-se que a branqueou sempre da sã para o após a aplicação e para o após envelhecimento por fadiga térmica, no entanto, o branqueamento foi ligeiramente menor/ menos expressivo entre o após a aplicação de TiO₂ e o depois do ensaio de envelhecimento por fadiga térmica, resultado esse que se verifica também na variação do delta E.

Relativamente ao ensaio na solar box os resultados da colorimetria, apesar de realizados, não foram possíveis de utilizar e comparar. Considerando apenas a análise a olho nú, verifica-se uma acção de branqueamento mais acentuada na aplicação da fuligem a seco. Ainda que, consideremos a quantidade de fuligem aplicada excessiva relativamente ao que aconteceria em ambiente urbano, verifica-se que, ainda assim, houve acção do TiO₂. Se a aplicação fosse gradual como aconteceria naturalmente em ambiente exterior talvez se obtivessem resultados ligeiramente diferentes e mais benéficos. Na aplicação com água há um maior escurecimento da superfície após a aplicação mas também existe um branqueamento relevante após o ensaio que revela remoção de partículas e por sua vez acção do TiO₂.

No que toca aos resultados da fuligem o interesse não foi a alteração de cor pela sujidade mas, comparar a aplicação de fuligem inicial com a após o ensaio na solarbox e verificar se existiria alguma remoção das partículas.

No calcário Lioz onde a aplicação foi feita com o scCO₂ verifica-se um comportamento idêntico. Semelhante ao anterior o Delta E é mais elevado no entanto após o envelhecimento e pouco visível.

Tabela 3. 3- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Moleanos com aplicação de TiO₂ por pulverização.

	Pulverização		
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fadiga térmica</i>
L*	73,38	79,63	82,49
a*	1,87	2,46	1,75
b*	8,45	6,14	4,12
Delta E	-	6,70	3,57

Tabela 3.4- Tabela dos valores médios de colorimetria das amostras de Moleanos com aplicação com CO₂ supercrítico.

	scCO ₂		
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Fadiga térmica</i>
L*	73,11	79,03	79,14
a*	2,04	2,88	2,74
b*	8,288	5,94	6,35
Delta E	-	6,43	0,45

No calcário Moleanos verifica-se, através da variação do parâmetro L* que existiu também um branqueamento, à semelhança do calcário Lioz no entanto, esse branqueamento foi menor na aplicação com o scCO₂.

A variação do Delta E mostra que a aplicação com o scCO₂ é mais eficaz no que toca ao branqueamento da superfície. Um resultado importante pois esta pedra tem uma tonalidade mais escura que o calcário Lioz.

Das várias investigações feitas relacionadas com a mudança de cor, devido a aplicações baseadas em TiO₂, conclui-se que as alterações verificadas são dependentes, em parte, das características das pedras tratadas, especialmente em relação à sua cor original [32,33,34]: o seu efeito é mais

significativo em rochas de tonalidade escura, devido ao clareamento que provoca. Outra alteração que pode afectar a cor das pedras prende-se à quantidade aplicada de TiO_2 , ainda que, não de forma estritamente proporcional [32,33,34]. Por último, o aspecto das pedras após aplicação das nanopartículas de TiO_2 parece minimamente constante ao longo do tempo, como comprovam os processos de envelhecimento acelerados e outros casos onde se aplicou [30,34]. Os resultados similares aos relatados noutros tratamentos à base de TiO_2 em calcários [30,34].

3.3 Reflectância difusa

Os valores de reflectância difusa obtidos durante diferentes fases de ensaio e para as diferentes aplicações estão representados graficamente na figura 3.7. Os espectros estão apresentados com uma gama de comprimento de onda entre 400 e 800 nm – zona do visível- para todas as amostras. A reflectância difusa é a componente de radiação que penetra a amostra, na qual, sofre uma dispersão antes de voltar á superfície, estando, assim, relacionada com a absorvância do revestimento.

Comparando a reflectância difusa das amostras de referência dos litótipos alvo de estudo (Fig. 3.7), verifica-se que o calcário Moleanos apresenta valores médios inferiores a 65 %, comparativamente ao calcário Lioz (valor médio de aproximadamente 70%). Tal facto terá certamente relacionado com as diferenças nas suas características petrográficas e possivelmente da sua rugosidade, apesar de ambos os litótipos terem tido acabamentos semelhantes.

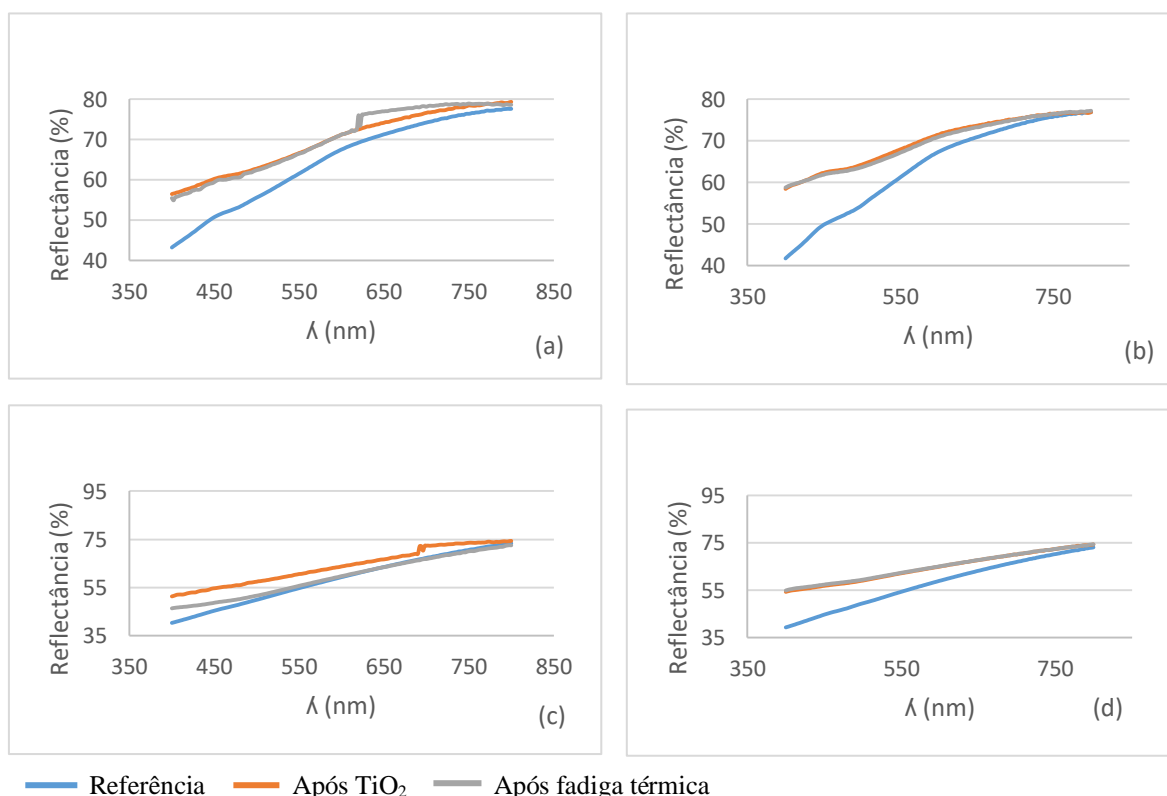


Figura 3.7 – Espectros de reflectância difusa: (a) calcário Lioz com aplicação de TiO₂ com scCO₂; (b) calcário Lioz com aplicação de TiO₂ por pulverização; (c) calcário Moleanos com aplicação de TiO₂ por scCO₂; (d) calcário Moleanos com aplicação de TiO₂ por pulverização.

Com aplicação do revestimento de nanopartículas de TiO₂, verifica-se, independentemente do tipo de aplicação e do tipo litológico, que os espectros são semelhantes, na parte inicial, ou seja, nota-se um aumento na % de reflectância difusa, aumento este que se pode dever ao facto das partículas de TiO₂ ficarem excitadas com a radiação mais próxima do infravermelho. No entanto, os valores de reflectância difusa acabam por estabilizar ou aproximar-se da reflectância difusa das amostras de referência para um comprimento de onda de 800 nm. Verifica-se assim, que a nível de reflexão da luz nas superfícies revestidas com TiO₂ não se verifica alteração relevante pois, ainda que em algum momento possa reflectir mais luz, tirando opacidade, aparecem zonas com a mesma percentagem de reflectância para o mesmo comprimento de onda.

Com os ensaios de fadiga térmica, à excepção do calcário Moleanos com aplicação de TiO₂ por scCO₂, verifica-se que os valores de reflectância difusa se mantêm inalterados relativamente aos alcançados após aplicação dos revestimentos de dióxido de titânio. Os valores de reflectância difusa no calcário Moleanos com aplicação de TiO₂ por scCO₂ após ensaio de fadiga térmica tendem a aproximar-se dos valores de referência, o que poderá indiciar alguma remoção das nanopartículas no decorrer deste ensaio, ainda que a nível colorimétrico tal efeito não se tenha feito sentir.

3.4 Ângulo de contacto estático

Apresenta-se nas Tabelas 3.5 e 3.6 os resultados alcançados para as superfícies de calcário Lioz e Moleanos em termos de ângulo de contacto estático após aplicação por pulverização e via scCO₂ de nanopartículas de TiO₂, respectivamente. Encontram-se igualmente os valores de ângulo de contacto obtidos após os ensaios de envelhecimento por fadiga térmica. Ambos os litótipos podem ser considerados hidrofílicos ($\theta_s < 90^\circ$) antes da aplicação do revestimento com nanopartículas de TiO₂. Todavia o calcário Lioz é mais hidrofóbico do que o Moleanos. Esta diferença de comportamento poderá estar relacionada com as diferenças nas suas características intrínsecas e também nas suas propriedades petrofísicas.

Tabela 3.5: Valores médios de ângulo de contacto estático medidos em superfícies de calcário Lioz: referência, após revestimento com TiO_2 , após ensaio de fadiga térmica.

Lioz					
	Pulverização			scCO ₂	
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Env.</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Env.</i>
CA- Drt (°)	56,40	37,65	40,42	49,26	34,22
CA-Esq (°)	56,00	38,23	41,17	49,53	32,25
CA- Media (°)	56,20	37,94	40,79	49,39	33,24

Na tabela indicam-se os valores referência, após a aplicação do TiO_2 (TiO_2) e após ensaio de envelhecimento (Env.).

Tabela 3.6: Valores médios de ângulo de contacto estático em superfícies de calcário Moleanos: referência, após revestimento com TiO_2 , após ensaio de fadiga térmica.

Moleanos					
	Pulverização			scCO ₂	
	<i>Referência</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Env.</i>	<i>TiO₂</i>	<i>Env.</i>
CA- Drt (°)	48,77	17,59	27,30	21,64	35,04
CA-Esq (°)	48,91	17,53	26,88	21,50	35,99
CA- Media (°)	48,84	17,56	27,09	21,57	35,51

Na tabela indicam-se os valores referência, após a aplicação do TiO_2 (TiO_2) e após ensaio de envelhecimento (Env.).

A aplicação do revestimento nanoparticulado de TiO_2 sobre estas superfícies pétreas tornou estas superfícies mais hidrofílicas, ou seja, verificou-se uma redução significativa do ângulo de contacto estático. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Quagliarini. [32] Assim sendo, os resultados esperados face às propriedades hidrofílicas do dióxido de titânio: O ângulo de contacto diminui, não por estar a absorver a água mais rapidamente mas, devido à tensão superficial que aumenta tornando a água num camada fina que é retirada mais rapidamente da superfície.

Após o ensaio de fadiga térmica verifica-se tendência para aumento do ângulo de contacto estático em aproximadamente 10 % no caso do calcário Lioz e 14% no caso do calcário Moleanos, ainda que para valores claramente inferiores aos das superfícies de referência. De qualquer forma os ensaios de fadiga térmica vêm mostrar alteração dos comportamentos das superfícies após ciclos de humedecimento/ exposição a temperatura. Excepção feita no caso do calcário Lioz em que a aplicação de TiO_2 foi feita com recurso a scCO₂, onde se verificou redução do ângulo de contacto

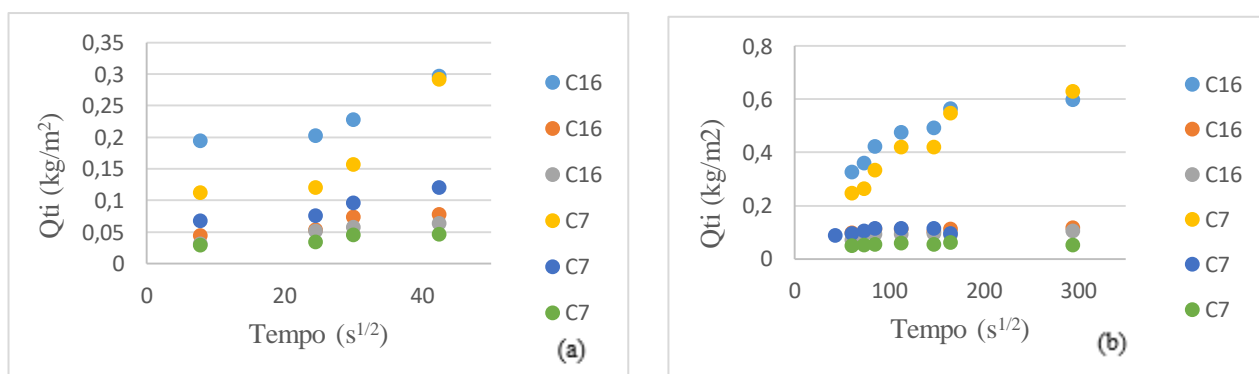
estático após o ensaio de fadiga térmica. Este pode dever-se ao facto de ter terminado no ciclo de exposição à luz e as partículas de dióxido de titânio ainda estarem activas devido à radiação ou à perda de partículas nos restantes casos. Estes resultados estão de acordo com as características fotoinduzidas do TiO_2 e apresentadas no capítulo 1, ponto 2.

3.5 Absorção de água por capilaridade

Quanto à absorção de água por capilaridade é de salientar que os testes utilizados para avaliação da ascensão capilar não foram realizados em condições propícias para actividade hidrofílica do TiO_2 por exposição a luz UV. Apesar da ausência deste efeito, as nanopartículas de TiO_2 alteram a morfologia das superfícies das pedras tratadas como também modificam a sua absorção de água. Alguma variação existente pode depender dos parâmetros utilizados, como a quantidade de TiO_2 utilizado na pedra, do processo de síntese do produto ou mesmo da especificidade da pedra a ser tratada [35]. De qualquer forma o estudo do comportamento que os materiais rochosos apresentam quando em presença de água, torna-se extremamente importante. Através dele é possível saber como reagem quando da sua exposição à água da chuva ou quando se encontram em contacto com esta. Uma das formas segundo a qual a água pode ser absorvida por uma rocha é por capilaridade, exigindo-se para tal que a água se encontre na forma livre.

Apresenta-se nas Figuras 3.8 e 3.9 os resultados alcançados para as superfícies de calcário Moleanos e Lioz em termos de de curvas cinéticas de embebição capilar antes e após aplicação por pulverização e via $scCO_2$ de nanopartículas de TiO_2 . Encontram-se igualmente representadas as cinéticas de capilaridade obtidas após os ensaios de envelhecimento por fadiga térmica.

As rochas utilizadas neste estudo apresentam predisposições distintas para absorção de água por capilaridade, mesmo antes da aplicação dos revestimentos com nanopartículas de dióxido de titânio. De facto a absorção de água alcançada pelo calcário Moleanos é, em média 3 vezes superior à do calcário Lioz. Trata-se de um resultado conforme as características apresentadas nas fichas técnicas destes litótipos.

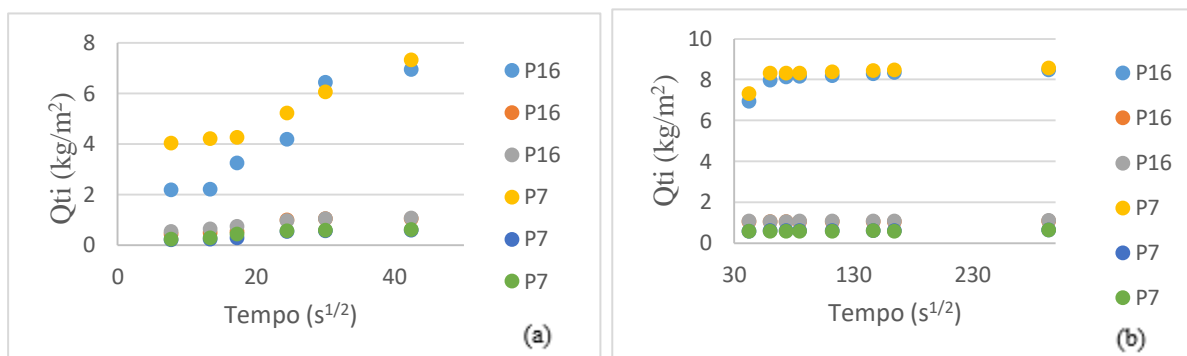


Legenda: C16- Lioz com aplicação por pulverização; C7- Lioz com aplicação por $scCO_2$.

● ● Referência ● ● TiO_2 via pulverização ● ● Envelhecimento Fadiga térmica

Figura 3.8 – Gráfico característico de absorção de água por capilaridade no calcário Lioz numa amostra com aplicação via pulverizador e outra por scCO₂.

(a) Gráfico dos 30 minutos iniciais; (b) Gráfico do ensaio dos 30 minutos até as 24 horas.



Legenda: P16-Moleanos com aplicação por pulverização; P7- Moleanos com aplicação por scCO₂.

● ● Referência ● ● TiO₂ via pulverização ● ● Envelhecimento Fadiga térmica

Figura 3.9 – Gráfico característico de absorção de água por capilaridade no calcário Moleanos numa amostra com aplicação via pulverizador e outra por scCO₂.

(a) Gráfico dos 30 minutos iniciais; (b) Gráfico do ensaio dos 30 minutos até as 24 horas.

Com a aplicação das nanopartículas de TiO₂, verifica-se para ambos os litótipos, e independentemente do método de aplicação uma redução da capacidade de sucção de água pelas superfícies, mas claramente mais acentuada no caso do calcário Lioz (Figura 3.5, Figura 3.6). Regista-se uma absorção crescente na primeira meia hora e que tende a estabilizar para tempos superiores a 40 minutos. Após o ensaio de envelhecimento acelerado por fadiga térmica verifica-se que as superfícies de calcário Lioz mantêm inalteradas as suas características de imbibição capilar (Figura 3.5), enquanto, as superfícies de calcário Moleanos tendem a absorver quantidades significativamente inferiores às das superfícies após aplicação do revestimento e após o envelhecimento (Figura 3.6). Isto, possivelmente acontece, devido a tensão superficial que o revestimento causa na superfície fazendo com que a água suba apenas pelas laterais e em menor quantidade, reduzindo o coeficiente de capilaridade.

CAPITULO 4: Considerações Finais

A aplicação de nanopartículas de dióxido de titânio em superfícies pétreas contribui para a preservação do património cultural construído, na medida em que se obtém uma superfície com características de auto-limpeza. Será uma mais-valia pois manterá a superfície mais limpa durante um período de tempo (duração mínima de um ano laboratorial), não deixará a sujidade entrar em profundidade e fará com que as futuras intervenções não sejam tão profundas e/ou intensas o que reduzirá os custos de manutenção a longo prazo.

O objectivo desta pesquisa centrou-se essencialmente num levantamento sobre a utilização de nanopartículas de dióxido de titânio em diversos materiais, mais especificamente em património cultural construído em pedra, tal como os processos de aplicação. Estes levantamentos foram feitos para estudar novas possibilidades de aplicação de nanopartículas de TiO_2 eficazes, pouco nocivas e com durabilidade.

Este trabalho utilizou dois tipos de calcários portugueses de ampla utilização tanto em interiores como exteriores, seja a nível nacional, seja internacional. Foram assim escolhidos o calcário Lioz e o calcário Moleanos, que apresentam características petrofísicas e mecânicas distintas, assim como texturas e tonalidades diferentes.

A escolha de revestimento à base de nanopartículas de dióxido de titânio deveu-se devido às duas principais propriedades que esta apresenta quando exposta à luz solar: Fotocatálise e Super-hidrofilicidade.

Estas características permitem que o TiO_2 , quando entra em contacto com agentes de deterioração externos, faça uma degradação dos mesmos e os retire da superfície. Isto também acontece quando ele entra em contacto com a água e cria uma camada fina e homogénea de água nas superfícies tratadas que escorre e leva com ela a sujidade, levando a um efeito de auto-limpeza.

No entanto, a utilização de composto à base de dióxido de titânio para a preservação do Património Arquitectónico e Artístico tem de obedecer a algumas normas como, a preservação do aspecto original do substrato. E mesmo após a deposição do revestimento, garantir a ausência de efeitos adversos ou alterações químicas para o material que possam ser induzidas pelo TiO_2 , tal como o referido anteriormente a eficácia real de auto-limpeza.

Foi necessário escolher um solvente pouco agressivo e nocivo e que não desse à solução um aspecto leitoso e esbranquiçado. Até então, a utilização do TiO_2 como tratamento para pedra era em forma de sol-gel, onde não haveria problema com a alteração de cor. O principal problema seria a obtenção de filmes transparentes de TiO_2 pois é necessário expô-lo a altas temperaturas que não seriam suportadas pelas superfícies pétreas ou então, tentar perceber de que forma

poderíamos fazê-lo sem estar exposto a temperatura. Após vários estudos de solubilidade o solvente escolhido foi o etanol.

Para tentar solucionar a transparência optou-se por desenvolver um método onde as partículas fossem dispersas pela superfície, mas que não fossem visíveis olho nú. Os métodos escolhidos foram a pulverização e a dispersão por dióxido de carbono supercrítico. Desta maneira foi testada a solução em todos os parâmetros a ter em conta, tal como a alteração de cor, etc., e por comparação de dois métodos de aplicação diferenciados. Todas as análises/ estudos foram feitos por comparação com a superfície original/ referência, após a aplicação e após ensaios de envelhecimento acelerado (fadiga térmica e solarbox).

Na análise da microestrutura da camada através da microscopia eletrónica de varrimento verificou-se a presença do revestimento sobre a pedra ainda que não de forma tão regular ou uniformemente como esperado, mas uma deposição que abrangia toda a superfície de forma irregular, devido à agregação de nanopartículas de TiO_2 , principalmente nas zonas porosas.

No entanto em ambas as formas de aplicação e mesmo após envelhecimento acelerado conseguiu-se sempre identificar a presença de titânio nas superfícies revestidas através de FESEM-EDS.

A nível de alteração de cor e brilho (avaliado pela reflectância difusa) relativamente ao aspecto original obteve-se o esperado, ou seja, uma camada fina que branqueia ligeiramente a cor de referência mas que é aceitável pois é praticamente indetectável a olho nú (valores de variação total de cor entre o 5 e os 6 foram obtidos). A este nível poderá haver num futuro trabalho de investigação tendo em vista a redução do branqueamento embora este não pareça relevante ao perceber todas as vantagens que um revestimento destes apresenta e pelo facto da alteração total de cor ser muito pequena. Relativamente ao brilho a alteração é quase insignificante.

Em ambos os métodos de aplicação de nanopartículas de TiO_2 os resultados de obtenção de uma camada fina e o mais transparente possível são semelhantes, como verificamos também nos resultados da colorimetria, no entanto a olho nú o método por dispersão de scCO_2 parece mais eficaz ao formar a camada fina uniformemente e a nível de transparência.

Relativamente à alteração da absorção de água por capilaridade decorrente das características do TiO_2 o comportamento das superfícies foi claramente alterado, com redução significativa da quantidade de água absorvida. Pensa-se que esta redução teria ainda sido maior caso este ensaio tivesse sido efectuado com exposição à luz UV. O mesmo teria acontecido a nível da redução do ângulo de contacto estático. Ainda assim, os resultados mostraram a hidrofiliabilidade característica deste revestimento e o aumento da molhabilidade da superfície, que não significa um aumento da absorção de água. Devido à tensão superficial que este revestimento cria na superfície pétreo, a água cria uma camada ou espalha a gota mas não entra em profundidade, ou seja, não é claramente

absorvida mantendo o mesmo comportamento mesmo após o ensaio de fadiga térmica. Este facto ajuda bastante em pedras porosas nas quais a água pode provocar bastantes danos.

A nível do efeito de auto-limpeza, simulado pelo recobrimento das superfícies com fuligem de veículos disel e posterior exposição das mesmas em solarbox, verificou-se que houve uma remoção ainda que pequena das partículas de fuligem. O ensaio pretendia perceber se compostos orgânicos, com a exposição a um ambiente exterior, eram removidos. No entanto, num ambiente real não seriam depositados compostos orgânicos com tanta intensidade mas seria necessário para saber se haveria ou não algum efeito, essa deposição seria gradual e mesmo assim verificou-se a remoção. Este ensaio de envelhecimento acelerado na solarbox seria mais eficaz se as amostras tivessem tido contacto com água mas devido as condicionantes dos equipamentos não foi possível. Sendo portanto, um ensaio a fazer num futuro próximo. Pode-se assim concluir que ainda com uma camada muito fina de TiO_2 , há sempre interacção das nanopartículas com os compostos orgânicos bastando apenas uma mínima radiação UV.

No que toca ao ensaio de fadiga térmica, após os 365 ciclos correspondentes a 1 ano laboratorial, a camada de TiO_2 aplicada por ambos os métodos manteve-se na superfície pétreas, mantendo também em valores dos ensaios e análises muito aproximados aos adquiridos após a aplicação do dióxido de titânio. Prova-se assim que esta camada tem resistência a água e a temperaturas elevadas como aconteceria no exterior. No entanto seria interessante, numa próxima investigação, perceber se há libertação de nanopartículas ao longo do processo e que influencia isso terá nas funções auto-limpantes.

No futuro será necessário repetir alguns ensaios com outras variantes, como os sugeridos ao longo do texto, pois é ainda, necessário, aprofundar os conhecimentos acerca dos mecanismos do TiO_2 e como se comporta como revestimento e mesmo em outras aplicações ou áreas científicas.

Este tipo de revestimentos com titânio poderá ser muito útil para o Património Arquitectónico, em pequena e grande escala, actuando igualmente como biocida, não permitindo que a sujidade entre em profundidade, adiando a necessidade de intervir e mantendo a superfície limpa. Novamente outra área que importará estudar será a capacidade deste tipo de revestimento com estas formas de aplicação na prevenção da biodeterioração destes suportes pétreos.

Será também importante perceber melhor o comportamento em ambiente exterior fazendo ensaios a longo prazo, tanto a nível laboratorial como em ambiente urbano real. Será ainda importante, estudar a reversibilidade de um revestimento à base de nanopartículas de TiO_2 , compatibilidades com outras técnicas de intervenção em património cultural, impacto ambiental que teria pois o TiO_2 reagirá igualmente com os poluentes atmosféricos e os benefícios que poderá ter até para a saúde humana.

A nível de durabilidade percebeu-se com o ensaio de fadiga térmica que há uma boa resistência do revestimento na superfície pétreo, como foi dito anteriormente, ao longo do tempo e que, este, não perde as suas características. Ainda assim será necessário aprofundar esta questão e perceber se haverá ou não perda de partículas após algum tempo de exposição à água e a luz solar e se o comportamento se altera.

Neste sentido, pode-se concluir que há uma grande necessidade e importância em realizar diferentes análises e estudos na avaliação da absorção de água por superfícies porosas e irregulares como as pedras, para verificar melhor a influência e combinação de filmes de TiO_2 , luz UV e substratos tratados, dado que envolve vários factores, inclusive os ambientais.

Bibliografia

- [1] Doehne E., Price C. , Stone Conservation – An Overview of Current Research , The Getty Conservation Institute, 2010
- 2] Munafò P., Goffredo G., Quagliarini E. , TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview, El selvier, 2015.
- [3] Mo J, Zhang Y, Xu Q, Lamson JJ, Zhao R. Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: a literature review. *Atmos Environ* 2009; 43:2229–46.
- [4] Quagliarini E, Bondioli F, Goffredo GB, Licciulli A, Munafò P. Smart surfaces for Architectural Heritage: preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine. *J Cult Herit* 2012; 13:204–9.
- [5] Urosevic M, Yebra-Rodriguez A, Sebastian-Pardo E, Cardell C. Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (S Spain). *Sci Total Environ* 2012; 414:564–75.
- [6] Brimblecombe P, Grossi CM. Aesthetic thresholds and blackening of stone buildings. *Sci Total Environ* 2005; 349:175–89.
- [7] Pio CA, Ramos MM, Duarte AC. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment. *Atmos Environ* 1998; 32:1979–89.
- [8] Young ME, Urquhart DCM, Laing RA. Maintenance and repair issues for stone cleaned sandstone and granite building facades. *Build Environ* 2003; 38:1125–31.
- [9] Grossi CM, Esbert RM, Diaz-Pache F, Alonso FJ. Soiling of building stones in urban environments. *Build Environ* 2003; 38:147–59.
- [10] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep* 2003;48:53 – 229.
- [11] Di Paola A, Cufalo G, Addamo M, Bellardita M, Campostrini R, Ischia M, et al. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite- based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. *Colloids Surf Physicochem Eng Asp* 2008; 317:366–76.
- [12] Allen NS, Edge M, Verran J, Stratton J, Maltby J, Bygott C. Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits. *Polym Degrad Stab* 2008; 93:1632–46.

- [13] Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 2004;32:33–177.
- [14] Guo S, Wu Z, Zhao W. TiO₂-based building materials: above and beyond traditional applications. *Chin Sci Bull* 2009; 54:1137–42.
- [15] Fujishima A, Zhang X. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chim* 2006; 9:750–60.
- [16] Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal B Environ* 2012; 125:331–49.
- [17] Fujishima A, Zhang X, Tryk D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 2008; 63:515–82.
- [18] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2000; 1:1–21
- [19] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, Chikuni M, Kojima E, Kitamura A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* 1997; 388:431–2.
- [20] Fujishima A, Rao TN, Tryk D. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochim. Acta* 2000; 45:4683–90.
- [21] F.L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide, *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004) 117–121
- [22] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai, Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177 (2015) 396–428.
- [23] Ana Josina Fonseca, Fernando Pina, Maria Filomena Macedo, Nuno Leal, Anna Romanowska-Deskins, Leonila Laiz, Antonio Gómez-Bolea, Cesareo Saiz-Jimenez, Anatase as an alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides, *International Biodeterioration & Biodegradation* 64 (2010) 388-396.
- [24] S.S. Lucas, V.M. Ferreira, J.L. Barroso de Aguiar, Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity, *Cement and Concrete Research* 43 (2013) 112–120
- [25] <http://decarboni.se/publications/co2-liquid-logistics-shipping-concept-llsc-overall-supply-chain-optimization/31>, consultado pela ultima vez a 22 de Setembro de 2015.

- [26] Rodrigues, C., Crystallization by anti-solvent effect on a solution Ionic liquid-Chitin-Supercritical CO₂, Tese de Mestrado, IST, 2008.[12] <http://rop.lneg.pt/rop/FormProduto.php>, consultado pela ultima vez a 22 de Setembro de 2015.
- [27] <http://rop.lneg.pt/rop/FormProduto.php>, consultado pela ultima vez a 22 de Setembro de 2015.
- [28] Miliani C, Velo-Simpson ML, Scherer GW. Particle-modified consolidants: a study on the effect of particles on sol–gel properties and consolidation effectiveness. *J Cult Herit* 2007; 8:1–6.
- [29] Garcia O, Malaga K. Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials. *J Cult Herit* 2012; 13:77–82.
- [30] La Russa MF, Ruffolo SA, Rovella N, Belfiore CM, Palermo AM, Guzzi MT, et al. Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage. *Prog Org Coat* 2012; 74:186–91.
- [31] EN 1925 – Natural stone test methods - Determination of water absorption coefficient by capillarity, Brussels: Europeans Committee for Standardization, 1999
- [32] Quagliarini E, Bondioli F, Goffredo GB, Cordoni C, Munafo P. Self-cleaning and depolluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Constr Build Mater* 2012; 37:51–7.
- [33] Quagliarini E, Bondioli F, Goffredo GB, Cordoni C, Munafo P. Self-cleaning and depolluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Constr Build Mater* 2012; 37:51–7.
- [34] Munafo P, Quagliarini E, Goffredo GB, Bondioli F, Licciulli A. Durability of nano-engineered TiO₂ self-cleaning treatments on limestone. *Constr Build Mater* 2014; 65:218–31.
- [35] Bergamonti L, Alfieri I, Lorenzi A, Montenero A, Predieri G, Barone G, et al. Nanocrystalline TiO₂ by sol–gel: characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones. *Appl Surf Sci* 2013; 282:165–73.
- [36] Ozga I, Ghedini N, Giosue C, Sabbioni C, Tittarelli F, Bonazza A. Assessment of air pollutant sources in the deposit on monuments by multivariate analysis. *Sci Total Environ* 2014; 490:776–84.
- [37] Feynman RP. There’s plenty of room at the bottom. *Eng Sci* 1960; 23:22–36.
- [38] Taniguchi N. On the basic concept of nanotechnology. *Proc Int Conf Prod Eng Tokyo II Jpn Soc Precis Eng* 1974:18–23.
- [39] Drexler KE. Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proc Natl Acad Sci* 1981;78:5275–8.
- [40] Mosquera MJ, De los Santos DM, Montes A, Valdez-Castro L. New nanomaterials for

consolidating stone. *Langmuir* 2008;24:2772 – 8.

[41] Pinto MJ. Levantamento Cartográfico de Locais de Pedreiras no Concelho de Lisboa. Câmara Municipal de Lisboa – Pelouro do Licenciamento Urbanístico Reabilitação Urbana, Planeamento Urbano e Planeamento Estratégico, 2005.

[42] Aires- Barros, L., *As rochas dos monumentos portugueses, tipologias e patologias*, Volume I, Instituto Português do Património Arquitectónico, Lisboa, 2001.

[43] <http://decarboni.se/publications/co2-liquid-logistics-shipping-concept-llsc-overall-supply-chain-optimization/31>, consultado pela ultima vez a 22 de Setembro de 2015.

[44] Chew MYL, Tan PP. Facade staining arising from design features. *Constr Build Mater* 2003; 17:181–7.

[45] Creighton PJ, Lioy PJ, Haynie FH, Lemmons TJ, Miller JL, Gerhart J. Soiling by atmospheric aerosols in an urban industrial area. *J Air Waste Manag Assoc* 1990; 40:1285–9.

[46] Escadeillas G, Bertron A, Blanc P, Dubosc A. Accelerated testing of biological stain growth on external concrete walls. Part 1: development of the growth tests. *Mater Struct* 2007; 40:1061–71.

[47] Gaylarde CC, Gaylarde PM. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *IntBiodeterior Biodegrad* 2005; 55:131–9.

[48] Devi LG, Kavitha R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Appl Catal B Environ* 2013; 140–141:559–87.

[49] Zhang H, Banfield JF. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *J Phys Chem B* 2000; 104:3481–7.

[50] Guerrini GL, Peccati E. Photocatalytic cementitious roads for depollution. In: Baglioni P, Cassar L, editors. *Proc Int RILEM Symp Photocatal Environ Constr Mater*. Bagnoux: Rilem; 2007. p. 179–86.

[51] Licciulli A, Calia A, Lettieri M, Diso D, Masieri M, Franza S, et al. Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone. *J Sol–Gel Sci Technol* 2011; 60:437–44.

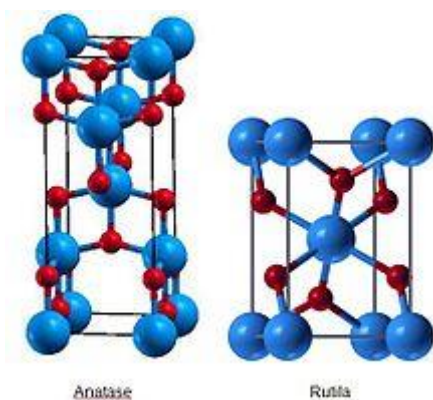
[52] Quagliarini E, Bondioli F, Goffredo GB, Licciulli A, Munafo P. Self-cleaning materials on Architectural Heritage: compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. *J Cult Herit* 2013; 14:1–7.

[53] Pinho L, Mosquera MJ. Titania–silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. *J Phys Chem C* 2011; 115:22851–62.

- [54] Pinho L, Mosquera MJ. Photocatalytic activity of TiO₂–SiO₂ nanocomposites applied to buildings: influence of particle size and loading. *Appl Catal B Environ* 2013; 134–135:205–21.
- [55] Bergamonti L, Alfieri I, Franzo M, Lorenzi A, Montenero A, Predieri G, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO₂ with application as photoactive coating on stones. *Environ Sci Pollut Res* 2014;21:13264 – 77.
- [56] Aflori M, Simionescu B, Bordianu I-E, Sacarescu L, Varganici C-D, Doroftei F, et al. Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones. *Mater Sci Eng B* 2013; 178:1339–46.
- [57] Kapridaki C, Maravelaki-Kalaitzaki P. TiO₂–SiO₂–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Prog Org Coat* 2013;76:400 – 10
- [58] Ruffolo SA, Macchia A, La Russa MF, Mazza L, Urzi C, De Leo F, et al. Marine antifouling for underwater archaeological sites: TiO₂ and Ag-doped TiO₂. *Int J Photoenergy* 2013;2013:1 – 6.
- [59] Pinho L, Elhaddad F, Facio DS, Mosquera MJ. A novel TiO₂–SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Appl Surf Sci* 2013;275:389–96.

Anexos

Anexo I – Estrutura molecular das fases do dióxido de titânio



Anexo II – Propriedades do Dióxido de Carbono

Tabela I.1- Propriedades gerais do Dióxido de Carbono [20]

Formula Química	CO ₂
Estrutura Molecular	O=C=O
Peso Molecular	44.011 g/kmol ⁻¹
Volume Molecular (condições normais)	22.263 m ³ /kmol ⁻¹
Temperatura crítica	31 °C
Pressão Crítica	73.83 bar
Densidade Crítica	466 kg/m ³
Ponto de sublimação	-78.9 °C @ 0.981 bar
Ponto triplo	-56.6 °C @ 5.18 bar

Anexo III – Fichas técnicas dos litótipos

Tabela II.1- Ficha técnica do calcário Lioz retirada do catálogo das rochas ornamentais portuguesas; [12]

Cálcario Lioz – Rocha sedimentar	
Localização	Distrito- Lisboa Concelho- Sintra Freguesia- Terrugem Lugar- Lameiras
Descrição Macroscópica	Calcário microcristalino bege, grosseiro, bioclástico e calciclástico, com estilólitos raros e cerrados.
Utilização recomendada	Interior e Exterior.
Características Físico-Mecânicas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Resistência mecânica à compressão 1050 kg/cm²; 2. Resistência mecânica à compressão após teste de grlividade 1380 kg/ cm²; 3. Resitência mecânica à flexão 147 kg/ cm²; 4. Massa volúmica aparente 2700 kg/m³; 5. Absorção de água à P. At. N. 0.1 % 6. Porosidade aberta 0.3%; 7. Coeficiente de dilatação linear térmica val. Máx 3.3 x 10⁻⁶ per °C; 8. Resistência ao desgaste 2.2 mm. 9. Resistência ao choque: altura mínima de queda 45 cm. <p>Obs. A resistência ao gelo é superior a 192 ciclos de gelo-degelo; apenas a cor de um dos provetes foi afectada por pontuações amarelo-acastanhadas.</p>
Microscopia	<p>Minerais essências: ~ 100% Calcite</p> <p>Descrição microscópica: Calcário biocalciclástico a bioconstruído muito esparitizado (Biosparite-microsparite).</p>

Análise Química	Al_2O_3 – 0,41% CaO – 55,54% Fe_2O_3 (total)- 0,02% K_2O - 0,05% MgO – 0,39% MnO - 0,00% Na_2O – 0,04% P.R.(L.O.I.)- 43,34% SiO_2 - 0,20%
-----------------	---

Tabela II. 2- Ficha técnica do calcário Moleanos retirada do catálogo das rochas ornamentais portuguesas; [12]

Cálcario Moleanos – Rocha sedimentar	
Localização	Distrito- Leiria Concelho- Alcobaça Freguesia- Prazeres de Aljubarrota Lugar- Moleanos
Descrição Macroscópica	Calcário de cor bege claro com leve tonalidade acinzentada, bioclástico e calciclástico, de tendência oolítica, com finas pontuações ou nódulos acastanhados dispersos e esparite abundante.
Utilização recomendada	Interiores e Exteriores; Cantarias.
Características Físico-Mecânicas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Resistência mecânica à compressão 920-1630 kg/cm². 2. Resistência mecânica à compressão após teste de gelividade 930-1550 kg/cm². 3. Resistência mecânica à flexão 97- 135 kg/ cm². 4. Massa volúmica aparente 2480- 2650 kg/ m³. 5. Absorção de água à P. At. N. 0,6% -3,1%. 6. Porosidade aberta 1,7% -7,6%. 7. Coeficiente de dilatação linear térmica val. Máx 3,1/3,9 x 10⁻⁶ per °C. 8. Resistência ao desgaste 2,0 - 4,5 mm. 9. Resistência ao choque: altura mínima de queda 30 a 40 cm. Obs. A resistência ao gelo é de 48 a 180 ciclos de gelo-degelo.
Microscopia	Minerais essenciais: ~ 100% Calcite

	Descrição microscópica: Calcário calcibiolástico com micrite e esparite (Opelbiointraesparite).
Análise Química	Al_2O_3 – 0,23% CaO – 55,76% Fe_2O_3 (total)- 0,04% MgO – 0,00% Na_2O – 0,07% P.R.(L.O.I.)- 43,82% SiO_2 - 0,06%

Anexo IV – Procedimento experimental para os testes de solubilidade utilizando diferentes solventes

Para os ensaios prévios de solubilidade foram utilizados como solventes a acetona, o etanol, o TetraHidroFurano e o isopropílico, nas seguintes proporções:

- 20 ml de Acetona + 0,5502 g de TiO_2 ;
- 20 ml de Etanol + 0,5545 g de TiO_2 ;
- 20 ml de TetraHidroFurano (THF) + 0,5067 g de TiO_2 ;
- 20 ml de Isopropílico + 0,5162 g de TiO_2 ;

A agitação foi feita à temperatura ambiente e foi sendo retirado 1 ml do líquido sobrenadante, após 1 minuto de espera, para um vidro de relógio e após 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min e 90 min de agitação.

Foi feito ainda outro teste de solubilidade com menor quantidade de TiO_2 com o objectivo de perceber que solvente teria partículas de titânio significativas e uma cor menos esbranquiçada então, repetiu-se o teste com os mesmos solventes mas com menor quantidade de dióxido de titânio como indicado:

- 20 ml de Acetona + 0,0059 g de TiO_2 ;
- 20 ml de Etanol + 0,0060 g de TiO_2 ;
- 20 ml de THF + 0,0078 g de TiO_2 ;
- 20 ml de Isopropílico + 0,0058 g de TiO_2 ;

A agitação foi feita novamente à temperatura ambiente e foi repetidamente retirado 1 ml do líquido sobrenadante, após 10 minutos de espera, para um vidro de relógio e após 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min e 90 min de agitação.

Apresenta-se na Imagem 1 as soluções obtidas com os diferentes solventes para $\approx 0,5000\text{g}$ de TiO_2 .

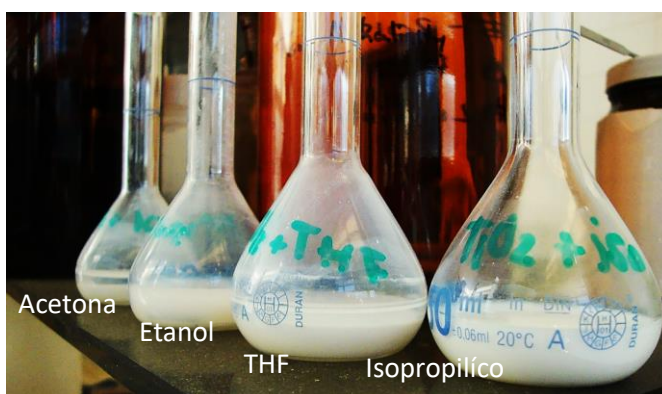


Figura III. 1- Fotografia das soluções obtidas para os diferentes solventes.

Dos ensaios efectuados segue a baixo as imagens da cor do liquido sobrenadante e os respectivos gráficos dos ensaios de solubilidade.

- TiO_2 + ACETONA

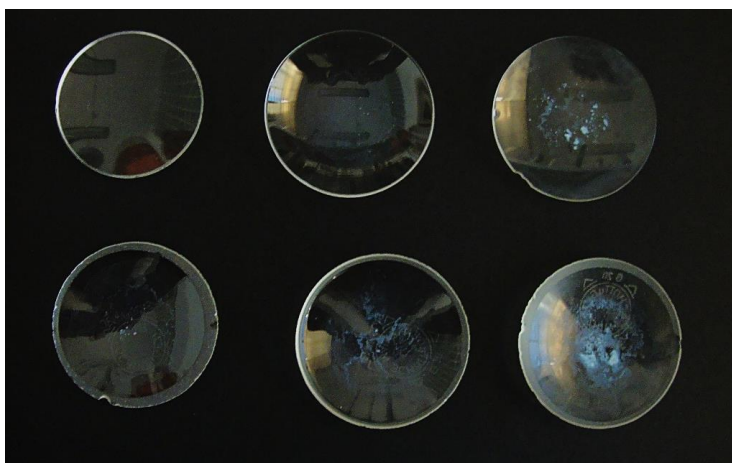


Figura III.2- Procura na obtenção de transparência do liquido sobrenadante de solução TiO_2 e acetona, depositado num vidro de relógio (1ml) após: (A) 5min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 30 min; (E) 60 min; (F) 90 min.

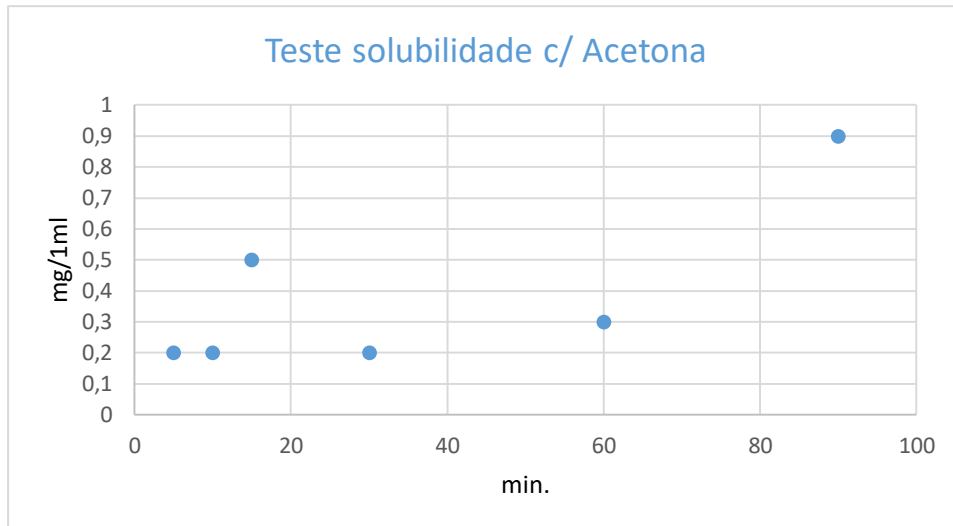


Figura III. 2.1- Quantidade de TiO_2 presente no em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de acetona com 0,5502 g de TiO_2

- TiO_2 + ETANOL

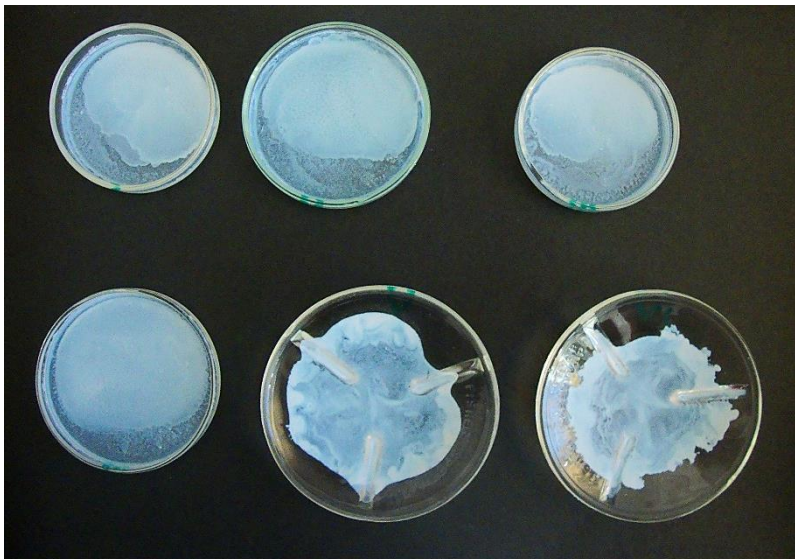


Figura III.3- Procura na obtenção de transparência no líquido sobrenadante de solução TiO_2 e etanol, depositado num vidro de relógio (1ml) após: (A) 5min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 30 min; (E) 60 min; (F) 90 min.

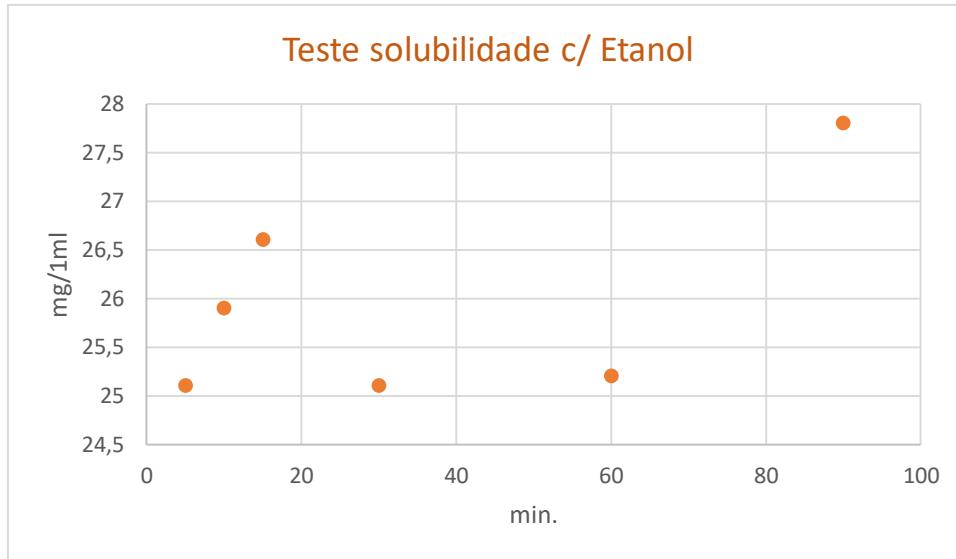


Figura III. 3.1- Quantidade de TiO_2 presente no em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de etanol com 0,5545g de TiO_2 .

- TiO_2 + THF

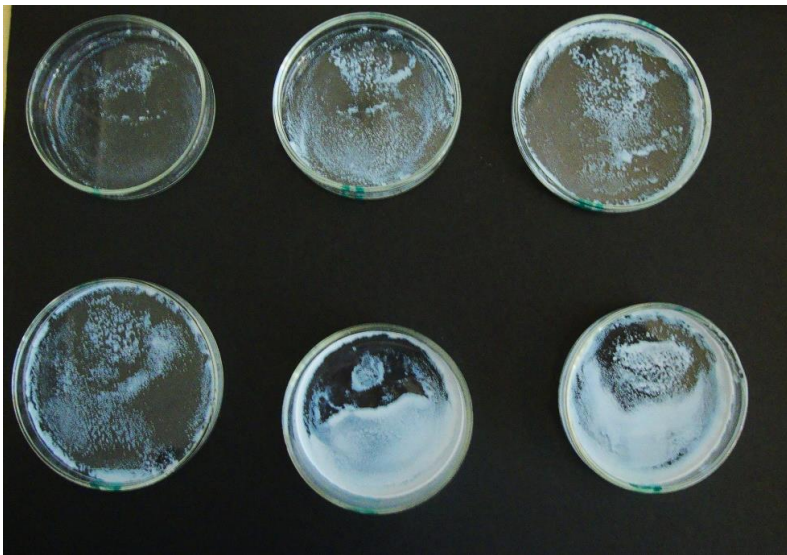


Figura III. 4- Procura na obtenção de transparência no líquido sobrenadante de solução TiO_2 e THF, depositado num vidro de relógio (1ml) após: (A) 5min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 30 min; (E) 60 min; (F) 90 min.

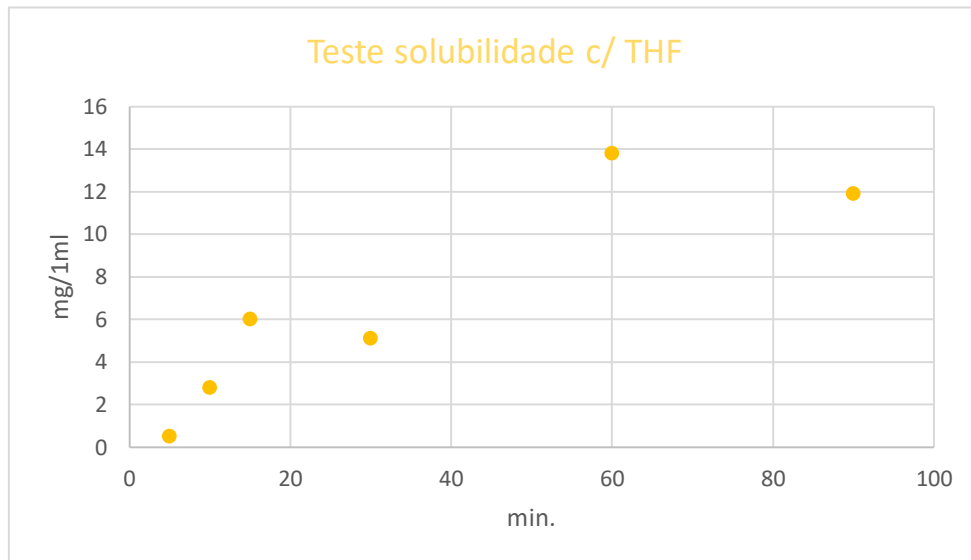


Figura III.4.1- Quantidade de TiO₂ presente em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de THF com 0,5067 g de TiO₂.

- TiO₂ + ISOPROPILÍCO



Figura III. 5- Procura na obtenção de transparência no líquido sobrenadante de solução TiO₂ e isopropílico, depositado num vidro de relógio (1ml) após: (A) 5min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 30 min; (E) 60 min; (F) 90 min.

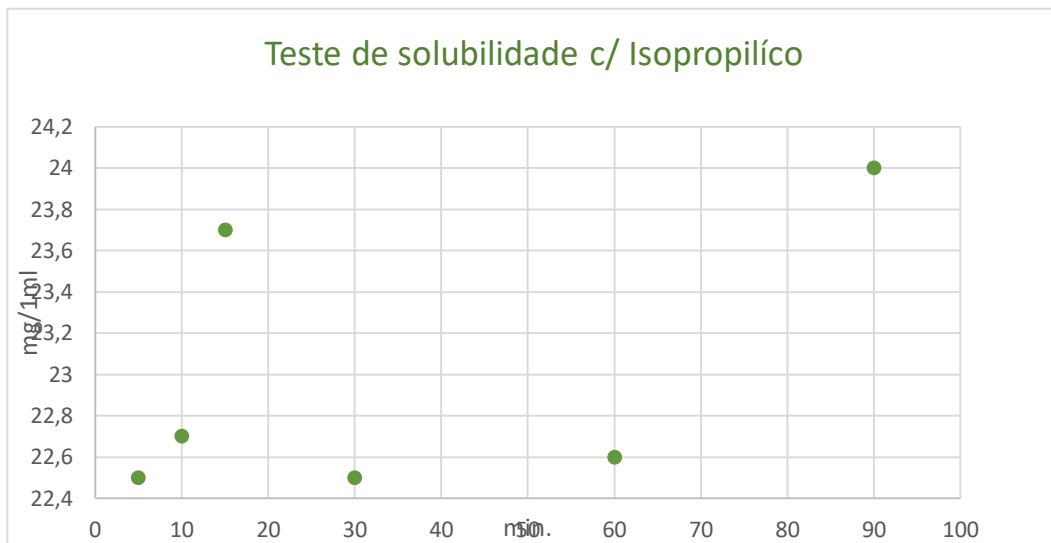


Figura III.5.1- Quantidade de TiO_2 presente em 1ml do sobrenadante em função do tempo de agitação, para uma solução de isopropílico com 0,5162 g de TiO_2 .

Posteriormente preparou-se um total de 2 L de solução de TiO_2 , nas proporções indicadas a cima, em etanol para utilização em ambos os métodos.

Anexo V – Esquemas explicativos dos métodos utilizados

- Explicação da instalação utilizada para aplicação do TiO_2 com dióxido de carbono supercrítico:

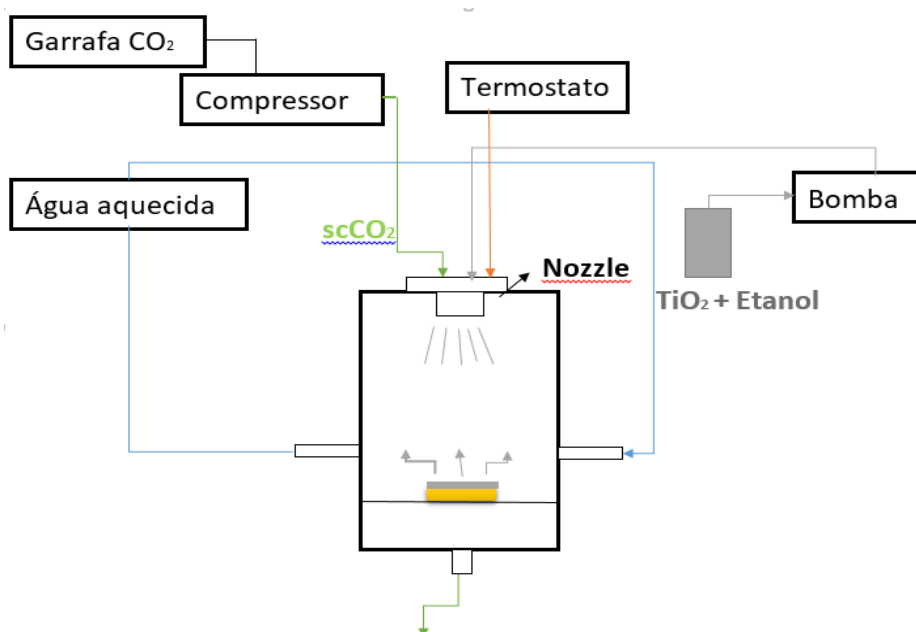


Figura IV.1- Esquema do aparelho de deposição de partículas de TiO_2 com scCO_2 nas amostras (representada a amarelo).

- Ensaio solarbox: Bolsas com filme barreira

Em baixo estão os espectros obtidos e alguns espectros referência comparativamente ao TiO_2 . Sendo que o pretendido era simular a luz solar exterior, com base no espectro do filme da bolsa e do filtro *outdoor*.

Comparando os espectros obtidos com os encontrados em bibliografia é necessário ter em conta que neste caso este foi aplicado com etanol sobre pedra e nos outros casos está em forma de tinta e sol-gel, mas tendo em conta que a base é a mesma penso que serão boas referências.

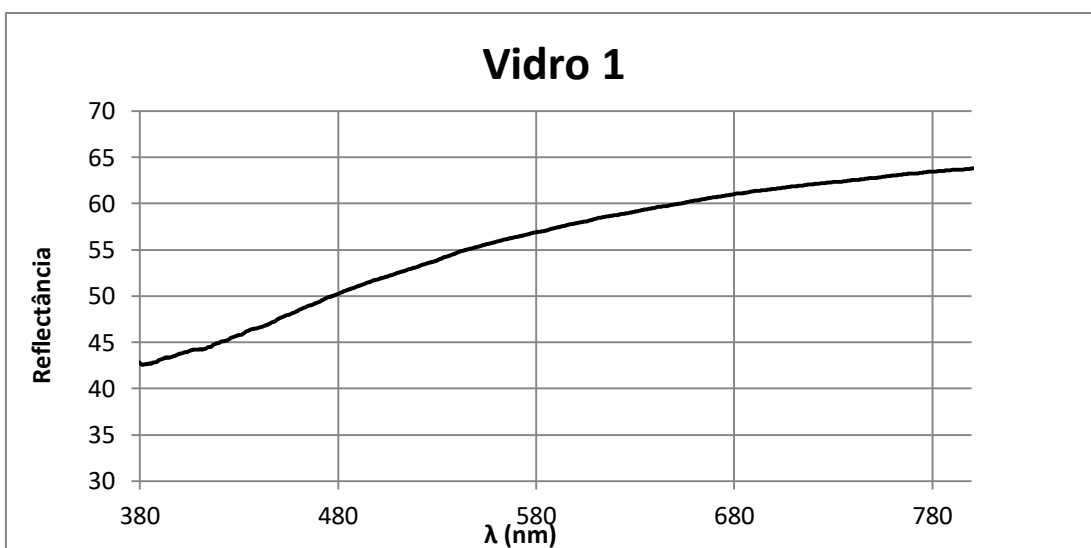


Figura IV.2- Espectro de FORS obtido a partir da aplicação do TiO_2 numa placa de vidro.

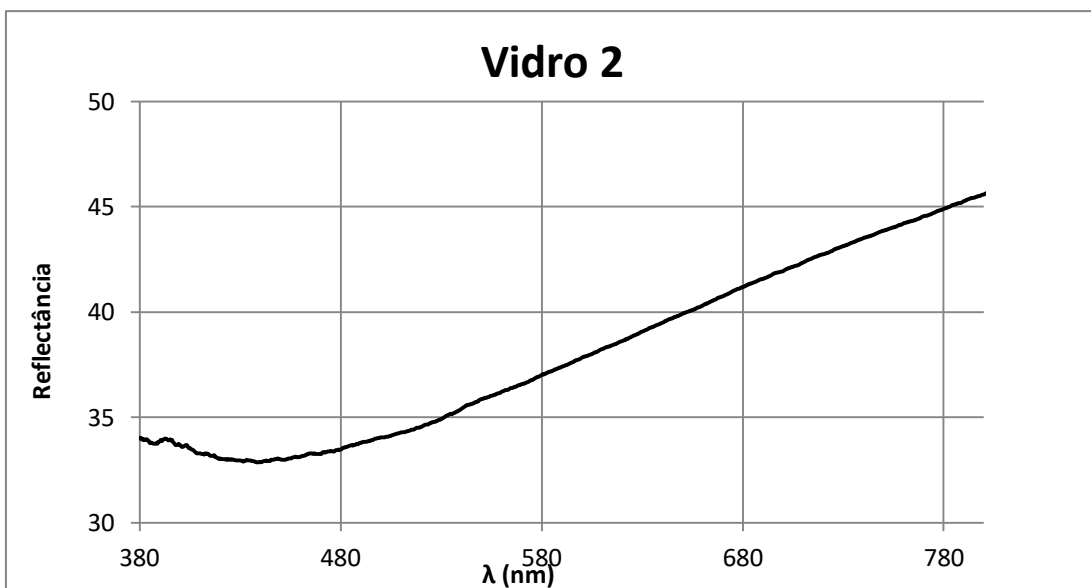


Figura IV.3- Espectro de FORS obtido a partir da aplicação do TiO_2 numa placa de vidro.

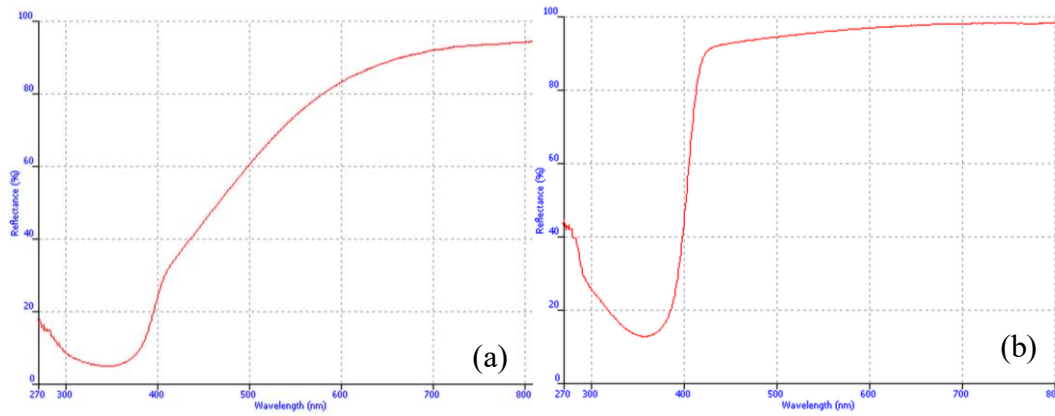


Figura IV.4- (a) Titanium white with linseed oil ¹ (b) Titanium white with egg tempera¹

- Esquema da bolsa com filme barreira para ensaio na solarbox:

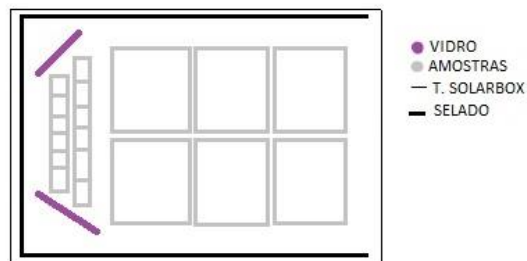
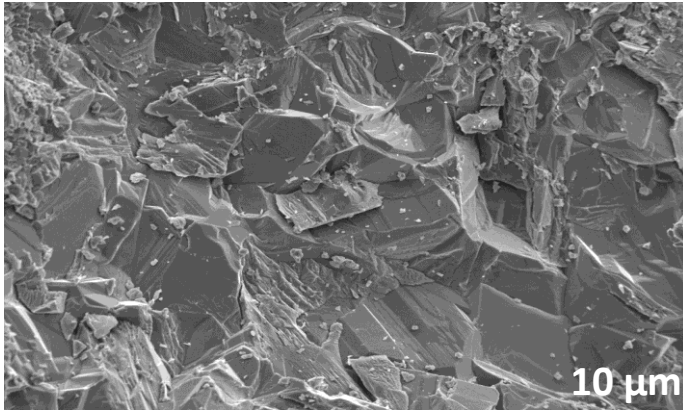


Figura IV.5- Esquema do ensaio na Solar Box

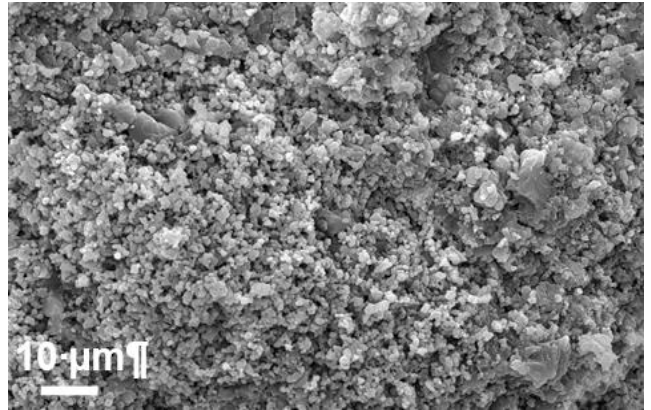
¹ Base de dados "Fiber Optics Reflectance Spectra (FORS) of Pictorial Materials in the 270-1700 nm range" em <http://fors.ifac.cnr.it/index.php>

Anexo VI – FESEM

Lioz- Referência



Moleanos - Referência

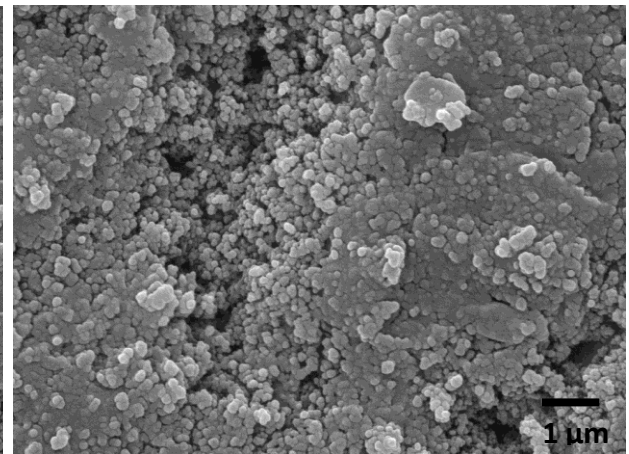
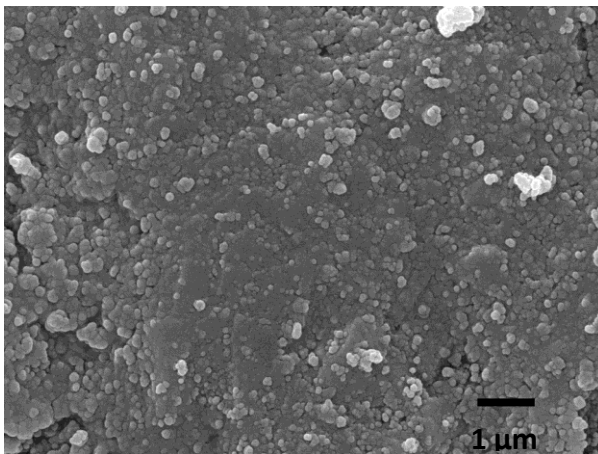


LIOZ

Pulverização

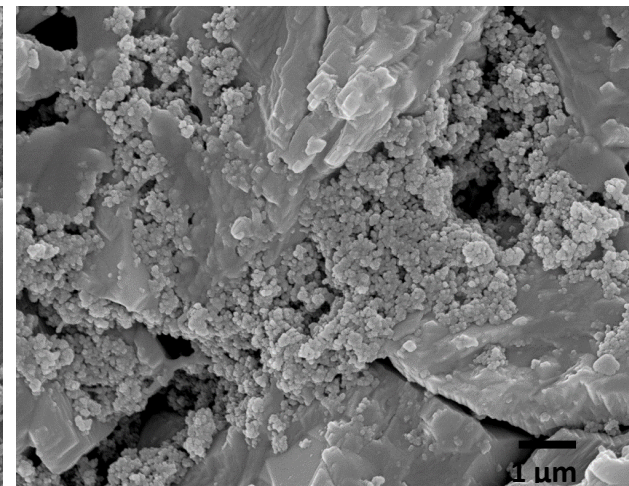
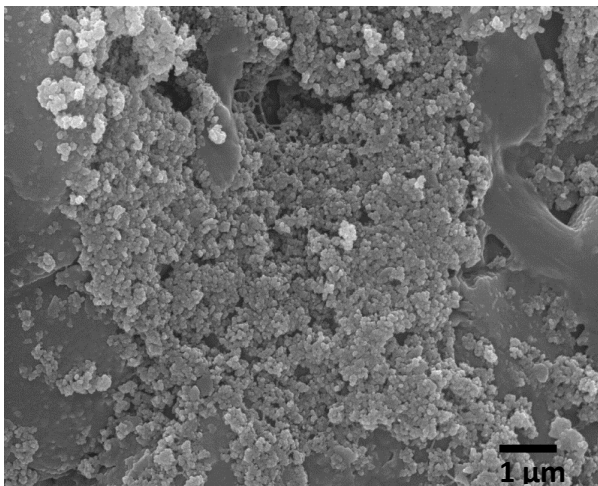
scCO₂

Após aplicação



Após aplicação

Após Fadiga



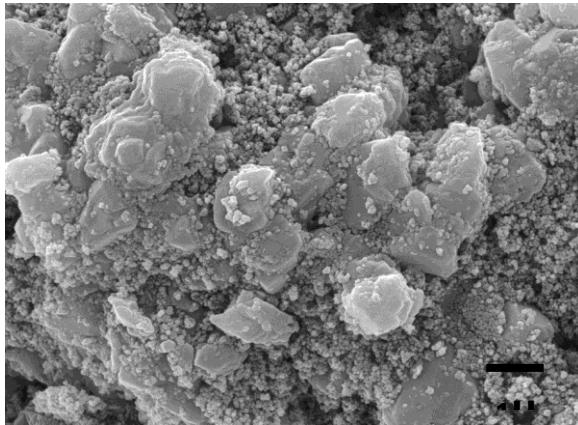
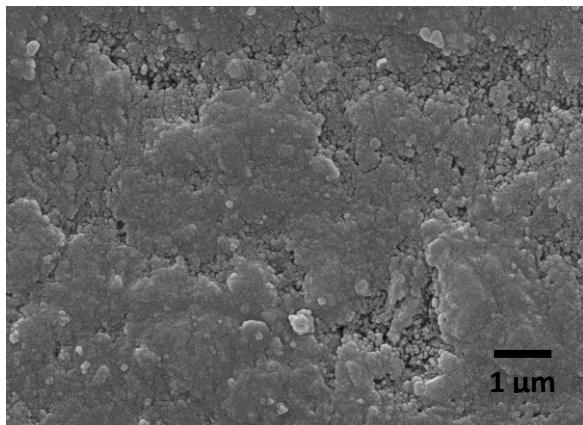
Após Fadiga

MOLEANOS

Pulverização

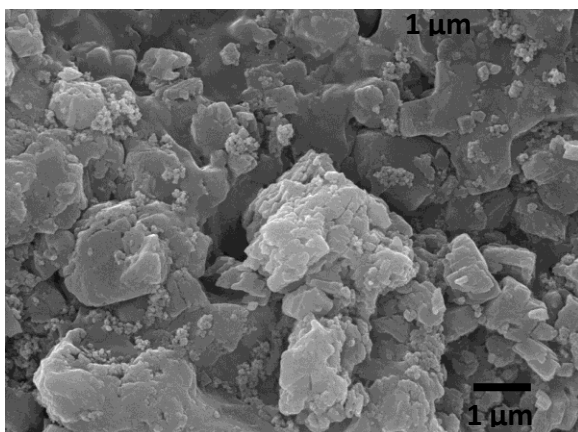
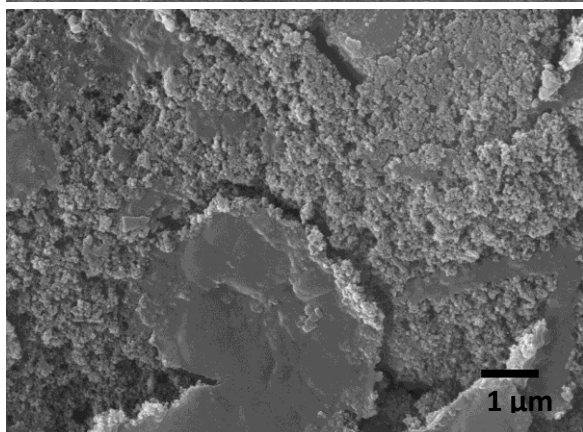
scCO₂

Após aplicação



Após aplicação

Após Fadiga



Após Fadiga