

Pedro Miguel Agapito Vieira Castanho

Licenciado em Ciências da Engenharia Civil

Caracterização de argamassa de cal hidráulica aditivada com dióxido de titânio para revestimento

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

Orientador: Maria Paulina Faria Rodrigues, Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Carlos M. Chastre Rodrigues Arguentes: Engenheira Ângela Nunes Doutora Ana Brás Vogal: Professora Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues



Fevereiro de 2016

'Copyright" Pedro Miguel Agapito Vieira Castanho, Faculdade de Ciências e Tecnologia e 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

Com a entrega desta dissertação marca-se na minha vida o fim de uma etapa académica muito importante e o esperado início de um futuro profissional. Quero com isso agradecer a todas as pessoas que, directa ou indirectamente, me apoiaram e acompanharam ao longo do meu percurso académico e contribuíram para a realização da presente dissertação:

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Doutora Paulina Faria, orientadora desta dissertação, pelo seu trabalho de orientação, rigor e aconselhamento, pela disponibilidade em ajudar e acompanhar em todas as fases do trabalho e pela partilha dos seus conhecimentos e sugestões.

Ao Eng. Vítor Silva, bolseiro da FCT NOVA, pela grande ajuda, total disponibilidade, partilha de conhecimentos e empenho demonstrados na realização de toda a campanha experimental e pelos conselhos ao longo da dissertação.

À empresa SECIL, pela disponibilização da cal hidráulica com propriedades fotocatalíticas.

Do Departamento de Química, à professora Susana Barreiros pela disponibilidade e prontidão na ajuda inicial de procura de equipamento e material para a dissertação, e ao Doutor Artur Moro pela disponibilização do material para ensaio, o corante Rodamina B.

À professora Maria João Melo, do Departamento de Conservação e Restauro, pela disponibilização do equipamento de ensaio, o colorímetro.

Aos meus colegas Bruno Alcobia, Daniel Ferreira, Daniel Sousa, Inês de Carvalho, João Nunes, Misael Gonçalves e Sérgio André pela grande amizade criada e que desde o início estiveram presentes.

Aos meus grandes amigos André Castro, Francisco Nunes, Joana Cabral, Joana Nave, Maria João, Nuno Coelho, Pedro Palma, Rui Carreiras e Tiago Gonçalves que são Gente Espectacular, que estão comigo há longos anos.

À minha família, em especial aos meus pais Amélia e Fernando, por me terem dado a possibilidade de realizar este percurso académico e a confiança e apoio sempre demonstrados em todos os momentos. Por fim agradeço aos meus irmãos Ana e Tiago, que me apoiaram ao longo da minha vida e são os maiores.

Obrigado.

RESUMO

Principalmente em meios urbanos, as fachadas de edifícios acumulam sujidade e são alvo de vandalismo, por exemplo com tintas de graffiti, a procura e desenvolvimento de novos produtos que ajudem a manter a limpeza representa uma evolução na protecção da superfície dos materiais de revestimento.

Para prevenir possíveis danos nos materiais construtivos objectos de sujidade e manter a aparência estética dos edifícios, os materiais cimentícios vem sendo a ser optimizados, de modo a poderem responder de forma eficiente a essas novas exigências. Tais capacidades, nomeadamente de autolimpeza, podem surgir com a introdução da nanopartícula de dióxido de titânio (TiO₂) nos materiais, por exemplo juntamente ao ligante de argamassas. Quando expostos a raios UV solares, os revestimentos com essas argamassas produzem uma oxidação foto-induzida dos compostos adsorvidos ou depositados sobre as suas superfícies. Esta autolimpeza e evita a acumulação de sujidade e diminui a necessidade e recursos gastos com manutenção.

Neste trabalho foram realizados estudos de caracterização e avaliação da capacidade de autolimpeza de provetes de duas argamassas, produzidas com areias siliciosas distintas, realizadas com uma cal hidráulica de produção nacional, com efeito fotocatalítico através da incorporação de dióxido de titânio na sua constituição. Compararam-se estas argamassas com outras, ainda ao mesmo traço volumétrico 1:3, com as mesmas areias, mas com cal hidráulica do mesmo produtor sem conter TiO₂ na sua constituição.

A primeira fase experimental, com a realização de ensaios laboratoriais, teve como objectivo caracterizar genericamente as argamassas avaliando o seu comportamento em termos de propriedades físico-mecânicas.

A influência de TiO₂ na autolimpeza foi avaliada na segunda fase experimental através de uma monitorização da descoloração, por exposição à luz solar e à luz UV, de nódoas de dois corantes orgânicos (Rodamina B e Azul de Metileno) e de duas tintas de graffiti de cores diferentes, aplicadas na superfície dos provetes de argamassa.

As argamassas produzidas com cal hidráulica com dióxido de titânio apresentaram um acréscimo principalmente nas resistências mecânicas.

Estas argamassas fotocatalíticas apresentaram uma grande capacidade de degradação da cor dos dois corantes com elevadas percentagens de mudança de cor, com melhores resultados ao longo dos ensaios da argamassa composta pela areia de menor granulometria.

Palavras-chave:

Cal Hidráulica; Dióxido de Titânio; Areia; Argamassa; Autolimpeza

ABSTRACT

In urban areas, façades of buildings and monuments accumulate dirt and are degraded and vandalized with graffiti, implicating high consumption of resources for repair. The search and development of new products that can help to maintain those façades is therefore very important.

To prevent possible damage to the building surface maintaining their aesthetic appearance, cementitious materials with new properties have been developed. One possibility arises from the introduction of titanium dioxide (TiO_2) into the composition of coating materials. When exposed to solar UV radiation, the coatings lead to photo-induced oxidation of compounds adsorbed or deposited on their surfaces, with self-cleaning effect. This self-cleaning property reduces the need for maintenance.

In this research, physic-mechanical characterization and evaluation of the self-cleaning capacity of two mortar produced with different silica sands, based on national hydraulic lime production, with photocatalytic property by the addition of TiO_2 , were carried out. These were compared with similar mortars, with the same 1:3 volumetric proportion and the same sand, but with hydraulic lime of the same manufacturer without TiO_2 .

In the first experimental phase, mortar specimens were laboratory tested to characterize and evaluate their physic-mechanical behavior.

The influence of TiO_2 in the self-cleaning capacity of mortars was evaluated in the second experimental phase by monitoring the discolouration of two organic dyes stains (Rhodamine B and Methylene Blue) and graffiti paints of two different colours, applied on the surface of mortar specimens, when exposed to sunlight and UV light.

The mortars with TiO_2 shown improvements mainly in terms of mechanical strengths. Simultaneously the TiO_2 mortars have shown a great degradation of colour of the two dyes stains, with high colour change percentages. Overall, mortars with fine size sand shown better results throughout the tests.

Keywords:

Hydraulic lime; Titanium dioxide; Sand; Mortar; Self-cleaning

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objectivos e Metodologia	2
1.3 Estrutura da Dissertação	3
2 DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ARGAMASSAS	5
2.1 Enquadramento	5
2.2 Dióxido de Titânio	5
2.3 Incorporação de TiO ₂ em produtos cimentícios	5
2.4 Reações fotocatalíticas	6
2.5 Síntese de estudos experimentais com produtos cimentícios	8
2.5.1 Autolimpeza	8
2.5.2 Despoluição do ar	10
2.5.3 Influência do TiO ₂ noutras características de produtos cimentícios	11
2.6 Síntese	12
3 CAMPANHA EXPERIMENTAL	13
3.1 Introdução à campanha experimental	13
3.2 Materiais	13
3.2.1 Ligantes	13
3.2.2 Agregados	14
3.3 Caracterização dos materiais	14
3.3.1 Análise granulométrica das areias	14
3.3.2 Baridade	14
3.4 Produção das argamassas e caracterização no estado fresco	15
3.4.1 Amassaduras	15
3.4.2 Determinação da consistência por espalhamento	16
3.4.3 Determinação da massa volúmica fresca	16
3.4.4 Determinação do teor em ar	17
3.5 Execução, moldagem e desmoldagem, identificação e cura dos provetes	17
3.6 Caracterização das argamassas no estado endurecido	19
3.6.1 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico	19
3.6.2 Determinação das resistências à tração por flexão e compressão	20
3.6.3 Determinação da condutibilidade térmica	21
3.6.4 Determinação da porosidade aberta e da massa volúmica aparente	22
3.6.5 Determinação da absorção de água por capilaridade	23
3.6.6 Determinação da secagem	24
3.6.7 Determinação da absorção de água sob baixa pressão – tubos de Karsten	25
3.6.8 Determinação da permeabilidade ao vapor de água	26
3.7 Ensaio de autolimpeza	27
3.7.1 Nódoas e sua aplicação	27
3.7.2 Condições de ensaio e identificação	29
3.7.3 Avaliação da variação de cor	31
	V

3.8 Síntese	
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	35
4.1 Enquadramento	35
4.2 Resultados da caracterização das argamassas no estado fresco	35
4.2.1 Consistência por espalhamento	35
4.2.2 Massa volúmica fresca e teor em ar	36
4.3 Resultados da caracterização das argamassas no estado endurecido	36
4.3.1 Módulo de elasticidade dinâmico, resistências à flexão e à compressão	36
4.3.2 Porosidade aberta, massa volúmica aparente e condutibilidade térmica	
4.3.3 Absorção de água sob baixa pressão – tubos de Karsten	40
4.3.4 Absorção de água por capilaridade	42
4.3.5 Secagem	45
4.3.6 Permeabilidade ao vapor de água	48
4.4 Síntese dos resultados da caracterização das argamassas	49
4.5 Resultados do ensaio de autolimpeza	49
4.5.1 Registo visual dos provetes	51
4.5.2 Cumprimento da norma UNI 11259	52
4.5.3 Percentagem de alteração de cor	56
4.6 Síntese dos resultados obtidos da autolimpeza das argamassas	67
5 CONCLUSÕES	69
5.1 Conclusões finais	69
5.2 Desenvolvimentos futuros	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXOS	A1
Anexo I – Síntese de estudos de outros autores	A2
Anexo II – Fichas técnicas de produtos utilizados	A21
Anexo III – Resultados individuais dos ensaios de caracterização	A26
Anexo IV – Registo visual dos provetes após exposição	A32
Anexo V - Resultados individuais do ensaio de autolimpeza	A50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Sistema RhB-TiO ₂ sob iluminação de luz UV	7
Figura 2.2 - Sistema RhB-TiO ₂ sob iluminação de luz visível	8
Figura 3.1 - Curvas granulométricas de cada areia	.14
Figura 3.2 - Copo com argamassa no estado fresco e equipamento para determinação do teor de ar	.17
Figura 3.3 - Compactação e moldagem dos provetes prismáticos e cura inicial dentro de saco de	
polietileno	.18
Figura 3.4 - Moldagem dos provestes circulares e cúbicos	.18
Figura 3.5 - Provetes em condições de cura standard na sala climatizada	.19
Figura 3.6 - Provete em ensaio no equipamento "ZEUS Resonance Meter"	.20
Figura 3.7 - Provete ensaiado à tracção por flexão e à compressão	.21
Figura 3.8 - Realização do ensaio de medição da condutibilidade térmica	.22
Figura 3.9 - Ensaio de porosidade aberta, amostras em vácuo	.22
Figura 3.10 - Pesagem hidrostática e saturada	.23
Figura 3.11 - Condições do ensaio de absorção de água por capilaridade	.24
Figura 3.12 - Ensaio de secagem	.25
Figura 3.13 - Ensaio de absorção de água sob baixa pressão	.26
Figura 3.14 - Conjunto cápsula e provete	.27
Figura 3.15 - Provete tipo	.28
Figura 3.16 – Corantes e tintas	.28
Figura 3.17 - Aplicação das tintas de graffiti nos provetes	.29
Figura 3.18 - Aplicação dos corantes nos provetes	.29
Figura 3.19 - Condições de exposição dos provetes	.30
Figura 3.20 - Organização tipo dos provetes em cada exposição	.31
Figura 3.21 - Colorímetro	.31
Figura 3.22 - Coordenadas cromáticas do sistema CIELAB tridimensional	.32
Figura 3.23 - Procedimento de uso do colorímetro	.32
Figura 4.1 - Massa volúmica no estado fresco e teor em ar	.36
Figura 4.2 - Módulo de elasticidade dinâmico, resistências à flexão e à compressão	.37
Figura 4.3 – Comparação entre resistências mecânicas e módulo de elasticidade dinâmico das	
argamassas	.38
Figura 4.4 - Massa volúmica aparente, porosidade aberta e condutibilidade térmica	.39
Figura 4.5 - Curva de absorção de água sob baixa pressão das argamassas	.40
Figura 4.6 - Absorção de água sob baixa pressão por unidade de área a cada 5 minutos de ensaio	.41
Figura 4.7 - Coeficiente de absorção de água das argamassas aos 5 e 25 min. de ensaio	.42
Figura 4.8 - Curvas de absorção de água por capilaridade e primeiros 60 minutos de absorção de água	
por ascensão capilar das argamassas	.43
Figura 4.9 - Valor assintótico e coeficiente de capilaridade das argamassas	.43
Figura 4.10 - Coeficiente de absorção sob baixa pressão e coeficiente de capilaridade das argamassas	44
Figura 4.11 - Curvas de secagem das argamassas por tempo, ilustrando a primeira fase de secagem	.45
Figura 4.12 - Curvas de secagem das argamasssas por \sqrt{t} , ilustrando a segunda fase de secagem	.45

Figura 4.13 - Índice de secagem e taxas de secagem da primeira e segunda fases das argamassas46
Figura 4.14 - Porosidade aberta e índice de secagem das argamassas47
Figura 4.15 - Valor assintótico e índice de secagem, coeficiente de capilaridade e taxa de secagem da
primeira fase das argamassas47
Figura 4.16 - Coeficiente de resistência à difusão do vapor de água, índice de secagem e taxa de
secagem da primeria fase das argamassas48
Figura 4.17 - Tipo de manchas provocadas pelo suporte51
Figura 4.18 - Alteração de cor dos provetes de argamassa entre 0h e 586h após exposição de luz solar 51
Figura 4.19 - Alteração de cor dos provetes de argamassa entre 0h e 1176h após exposição de luz UV.52
Figura 4.20 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz solar57
Figura 4.21 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz UV58
Figura 4.22 - Alteração de cor de graffiti azul no escuro
Figura 4.23 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz solar60
Figura 4.24 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz UV61
Figura 4.25 - Alteração de cor do corante Rodamina B no escuro63
Figura 4.26 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz solar64
Figura 4.27 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz UV65
Figura 4.28 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno no escuro
Figura A.III.1 - Curvas de absorção de água por capilaridade de todas as argamassas
Figura A.III.2 - Curvas de secagem em função do tempo de todas as argamassas A29
Figura A.III.3 - Curvas de secagem em função de raiz quadrada do tempo de todas as argamassas A30
Figura A.III.4 - Curvas de absorção de água sob baixa pressão de todas as argamassas

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1 - Baridades dos constituintes das argamassas	15
Quadro 3.2 - Composição das argamassas	15
Quadro 4.1 - Traços volumétrico e ponderal, relação água/ligante e espalhamento das argamassas	35
Quadro 4.2 - Valores médios do coeficiente de absorção das argamassas	41
Quadro 4.3 - Resumo dos principais resultados obtidos nos provetes no estado fresco	49
Quadro 4.4 - Resumo dos principais resultados obtidos nos provetes no estado endurecido	50
Quadro 4.5 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de graffiti azul	53
Quadro 4.6 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de corante Rodamina B	54
Quadro 4.7 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de corante Azul de Metileno	55
Quadro 4.8 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz solar	57
Quadro 4.9 - Ateração de cor de graffiti azul sob exposição de luz UV	58
Quadro 4.10 - Alteração de cor de graffiti azul no escuro	59
Quadro 4.11 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz solar	60
Quadro 4.12 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz UV	61
Quadro 4.13 - Alteração de cor do corante Rodamina B no escuro	62
Quadro 4.14 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz solar	63
Quadro 4.15 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz UV	65
Quadro 4.16 - Alteração de cor do corante de Azul de Metileno no escuro	66
Quadro 4.17 - Síntese da percentagem de alteração de cor nas argamassas	67
Quadro A.I.1 - Síntese de estudos de outros autores relativos à autolimpeza	A2
Quadro A.I.2 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de corantes	A6
Quadro A.I.3 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a remoção de fuligem	A7
Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição	A8
Quadro A.I.5 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de NOx	A15
Quadro A.I.6 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores de envelhecimento acelerado	A17
Quadro A.I.7 - Síntese de estudos de outros autores noutras características dos produtos cimentícios	A18
Quadro A.I.8 - Síntese de resultados de resistências mecânicas de outros estudos	A20
Quadro A.III.1 - Espalhamento de cada argamassa	A26
Quadro A.III.2 - Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de todas as argamassas	A26
Quadro A.III.3 - Resistências mecânicas dos provetes de todas as argamassas	A26
Quadro A.III.4 - Condutibilidade térmica de cada argamassa	A27
Quadro A.III.5 - Porosidade aberta e massa volúmica aparente dos provetes de todas as argamassas	A27
Quadro A.III.6 - Valor assintótico e coeficiente de capilaridade dos provetes de cada argamassa	A28
Quadro A.III.7 - Taxa de secagem da fase 1 e 2 e índice de secagem dos provetes de cada	
argamassa	A29
Quadro A.III.8 - Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) de todas as argamassas	A30
Quadro A.III.9 - Coeficiente de resistência à difusão do vapor de água e espessura da camada de ar c	de
difusão de vapor de água equivalente de todas as argamassas	A31
Quadro A.IV.1 – Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz solar	A32

Quadro A.IV.2 - Observação visual dos provetes de argamassa individualmente após exposição de	4.00
IUZ SOIAR	. A30
Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa apos exposição de luz OV	Ajo
luz UV	A43
Quadro A.IV.5 - Observação visual dos provetes de argamassa no escuro	A45
Quadro A.V.1 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de graffiti azul de todos os provetes	
sob exposição de luz solar	. A50
Quadro A.V.2 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de graffiti azul de todos os provetes	
sob exposição de luz UV	A51
Quadro A.V.3 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de graffiti azul de todos os provetes	
no escuro	. A52
Quadro A.V.4 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes	. = 0
sob exposição de luz solar	. A53
Quadro A.V.5 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes	. – .
sob exposição de luz UV	. A54
Quadro A.V.6 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes	
no escuro	. A55
Quadro A.V.7 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes	
sob exposição de luz solar	. A56
Quadro A.V.8 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes	
sob exposição de luz UV	. A57
Quadro A.V.9 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes	A 50
	Ара
Quadro A.V.10 - Valores da coordenada cromatica b* da nodoa de Azul de Metileno de todos os	^ 5 0
Provetes sob exposição de luz solar	. A59
Quadro A.V. II - Valores da coordenada cromatica bi da nodoa de Azul de Metileno de todos os	A 60
Proveles sob exposição de luz ou	. A00
Quadro A.V.12 - Valores da coordenada cromatica b [*] da nodoa de Azul de Metileno de todos os	<u>۵</u> 61
$\Omega_{\rm relation} = 0.0000000000000000000000000000000000$. Au i
solar luz LIV e no escuro	A62
Ouadro A V 14 - Variação total da cor (AE) da nódoa de graffiti preto de todos os provetes sob luz	. / 102
solar luz LIV e no escuro	A63
Quadro A V 15 - Variação total da cor (AF) da nódoa de Rodamina B de todos os provetes sob luz	.,
solar. luz UV e no escuro	A64
Quadro A.V.16 - Variação total da cor (AE) da nódoa de Azul de Metileno de todos os provetes sob	
luz solar, luz UV e no escuro	A65
·	

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Na actualidade, a preservação do meio ambiente, a protecção da saúde dos utilizadores dos edifícios e dos meios urbanos, e a protecção do património arquitectónico, são temas de maior consciencialização. Como tal, a procura de materiais mais sustentáveis e ecológicos tem vindo a aumentar. A sustentabilidade pode ser obtida pelo aumento da durabilidade dos materiais em condições eficientes e pela sua energia incorporada.

A qualidade do ar tem-se degradado continuamente ao longo do tempo, devido à elevada população e às actividades industriais que causam um dano importante no ambiente e particularmente em meios urbanos. A concentração de poluentes atmosféricos é um dos maiores problemas que a sociedade moderna enfrenta cada vez mais consciente do perigo associado (Mendoza et al., 2014). A emissão de partículas de carbono na atmosfera tem uma influência negativa sobre a saúde humana e o ambiente. A exposição crónica contribui para o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares e respiratórias, bem como cancro do pulmão (Smits et al., 2013).

Os gases poluentes do tipo NOx acumulados nos centros urbanos, principalmente a partir de fontes antropogénicas, estão na categoria dos poluentes atmosféricos muito tóxicos que causam efeitos nocivos para a saúde humana e para o ecossistema.

Por outro lado, se uma argamassa de reboco, por exemplo, é manchada por ação de nódoa acidental ou por vandalismo, a sua durabilidade pode ser colocada em causa, uma vez que esse reboco pode ter de vir a ser substituído.

A possibilidade do desenvolvimento de novos materiais de construção fotoactivos despertou um enorme interesse entre as comunidades científicas.

O uso de materiais nanométricos abriu um novo mundo de oportunidades. Os materiais de escala manométrica muito em foco pela comunidade científica e a indústria são os semicondutores com propriedades fotocatalíticas como é o dióxido de titânio (TiO₂). Esta nanopartícula, em especial, confere novas propriedades através do fenómeno de fotocatálise, como purificação do ar do meio envolvente e autolimpeza das superfícies. Para que se inicie este processo, o material possuidor do semicondutor, ao estar em contacto com radiação ultravioleta e na presença de moléculas de água, leva à formação de substâncias com forte poder oxidante, como iões superóxidos (O₂⁻) e radicais hidróxilos (OH⁻), que reagirão com compostos orgânicos e inorgânicos, provocando a sua dissociação contribuindo para a limpeza da superfície dos materiais. Na superfície do material, alguns poluentes da atmosfera, como os óxidos de nitrogénio, são aprisionados e transformados em nitratos que são depois eliminados contribuindo assim para uma melhoria da qualidade do ar (Folli et al., 2012).

Embora cerca de 200 anos se passaram desde a descoberta de TiO_2 e 40 anos desde a revelação da actividade fotocatalítica de nano- TiO_2 , um número limitado de trabalhos de investigação é relatado sobre a utilização adequada de nano- TiO_2 em produtos cimentícios e o efeito da dispersão de nano- TiO_2 na sua actividade fotocatalítica (Yousefi et al., 2013).

No início da década de 1990, a fotocatálise foi descrita como uma tecnologia emergente para aplicações ambientais e foi focado principalmente na purificação de água e ar. O TiO₂ é comumente utilizado como um fotocatalisador para aplicações industriais devido à sua alta actividade fotocatalítica e

o seu custo razoavelmente baixo. Além disso, o TiO₂ tem uma forte estabilidade química numa ampla variedade de condições ambientais: utilização em água, em ar, em solventes, em alto e/ou baixo teor de pH, etc. (Aïssa et al., 2011).

O dióxido de titânio aplicado em materiais de construção pode contribuir para propriedades purificadoras de ar e de autolimpeza devido a processos fotocatalíticos iniciados por activação de luz (Smits et al., 2013). Alguns investigadores acham que combinar nanopartículas de TiO₂ com ligantes cimentícios é um dos assuntos mais promissores no domínio dos materiais de construção que procuram materiais ecológicos compostos com atributos multifuncionais.

A fotoactividade do TiO₂ foi primeiro notada quando foi incorporado em materiais de construção como pigmento branco em 1929. Actualmente, as aplicações de TiO₂ fotocatalítico em nano escala, sob a forma de filmes e pós, incluem revestimentos em materiais de apoio (substratos), tais como cerâmica, vidro, pintura, betões e argamassa. Melhoram também a sua resistência à abrasão mecânica e ao envelhecimento ambiental. A maior vantagem com esses produtos fotocatalíticos é que as únicas exigências de energia no material de construção contendo TiO₂ são a luz solar, oxigénio e água (Karapati et al., 2014).

Materiais de construção tratados com TiO₂ podem, portanto, manter ou recuperar a sua aparência estética pela energia da luz solar. Além disso, revestimentos com TiO₂ oferecem a possibilidade de melhorar a qualidade do ar através da degradação de poluentes atmosféricos. Para além disso, revestimentos de materiais de construção com TiO₂ são conhecidos pela sua capacidade para remover compostos orgânicos voláteis, óxidos de azoto, corantes orgânicos e algas (Smits et al., 2013).

Desta forma, e com o interesse de se aumentar o conhecimento das características das argamassas fotocatalíticas por incorporação de dióxido de titânio, a presente dissertação procura estudar a influência desta nanopartícula nas características das argamassas, bem como a sua influência na propriedade de autolimpeza.

1.2 Objectivos e Metodologia

Esta dissertação tem como objectivo principal contribuir para um maior conhecimento da utilização de TiO₂ em produtos cimentícios e nomeadamente avaliar a influência nas características genéricas e de autolimpeza de argamassas realizadas com base numa cal hidráulica com propriedades fotocatalíticas produzidas em Portugal.

A utilização desta cal hidráulica aditivada tem como objectivo a produção de argamassas e revestimentos com efeitos descontaminantes e autolimpantes para contribuição na redução da poluição atmosférica e redução das necessidades de limpeza e manutenção. No entanto na campanha experimental não foi analisada a questão da descontaminação.

Foi executada uma campanha experimental de forma a realizar e caracterizar provetes de argamassa industrial produzida pela Secil Argamassas a partir de uma cal hidráulica HL5 com TiO₂, essencialmente do ponto de vista mecânico e físico, e foi avaliada a eficiência fotocatalítica dessa mesma argamassa na degradação de cor de nódoas, comparativamente a uma argamassa realizada com uma cal simples HL5 (sem a nanopartícula). Foram realizadas e comparadas também com duas argamassas similares mas realizadas com outra areia.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação está dividida em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo é apresentado o enquadramento do tema, bem como os objectivos e metodologia do presente trabalho, e a estrutura do texto da dissertação.

No segundo capítulo apresenta-se o estado actual do conhecimento, baseado numa pesquisa bibliográfica sobre o TiO₂, nomeadamente, informação sobre a sua aplicação em argamassas, o seu funcionamento e vantagens e desvantagens da sua utilização. São ainda apresentados alguns resultados de estudos de outros autores para comparação e enquadramento de resultados.

No terceiro capítulo é feita a descrição dos materiais utilizados na campanha experimental, do planeamento e produção das argamassas e dos provetes e dos procedimentos dos ensaios experimentais de caracterização e autolimpeza realizados.

No quarto capítulo são apresentados e analisados todos os resultados obtidos dos ensaios experimentais das argamassas em quadros e figuras.

No quinto capítulo é apresentada uma síntese das principais conclusões deste trabalho assim como algumas propostas de estudos futuros.

No final apresentam-se as referências bibliográficas consultadas e os anexos. Nos anexos apresentam-se as fichas técnicas dos materiais usados e os resultados individuais dos ensaios realizados.

2 DIÓXIDO DE TITÂNIO EM ARGAMASSAS

2.1 Enquadramento

Neste capítulo apresenta-se uma síntese bibliográfica sobre o TiO₂, a sua utilização em argamassas e betões, vantagens e inconvenientes da sua utilização neste tipo de produtos da construção.

2.2 Dióxido de Titânio

As formas cristalinas mais comuns de TiO₂ são anatase e rutilo. Rutilo é empregue como pigmento em tintas, plásticos e papel. A anatase, pelas suas grandes capacidades fotocatalíticas, é amplamente utilizada em sistemas de ar e de limpeza de água. Uma terceira forma, brookite, é mais difícil de produzir e as suas potenciais aplicações não são totalmente exploradas (Lucas et al., 2013).

O dióxido de titânio, um semicondutor, tem uma energia de banda proibida (*band gap*, quantidade de energia necessária para que o electrão efectue a distância de transição entre a banda de valência e a banda de condução) de 3,2 eV, o que corresponde a um comprimento de onda de 385 nm, de modo que, os pares de electrões buracos são gerados quando a titânia é irradiada com luz com este comprimento de onda (Lucas et al., 2013).

O seu princípio de funcionamento é assim baseado na geração do par electrão-buraco mediante absorção de energia de luz UV. O par electrão-buraco corresponde a uma transição de electrões entre a banda de valência e a banda de condução (Relinque et al., 2015; Mendoza et al., 2014).

Como Bonato et al. (2014) refere, após a irradiação, os electrões na banda de valência recebem energia suficiente para superar o gap de energia de TiO₂, e, portanto, podem ser transferidos para a banda de condução deixando vago os chamados buracos na banda de valência. Estes pares electrãoburaco são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela digestão de vários compostos orgânicos. Vários estudos investigaram as possíveis aplicações de TiO₂ como um material fotocatalítico.

2.3 Incorporação de TiO₂ em produtos cimentícios

Recentemente, uma abordagem promissora para resolver os problemas causados pelos gases NOx envolve o uso de conversão fotoquímica de óxidos de azoto para nitratos, devido a processos de oxidação fotocatalíticos heterogéneos. Os produtos da reacção estão sob a forma de nitratos de compostos solúveis em água que podem ser lavados das superfícies de betão activados pela chuva. Portanto, um caminho proposto para reduzir a concentração de NOx e de compostos orgânicos voláteis na atmosfera, é a utilização de dióxido de titânio em materiais de construção (Mendoza et al., 2014).

Neste sentido, uma aplicação cada vez mais conhecida das nanopartículas e materiais nanoporosos na indústria da construção está relacionada com a capacidade fotocatalítica de materiais semicondutores, onde nano-TiO₂ na forma de anatase é talvez o semicondutor fotocatalítico mais bem conhecido e que possui uma forte capacidade de oxidação. (Mendoza et al., 2014)

A utilização de materiais fotocatalíticos é actualmente um dos métodos mais estudados de luta contra a poluição atmosférica (Smits et al., 2013).

A alta capacidade de oxidação e redução do TiO₂ torna-o um dos fotocatalisadores mais eficiente, sendo o semicondutor mais utilizado em fotoprocessos. A incorporação destas nanopartículas de anatase em materiais à base de cimento, além de conferir propriedades fotocatalíticas e autolimpeza, pode acelerar a hidratação inicial do cimento Portland, melhorar as resistências à compressão e à flexão, e aumentar a resistência à abrasão do betão. Para verificar performances de autolimpeza de argamassas ou betões de cimento fotocatalítico, vários ensaios envolvendo substâncias orgânicas foram estabelecidos principalmente com base na degradação da cor em corantes tais como Rodamina B (RhB) (Lucas et al., 2013).

A possibilidade de incorporar nanopartículas de dióxido de titânio em materiais de construção (cimento, gesso, betão, etc.) tem sido investigada em anos recentes que conduziram ao desenvolvimento de produtos de cimento com TiO₂ doseado, já existentes no mercado. A reacção fotocatalítica tem lugar na superfície destes materiais onde a adsorção dos poluentes gasosos ocorre. Posteriormente, com a remoção dos produtos de reacção a partir dos locais activos, o catalisador torna-se activo de novo, tornando-se capaz de realizar um novo processo fotocatalítico (Lucas et al., 2013).

Hoje em dia, a meta é obter fotocatalisadores mais activos e mais estáveis quando aplicados sobre infraestruturas urbanas para assegurar a durabilidade e reduzir os custos de manutenção (Mendoza et al., 2014).

2.4 Reações fotocatalíticas

Segundo Folli et al. (2012) e Lucas et al. (2013), a fotocatálise é um fenómeno que ocorre quando um semicondutor com propriedades fotocatalíticas acelera a velocidade de reação química, após sofrer o efeito da radiação ultravioleta (UV) proveniente da luz solar, sem ser consumido. Estes compostos podem ser adicionados a variados materiais, que criam a propriedade de decomporem poluentes atmosféricos quando atingidos por luz.

A fotocatálise heterogénea tem sido utilizada para degradar/remover uma grande variedade de compostos poluentes.

Geralmente, as reacções de oxidação fotocatalítica acontecem na presença de água, oxigénio, e sob UV ou luz próximo de UV que permitem que a nano-titânia oxida ou decomponha alguns poluentes. Portanto, quando o fotocatalisador TiO₂ é exposto aos raios UV, desencadeia a reacção catalítica que oxida as substâncias orgânicas e inorgânicas (Mendoza et al., 2014).

Vários autores descrevem o mecanismo de degradação dos gases NOx como um processo que consiste numa série de reacções que têm lugar em várias fases e envolve a produção de produtos intermédios da reacção.

Em relação aos gases NOx, de acordo com Lucas et al. (2013), Karapati et al. (2014) e Bonato et al. (2014), as reacções envolvidas no processo fotocatalítico estão detalhadas nas equações 1 e 2:

$$TiO_2 + hv \to TiO_2 + e^- + h^+ \tag{1}$$

$$O_2 + e^- \to O_2^- \tag{2}$$

Quando a superfície de TiO₂ é iluminada por UV, os electrões fotogerados e buracos reagem com as moléculas de oxigénio e os aniões hidróxilo do ambiente. A equação 1 apresenta a absorção de fotões (hv) da radiação UV-A pelos semicondutores de TiO₂, resultando na transferência de um electrão (e⁻) da valência para a banda de condução com a geração de um buraco de h⁺ na banda de valência.

Como resultado, espécies altamente reactivas são produzidas. Os electrões, com forte potencial de redução, reagem com o oxigénio para produzir radicais superóxido (O₂⁻).

$$h^+ + H_2 O \to OH^- + H^+ \tag{3}$$

$$h^+ + OH^- \to OH \bullet + H^+ \tag{4}$$

Os buracos-electrão gerados reagem com as moléculas de água que rodeiam as partículas de TiO₂ gerando grupos hidroxilo OH•, como se pode ver nas equações 3 e 4.

Estes radicais livres reagem com as moléculas poluentes convertendo-as em outros compostos (equações 5-8).

$$NO + OH \bullet \rightarrow HNO_2$$
 (5)

$$NO + O_2^- \to NO_3^- \tag{6}$$

$$HNO_2 + OH \bullet \to NO_2 + H_2O \tag{7}$$

$$NO_2 + OH^{\bullet} \rightarrow NO_3^- + H^+ \rightarrow HNO_3$$
 (8)

Assim, os iões de nitratos são os produtos de degradação de NOx. As espécies nitrato finais são solúveis em água e podem ser lavadas pela chuva, a partir da superfície activa de cimento.

Em relação à rodamina B (RhB), sob iluminação de luz UV, a substância é degradada por uma fotorreação comum de TiO₂: um processo fotocatalítico de TiO₂ envolvendo absorção de fotões e promoção de electrões da banda de valência (Figura 2.1). Sob iluminação de luz visível, RhB sofre uma fotorreação sensibilizada com corante: a molécula orgânica absorve fotões de luz visível, que só pode promover electrões do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) na molécula orgânica, uma vez que não possui energia suficiente para activar o TiO₂ (gap de energia próximo do UV). Estes electrões são posteriormente injectados desde o RhB LUMO para a banda de condutância de TiO₂, conduzindo à formação de iões radicais moleculares RHB⁺ na superfície de TiO₂ produz O₂⁻. Ambas as espécies de radicais resultantes do processo são altamente reactivas, o que conduz em última instância à mineralização da molécula orgânica (Figura 2.2) (Folli et al., 2012).



Figura 2.1 - Sistema RhB-TiO₂ sob iluminação de luz UV (Folli et al., 2012)



Figura 2.2 - Sistema RhB-TiO₂ sob iluminação de luz visível (Folli et al., 2012)

2.5 Síntese de estudos experimentais com produtos cimentícios

Tal como anteriormente referido, a poluição do ar afecta negativamente a saúde humana e é um problema sério no ambiente urbano.

A incorporação do produto químico dióxido de titânio (TiO₂) em produtos cimentícios como argamassas, pastas e betões tem sido alvo de diversos estudos que referem os efeitos fotocatalíticos de tais materiais nas suas características e as propriedades adquiridas de autolimpeza e despoluição do ar.

Também tal como já anteriormente referido, dois efeitos importantes relacionados com a natureza dos revestimentos fotoactivos de TiO₂ foram descobertos: a) o efeito de autolimpeza, devido a reacções redox promovida pela luz solar (ou, em geral, luz UV fraca) na superfície do fotocatalisador e a hidrofilicidade foto-induzida da superfície do catalisador, o que aumenta este efeito de autolimpeza, e b) a despoluição. A aplicação da fotocatálise de TiO₂ em betão visa alcançar dois objetivos principais, o efeito de autolimpeza discutido acima e o efeito de despoluição devido à oxidação dos óxidos de azoto (NOx) na atmosfera para NO₃⁻. A grande vantagem proporcionada por esses produtos é que os únicos requisitos, além de TiO₂, no material de construção utilizados, são a luz solar, oxigénio e água (Folli et al., 2012).

É de referir também, os efeitos da incorporação do TiO₂ na alcalinidade dos produtos cimentícios, na sua carbonatação ao longo do tempo que pode influir no efeito do TiO₂ e na competição com outros adjuvantes. A sua incorporação pode apresentar comportamentos diferentes consoante é feita directamente ou incorporado no produto pré-doseado.

2.5.1 Autolimpeza

A autolimpeza que é conseguida, é descrita por Diamanti et al. (2008) como uma propriedade que melhora a molhabilidade da superfície do material e que pode ajudar a indústria da construção civil.

Além da preocupação ecológica, o aspecto estético também está envolvido. Na verdade, edifícios, monumentos e qualquer outra infraestrutura expostos à poluição urbana vão ficando mais escuros com o decorrer do tempo por causa da adsorção de partículas atmosféricas. Uma contribuição válida para este assunto pode ser encontrada mais uma vez em materiais que contêm TiO₂, uma vez que permitem uma mais fácil manutenção da cor original das superfícies, graças às propriedades superhidrofílicas de fabrico, que consistem na geração de uma camada de superfície hidroxilada que melhora a molhabilidade da superfície e, portanto, a sua facilidade de limpeza. Estes materiais são definidos como de autolimpeza, e o seu uso na indústria da construção civil pode conduzir a uma redução de custos de manutenção (Diamanti et al., 2008).

Os produtos construtivos utilizados em ensaios para esta característica têm sido argamassas e pastas de cimento (Quadros A.I.1). A maior parte dos autores utilizou argamassas para estudar a degradação do corante RhB como nódoa na superfície e a sua alteração de cor (descoloração).

A fim de verificar as performances de autolimpeza de produtos com cimentos fotocatalíticos, vários ensaios que envolvem substâncias orgânicas foram criados e incluem a degradação da cor de corantes. Rodamina B é um dos testes mais comuns de corantes e é adoptado a partir de uma norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008). A degradação de Rodamina B (RhB) em superfícies de TiO₂ tem sido extensivamente estudada em sistemas de lamas (suspensões de TiO₂ em soluções aquosas de RhB) sob diferentes condições de iluminação. Os resultados mostraram degradação eficiente de cor sob luz UV e luz visível (Folli et al., 2012).

A utilização de TiO₂ nos ensaios estudados (Quadro A.I.1), teve variações na percentagem, pureza, forma mineral e tipos de composição (pó e suspensão aquosa). Os resultados da capacidade de autolimpeza adquirida pelos produtos mostram que a utilização de TiO₂ favorece a recuperação de cor devido à degradação das nódoas aplicadas, em que o efeito de TiO₂ sobre a descoloração da rodamina B foi destacado. Noutro tipo de ensaios (como tentativa de evitar o crescimento de algas, efeito antimicrobiano e remoção de fuligem) também é de realçar a eficácia do dióxido de titânio em promover a sua limpeza. Foram também realizados estudos nesta vertente de aplicação do dióxido de titânio em paredes de edifícios existentes onde TiO₂ tinham sido aplicados.

Das publicações analisadas destacam-se como resultados para verificar as performances de autolimpeza de materiais cimentícios fotocatalíticos, as percentagens e forma mineral eficazes para o efeito de autolimpeza pretendido da incorporação de dióxido de titânio.

Vários ensaios envolvendo substâncias orgânicas foram estabelecidos principalmente com base na degradação da cor em corantes tais como, maioritariamente a Rodamina B (RhB) e ainda o Azul de Metileno.

A Rodamina B (RhB) é usada como um substituto para simular partículas poluentes porque a sua estrutura assemelha-se a alguns compostos de partículas transportadas pelo ar, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). HPAs são poluentes orgânicos típicos de partículas resultantes de processos de combustão (Krishnan et al., 2013).

De massa molecular 479,02 g/mol, é um corante fluorona de cor vermelha forte, devido à sua deslocalização electrónica. Consequentemente, a sua descoloração pode ser seguida por colorimetria. É muito solúvel em água podendo portanto ser espalhada uniformemente sobre uma dada superfície, e é estável (pouco sensível) em ambientes alcalinos, como o dos materiais de cimento como as argamassas e revestimentos de silicato, tornando-o um bom candidato para tais ensaios. Sob iluminação de luz UV este corante é degradado (Folli et al., 2012 e Ruot et al., 2009).

Os ensaios executados cumpriram normas e métodos com várias características em comum como os modos de medição, concentração em massa de nódoa no caso de corantes, tipos de luz e provetes. É possível então determinar, pela síntese realizada dos métodos de ensaio que os autores analisados seguiram (Quadros A.I.2 e A.I.3), uma gama de valores dos quais se podem usar em ensaios a fazer nesta vertente.

A propriedade de autolimpeza teve diferentes resultados de diferentes autores, que interessam comparar com os resultados que se obterão com a presente dissertação.

A descoloração do corante Azul de Metileno em argamassas fotocatalíticas, independentemente do tipo de rugosidade abordado e analisado por Relinque et al. (2015), atingiu percentagens de mudança de cor, após 24h de irradiação, entre 40% e 60%. Da mesma forma, Relinque et al. (2015) ensaiaram as argamassas com o corante Rodamina B, e as percentagens de mudança de cor alcançadas chegaram a valores percentuais entre 40% e 60%.

A degradação da cor da Rodamina B foi ainda estudada por Mendoza et al. (2014), Krishnan et al. (2013) e Ruot et al. (2009).

Mendoza et al. (1014) realizaram um estudo de suspensões fotocatalíticas de 5 dias de irradiação de luz. O resultado geral de todas as argamassas foram percentagens num intervalo entre 80% e 100%, variando consoante o tipo de suspensão.

Os resultados do estudo efectuado por Krishnan et al. (2013) sobre a descoloração da Rodamina B mostram uma eficácia de recuperação de 80%, aproximadamente, da cor inicial em 26h.

Ruot et al. (2009) apresentaram os resultados com o acompanhamento da coordenada **a**, do sistema CIELAB, ao longo de 30h de exposição de luz UV. O resultado final determinou uma redução geral de 18 valores, correspondendo aproximadamente a 42% de mudança de cor das argamassas com os melhores resultados com 3% e 5% de TiO₂ em peso.

2.5.2 Despoluição do ar

Além de outras características funcionais, como a autolimpeza e propriedades antimicrobianas, a aplicação da fotocatálise de dióxido de titânio em materiais cimentícios, também tem mostrado resultados promissores para minimizar a poluição do ar nas zonas urbanizadas. Os materiais com TiO₂ têm permitido a degradação de uma gama de poluentes orgânicos (como compostos orgânicos voláteis) e inorgânicos (como os poluentes NOx e SO₂) (Maury-Ramirez et al., 2012).

Durante os últimos anos tem-se procurado progredir e compreender melhor a oxidação fotocatalítica de gases NOx usando materiais cimentícios contendo TiO₂. Segundo Sugrañez et al. (2013), os estudos têm-se focado nos factores que afectam o processo fotocatalítico (quantidade, fase, tamanho de partícula, e área de superfície de TiO₂, a taxa de fluxo de NOx, a intensidade da luz, a química de superfície, humidade e condições ambientais), o mecanismo de oxidação fotocatalítica de NOx, a avaliação das propriedades mecânicas e da durabilidade de materiais com TiO₂, e o estudo de condições práticas.

O uso de produtos em materiais construtivos que propiciem a despoluição do ar tem grande potencial ambiental, devido à oxidação de óxidos de nitrogénio (NOx) na atmosfera. A qualidade do ar, também por consequência da despoluição originada pela mistura do dióxido de titânio com os materiais construtivos, pode ser discutida e analisada. O desenvolvimento de materiais de construção fotocatalíticos pode contribuir para limpar o ar e melhorar os níveis de sustentabilidade.

Foram realizados estudos relativos a este aspecto do uso de produtos fotocatalíticos, capazes de converter óxidos de nitrogénio em baixas concentrações de nitratos. Em termos de produtos construtivos utilizados, as argamassas e os betões têm sido os mais utilizados. Os betões, mais propriamente betão celular autoclavado, e produtos à base de cimento como argamassas e pastas (Quadros A.I.4). Referem-se ainda variantes no traço da sua constituição, relação água cimento (a/c), tipo de provetes ensaiados e curas.

Quanto ao produto químico utilizado nos ensaios dos artigos analisados, o dióxido de titânio tem como variantes o seu teor em percentagem, forma cristalina (anatase e rutilo), pureza e tipos de composição como pó e suspensão aquosa.

Estes estudos foram ensaiados para determinação do potencial fotocatalítico sob condições ambientais, com degradação de compostos poluentes (NOx, VOC, MO, Verde Malaquita) e com recurso a câmaras de radiação/redutor de fluxo de gás e espectroscopias. Foi também estudado o potencial de purificação do ar a partir de argamassas e betão, com resultados positivos para remoção de gases e poluentes orgânicos, influenciados por percentagens especificadas de TiO₂ e relação entre a dimensão e distribuição dos poros dos materiais construtivos, a partir de ensaios de fotodegradação, de envelhecimento acelerado e degradação por NOx.

Os resultados obtidos evidenciam a percentagem e forma mineral óptimas, ou próximo de tal, de produto integrado em materiais construtivos para melhor eficiência de actividade fotocatalítica, o processo adequado de mistura de TiO₂ no produto construtivo e determinação das melhores e mais eficazes propriedades mecânicas dos produtos de argamassas e betão.

No Anexo I é apresentada a análise feita das publicações analisadas com os seus resultados e características (Quadros A.I.4).

Os desempenhos de despoluição dos materiais cimentícios que contêm TiO₂ são geralmente avaliados em reactores de fluxo de gás com uma base fotocatalítica que consiste num espécime de betão ou argamassa a ser analisado. Os reactores são alimentados com correntes de ar que contêm óxidos de azoto a uma determinada pressão parcial e as concentrações dos gases NO e NO₂ são monitorizadas no escuro e sob iluminação.

Alternativamente, os ensaios de exposição real oferecem um meio para tratar as performances em condições reais ao ar livre, através da monitorização da queda de concentração dos gases NOx no ar (Folli et al., 2012).

Portanto, o fotoreactor de ensaio é composto por três sistemas principais, sistema de gás, célula fotoreactor (photoreactor cell), sistema de análise e aquisição de dados.

Nos Quadros A.I.5 e A.I.6 no Anexo I, são apresentadas as condições de ensaio necessárias, em termos de concentração do poluente inicial (ppmv), de humidade relativa (%), de fluxo/caudal (l/min) e de radiação UV-A (W/m²).

2.5.3 Influência do TiO₂ noutras características de produtos cimentícios

Interessa avaliar a influência de TiO₂ nas características mecânicas, físicas e microestrutural dos produtos de construção onde é utilizado.

Os ensaios foram realizados essencialmente com argamassas de cimento com diferenças nas suas preparações. As principais variações são as percentagens de concentração de TiO₂, tipos de argamassas e forma mineral, do composto químico com a monitorização das características físicas e químicas dos produtos construtivos.

Os resultados indicam relações entre a estrutura das argamassas e a sua actividade fotocatalítica, como na dimensão e distribuição dos poros e a prevenção de carbonatação (Quadro A.I.7 no Anexo I).

Com a incorporação de dióxido de titânio na composição das argamassas e betões, estudados nas diversas publicações referidas anteriormente e que possam ser referidos para comparação, destacam-se os artigos do Quadro A.I.8, apesar de a maioria não se basear no mesmo tipo de argamassa.

Karatasios et al. (2010) verificaram que existe uma ligeira modificação das propriedades do espaço dos poros devido à adição de TiO₂ mas que tem um efeito muito reduzido sobre a coesão interna das misturas de cal, em relação aos valores da resistência à flexão. A adição de TiO₂ até 6% em cal resultou num decréscimo de 3% na resistência à flexão, em relação ao material de cal puro (com resultados de 2,9 MPa).

Lucas et al. (2013) concluíram que a incorporação de nanoparticulas de dióxido de titânio em argamassas de cal provoca uma diminuição na resistência à flexão e compressão, embora esta redução não seja linear com o aumento do teor de aditivo. A incorporação de 0,5%, em peso, de TiO₂ reduz a resistência à flexão e compressão. Quantidades crescentes até 2,5% em peso não causam alterações significativas na resistência à flexão ou na resistência à compressão. Uma quantidade superior a 2,5% afecta as propriedades mecânicas. No entanto os resultados com 5% estão perto dos valores de 0,5%.

A explicação para a recuperação da resistência à flexão é dada com base na dimensão dos poros das argamassas. A introdução de 0,5 e 5% em peso de TiO₂ provoca uma diminuição na resistência à flexão devido à presença de macroporos (>10µm, estabelecido pelos autores) na estrutura interna. Para adições entre 1 e 2,5%, onde é verificada a recuperação de resistência, existe uma ligeira diminuição em ambos os macroporos e microporos.

Relinque et al. (2015) analisaram o comportamento mecânico de argamassas e verificaram que a presença de nanopartículas provocou uma ligeira diminuição na resistência mecânica nas amostras com TiO₂ e que nenhum efeito na resistência à flexão foi observado.

2.6Síntese

O dióxido de titânio pode ser utilizado para vários fins em produtos cimentícios, dos quais se destacam a autolimpeza e a despoluição do ar, que foram os temas de mais interesse para a presente dissertação.

A incorporação do dióxido de titânio nos produtos à base de cimento influencia várias das suas características funcionais. Para avaliar o seu comportamento é necessário recorrer a vários ensaios laboratoriais que permitam tirar conclusões acerca da sua utilização.

Uma forma de analisar o comportamento fotocatalítico das partículas do dióxido de titânio em material cimentício em meio laboratorial é submeter os materiais a ensaios de descoloração através de um colorímetro. Para tal, é comum usar um corante, como poluente orgânico, que irá ser fotodegradado, reduzindo a sua concentração inicial ao longo do tempo. O corante geralmente utilizado em investigações é a rodamina B, embora outros autores também tenham usado o azul de metileno.

Da análise efectuada não foi realizada nenhuma caracterização abrangente de argamassas com base em cal hidráulica com TiO₂. Interessa avaliar se este tipo de argamassas poderão conciliar as características específicas inerentes ao TiO₂ com a compatibilização com as características exigidas aos revestimentos de construções existentes abrindo a sua utilização ao mercado de reabilitação e reparação do parque imobiliário existente, para além da aplicação em obras novas.

3 CAMPANHA EXPERIMENTAL

3.1 Introdução à campanha experimental

A campanha experimental desenvolvida no âmbito desta dissertação tem como objectivos a caracterização das argamassas fotocatalíticas em comparação com argamassas sem adição de TiO₂. Para tal foram realizados ensaios não destrutivos e destrutivos, e ainda avaliada a influência do TiO₂ na capacidade de eliminação de nódoas em argamassas de cal hidráulica.

No presente capítulo descrevem-se os materiais utilizados na produção das argamassas, a realização dos respectivos provetes, e suas condições de cura, assim como as metodologias e procedimentos dos ensaios realizados para caracterizar essas argamassas, nos estados fresco e endurecido, bem como no ensaio de autolimpeza.

A produção das argamassas e os ensaios, tanto para a sua caracterização como para verificação da sua actividade fotocatalítica, foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa (DEC/FCT NOVA). Foram destes laboratórios todos os equipamentos utilizados, com excepção do colorímetro que foi disponibilizado pelo Grupo de Fotoquímica do Departamento de Conservação e Restauro da FCT NOVA.

3.2 Materiais

Para a campanha experimental desenvolvida, definiu-se a realização de provetes de argamassa de cal hidráulica com traço volumétrico 1:3 (ligante:agregado).

No presente capítulo são abordadas as principais características das matérias-primas utilizadas no trabalho experimental para realização das argamassas. Foram utilizados quatro tipos de constituintes diferentes - duas areias e duas cais hidráulicas.

3.2.1 Ligantes

Um dos ligantes utilizados para a produção das argamassas estudadas na campanha experimental foi a cal hidráulica Secil CAL TI HL 5, produzida pela SECIL em 2015, sendo classificada como HL 5 segundo a NP EN 459-1 (IPQ, 2011). A cal foi disponibilizada pelo produtor e entregue à Professora Paulina Faria, orientadora da presente dissertação, na FCT NOVA em Maio de 2015. A ficha técnica deste produto pode ser consultada no Anexo II. É de referir não se saber que outras adições/adjuvantes existem nesta cal, para além da existente de TiO₂ (única adição referida pela empresa, sem informação sobre outras).

O outro ligante também utilizado para a produção das argamassas foi a cal hidráulica Martingança HL 5 produzida pela SECIL, classificada pela norma NP EN 459-1 (IPQ, 2011) como HL 5. A ficha técnica deste produto também pode ser consultada no Anexo II.

Durante a realização das amassaduras existiu o cuidado de manter os sacos das cais bem fechados num sítio seco, de modo a evitar o contacto com a humidade envolvente.

3.2.2 Agregados

Na elaboração de todas as argamassas, como agregado foram utilizados dois tipos de areia, uma areia da SECIL e uma mistura definida de areias lavadas siliciosas (Mix) cuja curva granulométrica se aproxima da curva da areia CEN de referência. A areia SECIL tem origem no areeiro na região de Sesimbra.

A Mix é composta por areias monogranulares: uma areia de granulometria mais grossa APAS12, de granulometria intermédia APAS20, de granulometria fina APAS30 e de granulometria mais fina FPS120, nas percentagens, em massa, de 32%, 18%, 29% e 21%, respectivamente. As areias foram utilizadas a partir de sacas e utilizadas no estado seco.

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Análise granulométrica das areias

A determinação da granulometria das areias e da mistura baseou-se na norma NP EN 933-1 (IPQ, 2000).

Fazendo um acumulado da massa dos agregados retidos em cada peneiro, do processo de peneiração, é possível obter a curva granulométrica de cada agregado (Figura 3.1) numa percentagem de massa de material acumulado passado em função de cada peneiro por onde o material passou.



Figura 3.1 - Curvas granulométricas de cada areia

3.3.2 Baridade

A baridade de todos os constituintes das argamassas foi determinada segundo a norma NP EN 1097-3 (IPQ, 2002). Com a baridade é possível estabelecer a relação entre o traço ponderal e o traço volumétrico.

Conhecido o volume do recipiente, preencheu-se o mesmo com o material a ensaiar, através de um funil de sólidos, até formar um cone no topo do recipiente. Rasou-se o material em excesso com uma régua metálica, de maneira a não compactar o material do recipiente e pesou-se o recipiente cheio com material numa balança de precisão 0,001g. A baridade é obtida através da equação 3.1:

$$Ba = \frac{(m_f - m_i)}{V} \tag{3.1}$$

onde Ba $[g/cm^3]$ é a baridade, m_i [g] a massa do recipiente, m_f [g] a massa do recipiente cheio com o material e V $[cm^3]$ corresponde ao volume do recipiente.

O resultado final da baridade resulta da média de três medições realizadas para cada material. Os resultados encontram-se no Quadro 3.1.

Baridades (g/cm ³)	
Cal TI HL 5	0,756
Cal HL 5	0,748
Areia Secil	4,414
Areia Mix	4,873

Quadro 3.1 - Baridades dos constituintes das argamassas

3.4 Produção das argamassas e caracterização no estado fresco

A campanha experimental iniciou-se com a produção de quatro diferentes argamassas com um traço volumétrico de 1:3 (ligante:areia). A quantidade de água utilizada para as amassaduras foi igual entre cada tipo de areia. Para uma melhor identificação das argamassas e das variáveis analisadas ao longo do trabalho foram usadas designações próprias que sintetizam a sua diferente composição: SHL5 para a argamassa composta por areia Secil e cal HL 5, STI para a argamassa composta por areia Secil e cal TI HL 5, MHL5 para a argamassa composta por areia Mix e cal HL 5 e MTI corresponde à argamassa composta por areia Mix e cal TI HL 5.

No Quadro 3.2 apresenta-se a designação das quatro diferentes composições e as quantidades em massa de cada constituinte da argamassa, nomeadamente as cais hidráulicas e areias, bem como o volume de água utilizado em cada amassadura.

	Massa (g)				Volume			
Argamassa			Areia Secil	Areia Mix				de água
		псэ		APAS12	APAS20	APAS30	FPS120	(ml)
SHL5	0	560,2	1102	0	0	0	0	850
STI	566,5	0	1102	0	0	0	0	850
MHL5	0	560,2	0	1280	720	1160	840	700
MTI	566,5	0	0	1280	720	1160	840	700

Quadro 3.2 - Composição das argamassas

3.4.1 Amassaduras

As amassaduras foram realizadas com base na norma europeia EN 1015-2 (CEN, 1998a/2006).

O processo de amassadura iniciou-se com as pesagens das areias e das cais de acordo com as quantidades previamente definidas para as argamassas em estudo, numa balança digital de precisão 0,1g.

De seguida homogeneizaram-se manualmente os materiais com auxílio de uma espátula e colocou-se a mistura na cuba da misturadora mecânica. Mediu-se a quantidade de água necessária para cada argamassa numa proveta graduada.

Para se iniciar a produção da argamassa, colocou-se a misturadora mecânica em funcionamento na velocidade lenta durante 150 segundos, juntando-se nos primeiros 15 a 30 segundos a água à mistura. Após 150 segundos de funcionamento, parou-se a misturadora para que se procedesse à raspagem do material retido na pá e bordos da misturadora. Para finalizar o processo de amassadura, voltou-se a ligar a misturadora por mais 30 segundos.

3.4.2 Determinação da consistência por espalhamento

Após a execução das amassaduras e com a argamassa no estado fresco, com base na norma EN 1015-3:1999 (CEN, 1999), realizou-se o ensaio de consistência por espalhamento avaliando a influência da água na sua trabalhabilidade.

Para efectuar o ensaio, colocou-se a argamassa no cone de espalhamento centrado na mesa, já humedecida, em duas camadas, de espessura semelhante, compactadas individualmente com um mínimo de quinze pancadas realizadas com uma vara metálica. Em seguida rasou-se a superfície do cone e este foi retirado. Rodou-se a manivela da mesa de espalhamento de modo a provocar quinze pancadas seguidas. A argamassa espalhou-se na mesa e mediu-se o seu diâmetro com auxílio de uma craveira e de uma régua segundo um mínimo de dois eixos perpendiculares marcados na mesa, determinando-se posteriormente a média, correspondente ao resultado de cada ensaio, expressa em mm.

3.4.3 Determinação da massa volúmica fresca

Com as diferentes argamassas ainda em estado fresco, determinou-se as suas massas volúmicas. O procedimento deste ensaio teve por base a norma EN 1015-6 (CEN, 1998b).

Pesou-se um copo vazio, de volume conhecido de 11, numa balança de precisão 0,1g. Preencheu-se o copo até metade da sua capacidade com a argamassa a ensaiar. Inclinou-se o copo para um lado e deixou-se cair três vezes, de modo a compactar a argamassa através da oscilação do copo. Repetiu-se este processo nos outros três lados. Encheu-se o recipiente na sua totalidade e repetiu-se o processo de compactação referido anteriormente. Rasou-se o topo com uma régua metálica e finalizando pesou-se o conjunto (Figura 3.2).

A massa volúmica da argamassa no estado fresco é então determinada de acordo com a equação 3.2.

$$\rho = \frac{M_{total} - M_c}{V_c} \tag{3.2}$$

ρ [kg/m³] é a massa volúmica da argamassa em estado fresco, M_{total} [kg] a massa do copo totalmente preenchido com argamassa, M_c [kg] corresponde à massa do copo vazio e V_c [m³] ao volume do copo.



Figura 3.2 - Copo com argamassa no estado fresco e equipamento para determinação do teor de ar

3.4.4 Determinação do teor em ar

O presente ensaio, que teve por base a norma EN 1015-7 (CEN, 1998c), tem como objectivo determinar o teor em ar das diferentes argamassas, tendo sido realizado no estado fresco das mesmas. O procedimento experimental para este ensaio vem no seguimento do ensaio da determinação da massa volúmica fresca.

Colocou-se e compactou-se a argamassa em estado fresco no copo, de acordo com o procedimento descrito anteriormente (3.4.3). Rasou-se o topo com uma régua metálica e limpou-se os bordos do copo com um pano. Colocou-se a parte superior do aparelho e fixaram-se os grampos (Figura 3.2). De modo a expulsar o ar do interior, abriram-se duas válvulas existentes e introduziu-se água com um esguicho numa válvula até que a água saísse sem bolhas na outra válvula. Bombeou-se ar para a câmara superior para que o ponteiro do manómetro se fixasse um pouco abaixo do zero. Ajustou-se o ponteiro no zero, fecharam-se as duas válvulas e pressionou-se a válvula de escape até que o ponteiro estabilizasse. Registou-se o valor da percentagem de vazios dado directamente pelo aparelho.

3.5 Execução, moldagem e desmoldagem, identificação e cura dos provetes

Finalizadas as amassaduras das argamassas e a sua caracterização em estado fresco, procedeu-se à produção dos provetes. Executaram-se três tipos de provetes. Prismáticos de dimensões 4x4x16 cm em moldes metálicos, circulares (bolachas) de 9 cm de diâmetro e 2 cm de altura em moldes plásticos, e provetes quadrangulares de dimensões 10x10x3 cm em moldes construídos em contraplacado marítimo. Todos os moldes foram pincelados com um mínimo de óleo descofrante em todas as faces para facilitar a desmoldagem dos provetes.

A execução dos provetes prismáticos começou com a colocação da argamassa dentro do molde posicionado no compactador mecânico (Figura 3.3.a) em duas camadas, sendo cada camada compactada com 20 pancadas. Retirando o molde do compactador mecânico, este foi rasado, nivelando a superfície livre dos provetes (Figura 3.3.b). Os provetes foram colocados dentro de sacos de polietileno em cura inicial (Figura 3.3.c), durante oito dias. Ao fim dos primeiros dois dias, foram desmoldados, mantendo-os dentro dos sacos, e finalizados os sete dias, três provetes de cada composição de argamassa foram colocados em cura.



Figura 3.3 - Compactação e moldagem dos provetes prismáticos e cura inicial dentro de saco de polietileno

Em relação aos provetes circulares (Figura 3.4.a) e quadrangulares (Figura 3.4.b), a argamassa foi colocada nos respectivos moldes, compactada manualmente e deixada durante sete dias em repouso. Ao fim destes sete dias fez-se o desmolde de todos os provetes (três circulares e 9 quadrangulares de cada tipo de argamassa) que foram colocados em cura.



Figura 3.4 - Moldagem dos provestes circulares e cúbicos

Os provetes moldados com cada argamassa foram devidamente identificados e numerados, conforme explicitado anteriormente (3.4) de modo a facilitar a sua identificação e posterior distribuição para os ensaios a realizar em estado endurecido.

No total produziram-se 12 provetes prismáticos, 12 provetes circulares e 36 provetes quadrangulares.

A condição de cura a que ficaram sujeitos os provetes é a designada de cura standard. Os provetes foram colocados numa sala fechada e climatizada do DEC-FCT NOVA onde foram expostos a condições de humidade relativa e temperatura controladas de HR=65±5% e T=20±2°C (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Provetes em condições de cura standard na sala climatizada

3.6 Caracterização das argamassas no estado endurecido

Todos os ensaios de caraterização das argamassas endurecidas decorreram após 28 dias de cura nos laboratórios do DEC-FCT NOVA.

Os ensaios foram realizados pela ordem a que estão descritos nos próximos subcapítulos.

O primeiro ensaio a ser realizado foi, nos provetes prismáticos, o ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico (que é não destrutivo), seguido do ensaio de resistência à tração por flexão, ensaio destrutivo do qual resultam duas metades de cada provete. Uma metade foi sujeita ao ensaio de resistência à compressão de onde resultaram dois topos suficientemente íntegros, que se usaram para a realização do ensaio de porosidade aberta e massa volúmica aparente. A outra metade de cada provete usou-se para os ensaios de capilaridade e de secagem.

Com os provetes circulares foram realizados os ensaios de condutibilidade térmica, permeabilidade ao vapor de água e absorção de água sob baixa pressão por tubos de Karsten.

Os provetes quadrangulares foram utilizados para os ensaios de autolimpeza para determinação de actividade fotocatalítica.

3.6.1 Determinação do módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico foi realizado com base na norma NP EN 14146 (IPQ, 2006) e permite ter uma ideia da deformabilidade das argamassas.

O processo de ensaio consiste na determinação da frequência de ressonância longitudinal do provete a ensaiar por meio de um equipamento adequado para a emissão de vibrações, o "ZEUS Resonance Meter" (Figura 3.6) ao qual está associado um programa de cálculo.

No programa de cálculo são inseridos os valores da massa de cada provete prismático, previamente pesado numa balança de precisão 0,001 g, e todas as suas dimensões. Colocaram-se de seguida os provetes sobre o suporte do equipamento. Efectuaram-se no mínimo 4 leituras do módulo de elasticidade por provete, uma em cada face, mudando a posição do provete no suporte do equipamento, rodando-o em torno do eixo longitudinal.



Figura 3.6 - Provete em ensaio no equipamento "ZEUS Resonance Meter"

O programa de cálculo determina automaticamente o valor do módulo de elasticidade dinâmico, em MPa, através da equação 3.3:

$$E_d = (2 \times l \times f_0)^2 \times \frac{\rho}{g} \times 10^{-6}$$
(3.3)

onde E_d [MPa] é o módulo de elasticidade dinâmico, I [m] representa o comprimento do provete, f₀ [Hz] é a frequência de ressonância longitudinal, ρ [N/m³] corresponde ao peso volúmico do material e g [m/s²] é a aceleração da gravidade (9,81 m/s²).

3.6.2 Determinação das resistências à tração por flexão e compressão

Depois do ensaio da determinação do módulo de elasticidade dinâmico os mesmos provetes foram sujeitos aos ensaios de resistência à tração e à compressão.

Os ensaios foram realizados com base na norma EN 1015-11 (CEN, 1999/2006), sendo a tração imposta por flexão em três pontos do provete e a compressão sobre uma das metades resultante do ensaio de flexão.

O equipamento utilizado na realização do ensaio de tracção foi uma máquina universal de forças "ZWICK Z050", equipada com uma célula de carga de 2 kN.

O ensaio de resistência à tração por flexão consiste na aplicação de uma carga pontual a meio vão do comprimento do provete prismático, que se encontra apoiado em dois pontos distanciados de 100mm (Figura 3.7.a). Tanto o ponto de aplicação da força como os apoios ficaram em contacto com faces lisas do provete. O fim do ensaio dá-se quando o provete atinge a rotura, registando-se nesse momento a força máxima de tração a que o provete foi sujeito, F_t.


Figura 3.7 - Provete ensaiado à tracção por flexão e à compressão

O valor da resistência à tração por flexão é calculado através da equação 3.4:

$$R_t = \frac{\mathbf{1,5} \times F_f \times l}{b^3} \tag{3.4}$$

onde R_t [MPa] é a resistência à tração por flexão, F_f [kN] corresponde à carga de rotura à tração por flexão, I [mm] é a distância entre apoios e b [mm] a dimensão do lado da secção quadrada do provete.

De seguida, para a realização do ensaio de compressão, utiliza-se uma das metades do provete que resultou do ensaio de resistência à tração por flexão. A compressão é também aplicada com o mesmo equipamento "ZWICK Z050", mas utilizando uma célula de carga de 50 kN.

O ensaio de resistência à compressão começa colocando-se o meio provete num suporte metálico de forma a garantir o contacto total das faces lisas do provete com a máquina (Figura 3.7.b). O fim do ensaio dá-se quando o provete atinge a rotura, resultando três partes, registando-se nesse momento a força máxima de compressão a que o provete foi sujeito, F_c.

O valor da resistência à compressão, R_c [MPa], pode ser calculado dividindo a força máxima de compressão F_c [N] pela área de aplicação da carga A [mm²].

O resultado de ambos os ensaios corresponde ao valor médio dos valores obtidos nos três provetes de cada tipo de argamassa.

3.6.3 Determinação da condutibilidade térmica

O ensaio de determinação da condutibilidade térmica realizou-se de acordo com as especificações do aparelho "ISOMET model 2104", com a utilização de uma sonda de contacto com gama de leitura entre 0,30 e 2,0 W/m.K, que revela a capacidade que os materiais possuem em conduzir calor.

Neste ensaio utilizaram-se os provetes circulares colocando-os em cima de uma placa de poliestireno expandido (EPS). Ligou-se o aparelho e colocando o sensor sobre a face lisa do provete, realizaram-se as leituras (Figura 3.8).

Feitas todas as leituras de condutibilidade térmica, realizou-se a média por argamassa.



Figura 3.8 - Realização do ensaio de medição da condutibilidade térmica

3.6.4 Determinação da porosidade aberta e da massa volúmica aparente

O ensaio para determinação da porosidade aberta foi realizado com base na norma NP EN 1936 (IPQ, 2008) com algumas alterações para os provetes em estudo.

Para a realização do ensaio foram utilizados os topos lisos dos meios provetes prismáticos ensaiados à compressão que estiveram 24h a 60°C numa estufa, para atingirem uma massa constante. Foram retirados da estufa e deixados a arrefecer e em seguida pesados numa balança de precisão 0,001g.

Os provetes foram colocados em espiral dentro de um exsicador completamente selado e foram sujeitos à actuação de uma bomba de vácuo durante 24h para retirar todo o ar de dentro (Figura 3.9.a) até ser atingida uma pressão de 20Torr (aproximadamente 0,0267bar). Depois de 24h encheu-se o exsicador com água (Figura 3.9.b), durante 15 minutos e até que as amostras estivessem completamente submersas.

Passadas 24h desligou-se a bomba de vácuo e abriu-se a tampa do exsicador permitindo a entrada e saída de ar, ficando as amostras imersas em água à pressão ambiente durante mais 24h.

Finalizado o processo, as amostras foram retiradas da água e pesadas: uma pesagem hidrostática com o auxílio de um cesto pendurado na parte inferior da balança e mergulhado dentro de água (Figura 3.10.a) e pesagem saturada (Figura 3.10.b), que foi efectuada após deixar a amostra em repouso para perder o excesso de água superficial.



Figura 3.9 - Ensaio de porosidade aberta, amostras em vácuo



Figura 3.10 - Pesagem hidrostática e saturada

Com os valores obtidos é possível calcular o valor da porosidade aberta (Pab) através da equação 3.5:

$$P_{ab} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100$$
 (3.5)

onde P_{ab} [%] corresponde à porosidade aberta, m₁ [g] à massa seca da amostra, m₂ [g] à massa hidrostática da amostra e m₃ [g] à massa saturada da amostra.

É também possível calcular o valor da massa volúmica aparente (MVA) através da equação 3.6:

$$MVA = \frac{m_1}{m_3 - m_2}$$
(3.6)

em que MVA [kg/m³] é a massa volúmica aparente, m₁ [g] a massa seca da amostra, m₂ [g] a massa hidrostática da amostra e m₃ [g] a massa saturada da amostra.

3.6.5 Determinação da absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado com base nas normas EN 15801 (CEN, 2008).

Antes de se iniciar o ensaio os meios provetes prismáticos, resultantes do ensaio de resistência à tracção, ficaram um mínimo de 48h na estufa a 60°C, até atingirem uma massa constante. Pincelou-se cada provete com cera quente para impermeabilizar as faces laterais (Figura 3.11.a), pretendendo-se assegurar uma absorção de água ascensional e unidireccional sem perdas pelas faces laterais.

Preparou-se uma caixa de plástico estanque, onde se criaram condições de ambiente saturado (Figura 3.11.b). No seu interior colocou-se um tabuleiro com uma rede impermeável na base e introduziuse água de modo a criar uma lâmina de água de 5mm acima da rede. Introduziram-se os provetes ordenadamente dentro do tabuleiro na caixa, com a base em contacto com a lâmina de água, garantindose com o auxílio de um esguicho esta altura ao longo de todo o ensaio (Figura 3.11.c).





Figura 3.11 - Condições do ensaio de absorção de água por capilaridade

Foram efectuadas pesagens aos 5min, 10min, 15min, 30min e a cada hora das primeiras 3 horas de ensaio até a curva de absorção atingir o início do patamar de estabilização, pesando-se depois diariamente. O ensaio terminou quando se registou uma diferença de massas em 24h inferior ou igual a 1%.

No fim do ensaio traçou-se um gráfico com a curva de absorção capilar de cada provete. Estas curvas apresentam, em abcissas, a raiz do tempo em minutos e, em ordenada, a massa da quantidade de água absorvida. A quantidade de água absorvida foi calculada através da equação 3.7:

$$Q_i = \frac{m_i - m_0}{A} \tag{3.7}$$

onde Q_i [kg/m²] é a quantidade de água absorvida por unidade de área, m_i [kg] a massa do provete ao fim do tempo t_i, m₀ [kg] a massa do provete seco no tempo t₀ e A [m²] a área da seção do provete em contacto com a água (0,0016 m²).

Com os valores de massa de água absorvida e analisando o respectivo gráfico de absorção, determinou-se a quantidade máxima de água absorvida pelas argamassas, dado pelo valor assintótico da curva (VA), bem como a velocidade com que ocorre a absorção inicial, dado pelo coeficiente de capilaridade (CC), que é o declive do troço recto inicial da curva.

3.6.6 Determinação da secagem

O início do ensaio de secagem coincide com o final do ensaio de determinação de absorção de água por capilaridade. Portanto, terminado o ensaio de absorção de água por capilaridade (com os provetes completamente saturados em água absorvida) deu-se início com os mesmos provetes ao ensaio de secagem, com base na norma EN 16322 (CEN, 2013).

O ensaio decorreu em cima de uma bancada metálica e lisa na sala climatizada. Para este ensaio colocou-se uma pelicula aderente de polietileno na base de cada provete, presa com um elástico, com o intuito de minorar as possíveis perdas de massa da base (Figura 3.12).

Efectuaram-se pesagens, numa balança de precisão 0,001g, em cada hora durante as primeiras 6 horas da secagem e a partir daí, diariamente até às 432 horas de ensaio, altura em que o teor de humidade de todos os provetes se encontrava em equilíbrio com o ambiente.



Figura 3.12 - Ensaio de secagem

Efectuadas todas as pesagens, procedeu-se à determinação do teor em água obtido pela equação 3.8 que possibilita traçar a curva de secagem relacionando o teor em água em função do tempo:

$$M_i = \frac{m_i - m_0}{A} \tag{3.8}$$

onde M_i [kg/m²] corresponde à quantidade residual de água do provete por unidade de área, m_i [g] à massa do provete no instante t_i , m_0 [g] à massa do provete seco e A [m²] a área da seção de secagem do provete (0,0016 m²).

Através dos dados recolhidos calculou-se o índice de secagem (IS). Foi utilizado como método simplificado de integração numérica, a regra do trapézio, através da equação de Grilo et al. (2014) (Equação 3.9). O seu valor regista a rapidez de secagem de cada argamassa.

$$IS = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} \left[\left(t_i - t_{i-1} \right) \times \left(\frac{w_{t_{i-2}} + w_{t_i}}{2} \right) \right]}{Q_{max} \times t_f}$$
(3.9)

IS [-] é o índice de secagem, t_i [h] o instante de ensaio i, t_f [h] o tempo final de ensaio, w_{ti} [%] o teor em água do provete no instante ti e $Q_{máx}$ [%] o teor em água máximo do provete (instante inicial do ensaio).

As taxas de secagem (TS1 e TS2) foram obtidas através do declive inicial das curvas de secagem da primeira e segunda fases, respectivamente.

3.6.7 Determinação da absorção de água sob baixa pressão – tubos de Karsten

O comportamento das argamassas face à água líquida sob baixa pressão, simulando a água da chuva acompanhada por uma pressão devida ao vento, foi avaliado com a realização do ensaio de absorção de água sob baixa pressão através da utilização de tubos de Karsten. O ensaio foi realizado em conformidade com a norma EN 16302 (CEN, 2013), e permitiu avaliar a permeabilidade do material através da determinação da quantidade de água absorvida pela argamassa durante um período de tempo, numa determinada área.

Foi colocado um tubo de Karsten em três provetes cilíndricos de cada tipo de argamassa sobrelevados da mesa para não ter influência do suporte (Figura 3.13) e foi realizado o ensaio em cada tubo, graduado de 0 a 4 ml. Antes do ensaio mediram-se os diâmetros interiores de cada tubo de Karsten e fixaram-se contra os provetes de argamassa de modo a garantir a sua aderência e selagem. Encheu-se

o tubo até à marca 0 ml e cronometrou-se o tempo, repondo com água sempre que era atingida a marca 4 ml. Registou-se o volume de água absorvido a cada 5 minutos até ser atingido um valor constante. Parou-se o ensaio se não se atingisse o valor constante após 1h, ou se se fosse necessário voltar a encher os tubos de água mais de três vezes.



Figura 3.13 - Ensaio de absorção de água sob baixa pressão

A quantidade de água absorvida por unidade de área no tempo final é calculada pela equação 3.10:

$$W_f = \frac{Q_f}{A} \tag{3.10}$$

em que W_f [ml/cm²] corresponde à quantidade de água absorvia por unidade de área, Q_f [ml] à quantidade de água absorvida e A [cm²] à área de absorção (4,9 cm²).

O resultado final, em cada ensaio, corresponde ao valor médio da quantidade de água absorvida em cada argamassa. O coeficiente de absorção no instante t é calculado pela equação 3.11 de Barnes (s.d.):

$$ca = \frac{w_{mt} \times \mathbf{10}^{-3}}{\phi^2 \times \frac{\pi}{\mathbf{4}} \times \mathbf{10}^{-6} \times \sqrt{t}}$$
(3.11)

onde ca $[kg/m^2min^{0.5}]$ é o coeficiente de absorção, W_{mt} [ml] corresponde à quantidade de água média absorvida em t minutos e ø[mm] é o diâmetro médio dos tubos de Karsten.

3.6.8 Determinação da permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor de água realizado seguiu as indicações presentes na norma EN 15803 (CEN, 2008) através do método da tina húmida.

Foram utilizados os provetes circulares que foram condicionados em cápsulas metálicas preparadas previamente para o ensaio. Colocou-se água no fundo do interior das cápsulas e embebeu-se um bocado de algodão para evitar salpicos de água para o provete. Colocou-se o provete na parte superior da cápsula, que é mais larga que o fundo, e selou-se o espaço lateral entre o provete e a cápsula com mastique (Figura 3.14).



Figura 3.14 - Conjunto cápsula e provete

O conjunto cápsula-provete foi colocado numa câmara climática regulada para condições de temperatura de 23°C e humidade relativa de 50%, registando-se a massa do conjunto de 24 em 24 horas, até se atingir um regime estacionário, para então se determinar a quantidade de vapor de água que se difundiu através dos provetes.

Determinou-se o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água mas também a espessura da camada de ar de difusão de vapor de água equivalente através das equações 3.12 e 3.13, respectivamente:

$$u = \frac{\delta_a}{\delta_p} \tag{3.12}$$

em que μ [adimensional] corresponde ao coeficiente de resistência à difusão de vapor de água, δ_a [kg/(m.s.Pa] à permeabilidade ao vapor de água do ar e δ_p [kg/(m.s.Pa] à permeabilidade ao vapor de água em relação à pressão parcial de vapor.

$$S_d = \mu \star D \tag{3.13}$$

 S_d [m] é a espessura da camada de ar de difusão de vapor de água equivalente, μ [adimensional] corresponde ao coeficiente de resistência à difusão de vapor de água e D [m] à espessura do provete em ensaio.

3.7 Ensaio de autolimpeza

Este capítulo tem como objectivo descrever o ensaio de medição da eficiência fotocatalítica.

Com este trabalho experimental pretendeu-se avaliar o desempenho fotocatalítico do dióxido de titânio em provetes de argamassa de cal hidráulica na capacidade de autolimpeza. O presente ensaio possibilitou a verificação da existência do fenómeno de fotocatálise para as argamassas contendo dióxido de titânio, através da degradação de nódoas (corantes e graffiti) por exposição a luz. Para tal, foi necessário recorrer a um colorímetro para as medições de cor.

3.7.1 Nódoas e sua aplicação

O ensaio foi realizado em provetes quadrangulares com 10x10x3cm de dimensões, como já referido anteriormente, e em cada provete de cada argamassa foram aplicadas quatro nódoas, duas de corantes e duas de tintas de graffiti, que numa acção de vandalismo é designado de *bombing* (Figura 3.15).



Figura 3.15 - Provete tipo

Os corantes são os utilizados por vários autores em ensaios deste tipo, e que têm normas associadas para o fazer. Por outro lado, a escolha das tintas de graffiti surge na tentativa de fazer o ensaio fotocatalítico em produtos que se encontrem diariamente nas ruas cuja limpeza seria uma mais-valia. Com efeito, o graffiti/*bombing* é actualmente um fenómeno problemático nas fachadas dos edifícios e afecta significativamente as paredes e determinados materiais porosos, como as argamassas.

Os corantes usados como poluentes orgânicos foram soluções aquosas de rodamina B (Figura 3.16.a) e azul de metileno (Figura 3.16.b).

Os provetes foram assim pintados com tintas de spray da marca 'mtn de Montana Colors' (marca específica para graffiti) de cores azul e preta (Figura 3.16.c). Foi seleccionada uma tinta de graffiti de cor azul pois é uma tinta de difícil remoção (ASTM D6578), e de modo a comparar a influência da cor das tintas de graffiti na facilidade de autolimpeza, foi escolhida uma outra tinta de cor preta por ser uma das cores que mais é utilizada nos graffitis.



Figura 3.16 – Corantes e tintas

As tintas de spray foram pulverizadas sobre a superfície dos provetes de cada argamassa, em faixas com o auxílio de fitas adesivas, que serviram como stencil, de modo a uniformizar a nódoa do graffiti com 15 mm de largura (Figura 3.17). A aplicação das tintas foi feita com uma inclinação de 45°, com duas passagens a velocidade constante, e a uma distância de, aproximadamente, 15 cm do provete. Cada nódoa dos corantes foi aplicada 0,5 ml de solução com o auxílio de uma pipeta graduada (Figura 3.18).



Figura 3.17 - Aplicação das tintas de graffiti nos provetes



Figura 3.18 - Aplicação dos corantes nos provetes

Em seguida as amostras foram colocadas na sala climatizada durante 24h no escuro até o início do ensaio, de modo a poderem secar e absorver os corantes.

3.7.2 Condições de ensaio e identificação

O ensaio consiste na observação da alteração de cor de nódoas aplicadas em provetes de 4 argamassas diferentes sujeitos a 3 diferentes exposições. O presente ensaio seguiu a norma italiana UNI 11259 (UNI, 2008) com algumas alterações.

As alterações à norma correspondem às dimensões do provete a ensaiar, uma vez que a norma refere provetes prismáticos de dimensões 160x140x40mm, e à concentração do corante rodamina B, que a norma refere ter uma concentração de 0,05 g/l. Devido à aplicação desta concentração no provete resultar uma cor rosa característica mas de tom muito claro, e para avaliação da cor pretende-se um tom mais escuro, optou-se por aplicar uma nódoa de corante rodamina B com o dobro da concentração sugerida, ou seja, 0,1 g/l.

As condições a que 3 provetes de cada tipo de argamassa estarão sujeitos serão à luz do dia, no escuro e sob luz UV. Perfazem portanto um total 36 provetes para análise.

Para a exposição solar, os provetes foram colocados no exterior, na cobertura do DEC-FCT NOVA, num suporte de madeira ligeiramente inclinado para evitar a deposição de lixo e/ou água de forma a não se degradarem, a Sul (Figura 3.19.a,b). O tempo de exposição dos provetes na altura do ensaio, entre Julho e Setembro, admitiu-se ser 12h de Sol por dia. Para os provetes ficarem no escuro, foram colocados dentro de um armário que se manteve fechado durante as horas de análise (Figura 3.19.c). Por fim, para a exposição sob luz UV, os provetes foram também colocados dentro de um armário fechado nas com a lâmpada UV montada no topo do armário (Figura 3.19.d). De referir que a lâmpada utilizada corresponde às características definidas na norma, luz UVA com comprimento de onda entre 315nm e 400nm. Trata-se de uma lâmpada 'TL 4W Mini Blacklight Blue' da marca PHILIPS.



Figura 3.19 - Condições de exposição dos provetes

Para cada argamassa, os provetes expostos à luz solar foram numerados de 1 a 3, os provetes expostos à luz UV foram numerados de 4 a 6 e os do escuro de 7 a 9. Cada numeração para cada tipo de argamassa. Os provetes utilizados nesta fase experimental são apresentados na Figura 3.20.



Figura 3.20 - Organização tipo dos provetes em cada exposição

3.7.3 Avaliação da variação de cor

Para além da observação visual, a avaliação da cor dos provetes foi feita antes e depois da aplicação das nódoas, através da utilização de um colorímetro portátil da marca Datacolor, modelo Microflash 4.0 (Figura 3.21).



Figura 3.21 - Colorímetro

A medição da cor dos provetes foi realizada após aplicação e secagem das nódoas. Com estas medições, pretendeu-se avaliar as alterações de cor sofridas depois da exposição à luz.

O sistema utilizado foi o CIELAB que dá valores de três coordenadas cromáticas: L, a e b. De acordo com Burn, R. (2000), os valores de L representam a luminosidade que varia de 0 (preto) a 100 (branco), a coordenada a representa a coordenada cromática do vermelho/verde, em que +a indica vermelho e -a verde, e a coordenada b representa o amarelo/azul onde +b indica o amarelo e -b o azul (Figura 3.22).



Figura 3.22 - Coordenadas cromáticas do sistema CIELAB tridimensional (Krishnan et al., 2013)

As variações de cor dos provetes foram medidas no centro de cada nódoa (Figura 3.23). O procedimento de ensaio consiste na colocação do colorímetro nas zonas de medição e, depois de posicionado, carrega-se no botão de disparo e o colorímetro apresenta os valores das coordenadas da medição.



Figura 3.23 - Procedimento de uso do colorímetro

No final, os resultados são obtidos através do cálculo da variação total da cor (ΔE). ΔE representa a distância euclidiana entre os três pontos L, **a** e **b**, no espaço tridimensional e determina-se através da equação 3.14:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$
(3.14)

onde ΔL corresponde à variação da coordenada **L** entre dois pontos, Δa à variação da coordenada **a** entre dois pontos e Δb à variação da coordenada **b** entre dois pontos.

Com base na simulação de computador que calcula a percepção humana das mudanças de cor (ΔE), para valores entre 0 e 0.2 a mudança não é visível para o humano, entre 0.2 e 0.5 é muito ligeira, entre 0.5 e 1.5 a percepção é ligeira e entre 1.5 e 3 já é óbvia a mudança para o humano. Para valores entre 3 e 6 a percepção humana é muito óbvia, entre 6 e 12 é grande e, por fim, para valores superiores a 12 unidades, a percepção humana da mudança de cor é muito grande. (Moura et al., 2016 e Maury-Ramirez et al., 2013).

De acordo com a norma italiana seguida, o material considera-se fotocatalítico se satisfizer os seguintes requisitos:

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

com:

$$R_4 = \frac{a^*(\mathbf{0}) - a^*(\mathbf{4})}{a^*(\mathbf{0})} \times \mathbf{100}$$
(3.15)

$$R_{26} = \frac{a^*(\mathbf{0}) - a^*(\mathbf{26})}{a^*(\mathbf{0})} \times \mathbf{100}$$
(3.16)

em que $a^{*}(0)$ é o valor de **a** no tempo zero (antes da exposição à luz), $a^{*}(4)$ o valor **a** após 4h de irradiação e $a^{*}(26)$ o valor de a após 26h de irradiação. O mesmo é também válido para a coordenada cromática **b**.

A percentagem de alteração de cor após todas as horas de exposição determina-se através da equação 3.17. Esta percentagem calculada permite perceber que alteração realmente existe na cor das nódoas aplicadas nas argamassas, desde a hora zero do ensaio de medição.

Alteração de cor =
$$\frac{a_0^* - a_t^*}{a_0^*} \times 100 [\%]$$
 (3.17)

a[°] é o valor da coordenada cromática **a** antes da exposição à luz e a^{*} corresponde ao valor da coordenada cromática **a** às t horas de exposição à luz.

A análise da alteração de cor com o colorímetro foi realizada após 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 26h, 2, 3, 4 e 5 dias, sob exposição. Uma medição final com o colorímetro foi ainda feita após 24 dias (o equivalente a 586h) de exposição solar, 48 dias (1152h) no escuro e 49 dias (1176h) de exposição de luz UV.

3.8 Síntese

Este capítulo permitiu descrever a campanha experimental realizada no âmbito desta dissertação.

Tal como referido na primeira fase experimental os ensaios realizados tiveram como objectivo a caracterização das argamassas com e sem TiO₂, no que diz respeito a algumas das suas propriedades físicas (condutibilidade térmica, porosidade aberta e massa volúmica, absorção de água por capilaridade, índice de secagem, absorção de água sob baixa pressão e permeabilidade ao vapor de água) e mecânicas (módulo de elasticidade dinâmico e resistências à tracção por flexão e à compressão).

Na segunda fase experimental foi avaliada a eficácia da incorporação do dióxido de titânio nas argamassas na capacidade de autolimpeza sob três diferentes exposições. A avaliação feita baseou-se na variação de cor determinada por um colorímetro.

No capítulo 4, é feita a análise aos resultados obtidos em todos os ensaios da campanha experimental, de modo a compreender e comparar o comportamento dos materiais cimentícios.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1 Enquadramento

No presente capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos nos ensaios referentes à campanha experimental, de modo a caracterizar as argamassas no estado fresco e no estado endurecido e ainda a sua capacidade fotocatalítica através da autolimpeza.

A análise dos dados é apresentada neste capítulo na forma de quadros e, principalmente de figuras com gráficos. Os Quadros 4.3 e 4.4 registam os valores médios e os desvios padrão dos resultados dos ensaios a todas as argamassas.

Os valores individuais dos ensaios de caracterização realizados para cada provete de cada argamassa podem ser consultados no Anexo III. Os registos visuais dos provetes após exposição podem ser consultados no Anexo IV. Por fim, no Anexo V encontram-se todos os valores das coordenadas cromáticas e variação total da cor (ΔE) para cada provete de cada argamassa.

4.2 Resultados da caracterização das argamassas no estado fresco

4.2.1 Consistência por espalhamento

No Quadro 4.1 são apresentados os traços ponderais, a razão água/ligante e os valores de espalhamento das argamassas produzidas. O traço volumétrico ligante:agregado preestabelecido para cada argamassa é de 1:3, enquanto o traço ponderal varia face às respectivas baridades de cada argamassa.

Designação	Traço volumétrico		Traço po	Bozão allia	Esp (mm)		
		[HL5:S]	[TIHL5:S]	[HL5:M]	[TIHL5:M]	Razau aniy.	Média
SHL5	1:3	1:5,9	-	-	-	1,5	172
STI		-	1:5,8	-	-	1,5	171
MHL5		-	-	1:6,5	-	1,2	172
MTI		-	-	-	1:6,4	1,2	170

Quadro 4.1 - Traços volumétrico e ponderal, relação água/ligante e espalhamento das argamassas

Como a quantidade de água adicionada para a produção de cada argamassa pretendeu assegurar a sua trabalhabilidade, os valores de espalhamento são muito parecidos entre os quatro tipos de argamassa. Para as argamassas com o mesmo tipo de areia, a quantidade de água adicionada foi a mesma e, como tal, a razão água/ligante para tais argamassas é igual. No entanto, para o mesmo tipo de areia, as argamassas de cal HL 5 sem aditivo obtiveram valores de espalhamento ligeiramente mais elevados. Portanto, esquecendo o erro inerente a este ensaio (que é elevado) a existência de TiO₂ na cal diminui ligeiramente a consistência das argamassas.

4.2.2 Massa volúmica fresca e teor em ar

Na Figura 4.1 encontram-se representados os resultados obtidos de massa volúmica e teor em ar das quatro argamassas em estado fresco.



Figura 4.1 - Massa volúmica no estado fresco e teor em ar

Da análise dos resultados verifica-se que a massa volúmica das argamassas de areia Secil é menor que as argamassas com areia Mix, o que pode ser explicado pelo facto de a areia Secil apresentar um valor de baridade menor que a areia Mix. Dentro do mesmo tipo de areia, a diferença de massas volúmicas entre argamassas com e sem aditivo TiO₂ é pequena.

A argamassa que possui menor massa volúmica é a SHL5 com um valor de 1990 kg/m³, seguida pela argamassa STI com 1997,9 kg/m³ e a que possui maior valor é a argamassa com areia MHL5 com 2064,2 kg/m³, apesar de não se distanciar muito da argamassa MTI, com um valor de 2063,9 kg/m³.

Apenas foi efectuada uma medição de teor em ar para cada argamassa. Observando a Figura 4.1 verifica-se que a argamassa de areia Secil com TiO₂ na sua composição apresenta um teor em ar superior ao registado pela argamassa sem TiO₂. O contrário é verificado para as argamassas com areia Mix.

4.3 Resultados da caracterização das argamassas no estado endurecido

4.3.1 Módulo de elasticidade dinâmico, resistências à flexão e à compressão

O módulo de elasticidade dinâmico permite avaliar a deformabilidade das argamassas em estudo e indica também as suas resistências mecânicas. Quanto maior for o módulo de elasticidade dinâmico da argamassa, maior é a sua rigidez e menor a sua deformabilidade.

A média dos valores do módulo de elasticidade dinâmico, E_d, de cada tipo de argamassa encontra-se representada na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Módulo de elasticidade dinâmico, resistências à flexão e à compressão

A análise da Figura 4.2 permite observar de um modo global que a adição de TiO₂ em argamassas com areia Mix na sua composição apresenta maiores valores de E_d e em oposição argamassas com areia Secil e TiO₂ apresenta os menores.

De um modo geral, as argamassas com areia Mix são as que apresentam valores mais elevados de módulo de elasticidade dinâmico e portanto será de esperar que as mesmas tenham valores também superiores nas suas resistências mecânicas, em comparação com as argamassas de areia Secil.

Para as argamassas com areia Secil, as fotocatalíticas (com TiO₂ nas suas composições) apresentam maior deformabilidade em comparação com as de referência do mesmo tipo de areia. O mesmo não se sucede nas argamassas com areia Mix, as fotocatalíticas são menos deformáveis que as argamassas de cal hidráulica sem aditivo.

Veiga et al. (2010) definiu uma gama de valores nos quais as argamassas para aplicação em rebocos exteriores e refechamento de juntas de alvenaria de edifícios antigos se deve inserir. De acordo com o quadro proposto por Veiga et al. (2010), as argamassas para aplicação em edifícios antigos devem apresentar valores de E_d superiores a 2000 MPa e inferiores a 5000 MPa. As argamassas estudadas apresentam-se genericamente dentro desta gama para E_d.

Os valores médios e desvios padrão da resistência à tracção por flexão, R_t, das argamassas estão registados na Figura 4.2. Da sua análise, conclui-se que a R_t aumenta com a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio na composição das argamassas de cal hidráulica. Os resultados obtidos confirmam que para as argamassas de areia Mix, a introdução de TiO₂ provoca um aumento na resistência à flexão. Este aumento também é verificado nas argamassas de areia Secil, porém com uma diferença muito pequena entre os valores da argamassa de referência e fotocatalítica, o que se pode concluir que TiO₂ tem um efeito muito reduzido na resistência à tracção por flexão neste tipo de argamassas com esta areia.

É de realçar que as argamassas compostas por areia Mix apresentam valores mais elevados de resistência à flexão em comparação com as argamassas de areia Secil na sua composição. Partindo da avaliação feita dos resultados dos valores do módulo de elasticidade dinâmico, era de esperar este comportamento entre ambos os tipos de argamassas.

Para a resistência à compressão, R_c, os valores médios e desvios padrão estão representados igualmente na Figura 4.2. De uma forma geral, a resistência à compressão aumenta com a incorporação de dióxido de titânio na composição das argamassas para as duas areias em estudo. Para as argamassas fotocatalíticas Mix, o aumento de R_c face às argamassas de referência é de quase o dobro.

Na Figura 4.3 são apresentadas as relações entre as resistências mecânicas das argamassas e o seu módulo de elasticidade dinâmico. São apresentados os resultados individuais de cada provete e a relação linear da média dos valores.



Figura 4.3 – Compraração ente resistências à tracção, à compressão e módulo de elasticidade dinâmico das argamassas

A análise da Figura 4.3 permite confirmar o comportamento das argamassas referenciado anteriormente, onde se verifica o aumento das resistências à flexão e à compressão das argamassas fotocatalíticas face às argamassas de referência para cada tipo de areia.

Este aumento de resistências pode ser explicado pela incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio que preenchendo os poros das argamassas, diminuem a sua dimensão e portanto tornam-nas mais compactas. As maiores resistências verificadas nas argamassas Mix sugerem uma maior compacidade e menor porosidade aberta destas comparativamente com as argamassas de areia Secil.

Fazendo uma síntese breve dos resultados analisados e discutidos anteriormente, evidencia-se que em relação ao comportamento mecânico das argamassas estudadas, é possível afirmar que a incorporação de partículas de TiO₂ na composição das argamassas apresenta valores superiores que melhoraram as suas resistências. No geral, e verificando a Figura 4.3, as R_t são proporcionais às R_c e apresentam ainda uma boa proporcionalidade com o módulo de elasticidade dinâmico, uma vez que valores mais elevados de R_t correspondem valores mais elevados de E_d, apenas com excepção da STI.

Esta análise de melhoria do comportamento mecânico das argamassas pode também dever-se a alguma adição/adjuvante que exista na cal TI HL5 que se desconheça uma vez que não é referido pela empresa fabricante do ligante.

Os estudos de outros autores realizados às propriedades mecânicas (compressão e flexão) dos produtos cimentícios têm demonstrado que TiO₂ pode melhorar ou piorar as resistências dos materiais. A 38

avaliação do comportamento mecânico dos materiais cimentícios é apresentada no Quadro A.I.8 e referido em 2.5.3.

É possível verificar que as argamassas com base em cimento ensaiadas pelos outros autores apresentados mostram resistências à flexão e à compressão superiores às obtidas na presente dissertação. A diferença entre as resistências à tracção é significativamente grande. Por se tratar de uma argamassa de cal hidráulica, as Rt são mais baixas que a das argamassas de cal aérea estudadas por alguns autores.

As resistências à compressão determinadas nesta dissertação para a argamassa STI, apresentam alguma semelhança, na gama de valores de 3 MPa, com as argamassas também fotocatalíticas ensaiadas por Lucas et al. (2013). Além da superioridade de valores apresentados por esses autores, os resultados obtidos por Karatasios et al. (2010) e da cal aérea de Lucas et al. (2013) são os que mostram valores inferiores às resistências ensaiadas na dissertação.



4.3.2 Porosidade aberta, massa volúmica aparente e condutibilidade térmica

Os resultados de massa volúmica aparente e porosidade aberta das argamassas apresentam-se na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Massa volúmica aparente, porosidade aberta e condutibilidade térmica

Uma análise geral da Figura 4.4 permite confirmar que a resistência mecânica é função crescente da massa volúmica aparente, pois as argamassas compostas por areia Mix são as que apresentam valores mais elevados, como acontece em 4.3.1. Comparando a Figura 4.2 com a Figura 4.4 é possível relacionar as altas resistências mecânicas das argamassas Mix com os valores mais baixos de porosidade aberta comparativamente com as argamassas compostas por areia Secil.

Para os dois tipos de areias, as argamassas fotocatalíticas apresentam um acréscimo na massa volúmica, com o valor mais baixo da argamassa SHL5.

Os dois tipos de argamassas compostas por areia Secil apresentam resultados de quantidade de vazios semelhantes. O mesmo acontece com as argamassas Mix mas com um ligeiro valor superior de porosidade aberta na argamassa de referência.

Na Figura 4.4 apresenta-se a condutibilidade térmica de cada tipo de argamassa. Analisando a figura e fazendo a comparação entre as argamassas, conclui-se que a argamassa composta por areia Secil e cal HL 5 apresenta menor valor de λ , logo maior capacidade isolante do material, e a argamassa composta por areia Mix e cal TI HL 5 apresenta elevada λ e portanto menor capacidade de isolamento pois conduz o calor de uma forma mais rápida.

Em suma, no comportamento térmico entre as argamassas, existe uma tendência de aumento da condutibilidade térmica nas argamassas com adição de TiO₂, piorando o seu contributo para o isolamento térmico. Mais uma vez, é de referir o desconhecimento de qualquer adição/adjuvante utilizada além da adição de TiO₂ na cal TI HL5, que poderá ter influenciado os resultados dos ensaios.

4.3.3 Absorção de água sob baixa pressão - tubos de Karsten

Com o ensaio de absorção de água sob baixa pressão através da utilização de tubos de Karsten, foi possível traçar as curvas de absorção de água sob baixa pressão por unidade de área de cada argamassa, a quantidade de água absorvida por unidade de área e ainda o seu coeficiente de absorção.

Na Figura 4.5 pode ser consultado a curva de absorção de água. Na Figura 4.6 apresenta-se a absorção de água sob baixa pressão de cada tipo de argamassa ao fim de cada intervalo de tempo de 5 em 5 minutos até ao fim do ensaio e no Quadro 4.2 são apresentados os valores médios do coeficiente de absorção. As análises feitas têm em conta o desconhecimento de alguma adição/adjuvante existente na cal TI HL5 que podem influenciar o comportamento das argamassas com este ligante.



Figura 4.5 - Curva de absorção de água sob baixa pressão das argamassas

Na Figura 4.5 observa-se que, na absorção inicial dos primeiros 4 ml de água (a primeira reposição) a argamassa STI foi a que absorveu, em média, mais rapidamente 4 ml de água. É também possível verificar a quantidade média de água absorvida de cada argamassa, até à terceira e última reposição de água nos tubos de Karsten. A argamassa STI é a que absorve a maior quantidade de água em menos tempo, inversamente à argamassa MHL5. As argamassas SHL5 e MTI têm um comportamento semelhante apesar da SHL5 demorar mais tempo a absorver aproximadamente a mesma quantidade de água.

Verifica-se ainda que para ambas as areias, Secil e Mix, a argamassa com a incorporação de TiO₂ absorve mais água do que a argamassa de referência, respectivamente.



Figura 4.6 - Absorção de água sob baixa pressão por unidade de área a cada 5 minutos de ensaio

Na Figura 4.6, confirmando o referido anteriormente, observa-se uma absorção de água crescente e constante no decorrer do ensaio. Nem todas as argamassas têm o mesmo tempo final de ensaio pois o momento de reposição de água não foi igual. Como o fim do ensaio foi definido após a terceira reposição de água, verifica-se pela figura que a argamassa de referência composta por areia Mix foi a que mais tempo levou a absorver a água e, por outro lado, a argamassa fotocatalítica de areia Secil a que, em menos tempo, absorveu a mesma quantidade de água.

	ca (kg/m ² min ^{0.5}) Argamassa								
Tempo (min)									
	SHL5	STI	MHL5	МТІ					
0	0,00	0,00	0,00	0,00					
5	2,85	6,29	2,00	3,89					
10	3,78	7,79	2,64	4,64					
15	4,44	8,78	3,10	5,10					
20	5,00	-	3,51	5,41					
25	5,42	-	3,82	5,61					
30	5,80	-	4,09	5,74					
35	6,05	-	4,35	-					
40	6,25	-	4,60	-					
45	6,33	-	4,82	-					
50	6,38	-	5,06	-					

Quadro 4.2 - Valores médios do coeficiente de absorção das argamassas

De modo a facilitar o acompanhamento da análise e comparação dos resultados apresenta-se na Figura 4.7, o valor do coeficiente de absorção das diferentes argamassas aos 5 e 25 minutos de ensaio, uma vez que é o tempo em que todas as argamassas têm valores para comparação de água absorvida

antes da última reposição. No entanto, apesar de não ser o tempo final de todas as argamassas, os valores poderão ser considerados representativos das suas características, mesmo com a continuação do ensaio até aos 60 minutos sem ter em conta as várias reposições que se fariam.



Figura 4.7 - Coeficiente de absorção de água das argamassas aos 5 e 25 min. de ensaio

Um maior coeficiente corresponderá a uma absorção mais rápida, logo, da análise da Figura 4.7, conclui-se que as argamassas fotocatalíticas para os dois tipos, são as que absorvem mais rapidamente água. Para os 5 e 25 minutos de ensaio apresentados, verifica-se o mesmo comportamento crescente de absorção de água das argamassas desde o início do ensaio.

Do Quadro 4.2, em relação aos coeficientes de absorção aos 5 minutos, a argamassa STI apresenta o coeficiente superior, como era expectável, visto ser a que absorve água mais rapidamente. As argamassas de referência são as que têm um coeficiente mais baixo, uma vez que, tal como é verificado na Figura 4.5, apresentam a absorção mais lenta.

4.3.4 Absorção de água por capilaridade

O comportamento das argamassas face à água e a sua capacidade para a absorver foi avaliada com a realização do ensaio de absorção de água por capilaridade. Com este ensaio foi possível traçar as curvas de absorção capilar de cada argamassa e da sua análise é possível aferir a velocidade a que procede a absorção por capilaridade (coeficiente de capilaridade, CC) e a quantidade total de água que a argamassa absorve (valor assintótico, VA).

Estes parâmetros são importantes na avaliação do comportamento da argamassa na presença de água. Quanto menor a quantidade total de água absorvida e quanto mais reduzida for a velocidade de absorção, melhor o comportamento da argamassa face à acção da água, isto é, argamassas que apresentem menores valores de CC e de VA.

Na Figura 4.8 é possível observar a evolução das curvas de absorção capilar de cada argamassa e ainda particularmente a absorção de água por capilaridade nos primeiros 60 minutos do ensaio de modo a perceber melhor a evolução e rapidez de absorção de cada argamassa antes do patamar de estabilização.



Figura 4.8 - Curvas de absorção de água por capilaridade e primeiros 60 minutos de absorção de água por ascensão capilar das argamassas

Pela análise da Figura 4.8 verifica-se que, como espectável pela maior porosidade apresentada, a quantidade máxima de água absorvida é maior nas argamassas de areia Secil, e que as argamassas de areia Mix apresentam um comportamento em relação à água muito próximo.

Também da Figura 4.8, é possível constatar que todas as argamassas têm semelhante andamento na absorção de água por capilaridade e que as argamassas de areia Secil registam maiores velocidades de absorção. De um modo geral, antes da estabilização de absorção de água, são as argamassas compostas por areia Mix e cal HL 5 as que têm menor velocidade de absorção e as argamassas fotocatalíticas de areia Secil com maior velocidade.

Só interpretando o VA e o CC é possível tirar conclusões mais precisas. Assim, para uma melhor comparação dos resultados obtidos, na Figura 4.9 apresentam-se os valores de VA e de CC de todas argamassas.



Figura 4.9 - Valor assintótico e coeficiente de capilaridade das argamassas

Analisando a Figura 4.9 é possível confirmar a maior quantidade de água absorvida pelas argamassas compostas por areia Secil e que é nas argamassas Secil e dióxido de titânio que se verificam os piores resultados, uma vez que apresentam os valores assintóticos mais elevados, enquanto as argamassas também fotocatalíticas mas de areia Mix registam os melhores resultados (menores valores assintóticos).

De um modo geral, apesar de as diferenças entre as argamassas de referência e as modificadas não serem muito acentuadas, a incorporação de TiO₂ na composição das argamassas melhora o comportamento das argamassas de areia Mix em relação à água, em termos de quantidade absorvida (VA), e piora nas argamassas de areia Secil. Aparenta assim ter menor influência na absorção de água que a areia utilizada.

Como analisado antes na Figura 4.8, na Figura 4.9 verifica-se a maior velocidade de absorção de água por parte das argamassas compostas por areia Secil, principalmente as argamassas STI que apresentam os valores mais elevados. Nota-se que nas argamassas MHL5 registam-se menores valores de CC e portanto tratam-se das argamassas mais eficientes no que respeita ao comportamento à água.

Das duas argamassas fotocatalíticas em estudo, é a argamassa composta por areia Mix com os melhores resultados.

Sobre o comportamento face à acção da água e da humidade, é relevante conhecer os parâmetros de absorção capilar, em termos de quantidade total de água absorvida e a sua velocidade de absorção, e de absorção de água sob baixa pressão. Idealmente, o melhor comportamento esperado de uma argamassa é que absorva lentamente pouca quantidade de água (baixo valor de CC), e que apresente também valores baixos de coeficiente de absorção de água sob baixa pressão.

Entre capilaridades, o comportamento das argamassas é semelhante, uma vez que a adição de TiO₂ aumentou o coeficiente de capilaridade por ascensão capilar e por tubos de Karsten (Figura 4.10), o que significa maior absorção de água destas argamassas fotocatalíticas. Este aumento foi mais evidenciado na absorção de água sob baixa pressão. Contudo, as argamassas de areia Mix, nos dois parâmetros, absorvem água mais lentamente que as argamassas Secil revelando melhor comportamento.



Figura 4.10 - Coeficiente de absorção sob baixa pressão e coeficiente de capilaridade das argamassas

4.3.5 Secagem

Com o ensaio de secagem é possível obter a curva de secagem em função do tempo para cada argamassa e compreender o seu comportamento. Da sua análise é possível obter o valor da velocidade inicial de secagem de cada argamassa (taxa de secagem, TS) e a evolução da secagem global (índice de secagem, IS).

Os parâmetros referidos são importantes na avaliação do comportamento das argamassas face à presença de água. À partida, quanto maior a facilidade de secagem global e maior a velocidade de secagem inicial, melhor o comportamento da argamassa na referida secagem, ou seja, argamassas que apresentem maiores valores de TS e menores valores de IS.

Nas Figuras 4.11 e 4.12 podem ser consultadas as curvas de secagem de cada tipo de argamassa.



Figura 4.11 - Curvas de secagem das argamassas por tempo, ilustrando a primeira fase de secagem



Figura 4.12 - Curvas de secagem das argamassas por \sqrt{t} , ilustrando a segunda fase de secagem

Das Figuras 4.11 e 4.12 é possível perceber que as curvas de secagem das argamassas de referência e fotocatalítica de areia Secil têm um andamento semelhante e que, por outro lado, as argamassas de

areia Mix inicialmente têm um mesmo comportamento, com curvas muito próximas, mas a partir das 72h sensivelmente, a velocidade de secagem da argamassa MHL5 aumenta, observando-se uma intersecção nas curvas de secagem que indicam uma secagem mais lenta das argamassas MTI, apesar da redução dos valores entre as duas, a partir de então, ser idêntica.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos, na Figura 4.13, apresentam-se os valores do índice de secagem, bem como das taxas de secagem de todas argamassas.



Figura 4.13 - Índice de secagem e taxas de secagem da primeira e segunda fases das argamassas

Analisando a Figura 4.13 nota-se um ligeiro decréscimo de valores em ambas taxas de secagem nas argamassas fotocatalíticas de areia MIX, mas valores muito próximos em todas as argamassas. No entanto, observa-se que são as argamassas de areia Secil, de maior porosidade, maior velocidade de absorção por capilaridade e maior quantidade total de água absorvida, que apresentam valores mais elevados das taxas de secagem.

Na Figura 4.13 pode também ser consultada a evolução do índice de secagem em todas as argamassas. Uma análise mais global permite observar que, com a incorporação de TiO₂, o IS aumenta ligeiramente em ambas as argamassas. Porém, como acontece com a TS, não há um tipo de argamassa que se destaque pelo seu maior ou menor valor de IS, apresentando-se todas elas com valores muito semelhantes na evolução da secagem global.

Devido à influência do tipo de material estudado, o comportamento de secagem das argamassas relaciona-se com a sua microestrutura interna, estudada na presente dissertação apenas através do ensaio de porosidade aberta, que quantifica o volume total de poros conectados. Resultados complementares poderiam ser aferidos por análise da porometria, aferindo a distribuição do diâmetro dos poros. Para argamassas com percentagens mais elevadas de P_{ab}, à partida existe uma maior facilidade de evaporação de água. Na Figura 4.14 verifica-se que, semelhante à STI, a argamassa SHL5 apresenta a maior percentagem de P_{ab}, mas é a que apresenta o valor mais baixo de IS. É portanto a argamassa SHL5 que liberta toda a humidade com maior facilidade.



Figura 4.14 - Porosidade aberta e índice de secagem das argamassas

De forma a poder ser libertada a água absorvida por capilaridade, são mais favoráveis as argamassas que apresentem maior facilidade de secagem global (menores valores de IS) e que façam o seu processo inicial de secagem rapidamente (maiores valores de TS). Portanto, os melhores resultados desta conjugação de parâmetros são os apresentados pelas argamassas de referência das duas areias em estudo. Comparando apenas as argamassas fotocatalíticas, então é a argamassa composta por areia Secil com os melhores resultados.

Os resultados evidenciam que a argamassa composta por areia Mix e cal HL5 revelou o melhor comportamento face à presença de água, para a absorção e também na secagem. Em termos de argamassas com TiO₂, a MTI é a argamassa com menores valores nas propriedades de absorção, e muito semelhante à STI em taxas de secagem.

Observa-se na Figura 4.15 que a argamassa que apresenta menor VA é a que tem o maior IS, isto é, absorve menor quantidade de água, mas tem maior dificuldade em libertá-la. Tal pode ser explicado com os valores de porosidade aberta, em que a argamassa MTI apresenta o menor valor.

A argamassa STI é a que apresenta valores mais elevados de CC e TS de acordo com a Figura 4.15. Ou seja, é a argamassa que inicialmente absorve água com maior rapidez, mas é também a que a liberta mais rapidamente. Contrariamente, a argamassa MHL5 absorve mais lentamente a água, mas apresenta dificuldade em perdê-la no processo de secagem.



Figura 4.15 - Valor assintótico e índice de secagem, coeficiente de capilaridade e taxa de secagem da primeira fase das argamassas

4.3.6 Permeabilidade ao vapor de água

À semelhança da secagem, a permeabilidade ao vapor de água fornece informação sobre a facilidade de transporte de vapor no interior das argamassas.

As respectivas médias e desvios padrão do coeficiente de resistência à difusão do vapor de água (µ) das diferentes argamassas, estão apresentadas na Figura 4.16.



Figura 4.16 - Coeficiente de resistência à difusão do vapor de água, índice de secagem e taxa de secagem da primeria fase das argamassas

As diferenças entre cada tipo de argamassas são idênticas para o coeficiente µ. As argamassas que apresentam menores valores do coeficiente de resistência à difusão de vapor de água são as argamassas de areia Secil. Verifica-se que todas as argamassas são muito permeáveis, com variações de µ que apenas sobressaem mais um pouco entre as argamassas Mix.

Fazendo a comparação entre cada tipo de argamassa, pode-se concluir que nas argamassas de areia Secil, a diferença é muito pequena e portanto, as argamassas fotocatalítica e de referência têm um comportamento semelhante face à permeabilidade ao vapor de água, apesar da STI obter um µ ligeiramente superior. Por outro lado, nas argamassas de areia Mix na composição, as argamassas fotocatalíticas apresentam um pouco de maior permeabilidade ao vapor de água do que as argamassas de referência.

Uma vez que quanto menor o coeficiente de resistência à difusão de vapor de água (µ) maior a permeabilidade ao vapor de água, conclui-se que, de acordo com a Figura 4.16, as argamassas compostas por areia Secil apresentam maior permeabilidade que as argamassas de areia Mix. Esta conclusão juntamente com os menores valores de IS e os maiores valores de TS1, vem ao encontro com o verificado anteriormente na maior facilidade de secagem global e secagem inicial rápida por parte destas argamassas Secil de maior porosidade.

As argamassas Mix apresentam pior permeabilidade ao vapor de água, apesar de ser neste tipo de argamassa que a adição de TiO₂ revela melhores resultados de µ.

4.4 Síntese dos resultados da caracterização das argamassas

No estado fresco das argamassas, os resultados gerais, apresentados no Quadro 4.3, indicam que a presença de TiO₂ nas argamassas diminuiu ligeiramente a sua consistência avaliada pelo espalhamento, que não afectou as suas massas volúmicas, com resultados muito semelhantes entre as argamassas de referência e fotocataliticas de cada tipo, e ainda, a incorporação da nanopartícula, provocou uma subida de teor em ar nas argamassas de areia Secil e descida nas argamassas compostas por areia Mix.

	Argamassas						
	SHL5	STI	MHL5	MTI			
Ensaio	Média	Média	Média	Média			
Espalhamento (mm)	172	171	172	170			
ρ (kg/m³)	1990	1998	2064	2064			
Teor em ar (%)	4,1	5,4	7,5	4,8			

Quadro 4.3 - Resumo dos principais resultados obtidos nos provetes no estado fresco

No Quadro 4.4 apresenta-se uma síntese dos principais resultados globais dos ensaios efectuados para o comportamento mecânico, térmico e face à acção da água, nos provetes de argamassa no estado endurecido.

4.5 Resultados do ensaio de autolimpeza

O ensaio de autolimpeza foi realizado durante as 26h de exposição requeridas na norma UNI 11259 (UNI, 2008) para determinação da capacidade fotocatalítica das argamassas em estudo, e prolongou-se ainda o tempo de exposição até aproximadamente 500h e 1100h para as exposições solares e UV, respectivamente, para uma melhor percepção da degradação das nódoas aplicadas.

Os resultados do ensaio vão ser apresentados de três maneiras para as quatro composições das argamassas:

- Registo visual dos provetes ao longo das horas de ensaio para cada tipo de exposição,
- Cumprimento dos requisitos descritos na norma UNI 11259 (UNI, 2008),
- Percentagem de alteração de cor das nódoas após exposição à luz.

Importa referir que, nos primeiros tópicos de apresentação dos resultados, as coordenadas cromáticas utilizadas para o tratamento dos dados não foram iguais para todas as nódoas, tendo sido feito portanto uma ampliação à norma, que só refere a coordenada **a**. Como tal, para a nódoa aplicada de corante Rodamina B, foi usada para análise a coordenada cromática **a**, enquanto para a nódoa de corante Azul de Metileno e de graffiti azul foi usada a coordenada cromática **b**. Isto acontece pois, como referido anteriormente, as coordenadas cromáticas são referentes ao variado espectro de cores. Como a coordenada **a** representa as cores do vermelho/verde, a cor rosa da Rodamina B insere-se neste intervalo de cor. Da mesma maneira, a coordenada **b** representa o amarelo/azul, logo faz sentido a cor azul das nódoas ser analisada assim. A cor preta, da última nódoa de graffiti, é descrita como parte da

luminosidade do sistema CIELAB, e portanto a sua análise terá de ser feita pela distância euclidiana entre os três pontos L, a e b, no espaço tridimensional.

	Argamassa							
	SHL5 STI			МН	L5	MTI		
Propriedade	Média	DP	Média	DP	Média	DP	Média	DP
Ed [MPa]	2381,4	117,4	1987,7	74,1	4234,4	66,2	4619,9	207,1
R _t [MPa]	0,30	0,04	0,32	0,02	0,43	0,05	0,58	0,04
R _c [MPa]	2,72	0,16	3,31	0,04	4,72	0,17	7,46	0,25
λ [W/m.K]	0,79	0,12	0,91	0,11	1,46	0,22	1,91	0,06
Pab [%]	26,0	0,22	26,3	0,70	23,0	0,32	22,4	0,49
MVA [kg/m³]	1794,7	3,34	1807,4	13,90	1908,6	14,00	1923,4	17,73
CC [kg/(min ^{0,5} .m ²)]	1,70	0,05	1,77	0,04	1,50	0,02	1,58	0,03
VA [kg/m²]	15,8	0,01	16,1	0,20	13,9	0,14	13,7	0,05
TS1 [kg/(m².h)]	0,16	0,01	0,16	0,01	0,15	0,00	0,14	0,00
TS2 [kg/(m ² .h ^{1/2})]	1,42	0,09	1,42	0,04	1,26	0,02	1,22	0,02
IS [-]	0,19	0,01	0,20	0,00	0,19	0,00	0,20	0,01
W ₂₅ [ml/cm ²]	2,71	0,26	4,34	-	1,91	1,15	2,80	2,62
ca aos 25 min. [kg/(m²min ^{0.5})]	5,42	0,11	8,68	-	3,82	0,47	5,61	1,07
S₄ [m]	0,13	0,03	0,13	0,02	0,20	0,02	0,19	0,01
μ[-]	6,50	1,54	6,70	0,99	10,10	0,91	9,50	0,55

Quadro 4.4 - Resumo dos principais resultados obtidos nos provetes no estado endurecido

Legenda: Ed - módulo de elasticidade dinâmico; Rt - resistência à tracção; Rc - resistência à compressão; λ - condutibilidade térmica; Pab - porosidade aberta; MVA - massa volúmica aparente; CC - coeficiente de capilaridade; VA - valor assintótico; TS1 - taxa de secagem da fase 1; TS2 – taxa de secagem da fase 2; IS - índice de secagem; W₂₅ - quantidade de água absorvia por unidade de área aos 25 min.; ca - coeficiente de absorção; Sd - espessura da camada de ar de difusão de vapor de água equivalente; μ - coeficiente de resistência à difusão do vapor de água

Em relação às nódoas dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno, é de salientar que, o tipo de mancha das nódoas resultante teve influência no tipo de base, apesar da sua aplicação ter sido feita de igual modo em todos os provetes. Ou seja, o tipo de provete que serviu de base aos corantes influenciou o tipo de mancha provocado, que por sua vez influencia também no final a concentração de cor para a sua análise. Durante o processo de aplicação das nódoas, observou-se uma absorção mais rápida dos corantes nos provetes de argamassa com TiO₂ e que no final deu resultado a manchas diferentes nos provetes. Manchas como círculos bem definidos em argamassas sem TiO₂ (Figura 4.17.a), ou do tipo mancha espalhada (Figura 4.17.b) ou até mancha do tipo nuvem (Figura 4.17.c) em provetes de argamassas com TiO₂.



Figura 4.17 - Tipo de manchas provocadas pelo suporte

4.5.1 Registo visual dos provetes

Com o apoio fotográfico (Quadros A.IV no Anexo IV) é possível compreender alguns resultados que serão analisados e verificar a evolução do desaparecimento da cor.

Começando com a luz solar (Quadros A.IV.1), é possível verificar nas primeiras horas do ensaio, a perda total de cor do corante de Rodamina B, e na última hora (586h) uma grande alteração nas nódoas de Azul de Metileno. Apesar de ao longo das horas de exposição a alteração de cor do corante de Azul de Metileno não ter sido tão perceptível e eficaz como foi na Rodamina B, a partir das 96h é possível ver um tom mais claro da cor azul das nódoas das argamassas compostas por TiO₂, e nas 586h essa diferença é mais notória, como se pode verificar na Figura 4.18. Nas nódoas de graffiti, tanto cor azul como preta, não se verifica visualmente qualquer modificação da cor.



Figura 4.18 - Alteração de cor dos provetes de argamassa entre 0h e 586h após exposição de luz solar

No Quadro A.IV.2, mostram-se, individualmente em cada provete, as diferenças de cor do corante de Azul de Metileno principalmente verificadas após 96h de exposição à luz solar. Pretende-se mostrar a maior eficácia de degradação de cor da nódoa com este corante por parte das argamassas fotocatalíticas.

Para a exposição de luz UV também foram perceptíveis algumas diferenças nas cores das nódoas dos corantes Rodamina B e Azul de Metileno. No Anexo IV (Quadro A.IV.3), estão apresentadas as fotografias do conjunto de provetes que estiveram sujeitos à exposição durante 1176h.

Visualmente, o maior resultado a reter é o facto de se conseguir observar realmente o desaparecimento progressivo das nódoas de Rodamina B principalmente nas argamassas fotocatalíticas. As nódoas de graffiti azul e preto não apresentam nenhuma modificação, mantendo a sua cor ao longo de todo o período de ensaio (Figura 4.19).



Figura 4.19 - Alteração de cor dos provetes de argamassa entre 0h e 1176h após exposição de luz UV

Da mesma forma que anteriormente para a luz solar, também com a exposição à luz UV a partir das 96h começaram-se a verificar alterações significativas de cor da nódoa do corante de Azul de Metileno. Nos Quadros A.IV.4 do Anexo IV pretende-se mostrar a diferença no tom da cor azul entre as argamassas com e sem TiO₂, que mostram uma ligeira alteração de cor nas argamassas fotocatalíticas.

A colocação dos provetes no escuro serviu como referência provando que a ausência de luz não iria permitir a autolimpeza das argamassas. Nos Quadros A.IV.5 do Anexo IV, verifica-se que a cor das nódoas permaneceu igual a muito parecida ao longo das 1152h do ensaio. Como era esperado, a diferença entre a cor das argamassas com e sem TiO₂ é mínima. No fim da última hora de ensaio, a maioria das nódoas permaneceu com a mesma cor não se verificando nenhuma degradação significativa.

A utilização da norma UNI 11259 (UNI, 2008) e da equação de percentagem de alteração de cor, permite avaliar os resultados de autolimpeza de cada argamassa. Assim, para cada nódoa de cada argamassa é possível perceber onde a degradação da cor foi mais evidente e eficaz.

4.5.2 Cumprimento da norma UNI 11259

Como referido anteriormente em 3.7.3, a norma UNI 11259 (UNI, 2008) refere que uma argamassa se considera fotocatalítica se cumprir em 20% e 50% uma fórmula de variação de coordenada cromática nas 4h e 26h de radiação, respectivamente.

Nos Quadros 4.5, 4.6 e 4.7 são apresentadas as percentagens dos dois requisitos da norma e o seu cumprimento ou não para cada tipo de nódoa. De notar que, se a igualdade das Equações 3.15 e 3.16, para ambas horas, se revelar verdadeira, o resultado em frente está designado com 'SIM', e portanto a argamassa é referida como fotocatalítica. Pelo contrário está designada com 'NÃO', e segundo a norma UNI 11259 (UNI, 2008), não é considerada uma argamassa fotocatalítica.

Exposição	Argamassa/Provete		Coordenada b		UNI 11259
Lxposição	Aigamassarri	Jvele	R4 (%)	R26 (%)	Fotocatalítica
		1	2	4	NÃO
	SHL5	2	0	3	NÃO
		3	-1	-1	NÃO
		1	-2	1	NÃO
	STI	2	2	3	NÃO
Solar		3	2	4	NÃO
Joiai		1	2	3	NÃO
	MHL5	2	1	2	NÃO
		3	5	2	NÃO
		1	4	4	NÃO
	МТІ	2	-1	0	NÃO
		3	-2	-1	NÃO
		4	1	2	NÃO
	SHL5	5	1	-1	NÃO
		6	7	0	NÃO
	STI	4	1	3	NÃO
		5	6	2	NÃO
		6	0	2	NÃO
01	MHL5	4	1	-1	NÃO
		5	-1	-1	NÃO
		6	-1	1	NÃO
	MTI	4	0	1	NÃO
		5	-2	5	NÃO
		6	2	2	NÃO
		7	-1	-1	NÃO
	SHL5	8	-1	-1	NÃO
		9	0	0	NÃO
		7	0	-1	NÃO
Escuro	STI	8	1	1	NÃO
		9	0	0	NÃO
		7	1	4	NÃO
	MHL5	8	1	0	NÃO
		9	0	-2	NÃO
		7	0	2	NÃO
	MTI	8	0	-1	NÃO
		9	3	2	NÃO

Quadro 4.5 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de graffiti azul

Expecieño	Exposição Argamassa/Brovoto		Coord	lenada a	UNI 11259	
Exposição	Alganiassa/Fig	ovele	R4 (%)	R26 (%)	Fotocatalítica	
		1	65	87	SIM	
	SHL5	2	65	85	SIM	
		3	64	86	SIM	
		1	82	93	SIM	
	STI	2	87	94	SIM	
Solar		3	88	94	SIM	
Solai		1	65	91	SIM	
	MHL5	2	66	89	SIM	
		3	56	90	SIM	
		1	85	98	SIM	
	МТІ	2	88	96	SIM	
		3	90	98	SIM	
		4	2	10	NÃO	
	SHL5	5	4	5	NÃO	
		6	1	8	NÃO	
	STI	4	6	54	NÃO	
		5	24	42	NÃO	
111/		6	35	50	NÃO	
00	MHL5	4	8	18	NÃO	
		5	-8	-24	NÃO	
		6	4	12	NÃO	
		4	11	43	NÃO	
	МТІ	5	8	46	NÃO	
		6	24	56	SIM	
		7	-1	7	NÃO	
	SHL5	8	-3	0	NÃO	
		9	-5	8	NÃO	
		7	2	4	NÃO	
	STI	8	1	8	NÃO	
Escuro		9	5	-7	NÃO	
		7	-6	10	NÃO	
	MHL5	8	5	7	NÃO	
		9	-2	-5	NÃO	
		7	6	5	NÃO	
	МТІ	8	1	6	NÃO	
		9	0	5	NÃO	

Quadro 4.6 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de corante Rodamina B

Evnasiaão	Exposição Argamassa/Provete		Coord	enada b	UNI 11259
Exposição			R4 (%)	R26 (%)	Fotocatalítica
		1	38	54	SIM
	SHL5	2	36	58	SIM
		3	39	56	SIM
		1	23	41	NÃO
	STI	2	34	51	SIM
Color		3	23	36	NÃO
Solar		1	38	55	SIM
	MHL5	2	36	53	SIM
		3	36	50	NÃO
		1	33	57	SIM
	MTI	2	37	51	SIM
		3	32	51	SIM
		4	3	13	NÃO
	SHL5	5	2	13	NÃO
		6	6	12	NÃO
	STI	4	1	6	NÃO
		5	1	6	NÃO
111/		6	2	5	NÃO
ŰV	MHL5	4	6	6	NÃO
		5	2	11	NÃO
		6	4	14	NÃO
	MTI	4	-12	0	NÃO
		5	-3	-1	NÃO
		6	4	12	NÃO
		7	1	5	NÃO
	SHL5	8	1	7	NÃO
		9	2	6	NÃO
		7	2	3	NÃO
	STI	8	1	4	NÃO
Escuro		9	3	1	NÃO
		7	-3	6	NÃO
	MHL5	8	1	7	NÃO
		9	7	15	NÃO
		7	-4	-9	NÃO
	МТІ	8	-4	-6	NÃO
		9	0	6	NÃO

Quadro 4.7 - Resultados da norma UNI 11259 para a nódoa de corante Azul de Metileno

Para a nódoa de graffiti preto, as Equações 3.15 e 3.16, não se aplicam pois a cor preta está inserida na coordenada L que se refere à luminosidade, não podendo assim ser analisada como uma cor neste método. Portanto, a análise da degradação de cor desta nódoa, fica sujeita à percentagem de alteração de cor e ao registo visual dos provetes, dos tópicos abordados a seguir.

Analisando os Quadros 4.5, 4.6 e 4.7, conclui-se que os casos positivos de argamassas fotocatalíticas, segundo a norma UNI 11259 (UNI, 2008), acontecem com apenas exposição solar, à excepção de um provete MTI com RhB, com exposição UV.

A maioria dos provetes expostos à luz solar, para os corantes RhB e MB, cumpriram a igualdade das Equações 3.15 e 3.16, e como tal são referidos como argamassas fotocatalíticas. De notar que o cumprimento da norma se deu em provetes de referência, sem TiO₂, o que é de estranhar. Uma explicação possível poderá ser do facto de a radiação solar ser muito forte, e os corantes utilizados serem de fácil remoção com radiações mais baixas.

Esta indiferença dos provetes na degradação de cor após exposição solar acontece nas argamassas com nódoas de Rodamina B, como se verifica no Quadro 4.6. No Quadro 4.5, observa-se que a nódoa de graffiti azul teve muito pouca percentagem de degradação e nenhum caso positivo de se considerar argamassa fotocatalítica para este tipo de nódoa. No caso do corante Azul de Metileno, as argamassas que não cumprem a equação após exposição do Sol, têm mesmo assim percentagens muito altas de degradação, como evidenciado no Quadro 4.7.

Quanto à exposição UV, apesar de nenhuma nódoa ter sido degradada ao ponto de a argamassa ser considerada fotocatalítica, os melhores resultados são apresentados pelo corante Rodamina B. Segundo o Quadro 4.6, as argamassas com TiO₂ apresentam as percentagens mais elevadas em comparação com as argamassas de referência, o que era esperado pelo ensaio. Para o mesmo tipo exposição mas sobre o Azul de Metileno, os resultados são inesperadamente o inverso da Rodamina B, pois são as argamassas sem TiO₂ que apresentam os valores mais elevados.

No escuro, como esperado, os resultados deram negativos em todo o tipo de nódoas.

4.5.3 Percentagem de alteração de cor

Apesar de algumas argamassas não terem sido consideradas fotocatalíticas anteriormente pelo ensaio da norma UNI 11259 (UNI, 2008), a percentagem de alteração de cor pode mudar alguma consideração feita antes, uma vez que a exposição dos provetes foi prolongada para mais de 26h, para possibilitar alguma degradação de cor que leve mais tempo.

De voltar a referir que para a nódoa de graffiti de cor preta, que não tem uma cor que seja mensurável pelo colorímetro, a percentagem de mudança de cor não será abordada, e portanto analisa-se este ensaio como inconclusivo para esta cor. Contudo, não usando a equação de alteração de cor, é possível verificar no Anexo V (Quadros A.V.4 e A.V.5), um ligeiro aumento nos valores do parâmetro **L**, principalmente na exposição solar, que significa no sistema CIELAB mais "branco" e portanto desaparecimento de matéria escura. Este aumento é visível em todas as argamassas excepto na SHL5, e com maiores diferenças para a argamassa composta por areia Mix.

Começando com a nódoa de graffiti azul, é apresentado no Quadro 4.8 e na Figura 4.20 a variação percentual de alteração de cor ao longo das horas totais de exposição solar dos provetes.
Luz Solar	Alteração de cor (%)					
t (h)	Argamassa					
	SHL5	STI	MHL5	MTI		
0	0	0	0	0		
0,5	-1	-1	2	1		
1	-1	1	1	-1		
2	1	0	2	1		
3	0	1	2	-1		
4	1	1	3	0		
26	2	3	3	1		
48	3	4	4	3		
72	3	6	5	5		
96	4	6	5	6		
120	4	5	5	3		
586	-21	-19	-17	-16		

Quadro 4.8 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz solar



Figura 4.20 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz solar

A primeira análise a ser feita é o facto de após as 586h de exposição solar, os resultados, de acordo com o Quadro 4.8, darem percentagens negativas, pois os valores da coordenada **b** mostraram-se mais negativos, ou seja, azul mais escuro, de acordo com a Figura 3.22, que os valores de referência das 0h. Por este motivo não estão apresentadas as 586h na Figura 4.20.

Como já referido anteriormente, a densidade de cor presente nos provetes condiciona a sua degradação. Por esta tinta ser de graffiti, a sua densidade é maior que as outras nódoas de corantes estudadas e, como tal, as percentagens apresentadas na Figura 4.20 são muito baixas para todos os tipos de argamassas. Por esta análise não é perceptível qualquer degradação de cor desta nódoa nos provetes após a exposição de luz solar.

No Quadro 4.9 e na Figura 4.21 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de graffiti azul ao longo das horas totais de exposição à luz UV dos provetes.



Quadro 4.9 - Ateração de cor de graffiti azul sob exposição de luz UV

Figura 4.21 - Alteração de cor de graffiti azul sob exposição de luz UV

O que sucedeu anteriormente na exposição solar, de acordo com o Quadro 4.9 e a Figura 4.21 também acontece para a exposição de luz UV no que respeita a percentagens de alteração de cor negativas para as últimas horas de exposição analisadas.

Neste caso, e observando a Figura 4.21, é possível ver uma grande discrepância de percentagens entre algumas horas sucessivas. Sendo a luz UV de radiação mais baixa que a luz solar, estes valores são mais variáveis e portanto de difícil análise. Contudo, as percentagens são também muito baixas para este tipo de radiação, não se observando grande diferença na alteração de cor da nódoa para qualquer tipo de argamassa.

Alteração de cor (%)

No Quadro 4.10 e na Figura 4.22 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de graffiti azul ao longo das horas totais dos provetes no escuro.



Quadro 4.10 - Alteração de cor de graffiti azul no escuro

Figura 4.22 - Alteração de cor de graffiti azul no escuro

Como era esperado, no escuro a alteração de cor das nódoas seria muito baixa e quase nula. Como se pode observar no Quadro 4.10 e na Figura 4.22, as percentagens de alteração de cor não ultrapassam os 2%. Igualmente nos outros tipos de exposição na última hora, no escuro também se observa um aumento do valor da coordenada cromática **b** para mais azul. Este aspecto é difícil de avaliar pois seria de esperar que não houvesse qualquer tipo de alteração para esta análise no escuro.

Para a nódoa do corante de Rodamina B é apresentado no Quadro 4.11 e na Figura 4.23 a variação percentual de alteração de cor ao longo das horas totais de exposição solar dos provetes.



Quadro 4.11 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz solar

Figura 4.23 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz solar

Em geral é possível observar pela Figura 4.23 que a degradação de cor apresenta percentagens muito elevadas e próximas de 100% para todas as argamassas. Analisando do início, percebe-se que as argamassas compostas por TiO₂ apresentam logo um comportamento fotocatalítico com percentagens de alteração de cor superiores a 50% na primeira meia hora de ensaio, enquanto as argamassas de referência não ultrapassam a marca dos 10% de degradação. Neste início de ensaio é também de referir que ambas as argamassas compostas por areia Secil apresentam percentagens superiores que as argamassas compostas pela areia Mix.

No decorrer do tempo de ensaio verifica-se que as argamassas STI e MTI aumentam as percentagens de alteração de cor até valores elevados e que estabilizam a partir das 26h. Apesar de no início as

argamassas de areia Secil terem percentagens de degradação maiores, a partir da segunda hora de ensaio são verificadas, para as argamassas MTI, maiores percentagens até ao fim do ensaio.

Com a luz solar, a Rodamina B é portanto degradada muito facilmente, o que se verifica tanto para as argamassas fotocatalíticas como para as argamassas de referência sem TiO₂. No geral, as argamassas fotocatalíticas, quando expostas à luz solar, degradam a cor do corante de Rodamina B mais rapidamente, enquanto as argamassas de referência, apesar de apresentarem menores percentagens de alteração de cor em tempos iniciais do ensaio, também conseguem que a cor do corante desapareceça, chegando a valores semelhantes aos das argamassas compostas para esse efeito.

No Quadro 4.12 e Figura 4.24 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de Rodamina B ao longo das horas totais de exposição à luz UV.

Luz UV	Alteração de cor (%)					
4 (h)	Argamassa					
t (n)	SHL5	STI	MHL5	MTI		
0	0	0	0	0		
0,5	4	-9	0	3		
1	3	3	-13	6		
2	3	13	-2	13		
3	3	14	5	13		
4	2	22	1	14		
26	8	48	2	48		
48	12	62	-1	66		
72	11	67	-3	74		
96	16	70	-3	74		
120	13	71	8	76		
240	16	76	11	84		
1176	37	8/	12	01		

Quadro 4.12 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz UV



Figura 4.24 - Alteração de cor do corante Rodamina B sob exposição de luz UV

A exposição dos provetes à luz UV é a que demonstra os resultados que teoricamente seriam esperados pelo ensaio. Analisando o Quadro 4.12 e a Figura 4.24, percebe-se que as argamassas com TiO₂ na sua composição apresentam as maiores percentagens de alteração de cor da Rodamina B. Neste caso, o início não é tão evidente como na luz solar, mas com mais horas de ensaio, a degradação começa a evoluir e a cor a desaparecer.

A partir das 48h de exposição, as argamassas STI e MTI superam a degradação de 50% da cor e finalizam o ensaio com percentagens entre os 80% e 90%, respectivamente. Mais uma vez, a argamassa composta por areia Mix e TiO₂, surge com maior percentagem de alteração de cor.

As argamassas de referência como seria de esperar têm percentagens muito baixas, à excepção da última hora considerada de ensaio de 1176h (49 dias). Até então, a degradação de cor para a argamassa SHL5 tinha apenas superado os 15%, e na argamassa MHL5 apenas 11% da cor se alterou.

Anteriormente, com a análise pela norma UNI 11259 (UNI, 2008), as argamassas com as nódoas do corante de Rodamina B não foram consideradas fotocatalíticas pelas percentagens apresentadas não atingirem os valores estabelecidos pela norma. No entanto, agora com o auxílio da Figura 4.24, é possível concluir que, as mesmas argamassas, com mais de 26h de exposição, apresentam percentagens de alteração de cor muito elevadas, ao ponto de poderem ser consideradas argamassas fotocatalíticas.

No Quadro 4.13 e na Figura 4.25 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de Rodamina B dos provetes no escuro.

Escuro	Alteração de cor (%)					
t (h)	Argamassa					
	SHL5	STI	MHL5	MTI		
0	0	0	0	0		
0,5	-3	-2	0	1		
1	-6	-3	-4	2		
2	3	-3	-7	3		
3	0	-7	0	3		
4	-3	3	-1	2		
26	5	1	4	6		
48	11	5	3	7		
72	9	-1	5	7		
96	9	3	14	10		
120	8	5	10	11		
216	18	6	9	11		
1152	30	33	29	32		

Quadro 4.13 - Alteração de cor do corante Rodamina B no escuro



Figura 4.25 - Alteração de cor do corante Rodamina B no escuro

No escuro, as argamassas têm, como é esperado, maior dificuldade de degradar as nódoas dos provetes. As percentagens de alteração de cor maioritariamente não ultrapassam os 10%, mas mais uma vez, a última hora de ensaio apresenta percentagens elevadas de degradação (30%) para os quatro tipos de argamassa. No Anexo IV (Quadro A.IV.5 – parte 4), é visível na nódoa de Rodamina B um tom mais claro da cor, porém não significativo, o que vem ao encontro dos resultados de percentagem de alteração de cor.

Por último, a variação da nódoa do corante Azul de Metileno é apresentado no Quadro 4.14 e na Figura 4.26 ao longo de 586h de exposição solar das argamassas.

Luz Solar	Alteração de cor (%)			
((1.)		Argan	nassa	
ι (n)	SHL5	STI	MHL5	MTI
0	0	0	0	0
0,5	15	8	17	15
1	25	18	29	23
2	33	21	37	29
3	37	25	35	33
4	38	27	37	34
26	56	42	52	53
48	53	44	51	54
72	59	53	56	58
96	61	60	59	62
120	61	54	59	65
586	88	94	69	93

Quadro 4.14 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz solar



Figura 4.26 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz solar

A nódoa de Azul de Metileno, como demonstrado pela Figura 4.26, não apresenta grandes diferenças de degradação entre as argamassas de referência e as fotocatalíticas.

Nas argamassas compostas por areia Secil, é a argamassa de referência que apresenta, em todas as horas de exposição, maiores percentagens de desaparecimento de cor. Uma explicação para tal está no referenciado anteriormente em relação ao tipo de mancha observado em vários provetes. Foram os provetes com TiO₂, em que as nódoas deste corante se apresentaram espalhadas ou tipo nuvem, que absorveram o corante mais rapidamente. Consequência destas manchas das nódoas está portanto nas falhas de cor que poderão ter influenciado a medição pelo colorímetro e ainda na menor concentração de cor que estaria à superfície dos provetes de argamassa.

Nas argamassas compostas por areia Mix também se observa o mesmo comportamento e igualdade de percentagens durante o ensaio. Porém as argamassas com TiO₂, depois de 26h de exposição, continuaram com valores ligeiramente superiores aos de referência. A alteração do tipo de manchas também se verificou neste tipo de argamassas.

No geral, na maioria do tempo de exposição, as percentagens de alteração de cor chegaram aos 60% em 5 dias de luz solar (120h), que aumentou para a casa dos 90% depois de 24 dias (586h) sob exposição da luz do sol, excepto a argamassa MHL5 que se manteve nos 70% aproximadamente.

No Quadro 4.15 e Figura 4.27 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de Azul de Metileno sob exposição de luz UV.



Quadro 4.15 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz UV

Figura 4.27 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno sob exposição de luz UV

Analisando a Figura 4.27 confirma-se, igualmente ao caso anterior, que o tipo de mancha provocado pelo suporte e a sua concentração influenciam os resultados finais de alteração de cor. Mais uma vez, as argamassas de referência apresentam as percentagens mais elevadas comparativamente às argamassas fotocatalíticas.

As primeiras 26h de ensaio não são muito esclarecedoras pois as percentagens são muito baixas para a alteração de cor da nódoa. A partir de então, as nódoas de Azul de Metileno das argamassas sem TiO₂, começam a perder a cor até valores percentuais de 27% e 24% em 10 dias (240h) e de, aproximadamente, 50% nos 49 dias (1176h) de ensaio. Nas argamassas com TiO₂, os valores até 240h variam entre 20% e 14%, e no fim registam-se percentagens superiores a 35%.

No geral, em nenhum tipo de argamassa se registaram percentagens maiores que 50% de alteração de cor; porém para percentagens mais elevadas, é a argamassa fotocatalítica de areia Secil que apresenta melhores resultados.

No Quadro 4.16 e na Figura 4.28 é apresentada a variação percentual de alteração de cor da nódoa de Azul de Metileno dos provetes no escuro.

Escuro	Alteração de cor (%)					
4 (h)	Argamassa					
t (n)	SHL5	STI	MHL5	MTI		
0	0	0	0	0		
0,5	1	2	1	-3		
1	2	0	2	-2		
2	-1	2	2	-4		
3	3	2	2	-4		
4	1	2	2	-3		
26	6	3	9	-3		
48	10	5	3	0		
72	12	5	13	2		
96	14	5	12	4		
120	14	5	15	3		
216	16	9	15	8		
1152	31	25	37	25		

Quadro 4.16 - Alteração de cor do corante de Azul de Metileno no escuro



Figura 4.28 - Alteração de cor do corante Azul de Metileno no escuro

Os resultados apresentados na Figura 4.28 demonstram maiores percentagens de alteração de cor para as argamassas de referência sem TiO₂. No escuro para o corante de Azul de Metileno também se observam percentagens mais altas para as 1152h de ensaio, mas o valor mais alto antes da última hora de exposição é de 16% e portanto não se considera grande alteração na cor do corante, como seria de esperar.

4.6 Síntese dos resultados obtidos da autolimpeza das argamassas

Para avaliar a eficácia da incorporação do dióxido de titânio nas argamassas para efeitos de autolimpeza, submeteram-se os materiais cimentícios com nódoas de dois corantes (Rodamina B e Azul de Metileno) e duas tintas de graffiti (azul e preta) a exposições a luz solar e a luz UV. A avaliação baseou-se numa norma italiana e num controlo de percentagem de alteração de cor após várias horas de exposição.

De modo a facilitar a análise global dos resultados obtidos no trabalho experimental, é apresentado no Quadro 4.17, os maiores valores percentuais registados de alteração de cor para todos os tipos de exposição, para cada nódoa em cada tipo de argamassa. A determinação da variação de cor dos provetes permitiu identificar a eficácia do dióxido de titânio nas argamassas.

		Alteração de cor (%)			
			Argam	assa	
Exposição	Nódoa	SHL5	STI	MHL5	MTI
	Graffiti azul	4	6	5	6
Luz Solar	Rodamina B	93	94	93	98
	Azul de Metileno	88	94	69	93
	Graffiti azul	3	3	3	3
Luz UV	Rodamina B	37	84	42	91
	Azul de Metileno	47	39	49	35
Escuro	Graffiti azul	0	1	1	1
	Rodamina B	30	33	29	32
	Azul de Metileno	31	25	37	25

Quadro 4.17 - Síntese da percentagem de alteração de cor nas argamassas

As nódoas de graffiti aplicadas nos provetes de argamassa tiveram os piores resultados registados, pois em nenhum método de análise se verificou alguma mudança na cor. A nódoa de graffiti de cor preta revelou mesmo ter sido um teste inconclusivo pois nenhum dos métodos analíticos se revelou capaz de avaliar a sua possível mudança de cor.

No extremo oposto, o corante de Rodamina B apresentou as maiores percentagens de mudança de cor, com resultados bastante satisfatórios de degradação completa da cor sob exposição de luz solar, em todas as argamassas e em menor tempo, e de luz UV nas argamassas fotocatalíticas mais gradualmente no tempo.

O corante Azul de Metileno revelou melhores resultados sob exposição de luz solar, observando-se uma diferença significativa de cor entre as argamassas de referência e as argamassas fotocatalíticas.

É de referir também que o colorímetro poderá ter tido alguma influência na medição da cor das nódoas, uma vez que, tendo o aparelho uma base metálica, logo lisa, e os provetes uma face rugosa, o contacto entre ambos terá tido algumas falhas por onde o feixe de luz da medição podia sair, apesar de se ter tido cuidado para que tal não acontecesse. Esta situação, pode ter feito com que, de algum modo, essa medição não fosse a mais apurada. As baixas percentagens de alteração de cor dos provetes no escuro podem confirmar esta hipótese, pois também no registo visual não é perceptível grande alteração da cor.

A eficiência fotocatalítica das argamassas em remover corantes foi estudada por vários autores, como referido em 2.5.1, e os estudos demonstraram grandes capacidades de degradação da cor de nódoas aplicadas em materiais cimentícios.

As percentagens de mudança de cor azul do corante Azul de Metileno atingidas pelas argamassas fotocatalíticas da presente dissertação, em condições semelhantes ao ensaio de Relinque et al. (2015), ou seja, com 26h de irradiação de luz UV, não ultrapassaram os 10%. Esta percentagem subiu até aos 30% após 1176h de irradiação, no entanto abaixo do intervalo entre 40% e 60% apresentadas por Relinque et al. (2015) após 24h de exposição à luz UV. Contudo, algumas diferenças são de destacar entre os dois ensaios. Relinque et al. (2015) usaram 2% de TiO₂ em argamassas de cimento e fizeram as suas análises através de um espectrofotómetro, contrariamente ao colorímetro utilizado. No fim, a diferença entre as percentagens é realmente significativa, e o melhor desempenho é apresentado por Relinque et al. (2015). Igualmente mas para o corante de rodamina B, os resultados da presente dissertação atingiram percentagens de 50%, aproximadamente, com algumas semelhanças nos valores alcançados por Relinque et al. (2015).

Para o mesmo tempo de 5 dias de irradiação de luz, na presente dissertação apresentam-se valores percentuais de 76% de alteração de cor, que no fim do ensaio, em 1176h, subiu para os 90%, atingido os valores obtidos por Mendoza et al. (2014) para argamassas de cimento.

Os resultados obtidos na dissertação para a exposição de 26h de luz UV apresentam percentagens de mudança de cor de 48%, abaixo dos 80% de Krishnan et al. (2013) mas acima dos 42% relativamente ao estudo de Ruot et al. (2009),

Todos os resultados estão em conformidade no que respeita à grande eficácia das argamassas com TiO₂ na sua composição, em alterar a cor da Rodamina B.

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões finais

Tal como referido anteriormente, um grande problema actualmente ocorre nas fachadas de edifícios que são vandalizadas com tintas de graffiti e afins. A sujidade que ocorre naturalmente nas fachadas principalmente de edifícios urbanos, constitui também um grave problema, com grande consumo de recursos para a sua resolução. Uma solução passa por desenvolver materiais que diminuem a sua necessidade de limpeza e manutenção, e evitem a acumulação de sujidade. Novas propriedades de autolimpeza podem ser adquiridas com a introdução de nanopartículas, como o dióxido de titânio, em materiais cimentícios.

O estudo desenvolvido teve como objectivo avaliar a influência da presença de dióxido de titânio em argamassas de cal hidráulica nas suas características físicas, químicas e mecânicas e capacidade de autolimpeza, contribuindo para um maior conhecimento de argamassas com propriedades fotocatalíticas.

Concluída a dissertação, considera-se que foram cumpridos os objectivos inicialmente apontados de contribuir para um melhor conhecimento de argamassas que associam as propriedades fotocatalíticas, originadas pela incorporação de dióxido de titânio, às características da cal hidráulica tradicional. O presente estudo contribuiu positivamente para o conhecimento das características de argamassas fotocatalíticas.

As conclusões tiradas sobre os diferentes comportamentos entre as argamassas com e sem TiO₂ têm em conta a adição da nanopartícula na cal TI HL5, referida pela empresa, mas sem conhecimento de qualquer outra adição e/ou adjuvante que possa ter influenciado os resultados do comportamento das argamassas em estudo.

Nos ensaios realizados em argamassas no estado fresco verificou-se uma diminuição no espalhamento nos dois tipos de argamassas aditivadas, para a mesma relação água/ligante, não ocorreu nenhuma alteração na massa volúmica das argamassas Mix e houve um ligeiro aumento da massa volúmica da argamassa composta por areia Secil e TiO₂. O teor em ar aumentou também nas argamassas Secil e diminuiu nas Mix. Conclui-se que a inclusão de TiO₂ diminui o espalhamento das argamassas e pode apresentar comportamentos contrários nas argamassas frescas consoante a areia utilizada.

Nos ensaios realizados a argamassas no estado endurecido verificou-se, em ensaios mecânicos, que as argamassas com dióxido de titânio apresentam resistências à tracção e à compressão mais elevadas que as argamassas de referência (sem dióxido de titânio). Quanto à deformabilidade, verifica-se que as argamassas fotocatalíticas Secil são mais deformáveis (menores valores de módulo de elasticidade), contrariamente às argamassas Mix que, com TiO₂, diminuem a sua deformabilidade. De uma forma geral, as argamassas de areia Mix são as que apresentam melhores resultados, e com a incorporação de TiO₂, maiores valores de resistências mecânicas e módulo de elasticidade.

Relativamente ao comportamento térmico, a presença de TiO₂ aumenta o valor de condutibilidade térmica para os dois tipos de argamassa, piorando assim a sua capacidade de isolamento térmico. De entre as argamassas aditivadas, a de areia Secil apresenta melhor comportamento térmico com menor valor de condutibilidade térmica. No entanto, admitindo que esta argamassa será para aplicação

maioritária em rebocos, de espessura equivalente reduzida (1,5-2,5 cm), esta propriedade não será condicionante.

Os valores de porosidade aberta foram semelhantes entre as argamassas com e sem TiO₂ com cada tipo de areia, mas superiores nas argamassas com menores resistências mecânicas, de areia Secil. Por outro lado, na massa volúmica aparente, os valores subiram nas argamassas fotocatalíticas também nos dois tipos de areia. O ensaio permitiu concluir que o TiO₂ não tem influência na porosidade aberta das argamassas, uma vez que os resultados são todos semelhantes entre as argamassas de referência e fotocatalíticas.

Os resultados da porosidade aberta ajudam a compreender o comportamento das argamassas face à presença de água. O maior volume de poros está relacionado com a absorção de maior quantidade de água por capilaridade e sob baixa pressão (ensaio de tubos de Karsten), como acontece nas argamassas compostas por areia Secil. No entanto, a argamassa SHL5 tem o índice de secagem mais baixo e portanto maior facilidade em libertar toda a humidade.

Pelo contrário, nas argamassas de areia Mix uma provável menor quantidade de poros com menores dimensões corresponde a uma menor absorção total e mais lenta de água (baixo valor de VA e menores valores do coeficiente de capilaridade). Tem ainda maior dificuldade em libertar a água no processo de secagem (maior IS), que aumenta para a argamassa fotocatalítica MTI.

Contudo, a capacidade de secagem das argamassas revelou-se muito semelhante entre cada tipo de areia, não havendo quase diferença entre os valores do índice de secagem e taxas de secagem entre argamassas fotocatalíticas e de referência.

O ensaio de absorção de água sob baixa pressão demonstrou uma grande influência do dióxido de titânio, que elevou o coeficiente de absorção nos dois tipos de areia, apoiando os resultados da capilaridade na maior rapidez de absorção de água das argamassas fotocatalíticas.

Por fim conclui-se que, entre as argamassas analisadas, a de referência Mix revelou ter o melhor comportamento face à presença de água para a sua absorção e secagem. Isto é, absorve menor quantidade de água e mais lentamente, e inicia o seu processo de secagem rapidamente, tendo maior facilidade de secagem global. Para a incorporação de TiO₂ nas argamassas, a MTI é a argamassa com menores valores nas propriedades de absorção, e muito semelhante à STI em taxas de secagem, diferenciando-se ligeiramente, na secagem inicial mais rápida da argamassa fotocatalítica de areia Secil.

Em termos de permeabilidade, as argamassas compostas por areia Secil apresentam maior permeabilidade ao vapor de água que as argamassas de areia Mix. A influência de TiO₂ na permeabilidade não se fez notar nos resultados das argamassas de areia Secil pois a variação de valores entre argamassas de referência e fotocatalíticas é pouca. Pelo contrário, nas argamassas Mix, a adição da nanopartícula melhorou a permeabilidade ao vapor de água das argamassas.

Em suma, tendo em conta os resultados obtidos, conclui-se que as argamassas com cal hidráulica aditivadas com dióxido de titânio mostram ter melhores características mecânicas, com relevância para a argamassa composta por areia Mix. Ao nível de comportamento face à água, as argamassas com TiO₂ não apresentam grandes melhorias em relação a argamassas de referência, comportando-se de forma semelhante a nível de absorção por capilaridade e principalmente na secagem.

Para analisar a eficiência da fotocatálise e capacidade de autolimpeza, as argamassas foram submetidas a exposições de luz solar e UV de maneira a avaliar a sua aptidão em descolorar dois corantes de Rodamina B e Azul de Metileno, e duas tintas de graffiti de cores azul e preta.

Os resultados mostram grandes percentagens de alteração de cor das nódoas, provando o efeito de autolimpeza das argamassas de TiO₂ presente na sua composição quando em exposição à luz.

Como resultados obtidos para o corante de Rodamina B (RhB), destaca-se o melhor desempenho registado sob luz solar. Na primeira meia hora de exposição, as argamassas fotocatalíticas demonstraram capacidade de degradar mais de 50% da cor da nódoa para os dois tipos de argamassas, enquanto nas argamassas de referência não ultrapassou 10%. Esta diferença inicial conclui-se ser a marca da capacidade de autolimpeza destas argamassas com dióxido de titânio, uma vez que no fim de 586h de exposição a radiações solares, todas as argamassas (com e sem TiO₂) foram capazes de descolorar completamente a nódoa de RhB registando-se percentagens de mudança de cor superiores a 90% e não havendo diferenças entre elas.

As argamassas aditivadas mostraram resultados também muito satisfatórios na descoloração da Rodamina B sob exposição de luz UV. Com o desaparecimento total da nódoa foi visível uma maior diferença entre as argamassas fotocatalíticas e de referência. Visto que a radiação emitida pela luz UV é menor que a da luz solar, a possibilidade de acompanhar a descoloração gradual do corante permite concluir a grande capacidade de autolimpeza das argamassas fotocatalíticas. As percentagens de mudança de cor chegaram a valores de aproximadamente 90%, sem cor visível no provete.

Destacam-se os melhores resultados na capacidade de degradar o corante Rodamina B apresentados pelas argamassas compostas por areia Mix.

O ensaio de autolimpeza do corante Azul de Metileno mostrou-se ser eficaz principalmente na exposição dos provetes à luz solar. Aqui a mudança de cor ultrapassou os 90% nas argamassas fotocatalíticas e alcançou 80% e 70% nas argamassas de referência de areia Secil e Mix, respectivamente. Visivelmente não houve desaparecimento total das nodoas; porém a diferença de cor é significativa.

Para o mesmo corante mas com luz UV, os resultados não indicaram grande eficácia de autolimpeza. Algumas razões encontradas devem-se ao facto do tipo de mancha da nódoa ter tido influência no tipo de suporte, onde em argamassas com TiO₂ foi observado maior dispersão e absorção do corante Azul de Metileno, que influenciou a sua análise percentual de alteração de cor, ou então também, a maior descoloração das argamassas sem TiO₂ pode ser atribuída à fotólise directa do corante.

As argamassas fotocatalíticas compostas por areia Mix mostraram as melhores capacidades de mudança de cor do corante Azul de Metileno.

A colocação dos provetes de argamassa no escuro para funcionar como referência, revelou percentagens de mudança de cor inesperadas nos dois corantes testados. No entanto, visualmente, nenhuma mudança foi registada, concluindo-se a permanência da cor prevista do ensaio no escuro.

As duas tintas de graffiti mostraram ser as nódoas com nenhuma mudança de cor visível durante todas as exposições do ensaio. O processo de aplicação das tintas de graffiti foi igual em todos os provetes com duas passagens de pulverização, que resultou em manchas com maior densidade de cor. Apesar de não ter sido visível nenhum desaparecimento das nódoas de graffiti, como verificado nos corantes, nem nenhum tipo de mudança de cor, foi possível observar nos dados recolhidos, uma evolução dos parâmetros de análise num caminho para valores mais baixos de cor azul e mais altos de

luminosidade, ou seja, mais branco e menos preto. Isto sugere uma possível alteração de cor numa continuação de exposição dos provetes, superior às 586h solares e 1176h de luz UV (períodos que não se revelaram suficientes neste espaço de tempo para a degradação).

O estudo destas argamassas fotocatalíticas visa o seu uso em rebocos ou fecho de juntas não revestidas nem pintadas, salvaguardando qualquer implicação do seu comportamento fotocatalítico em caso de revestimento com outro produto.

Conclui-se que as argamassas com cal hidráulica aditivadas com TiO₂ mostraram uma eficiência de autolimpeza satisfatória no exterior e em laboratório. Destaque para o melhor comportamento das argamassas de areia Mix. A mudança de cor dos corantes revelou ser a mais eficaz, enquanto as tintas de graffiti mostraram ser mais difíceis de desaparecer da superfície dos provetes, tendo apresentado resultados menos satisfatórios.

5.2 Desenvolvimentos futuros

Finalizado o trabalho, considera-se necessário prosseguir a investigação dedicada ao estudo de argamassas de cal hidráulica com introdução de dióxido de titânio, uma vez que este tipo de argamassas é mais compatível com edifícios antigos, com maiores necessidades de intervenções de reabilitação, que argamassas com base em cimento. Na realização de trabalhos futuros, de modo a aprofundar os conhecimentos relativos a este tema e complementar o trabalho desenvolvido, sugerem-se os seguintes estudos:

- Avaliar de forma mais exaustiva a microestrutura deste tipo de argamassas através de ensaios microestruturais, nomeadamente, ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), mencionado por vários autores, de maneira a avaliar a dimensão dos poros das argamassas e a influência da nanopartícula TiO₂ ao preencher os poros.

 Prolongar o período de tempo do ensaio de autolimpeza com monitorização dos mesmos provetes sob exposição solar e luz UV, com a finalidade de se conseguir detectar maior alteração de cor que não tenha sido possível observar com as horas totais do presente estudo, tanto nos corantes como nas tintas de graffiti.

 Fazer um estudo de autolimpeza com outras cores de tinta de graffiti e com alteração para apenas uma passagem de pulverização aquando da aplicação da tinta, para menor concentração da nódoa.

- Estudar a influência da água (simulando a chuva) na diluição da cor.

Na presente dissertação não houve a possibilidade de avaliar as argamassas fotocatalíticas através de ensaios de despoluição do ar. Por isso estas podem ser submetidas a gases poluentes, como NOx, de modo a ser avaliada a capacidade de absorção destes gases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aïssa, A.; Puzenata, E.; Plassai, A.; Herrmanna, J.; Haehnelb, C.; Guillard, C. (2011), Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO₂. Case study of formaldehyde removal, *Applied Catalysis B: Environmental 107*, 1-8. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.012

ASTM D6578 (2008), Determination of graffiti resistance, American Society for Testing and Materials, USA.

Barnes, R. (s.d.), Site Testing Equipment – Porositester, Sydney.

Bonato, M.; Bragança, M.; Portella, K.; Vieira, M.; Bronholo, J.; Santos, M.; Cerqueira, D. (2014), Argamassas fotocatalíticas e concretos com adição de fibras de coco e sisal para a redução de impactos ambientais de gases poluentes, *Cerâmica. 60*, 537-545. http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132014000400012

Burn, R. (2000), Billmeyer and Saltzman's principles of color technology, 3^a edição, págs. 71-83, John Wiley & Sons, Nova Iorque.

Cárdenas, C.; Tobón, J.; García, C.; Vila, J. (2012), Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NOx by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles, *Construction and Building Materials* 36, 820–825. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.017

Comité Européen de Normalisation (CEN) (1998/2006), EN 1015-2:1998/A1:2006 - Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars. Brussels, CEN.

CEN (1998b), EN 1015-6:1998 - Methods of test for mortar for masonry - Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar. Brussels, CEN.

CEN (1998c), EN 1015-7:1998 - Methods of test for mortar for masonry - Part 7: Determination of air content of fresh mortar. Brussels, CEN.

CEN (1999), EN 1015-3:1999 - Methods of test for mortar for masonry - Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). Brussel, CEN.

CEN (1999/2006), EN 1015-11:1999/A1:2006 - Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. Brussels, CEN.

CEN (2008), EN 15803:2008 - Conservation of cultural property - Test methods – Determination of water vapour permeability (δp). Brussels, CEN.

CEN (2009), EN 15801:2009 - Conservation of cultural property - Test, methods - Determination of water absorption by capilarity. Brussels, CEN.

CEN (2013), EN 16302:2013 - Conservation of cultural heritage - Test, methods - Measurement of water absorption by pipe method. Brussels, CEN.

CEN (2013), EN 16322:2013 - Conservation of cultural heritage - Test, methods - Determination of drying properties. Brussels, CEN.

Diamanti, M.; Ormellese, M.; Pedeferri, M. (2008), Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide, *Cement and Concrete Research* 38, 1349–1353. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.07.003

Fiore, A.; Marano, G.; Monaco, P.; Morbi, A. (2013), Preliminary experimental study on the effects of surface-applied photocatalytic products on the durability of reinforced concrete, *Construction and Building Materials* 48, 137–143. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.058

Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T.; Marco, T.; Macphee, D. (2012), TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: insights into self-cleaning and depollution chemistry, *Cement and Concrete Research 42*, 539–548. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.12.001

Fonseca, A.; Pina, F.; Macedo, M.; Leal, N.; Romanowska-Deskins, A.; Laiz, L.; Gómez-Bolea, A.; Saiz-Jimenez, C. (2010), Anatase as na alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides, *International Biodeterioration & Biodegradation 64*, 388-396. http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.04.006

Grilo, J.; Silva, A.; Faria, P.; Gameiro, A.; Veiga, R.; Velosa, A. (2014), Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions, *Construction and Building Materials* 51, 287–294. http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.045

Grilo, J.; Faria, P.; Veiga, R.; Silva, A.; Silva, V.; Velosa, A. (2014), New natural hydraulic lime mortars – Physical and microstructural properties in different curing conditions, *Construction and Building Materials 54*, 378–384. http://dx.doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.12.078

Instituto Português da Qualidade (IPQ) (2000a). NP EN 933-1:2000 – Ensaios das propriedades geométricas dos agregados – Parte 1: Método de Peneiração. Caparica. IPQ

IPQ (2002b), NP EN 1097-3:2002 - Ensaios das propriedades mecânicas e físicas dos agregados - Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios. Almada, IPQ.

IPQ (2006), NP EN 14146:2006 - Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental). Almada, IPQ.

IPQ (2008), NP EN 1936 – Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta. Almada, IPQ.

Karapati, S.; Giannakopouloua, T.; Todorovaa, N.; Boukosa, N.; Antiohosb, S.; Papageorgioub, D.; Chaniotakisb, E.; Dimotikalic, D.; Trapalis, C. (2014), TiO₂ functionalization for efficient NOx removal in photoactive cement, *Applied Surface Science* 319, 29–36. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.162

Karatasios, I.; Katsiotis, M.; Likodimos, V.; Kontos, A.; Papavassiliou, G.; Falaras, P.; Kilikoglou, V. (2010), Photo-induced carbonation of lime-TiO₂ mortars, *Applied Catalysis B: Environmental 95*, 78-86. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.011 Krishnan, P.; Zhang, M.; Yu, L.; Feng, H. (2013), Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar, *Construction and Building Materials* 44, 309–316. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.009

Lee, B.; Jayapalanc, A.; Bergin, M.; Kurtis, K. (2014), Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: Effect of oxidation and binding, *Cement and Concrete Research* 60, 30–36. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.003

Lucas, S.; Ferreira, V.; Aguiar, J. (2013), Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars — Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity, *Cement and Concrete Research 43*, 112–120. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.007

Maury-Ramirez, A.; Demeestere, K.; Belie, N. (2012), Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticle coatings applied on autoclaved aerated concrete: Effect of weathering on coating physical characteristics and gaseous toluene removal, *Journal of Hazardous Materials* 211–212, 218–225. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.037

Maury-Ramirez, A.; Muynck, W.; Stevens, R.; Demeestere, K.; De Belie, N. (2013), Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials, *Cement & Concrete Composites 36*, 93-100. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.030

Melo, J.; Trichês, G. (2012), Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NOx), *Building and Environment 49*, 117-123. http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.09.016

Mendoza, C.; Valle, A.; Castellote, M.; Bahamonde, A.; Faraldos, M. (2014), TiO₂ and TiO₂–SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties, *Applied Catalysis B: Environmental 178*, 155–164. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.079

Moura, A.; Flores-Colen, I.; Brito, J. (2016), Study of the effect of three anti-graffiti products on the physical properties of different substrates, *Construction and Building Materials* 107, 157–164. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.181

Relinque, E.; Garcia, J.; Castillo, A.; Castellote, M. (2015), Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure, *Cement and Concrete Research 71*, 124–131. http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.003

Ruot, B.; Plassais, A.; Olive, F.; Guillot, L.; Bonafous, L. (2009), TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test, *Solar Energy* 83, 1794–1801. http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2009.05.017

Smits, M.; Chan, C.; Tytgat, T.; Craeye, B.; Costarramone, N.; Lacombe, S.; Lenaerts, S. (2013), Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials, *Chemical Engineering Journal 222*, 411-418. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.089

Sugrañez, R.; Álvarez, J.; Cruz-Yusta, M.; Mármol, I.; Morales, J.; Vila, J.; Sánchez L. (2013), Enhanced photocatalytic degradation of NOx gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide, *Building and Environment 69*, 55-63. http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.07.014

UNI 11259 (2008), Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici - Metodo della rodammina, Italia.

Veiga, M. R.; Fragata, A.; Velosa, A. L.; Magalhães, A. C.; Margalha, G. (2010) - Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings, International Journal of Architectural Heritage, 4, pp. 177–195. http://dx.doi.org/10.1080/15583050902914678

Yousefi, A.; Allahverdi, A.; Hejazi, P. (2013), Effective dispersion of nano-TiO₂ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes, *Construction and Building Materials* 41, 224-230. http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.057 ANEXOS

Anexo I – Síntese de estudos de outros autores

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Relinque et al., 2015	- Cimentos: Portland Aluminato de cálcio Escória de alto-forno Cinzas volantes - Aeroxide TiO ₂ P25- PhC	- Argamassas segundo UNE EN 196-1 a/c=0.5 cimento/areia=1/3 - TiO ₂ 2%	 Provetes 40x40x160mm Caixas de Petri de 90mm diâm. e 10mm altura Argamassas com três diferentes rugosidades da superfície: Abaixo de 0.1 mm Entre 0.5 e 1 mm Acima de 1 mm Cura em câmara húmida por mais de 28 dias 	 Descoloração de corantes orgânicos segundo UNI-11259:2008 Rodamina B (RhB) – UNI 11259:2008 Azul de metileno (MB) – ISO 10678:2010 Medições de cor directamente sobre a superfície de cada amostra em diferentes momentos de iluminação com um espectrofotómetro 	 Melhor desempenho com rugosidade média Diferença entre as texturas mais significativa após 24h
Mendoza et al., 2014	 Suspensões TiO₂ (Cristal Global) Isopropóxido de titânio Ortossilicato de tetraetilo 	 Argamassa com traço 1:3:0.5 (cimento:areia:água) Revestimento fotocatalítico: 3 Suspensões comerciais 1 Feita em laboratório (isopropóxido de titânio em meio ácido) Suspensão SiO₂ aplicada na superfície antes de aplicada a de TiO₂ 	 Cura 28 dias em ambiente de humidade saturada Suspensões pulverizadas nas argamassas e deixadas a secar durante a noite a temperatura ambiente 	 Fotodegradação de RhB Versão adaptada de UNI 11259:2008 Nódoa: volume de 1.5 mL Deixadas no escuro durante 24h Evoluções medindo as manchas de descoloração de RhB através de reflectância difusa UV em diferentes intervalos de tempo de irradiação entre 0 e 5 dias 	 Quase conversão molar de RhB total após 5 dias de irradiação Amostras de cimento com fotodegradação inicial de Rhb baixa Relativa melhoria com a adição de SiO₂

Quadro A.I.1 - Síntese de estudos de outros autores relativos à autolimpeza

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Maury- Ramirez et al., 2013	 Cimento branco com TiO₂ (CBR, Bélgica) Cimento branco tradicional II/A-LL 42.5N (CBR, Bélgica) TiO₂ (Kemira Chemicals, Finlândia) Painéis pré-moldados de betão celular autoclavado (Xella, Bélgica) Repelente de água com silano (Rubson - Henkel, Alemanha) Suspensão de TiO₂-etanol (KC, Finlândia) 	 Pastas de cimento com TiO₂ em três diferentes concentrações: 5%, 10% e cimento com TiO₂ disponível no mercado - Pastas de cimento água/ligante=0,5 (em peso) Revestimento de TiO₂ produzido por uma técnica de saturação de vácuo (SVS) e um repelente de água 	 Cubos 150x150x150mm Cura 20±2°C e HR 95±5% durante 28 dias Suspensão aplicada por meio da técnica SVS durante 2,5h em tanque de vácuo a 100mbar Repelente de água aplicado com pincel em três camadas (tempo de secagem entre as camadas=0,5h) Provetes cortados dos painéis (80x160x10mm) 	 Provetes submetidos a envelhecimento	 Pasta com TiO₂ no cimento: nenhum crescimento visível de algas e quase nenhuma cobertura significativa (0,1%) Pasta com 5% e 10% de TiO₂ ineficazes para evitar o crescimento de algas Revestimento de TiO₂ com significativa redução da taxa de cobertura (8 semanas) e cobertura de algas (20%) Menos eficiente do que o revestimento com apenas repelente de água
Krishnan et al., 2013	 Cimento Portland normal Areia natural com um módulo de finura de 2,97 TiO₂ 80% anatase, 20% rutilo Material de silicato para revestimento 	 Argamassa com a/c=0,5 areia/cimento=2,5 em massa Argamassas de cimento Portland com e sem TiO₂ (3) Duas misturas de argamassa com 2 e 4% de TiO₂ em massa de cimento Revestimentos de silicato com doses de TiO₂ (5, 10, 15 e 20%), 3 camadas 	 Discos circulares com diâmetro de 87mm e espessura de 12mm Cura 7 dias a 28-30°C seguido por exposição ao ar de laboratório durante 21 dias 16h de cura depois de aplicada nódoa 	 Método para medir a degradação do corante RhB Nódoa: solução aplicada na superfície de cada disco Alteração de cor medida por um espectrofotómetro Ensaios de acordo com a norma UNI 11259 	 TiO₂ nos revestimentos de silicato: aumentou a taxa de recuperação de cor Degradação fotocatalítica eficaz de RhB. A eficiência da degradação aumentou com o aumento da dosagem de TiO₂ até cerca de 15% As amostras revestidas com silicato 15% TiO₂ mostraram eficiência satisfatória em condições húmidas e de calor 'tropical' indicando o seu desempenho durável

Quadro A.I.1 - Síntese de estudos de outros autores relativos à autolimpeza (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Smits et al., 2013	 Cimento CEMIII/A 42.5N LA TiO₂ comercialmente disponível: P25 - 75%Anatase, 25%rutilo %peso >99.5% P90 - 90%Anatase, 10%rutilo %peso >99.5% Hombikat - 70%Anatase,30%rutilo %peso >95% E-UV - 100%Anatase %peso >95% E-UV - 100%Anatase %peso >92.5 Fuligem: Carbono negro Printex-U (Evonik) Blocos de betão 	- Argamassas preparadas de acordo com a norma NBN EN196-1 com a/c=0,5 e areia/cimento=2 - Dispersão de 0.1% carbono negro em 8:2 (água:solução isopropanol)	 Cura imersa a 20°C durante 28 dias 50 cubos com 30 mm de aresta com revestimento de 1 face com TiO₂ (24±2mg = 267µg cm⁻²) Revestimentos com cura de 24h a 100°C Camada de fuligem: 4 gotas (0.12µm espessura equiv. 22 µg cm⁻²) Câmara fechada: Revestimento de 100mg de TiO₂ P25 (206 µg cm⁻²) Camada de fuligem: 12mg = 0.14µm espessura= 25µg/cm² 	Influência do revestimento de TiO ₂ sobre a cor da argamassa - Métodos de detecção óptica (medições colorimétricas e processamento de imagem digital) - Medições de cromatografia gasosa, numa câmara fechada - Remoção de fuligem por fotocatálise sob radiação solar artificial	 Com TiO₂ propriedades de auto- limpeza Todas as amostras revestidas foram capazes de remover a fuligem P25 com melhor performance de degradação Mineralização completa da fuligem
Folli et al., 2012	 Cimento Portland branco (CEM I 52,5 R) m-TiO₂ (microsized, Huntsman Tioxide Pigments A-HR) n-TiO₂ (nanosized, Millenium Chemicals PC-105) Ambas 100% anatase em forma de pó 	 Dois conjuntos de pasta de cimento para cada TiO₂: Pós misturados a seco: 3,5:96,5 (TiO₂:cimento) em massa 20 g da mistura foi posteriormente hidratada com 8 g de água destilada (a/c=0,4) 	 6 discos de pasta de 42mm de diâmetro Cura: 1dia, 80.5% HR Discos revestidos com 20µl (1.0g l⁻¹) de solução aquosa RhB (Rodamina B) Área de revestimento=1.2cm² 	Teste de corante RhB: - 3 discos sob a luz do dia por 30 min. -3 discos no escuro por 30 min. Depois irradiados com lâmpada UV - Medições de reflectância com espectrómetro	 Há auto-limpeza das superfícies com TiO₂ m-TiO₂ com melhor desempenho nas condições sob luz do dia m-TiO₂ e n-TiO₂ com desempenhos iguais no escuro

Quadro A.I.1 - Síntese de estudos de outros autores relativos à autolimpeza (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Fonseca et al., 2010	 Cimento Portland (CEM II/B-L 32,5 R) Fotocatalisador de anatase em pó (P25, Degussa) Biocidas convencionais: BiotinT® (C.T.S Espanha), Anios D.D.S.H® (Laboratories Anios) 	 Paredes argamassadas do Palácio da Pena Amostras de argamassa fabricadas em laboratório (lajetas) Pó nano cristalino anatase misturado no processo de fabrico 12:4:4:1 (areia:cal:anatase:cimento) em volume 	 Lajetas: 4.5x2x2 cm com composição 1:4:12 (cimento:cal:areia) 2 tipos de areia (areia amarela de rio não lavada e areia de quartzo lavada) Cura 50 dias (20±2°C e 50±5% HR) Incubação durante 4 meses 	 Alternativa a biocidas Produtos aplicados: Directamente nas paredes do Palácio (50 cm², pincel e spray) Nas amostras fabricadas Avaliação do efeito antimicrobiano depois de 2 semanas 	 Fotocatalisador em anatase é melhor agente para prevenir biodeterioração do que os biocidas convencionais Microorganismos fototróficos desapareceram nos locais onde foi aplicada a anatase
Ruot et al., 2009	- Cimento Portland CEM II - Cimento Portland CEM I - TiO ₂ PC-105 (Millennium Chemicals) Anatase ≥99% - Rodamina B	- Pastas de cimento (4) a/c=0.33 - Argamassas (4) 65% areia siliciosa 30% cimento 5% calcário enchimento (99.3% CaCO ₃) % massa a/c=1 - TiO ₂ 0, 1, 3 e 5%	- Moldes 20x20x1 cm - Selados com filme de polietileno por 48h - Cura a 23±2°C e 50±5% por 4 anos	- Variações na cor durante a exposição à luz por 30h	 Fotocatálise foi principalmente eficaz nas primeiras 7h de iluminação A actividade fotocatalítica da pasta de cimento foi mais elevada do que a da argamassa para TiO₂ superior a 1%: cerca de 1,5 vezes a 3% de TiO₂ e três vezes com 5%

Quadro A.I.1 - Síntese de estudos de outros autores relativos à autolimpeza (cont.)

Ensaios	Relinque et al., 2015	Mendoza et al., 2014	Krishnan et al., 2013	Folli et al., 2012	Ruot et al., 2009
Degradação dos corantes RhB (Rodamina B), MB (Azul de metileno)	De acordo com UNI- 11259:2008 com modificações - 6ml de solução: RhB (0.0083 gl ⁻¹) MB (0.015 gl ⁻¹) - Medições de cor feitas directamente sobre a superfície de cada amostra em diferentes momentos de iluminação com um espectrofotómetro portátil	 Versão adaptada da norma UNI 11259:2008 Nódoa: 1.5mL de 10⁻ ⁴ M RhB - 6 lâmpadas fluorescentes (4 luz negra, 2 luz dia), 15W cada, irradiação 30W/m² Evolução de fotodegradação medindo a descoloração de RhB através de reflectância difusa em diferentes intervalos de tempo de irradiação entre 0 e 5 dias 	De acordo com norma italiana UNI 11259 - Método para medir a degradação do corante RhB em amostras de argamassa devido a propriedade fotocatalítica de TiO ₂ - Nódoa: 5mL de solução aplicada na superfície de cada disco (4.2 μg/cm ²) Duas modificações à norma: - Discos circulares - Luz UVA: comprimento de onda 295-400 nm e intensidade média de 0.35W/m ²	De acordo com UNI 11259 - Revestimento com 20µl (1.0g/l) de solução aquosa RhB Área de revestimento=1.2cm ² - 3 discos sob a luz do dia por 30 min. -3 discos no escuro por 30 min. - Irradiação com lâmpada UVItec LI-208.m (2 tubos de 8W, comprimento de onda principal 312nm) - Degradação semiquantitativamente medida pela absorção da luz em função do comprimento de onda pela reflexão da luz a partir da superfície de cimento em que o corante é depositado - Medidas de reflectância: Espectroscopia de Reflectância Difusa	 Superfície dividida em partes de 10x10cm 3mL solução aquosa de RhB (5.7 µg/cm²) Lâmpada Ultra-Vitalux 300W (lâmpada de descarga de mercúrio, juntamente com um filamento de tungsténio tornando a sua radiação semelhante à da luz solar) Luz: comprimento de onda 290-400 nm Irradiação=3.9±1.8 W/m²

Quadro A.I.2 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de corantes

Ensaios	Karatasios et al., 2010
	- Reactor fotocatalítico construído em laboratório
	4 Lâmpadas luz negra 15W, 350nm de máxima emissão,
	1.5mW/cm ²
	 Argamassas depositadas em filme fino em lâminas de vidro de microscópio (1.0cm²) imersas, com agitação contínua, em 4 ml de solução aquosa de MO Soluções borbulhadas em O₂ durante 2h
	 Solução mergulhada em solução de MO e deixada no escuro
	durante 2h antes de ser irradiada com luz UV
Fotodegradação de Alaranjado de metila (MO)	 Condições de laboratório/sem fotocatálise (ref.): Argamassas deixadas a solidificar e carbonatar em condições ambiente, sem ser imersa na solução de laranja de metila Imersão em MO e fotocatálise: Argamassas imersas em solução aquosa MO por 2h no escuro, depois deixadas a fotocatalisar MO durante 46h por um período médio de 8h por dia de exposição directa ao sol Imersão em MO/sem fotocatálise: Tempo de cura no escuro Argamassas imersas em solução aquosa MO por 2h e depois quardadas numa caixa escura por 46h com circulação de ar
	- Ar livre/ambiente urbano:
	Fynostas ao ar livre durante 2 meses sem imersão prévia em MO
	8h por dia ao sol

Quadro A.I.2 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de

corantes (cont.)

Quadro A.I.3 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a remoção de fuligem

Ensaios	Smits et al., 2013		
Ensaios Remoção de fuligem	 Smits et al., 2013 3 Provetes de cada revestimento: Mantidos no escuro Com irradiação UV com lâmpadas 25W e λ_{máx}=368nm, intensidade máxima de luz incidente 340µW/cm² Com irradiação solar de 4 lâmpadas de espectro de luz do dia de 14W com reflectores, intensidade máxima de luz incidente 70µW/cm² Irradiação durante 24h 		
	colorimétricas e análise de imagem digital		

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Relinque et al., 2015	 Cimentos: Portland (OPC) Aluminato de cálcio (CAC) Escória de alto-forno (SC) Cinzas volantes (FAC) Aeroxide TiO₂ P25- PhC 	- Argamassas segundo UNE-EN-196-1 a/c=0.5 cimento/areia=1/3 - TiO ₂ 2%	 Provetes 40x40x160mm Caixas de Petri de 90mm diâm. e 10mm alt. Argamassas com três diferentes rugosidades da superfície: Abaixo de 0.1 mm Entre 0.5 e 1 mm Acima de 1 mm Cura em câmara húmida por mais de 28 dias 	- Degradação NOx	 Aumento da rugosidade aumenta a percentagem de degradação de NOx CAC maior eficiência para cada rugosidade, SC pior eficiência CAC gera mais NO₂, fazendo saldo total de NOx bastante semelhante com OPC
Lee et al., 2014	- Cimento Portland ASTM C 150 Type I - TiO ₂ (Aeroxide TiO ₂ P25, Evonik Industries) 80% anatase 20% rutilo	 Pastas de cimento para fotocatálise: a/c=0.40, 0.50 e 0.60 5% TiO₂ Pastas de cimento para séries de ligação de NOx: a/c=0.60, 10% TiO₂ 	 Moldes de plástico 4.8x4.8x0.8 cm Fotocatálise: Cura 28 dias HR 100% e 23±2°C nas primeiras 24h e depois em água de cal a 23±2°C Polidas até 15µm Forno a 30°C por 24h Ligação NOx: Cura igual até 28 dias, polidas até 5µm e secas até 3 dias Amostras 'molhadas' imersas em água deionizada por 3h em vácuo e mantidas em sacos de plástico até ensaio Amostras 'secas' condicionadas em forno a 40°C 24h 	 Medição de remoção de gás de óxido nítrico durante fotocatálise segundo padrões ISSO e JIS Eficiência fotocatalítica e capacidade de ligação de NOx com TiO₂ em materiais cimentícios sob gases NO e NO₂ 	 Area de superfície mais elevada para pastas de a/c=0.60 aumenta a quantidade de gás NO que pode ser sorvido que potencialmente pode ser oxidado gás NO₂ com maior potencial para se ligar a materiais cimentícios Velocidade de ligação de NO₂ mais rápida no início de exposição no caso das amostras secas A quantidade de NO₂ ligado ao material de cimento é comparável à quantidade oxidada por reacção fotocatalítica

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Karapati et al., 2014	 Cimento branco Pó TiO₂ P25 (Evonic-Degussa) 75% anatase 25% rutilo Compostos orgânicos: Solvente Tolueno (Merck, Alemanha) 99.5% pureza Ácido oleico (PRS Panreac) Oleilamina (Sigma–Aldrich) 	Suspensão: - 1g P25 dispersa em 100ml água destilada - Emulsão: - Modificadores diluídos em tolueno e adicionados à suspensão Argamassa: - Cimento, pó TiO ₂ e nanopartículas modificadas misturados a seco (0.5, 1 e 2.5% TiO ₂) - Água/mistura seca = 50%	- Provetes 50×100×5mm - Cura 3 dias a temperatura ambiente	- Oxidação de NO segundo ISO DIS 22197/1:2007	- A modificação de P25 com os compostos orgânicos aumentou significativamente a sua actividade para a oxidação do poluente inicial NO
Bonato et al., 2014	 Cimento Portland pozolânico tipo CP II-Z 32 Areia natural lavada Dióxido de titânio AEROXIDE® TiO₂ P₂₅, fase anatase 	 Argamassa com traço 1:3 (cimento:areia > 2,4 mm), a/c=0,4 Argamassa para revestimento fotocatalítico com traço 1:3 (cimento:areia < 2,4 mm), a/c=0,4-2,0; teor de TiO₂ em substituição ao cimento (0, 5, 10, 20, 50, 70 e 90%) 	 Provetes de argamassa simples com espessura de 18 mm e com revestimento de arg. fotocatalítica de 2mm Cura ambiente com cobertura de filme plástico por 48 h e cura húmida por uma semana 	 Ensaios de determinação do potencial fotocatalítico Eficiência de conversão de gás NO_x pela fotocatálise: Análises de absorção/reação com geradores de concentrações conhecidas do gás NO_x Desempenho, das misturas no reactor, avaliado ao longo do tempo de exposição ao gás NO_x padrão com a radiação UV-A emitida 	 Influência na fotocatálise do gás NO_x, sob radiação UV-A: 20% de TiO₂ com melhor eficiência fotocatalítica e, portanto, ecológica, com 40% de redução do gás. Relação custo/benefício menor

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Yousefi et al., 2013	 Pó de cimento Pó nano-TiO₂ (P25, Degussa) pureza 99.5% proporção 75:25 (anatase:rutilo) Pós Hidróxido de Cálcio e Verde Malaquita (poluente orgânico modelo) 	-Pasta de cimento, a/c=0,26 - TiO ₂ 1%	 Misturas de cimento Suspensões preparadas por mistura de nano-TiO₂ em água desionizada e saturada de Ca(OH)₂ 8 mL de cada suspensão transferidos para uma proveta 	 Efeito de dispersão em propriedades fotocatalíticas Sonda de ultrassons Teste para a actividade fotocatalítica das suspensões (câmara de radiação) 	 Alta aglomeração de nano-TiO₂ no método de mistura convencional reduz as propriedades fotocatalíticas A utilização de ultra-sons é inevitável para a distribuição das nanopartículas O processo adequado de mistura e dispersão de nano-TiO₂ em água de cal saturada por ultra-som e adicionando a suspensão resultante de pó de cimento leva a uma distribuição adequada de nano-TiO₂ no cimento As propriedades fotocatalíticas de nanopartículas aumentam no cimento sob radiação UV e luz visível
Lucas et al., 2013	- Cal aérea (Calcidrata) - Cimento Portland CEM II 32.5 N - Gesso (SIVAL) - Areia siliciosa - Dióxido de titânio (Degussa P25), 85% anatase, 15% rutilo	- Argamassas: Cimento Cal Cal-cimento Cal-gesso Gesso - Percentagens de TiO ₂ (0, 0.5, 1, 2.5, 5%)	 Determinação da consistência de argamassa fresca (por mesa de espalhamento) EN 1015-3 Provetes 40x40x160mm EN 1015-11 90 dias de cura em câmara de temperatura e humidade controladas (20±2°C, 65±5%) 	- Estudo de degradação por NOx (mistura de NOx diluído no ar)	 Relação entre a microestrutura das argamassas (dimensão e distribuição dos poros) e o processo fotocatalítico - Todas com elevada actividade fotocatalítica (mesmo em percentagens pequenas de TiO₂): Cimento tem a maior degradação de NOx para 0.5% Cal-cimento maior degradação para 1% Cimento, Cal-gesso e gesso mostram melhor actividade fotocatalítica para maiores percentagens de TiO₂

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Sugrañez et al., 2013	 Cimento Portland BL I 52.5 R Areia dolomítica Calcário como enchimento Aditivos orgânicos (derivado de éter de celulose e um agente hidrofobina) Pó TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik- Degussa) anatase 70% e rutilo 30% 	 Argamassas de reboco 1:6 (cimento:areia) a/c=1.3 e outra relação a/c ajustada TiO₂ 1% 	 Dois lotes diferentes preparados variando o tipo de areia na relação c:a 6 provetes 40x40x160 mm Cura 20°C 65±5% HR, 90 dias 	 Importância da microestrutura interna de argamassas à base de cimento com TiO₂ na fotocatálise de gases NOx Testes de oxidação de NOx 	 Quanto menor a perda de água proveniente dos compostos cimentícios hidratados e da água livre adsorvida, maior será a eficiência da fotocatálise Quanto maior o volume de macroporos (diâmetro>80 nm) nas amostras testadas, maior eficiência da fotocatálise
Maury- Ramirez et al., 2012	- Betão celular autoclavado (Xella) - TiO₂ nanocristalino		- 3 provetes 100x80x10 mm - Revestimento por: Imersão, Método de saturação de vácuo	 Investigar a resistência à intempéries e potencial para remoção do gás de tolueno dos dois tipos de revestimento Teste de envelhecimento acelerado simulando um processo típico de abrasão de uma fachada: 25 anos de 'intemperismo' em condições atmosféricas da Europa central 	 Ambos revestimentos mostram um potencial elevado de purificação de ar para a remoção de tolueno (eficiência de remoção>95%, taxas de eliminação até 75mg/m²h) Condições atmosféricas testadas afectam as caract. físicas dos revestimentos (diminuição de massa e espessura) embora a sua actividade fotocatalítica no sentido de remoção de tolueno foi mantida As nanopartículas de TiO₂ distribuídas heterogeneamente na superfície do substrato depois de resistir às condições atmosféricas ainda agem activamente preservando a actividade fotocatalítica

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Folli et al., 2012	 Cimento Portland branco (CEM I 52,5 R) m-TiO₂ (microsized, Huntsman Tioxide Pigments A-HR) n-TiO₂ (nanosized, Millenium Chemicals PC-105) Ambas 100% anatase em forma de pó 	- Argamassa (produzida segundo a ISO 679) para cada TiO ₂	 12 provetes com 9 cm de diâmetro x 1 cm de espessura em caixas de Petri de plástico Cura: 7 dias à temperatura ambiente em sacos de polietileno selados + 7 dias à temp. ambiente e 60% HR 	Ensaios de oxidação de NOx realizados num reactor de fluxo contínuo de gás de acordo com a norma italiana UNI 11247	 NO e NO₂ oxidados, por via fotocatalítica, em nitritos NO₂ e nitratos NO₃
Melo et al., 2012	 Cimento Portland com pozolana CP II Z 32 Amostra nanométrica de TiO₂ na forma de rutilo, 98% pureza Areia de origem granítica passante 100% no peneiro 4 (4.8mm) 	 Argamassa fotocatalítica com 3% TiO₂ aplicada sobre pavimento de betão pré-fabricado Traço argamassa 1:3.5 (cimento:agregado) e a/c=0.405 	- Provetes 20x10x6 cm - Argamassa de 3mm de espessura	Degradação de Nox - Teste fotoreactor - 27 ensaios sob diferentes condições ambientais através da variação da humidade relativa do ar (30, 50 e 70%), radiação UV-A (10, 25 e 40 W/m ²) e o caudal de massa de poluente (1, 3 e 5 l/min) - Concentração inicial de óxido nítrico (NO) de 20ppmv	 Condições ambientais têm influência considerável na eficiência da argamassa fotocatalítica na degradação de NOx Quanto maior o nível de radiação UV-A melhor o desempenho da argamassa na degradação de NOx Percentagens mais elevadas de humidade relativa e de fluxo causaram uma diminuição na actividade fotocatalítica

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição (cont.)

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Cárdenas et al., 2012	 Cimento branco Portland Colombiano tipo I TiO₂ 99% anatase TiO₂ 99% rutilo Aeroxide P25 85% anatase 15% rutilo 	 - 12 pastas de cimento - Dispersão aquosa a/c=0.5 - Percentagens TiO₂ (0, 0.5, 1, 3 e 5%), para cada percent. três proporções de anatase:rutilo (100:0, 85:15, 50:50) 	- Suspensões aquosas de dióxido de titânio - Moldes de silicone 10x1x5 cm - Cura 24h, 20°C 90% HR	 Degradação de NOx ISO 22197- 1:2007 para avaliar a remoção de óxido nítrico a partir do sistema cimento/TiO₂ 	 Actividade fotocatalítica diminui com o envelhecimento das amostras de pasta de cimento Inicialmente anatase:rutilo 85:15 com maior actividade fotocatalítica No fim 100:0 a mistura com maior actividade Aumento na % de TiO₂ aumenta a quantidade de moles por m² de degradação de NOx Amostras com 5% TiO₂ apresentam maior act. Fotocatalítica Tamanho das partículas importante na act. Fotocat. pois permite uma maior área superficial entre TiO₂ e poluente
Aïssa et al. 2011	- Cimento Portland branco - Dióxido de titânio PC- 105 99% anatase - TiO ₂ pureza >95%	 Argamassa preparada segundo EN 196-1 Argamassa traço em massa 2:6:1 (cimento+TiO₂:areia:água) TiO₂ (0, 1, 2.5, 5 e 10%) em massa 	- 24h a 20°C 70% HR e 27 dias a 100% HR - Provetes 'envelhecidos' durante 3 meses	- Espectroscopia Raman - Espectroscopia de reflexão difusa	 Materiais cimentícios contendo TiO₂ podem ser de autolimpeza e contribuir para a eliminação de compostos orgânicos voláteis (VOC) presentes em atmosferas interiores e exteriores Percentagem em peso óptima de TiO₂ corresponde a 5% em peso em relação ao cimento O formaldeído pode ser absorvido pela argamassa

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contribute	o para a despoluição (cor	ıt.)
---	---------------------------	------

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Karatasios et al., 2010	 Argamassas de cal aérea, Fluka (hidróxido de cálcio ≥96%, carbonato de cálcio ≤4%) TiO₂ P25 Degussa 75% anatase, 25% rutilo Alaranjado de metila (MO) foi escolhido a fim de simular os poluentes orgânicos e assegurar a libertação de CO₂, pois MO pode ser completamente decomposto por TiO₂ sob irradiação UV 	- Rácio água para ligante = 1 - Percentagens de TiO ₂ (0, 3, 6 e 10%)	 100x100x10 mm 15x15x80 mm Cura 4 semanas a 20±2 °C e 45±5% HR Superfície deixada em contacto directo com o molde, assegurando carbonatação negligenciável, usada para os ensaios 	 Actividade fotocatalítica das pastas de cal-TiO₂ avaliada pelo estudo da fotodegradação de Alaranjado de metila (MO) 4 condições diferentes de exposição: Condições de laboratório/sem fotocatálise Imersão em MO/sem fotocatálise Imersão em MO e fotocatálise Ar livre/ambiente urbano 	 Considerável aceleração na taxa de carbonatação, devido ao aumento da concentração de CO₂, resultante da fotocatálise dos poluentes orgânicos, tanto no MO de laboratório e ambientes ao ar livre Melhor desempenho entre 6 e 10% A concentração de cerca de 6% combina uma alta taxa de fotocatálise com mínima alteração das propriedades físicas e mecânicas das argamassas de cal

Quadro A.I.4 - Síntese de estudos de outros autores relativos ao contributo para a despoluição (cont.)

Quadro A.I.5 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de

Ensaios	Degradação de gás NOx
	- Reactor de vidro de borossilicato com um volume total de 2.81 l
	- Gás NO diluído com ar normalizado com concentração inicial de 1000±50ppb
	 Botija de NO contém <7% NO₂
Relinque	- Fluxo 3 l/min
et al.,	- Luz UVA (365nm)
2015	- HR 30% e Temp. 23°C
	- Iluminação por 1h
	- Alterações nas concentrações de NO e NO2 registadas por um analisador de
	NOx por quimioluminescência
	- Teor de gás NOx padrão (1,2ppm e fluxo 0,7l/min), injetado num reactor e
	volume medido e estabilizado
	 Concentração do gás medida anterior e posteriormente ao processo de
	reação de fotocatálise
Bonato et	- Célula do reator fabricada em tubo PVC de 100mm de diâmetro com sistemas
al., 2014	de entrada e saída do gás
	- Interior da célula com lâmpada fria UV-A (emitindo radiação com comprimento
	de onda entre 320 e 400nm)
	- Desempenho das misturas avaliado ao longo do tempo de exposição ao gás
	com a radiação UV-A emitida
	- Norma UNI 11247:2010
	- Reactor de 2.81L
Mendoza	- Concentração gás NOx entrada 0.55±0.05mg/L (0.4mg/L NO + 0.15mg/L NO ₂)
et al.,	- Fluxo 1.5 L/min
2014	- Lâmpada Osram Ultravitalux 300W (λ _{máx} =365nm)
	Irradiação 20W/m ²
	- Temp. 303±5K
	- Norma ISO DIS 22197/1:2007
Karanati	 Concentração inicial NO 1 ppm
et al	- Luz UVA (350nm)
2014	 Irradiação com luz visível de intensidade de 10W/m²
2017	 A capacidade de degradação de NOx foi avaliada pela redução das
	concentrações de NO e de NO ₂
	- Normas ISO 22197-1:2007 e JIS R 1701-1:2004
	 Concentração gás 1000ppb
	- Fluxo 500ml/min
	 - 2 Lâmpadas fluorescentes UV de 40W (pico de emissão em 368nm)
Lee et al.,	Densidade de energia da luz UV na superfície da amostra de 10W/m ²
2014	- HR 50% e Temp. 23±2°C
	- Exposição a luz UV durante 3h
	- Eficiência fotocatalítica determinada pela redução percentual na concentração
	de gás em comparação com a concentração inicial utilizando a área total da
	superfície da amostra exposta à luz UV

NOx

Quadro A.I.5 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores para a degradação de

Ensaios	Degradação de gás NOx
	- Reactor (cilindro 35L capacidade) configurado para 0,6 renovações por hora
	 Mistura de NOx diluído em ar normalizado com uma concentração inicial de 1ppmv e
Lucas et	fluxo 1 l/min
al., 2013	- Ensaios realizados a 20°C (temperatura no interior do reactor) e HR 40%, a humidade do
	ar requerida para o fornecedor de gás
	- Lâmpada solar, 300 W
	- Reactor (200 cm ³) de fluxo laminar de acordo com ISO 22197-1
	 Mistura de ar e NOx para obter concentração 1000ppb NOx
	- Fluxo 3 l/min
	- HR do gás fornecido 50±10%
Sugrañez	- Ensaio a 25±2°C
otal 2013	- Lâmpada de halogéneo, 300 W
et al., 2015	Irradiação de provetes 10±1W/m ² ajustada por um radiómetro com sonda de radiância
	(315-400nm)
	 Medição de NO e NO₂ através de um modelo de analisador de quimioluminescência
	- Fluxo de gás no escuro durante 5 min e seguidamente fotoreactor com irradiação durante
	30 min
	- Ensaios realizados num reactor de fluxo contínuo de gás de acordo com a norma italiana
	UNI 11247
	 Reactor fotocatalítico constituído por uma câmara de vidro Pyrex (3,58L)
	 Concentração de entrada NO de 600ppb no ar com relação NO/NO₂=2 em três fluxos
Folli et al	diferentes de entrada:
2012	3 l/min, 2 l/min, 1.5 l/min
	- Temperatura ambiente
	- Luz UV (comprimento de onda máximo 365nm)
	Irradiância média 20±1W/m ²
	 Sistema com provetes deixado a estabilizar durante 30 min no escuro
	Luz ligada e monitorização das concentrações de NO e NO ₂ durante 90 min
	- Concentração inicial de NO 20ppmv
	- 27 Testes de diferentes combinações ambientais:
	HR de 30±5% a 70±5%
	4 Lämpadas, 30 W (radiação 315-400nm)
Melo et al.,	Radiação UV-A $10\pm 2W/m^2$ a $40\pm 2W/m^2$
2012	Fluxo de ar 3 l/min a 5l/min
	- Area fotocatalitica 600cm ⁻
	- 40 min de exposição ao ambiente poluído:
	5min sem radiação UV-A
	25 min com incidencia de radiação UV-A
	- ISO 22197-1:2007
Cárdoneo	- Concentração NO ajustada para 1ppmv
	- Fluxo 3 //min
ei al., 2012	- TIK DU±10% Luz 2001// Irrodionão 10,11///m ² objetado por um radiómetro com condo do radiância
	- Luz Soow, inauiação To±Tw/m ajustada por um radiometro com sonda de radiancia
	(JTJ-4001111) Doctor irradiadae durante 20 min
	- rasids induiduas uurdine su liili

NOx (cont.)
Quadro A.I.6 - Síntese dos métodos de ensaio de outros autores de envelhecimento

acelerado

Ensaios	Maury-Ramirez et al., 2012
Teste de envelhecimento acelerado	 Provetes submetidos a condições atmosféricas durante 7 dias, a cada 12h ciclos coordenados de dias de chuva (120mm/h) e noites secas - Compartimentos de PVC inclinados 45° 1L água mineral bombada durante 12h Dia: lâmpadas 30 W (espectros de luz com picos em torno de 365, 400, 440, 550 e 580nm) Sala: HR 90±4% dia e 94±3% noite 22±1°C dia e 20±1°C noite

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Fiore et al., 2013	- Cimento Portland CEM 32.5R II-A/LL Matera, agregado fino, agregado grosso (para cubos e arg. de ref.) - Argamassa fotocatalítica FINICEM 6 BIANCO IDRO com 25% de cimento branco (com 5% pó TiO ₂)	- Betão - Argamassas de revestimento com e sem TiO ₂	 - Cubos de betão (16) (10x10x10cm): _faces revestidas com: argamassa de cimento (6), esp. 3mm argamassa de cimento (2), esp. 5mm argamassa de cimento (2), esp. 3mm argamassa fotocatalítica de cimento (2), esp. 5mm - Lajetas de betão armado (3) (20x10x5cm) _revestidas com: argamassa de cimento (1) argamassa fotocatalítica (1) sem revestimento (1) 	- Carbonatação acelerada (35°C, 30-80% HR, 5% CO ₂): lâmpadas fluorescentes 14, 21, 28 dias	 Profundidade de carbonatação do betão pode ser significativamente reduzida (carbonatação é mais intensiva em amostras sem TiO₂) Resistências superiores contra a carbonatação e corrosão das armaduras (Diminui a corrosão da armadura)
Sugrañez et al., 2013	 Cimento Portland BL I 52.5 R Areia dolomítica Calcário como enchimento Aditivos orgânicos Pó TiO₂ Aeroxide P25 (Evonik-Degussa) anatase 70% e rutilo 30% 	- Argamassas de reboco 1:6 (cimento:areia) a/c=1.3 e outra relação a/c ajustada - TiO ₂ 1%	 Dois lotes diferentes preparados variando o tipo de areia na relação c:a 6 provetes 40x40x160mm Cura 20°C 65±5% HR, 90 dias 	 Importância da microestrutura interna de argamassas com TiO₂ na fotocatálise de gases NOx Alterações físicas e químicas analisadas por: Análise granulométrica MIP para porosidade e tamanho dos poros Termogravimetria Estudo da composição atómica das superfícies das amostras 	 A distribuição do tamanho dos poros mudou moderadamente com o tempo de cura Em amostras de menor porosidade o processo resultou na incorporação de TiO₂ em compostos de hidratação recém- formados

Quadro A.I.7 - Síntese de estudos de outros autores noutras características dos produtos cimentícios

Ref.	Materiais utilizados	Produto construtivo	Amass., Provete, Cura	Ensaios, Idade, Norma	Resultados
Lucas et al., 2013	 Cal aérea (Calcidrata) Cimento Portland CEM II 32.5 N Gesso (SIVAL) Areia siliciosa Dióxido de titânio (Degussa P25), 85% anatase, 15% rutilo 	- Argamassas: Cimento Cal Cal-cimento Cal-gesso Gesso - Percentagens de TiO ₂ (0, 0.5, 1, 2.5, 5%)	 Determinação da consistência de argamassa fresca (por mesa de espalhamento) EN 1015-3 - Provetes 40x40x160mm EN 1015-11 90 dias de cura em câmara de temperatura e humidade controladas (20±2°C, 65±5%) 	- Estudo de degradação por NOx - Resistência mecânica - Resistência à flexão - Efeito nas propriedades das argamassas	 0.5% causa diminuição em ambas resistências Quantidades crescentes até 2.5% não causam mudanças significativas nas resistências >2.5% afecta as propriedades mecânicas embora os resultados de 5% são parecidos a 0.5% Variação da resistência mecânica: Cimento e cal-cimento, perda de resist. mecânica para adições de mais de 1% TiO₂ devido ao aumento de porosidade; Cal-gesso, a redução da resist. mecânica (teor de TiO₂ acima de 1%) é acompanhada por aumento de porosidade total e tamanho dos poros; Gesso, maior redução da resist. mecânica
Diamanti et al., 2008	- Cimento Portland CEM I 42.5 R - Areia de sílica - Fibra de vidro - TiO ₂ anatase (Degussa) - Pó TiO ₂ de 150 a 400nm (Precheza) com pureza >92%	 - 11 Argamassas reforçadas com fibra a/c=0.56 - Percentagens de TiO₂ (2, 3, 5 e 10%) na forma de pó nanométrico e suspensão aquosa para cobertura da superfície 	- Provetes com 8mm de espessura: Quadrados 50x50mm Redondos com 25mm diâmetro	 Provetes redondos para mineralização de Compostos Orgânicos Voláteis: 2-Propanol Provetes quadrados em ensaios de exposição atmosférica em dois períodos: 70 dias em ambiente urbano 50 dias mantidas dentro de um câmara com lâmpadas cujos espectros de radiância simulam o espectro solar 	 Utilização de um aditivo combinado (em pó e suspensão) melhorou a resposta do material Amostra com 3% de anatase em pó e 2% de suspensão: boa conversão em testes fotocatalíticos e uma variação notável da interacção da água com a superfície, que se tornou superhidrofílica após irradiação UV Propriedades conduziram a uma pronunciada atitude de autolimpeza

Quadro A.I.7 - Síntese de estudos de outros autores noutras características dos produtos cimentícios (cont.)

	Ensaio							
Ref.			Re	sistênci	as			
<i>Ref.</i> Relinque et al., 2015 Bonato et al., 2014	Resistências- Rc e Rt de acordo com UNE EN 1015-11- Provetes 40x40x160mm- Rc:P 64 MPa, PTi 61.5 MPaEAf 46.2 MPa, EAfTi 44.2 MPaCV 50.3 MPa, CVTi 41.9 MPaAC 45.0 MPa, ACTi 44.2 MPa- Rt:P 8.6 MPa, PTi 9.2 MPaEAf 11.1 MPa, EAfTi 10.3 MPaCV 7.7 MPa, CVTi 7.6 MPaAC 6.1 MPa, ACTi 6.2 MPa- Rc (compressão axial simples) realizado de acordo com a normaNBR 5739-2009:3 dias - 23 MPa, 7 dias - 26.4 MPa, 28 dias - 32.8 MPa							
Smits et al., 2013	- 3 provetes (40x40x160mm) - 28 dias de cura - Rt e Rc determinadas de acordo com NBN EN197-1 Rc= 55.95±1.37 MPa Rt = 8.78±0.04 MPa - Argamassa pertence à classe de resistência 42.5 de acordo com NBN EN197-1							
	- Provetes 40x40x160mm (EN 1015-11) Rt (MPa)							
	Ti	02	0%	0.5%	1%	2.5%	5%	
	Cime	ento	5.80	5.50	4.80	4.10	4.00	_
	Cal a	érea	1.60	0.90	1.00	1.20	0.70	
	Cal-ci	mento	4.00	3.80	4.00	2.90	2.50	
	Cal-g	esso	2.60	1.70	1.90	1.80	1.70	
Lucas et al., 2013	Ges	SSO	3.60	2.00	1.40	1.60	1.00	,
	Rc (MPa)						-	
	Ti	O ₂	0%	0.5%	1%	2.5%	5%	-
	Cim	ento	19.0	19.5	20.0	16.0	15.0	
	Cal a	aérea	2.30	1.40	1.40	1.30	1.00	-
	Cal-ci	mento	11.5	9.00	8.50	6.00	4.00	-
	Cal-g	jesso	3.70	3.00	4.00	2.00	1.70	-
	Ge	SSO	8.00	3.10	3.00	2.60	2.20	
Melo et al., 2012	- As quantidades de cimento e dióxido de titânio foram escolhidas de modo a obter uma argamassa com Rc (compressão simples) de 35 MPa							
Karatasios et al., 2010	- Provetes 15x15x80 mm - Resistência à flexão (Teste de flexão em 3 pontos) Depois de 28 dias de cura Arg. 100% cal aérea, 2.9 MPa Arg. 3%TiO ₂ , 2.8 MPa Arg. 6%TiO ₂ , 2.8 MPa							

Quadro A.I.8 - Síntese de resultados de resistências mecânicas de outros estudos

Anexo II – Fichas técnicas de produtos utilizados

Ficha técnica da cal hidráulica TI HL 5

Secil CAL TI HL5

HL 5 – CAL HIDRÁULICA (COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS)

1. DESCRIÇÃO

A cal hidráulica Secil CAL TI HL 5 é um ligante hidráulico inovador que associa as propriedades fotocatalíticas às características da cal tradicional, isto é elevada compatibilidade a suportes antigos e excelente durabilidade, sendo ideal para reabilitação, especialmente em zonas cujos efeitos da deposição de poeiras e poluição são mais notórios.

É constituída por silicatos, aluminatos. carbonatos, óxidos metálicos e hidróxido de cálcio. Esta cal especialmente formulada com propriedades fotocataliticas permite, na presença de luz solar, a dissociação da sujidade, fungos e outros compostos orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera, mantendo as superfícies limpas e contribuindo para a redução da poluição atmosférica.

A Secil CAL TI HL 5 é um ligante que apresenta maioritariamente uma presa hidráulica, sendo classificada como HL 5 segundo a NP EN 459-1.

2. DOMÍNIO DE UTILIZAÇÃO

Devido às suas propriedades fotocatalíticas, a Secil CAL TI HL 5 está especialmente vocacionada para utilizações exteriores, especialmente em meios urbanos. É utilizada na fabricação de argamassas e revestimentos (p.ex. argamassa de reboco e argamassa de pavimentos), como único ligante ou em mistura com outros ligantes hidráulicos ou aéreos, acrescentando o efeito descontaminante e autolimpante à trabalhabilidade e flexibilidade conferida pela cal hidráulica. A Secil CAL TI HL 5 está ainda indicada para a fabricação de argamassas de reabilitação, como único ligante, para execução de rebocos e outros revestimentos exteriores. Poderá também ser utilizada como aditivo para preparação de betão com propriedades fotocatalíticas.

3.CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	VALOR	NORMA	
Cal disponível Ca(OH) ₂	≥ 4,0 %		
Sulfato	≤ 3,0 %	EN 459-1	
PRODUTO EM PASTA	VALOR	NORMA	
Água livre	≤ 2,0 %	4	
Finura	90 μm ≤ 15,0 % 200 μm ≤ 5,0 %		
Expansibilidade	≤ 2,0 mm		
Penetração	> 10 mm e < 50 mm	EN 459-1	
Teor de ar	≤ 25,0 %		
Início de presa	> 1 h		
Fim de presa	≤ 15 h		
	VALOR	NODALA	

≥ 2,0 MPa

> 5.0 MPa

EN 459-1

4. APLICAÇÃO

FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS

Resistência à compressão (7dias)

Resistência à compressão (28dias)

A dosagem de Secil CAL TI HL 5 numa argamassa-deve adequar-se ao fim a que se destina. Nas argamassas de reboco e de pavimento, a Secil CAL TI HL 5 tem um papel preponderante como ligante único ou conjugado com outros, numa proporção que deverá assegurar as propriedades fotocataliticas da mistura e que deverá ser aferida em função da aplicação. Normalmente estas propriedades já se fazem notar com percentagens de substituição de cerca de 20 a 30% do ligante tradicional, devendo ser comprovado caso a caso.

Misturar previamente a Secil CAL TI HL 5 com o agregado e posteriormente adicionar água na quantidade adequada de forma a obter uma boa trabalhabilidade.

Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A. Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt



Secil CAL TI HL5

HL 5 – CAL HIDRÁULICA (COM PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS)

5. EMBALAGEM E VALIDADE

Embalagem

- Sacos de papel de 25 kg em paletes plastificadas;
- Granel para utilização em sistema de silo.

Validade

12 meses desde que permaneçam inalteradas as condições da embalagem originais e em condições de armazenagem ao abrigo de temperaturas extremas e da humidade.

6. HIGIENE E SEGURANÇA

(NÃO DISPENSA A CONSULTA DA FICHA DE SEGURANÇA DO PRODUTO)

- Provoca irritação da pele;
- Provoca danos graves nos olhos;
- Pode provocar irritação respiratória;
- Manter fora do alcance das crianças;
- Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial;
- Evitar respirar poeiras/ vapores.

Estando as condições de aplicação dos nossos produtos fora do nosso alcance não nos responsabilizamos pela sua incorrecta utilização. É dever do cliente verificar a idoneidade do produto para o fim previsto. Em qualquer caso a nossa responsabilidade está limitada ao valor da mercadoria por nós fornecida. A informação constante da presente ficha pode ser alterada sem aviso prévio. Em caso de dúvida, e se pretender esclarecimentos complementares solicitamos o contacto com os nossos serviços técnicas.

Revisão de Dezembro de 2014 TC.E.01128.1

(F

14

Secil CAL TI HL 5 EN 459-1:2010 Certificado: 1328-CPR-0215 Cal Hidráulica Natural – HL 5 Declaração de desempenho TC.E.0824

Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A. Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt





Ficha técnica da cal hidráulica HL 5

MARTINGANÇA HL 5

HL 5 – CAL HIDRÁULICA

1. DESCRIÇÃO

A cal hidráulica *MARTINGANÇA HL 5* é um ligante hidráulico constituído por silicatos e aluminatos de cálcio e um baixo teor em hidróxido de cálcio. Obtém-se por cozedura de calcário margoso, seguida de moagem. A *MARTINGANÇA HL 5* é classificada como HL 5 segundo a NP EN 459-1.

A *MARTINGANÇA HL 5* é um ligante que apresenta maioritariamente uma presa hidráulica, mas apresenta alguma presa aérea.

2. DOMÍNIO DE UTILIZAÇÃO

Aplica-se como substituto do filer nos pavimentos betuminosos, a utilizar segundo o procedimento preconizado no caderno de encargos da obra onde vai ser aplicado. Na fabricação de argamassas, como único ligante ou em mistura com outros ligantes hidráulicos ou aéreos, conferindo-lhes trabalhabilidade e flexibilidade, reduzindo significativamente a retracção das argamassas hidráulicas (p.ex. argamassas de alvenaria, argamassas de reboco e acabamentos).

Na produção de produtos para a construção, como, elementos de alvenaria e outros tipos de produtos pré-fabricados.

Em diferentes utilizações de engenharia civil tais como tratamento de solos ou misturas asfálticas.

3.CARACTERÍSTICAS DO PRODUTO

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS	VALOR	NORMA
Cal disponível Ca(OH) ₂	≥ 4,0 %	EN 459-1
Sulfato	≤ 3,0 %	EN 459-1
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	VALOR	NORMA
Água livre	≤ 1,0 %	EN 459-1
Finura	90 μm ≤ 15,0 % 200 μm ≤ 5,0 %	EN 459-1
Expansibilidade	≤ 2,0 mm	EN 459-1
Penetração	> 10 mm e < 50 mm	EN 459-1
Teor de ar	≤ 25,0 %	EN 459-1
Início de presa	>1 h	EN 459-1
Fim de presa	≤ 15 h	EN 459-1
CARACTERÍSTICAS MECÂNICAS	VALOR	NORMA
Resistência à compressão (28dias)	≥ 5,0 MPa	EN 459-1

4. APLICAÇÃO

FABRICAÇÃO DE ARGAMASSAS

A dosagem de *MARTINGANÇA HL 5* numa argamassa deve adequar-se ao fim a que se destina. Nas argamassas de reboco e de assentamento, a *MARTINGANÇA HL 5* tem um papel preponderante como ligante único ou conjugado com outros.

Misturar previamente a MARTINGANÇA HL 5 com o agregado e posteriormente adicionar água na quantidade adequada de forma a obter uma boa trabalhabilidade.

Restrições

Não aplicar argamassas a temperaturas inferiores a 5 ºC e superiores a 30 ºC, evitando a aplicação em situações de elevada exposição solar e/ou sob ventos fortes.

Não utilizar argamassas amolentadas ou que tenham iniciado a sua presa.

Evitar a secagem rápida das argamassas, regando o suporte, 1 a 2 horas antes da aplicação e voltando a regar logo que a argamassa se apresente suficientemente resistente. Repetir a rega 1, 2 e 7 dias depois.

Conselhos complementares

- O excesso de água de amassadura é prejudicial às características físicas do reboco;
- Deve ser sempre utilizada a quantidade mínima de água que permita boa trabalhabilidade;
- A água de amassadura deve estar isenta de quaisquer impurezas (argilas, matéria orgânica), devendo, de preferência, ser utilizada água potável;

www.secilargamassas.pt

ascer

Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.

Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt

MARTINGANÇA HL 5

HL 5 – CAL HIDRÁULICA



()

Cal Hidráulica Martingança HL 5 EN 459-1:2011 Certificado: 1328-CPR-0215 Cal hidráulica – HL 5 Declaração de desempenho TC.E.0920



Secil Martingança, S.A. Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilargamassas.pt



Anexo III – Re	sultados individua	is dos ensaios de	caracterização
----------------	--------------------	-------------------	----------------

Argamassa	Espalhamento (mm)					
Argamassa	Esp. 1	Esp. 2	Esp. 3	Média		
SHL5	172	172	171	172		
STI	171	171	170	171		
MHL5	172	172	171	172		
MTI	170	170	170	170		

Quadro A.III.1 - Espalhamento de cada argamassa

Quadro A.III.2 - Módulo de elasticidade dinâmico dos provetes de todas as argamassas

			E _d (MPa)					
Argamassa Provete		Massa (g)	E _{d1}	E _{d2}	E _{d3}	E_{d4}	Média	DP
	1	447,00	2459	2366	2219	2452	2374	111
SHL5	2	452,81	2388	2464	2084	2353	2322	165
	3	452,66	2454	2442	2465	2429	2448	16
	1	476,60	1958	1997	2108	2042	2027	64
STI	2	480,95	1879	1860	1978	2006	1931	72
	3	477,61	1966	2004	1957	2096	2006	63
	1	478,97	4257	4309	4220	4313	4275	44
MHL5	2	482,32	4281	4266	4311	4208	4266	43
	3	481,81	4165	4217	4149	4117	4162	42
МТІ	1	484,75	4380	4317	4394	4366	4364	33
	2	489,65	4822	4849	4844	4862	4844	16
	3	488,29	4637	4651	4680	4639	4651	20

Quadro A.III.3 - Resistências mecânicas dos provetes de todas as argamassas

Argamassa	Provete	F _t (N)	R _t (MPa)	F _c (N)	R _c (MPa)
	1	116,12	0,27	1084	2,54
SHL5	2	120,26	0,28	1184	2,78
	3	151,10	0,35	1212	2,84
	1	131,40	0,31	1430	3,35
STI	2	146,10	0,34	1393	3,26
	3	134,30	0,31	1419	3,33
	1	174,75	0,41	1929	4,52
MHL5	2	169,70	0,40	2058	4,82
	3	207,70	0,49	2050	4,80
	1	227,20	0,53	3058	7,17
MTI	2	254,60	0,60	3232	7,58
	3	255,30	0,60	3255	7,63

Argamassa	Provete	λ (W/m.K)
	1	0,93
SHL5	2	0,75
	3	0,70
STI	1	0,80
	2	0,92
	3	1,01
	1	1,68
MHL5	2	1,24
	3	1,46
MTI	1	1,95
	2	1,95
	3	1,84

Quadro A.III.4 - Condutibilidade térmica de cada argamassa

Quadro A.III.5 - Porosidade aberta e mass	a volúmica aparente	dos provetes de todas as
---	---------------------	--------------------------

Argamassa	Provete	N	lassa (g)	P _{ab} (%)	MVA		
		M1	M2	M3		(kg/m³)		
	1	56,6	33,2	64,8	26	1791,7		
SHL5	2	39,2	23,1	44,9	26	1794,1		
	3	56,6	33,3	64,8	26	1798,3		
	1	62,7	37,0	71,8	26	1800,2		
еті	2	57,7	34,1	66,1	26	1806,0		
311	3A	23,8	14,1	27,4	27	1796,0		
	3B	30,8	18,2	35,1	25	1827,3		
	1A	17,8	10,6	19,9	23	1921,3		
	1B	35,6	21,2	39,8	23	1908,4		
	2	54,6	32,6	61,1	23	1915,7		
	3	57,1	34,0	64,2	23	1889,2		
MTI	1	60,1	35,7	67,3	23	1904,7		
	2	60,1	35,9	66,9	22	1939,9		
	3	59,0	35,2	65,8	22	1925,7		

argamassas

-						
Argamassa	Provete	VA (kg/m²)	CC [kg/(min ^{0,5} .m ²)]			
	1	15,8	1,71			
SHL5	2	15,8	1,75			
	3	15,8	1,65			
	1	16,0	1,81			
STI	2	16,3	1,76			
	3	16,0	1,74			
	1	13,8	1,52			
MHL5	2	14,0	1,50			
	3	13,9	1,47			
MTI	1	13,6	1,58			
	2	13,7	1,61			
	3	13,7	1,54			

Quadro A.III.6 - Valor assintótico e coeficiente de capilaridade dos provetes de cada



argamassa

Figura A.III.1 - Curvas de absorção de água por capilaridade de todas as argamassas

Argamassa	Provete	TS1 [kg/(m².h)]	TS2 [kg/(m ² .h ^{1/2})]	IS (-)
	1	0,17	1,51	0,18
SHL5	2	0,16	1,42	0,20
	3	0,15	1,32	0,19
	1	0,16	1,39	0,21
STI	2	0,16	1,40	0,22
	3	0,17	1,47	0,22
	1	0,15	1,25	0,21
MHL5	2	0,14	1,25	0,21
	3	0,15	1,29	0,21
	1	0,14	1,24	0,22
MTI	2	0,14	1,20	0,23
	3	0,14	1,22	0,22

Quadro A.III.7 - Taxa de secagem da fase 1 e 2 e índice de secagem dos provetes de

cada argamassa



Figura A.III.2 - Curvas de secagem em função do tempo de todas as argamassas



Figura A.III.3 - Curvas de secagem em função de raiz quadrada do tempo de todas as argamassas

		argamassas									
					Ág	ua abso	orvida ((ml)			
Argamassa	Provete	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'	50 '
	1	3,4	6,3	9,0	11,5	13,6	15,8	17,9	19,7	21,2	22,5
SHL5	2	3,1	5,8	8,2	10,7	13,1	15,4	17,4	19,2	20,6	21,9
	3	2,9	5,5	8,1	10,7	13,2	15,6	17,4	19,3	20,7	22,0
	1	8,0	13,8	19,2	-	-	-	-	-	-	-
STI	2	6,3	11,0	15,0	18,3	21,3	-	-	-	-	-
	3	6,4	11,5	15,9	19,8	-	-	-	-	-	-
	1	2,0	3,7	5,2	6,9	8,2	9,7	11,2	12,6	14,0	15,4
MHL5	2	2,5	4,6	6,6	8,5	10,5	12,1	13,9	15,7	17,2	19,6
	3	2,1	4,0	5,9	7,7	9,4	11,2	12,8	14,5	16,4	17,7
МТІ	1	3,8	6,1	8,0	9,6	11,0	12,2	13,4	14,4	15,4	-
	2	5,0	8,4	11,4	14,0	16,2	18,1	-	-	-	-
	3	4,0	7,1	9,7	12,0	14,1	16,0	-	-	-	-

Quadro A.III.8 - Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) de todas as

Valores desprezados



Figura A.III.4 - Curvas de absorção de água sob baixa pressão de todas as argamassas

Argamassa	Provete	μ(-)	S _d (m)
	1	5,0	0,10
SHL5	2	7,9	0,16
	3	7,4	0,15
	1	6,5	0,13
STI	2	6,0	0,12
	3	7,9	0,16
	1	9,2	0,18
MHL5	2	10,4	0,21
	3	11,0	0,22
	1	10,0	0,20
MTI	2	8,9	0,18
	3	9,7	0,19

Quadro A.III.9 - Coeficiente de resistência à difusão do vapor de água e espessura da camada de ar de difusão de vapor de água equivalente de todas as argamassas

Anexo IV – Registo visual dos provetes após exposição

Tempo de	_		Luz Solar Argan	nassa	
exposição	Provete	SHL5	STI	MHL5	MTI
	1	U			•
Oh	2				-
	3				
	1		• .		•
30 min.	2				*
	3				
	1				
1h	2				
	3				

Quadro A.IV.1 – Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz solar

Tempo de			Luz Solai Argan	nassa	
exposição	Provete	SHL5	STI	MHL5	MTI
	1		• •		
2h	2				
	3				
	1		• •	1.1	
Зh	2		•		
	3				
	1		• •		•
4h	2				
	3				

Quadro A.IV.1 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz solar (cont.) .

_

Luz Solar								
Tempo de exposição	Provete	SHL5	S	Argama	ssa MHL5	MTI		
26h	1		•	4				
	2			10		*		
	3							
	1		•	-				
48h	2			14		*		
	3							
72h	1		•	-				
	2			魏		*		
	3			*				

Quadro A.IV.1 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz solar (cont.)

Tempo de			Luz Solar	Argamass	a	
exposição	Provete	SHL5	STI		MHL5	MTI
	1		•	-		
96h	2			稿		
	3					
	1		•	-		
120h	2			10		47
	3			*		-
	1			-		
586h	2			19		1
	3					

Quadro A.IV.1 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz solar (cont.) -

.

			Luz Solar		
Tempo	Provete	SHI 5	Argan	nassa MHL5	MTI
	1				
96h	2				
	3				
	1	•			
120h	2			8	
	3				

Quadro A.IV.2 - Observação visual dos provetes de argamassa individualmente após

exposição de luz solar

			Luz Solar		
Temno	Provete		Arga	massa	
Tempo	110000	SHL5	STI	MHL5	MTI
	1				
586h	2				
	3				

Quadro A.IV.2 - Observação visual dos provetes de argamassa individualmente após

exposição de luz solar (cont.)

Tempo de		Luz	VU Arga	massa	
exposição	Provete	SHL5	STI	MHL5	MTI
	4				
Oh	5				
	6		U.		
	4		L.		
30 min.	5				
	6				
	4				
1h	5				Lef
	6				

Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz UV

Luz UV									
Tempo de	Provete	<u> </u>	Argar	nassa	NATI				
exposição	4								
2h	5	I.							
	6								
	4								
Зh	5								
	6								
	4								
4h	5								
	6								

Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz UV (cont.)

Luz UV										
Tempo de exposição	Provete	SHI 5	Argar	nassa MHL5	МТІ					
	4									
26h	5									
	6									
	4									
48h	5									
	6									
	4									
72h	5									
	6									

Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz UV (cont.)

Luz UV										
exposição	Provete	SHL5	Arga STI	MHL5	MTI					
	4									
96h	5									
	6									
	4									
120h	5									
	6									
	4			R						
240h	5									
	6				•					

Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz UV (cont.)

			Luz UV		
Tempo de	Provete		Argan	nassa	_
exposição	Flovele	SHL5	STI	MHL5	MTI
	4				
1176h	5				
	6				

Quadro A.IV.3 - Observação visual dos provetes de argamassa após exposição de luz UV (cont.)

	_		LUZ UV Arga	massa	
Tempo	Provete	SHL5	STI	MHL5	MTI
96h	4				
	5				
	6				
120h	4				
	5				
	6				

Quadro A.IV.4 - Observação visual dos provetes de argamassa individualmente após

exposição de luz UV



Quadro A.IV.4 - Observação visual dos provetes de argamassa individualmente após

exposição de luz UV (cont.)

Escuro Tempo de Argamassa									
i empo de exposição	Provete	SHL5	Argai STI	massa MHL5	MTI				
<u>- oxpoolydo</u>	7								
Oh	8								
	9	IJ							
	7								
30 min.	8								
	9								
	7								
1h	8								
	9								

Quadro A.IV.5 - Observação visual dos provetes de argamassa no escuro

	-				
Tempo de	Provete		Argama	assa	
exposição		SHL5	STI	MHL5	MTI
	7				
2h	8				
	9				
	7				
3h	8				
	9				
	7				
4h	8				
	9				

Escuro Tempo de Argamassa										
l empo de exposição	Provete	SHI 5	Argama STI	ASSA MHI 5	MTI					
<u>evheeråne</u>	7									
26h	8									
	9									
	7									
48h	8									
	9									
	7									
72h	8									
	9									

Quadro A.IV.5 - Observação visual dos provetes de argamassa no escuro (cont.)

		E	Escuro					
l empo de exposição	Provete	SHL5	Argam STI	assa MHL5	MTI			
	7							
96h	8							
	9							
	7							
120h	8							
	9							
	7							
216h	8							
	9							

Quadro A.IV.5 - Observação visual dos provetes de argamassa no escuro (cont.)

	Escuro										
Tempo de	Provoto		Argan	nassa							
exposição	Flovele	SHL5	STI	MHL5	MTI						
	7										
1152h	8										
	9										

Quadro A.IV.5 - Observação visual dos provetes de argamassa no escuro (cont.)

	Q	uadro A.V.1	I - Valores d	a coordena	da cromática	a b* da nódo	oa de graffiti	azul de tod	os os prove	tes sob expo	osição de lu	z solar	
							GRAFFI	TI AZUL					
		-	SHL5		STI			MHL5			MTI		
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	-33,36	-34,47	-31,81	-33,37	-34,20	-34,20	-35,31	-35,29	-34,86	-35,11	-33,87	-34,39
	0,5	-33,27	-34,65	-33,02	-33,98	-34,29	-34,46	-35,13	-34,04	-34,53	-34,61	-34,63	-33,27
	1	-33,11	-34,54	-32,57	-32,47	-34,06	-34,42	-35,30	-34,97	-34,63	-34,93	-34,54	-35,34
	2	-33,08	-34,08	-31,45	-33,74	-33,89	-33,65	-35,27	-33,75	-34,47	-32,87	-33,96	-35,24
	3	-32,62	-34,20	-32,92	-33,52	-33,74	-33,45	-34,52	-34,74	-34,60	-34,42	-34,69	-34,75
LUZ	4	-32,54	-34,39	-31,97	-33,95	-33,43	-33,54	-34,68	-34,78	-33,22	-33,86	-34,30	-35,04
SOLAR	26	-32,17	-33,51	-32,01	-33,08	-33,06	-32,86	-34,09	-34,56	-34,00	-33,87	-33,74	-34,70
	48	-32,20	-33,04	-31,55	-32,13	-32,41	-32,76	-33,32	-34,13	-33,45	-32,79	-33,36	-33,83
	72	-31,91	-32,61	-31,83	-32,53	-32,23	-31,25	-32,99	-33,67	-33,21	-32,70	-32,13	-33,61
	96	-30,83	-32,64	-31,90	-32,17	-31,91	-31,70	-32,70	-33,40	-33,60	-32,24	-33,75	-31,57
	120	-32,02	-32,87	-31,09	-32,17	-32,05	-32,49	-32,87	-33,19	-33,69	-32,94	-33,37	-33,44
	586	-38,02	-42,31	-40,35	-41,01	-40,03	-39,55	-41,93	-40,82	-40,68	-41,05	-40,51	-38,45

Anexo V - Resultados individuais do ensaio de autolimpeza

							GRAFFI	TI AZUL					
			SHL5		STI				MHL5			MTI	
	t (h)	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
	0	-35,00	-34,45	-34,80	-35,15	-35,04	-35,27	-34,94	-35,00	-35,33	-35,76	-34,53	-35,38
	0,5	-34,45	-35,24	-34,45	-35,35	-34,70	-35,51	-34,97	-34,82	-35,93	-35,82	-34,57	-33,81
	1	-34,44	-35,15	-35,14	-35,07	-34,45	-34,94	-35,64	-34,49	-35,05	-35,76	-33,82	-34,09
	2	-33,79	-34,47	-35,32	-34,46	-33,92	-35,18	-35,58	-34,66	-34,92	-35,81	-34,13	-34,70
	3	-34,57	-35,08	-35,05	-34,07	-34,51	-35,04	-35,40	-35,91	-35,16	-35,68	-32,84	-35,45
1.117	4	-34,51	-34,24	-32,23	-34,67	-32,89	-35,12	-34,66	-35,25	-35,57	-35,82	-35,11	-34,54
	26	-34,25	-34,70	-34,87	-34,25	-34,49	-34,73	-35,24	-35,39	-35,02	-35,39	-32,78	-34,61
• •	48	-34,21	-34,19	-34,43	-33,71	-34,59	-34,27	-34,61	-35,39	-34,33	-35,18	-33,42	-34,73
	72	-33,90	-34,13	-34,93	-34,93	-33,94	-34,30	-34,57	-34,29	-34,73	-35,19	-34,24	-33,92
	96	-34,05	-34,38	-34,97	-33,79	-34,50	-34,45	-34,33	-34,93	-34,91	-35,01	-33,74	-33,99
	120	-34,03	-34,21	-34,89	-34,51	-34,07	-34,57	-34,48	-33,10	-34,93	-35,37	-34,56	-34,00
	240	-33,49	-34,15	-34,72	-34,90	-33,97	-34,54	-34,19	-34,43	-34,67	-37,99	-34,25	-33,99
	1176	-42,77	-43,65	-44,26	-44,58	-42,96	-43,71	-43,86	-44,17	-44,48	-45,12	-42,54	-42,28

Quadro A.V.2 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de graffiti azul de todos os provetes sob exposição de luz UV

	•	GRAFFITI AZUL											
	-	SHL5			STI			MHL5			MTI		
	t (h)	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
ESCURO	0	-34,52	-34,96	-34,40	-35,03	-35,37	-34,56	-35,23	-35,05	-32,44	-34,98	-34,32	-34,00
	0,5	-34,60	-35,33	-34,50	-35,37	-35,31	-34,77	-35,11	-34,63	-33,46	-35,04	-34,49	-33,52
	1	-34,75	-35,34	-34,21	-35,00	-35,26	-34,67	-34,71	-35,10	-33,74	-34,93	-34,41	-33,34
	2	-34,83	-35,38	-34,26	-35,33	-35,19	-34,48	-34,66	-34,84	-32,93	-35,45	-34,45	-33,43
	3	-35,11	-35,27	-34,27	-35,00	-34,86	-34,43	-34,29	-34,73	-33,26	-34,81	-34,49	-33,35
	4	-34,75	-35,26	-34,29	-35,01	-35,05	-34,70	-34,93	-34,64	-32,33	-35,02	-34,25	-33,09
	26	-34,79	-35,16	-34,26	-35,25	-35,19	-34,55	-33,90	-35,06	-32,96	-34,37	-34,54	-33,20
	48	-35,13	-35,16	-33,85	-34,64	-34,88	-34,52	-34,64	-34,89	-33,15	-35,43	-34,68	-33,84
	72	-35,04	-35,26	-34,14	-35,26	-34,73	-34,34	-33,65	-34,99	-33,24	-34,62	-34,17	-33,29
	96	-34,85	-34,91	-34,22	-35,01	-34,92	-34,49	-34,05	-34,56	-33,50	-34,51	-34,35	-33,19
	120	-34,52	-34,93	-34,08	-35,06	-34,69	-34,75	-34,19	-34,26	-32,95	-35,18	-34,50	-33,19
	216	-35,09	-34,94	-34,14	-35,50	-35,04	-34,46	-34,61	-34,79	-32,96	-35,18	-33,59	-33,15
	1152	-44,16	-44,14	-43,30	-44,66	-44,76	-43,94	-43,19	-44,29	-39,94	-43,13	-41,67	-41,54

Quadro A.V.3 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de graffiti azul de todos os provetes no escuro
	•						GRAFF	ITI PRETO					
	-		SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	28,46	24,44	25,56	26,69	25,50	25,37	17,46	22,86	22,54	24,50	24,06	17,16
	0,5	26,31	25,08	25,32	27,16	24,20	25,86	22,33	24,23	23,19	27,10	22,06	17,86
	1	28,01	25,54	25,55	26,20	25,31	24,99	23,45	23,72	23,84	23,71	26,85	17,48
	2	26,59	24,69	25,11	26,58	25,20	26,15	21,26	24,50	24,21	23,90	28,24	23,16
LUZ	3	26,52	25,67	24,67	27,05	25,07	25,37	20,21	22,83	24,02	23,38	28,02	20,42
	4	26,92	25,76	26,14	27,16	25,20	27,41	24,66	23,39	24,79	24,53	29,60	22,88
SOLAR	26	26,75	25,77	26,00	27,33	25,94	26,24	25,16	24,10	24,69	25,24	29,16	22,79
	48	27,52	26,17	26,35	28,32	26,45	27,77	22,68	24,57	33,79	27,34	30,33	25,85
	72	27,63	26,29	27,06	28,16	26,40	26,73	26,69	24,77	34,49	26,14	30,83	26,84
	96	28,25	27,04	27,67	28,40	27,48	27,01	26,37	25,34	28,51	27,86	28,67	25,41
	120	28,27	26,37	27,44	29,04	27,71	26,63	26,26	26,06	26,54	27,02	30,32	27,00
	586	27,95	28,26	28,28	28,75	30,22	27,15	25,57	25,39	27,62	30,17	29,53	24,15

Quadro A.V.4 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes sob exposição de luz solar

		-					GRAFFIT	I PRETO					
		-	SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
	0	25,02	23,02	25,53	20,07	20,44	21,02	22,33	23,1	24,07	20,95	16,32	17,87
	0,5	25,17	25,10	25,51	20,14	20,91	26,43	21,76	20,04	24,27	20,73	21,24	17,97
	1	24,74	24,03	25,09	20,01	24,49	21,66	16,55	21,12	24,81	20,59	23,99	16,40
	2	24,35	24,65	25,83	20,57	24,18	22,46	22,13	22,16	24,21	20,84	19,75	19,59
	3	25,27	24,82	25,66	20,45	25,44	21,15	24,06	19,41	24,89	22,33	19,66	18,50
	4	25,08	25,29	25,36	20,33	20,07	22,95	21,57	22,54	24,75	20,75	26,79	18,43
	26	24,84	24,30	24,96	20,32	21,17	21,78	21,74	23,17	24,95	21,04	21,17	17,01
	48	24,93	24,84	25,96	20,47	23,46	23,46	22,34	21,02	24,62	21,28	18,35	15,96
	72	24,50	26,15	25,47	21,06	24,19	22,49	23,23	20,21	24,96	21,55	20,51	17,49
	96	23,87	26,18	25,75	21,00	23,91	22,16	22,99	24,80	24,73	20,16	21,20	26,97
	120	25,44	25,44	26,27	20,61	24,83	22,76	23,11	23,75	25,09	20,94	20,31	16,53
	240	25,39	24,37	25,40	22,06	24,42	22,46	23,38	19,65	24,53	21,68	21,99	15,33
	1176	24,42	24,76	25,16	21,26	23,76	22,62	21,53	23,02	25,01	22,70	22,17	17,36

Quadro A.V.5 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes sob exposição de luz UV

							GRAFFIT	I PRETO					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
	0	24,32	23,17	22,20	20,87	20,38	21,07	28,85	28,78	25,44	20,96	23,77	24,77
	0,5	25,27	23,60	23,01	20,36	21,52	22,42	28,19	28,11	24,15	19,73	21,54	25,72
	1	24,23	24,38	22,84	20,88	22,53	21,21	31,87	27,09	23,56	18,26	20,98	25,00
	2	24,55	24,00	22,41	20,85	21,65	22,12	27,66	27,46	23,82	19,60	21,86	26,01
	3	24,33	24,20	22,30	20,09	21,34	22,20	28,46	26,45	27,44	19,92	20,57	25,11
	4	24,54	23,73	22,40	20,58	21,69	22,15	27,40	26,88	25,44	19,05	20,03	25,51
ESCURO	26	24,24	24,26	23,17	19,44	21,70	22,61	29,85	27,89	24,33	20,06	18,75	24,88
	48	24,31	24,29	22,99	20,72	21,27	22,65	29,12	25,05	23,39	20,16	22,02	25,14
	72	24,93	24,24	23,03	22,80	22,94	22,81	30,46	27,47	24,82	20,29	20,34	25,75
	96	23,49	24,67	22,64	20,06	26,06	22,22	28,69	25,51	24,73	19,00	18,64	24,94
	120	25,36	25,33	22,80	20,88	24,57	22,12	30,96	27,44	28,29	20,30	19,24	26,15
	216	23,27	24,26	22,41	21,14	22,72	22,72	30,69	27,39	23,56	21,22	18,99	26,67
	1152	24,29	24,71	22,32	20,62	20,98	22,32	29,37	28,81	23,86	20,34	18,75	24,51

Quadro A.V.6 - Valores da coordenada cromática L* da nódoa de graffiti preto de todos os provetes no escuro

							RODA	MINA B					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	22,79	22,10	22,41	17,77	19,15	22,48	15,71	19,31	14,93	19,29	20,75	23,14
	0,5	21,07	20,87	20,28	7,48	8,03	9,43	14,18	18,75	15,23	8,29	10,71	9,95
	1	15,38	16,96	16,79	4,98	7,13	7,24	11,86	14,48	12,63	7,57	6,88	8,53
LUZ	2	11,06	10,96	11,32	3,75	4,05	4,30	8,03	9,94	7,83	3,10	5,00	4,28
	3	8,74	8,75	9,03	2,96	2,88	3,47	6,02	7,14	5,75	2,03	3,25	2,88
	4	8,05	7,84	8,14	3,26	2,49	2,65	5,45	6,61	6,51	2,95	2,49	2,24
SOLAR	26	2,89	3,42	3,11	1,29	1,23	1,28	1,40	2,20	1,55	0,48	0,77	0,51
	48	2,61	2,73	3,14	1,54	1,12	1,07	1,51	3,22	2,34	0,45	0,64	0,62
	72	1,65	1,70	1,84	1,51	1,03	1,24	1,04	1,43	1,12	0,41	0,58	0,61
	96	1,61	1,59	1,79	1,26	1,02	1,29	1,15	1,26	1,24	0,46	0,61	0,47
	120	1,62	1,44	1,84	1,18	1,13	1,23	1,04	1,78	1,21	0,49	0,57	0,51
	586	3,29	3,07	3,47	2,69	2,77	2,75	2,50	2,96	2,70	1,47	1,52	1,42

Quadro A.V.7 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes sob exposição de luz solar

							RODA	MINA B					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
	0	21,61	23,25	21,51	16,76	27,78	18,02	17,98	13,38	22,29	24,15	22,38	23,05
	0,5	21,03	22,32	20,30	19,34	27,64	20,35	16,16	15,42	21,26	24,63	21,68	21,30
	1	21,75	22,10	20,32	15,65	26,04	18,46	16,06	20,16	21,79	23,35	21,03	21,33
	2	20,86	22,32	21,35	16,07	23,73	14,26	16,54	15,27	22,31	22,36	20,60	17,65
	3	21,23	22,06	21,33	13,41	23,56	16,87	16,63	12,73	21,50	21,70	20,01	18,68
	4	21,23	22,28	21,25	15,72	21,14	11,69	16,54	14,46	21,33	21,44	20,57	17,49
	26	19,35	21,99	19,71	7,71	16,24	9,08	14,68	16,64	19,56	13,72	12,06	10,17
•••	48	19,99	20,53	18,15	5,41	12,76	6,60	13,73	18,54	19,53	9,21	7,44	6,84
	72	19,66	20,92	18,52	4,15	11,29	6,08	15,64	17,97	19,23	7,94	5,96	4,50
	96	18,35	19,65	17,59	3,44	10,92	5,20	15,64	17,97	19,23	7,94	5,96	4,50
	120	18,73	20,26	18,47	3,52	10,02	5,32	13,27	16,25	18,33	5,76	6,08	4,54
	240	17,71	19,32	18,61	2,97	7,18	5,11	12,58	16,36	16,76	4,13	4,42	2,84
	1176	13,07	14,67	13,78	2,58	3,31	3,60	8,95	9,04	12,93	1,88	2,30	1,77

Quadro A.V.8 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes sob exposição de luz UV

							RODA	MINA B					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
	0	20,39	20,26	18,36	16,06	22,94	23,33	19,81	21,58	15,23	23,19	21,31	21,51
	0,5	20,96	21,08	18,88	16,69	22,25	24,56	19,78	22,15	14,77	23,37	20,60	21,34
	1	20,55	19,96	21,84	15,93	22,67	25,65	20,46	21,48	16,41	23,08	20,60	21,25
	2	18,56	20,69	18,19	16,12	22,73	25,89	19,64	24,15	16,66	22,46	21,09	20,42
	3	19,72	20,63	18,64	18,77	22,61	24,83	18,84	21,17	16,29	22,21	20,54	20,96
	4	20,55	20,77	19,36	15,66	22,65	22,21	21,06	20,59	15,53	21,89	21,02	21,52
ESCURO	26	18,89	20,30	16,96	15,47	21,21	24,93	17,92	20,16	15,94	21,98	19,95	20,34
	48	17,68	18,91	16,07	15,13	21,01	23,09	17,48	24,10	13,84	21,86	19,28	20,11
	72	18,21	18,70	16,86	18,33	21,10	22,75	20,08	19,73	13,94	22,23	19,04	20,20
	96	17,98	18,76	16,79	15,94	20,42	23,64	16,15	18,99	13,60	21,43	18,64	19,49
	120	19,02	18,27	17,22	14,56	20,63	24,06	17,80	19,83	13,30	21,34	18,42	19,07
	216	16,69	17,22	14,38	15,51	19,90	22,93	17,15	18,46	15,52	20,42	17,76	20,36
	1152	15,37	15,21	10,95	10,26	13,54	17,89	14,56	16,06	10,11	16,03	14,62	14,40

Quadro A.V.9 - Valores da coordenada cromática a* da nódoa de Rodamina B de todos os provetes no escuro

							AZUL DE	METILENO					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	-29,92	-28,30	-29,37	-32,24	-35,02	-30,21	-25,57	-26,16	-25,48	-32,25	-34,30	-33,07
	0,5	-25,30	-24,50	-24,43	-29,14	-31,16	-28,81	-20,93	-21,40	-21,91	-27,48	-28,06	-29,07
	1	-22,67	-20,89	-21,72	-26,82	-26,89	-26,42	-17,28	-18,01	-19,25	-24,16	-26,51	-25,93
LUZ	2	-19,74	-19,66	-19,45	-26,21	-25,33	-25,22	-16,37	-15,00	-17,33	-21,81	-23,80	-24,76
	3	-19,03	-18,07	-17,92	-25,38	-23,29	-24,42	-16,29	-16,66	-17,02	-21,00	-22,41	-23,82
	4	-18,63	-18,04	-17,83	-24,74	-23,25	-23,18	-15,84	-16,64	-16,40	-21,58	-21,60	-22,34
SOLAR	26	-13,82	-11,76	-13,05	-19,16	-17,15	-19,47	-11,59	-12,33	-12,81	-13,90	-16,66	-16,18
	48	-14,17	-13,05	-13,52	-18,78	-15,78	-19,48	-12,13	-12,54	-13,05	-14,27	-15,51	-15,98
	72	-12,79	-11,38	-11,75	-16,62	-11,46	-17,24	-10,70	-11,64	-12,01	-14,08	-13,65	-13,64
_	96	-12,36	-10,66	-11,60	-15,06	-7,53	-15,77	-9,60	-10,57	-11,37	-13,25	-12,51	-12,54
	120	-12,11	-10,51	-11,32	-14,71	-14,93	-15,25	-9,74	-10,62	-11,51	-12,34	-11,16	-11,32
	586	-5,50	-1,79	-3,14	-1,04	-1,14	-3,62	-7,60	-7,22	-9,01	-2,27	-2,86	-2,04

Quadro A.V.10 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de Azul de Metileno de todos os provetes sob exposição de luz solar

							AZUL DE	METILENO					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	4	5	6	4	5	6	4	5	6	4	5	6
	0	-27,84	-27,03	-29,78	-37,01	-38,91	-30,95	-24,81	-26,70	-27,61	-30,38	-29,58	-27,20
	0,5	-27,56	-27,46	-29,18	-33,85	-37,48	-30,61	-25,24	-25,36	-26,76	-33,44	-27,70	-25,36
	1	-26,82	-26,70	-28,87	-37,53	-35,85	-30,31	-23,54	-25,92	-27,17	-31,82	-28,85	-28,23
	2	-27,26	-27,28	-29,31	-37,35	-38,70	-30,96	-24,85	-24,87	-26,36	-33,60	-32,86	-27,16
	3	-26,68	-26,42	-28,73	-36,65	-38,82	-30,88	-25,04	-24,62	-26,97	-30,61	-32,74	-27,70
	4	-26,94	-26,53	-27,91	-36,82	-38,47	-30,45	-23,28	-26,23	-26,52	-34,04	-30,38	-26,08
	26	-24,27	-23,54	-26,25	-34,75	-36,76	-29,53	-23,43	-23,87	-23,76	-30,43	-29,76	-24,00
•••	48	-22,51	-21,60	-24,29	-33,59	-36,52	-29,05	-21,52	-22,18	-22,85	-28,79	-28,66	-24,33
	72	-21,93	-20,76	-23,65	-33,10	-35,62	-27,70	-20,97	-22,19	-21,40	-27,63	-26,57	-23,39
	96	-21,45	-20,90	-22,84	-32,25	-35,01	-27,57	-20,25	-22,13	-21,77	-27,76	-26,69	-24,26
	120	-20,96	-19,62	-22,24	-31,63	-33,38	-27,79	-19,93	-21,61	-20,58	-27,64	-25,23	-23,17
	240	-20,10	-19,70	-21,72	-29,20	-30,73	-25,87	-19,24	-20,36	-20,27	-26,95	-24,34	-23,44
	1176	-14,90	-13,82	-16,48	-22,34	-21,92	-20,70	-12,59	-13,58	-13,91	-20,58	-17,61	-18,02

Quadro A.V.11 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de Azul de Metileno de todos os provetes sob exposição de luz UV

							AZUL DE	METILENO					
			SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	7	8	9	7	8	9	7	8	9	7	8	9
	0	-25,22	-24,44	-23,16	-32,13	-35,19	-28,24	-25,67	-24,57	-24,06	-27,75	-24,27	-25,78
	0,5	-25,11	-24,20	-22,83	-31,37	-34,97	-27,70	-26,51	-24,67	-22,65	-30,92	-24,58	-24,67
	1	-24,96	-23,89	-22,65	-32,40	-35,08	-27,69	-25,79	-24,11	-22,68	-28,97	-24,67	-25,97
	2	-25,03	-24,93	-23,65	-31,19	-35,24	-27,50	-24,92	-24,31	-23,56	-31,27	-24,16	-25,59
	3	-24,80	-23,80	-22,05	-31,07	-34,86	-27,66	-24,91	-24,21	-23,35	-28,77	-26,17	-25,76
	4	-24,96	-24,10	-22,76	-31,50	-34,95	-27,44	-26,44	-24,27	-22,33	-28,96	-25,25	-25,79
ESCURO	26	-23,89	-22,82	-21,78	-31,13	-33,90	-27,91	-24,10	-22,86	-20,54	-30,32	-25,67	-24,24
	48	-22,94	-21,98	-20,73	-30,82	-33,59	-26,45	-28,32	-22,10	-21,74	-29,79	-24,38	-23,76
	72	-22,59	-21,55	-19,76	-30,78	-33,41	-26,92	-23,35	-21,63	-19,67	-28,11	-24,67	-23,63
	96	-21,92	-21,00	-19,83	-30,61	-33,09	-26,80	-23,47	-21,64	-20,04	-27,67	-23,74	-23,28
	120	-22,35	-20,94	-19,64	-31,37	-32,43	-26,58	-22,27	-21,34	-19,87	-27,77	-24,72	-23,23
	216	-21,28	-20,72	-19,49	-30,21	-31,75	-25,45	-22,52	-20,61	-19,75	-26,23	-22,81	-22,54
	1152	-17,93	-16,53	-15,58	-25,50	-24,25	-21,71	-16,99	-15,50	-14,16	-23,24	-16,85	-18,14

Quadro A.V.12 - Valores da coordenada cromática b* da nódoa de Azul de Metileno de todos os provetes no escuro

							GRAFFI	TI AZUL					
	ΔE		SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,59	0,71	1,85	1,78	0,74	1,00	0,63	1,27	0,36	0,60	1,10	1,83
	1	0,64	0,72	1,39	1,09	0,64	1,04	0,70	0,74	0,57	0,83	1,03	1,91
	2	1,02	0,81	1,91	1,88	0,89	1,39	0,81	1,61	0,61	2,67	0,67	1,80
R	3	1,06	0,84	2,19	1,85	1,22	1,05	0,89	1,07	0,61	1,28	1,30	0,95
0L/	4	1,70	0,93	1,71	2,22	1,40	1,55	0,85	0,85	1,73	1,99	0,85	1,44
IZ S	26	1,28	1,10	0,51	1,39	1,41	1,90	1,53	0,96	0,92	1,74	0,51	1,37
LU	48	1,18	1,54	1,85	2,21	2,04	1,69	2,28	1,37	1,47	2,72	0,62	0,86
	72	1,57	1,94	1,78	1,78	2,24	3,40	2,61	1,84	1,82	2,88	2,36	1,13
	96	2,59	1,98	2,14	1,73	2,83	3,04	2,90	2,19	1,45	3,35	0,71	3,37
	120	1,36	1,72	2,36	1,39	2,48	1,96	2,67	2,38	1,21	2,51	0,59	1,08
	586	10,16	14,30	12,71	13,28	11,04	10,86	13,31	11,06	11,56	11,33	12,25	9,46
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,71	1,00	0,55	0,31	0,42	0,31	0,07	0,25	0,74	0,15	0,44	2,00
	1	0,71	0,93	0,68	0,61	0,82	0,45	0,84	0,74	0,42	0,08	0,98	1,88
	2	1,47	0,14	0,76	0,99	1,35	0,15	0,76	0,46	0,64	0,09	0,54	0,85
	3	0,55	0,86	0,49	1,47	0,68	0,30	0,64	2,30	0,25	0,18	2,03	0,46
≥	4	0,68	0,48	2,66	1,00	2,84	0,31	0,33	0,30	0,29	0,10	0,72	1,59
ר בנ	26	0,91	0,45	0,65	0,93	0,75	0,61	0,46	0,99	0,39	0,53	2,09	1,37
Ľ	48	1,12	0,50	0,44	1,77	0,62	1,10	0,40	1,79	1,14	0,68	1,56	0,73
	72	1,30	0,41	0,53	0,68	1,39	1,20	0,41	0,83	0,85	0,71	0,32	2,22
	96	1,13	0,09	0,56	1,85	0,60	1,03	0,74	0,70	0,51	0,98	1,15	2,15
	120	1,17	0,42	0,65	1,28	0,97	0,91	0,90	2,08	0,50	0,78	0,28	2,17
	240	1,67	0,35	0,29	0,48	1,47	0,86	1,08	1,03	0,76	2,26	0,44	1,88
	1176	13,55	15,16	15,75	15,64	14,06	14,37	15,18	15,32	15,41	16,22	14,06	12,42
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,77	0,61	0,46	0,50	0,54	0,65	0,52	0,71	3,11	0,51	0,53	0,89
	1	0,53	0,48	0,45	0,47	0,84	0,53	0,58	0,60	2,98	0,30	0,62	0,90
	2	0,58	0,57	0,24	0,34	0,34	0,43	0,89	0,34	2,93	0,66	0,33	0,64
	3	0,72	0,43	0,16	0,23	0,87	0,31	1,16	0,38	2,93	0,19	0,25	0,85
80	4	0,71	0,51	0,14	0,24	0,54	0,34	0,49	0,47	14,30	0,26	0,43	1,11
icul	26	0,48	0,30	0,15	0,22	0,49	0,11	1,75	0,14	2,95	0,79	0,27	1,11
ES	48	0,76	0,38	0,63	0,56	0,61	0,07	0,80	0,37	2,39	0,61	0,52	0,40
	72	0,72	0,44	0,56	0,27	0,83	0,55	2,21	0,29	2,26	0,44	0,94	1,16
	96	0,56	0,18	0,42	0,24	0,55	0,31	1,33	0,65	3,22	0,48	0,55	1,19
	120	0,49	0,08	0,60	0,09	0,79	0,32	1,24	0,99	3,39	0,34	0,31	0,94
	216	0,66	0,06	0,42	0,60	0,51	0,22	0,77	0,46	2,91	0,43	1,54	1,26
	1152	15,81	15,45	14,91	16,06	15,70	15,79	13,96	15,51	16,51	14,32	13,48	12,78

Quadro A.V.13 - Variação total da cor (ΔE) da nódoa de graffiti azul de todos os provetes sob luz solar, luz UV e no escuro

							GRAFF		то				
	ΔE		SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	2,16	0,64	0,25	0,49	1,32	0,51	4,89	1,41	0,70	2,87	2,00	0,71
	1	0,46	1,15	0,06	0,50	0,22	0,44	6,00	0,90	1,38	0,80	2,80	0,35
	2	1,87	0,34	0,51	0,16	0,30	0,84	3,84	1,65	1,68	0,80	4,21	6,00
R	3	1,97	1,24	0,90	0,36	0,44	0,29	2,77	0,05	1,51	1,32	3,99	3,26
OLA	4	1,56	1,33	0,61	0,47	0,30	2,08	7,22	0,55	2,26	0,62	5,57	5,73
S Z	26	1,71	1,39	0,45	0,73	0,44	0,98	7,72	1,27	2,16	1,06	5,14	5,64
LU	48	1,03	1,85	0,86	1,72	0,99	2,63	5,33	1,84	11,33	3,02	6,35	8,71
	72	0,83	1,86	1,53	1,47	0,95	1,38	9,28	2,03	12,03	2,01	6,85	9,72
	96	0,41	2,62	2,16	1,81	1,98	1,68	8,97	2,59	6,07	3,52	4,75	8,29
	120	0,21	1,98	1,92	2,37	2,24	1,40	8,93	3,38	4,12	2,94	6,35	9,89
	586	0,57	3,87	2,76	2,09	4,90	1,95	8,19	2,60	5,31	5,69	5,59	7,03
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,15	2,19	0,67	0,08	0,47	5,43	0,93	3,07	0,21	0,24	4,92	0,14
2	1	0,30	1,02	0,45	0,09	4,05	0,69	5,78	1,99	0,78	0,39	7,67	1,48
	2	0,70	1,72	0,38	0,50	3,74	1,46	0,21	0,95	0,15	0,13	3,43	1,73
	3	0,48	1,85	0,15	0,39	5,01	0,28	1,73	3,71	0,89	1,39	3,34	0,63
≥	4	0,37	2,32	0,20	0,28	0,39	1,95	0,76	0,57	0,72	0,25	10,48	0,56
n zr	26	0,19	1,29	0,60	0,26	0,75	0,81	0,59	0,10	0,93	0,12	4,85	0,87
TUZ UV	48	0,17	1,86	0,48	0,42	3,02	2,50	0,17	2,08	0,70	0,35	2,04	1,91
	72	0,57	3,15	0,13	1,00	3,75	1,49	0,91	2,91	0,91	0,61	4,20	0,39
	96	1,23	3,18	0,31	0,94	3,47	1,17	0,67	1,73	0,73	0,80	4,89	9,14
	120	0,45	2,46	0,76	0,55	4,39	1,75	0,79	0,67	1,03	0,06	3,99	1,34
	240	0,39	1,37	0,15	2,02	3,98	1,45	1,07	3,47	0,46	0,75	5,68	2,55
	1176	0,70	1,76	0,38	1,21	3,33	1,60	0,84	0,29	0,95	1,76	5,85	0,55
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	1,04	0,43	0,83	0,51	1,21	1,36	0,69	0,68	1,41	1,24	2,23	0,95
	1	0,11	1,21	0,65	0,13	2,16	0,17	3,03	1,70	2,01	2,70	2,79	0,27
	2	0,26	0,85	0,22	0,12	1,28	1,05	1,20	1,32	1,77	1,36	1,91	1,25
	3	0,09	1,04	0,17	0,78	0,97	1,14	0,39	2,33	2,09	1,06	3,20	0,34
RO	4	1,06	0,57	0,25	0,31	1,32	1,11	1,45	1,91	0,07	1,91	3,74	0,76
SCU	26	0,13	1,10	0,98	1,44	1,34	1,54	1,04	0,91	1,21	0,91	5,02	0,11
Ш	48	0,09	1,17	0,85	0,24	0,90	1,59	0,28	3,74	2,18	0,81	1,76	0,44
	72	0,77	1,07	0,84	1,98	2,57	1,75	1,61	1,31	0,64	0,67	3,43	0,99
	96	0,86	1,51	0,44	0,82	5,73	1,15	0,27	3,30	0,78	1,96	5,14	0,18
	120	1,09	2,26	0,60	0,05	4,24	1,05	2,12	1,35	2,97	0,66	4,54	1,38
	216	1,09	1,09	0,21	0,28	2,34	1,65	1,85	1,41	2,06	0,29	4,79	1,90
	1152	0,19	1,56	0,25	0,36	0,65	1,29	0,61	0,07	1,61	0,70	5,03	0,37

Quadro A.V.14 - Variação total da cor (ΔE) da nódoa de graffiti preto de todos os

provetes sob luz solar, luz UV e no escuro

							RODA	MINA B					
	ΔE		SHL5			STI			MHL5			MTI	
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	6,01	6,59	6,19	12,47	13,92	16,48	2,12	2,46	0,99	13,09	14,30	17,28
	1	13,32	12,07	11,67	15,24	14,87	19,00	4,71	8,41	4,40	14,23	18,54	19,58
	2	18,39	18,61	17,84	16,82	18,47	22,47	9,90	13,87	10,38	18,76	19,89	23,88
R	3	21,13	20,26	20,23	17,51	19,71	23,08	11,61	17,31	12,40	19,97	22,17	25,22
0L/	4	21,73	22,44	21,41	17,42	20,17	24,24	13,32	17,80	12,11	19,14	22,56	25,58
IZ S	26	26,96	26,46	26,40	19,16	21,18	25,41	16,55	22,46	16,84	21,70	24,27	27,11
LU	48	27,25	27,37	26,14	18,93	21,41	25,44	16,62	21,29	15,96	21,59	24,57	27,12
	72	28,18	28,54	27,48	19,07	21,33	25,49	17,14	22,98	16,76	21,21	24,84	27,22
	96	27,99	28,46	27,82	19,08	21,55	25,61	16,87	23,20	17,24	21,68	24,78	27,50
	120	28,19	28,77	27,92	19,43	21,47	25,68	17,57	23,31	17,44	21,75	24,88	27,35
	586	27,03	27,10	27,13	18,50	20,69	24,84	16,24	22,30	16,04	21,15	24,19	25,55
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	1,17	1,96	1,71	3,36	0,72	2,79	2,85	2,59	1,86	1,11	2,52	1,98
	1	1,64	1,78	1,58	1,72	3,57	1,36	2,99	9,94	1,16	2,52	3,41	2,75
	2	1,51	1,41	0,22	2,01	6,87	6,28	1,87	2,57	0,83	2,93	3,38	7,42
	3	0,93	1,78	0,23	4,96	6,78	3,34	1,63	0,83	1,36	3,89	4,20	6,17
≥	4	0,88	1,69	0,63	2,61	10,14	8,82	2,01	1,46	1,73	4,70	3,55	7,30
ז בע	26	2,99	1,80	2,39	11,26	16,90	11,94	4,65	4,83	3,93	13,29	13,63	15,66
L	48	2,34	3,58	4,17	13,38	20,79	14,60	5,29	7,69	3,69	18,61	18,30	19,21
	72	2,84	3,36	4,09	14,84	22,68	14,63	2,75	6,74	4,50	19,76	19,89	21,71
	96	4,43	4,79	5,14	15,58	23,02	16,22	2,75	6,74	4,50	19,76	19,89	21,71
	120	4,03	4,45	4,22	15,43	24,16	16,23	5,87	4,64	5,18	22,27	19,73	21,59
	240	5,12	5,28	4,19	15,93	27,02	16,17	6,52	5,37	7,47	23,68	21,23	23,26
	1176	13,21	13,32	13,56	17,17	31,12	18,94	12,16	5,08	14,35	25,21	23,36	24,56
	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,73	1,67	0,82	0,71	1,09	1,80	0,18	1,46	0,98	0,29	1,17	1,25
	1	0,42	0,55	5,04	0,39	1,46	3,63	1,00	2,25	1,50	0,97	0,81	0,58
	2	2,01	0,55	0,47	0,57	1,58	4,68	1,17	3,02	2,07	1,51	0,48	1,28
	3	0,67	0,43	0,87	3,61	2,09	2,38	1,31	3,19	1,52	1,65	0,99	1,08
RO	4	0,48	1,09	1,65	0,80	1,72	1,95	2,64	4,09	0,46	1,88	0,47	1,13
scul	26	2,17	0,76	1,77	0,79	1,90	4,02	2,44	4,26	1,31	1,60	1,50	1,39
Ш	48	3,22	1,39	2,89	2,24	2,09	1,41	2,93	2,99	1,66	1,58	2,14	1,62
	72	3,11	1,73	2,00	3,23	2,03	1,61	2,80	3,71	1,53	1,31	2,46	2,01
	96	3,14	1,60	1,73	0,85	2,56	2,60	4,79	5,68	1,91	1,95	2,92	2,43
	120	1,70	2,69	1,36	1,81	2,44	2,78	2,51	3,08	2,46	2,28	3,19	2,77
	216	4,49	4,03	4,88	0,73	3,40	1,66	3,38	5,15	1,56	3,15	3,96	2,48
	1152	9,36	9,13	11,53	7,49	11,37	6,73	9,03	10,55	7,94	10,27	8,79	8,50

Quadro A.V.15 - Variação total da cor (ΔE) da nódoa de Rodamina B de todos os

provetes sob luz solar, luz UV e no escuro

ΔΕ		AZUL DE METILENO											
		SHL5			STI			MHL5			МТІ		
	t (h)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
LUZ SOLAR	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	5,61	5,12	5,86	3,10	4,01	1,44	5,39	5,37	4,51	5,12	6,69	4,56
	1	9,30	9,18	9,53	5,59	12,82	4,00	10,27	9,40	7,95	9,04	9,05	7,52
	2	13,60	11,61	13,16	6,62	12,73	5,46	12,15	13,27	10,96	12,14	11,96	9,12
	3	14,70	13,30	15,23	7,60	15,93	12,00	12,17	12,43	11,27	14,03	13,14	9,96
	4	15,10	13,55	15,34	8,13	15,05	8,06	12,98	13,38	11,88	12,38	14,04	11,53
	26	23,00	22,34	23,53	15,85	24,17	13,60	20,22	20,21	18,84	26,42	21,02	21,09
	48	23,72	22,69	24,24	17,02	25,41	13,86	20,17	21,99	19,47	26,32	23,17	21,41
	72	27,03	25,68	27,38	21,64	33,74	18,80	22,39	22,33	23,19	26,57	27,79	27,52
	96	27,51	26,50	27,69	24,55	41,28	21,28	24,51	23,68	22,31	28,88	29,31	29,74
	120	27,47	27,35	28,31	25,72	26,37	23,81	23,89	24,99	23,68	30,91	32,97	32,79
	586	41,36	45,42	46,55	55,05	55,43	51,95	28,79	33,35	25,91	55,54	55,79	54,35
LUZ UV	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,41	0,78	0,68	5,47	3,05	0,65	0,72	1,66	1,47	3,62	2,11	2,01
	1	1,35	0,36	1,06	1,40	4,61	0,67	1,65	1,46	0,72	1,50	0,99	1,13
	2	0,68	0,55	0,53	1,37	1,34	0,25	0,30	2,14	1,80	3,85	6,97	1,27
	3	1,50	0,67	1,18	0,96	1,85	0,82	1,14	2,27	0,81	0,84	8,47	0,52
	4	1,14	1,15	1,98	1,56	2,62	0,53	1,73	2,19	1,88	5,71	3,82	1,44
	26	4,38	4,14	4,24	3,08	2,88	1,49	1,75	3,63	4,88	0,80	4,99	3,49
	48	6,43	6,56	6,34	3,98	3,31	2,14	4,21	5,36	6,06	1,86	5,25	3,70
	72	7,27	7,59	7,19	4,59	4,34	3,35	4,90	5,71	7,66	3,27	4,93	4,50
	96	7,94	7,64	8,07	5,61	5,01	3,81	5,43	6,57	6,98	3,91	5,67	3,96
	120	8,57	8,93	8,82	6,30	6,18	3,54	6,01	7,38	8,57	3,76	5,69	4,93
	240	9,57	8,65	9,57	8,74	8,80	5,73	6,71	7,45	8,58	5,19	6,79	4,96
	1176	16,24	16,11	16,28	19,85	21,36	14,56	14,28	15,90	16,53	14,87	16,43	13,10
ESCURO	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0,5	0,20	2,45	0,88	1,29	0,54	0,76	2,33	0,27	1,57	4,01	0,53	1,90
	1	0,96	3,50	0,86	0,39	1,17	0,59	0,74	0,59	1,42	1,45	0,61	1,11
	2	0,25	2,09	1,50	1,03	0,63	0,76	2,08	0,44	0,63	4,39	0,34	0,86
	3	0,44	0,87	1,30	1,16	0,97	0,93	3,69	0,49	0,71	1,16	2,27	1,22
	4	0,40	1,22	0,96	0,64	1,88	1,32	3,04	0,78	1,82	1,41	1,66	1,59
	26	1,90	2,83	1,88	1,04	1,44	0,55	1,67	2,25	3,84	3,42	1,77	2,04
	48	2,80	3,86	3,23	1,55	1,78	2,04	3,30	3,11	2,89	2,97	1,85	2,42
	72	3,57	3,57	4,23	1,77	2,06	1,58	2,80	3,64	4,81	2,01	2,16	2,83
	96	4,22	4,09	4,13	1,79	2,70	1,71	3,78	3,41	4,55	0,77	0,69	3,18
	120	3,92	4,99	4,39	1,73	3,06	2,04	3,65	4,18	4,76	1,49	3,03	3,18
	216	5,09	4,78	4,56	2,43	3,76	3,19	4,32	4,57	5,03	1,81	1,65	3,94
	1152	10,61	11,56	10,94	12,07	15,24	11,35	10,70	11,92	13,22	8,06	9,79	10,73

Quadro A.V.16 - Variação total da cor (ΔE) da nódoa de Azul de Metileno de todos os

provetes sob luz solar, luz UV e no escuro