

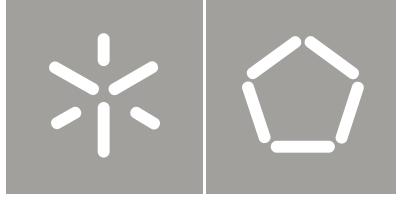


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Hugo Joel Resende de Oliveira

Contributos da Nanotecnologia para a
Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Hugo Joel Resende de Oliveira
Contributos da Nanotecnologia para a
Sustentabilidade dos Materiais de Construção



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Hugo Joel Resende de Oliveira

Contributos da Nanotecnologia para a
Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Tese de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Civil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor Luís M. Bragança Miranda Lopes

Coorientação de
Doutor Fernando M. Alves S. Pacheco Torgal

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que participaram de uma forma ativa na minha aprendizagem ao longo da vida e que disponibilizaram tempo e paciência a corrigir os meus erros e a esclarecer as minhas dúvidas.

A todos aos meus professores da Universidade do Minho, em especial ao meu orientador e Prof. Doutor Luís Bragança do Departamento de Eng^a Civil.

Ao meu coorientador Doutor Fernando Pacheco Torgal, membro da Unidade de Investigação C-TAC na Universidade do Minho, pela mestria no encaminhamento que me deu na resolução da presente dissertação de mestrado.

Aos meus professores de pintura, Pintora Natália Frias e Mestre Alfredo Pereira da Silva por me ensinarem a ver o mundo com outros olhos.

Agradeço a todos os meus amigos que me ajudaram nesta escalada académica e da vida, através das muitas risadas, conversas, bofetadas, provas de confiança, muito companheirismo e principalmente com as trocas de conhecimento, ajudando assim a forjar a minha cultura.

DEDICATÓRIA

À família indireta que ainda está presente na minha vida, especialmente à Sra. Odete Ribeiro que sempre foi mais que uma tia para mim, suportando muitas vezes problemas que nada tinham a ver com ela.

Agradeço à minha afilhada Eduarda Oliveira Cardoso pelas alegrias que me traz constantemente, ao meu cunhado Miguel Cardoso pela ajuda que me tem dado e principalmente à minha irmã Susana Oliveira Cardoso que tem sido como uma segunda mãe.

Agradeço do fundo do coração ao meu pai Jaime Oliveira Ribeiro, pois foi a minha força anímica em todos os momentos difíceis, foi aquele que nunca baixou os braços e que correu a meu lado, dando aquilo que por vezes lhe fazia mais falta. Ao meu pai o meu muito obrigado por ter sempre acreditado em mim.

Por fim e em especial, à minha linda e saudosa mãe M. Alice dos Santos Ribeiro, por todo o amor e fraternidade que soube sempre dar-me, pela serenidade que sempre teve comigo e principalmente pelos ensinamentos e consolo que só uma mãe sabe oferecer.

A todos vós envio o meu agradecimento.

RESUMO

Os avanços nanotecnológicos atingem inúmeras áreas da ciência, mas no âmbito da sustentabilidade dos materiais de construção os progressos embora importantes são escassos e acima de tudo objeto de reduzida divulgação. O presente artigo sintetiza uma avaliação do estado da arte relativa a alguns dos contributos da nanotecnologia para a sustentabilidade dos materiais de construção. No mesmo, se aborda a compreensão dos compostos gerados durante a hidratação do cimento Portland, o aumento da resistência e da durabilidade de argamassas e betões pela adição de nanopartículas e nanotubos e de que forma a adição de nanopartículas pode contribuir para a autolimpeza, a purificação do ar e a capacidade bactericida em materiais construtivos por via do efeito fotocatalítico. A presente dissertação de mestrado aborda ainda os últimos desenvolvimentos da nanotecnologia com vista à eficiência energética, nomeadamente pela produção de isolamentos térmicos de elevado desempenho, janelas com baixa condutibilidade térmica, vidros com transmitância variável e materiais de mudança de fase mais eficientes.

Os contributos da nanotecnologia para a ecoeficiência dos materiais de construção são muito amplos, mas quase nada foi, ainda, conquistado comparado com as verdadeiras potencialidades que a nanotecnologia oferece à engenharia civil. Os produtos nanotecnológicos são ainda muito caros e difíceis de produzir em massa e com a qualidade desejada, mas prevê-se que o constante investimento e novas descobertas sejam alcançadas para tornar a própria nanotecnologia mais sustentável.

Palavras-chave: Nanotecnologia, durabilidade, nanopartículas, propriedades fotocatalíticas, eficiência térmica

ABSTRACT

Advances in nanotechnology have impacts in many areas of science. However, within building materials and its sustainability, the advances are few and subject to reduced disclosure. This article summarizes an evaluation of the state of the art relating to some of the contributions of nanotechnology to the sustainability of building materials. In it, is approached the understanding of compounds generated during the hydration of Portland cement, increased strength and durability of mortar and concrete by adding nanoparticles and Nano carbon filaments and how the addition of nanoparticles may contribute to self-cleaning, air purification and bactericidal capacity in building materials by means of photo catalytic effect. This dissertation also discusses the latest developments in nanotechnology aimed at energy efficiency, including the production of high performance thermal insulation, windows with low thermal conductivity, glasses with variable transmittance and more efficient phase change materials.

Contributions of nanotechnology to eco-efficiency of building materials are wide, but almost nothing has yet achieved compared with the real potential that nanotechnology offers for civil engineering. Nanotechnology products are still very expensive and hard to mass-produce with the desired quality, but it's expected that the ongoing investment and new discoveries be achieved to make nanotechnology itself more sustainable.

Keywords: Nanotechnology, durability, nanoparticles, photo catalytic properties, thermal efficiency

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	III
DEDICATÓRIA	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
ÍNDICE GERAL	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Enquadramento da dissertação	1
1.2 Objetivos da dissertação	1
1.3 Organização da dissertação	2
CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NO ÂMBITO DA INDÚSTRIA CONSTRUTIVA	4
2.1 Introdução	4
2.2 Desenvolvimento Sustentável	8
2.3 Construção Sustentável	12
2.4 A sustentabilidade dos materiais de construção	17
CAPÍTULO 3: CONTRIBUTOS DA NANOTECNOLOGIA COM VISTA À SUSTENTABILIDADE DOS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	22
3.1 Introdução	22
3.2 Nanotecnologia aliada à sustentabilidade dos materiais de construção	27
CAPÍTULO 4: NANOTECNOLOGIA EM ARGAMASSAS E BETÕES	31
4.1 Introdução	31
4.2 Potencialidades do conhecimento dos compostos produzidos durante as fases de hidratação do cimento Portland para a modelação de argamassas e betões mais eco eficientes	33
4.2.1 Compreensão dos produtos gerados e dos principais mecanismos de degradação durante as fases de hidratação do cimento Portland	34
4.2.2 Avanços na modelação molecular das fases de hidratação de argamassas e betões de cimento Portland	37

4.3	Adições de nanoprodutos para o aumento da resistência e durabilidade de argamassas e betões de cimento Portland	44
4.3.1	Nano-filamentos de carbono: Nanotubos de carbono e nano-fibras de carbono.....	46
4.3.2	Nanopartículas	50
CAPÍTULO 5: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SUPER-HIDROFÍLICAS FOTO-INDUZIDAS		56
5.1	Introdução	56
5.1.1	Resenha histórica	57
5.1.2	Mecanismo de funcionamento e processos de decomposição da fotocatalise 58	
5.1.3	Propriedades do dióxido de titânio.....	59
5.2	Autolimpeza	60
5.3	Purificação do ar	64
5.4	Atividade bactericida	68
CAPITULO 6:CONTRIBUTOS DA NANOTECNOLOGIA PARA A EFICIÊNCIA TÉRMICA E ENERGÉTICA DOS EDIFÍCIOS		73
6.1	Introdução	73
6.2	Isolamentos térmicos de nova geração	74
6.3	Vidros e janelas de alto desempenho térmico e transmitância variável	77
6.4	Nano-materiais de mudança de fase	82
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES GERAIS		84
7.1	Conclusões	84
REFERÊNCIAS		87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Previsões da evolução da população mundial até 2050 com diferentes padrões de crescimento (Nações Unidas, 2009).	4
Figura 2 - Pegada ecológica e quantidade de população por região em 2007. Quanto mais espessa é a barra maior o número de pessoas. Alterado a partir de Ewing et al. (2010).	5
Figura 3 - Evolução do crescimento de CO₂eq na atmosfera desde 1750 até 2000 (Shi et al., 2011)...	7
Figura 4 - Riscos associados à elevação do nível do mar: População, área de território e PIB (Anthoff et al., 2006).	7
Figura 5 - Bases do Desenvolvimento Sustentável e os sectores associados a cada pilar (Costa et al., 2006).	8
Figura 6 - Projeções das tendências de mercado até 2060 para alguns indicadores no âmbito da sustentabilidade: paz, liberdade, desenvolvimento, clima, ecossistemas e falta de água, versus reformas políticas necessárias para o DS. Alterado a partir de Raskin et al. (2002).	10
Figura 7 - Projeções da “pegada ecológica” até 2050 e 2100 para três tipos de desenvolvimento futuro, tendo em conta as produções de CO ₂ eq (Kitzes et al., 2007).	12
Figura 8 - Percentagens do consumo (recursos, água, energia e madeira) e de produção (resíduos, CO ₂ , PIB e empregos) da indústria da construção.	13
Figura 9 - Dimensões da Construção sustentável (Mateus, 2009)	15
Figura 10 - Ciclo de vida dos materiais de construção, alterado a partir de Ramsey (2005).	15
Figura 11 - Tamanhos de alguns compostos nos diferentes níveis da escala métrica.	23
Figura 12 - A) Esfera geodésica constituída por átomos de carbono, B) Nanotubos de carbono visualizados através de um microscópio de força atómica à esquerda, à direita representação esquemática dos nanotubos de carbono de camada singular.	23
Figura 13 - Crescimento mundial dos documentos científicos e das patentes registadas no mundo desde 1991 até 2008 no âmbito da nanotecnologia. O crescimento médio anual do número de publicações e de patentes registadas durante 2001 a 2008 é de 23 % e 34.5% respetivamente. Alterado de Roco (2010).	25
Figura 14 - Potenciais impactos dos nano-materiais para o Homem e para a biodiversidade. Alterado a partir de Lee et al. (2009).	30
Figura 15 - Crescimento exponencial do consumo de cimento Portland no mundo (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010b).	31
Figura 16 - Processo simplificado do fabrico de cimento, com um interesse específico na quantidade de emissões de CO ₂ e de energia utilizada. A espessura das setas é proporcional à quantidade de material. Alterado a partir de Habert et al. (2010).	32
Figura 17 - Representação do CSH com ausência dos cristais CH, concebida por Allen et al. (2007).	36
Figura 18 - Representação do gel CSH. As correntes seguem um modelo “dreierkette”, em que a menor unidade de repetição contém três tetraedros de silicato. Alterado a partir de Raki et al. (2009).	36
Figura 19 – Modelação molecular de partículas de CSH. Alterado a partir de Pellenq et al. (2009)...	40
Figura 20 - a) Imagem de microscópio eletrónico de varrimento de nanotubos de carbono numa pasta de cimento hidratada (Gdoutos et al., 2010). b) Imagem nanométrica de ATM do gel CSH, onde se podem observar as longas cadeias retorcidas de silicatos de cálcio (diâmetro=20nm), (Sanchez & Sobolev, 2010).	40
Figura 21 - Parâmetros geométricos para a obtenção da curva de indentação. Alterado a partir de ISO 14577 (2002).	42
Figura 22 - Representação do módulo de elasticidade em função do comprimento da cadeia de silicatos. As letras T e J correspondem a tobermorite e jennite, OH e Ca são as ligações estruturais usadas em maior quantidade em cada caso. Γ representa o acondicionamento das	

partículas por fração e está relacionado com a porosidade, quanto maior o valor de Π maior a densidade e menor a porosidade. MT (Mori-Tanaka) e SC (self-consistent) são o esquema microdinâmico utilizado. Alterado a partir de Manzano et al. (2008).....	42
Figura 23 - Probabilidade do módulo de elasticidade nas principais fases de hidratação do cimento e para vários tipos de adições (CNT-nanotubos de carbono). As diversas fases de hidratação do cimento estão separadas pelos intervalos de módulo de elasticidade característicos a cada fase. Alterado a partir de Shah et al. (2009).....	43
Figura 24 - Imagem das nano-fissuras reforçadas e desviadas com SWCNT (Makar & Chan, 2009).	48
Figura 25 - Reforço da microestrutura de pastas cimentícias com montmorilonite (He & Shi; 2008).	53
Figura 26 - Igreja Dives in Misericordia em Roma (fotógrafo: Liao, 2006).....	58
Figura 27 - Representação do processo de decomposição de 2 compostos orgânicos (NO e COV) através da oxidação/redução da água e do oxigénio. A lacuna oxidante de valência é representada por b+, enquanto o e- representa o eletrão redutor da banda de condução. Utiliza informações de Chen & Poon (2009).....	59
Figura 28 - Mecanismo de funcionamento das capacidades super-hidrofílicas do TiO₂ . Alterado a partir de (Fujishima et al. 2000).....	61
Figura 29 - Poder de autolimpeza dos produtos TPX-85 (A) e TO-85 (B) em mosaicos cerâmicos (A) e vidros (B). Foi usada uma lâmpada UV com intensidade luminosa de 1mW/cm ² no teste A, no teste B foi usada uma lâmpada com 500 lux. Alterado a partir de http://www.greenmillennium.com/gmilab.htm	63
Figura 30 – Inativação fotocatalítica da E. coli através de dois diferentes tipos de argamassa de cimento, uma com uma percentagem de 2% de P25® na matriz cimentícia, outra com uma película de P25® na superfície dos provetes Guo et al. (2012).....	70
Figura 31 – Comparação do efeito bactericida das A) telhas vitrificadas simples e das B) telhas vitrificadas com uma película de TiO₂ , aos 4 meses de colonização favorável de <i>Oscillatoria</i> sp. (Gazulla et al., 2011).....	70
Figura 32 - Efeito fungicida de placas de madeira sem revestimento (a), com película de anátase (b) e com película de P25® (c). Em cima as placas são iluminadas pelas lâmpadas UV-A, enquanto em baixo as placas estão sujeitas à iluminação natural do interior dos edifícios. Alterado a partir de Chen et al. (2009).....	71
Figura 33 – A) Eficiência do poder de decomposição da E. coli, do PVC dopado com 1.25% de TiO₂ – Ag , para três diferentes luminosidades (no escuro, com luz solar e com lâmpadas de 4W). B) Rácio de inibição de colónias de E. coli do PVC com TiO₂ – Ag , consoante o valor do pH (Liu et al.; 2012).	72
Figura 34 - A) Evolução da espessura de isolantes térmicos em paredes de países Europeus (Papadopoulos, 2005). B) Comparação da eficiência na condutibilidade térmica entre isolantes convencionais, preenchidos por gases nobres e envelopes com material poroso no interior sob ação do vácuo (Baetens et al., 2010).....	74
Figura 35 – (A) Definição da condução térmica em função do diâmetro característico dos poros e do tipo de gás a uma pressão de 1 atm e temperatura de 300k. B) Definição da condução térmica em função do diâmetro dos poros e da pressão do ar (Jelle et al., 2011).....	75
Figura 36 - A) Janela de aerogel em vácuo, onde se nota apenas um ligeira distorção na paisagem quando se olha através do vidro (Schultz & Jensen, 2008) B) Diagrama esquemático de um vidro em vácuo http://www.nsg-spacia.co.jp/tech/index.html	77
Figura 37 – A) Esquema das camadas constitutivas de um vidro electrocrómico convencional e da direção e sentido dos iões quando estão a ser estimulados pelo potencial elétrico. B) Esquema de funcionamento das janelas inteligentes em função do estado opaco ou translúcido. Alterado a partir de Granqvist (2005).....	80
Figura 38 – A) Sequência de comutação das janelas electrocrómicas da Geisimat. B) Esquema da janela produzida por Papaefthimiou et al. (2006). http://www.gesimat.de/elektrochrom.htm	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Duas macro-regiões distintas: Países que fazem parte da OCDE e países que não fazem parte da OCDE, caracterizados pelo nº da população, lucros e nível de pobreza (Raskin et al., 2000).....	5
Tabela 2 - Principais consequências do Aquecimento Global.....	6
Tabela 3 - Resenha histórica dos Principais acontecimentos do DS. Adaptado e alterado a partir de Mateus (2009) e Pacheco-Torgal & Jalali (2010, 2011).....	9
Tabela 4 - Algumas ferramentas de avaliação de sustentabilidade de ACV (análise de ciclo de vida), de análise da sustentabilidade de edifícios e de conceção de edifícios, alterado de Pacheco-Torgal & Jalali (2007).....	16
Tabela 5 - Conjunto de informações relativas a alguns materiais importantes na indústria da construção, alterado a partir de Berge (2009).....	18
Tabela 6 - Resenha histórica sobre a nanotecnologia, alterado a partir de Leydecker (2008).....	22
Tabela 7 – Possíveis aplicações das tecnologias de precisão atómica para três horizontes temporais distintos. Alterado a partir de Drexler et al. (2007).....	25
Tabela 8 - Comparação dos investimentos nanotecnológicos em I&D pública e privada no mundo entre 2000 e 2008 e também o capital de risco e o número de empregos originados pela nanotecnologia nesse mesmo período. Informações retiradas de Joseph & Tretsiakova (2009)..	26
Tabela 9 - Principais aplicações da nanotecnologia em materiais de construção com vista à sua sustentabilidade. Tabela elaborada a partir de vários autores (Lee et al., 2009; Halicioglu, 2009; Bartos, 2006; Elvin, 2007; Zhu et al., 2004; Serrano et al., 2009).....	28
Tabela 10 – Principais aplicações dos nano-materiais em desenvolvimento na indústria da construção e suas espectativas de rendimento. Informações recolhidas de Lee et al. (2009) e Xu et al. (2010).	30
Tabela 11 - Energia e dióxido de carbono incorporados em alguns materiais de construção produzidos nos Estados Unidos. Alterado a partir de Calkins (2009).....	33
Tabela 12 - Principais modelos empíricos para estudos moleculares. Referências de Selvan et al. (2011).	39
Tabela 13 - Principais propriedades dos nano-filamentos de carbono. Cwirzen et al. (2009a), Yu (2004) e Zhou et al. (2009).	47
Tabela 14 - Algumas propriedades mecânicas nos provetes calculadas aos 28 dias em função da quantidade utilizada e da geometria dos CNT. C/D representa o rácio comprimento/diâmetro dos CNT (Gdoutos et al., 2010).	49
Tabela 15 – Alguns processos “bottom-up” de produção de nanopartículas. Tabela construída com informações de Burda et al. (2004).	51
Tabela 16 – Aumento das resistências à compressão e flexão das pastas de cimento Portland, consoante as percentagens de nano- SiO₂	52
Tabela 17 - Propriedades mais importantes em compósitos de cimento Portland, resultantes da adição das diversas nanopartículas abaixo listadas nas matrizes e seus rácios Na/c ótimos. As propriedades assinaladas com asterisco (*) referem-se aos 28 dias de cura.....	54
Tabela 18 - Propriedades cristalinas e óticas do TiO₂ . Alterado a partir de Allen et al. (2008).	60
Tabela 19 – Algumas bactérias e vírus inativados pela ação fotocatalítica do TiO₂ . Informações recolhidas por Ibáñez et al. (2003).	69

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento da dissertação

Conforme consta no relatório do IPCC (2007), o planeta Terra, que sofre atualmente de variados problemas associados à poluição e ao aquecimento global, não poderá aguentar muito mais tempo as pressões nocivas exercidas pelo Homem. Aos problemas ambientais acrescem os problemas sociais e económicos que atingem grande parte da população mundial. A fome, a pobreza absoluta, a falta de emprego e oportunidades e o constante aumento do custo de vida, são causados pelo próprio ser Humano, mesmo que seja por uma mínima percentagem. Neste contexto e tendo em conta que o Homem é capaz de tamanha destruição, é com certeza, capaz de solucionar os problemas que gerou com uma simples mudança de mentalidade.

A presente dissertação enquadra-se no conceito sobre o desenvolvimento sustentável, que nasce no início da década de setenta, pelas mãos do Club de Roma e pelo programa da ONU para o meio ambiente (UNEP) e que tem vindo a evoluir. Hoje em dia o desenvolvimento sustentável já se enraizou na indústria da construção, especialmente na área dos materiais de construção, muito devido ao carácter insustentável que estes representam no mundo. Foi imperativo para a presente investigação enunciar as prioridades da sustentabilidade referentes aos materiais de construção, para que o autor escolhesse as melhores aplicações nanotecnológicas a referir neste documento.

Por fim, o presente documento enquadrou-se, também, nas exigências da diretiva 2010/31/UE relativa ao desempenho térmico e energético dos edifícios novos, aprovada em 2010 pelo Parlamento Europeu e que aponta para 31 de Dezembro de 2020 como o dia em que todos os edifícios privados têm de se enquadrar no conceito “Edifícios de energia quase zero” (nZEB – *Nearly Zero Energy Buildings*).

1.2 Objetivos da dissertação

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo a produção de um documento de base científica, que resume e caracteriza algumas das potencialidades viáveis oferecidas, pela evolução da nanotecnologia no mundo, à ecoeficiência dos materiais de construção. Deverá ter-se em conta que a presente dissertação de mestrado não tem componente prática e está inserida no perfil de construções de edifícios.

Referenciar não só a problemática ambiental, económica e social vivida presentemente, como também enunciar as possíveis soluções teóricas investigadas pela comunidade científica para as questões atrás referidas, que são: O desenvolvimento sustentável, a construção sustentável e a sustentabilidade dos materiais de construção.

Pela razão de que algumas inovações nanotecnológicas ainda não estão suficientemente desenvolvidas ou porque não representam grande importância para o tema da dissertação de mestrado, não foram selecionadas para a caracterização neste documento. Neste contexto, os principais temas de estudo para a presente dissertação de mestrado vão incidir sobre:

- Os avanços da nanotecnologia para a melhor compreensão e maior ecoeficiência das argamassas e betões de cimento Portland;
- Os avanços da nanotecnologia associados aos materiais de construção com propriedades catalíticas e super-hidrofílicas foto-induzidas;
- Os contributos da nanotecnologia para a majoração da eficiência térmica e energética dos edifícios.

Por fim é, também, objetivo da presente dissertação servir como um bom instrumento de informação, promovendo aos potenciais interessados uma iniciação aos estudos da nanotecnologia para a ecoeficiência dos materiais de construção. É também de interesse aprofundar, com a elaboração desta dissertação, conhecimentos no âmbito da sustentabilidade e nanotecnologia construtiva de edifícios e utilizar futuramente os conhecimentos adquiridos em proveito do Homem e do ambiente.

1.3 Organização da dissertação

No primeiro capítulo encontra-se o enquadramento, os objetivos e a organização da dissertação de mestrado. O segundo capítulo evoca numa primeira secção, as consequências para a biodiversidade do aquecimento global, da pobreza e do elevado crescimento demográfico. As seguintes secções do segundo capítulo são destinadas ao estudo e caracterização do desenvolvimento sustentável, da sustentabilidade na indústria construtiva e da sustentabilidade dos materiais de construção. No terceiro capítulo consta a introdução à nanotecnologia, onde se exaltam os principais fundadores, os rumos que esta tem tomado e os possíveis impactos para a biodiversidade. Seguidamente e ainda no mesmo capítulo são elencados os possíveis contributos da nanotecnologia para a sustentabilidade dos materiais de construção.

No quarto capítulo são abordados, numa primeira instância, os problemas de insustentabilidade associados à produção e utilização de cimento Portland em argamassas e betões, onde se caracterizam não só os principais compostos gerados durante as fases de hidratação do cimento Portland como, também, os seus principais mecanismos de degradação. Seguidamente, são apresentados os avanços nanotecnológicos direcionados para a modelação molecular e cálculo de propriedades mecânicas das diversas fases de hidratação do cimento Portland. A última secção do quarto capítulo é dedicada às adições de nanoprodutos em argamassas e betões de cimento Portland, capazes de aumentar a durabilidade, as resistências mecânicas e a impermeabilidade dos mesmos.

O quinto capítulo foi inteiramente dedicado aos avanços conferidos às propriedades catalíticas e super-hidrofílicas foto-induzidas em materiais de construção, pelas partículas de tamanho nanométrico de alguns semicondutores. Neste mesmo capítulo são caracterizadas as capacidades de autolimpeza superficial, de purificação do ar e o efeito bactericida dos materiais de construção com propriedades fotocatalíticas, referindo, também, produtos válidos que já se encontram à venda ou que estão em fase de investigação. O sexto capítulo aborda os contributos da nanotecnologia para se alcançar mais facilmente os requisitos térmicos e energéticos em edifícios, previstos na diretiva 2010/31/UE.

Primeiramente foram referidas as melhorias associadas ao isolamento térmico dos edifícios pela revolução nanotecnológica, incluindo a menor espessura e a maior eficiência dos painéis de isolamento, a diminuição da condução térmica de janelas e a aplicação de películas em vidros com transmitância regulável. Poder-se-ia falar das evoluções nanotecnológicas na área da produção e armazenamento de energia, bem como em iluminação, mas os conhecimentos do autor da presente dissertação de mestrado não são suficientes para garantir que este documento não possuisse erros grosseiros. O sétimo capítulo resume as principais conclusões a retirar da presente dissertação de mestrado. São apresentadas também as perspetivas para trabalhos futuros referentes à nanotecnologia na sustentabilidade dos materiais de construção.

CAPÍTULO 2: DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL NO ÂMBITO DA INDÚSTRIA CONSTRUTIVA

2.1 Introdução

O planeta Terra enfrenta, hoje em dia, o maior conjunto de problemas que o Homem alguma vez já conheceu, alguns deles de enorme impacto não só para a própria sobrevivência humana, mas também para a sobrevivência de toda biodiversidade.

Os problemas são variados e começaram a surgir, principalmente, a partir da segunda metade do século XX, onde a evolução industrial, tecnológica e económica era já uma realidade num grande número de países, que aumentavam os seus padrões de consumo e nível de vida originando um acelerado crescimento demográfico (figura 1). O crescimento notório da soma mencionada atrás revela-se um problema social e ambiental de enorme impacto futuro, colocando em causa a suficiência das gerações vindouras e indubitavelmente a sensibilidade biológica. Diamond (1989) referiu que a extinção das espécies ocorre, essencialmente, devido à perda de habitat, à enorme exploração humana e também à introdução de espécies exóticas. Se a estes motivos acrescentarmos o efeito dos problemas ambientais vividos atualmente, o resultado será decerto desastroso, atendendo à fragilidade da biodiversidade.

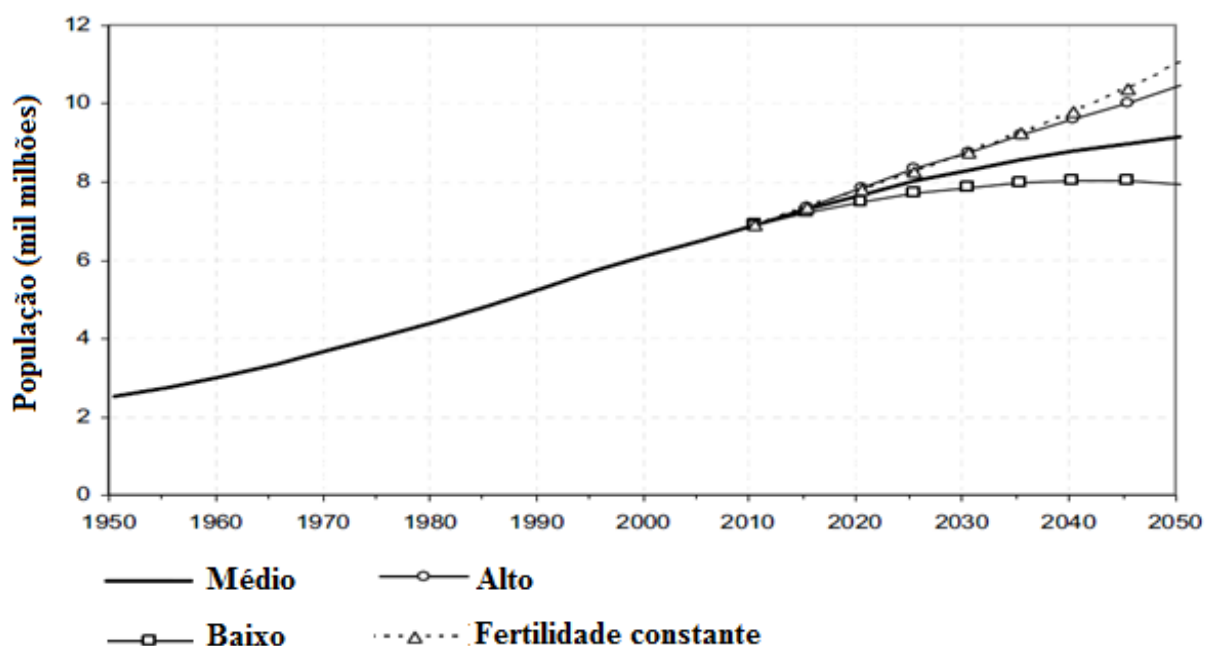


Figura 1 – Previsões da evolução da população mundial até 2050 com diferentes padrões de crescimento (Nações Unidas, 2009).

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Rees & Wakernagel (1966) apresentaram ao mundo, pela primeira vez, o conceito “Pegada ecológica”, revelando a sua preocupação ambiental através da medição da superfície terrestre, necessária para gerar recursos e absorver os resíduos de uma só pessoa. Os resultados são deveras alarmantes e como se pode observar na figura 2, toda a humanidade deverá refletir sobre o seu modo de vida insustentável. Note-se que a capacidade global ronda os 1.8 hectares por pessoa, bastante abaixo da pegada ecológica *per capita* calculada em regiões como a América, Oceânia ou Europa.

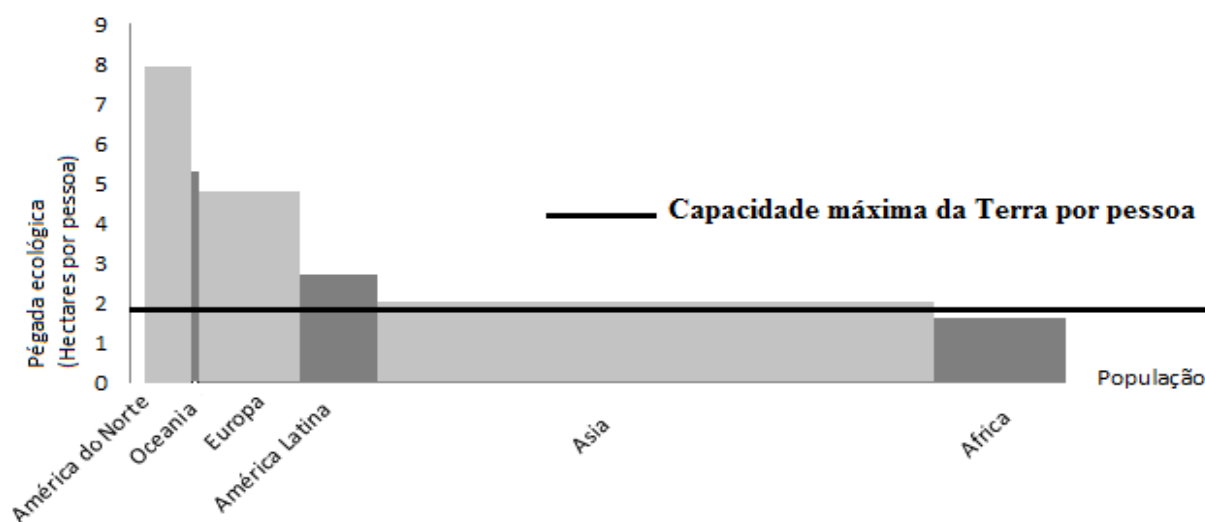


Figura 2 - Pegada ecológica e quantidade de população por região em 2007. Quanto mais espessa é a barra maior o número de pessoas. Alterado a partir de Ewing *et al.* (2010).

A eficiência dos governos vigentes falha em vários aspetos essenciais à boa vivência da sociedade, principalmente no que diz respeito ao direito à saúde, à educação e à não-violência. No plano de implementação da declaração de Joanesburgo (2005), elaborado pelas Nações Unidas, refere-se claramente que “*Erradicar a pobreza é o maior desafio que o mundo enfrenta hoje em dia e um requerimento indispensável ao desenvolvimento sustentável*”. Como podemos ver na tabela 1, 85% da população reside fora dos países da OCDE, onde 27% vivem em extrema pobreza. Essas 1.3 mil milhões de pessoas, que representam os 27%, perfazem maior número do que toda a população dos países da OCDE e note-se que o nível de pobreza absoluta é definido pelo Banco Mundial (1990) como despesas de consumo individuais inferiores a 1 US \$/dia.

Tabela 1 - Duas macro-regiões distintas: Países que fazem parte da OCDE e países que não fazem parte da OCDE, caracterizados pelo nº da população, lucros e nível de pobreza (Raskin *et al.*, 2000).

	OCDE	Não OCDE	Mundo
Receita por ano (\$/pessoa)	20250	3130	5580
População (milhões)	910	4750	5690
Pobreza absoluta (milhões)	12	1300	1312

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

O mais grave problema que todos enfrentamos está associado ao aumento da temperatura média do ar, que se relaciona diretamente com a quantidade de CO_{2eq} na atmosfera (Pacheco- Pacheco-Torgal & Jalali, 2011). Analisando a figura 3, poder-se-á observar que desde 1960 as concentrações de CO_{2eq} na atmosfera começaram a crescer a uma taxa bem superior relativamente aos anos anteriores (1.25ppm/ano), atingindo em 2000 uma quantidade de CO_{2eq} igual a 365ppm (Shi *et al.*, 2011). As crescentes emissões de gases causadores do efeito estufa (GEE) são provocadas por inúmeras atividades humanas (agricultura, desflorestação, processos industriais, transportes, etc.), principalmente a queima de combustíveis fósseis para obtenção de energia (carvão e petróleo) (IPCC, 2007). Para se ter uma noção das principais consequências do aquecimento global, vejamos a tabela 2 que projeta para um futuro próximo, os seus efeitos devastadores através da subida da temperatura média do ar em apenas um a dois graus centígrados.

Tabela 2 - Principais consequências do Aquecimento Global.

Consequências	Observações
Aumento do Nível do Mar	<p>Dilatação Térmica da Água</p> <p>Projeções apontam para um aumento do nível do mar de 0,5 metros no ano de 2100, 0,8 metros em 2200 e 1,2 metros em 2300 (Meehl <i>et al.</i>, 2007).</p>
	<p>Degelo das Calotes Polares</p> <p>Se a temperatura média do ar continuar a subir, a água derretida proveniente das calotes polares fará aumentar no mínimo 7 metros o nível do mar (Meehl <i>et al.</i>, 2007).</p>
Fenómenos Atmosféricos	<p>Seca</p> <p>Haverá mais chuva em grandes altitudes e menos chuva nas zonas secas de baixa altitude (Gedney <i>et al.</i>; 2006). Estima-se uma quebra de 20% a 30% de disponibilidade da água em regiões sensíveis, por exemplo na África do Sul e Mediterrâneo (Arnell, 2006).</p>
	<p>Furacões e Chuvas Torrenciais</p> <p>Projeções preveem um aumento da duração das chuvadas e de um acréscimo de 200 a 700 por cento da intensidade da precipitação, com crescimento progressivo até ao ano de 2100 (Meehl <i>et al.</i>, 2007). Os furacões têm tendência a ficar mais intensos mas com menos probabilidades de acontecer (Zolina <i>et al.</i>, 2010).</p>
Degelo do Permafrost (solo permanentemente gelado)	<p>O degelo do Permafrost pode soltar para a atmosfera, antes do ano de 2300 cerca de 440 Gt de CO_{2eq} (Allen <i>et al.</i>, 2009).</p>
Aumento das Áreas de Deserto	<p>As projeções apontam para um aumento de 10 a 34 por cento das áreas de deserto no final do século XXI (Zeng & Yoon, 2009).</p>
Interrupção da Circulação Termohalina (THC)	<p>A interrupção do THC terá maiores impactos na saúde humana, no consumo de energia e nos recursos hídricos. Estima-se que com a interrupção do THC, irá existir uma redução de 0,1 % do PIB em todo o mundo (Link <i>et al.</i>; 2011).</p>
Extinção de Espécies	<p>15% a 40% das espécies podem extinguir-se com um aumento da temperatura média do ar de apenas 2 °C, sendo que 25% a 60% do total, são mamíferos da África do Sul (Donner <i>et al.</i>; 2005).</p>

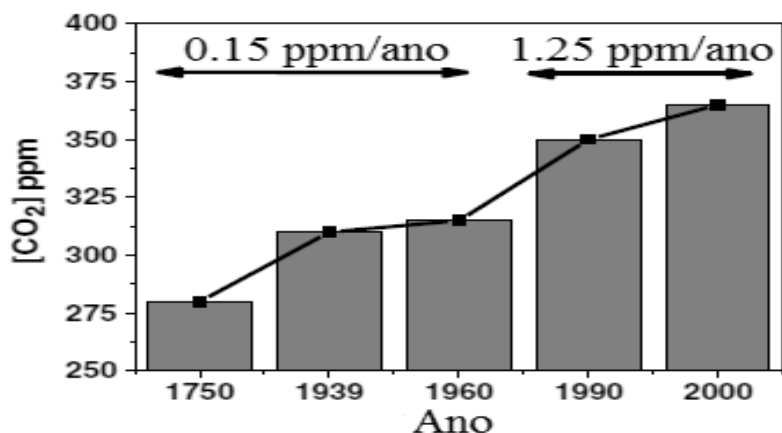


Figura 3 - Evolução do crescimento de CO_{2eq} na atmosfera desde 1750 até 2000 (Shi *et al.*, 2011)

Na figura 4 podemos observar que, com o aumento do nível médio do mar, as consequências para a população residente nas zonas costeiras serão enormes, nomeadamente em impactos negativos no PIB dessas regiões.

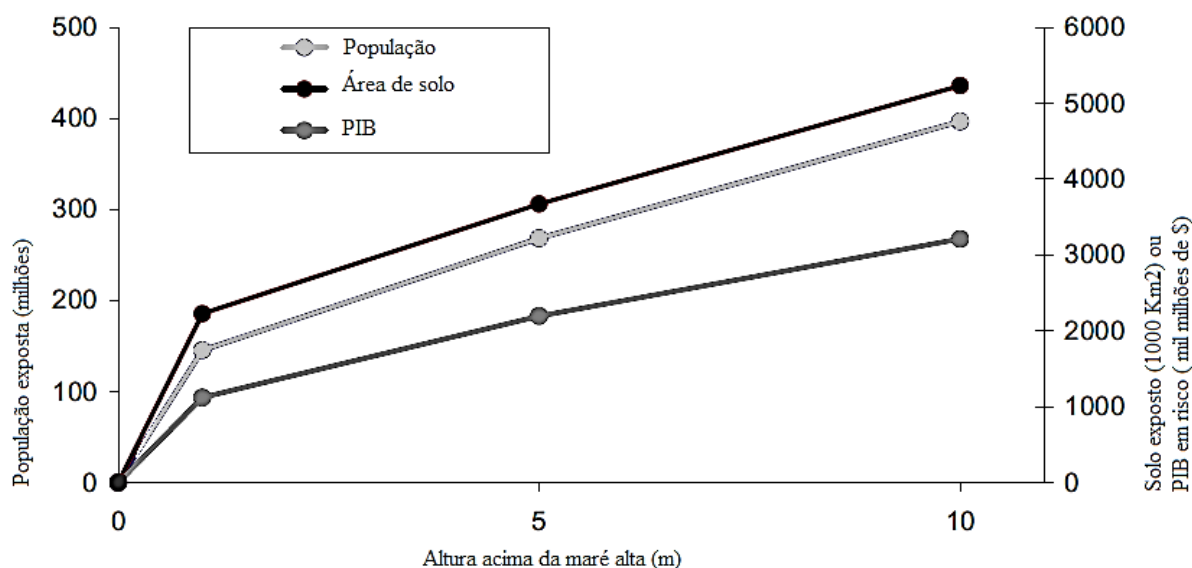


Figura 4 - Riscos associados à elevação do nível do mar: População, área de território e PIB (Anthoff *et al.*, 2006).

Com o aquecimento global vários milhões de pessoas poderão morrer devido à subida do nível do mar, à fome, à sede, devido a condições climáticas adversas, doenças e outras razões mais. Além disso quanto mais quente fica o planeta Terra, maiores são as consequências (IPCC, 2007). Com todas as informações acima referidas, apenas uma conclusão certa se pode retirar, a de que é urgente uma mudança enorme nos comportamentos humanos, principalmente aqueles que mais contribuem para a decadência ambiental e socioeconómica, que são os países desenvolvidos (Pacheco-Torgal & Jalali,

2010, 2011). O ser humano é, sem dúvida, o principal culpado do estado atual do planeta, mas é também o único que tem as potencialidades racionais necessárias para o curar.

2.2 Desenvolvimento Sustentável

A expressão Desenvolvimento Sustentável (DS) foi apresentada ao mundo no ano de 1987 como um novo modelo para o progresso que “*permite satisfazer as necessidades do presente sem colocar em causa as necessidades das gerações futuras*”, através do relatório “Nosso Futuro Comum”, mais mediatizado como relatório Bruntland (1987). Ainda neste relatório, além da expressa crítica generalizada às políticas vigentes da época, foram definidos os primeiros dois pilares orientadores do DS: proteção ambiental e desenvolvimento económico. Só mais tarde, na Cimeira Social de Copenhaga (1995), foi introduzido o pilar da equidade e coesão social. Os pilares do DS (figura 5) devem ser apoiados pelas instituições, que podem ser governamentais ou não, como é o exemplo dos *media*, organizações não-governamentais (ONG) ou dos sindicatos, para que se possam cumprir os designios da sustentabilidade com mais facilidade. Contudo as raízes conceptuais desta nova teoria, remontam ao ano de 1972 com a publicação do relatório “*The Blueprint for survival and the Limits to Growth*” pelo Clube de Roma, onde são abordadas as consequências do crescimento económico e demográfico, os níveis de poluição e a vasta exploração de recursos.



Figura 5 - Bases do Desenvolvimento Sustentável e os sectores associados a cada pilar (Costa et al., 2006).

Na tabela 3 é apresentada a cronologia dos acontecimentos mais significativos no âmbito do DS, acompanhadas com breves observações para cada acontecimento.

Tabela 3 - Resenha histórica dos Principais acontecimentos do DS. Adaptado e alterado a partir de Mateus (2009) e Pacheco-Torgal & Jalali (2010, 2011).

Ano	Principais acontecimentos do DS	Observações
1962	Publicação do livro “Primavera Silenciosa”, de Rachel Carson	Fala sobre o uso nocivo de pesticidas.
1972	Apresentação do relatório " <i>The Blueprint for survival and the Limits to Growth</i> " pelo Clube de Roma	Aborda as consequências do crescimento económico e demográfico, os níveis de poluição e a vasta exploração de recursos.
	Realização da Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente Humano em Estocolmo	Criação do programa da ONU para o Meio Ambiente (UNEP)
1980	Apresentação do documento "A Estratégia Mundial para a Conservação da Natureza"	Apela para a conservação da natureza e para a diminuição das pressões exercidas sobre os sistemas biológicos.
1982	Apresentação pela ONU ¹ do Relatório <i>Bruntdland</i> assim mediatizado mas inicialmente chamado de “ <i>Nosso futuro comum</i> ”	Fala sobre a necessidade da adoção de um modelo de desenvolvimento compatível com a preservação ecológica.
1992	Realização da Conferência do Rio	O DS foi colocado na agenda política mundial e foram criadas a Agenda XXI e a Declaração de Princípios sobre as Florestas, direcionadas para a execução do DS.
1997	Realização da conferência de Quioto	Reafirmação da ideia de elaborar mais documentos estratégicos para cada país.
2001	Realização do Concelho Europeu de Gotemburgo	Estratégia da Europa para o DS.
2002	Cimeira Mundial sobre o Desenvolvimento Sustentável em Joanesburgo	Apela à realização de estratégias nacionais para o DS na década de 2005 a 2015.
2007	Publicação do 4º relatório do IPCC	Confirma a existência de alterações climáticas.
2009	Realização da conferência de Copenhaga sobre alterações climáticas.	Aplicação de metas aos países pouco exigentes devido à falta de interesse dos próprios países em melhorar de forma sustentável.

¹ Organização das Nações Unidas

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

O DS tem como objetivo a utilização dos seus conceitos base para atingir a sustentabilidade nas diversas regiões do globo, o que resulta por vezes em algumas discrepâncias de conteúdo teórico. Estas diferenças devem-se tanto à elevada diversidade conceptual académica, como também às exigências humanas e condições do meio ambiente diferirem de região para região. Gallopin *et al.* (1997), embora concordando com a variância do conceito do DS, deixam alguns pontos de vista para um futuro melhor onde:

- A pobreza, a malnutrição e a fome estivessem erradicadas e o acesso a cuidados básicos de saúde e a educação fossem universais;
- A qualidade de vida fosse cada vez maior, com oportunidades suficientes para todos;
- A desigualdade entre ricos e pobres fosse atenuada;
- A qualidade ambiental fosse satisfatória já com os recursos biológicos em recuperação e com a poluição controlada;
- Existissem poucos conflitos armados;
- Existisse solidariedade tanto na família e comunidade como a nível global;
- Não se verificasse um aumento brutal da população.

Raskin *et al.* (2002) também fixaram expressamente no livro “Great Transitions” as suas metas futuras para um mundo mais sustentável, projectando indicadores com os atuais padrões de vivência e mercado e analisando a percentagem de mudança que esses indicadores necessitam (figura 6).

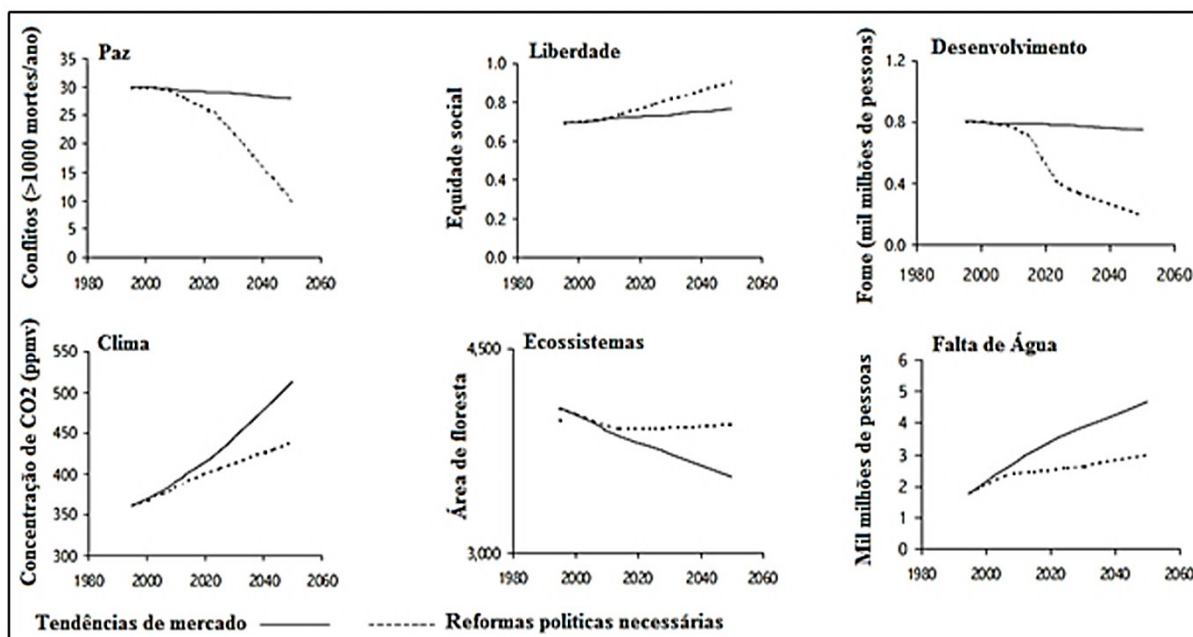


Figura 6 - Projeções das tendências de mercado até 2060 para alguns indicadores no âmbito da sustentabilidade: paz, liberdade, desenvolvimento, clima, ecossistemas e falta de água, versus reformas políticas necessárias para o DS. Alterado a partir de Raskin *et al.* (2002).

Será de prever que novos pontos de vista ou melhorias se juntem aos conceitos já referidos, pois o DS deverá ter dinamismo e contar com a opinião de toda a comunidade. Outro dos princípios orientadores que o DS deve exercer é o da transversalidade, ou seja, o de respeitar sempre a importância dos três pilares que suportam a sustentabilidade e cumprir em cada ação os requerimentos que lhes assistem.

A implementação do DS à escala global suporta pesadas dificuldades, pois o ser Humano embora tenha uma enorme capacidade de adaptação tem também sérios problemas em vencer vícios. Para que se corrijam os maus hábitos de consumo e os métodos de produção insustentáveis, seria estritamente prioritário um maior envolvimento institucional e social, mais investimento público e acima de tudo mais educação social.

A criação da Agenda XXI durante a Conferência da ONU sobre o Ambiente e Desenvolvimento UNCED (1992), onde participaram 176 países, tornou-se fulcral para a redução das dificuldades atrás referidas, pois incentivou os estados a aplicar e desenvolver estratégias Nacionais de DS que facilitaram a entrada das iniciativas alicerçadas na própria Agenda XXI para a prática regional. Daí surge a Agenda XXI local que é um processo participativo, de âmbito geralmente municipal mas por vezes regional ou intermunicipal (Rodrigues, 2005). Esta é conduzida pelos governos locais (executivos ou câmaras municipais) isoladamente ou, preferivelmente, através de parcerias locais para o DS (Rodrigues, 2005). O processo deverá envolver toda a comunidade local na definição de uma estratégia comum de ação de longo prazo com vista à proteção do ambiente, à prosperidade económica e ao bem-estar social dessa mesma comunidade (Rodrigues, 2005). Em suma, o DS embora um pouco contestado relativamente à definição do seu conceito, e ainda muito pouco desenvolvido por parte institucional revela ser o melhor e único modelo estratégico na atualidade para combater e corrigir todos os problemas mencionados na introdução deste mesmo capítulo.

Um exemplo de coragem e inteligência a sublinhar na presente dissertação, é a iniciativa levada a cabo pela Bolívia em 2010, ao criar uma lei que protege a “mãe natureza” exaltando que a biodiversidade tem também direito à vida e a uma existência sã, equilibrada e livre de poluição. Presidindo a Bolívia, um dos países mais pobres da América do Sul e também um dos mais afetados pelas alterações climáticas, está Evo Morales, um grande defensor ambiental, que mesmo ao enfrentar sérios problemas socioeconómicos no seu país, não tem receio de aplicar esta lei, podendo até ter impactos negativos na economia como, por exemplo, na extração de minério que é um dos mais importantes produtores do PIB boliviano.

Quem sabe esta iniciativa possa dar alento e também o exemplo aos restantes países da OCDE que tanto se preocupam com o seu nível de vida atual e não com a sua provável futura não existência.

Pacheco-Torgal & Jalali (2010, 2011) citando Goldenberg & Prado (2010), afirmam que as metas assumidas pelos países no Protocolo de Quioto (UNFCCC, 1997) e na Conferência de Copenhaga (2009) além de pouco exigentes não irão ter resultados visíveis, pois limitam-se a seguir o padrão de crescimento normal do período entre 1990 a 2007 representado na figura 7, onde a humanidade é alertada através de uma projeção até 2050 para a consequência desse facto, traduzido no número de planetas Terra, que serão necessários para alimentar a insustentabilidade mundial.

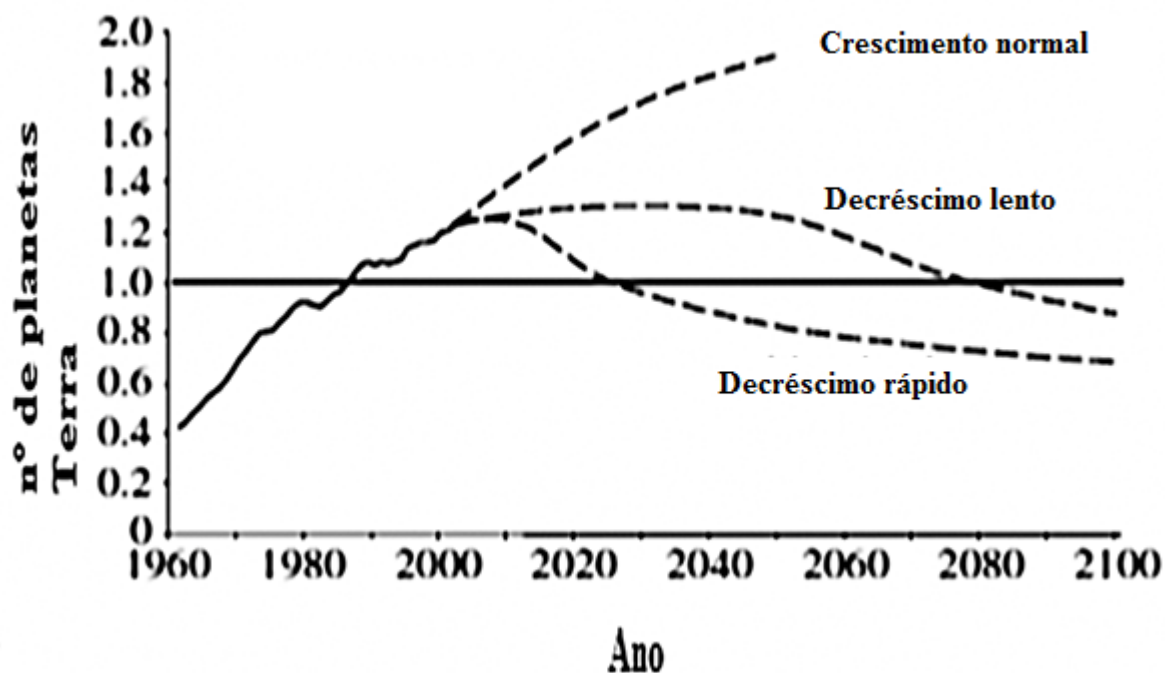


Figura 7 - Projeções da “pegada ecológica” até 2050 e 2100 para três tipos de desenvolvimento futuro, tendo em conta as produções de CO₂eq (Kitzes *et al.*, 2007).

2.3 Construção Sustentável

A indústria da construção é, a nível global, indispensável ao bem-estar Humano, pois não existe nenhuma civilização conhecida que não transforme o meio que o rodeia em prol das suas necessidades. As transformações exercidas pela construção civil (construções rodoviárias, pontes, edifícios, portos, etc.) na natureza são em número, diretamente proporcionais ao crescimento demográfico e à evolução socioeconómica. Estas implicam não só um vasto consumo de recursos e energia, como também uma enorme produção de resíduos, que levam à mutação muitas vezes nociva do meio físico e biológico (pilar ambiental). Os muitos postos de trabalho fornecidos à população (pilar social) e o PIB que originam (pilar económico) fazem da construção civil um sector altamente sensível onde pequenas alterações de paradigma podem originar consequências devastadoras na sociedade.

A figura 8 reflete bem a insustentabilidade que a indústria da construção produz no mundo (exceto a criação de PIB e empregos). Tal facto verifica-se principalmente a nível energético, pois o uso da eletricidade constitui a maior parte do consumo de todo o parque edificado. Note-se que a energia elétrica é quase na sua totalidade produzida através da queima de combustíveis fósseis (carvão, gasóleo, gás, etc.) produzindo assim uma enorme quantidade de CO_2_{equ} e reduzindo os recursos não renováveis que são também outra das grandes preocupações ambientais. A destruição da flora, a poluição sonora e os riscos de saúde para os ocupantes dos edifícios, são fatores que também contribuem bastante para a insustentabilidade construtiva.

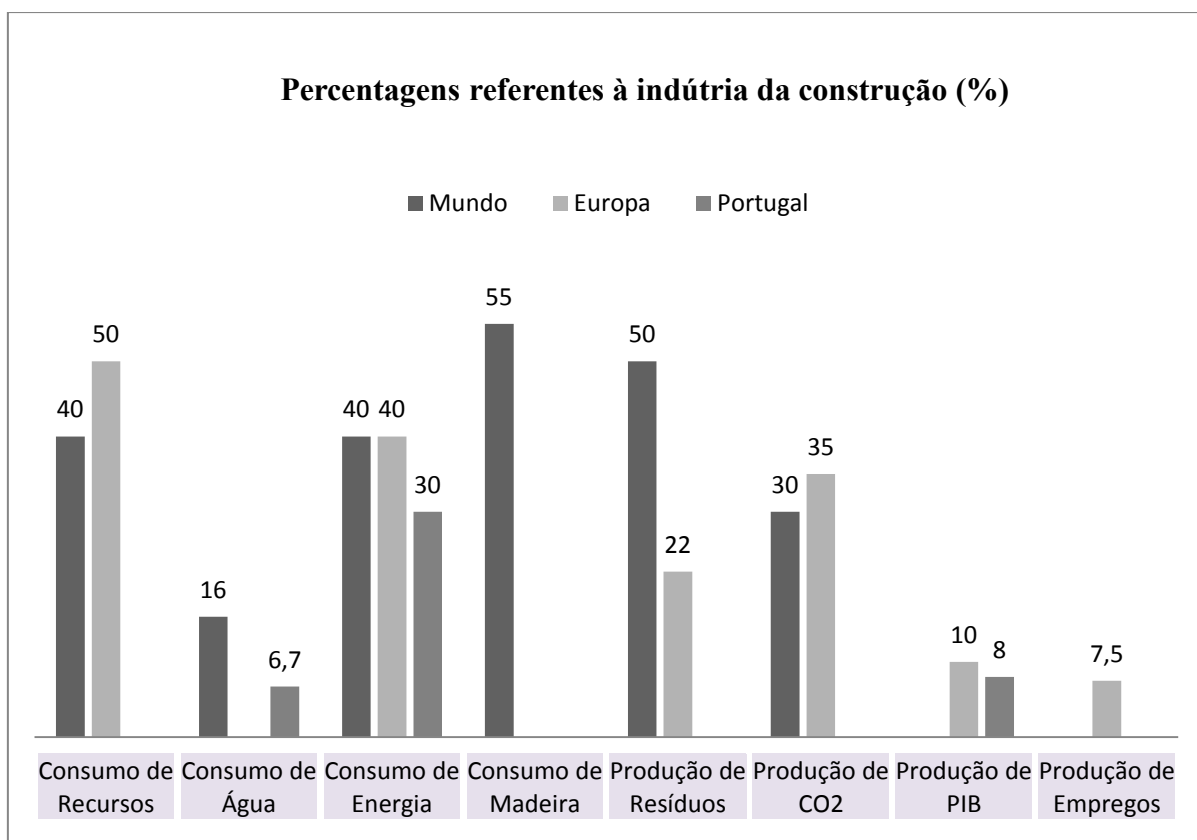


Figura 8 - Percentagens do consumo (recursos, água, energia e madeira) e de produção (resíduos, CO2, PIB e empregos) da indústria da construção.

Na sequência dos factos atrás mencionados, a sustentabilidade na construção nasce através da conferência do Rio realizada em 1992, que tornou implícito aos deveres internacionais uma modelação construtiva que respeitasse a transversalidade do DS. Só dois anos mais tarde é que o conceito “construção sustentável” foi definido pelo Conselho Internacional da Construção (1994) resultando nos sete princípios de base (Kibert, 1994) seguintes:

- Redução do consumo de recursos;
- Reutilização dos recursos;

- Utilização de recursos recicláveis;
- Proteção da natureza;
- Eliminação de tóxicos;
- Aplicação de análise de ciclo de vida em termos económicos;
- Ênfase na qualidade.

A partir de 1994 a construção sustentável suscitou um enorme interesse académico, potenciado, particularmente, pela capacidade poluidora e consumidora da indústria da construção, levando ao surgimento de novas tecnologias e adaptações à sustentabilidade que são um pouco diferentes e subjetivas em cada país/região. Kibert (2007) refere que embora ainda haja muito trabalho pela frente, já existem alguns bons exemplos que caminham na direção certa rumo à sustentabilidade, citando que “a Alemanha e o Japão já fizeram progressos muito significativos na redução da energia consumida dos edifícios, principalmente na aplicação de tecnologia fotovoltaica avançada. O Reino Unido prima mais pela enorme vontade de aplicar a sustentabilidade a todos os sectores, onde existe uma vasta quantidade de programas e debates orientadores direcionados para a construção sustentável”.

Mais recentemente Mateus (2009) equacionou as dimensões da construção sustentável (figura 9), integrando nos pilares do DS (ambiente, sociedade e economia) tanto aspetos de competitividade industrial (qualidade, custo e tempo) como também as exigências no âmbito da ecoeficiência² (Recursos, biodiversidade e saúde), resultando assim, numa lista de prioridades a que o autor chama de “pilares da construção sustentável”:

- Economizar energia e água;
- Assegurar a salubridade dos edifícios;
- Maximizar a durabilidade;
- Planear a conservação e manutenção dos edifícios;
- Utilizar materiais que sejam eco eficientes;
- Apresentar baixa massa de construção;
- Minimizar produção de resíduos;
- Ser económica;
- Garantir a segurança e a higiene no trabalho.

² Estratégia de gestão que combina eficiência económica e ecológica, no sentido de produzir mais com menos recursos, menos resíduos e menos riscos (*in* Dicionário da língua portuguesa Porto Editora)

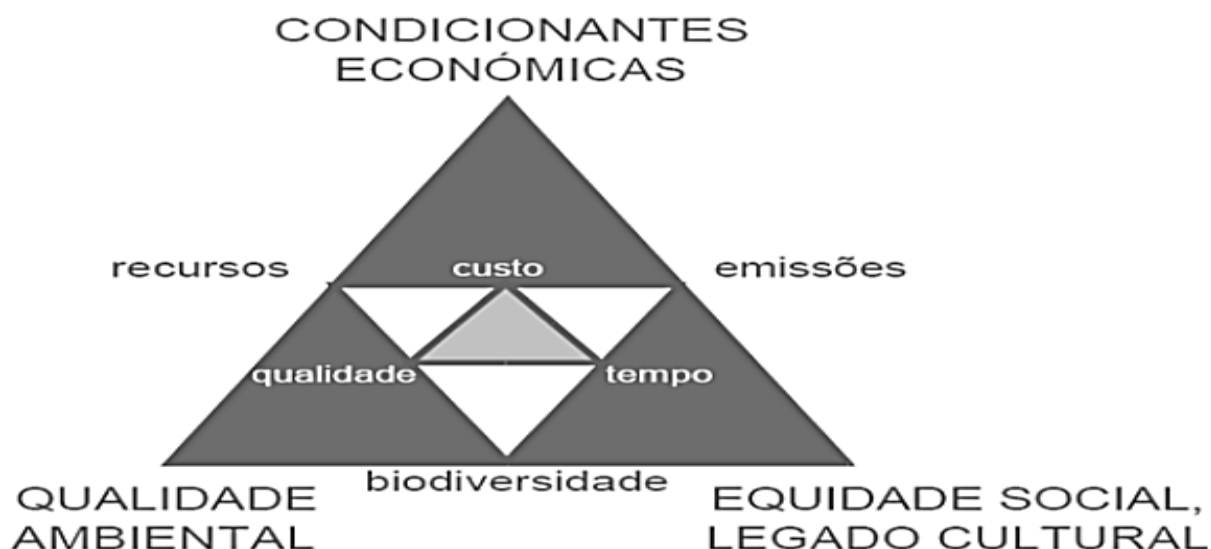


Figura 9 - Dimensões da Construção sustentável (Mateus, 2009)

Os materiais eco eficientes são aqueles que produzem baixo impacte ambiental durante o seu ciclo de vida, que se inicia na extração e no processamento das matérias-primas, seguindo-se da fase de construção e uso da obra e acabando na sua demolição e possível aterro ou reaproveitamento (figura 10). Em todas as etapas do ciclo de vida dos materiais de construção existem elevados gastos energéticos associados (transporte dos materiais, maquinaria necessária, usufruto da obra, etc.), que reduzidos ao máximo culminam em enormes benefícios à sustentabilidade na construção, como se poderá constatar no próximo subcapítulo onde esta matéria e outras relacionadas com os materiais de construção serão abordadas com mais detalhe.

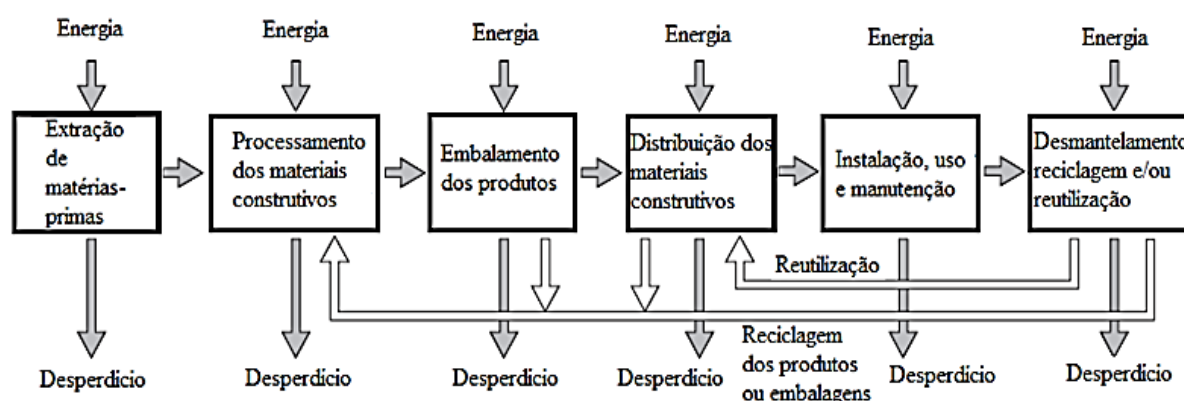


Figura 10 - Ciclo de vida dos materiais de construção, alterado a partir de Ramsey (2005).

Para que haja uma conjugação dos princípios da construção sustentável com uma boa prática construtiva, foram já elaboradas várias ferramentas de avaliação que atuam nas construções em todas as fases do seu ciclo de vida, ou seja, na decisão não só da conceção sustentável dos edifícios como também na escolha pormenorizada dos melhores materiais a usar e nos processos de reutilização/aterro dos materiais excedentes e em fim de vida (tabela 4).

Tabela 4 - Algumas ferramentas de avaliação de sustentabilidade de ACV (análise de ciclo de vida), de análise da sustentabilidade de edifícios e de concepção de edifícios, alterado de Pacheco-Torgal & Jalali (2007).

Aplicação	Ferramenta de avaliação	
	Denominação	Origem
Aplicação geral a estudos de ACV	SimapPro GaBi	Holanda Alemanha
Seleção de materiais	BEES	EUA
Concepção de edifícios	ATHENA EcoQuantum EnVest	Canadá Holanda Reino Unido
Sistemas completos de edifícios	LEED BREEM GBTTool Ecoprofile Escale Ecoeffect	EUA Reino Unido Canadá Noruega França Suécia

Este processo de caracterização e decisão é baseado na política e no ambiente local, nos inúmeros parâmetros e indicadores que se inserem nas três dimensões da construção sustentável e nos diferentes rácios de importância que lhes são atribuídos, que por norma regulam o equilíbrio sustentável pretendido na nota final do edifício. Normalmente, a nota sustentável final atribuída a um edifício resulta da soma e combinação do impacto de todos os materiais de construção associados à obra e ainda dos consumos energéticos inerentes à sua vida útil. Por todos os aspetos referidos atrás, não seria plausível aplicar a mesma ferramenta de avaliação em todos os países sem que se fizessem várias alterações em todo o seu conteúdo teórico prático. Contudo, segundo Mateus & Bragança (2005) a globalização cada vez mais notória do conhecimento, combinada com os recentes avanços tecnológicos pode resultar na aproximação para a criação de soluções avaliativas mais genéricas, com indicadores mais polivalentes.

A eficácia necessária dos métodos avaliativos ainda não atingiu literalmente a sustentabilidade exigida. As razões deste facto são muitas e vão desde a complexidade das variáveis envolvidas até a lentidão burocrática, mas a principal razão centra-se nas políticas de maximização de lucros desenvolvidas pela economia, que teimam em prevalecer como indicador mais importante (maior peso na nota final da avaliação sustentável do edifício) neste tipo de avaliações e que saem muitas vezes prejudicadas a nível ambiental e social.

A evolução positiva na sustentabilidade da indústria da construção deverá ser imperativa num futuro próximo, com especial atenção para a majoração da durabilidade e resistência dos elementos construtivos, para a diminuição de custos, tempos de construção, quantidades de matéria-prima e para a melhoria da eficiência térmica e energética dos edifícios. Pacheco-Torgal (2011) refere que a

reformulação da diretiva 2002/91/CE relativa ao desempenho térmico e energético dos edifícios novos, aprovada em 2010 pelo parlamento europeu, aponta para 31 de Dezembro de 2020 como o dia em que todos os edifícios privados têm de se enquadrar no conceito “edifícios de energia quase zero”. Estes edifícios devem possuir desempenhos térmicos correspondentes às classes mais elevadas e devem utilizar energia que provenha, na sua maioria, de fontes renováveis.

A diretiva 2002/91/CE não exige alterações nos edifícios já existentes mas recomenda que cada país se encarregue de ir transformando progressivamente o seu parque já edificado em “edifícios de energia quase zero” Pacheco-Torgal (2011). Na opinião do autor da presente dissertação de mestrado, a reabilitação dos edifícios existentes, deve ser uma opção primordial por parte dos serviços institucionais, pois estes edifícios revelam possuir elevadas perdas térmicas e energéticas que colocam a fasquia do consumo elétrico, de gás, etc. dos fogos muito acima da média europeia. Um exemplo a seguir são os projetos que as cidades do Porto e Lisboa concretizaram para reabilitar os seus centros históricos, como se poderá ler nos seguintes *sites*:

Porto- http://www.portovivosru.pt/pdfs/seminario2010/Apre_guia_1.ppt

Lisboa-<http://ulisses.cm-lisboa.pt/data/001/0055/index.php?ml=1&x=erul20112014.xml>

2.4 A sustentabilidade dos materiais de construção

Os materiais usados na construção civil metabolizaram-se bastante ao longo dos séculos, começando pela simples utilização da terra ou da pedra até chegarem à diversidade incrível observada nos dias que correm. Os esforços realizados na área dos materiais de construção foram desde sempre melhorar e aproveitar as suas características físicas (impermeabilidade, durabilidade, resistência térmica, etc.) e mecânicas (elasticidade, dureza, plasticidade, resistência a tensões, etc.), e continua a ser. Porém, o conhecimento humano evoluiu e também a certeza que muitas mais melhorias devem ser alcançadas, tendo como meta, a colocação dos materiais de construção a um nível sustentável.

Os materiais de construção são constituídos por uma ou mais matérias-primas, que podem ser renováveis ou não. Raro é o material usado nas construções que não seja primeiro submetido a um processo de transformação, que em certos casos pode ser extremamente complexo e dispendioso. Além dos gastos energéticos e emissões de GEE associados ao transporte, produção, aplicação e desmantelamento dos materiais de construção, existe ainda o grave problema da alteração nociva da biodiversidade, que inclui a elevada extração de matérias-primas e a vasta produção de resíduos. O aumento da procura de matérias-primas acompanhado pela escassez crescente de recursos não renováveis na Terra constitui mais uma preocupação para todos nós e é de facto motivo de alarme.

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Analisando a tabela 5 torna-se óbvio que alguns materiais sejam considerados, num futuro próximo, produtos de luxo, ou seja, apenas serão usados em último recurso e terão decerto um preço de mercado bastante elevado. A água utilizada na produção ou extração dos materiais de construção, representada na tabela 5, terá a sua qualidade bastante reduzida depois da sua função terminada, pelo que, da necessária reciclagem são originados mais consumos energéticos e mais resíduos potencialmente perigosos.

Tabela 5 - Conjunto de informações relativas a alguns materiais importantes na indústria da construção, alterado a partir de Berge (2009).

Matéria-prima	Reservas (anos)	Taxa de crescimento anual do consumo entre 1999-2006 (%)	Água utilizada na produção (l/kg)	Emissões de GEE no processo de produção (g .CO2 equ/Kg)
Cobre	31	3	15900	6000
Ferro/Aço	95	10	3400 (na produção de aço)	750 (ferro fundido) 2200 (produção do aço)
Zinco	22	4,5	-	-
Carvão	150	4,5	-	-
Gás natural	63	3	-	-
Crude	41	1,4	-	-
Lã mineral	35	-	1360	1700
Polietileno, Poliestireno e Poliuretano	42	-	-	1600, 3500, 14500

Os resíduos resultantes do ciclo de vida dos materiais de construção e que são originados essencialmente pela indústria mineira, são armazenados ou despejados quando não possuem solução de reciclagem. Este facto deve-se à quantidade de material extraído ser bastante superior, em média, ao material aproveitado. Os aterros revelam ser bastante perigosos para a fauna e flora, mas é bastante usual observar os inúmeros despojos, muitas vezes resultantes do desmantelamento de edifícios, instalados a céu aberto sem qualquer tipo de proteção e controlo (Mateus, 2009). Este tipo de lixeiras além de contribuir bastante para a alteração do *habitat* local pode também conter metais pesados³ presentes em colas, plásticos, etc. e COV⁴ presentes por exemplo nas tintas e vernizes. Ainda assim os desperdícios que são encerrados em locais de contenção, normalmente os mais perigosos, podem também representar um enorme perigo, nomeadamente em possíveis roturas estruturais comprometendo a qualidade da biodiversidade local através da contaminação do solo e nível freático. Note-se que os produtos poluidores podem percorrer centenas de quilómetros através de canais

³ Os metais pesados são elementos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, têm elevada massa e causam problemas de saúde em organismos vivos principalmente mamíferos, provocando grandes intoxicações proporcionais à sua concentração acumulada.

⁴ Compostos Orgânicos Voláteis (formaldeído, benzeno, tolueno, acetona, éteres de glicóis, etc.) são substâncias químicas que se dispersam rapidamente pelo ar à temperatura ambiente, são nocivos para o ambiente e para a saúde humana.

freáticos e rios que funcionam como via de circulação. A título de exemplo, desde a década de 70 já ocorreram pelo menos 30 acidentes ambientais graves em minas, 5 dos quais na Europa (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010, 2011).

O papel dos materiais na insustentabilidade não se cinge somente às razões mencionadas neste subcapítulo. Existem ainda pontos que devem ser exaltados pela sua perigosidade, como por exemplo: o efeito das substâncias tóxicas (COV's e metais pesados) e das propriedades radioativas contidas nas soluções construtivas, que provocam inúmeras doenças nos ocupantes dos edifícios. Roodman & Lenssen (1995) afirmam que 30 por cento dos edifícios novos e renovados sofrem de "síndrome do edifício doente", sujeitando os ocupantes, que gastam até 90 por cento de seu tempo lá dentro, a ter problemas respiratórios e de caráter mortal como é o caso do cancro, devido à insalubridade do ar interior. A salubridade do ar interior deve por isso fazer parte prioritária na avaliação sustentável dos edifícios devendo-se dar ênfase à procura de soluções alternativas que dispensem o uso de produtos tóxicos, que eliminem poluentes e que não produzam substâncias nocivas e indesejadas.

A desflorestação que, para além da devastação causada na fauna e flora local, ainda emite vastas quantidades de CO_2 para a atmosfera, originárias da queima ou decomposição da madeira. A produção de efluentes que muitas vezes não têm solução de reciclagem ou mesmo a acidificação do solo, da chuva e do oceano que ao produzir descidas de Ph exercidas pelo excesso de CO_2 , tornam os elementos mencionados impróprios à salubridade dos seus moradores (peixes, vegetação, corais, etc.).

Numa tentativa de reduzir os efeitos nocivos dos materiais de construção, os edifícios devem ser leves e mais duráveis (Mateus, 2009), pois reduzindo a quantidade de materiais e aumentando o seu tempo de vida útil, menos impactes serão expectáveis no seu ciclo de vida. Usar materiais reciclados constitui também uma opção muito interessante e transversal ao DS, porque não só resultaria em benefícios ambientais como também económicos e sociais. A reciclagem pode aumentar o emprego (ex. contratação de trabalhadores para novas empresas, que reaproveitam desperdícios industriais para produzir materiais de construção reciclados); pode em certos casos aumentar a durabilidade dos materiais de construção (ex. betão com adição de cinzas volantes); diminui os danos ambientais causados pelo aterro de resíduos construtivos e gera lucros consideráveis.

Os materiais incorporam energia, mesmo aqueles que são utilizados para a produzirem. Essa energia necessária nas diferentes fases do ciclo de vida dos materiais (figura 10) varia e depende de vários fatores como por exemplo a sua localização, o processo de fabrico etc. Berge (2009) afirmou que os maiores gastos energéticos estão associados com a extração e transporte das matérias até ao local de produção, cerca de 85 a 95 por cento. Atendendo que a poupança energética é uma prioridade relativa

ao desenvolvimento sustentável por todas as razões mencionadas na introdução deste capítulo, é que a escolha das soluções construtivas deve atender à introdução de materiais com pouca energia incorporada, se possível através duma análise de ciclo de vida (tabela 4).

Para que se combata a escassez dos recursos não renováveis, as matérias-primas a usar na indústria construtiva devem ser de preferência aquelas que possuam vastas reservas (argila, terra, areia, etc.) ou então materiais renováveis. Um exemplo de um excelente material renovável, com bastante utilidade na construção (produção de estruturas, revestimentos, etc.), é a madeira.

A sustentabilidade dos materiais de construção deve então refletir sobre a necessidade dos materiais serem escolhidos privilegiando os seguintes aspetos (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010):

- Não tóxicos e com baixa energia incorporada;
- Recicláveis e/ou que permitam o reaproveitamento de resíduos de outras indústrias;
- Duráveis e provenientes de fontes renováveis;
- Que estejam associados a baixas emissões de GEE;
- Cujas escolhas sejam levadas a cabo mediante uma análise do seu ciclo de vida.

A escolha dos materiais de construção é bastante complexa, devendo esta ser sustentada nas condições e características específicas do local em que se irá efetuar a construção. Por existir demasiadas variáveis envolvidas, os projetistas têm de ter especial atenção na escolha dos indicadores mais importantes a utilizar na avaliação da sustentabilidade e assegurar a transversalidade que o DS impõe. Os objetivos futuros nos conceitos da sustentabilidade dos materiais de construção são o contínuo progresso das propriedades dos materiais ao nível sustentável (monitorar, melhorar e implementar), por essa razão o aproveitamento de novas tecnologias que possam ser aplicadas aos materiais de construção são sempre uma mais-valia na difícil tarefa de tornar a indústria construtiva mais amiga da biodiversidade.

A presente dissertação de mestrado tem como principal objetivo o estudo e a caracterização dos contributos que a nanotecnologia poderá trazer para a sustentabilidade dos materiais de construção. Estes referidos contributos podem refletir-se em melhorias nas resistências mecânicas e durabilidade dos materiais de construção. Além disso podem contribuir para a melhor compreensão das propriedades dos materiais à nanoescala, potenciando, então, um melhor entendimento dos compostos existentes nos materiais e suas propriedades físico químicas. Este conhecimento alargado das características dos materiais que a nanotecnologia nos proporciona, abre novas janelas ao

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

desenvolvimento de materiais de construção eficientes, inteligentes e com capacidades desconhecidas até então, podendo revolucionar e muito o padrão atual construtivo.

CAPÍTULO 3: CONTRIBUTOS DA NANOTECNOLOGIA COM VISTA À SUSTENTABILIDADE DOS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

3.1 Introdução

O termo nanotecnologia surge pela primeira vez em 1974, por um professor da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, referindo-se ao processamento de materiais átomo a átomo ou molécula a molécula. Mas já em 1959 ainda sem o nome de Nanotecnologia, o físico Richard Feynman proferiu a primeira palestra sobre este campo da ciência, em Pasadena, numa reunião da Sociedade Americana de Física, com o nome mais que caracterizador “*There is plenty of room at the bottom*” (existe muito espaço lá em baixo). Outro grande precursor da nanotecnologia foi Eric Drexler, que utilizou as mesmas ideias de Feynman, porém adicionando um toque pessoal e inovador (Pacheco-Torgal & Jalali, 2011b). Drexler (1981) expressou no seu mais consagrado livro “*Engines of Creation*” de 1986, que a combinação do conhecimento macromolecular com o conhecimento tecnológico poderia resultar em grandes benefícios para a modelação de compostos biomecânicos. Os acontecimentos mais importantes sobre o capítulo da nanotecnologia estão representados na tabela 6 acompanhados pela sua cronologia.

Tabela 6 - Resenha histórica sobre a nanotecnologia, alterado a partir de Leydecker (2008)

1959	Feynman publica "There's Plenty of Room at the Bottom"
1974	Nasce o termo “nanotecnologia” pela mão de Norio Taniguchi
1981	Invenção do microscópio de efeito túnel (STM)
1985	Descoberta das " <i>buckyballs</i> " (esferas geodésicas constituídas por átomos de carbono) por Buckminster Fuller (figura 12-A)
1986	Invenção do microscópio de força atómica (AFM)
1990	Primeiros nanoprodutos no mercado
1991	Descoberta dos nanotubos de carbono por Iijima (figura 12-B)
2000	Bill Boy publica " <i>Why the Future Doesn't Need us</i> " iniciando uma era de contestação e debate sobre nanotecnologia
2007	Primeiro certificado de qualidade a nível mundial chamado “ <i>NT-cenários</i> ” sobre os riscos da nanotecnologia, elaborado pelo alemão Tüv-Süd

Toda a matéria existente no Universo por maior massa que tenha, resume-se apenas a um gigante amontoado de moléculas que por sua vez são também compostas por átomos. É a este pequeno mundo que a nanotecnologia se dedica, revelando as propriedades e características da natureza entre a escala 0.1 a 100 nanómetros (Pacheco-Torgal & Jalali, 2011b). A figura 11 dá uma noção do quão minúsculo é o mundo em nanoescala ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$). Este conhecimento detalhado permite não só uma compreensão alargada dos compostos e processos existentes a esta escala tão diminuta, como também

possibilita a recriação de mecanismos naturais (materiais biominéticos) e o *design* molecular em proveito das nossas necessidades.

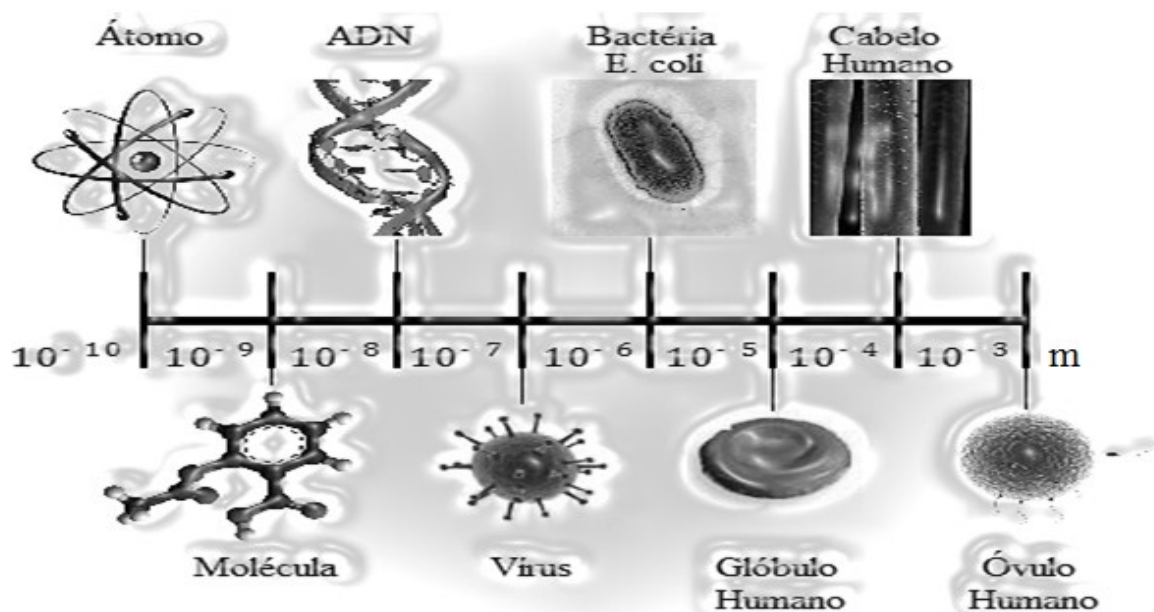


Figura 11 - Tamanhos de alguns compostos nos diferentes níveis da escala métrica.

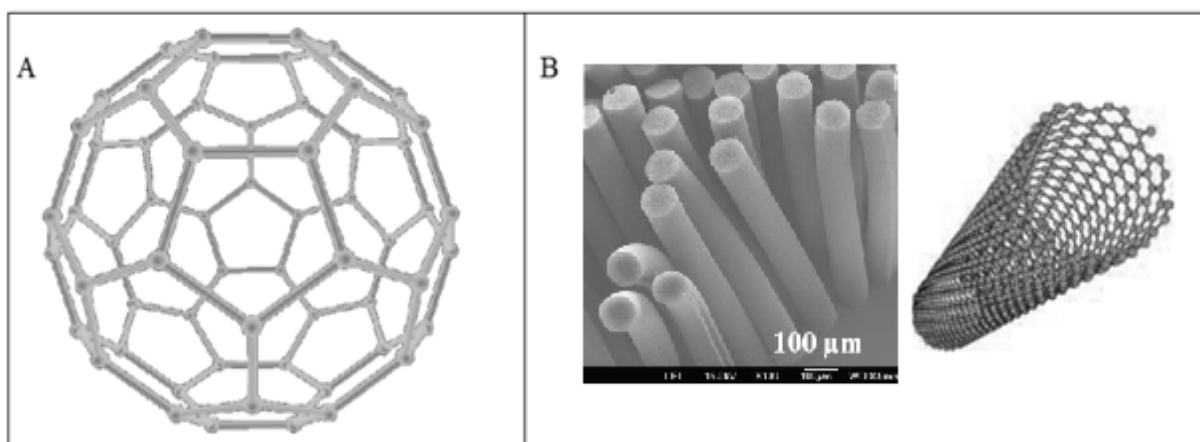


Figura 12 - A) Esfera geodésica constituída por átomos de carbono, B) Nanotubos de carbono visualizados através de um microscópio de força atômica à esquerda, à direita representação esquemática dos nanotubos de carbono de camada singular.

Para que este mundo reduto passasse da teoria à realidade visual, foi necessária a invenção de um microscópio com elevado poder de ampliação chamado “microscópio de efeito túnel”. Os microscópios mais potentes usando luz como forma de captar imagens, não conseguiam visualizar informações detalhadas da nanoescala, simplesmente porque a luz tem um comprimento de onda superior (400 a 800 nm). Este novo sistema foi criado em 1981 pelo físico suíço Heinrich Rohrer e pelo físico alemão Gerd Binnig, valendo-lhes o prémio Nobel da física em 1986, talvez pela ajuda preciosa que o invento veio fornecer aos investigadores da nanotecnologia.

Esta máquina tem um funcionamento diferente dos outros microscópios normais, pois parte do instrumento de medição encontra-se dentro de uma câmara de vácuo para que as nanopartículas não sejam perturbadas pelo ar envolvente. Além disso não são usadas lentes comuns mas sim corrente elétrica, que é traduzida em imagens virtuais através de diferenças de potencial, geradas pelos átomos. A corrente elétrica é captada por uma agulha com uma ponta “nano-aguçada”, que pode também interagir com os átomos ou moléculas, deslocando-os para onde quisermos. Estes aparelhos foram ficando mais sofisticados e nos dias que correm é usual encontrar imagens da nanoescala cada vez mais nítidas, através de microscópios eletrónicos ou de força atómica. As técnicas de captação também evoluíram, alargando em muitos casos a compreensão dos movimentos atómicos e eletrónicos.

O autor Bill Boy na sua controversa edição de "*Why the Future Doesn't Need us*" exalta principalmente os perigos que a nanotecnologia representa para a biodiversidade, referindo que no século passado as descobertas em energia nuclear, biologia e química contribuíram para a existência de grandes catástrofes (Boy, 2000). Os receios de Bill Boy são facilmente entendidos e muitas pessoas provavelmente concordarão com este ideal, pois existem sempre perigos relacionados com o uso nocivo ou até terrorista do conhecimento nanotecnológico.

A produção de nanoproductos não regulamentados aplicados por exemplo em cosmética, têxteis ou alimentação, é preocupante devido a proximidade humana porque ainda não são conhecidos todos os efeitos secundários. Nestas circunstâncias, o melhor a fazer será a prevenção por intermédio de avaliações de risco nanotecnológico, sem banir o saber humano. Se for visualizado o lado positivo, esta nova tecnologia também poderá salvar muitas vidas e resolver problemas que nos assombram, como é o caso da insustentabilidade energética global.

As aplicações nanotecnológicas surgiram com o passar dos anos, não só interesse académico como também privado. Várias corporações mundiais, integrantes da indústria energética ou eletrónica, investiram muito nesta área, e a prova disto é representada pelo elevado crescimento das publicações e inscrições de patentes durante as últimas décadas (figura 13). É evidente que no caso da medicina, ou mesmo da eletrónica, os avanços sejam mais notórios, muito pela importância que estes representam para a raça humana ou meramente por questões monetárias.

Vários autores especulam sobre o futuro da nanotecnologia, e alguns atrevem-se mesmo a prever, através de indicadores referentes à nanotecnologia (capital investido, nº de documentos científicos, nº de patentes registadas, etc.), onde e como ela poderá ter impactos mais significativos. Drexler *et al.* (2007) previram, para três horizontes temporais distintos, as aplicações das tecnologias de precisão atómica ou também chamadas de tecnologias “*bottom-up*” (ver previsões na tabela 7). Os autores

pensam que esta será uma ferramenta futura de diversas utilizações e fundamental ao uso eficiente da nanotecnologia.

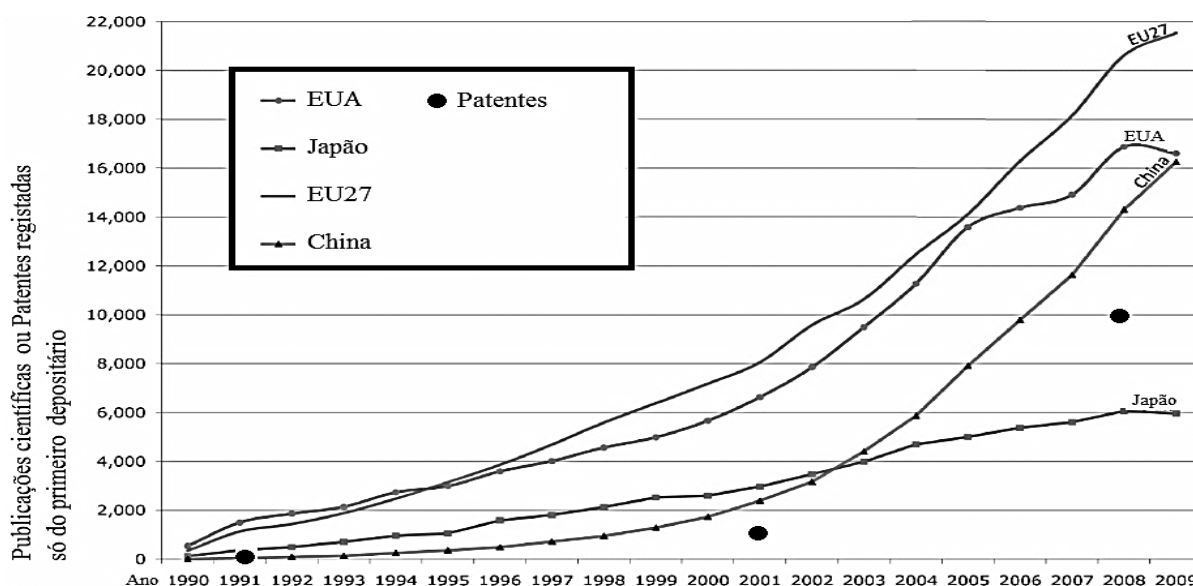


Figura 13 - Crescimento mundial dos documentos científicos e das patentes registradas no mundo desde 1991 até 2008 no âmbito da nanotecnologia. O crescimento médio anual do número de publicações e de patentes registradas durante 2001 a 2008 é de 23 % e 34.5% respetivamente. Alterado de Roco (2010).

Tabela 7 – Possíveis aplicações das tecnologias de precisão atômica para três horizontes temporais distintos. Alterado a partir de Drexler *et al.* (2007).

Horizonte I	Horizonte II	Horizonte III
Biossensores multifuncionais	Sistemas imunitários artificiais	Produção de órgãos humanos artificiais
Agentes antivirais e anticancerosos	Conceção de memórias RAM com capacidade na escala do "petabit" (10^{15} Bits ⁵)	Computadores com rapidez de cálculo na escala do "exaflop" (10^{18} Flops ⁶)
Células de combustível e de energia solar fotovoltaica em nanoescala	Produção de células solares de fio quântico ⁷	Remoção dos GEE da atmosfera
Nanosistemas produzidos artificialmente	Próxima geração de nanosistemas produtivos	Manufatura baseada em nanosistemas produtivos

As tecnologias *bottom-up* oferecem a possibilidade de construir sistemas funcionais de dimensões nanométricas, feitos de componentes e subsistemas, que por sua vez são elaborados a partir de blocos moleculares também manufacturados. Esta cadeia de processos pode tornar-se com o tempo completamente autónoma (também chamada de *self-assembly*) e cada vez de mais fácil, eficiente e

⁵ Bits - menor unidade de informação processada por um computador e que pode apenas representar um de dois valores binários: 0 ou 1 (in Dicionário da língua portuguesa Porto Editora).

⁶ Flops - "Floating point Operations Per Second", que em português, quer dizer operações de ponto flutuante por segundo.

⁷ Células fotovoltaicas de alta eficiência, feitas de nano-fios de silício envolvidos por polímeros.

complexa produção. Roco (2010) também pensa da mesma forma e prevê que até 2020 a produção de sistemas moleculares complexos com precisão atômica seja alcançada com sucesso. Outro formato mais contemporâneo que a nanotecnologia pode assumir é a abordagem *top-down*. Esta técnica permite não só reduzir à nanoescala estruturas já conhecidas (ex. transístores), como também a desconstrução de compostos maiores em novos nanoprodutos. Dos vários problemas associados com a produção de nanoprodutos, através de abordagens *top-down*, destaca-se a imperfeição resultante das estruturas superficiais (Das *et al.*, 1993).

O investimento financeiro, governamental e privado, no campo da nanotecnologia, tem sido cada vez mais evidente, principalmente nos países desenvolvidos. Os referidos investimentos têm dado os seus frutos, originando um crescimento exponencial na produção e na oferta de produtos derivados da nanotecnologia. Na tabela 8 é apresentada uma comparação entre três importantes indicadores nanotecnológicos (empregos originados, fundos em investigação e desenvolvimento (I&D) e capital de risco) entre 2000 e 2008, para que se tenha uma perceção do crescimento da indústria nanotecnológica no mundo. Na opinião de Bartos (2006) o investimento financeiro nas infraestruturas de investigação nanotecnológica da indústria construtiva deverá crescer, para que se abram novos caminhos para o desenvolvimento. No entanto dever-se-iam exigir melhores gestões dessas infraestruturas, para que apenas as investigações que tenham real conexão com os desígnios da construção sejam escolhidas.

Tabela 8 - Comparação dos investimentos nanotecnológicos em I&D pública e privada no mundo entre 2000 e 2008 e também o capital de risco e o número de empregos originados pela nanotecnologia nesse mesmo período. Informações retiradas de Joseph & Tretsiakova (2009).

Mundo	Empregos (Pessoas)	Fundos em I&D público e privado (mil milhões US\$)	Capital de risco (mil milhões US\$)
2000	60000	1,2	0,21
2008	400000	15	1,4
Percentagem de crescimento de 2000 a 2008	25%	35%	30%

A nanotecnologia, por ser multidisciplinar, é hoje em dia uma importante via de comunicação, onde existe uma vasta troca de informações e conhecimento entre os variados campos da ciência. Contudo, a informação nanotecnológica resulta de fontes científicas bastante diversificadas (física, química, mecânica quântica, Eng^a molecular), dificultando a aprendizagem e os trabalhos da I&D.

3.2 Nanotecnologia aliada à sustentabilidade dos materiais de construção

Os materiais de construção, pelas razões mencionadas no capítulo 2.4, são os principais responsáveis no que toca à insustentabilidade da indústria da construção, tornando-os num foco importante para futuras melhorias. A nanotecnologia pode ser uma ajuda crucial na otimização destes problemas e, por isso, o objetivo da presente dissertação é, mencionar os avanços nanotecnológicos já existentes, caracterizando apenas os mais importantes para a mobilização de melhorias sustentáveis nos materiais de construção.

Com a publicação do relatório RILEM TC 197-NCM “*Nanotechnology in Construction Materials*” (Zhu *et al.*, 2004), um estado da arte que reflete sobre os objetivos internacionais no âmbito da nanotecnologia para a construção, ficaram bem expressas as possíveis aplicações da nanotecnologia na construção. Neste relatório foi atribuída especial importância para a replicação dos sistemas naturais em função dos objetivos humanos (materiais bio miméticos) (Pacheco-Torgal & Jalali, 2011) e a manufatura de nano-robots. No RILEM TC 197-NCM fica também claro que perceber os fenómenos ocorridos durante o ciclo de vida dos materiais à nanoescala é de grande importância para o aumento da performance dos mesmos, como é o caso dos compósitos de cimento Portland, que são os mais utilizados no mundo (Scrivener, 2009).

A perceção das interações e processos físico-químicos ocorridos durante as fases de hidratação do cimento, bem como a fiel modelação da sua complexa estrutura molecular, levam ao conhecimento dos seus mecanismos patológicos e auxiliam o aparecimento de novas soluções mais ecoeficientes. Desde o RILEM TC 197-NCM, até ao que consta nos trabalhos realizados pelo NICOM-3 “*Nanotechnology in Construction 3*” (Bittnar *et al.*, 2009), alguns progressos foram atingidos, principalmente em betões com o uso de cimento Portland e em questões de poupança energética de edifícios. A preocupação em relação à toxicidade dos nano-materiais para com o Homem e o ambiente foi também um tema de grande destaque do NICOM-3.

A seguir é apresentada, na tabela 9, uma compilação informativa de vários autores, elencando os benefícios que a nanotecnologia traz para os materiais de construção, identificando não só os diferentes elementos construtivos, onde a nanotecnologia pode ser aplicada como também observações das suas potencialidades redutoras de insustentabilidade. Como se pode concluir pela tabela 9 a nanotecnologia produz melhoramentos em todos os pilares da construção sustentável. A nível ambiental, além de existir um menor consumo de recursos, a maior eficiência energética prevista para os novos edifícios (melhoramento da eficiência de células fotovoltaicas, revestimentos térmicos e da

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

iluminação tanto natural como artificial) reduzirá bastante os consumos energéticos e automaticamente os custos e poluição associados. Existe também a possibilidade de minorar os poluentes existentes na atmosfera e na água. A nível económico conclui-se que o facto de os materiais serem mais duráveis e menos pesados, conduzem a uma redução dos orçamentos finais das construções.

Tabela 9 - Principais aplicações da nanotecnologia em materiais de construção com vista à sua sustentabilidade. Tabela elaborada a partir de vários autores (Lee *et al.*, 2009; Halicioglu, 2009; Bartos, 2006; Elvin, 2007; Zhu *et al.*, 2004; Serrano *et al.*, 2009)

Aplicações	Propriedades dos novos materiais	Nanoprodutos
Isolamentos térmicos	Isolamentos térmicos muito eficientes, de baixa toxicidade e reduzida dependência de recursos não renováveis. Chegam a ser 10 vezes mais eficientes que os materiais convencionais (EPS, XPS).	Aerogel, revestimentos e placas finas e flexíveis.
Revestimentos	Nanopartículas podem ser introduzidas na conceção dos materiais ou podem ser aplicadas a substratos usando deposição química de vapor, mergulho, <i>spray</i> e revestimento de plasma para criar uma camada ligada ao material base: tintas, vidros, películas, tendas, alumínio, papel de parede entre outras.	Revestimento de autolimpeza e anti-graffiti, revestimentos anti-mancha, superfícies purificantes do ar, revestimentos resistentes aos riscos, revestimentos anti-embaciamento e anti-gelo, revestimentos bactericidas, revestimentos anticorrosivos e resistentes à penetração molecular.
Adesivos	Materiais com superfícies adesivas, substituindo os adesivos químicos tradicionais. Elimina resíduos tóxicos e aumenta a capacidade adesiva.	
Iluminação	Aumenta o poder de iluminação, enquanto reduz o consumo de energia, recursos e custos.	Díodos emissores de luz (LEDs), díodos emissores de luz orgânicos (OLEDs)
Energia solar e baterias	Aumento da eficiência na geração de energia em células fotovoltaicas e de hidrogénio, enquanto reduz o custo, o tamanho e o material utilizado. Aumento da capacidade de armazenamento energético em baterias e da eficiência de recuperação de novos dispositivos geotérmicos.	Acessórios solares de silício, nanotecnologias solares de película fina. Novas células de hidrogénio.
Sensores	Monitoramento em tempo real das estruturas: medir forças, cargas, os níveis de humidade, temperatura, pressão e emissões químicas.	Nanotubos de carbono e Nano- Fe_2O_3
Purificação do ar e da água	Propriedades filtrantes, eliminação de odores indesejáveis, remoção de elementos nocivos e dessalinização da água.	Placas e substâncias purificantes
Materiais estruturais	Melhora as resistências, flexibilidade e tempo de vida útil, enquanto reduz a taxa de deterioração, toxicidade, volume e o peso.	Betões, aço, madeira, novos materiais estruturais.
Materiais não estruturais	Aumento da durabilidade. Redução das perdas térmicas dos edifícios. Aumento da performance das misturas betuminosas.	Vidros, cerâmica, plásticos, polímeros, gesso cartonado, misturas betuminosas.

Além disso, a utilização de materiais mais duráveis e com capacidade de autolimpeza, poderão reduzir o investimento de manutenção que muitos edifícios necessitam, nomeadamente na pintura de fachadas e na limpeza de vãos envidraçados que, muitas vezes, estão a alturas elevadas ou em coberturas inacessíveis. A nanotecnologia trará também vantagens de carácter social para a indústria construtiva: empregos, oportunidades de negócio e possibilitará um ambiente exterior mais limpo e um ambiente interior mais saudável, desprovido de tóxicos e bactérias nocivas à saúde humana.

No 3º Simpósio Internacional da Nanotecnologia na Construção (NICOM-3), os autores Lee *et al.* (2009) resumiram algumas das mais importantes aplicações dos nano-materiais em desenvolvimento na indústria da construção. Na tabela 10 são apresentadas essas aplicações, nomeadamente materiais de alto desempenho estrutural, revestimentos multifuncionais e pinturas, acompanhados pelas expectativas que tais compostos produzem quando se misturam ou se aplicam sobre os materiais de construção. Ainda no mesmo documento, os autores refletiram sobre os riscos associados à toxicidade resultante do ciclo de vida dos nano-materiais, que, nas suas diversas fases, representam potenciais perigos ao Homem, aos animais e provavelmente ao resto da biodiversidade. Na figura 14 estão representados todos os tipos de exposição verificados durante o ciclo de vida dos nano-materiais.

A nanotecnologia, por ser pouco desenvolvida na atualidade, possui, a curto/médio prazo, um potencial ainda mais alargado do que o até aqui referenciado. Contudo é aconselhável zelar primeiramente pela segurança da natureza e não antecipar o uso de nano-materiais sem antes se ter a certeza que estes são estáveis e não tenham efeitos secundários indesejados.

Pelo que se pode observar na figura 14, os resíduos provenientes das emissões industriais e do desmantelamento construtivo não possuem solução de momento, pelo que se torna fulcral uma procura de soluções, rápidas e incisivas, que tornem possível a devolução limpa destes nano-resíduos à natureza ou até o seu reaproveitamento por via da reciclagem.

Além disso, ainda não se conhecem bem os riscos associados com a exposição e contacto das nanopartículas com os seres humanos. Segundo Lee *et al.* (2009) as nanopartículas produzem danos ao nível celular e alterações no ADN, que se podem converter em irritações respiratórias ou mesmo em patologias cancerosas.

Em suma, embora a nanotecnologia tenha um conteúdo muito importante para a indústria construtiva, deve evoluir no sentido de se tornar também uma ciência mais sustentável, de modo a que os seus potenciais perigos possam ser: previstos com antecedência; evitados ou solucionados rapidamente no caso de alguma problemática surgir.

Tabela 10 – Principais aplicações dos nano-materiais em desenvolvimento na indústria da construção e suas expectativas de rendimento. Informações recolhidas de Lee *et al.* (2009) e Xu *et al.* (2010).

Materiais de construção	Nanoprodutos utilizados	Expectativas
Betão e argamassa	Nano-filamentos de Carbono	Reforço estrutural e anti fendilhamento, auto compactação, maior trabalhabilidade, autolimpeza, etc.
	Nano- SiO_2 Nano- Fe_2O_3 Nano-argila Nano- Al_2O_3 Nano- TiO_2	
Vidros	Nano- TiO_2/HN_4F	Autolimpeza Anti-embaciamento
	Nano- SiO_2	Bloqueia os raios UV e o calor Proteção contra Incêndio
Revestimentos	Nano- TiO_2	Autolimpeza e anticorrosivo
Tintas	Nanopartículas de prata	Atividade bactericida
Células fotovoltaicas	Dye / TiO_2	Eficiência da energia solar e fotovoltaica
	C60 e nanotubos de carbono	
	CdSe <i>Quantum Dot</i>	
Cimento	Nanotubos de carbono	Robustez Alta performance
	Nano-fibras de polipropileno	Resistência ao fogo
Vidros, cerâmicos, argamassa, betões, etc.	Nano- TiO_2 Nano - $Ag-TiO_2$	Purificação do ar e água Efeito bactericida

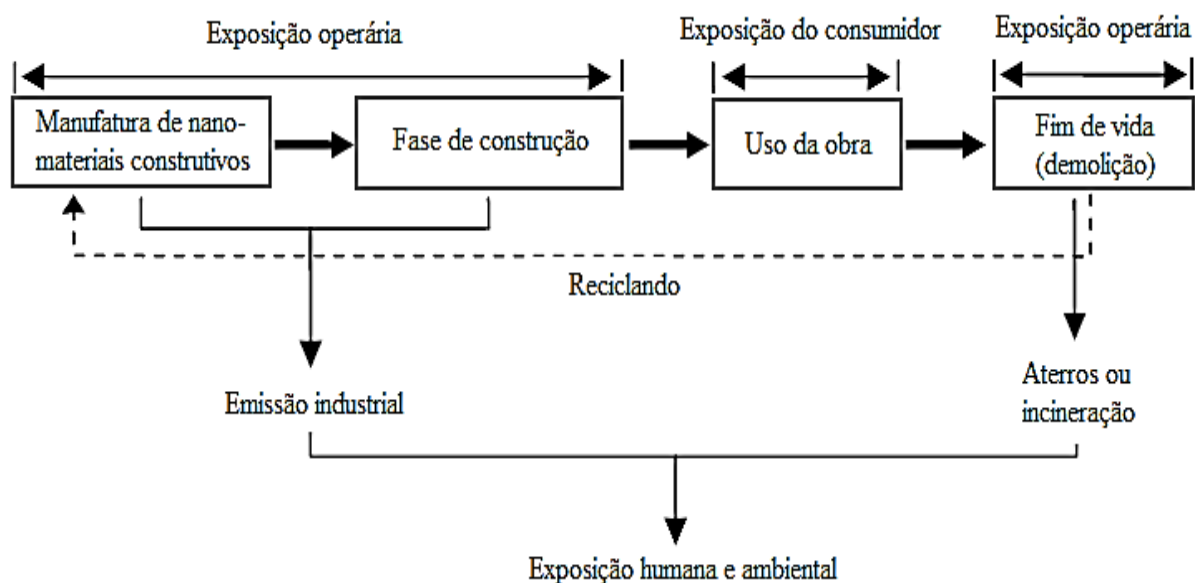


Figura 14 - Potenciais impactos dos nano-materiais para o Homem e para a biodiversidade. Alterado a partir de Lee *et al.* (2009).

CAPÍTULO 4: NANOTECNOLOGIA EM ARGAMASSAS E BETÕES

4.1 Introdução

Os produtos ligantes são usados pelo homem há milénios devido à facilidade na moldagem e à capacidade resistente que o material adquire depois de endurecido, como é o caso da argila. A invenção da argamassa e dos seus ingredientes (agregado, ligante e água) remontam à cultura Egípcia, mas só com a descoberta das pozolanas pelos Gregos, e depois redescoberta mais tarde pelos Romanos, é que a argamassa passou a ter um papel mais funcional na história da construção. Um exemplo claro desse facto é a construção do Coliseu e do Panteão em Roma, que envolvem misturas com os seguintes ingredientes: agregados, cal, pozolanas e água. As pozolanas oferecem menor rapidez de presa e desempenho mecânico comparativamente ao cimento, daí as pozolanas não serem tão usadas no presente (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

A utilização em larga escala de argamassas e betões começou no século XIX, com a descoberta do cimento Portland por Joseph Aspidin. Nos dias que correm nota-se um aumento progressivo do consumo de cimento Portland (figura 15), muito devido ao seu baixo custo. Em 2003 consumiam-se 2.1 mil milhões de toneladas por ano em todo o mundo (Coutinho, 2003), em 2007 os consumos já atingiam as 2.8 mil milhões de toneladas e prevê-se que alcance a quantidade de 6 mil milhões em 2050 (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010).

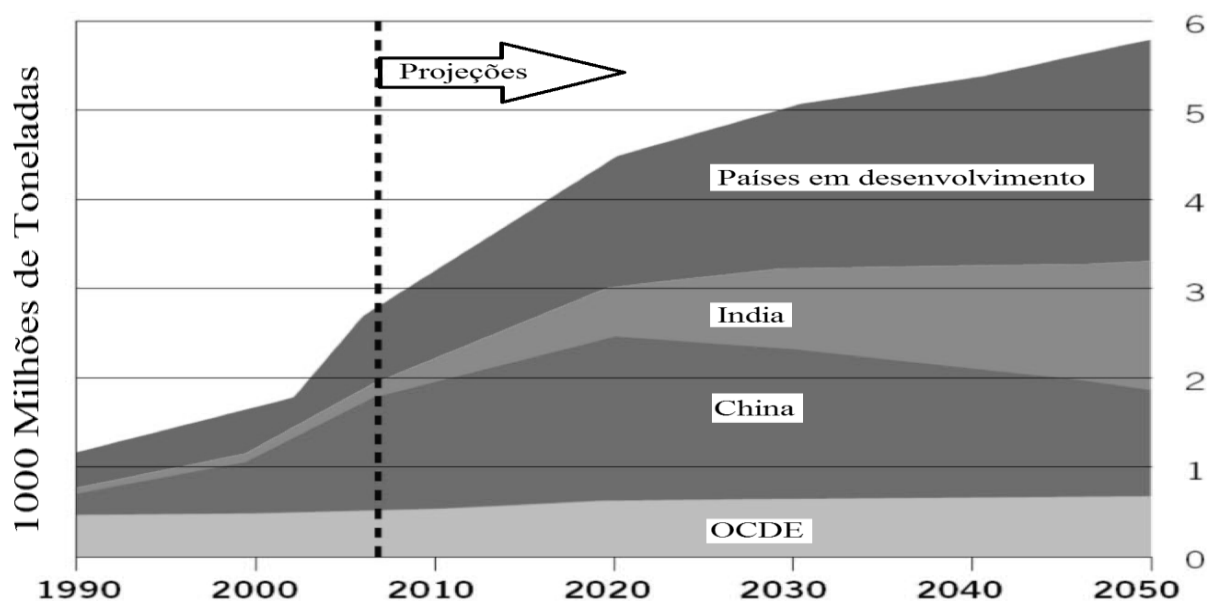


Figura 15 - Crescimento exponencial do consumo de cimento Portland no mundo (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010b).

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Este fenómeno, com tendência a aumentar, teve origem principalmente no recente desenvolvimento económico e tecnológico de alguns países, que em norma possuem grandes densidades populacionais como é o caso da China. A escolha primordial de betões (ou argamassas) e seus constituintes (cimento, água, agregados, aditivos e adjuvantes), para a conceção estrutural e para o revestimento de edifícios e obras de arte reflete bem a sua viabilidade construtiva, ainda muito atual, não só pelo baixo custo, mas também pela eficiência e rapidez de execução que proporciona.

Os betões à base de cimento Portland contribuem bastante para a insustentabilidade da indústria construtiva, isto porque para a sua produção são consumidas grandes quantidades de recursos naturais e energia. Além disso, emitem dióxido de carbono para a atmosfera (figura 16), proveniente, principalmente, do fabrico do cimento. Segundo Pacheco-Torgal *et al.* (2005) o dióxido de carbono resultante da produção de cimento é igual à massa de cimento fabricado, e é originado, essencialmente, devido à necessidade de altas temperaturas (cerca de 1450 ° C) e à descarbonatação do calcário no processo de clinquerização. Scrivener (2009) afirma que o cimento só é o maior poluidor da indústria construtiva devido à sua vasta utilização. Afirma, também, que não existe ainda outro material que o possa dispensar, refletindo que usar outros materiais só iria piorar a pegada ecológica (fazer comparação na tabela 11). Além do preço do cimento ser baixo, as reservas de outros materiais não são suficientes para a substituição do cimento na sua grande variedade de funções. Note-se que os principais óxidos presentes no cimento (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O) perfazem 90 por cento da crosta terrestre.

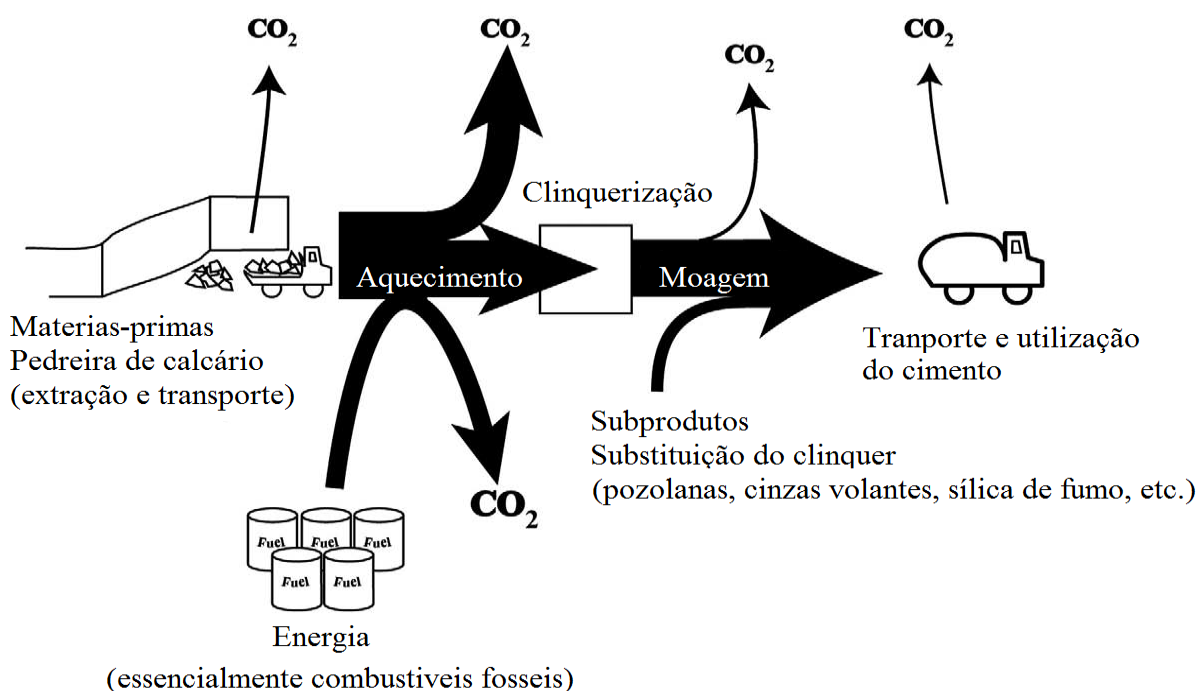


Figura 16 - Processo simplificado do fabrico de cimento, com um interesse específico na quantidade de emissões de CO₂ e de energia utilizada. A espessura das setas é proporcional à quantidade de material. Alterado a partir de Habert *et al.* (2010).

Tabela 11 - Energia e dióxido de carbono incorporados em alguns materiais de construção produzidos nos Estados Unidos. Alterado a partir de Calkins (2009)

Material de construção	Energia incorporada (MJ/ton)	Dióxido de carbono incorporado (kg de CO₂/ton)
Calcário	240	12
Gravilha	300	16
Terra batida	450	24
Madeira macia (placas grandes)	1971	101
Cimento Portland, contendo 64-73% de escória	2350	279
Cimento Portland, contendo 25-35% de cinzas volantes	3450	585
Granito local	5900	317
Tijolo	8200	850
Barras e hastes de aço	19700	1720

Contudo, o betão de cimento Portland tem o problema de ser relativamente permeável e passível a ataques químicos, colocando em causa a integridade e durabilidade dos elementos construtivos e das armaduras inerentes. Neste contexto, o uso de cimento Portland e o aumento da durabilidade são um objetivo crucial para a sustentabilidade do betão. A título de exemplo Mora (2007) referiu que o aumento da durabilidade do betão de 50 para 500 anos significa uma redução de 1000% do seu impacto ambiental.

Pela importância do betão no paradigma construtivo, este capítulo será dedicado, numa primeira fase, aos avanços alcançados na compreensão das fases de hidratação do cimento Portland, que levam a um melhor conhecimento dos seus mecanismos de endurecimento e de deterioração. A segunda fase será dedicada aos aditivos nanotecnológicos já conhecidos capazes de alterar positivamente as propriedades físico-químicas e mecânicas de pastas, argamassas e betões de cimento Portland, com intuito de maximizar as suas durabilidades e resistências e diminuir a quantidade de ligante.

4.2 Potencialidades do conhecimento dos compostos produzidos durante as fases de hidratação do cimento Portland para a modelação de argamassas e betões mais eco eficientes

Durante a evolução do processo de hidratação do cimento Portland com os demais ingredientes, todos os seus constituintes interpretam um papel químico na múltipla reação, condicionando de várias formas o produto final, entre as quais: a densidade, a coesão, a retenção de água, a porosidade, etc. Por

isso este fenómeno é extremamente complexo e facilmente influenciável por vários aspetos, que tornam difícil a previsão exímia das propriedades físico-químicas e moleculares dos reagentes. Os fatores mais proeminentes nas alterações ocorridas durante a hidratação do cimento, segundo Odler (2004), são os seguintes:

- Composição do cimento e presença de iões nas estruturas cristalinas;
- Finura do cimento;
- Relação água/cimento (a/c);
- Temperatura e humidade de cura;
- Presença de aditivos químicos que alteram as propriedades reativas do processo;
- Substituições do clínquer ou do cimento por: escórias; cinzas volantes; sílica de fumo; pozolanas; etc.

As propriedades fundamentais dos compósitos de cimento Portland (resistências mecânicas, fendilhação, retração e fluência, ductilidade e deformação) são, na opinião de Corr & Shah (2005), condicionadas pelas propriedades evolutivas dos seus constituintes, entre a nano e a meso-escala, principalmente durante as várias fases de hidratação do cimento. Para se compreender melhor a complexa estrutura molecular do betão solidificado, deve-se primeiro tentar perceber os fenómenos físico-químicos ocorridos durante as diversas fases de hidratação do próprio ligante (cimento Portland).

4.2.1 Compreensão dos produtos gerados e dos principais mecanismos de degradação durante as fases de hidratação do cimento Portland

O cimento Portland quando entra em contacto com a água sofre um processo de hidratação muito complexo que consiste numa série de reações químicas em cadeia, gerando, essencialmente, calor (Odler, 2004). Cada reação química individual corresponde a uma fase da hidratação em que diferentes materiais (geralmente o cimento Portland pode incluir: clínquer, óxidos e sulfatos de cálcio, etc.) reagem entre si e com a solução aquosa. Chen *et al.* (2003) afirmam que existem mais de 30 diferentes fases cristalinas de silicatos de cálcio hidratados (CSH).

O clínquer, produto que participa em maior percentagem na mistura, é constituído por $2/3$ em massa de silicatos dicálcicos ($\beta - C_2S$) e tricálcicos (C_3S), o restante é constituído por aluminatos cálcicos e óxidos de ferro entre outros óxidos. O momento mais importante da hidratação do cimento é quando os $\beta - C_2S$ e C_3S , com diferentes velocidades reativas no processo (o $\beta - C_2S$ é mais lento), entram em contacto com a água formando, ambos, um composto quase amorfo de silicatos de cálcio

hidratados (CaO , SiO_2 e H_2O ou fase CSH) constituído por gel CSH (figura 17) e também os hidróxidos de cálcio (Ca(OH)_2 ou CH) (Odler, 2004).

A quantidade de CH, presente na pasta, depende do grau de hidratação do cimento e, ao contrário do gel CSH, é muito mais cristalino, chegando a ter diâmetros de dezenas de micrómetros. Além disso, o CH encontra-se disperso em toda a microestrutura, constituindo tipicamente 20 a 25% do volume dos produtos sólidos (Schulson *et al.*, 2001). Sendo o CH cristalino, torna-se mais fácil a obtenção da sua estrutura molecular através da difração por raio-X, que pode identificar a quantidade cristalina da solução. Ulm *et al.* (2004) afirmam que a fração de volume de CH pode também ser estimada a partir do equilíbrio das reações químicas ocorridas.

O gel CSH, um composto visco elástico que no fundo é a “cola” do sistema compósito, é, segundo vários autores (Jennings, 2009; Pellenq *et al.*, 2009; Allen *et al.*, 2007) e, dependendo do seu comportamento depois de hidratado, o responsável pela retração, fendilhação, permeabilidade, fluência e deformação do betão depois de endurecido.

Embora ainda não se conheçam todos os compostos do gel CSH, sabe-se que este meio poroso é constituído por camadas desordenadas, formando correntes estruturais alongadas de silicatos de cálcio, que, por sua vez, são separadas por um espaço intercalar, preenchido com água e minerais em movimento. Esta afirmação resulta inicialmente das descobertas realizadas por Bernal *et al.* (1952) e mais tarde esclarecidas por Taylor (1956) e Taylor (1993). Os mesmos reportaram também que a estrutura molecular da fase CSH era análoga a alguns minerais raros que se encontram na natureza, como por exemplo as lâminas de tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e jennite ($\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Além disso, a fase CSH, quando analisada na escala do nanómetro, é caracterizada pela sua heterogeneidade, ou seja, é constituída em grande percentagem por superfícies irregulares, defeitos moleculares e nano-poros que diminuem a densidade da matriz cimentícia. Preenchendo os nano-poros encontra-se uma solução altamente básica, composta por água e vários minerais, essencialmente o cálcio (figura 17). Os defeitos estruturais do gel CSH (figura 18) além de tornarem os compósitos mais instáveis e porosos dão também a possibilidade destes receberem moléculas ou átomos convidados, que tanto podem reforçar a estrutura molecular como também ajudar a fragilizá-la.

A lixiviação do cálcio, ocorrida nas pastas cimentícias, é um problema antigo e já bastante referenciado. Este fenómeno químico é um mecanismo de degradação, que faz com que os iões de cálcio migrem da estrutura do gel CSH para a solução aquosa presente nos nano-poros, gerando a dissolução do CH e a descalcificação do CSH (Marchand *et al.*, 2000).

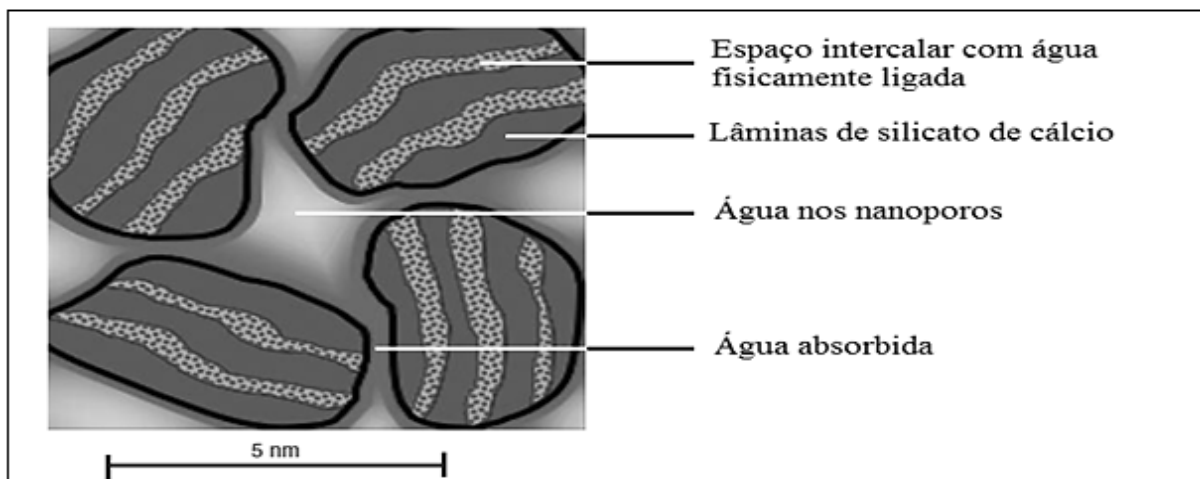


Figura 17 - Representação do CSH com ausência dos cristais CH, concebida por Allen *et al.* (2007).

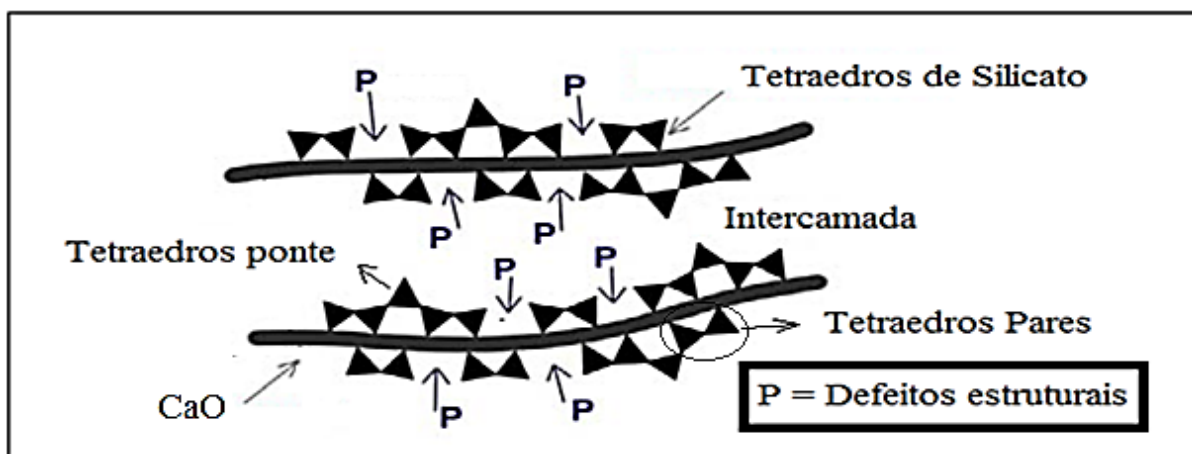


Figura 18 - Representação do gel CSH. As correntes seguem um modelo “dreierkette”, em que a menor unidade de repetição contém três tetraedros de silicato. Alterado a partir de Raki *et al.* (2009).

Quando ocorre a lixiviação do cálcio, a mistura tem tendência a ficar menos densa em alguns pontos, tornando-se mais porosa. Este fenómeno prejudica não só as resistências mecânicas, como também a permeabilidade (Marchand *et al.*, 2000), permitindo assim a entrada de iões nocivos (sulfatos, CO₂, água, etc.), responsáveis pelo envelhecimento precoce do betão e das armaduras inerentes. Subramani (2008) estudou os efeitos da exposição de sais de magnésio em cimento Portland hidratado, e concluiu que os iões de cálcio, menos estáveis, eram substituídos das estruturas atómicas (no caso em estudo foi usada a tobermorite), dando lugar a sais de magnésio e iniciando, assim, a deterioração do cimento Portland. O mesmo autor afirma que o produto da lixiviação por magnésio incutiu um decréscimo considerável no módulo de elasticidade da estrutura CSH.

O número de átomos de cálcio, presentes nos espaços intercalares aquosos da tobermorite, é, na opinião de Selvan *et al.* (2011), dependente do rácio CaO/SiO₂ (C/S) presente no gel CSH. Um maior rácio de C/S contribui fortemente para o preenchimento dos defeitos estruturais existentes no gel CSH.

As energias potenciais interatômicas, geradas pelo cálcio intercalar, são muito maiores do que as do cálcio estrutural, que quimicamente quer dizer que o cálcio estrutural é mais estável e resistente à lixiviação (Selvan *et al.*, 2011). Em suma, quanto maior o rácio C/S no gel CSH, maior será a sua estabilidade química e maior será a durabilidade do aglomerado final.

Quando a fase CSH já se encontra num estado mais sólido, a quantidade de água presente nos poros dos compostos granulares vai sendo diminuída, dando lugar às constantes cristalizações ocorridas, podendo assim existir variações na densidade e na sua resistência do compósito. Daí resulta a verdadeira importância dada ao gel CSH, pois é nessa fase que as principais propriedades do betão são originadas.

A determinação da nano-estrutura e das reações químicas, ocorridas durante as fases de hidratação do cimento Portland, são de extrema importância, não só para a melhor compreensão dos seus mecanismos de degradação, como também para a descoberta de compostos que contribuam para a reparação molecular dos mesmos. Com os recentes avanços em técnicas nanotecnológicas, modelos teóricos e instrumentos de medição, as probabilidades de otimização dos betões de cimento Portland são maiores e mais fiáveis. No próximo subcapítulo serão abordados estes avanços, capazes de apresentar, aos investigadores, novas soluções para uma ampla gama de betões mais sustentáveis.

4.2.2 Avanços na modelação molecular das fases de hidratação de argamassas e betões de cimento Portland

A necessidade do conhecimento das propriedades da cinética da água e da estrutura molecular das fases de hidratação de pastas cimentícias não é recente, pois são um passo importante para a possível produção de compósitos de cimento Portland, com as propriedades necessárias para um determinado uso e exposição ambiental. Já muitos autores tentaram aproximar-se da definição dos produtos de hidratação gerados no cimento, através de inúmeros modelos empíricos, mas os resultados mostravam ser pouco rigorosos e apresentavam falhas significativas na prática (Sanchez & Sobolev, 2010; Pacheco-Torgal & Jalali, 2011).

Recentemente, as conquistas da nanotecnologia, aliadas à química e à engenharia molecular, vieram permitir que as propriedades mecânicas e quânticas, as estruturas moleculares e a cinética da água sejam identificadas com mais rigor, usando tanto recursos matemáticos como tecnológicos. Alguns modelos empíricos de simulação atômica usados no passado continuam a ter a sua influência racional, mas são as capacidades dos novos instrumentos e técnicas de medição que têm agregado um maior contributo para o conhecimento das fases de hidratação do cimento Portland.

O elevado número de publicações sobre as propriedades moleculares da fase CSH, mostram que os inúmeros modelos usados desdobram-se em diferentes características, mas baseiam-se essencialmente nos modelos estruturais de Taylor (1993) ou Richardson (1999), que imitam a estrutura molecular do gel CSH. Esta técnica usa minerais raros existentes na natureza, do tipo tobermorite, jennite ou outros do mesmo género. Estes minerais raros permitem à investigação iniciar os seus estudos com uma base estrutural moldável aos seus desejos, como por exemplo variar o C/S ou incorporar moléculas convidadas. Estes modelos estruturais dão ainda a perceção mais realista das possíveis trocas iónicas na estrutura molecular da pasta hidratada, importantes tanto na descoberta dos sistemas de degradação como também nos benefícios que certas adições dão aos compósitos de cimento Portland (ex. sílica de fumo ou nanopartículas).

Um exemplo desse tipo de estudos são os de Manzano *et al.* (2011), que estudaram os impactos reativos de iões convidados (Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+}), chegando a conclusões muito satisfatórias acerca da ação negativa do Mg^{2+} e à ação positiva de Al^{3+} e Fe^{3+} nas fases de hidratação do cimento Portland. Por exemplo, a diminuição da dissolução de CH e CSH pode ser induzida pela adição de Fe^{3+} ao clínquer. Os modelos empíricos ajudam também na obtenção de propriedades não alcançadas pela instrumentação, como é o caso dos campos de forças entre átomos. Além disso, possibilitam uma melhor compreensão teórica das experiências. A seguir é apresentada, na tabela 12, uma descrição dos tipos de modelos empíricos de simulação atómica mais usados para a obtenção de algumas propriedades físico-químicas e quânticas da estrutura molecular do CSH, suas metodologias e potencialidades.

A título de exemplo, Churakov (2008) utilizou o método *ab-initio* para estudar a ligação de hidrogénio em jennite. Manzano *et al.* (2007) empregaram a dinâmica molecular para simular a polimerização das cadeias de silicatos com alumínio na presença de iões de cálcio. Os autores concluíram que a presença de átomos de alumínio na matriz, favorece a densidade dos compósitos, através do alongamento das correntes de minerais e da formação de estruturas tridimensionais. Manzano *et al.* (2007) revelaram também um aumento contínuo dos tetraedros pares e tetraedros ponte, quando o C/S aumentava na matriz de cimento. Na opinião de Garboczi (2009) os modelos empíricos já existentes devem evoluir, no sentido de serem adaptados às necessidades cada vez mais complexas do cimento. Diz ainda que algo deve ser feito nos formatos típicos dos modelos utilizados (ex. dinâmica molecular ou *ab-initio*), para que possam ser utilmente empregadas na aleatoriedade que é encontrada no betão à nanoescala.

Tabela 12 - Principais modelos empíricos para estudos moleculares. Referências de Selvan *et al.* (2011).

Modelos	Características	Metodologia	Potencialidades
<i>ab-initio</i> ou mecânica quântica	Também chamado de modelação de primeiro princípio, é usado quando não existem modelos para as interações atômicas desejadas. Apenas considera para o cálculo até 1000 átomos.	Usa a dinâmica Newtoniana para calcular interações entre núcleos atômicos e equações de Schrodinger na interação de eletrões com átomos.	Calcula interações de forças de coesão e potenciais gerados entre átomos.
Dinâmica molecular	Melhor compreensão das interações físico-químicas devido à possível simulação de milhões de átomos.	Usa a dinâmica Newtoniana para calcular interações entre átomos e o modelo <i>ab-initio</i> para calcular potenciais interatômicos	Calcula propriedades mecânicas e termodinâmicas da estrutura molecular. Identifica as camadas atômicas fracas, para que estas possam ser separadas em blocos.
Estática molecular	Minimiza a energia na estrutura atômica originando estruturas mais estáveis.	Usa o modelo <i>ab-initio</i> para calcular potenciais interatômicos.	Utilizado para calcular propriedades mecânicas, vibráveis e elétricas.
Monte-Carlo	Modelo mais rápido que a dinâmica molecular, é usado em sistemas complexos.	Modela eventos físicos através de probabilidades e usa a estática molecular para o equilíbrio dos sistemas estruturais.	Obtém características das superfícies e interfaces moleculares e calcula propriedades termodinâmicas.

Estes métodos empíricos envolvem sempre cálculos pesados e por isso necessitam muitas vezes do auxílio informático, tanto na estatística, como na computação numérica ou mesmo na, também importante, modelação molecular bidimensional e tridimensional. O uso do computador tornou-se de facto importante para os estudos moleculares, ajudando e tornando mais rápido o trabalho da I&D. Os *software's* disponíveis para *download* são muitos, mas os mais utilizados são: o “GULP code” dedicado a todos os campos da modelação molecular; o “MOLDY code”, programa com capacidades da dinâmica molecular; o CEMHYD3D ou o HydratiCA, que simulam a cinética da água durante a hidratação das pastas cimentícias.

Um bom exemplo do uso do “GULP-code”, criado por Gale & Rohl (2003), transparece nos recentes trabalhos sobre modelação molecular da fase CSH (figura 19) efetuados por Pellenq *et al.* (2009), que usaram o referido *software* para o cálculo de todos os modelos utilizados.

A ciência nanotecnológica deve muitas das suas descobertas e certezas nos últimos 30 anos aos avanços da instrumentalização, nomeadamente em técnicas de visualização e controlo da nanoescala. A capacidade atual de interagir facilmente com a nanoescala, proporcionou aos investigadores a compreensão de fenómenos que outrora eram desconhecidos, ou então acrescentaram clareza aos

modelos teóricos já existentes. Desta forma, muitos campos da ciência foram beneficiados com estas ferramentas, inclusive a tão complicada fase de hidratação do cimento Portland. A seguir serão apresentadas as técnicas e inovações nanotecnológicas em instrumentalização mais importantes no âmbito da caracterização das fases de hidratação do cimento Portland.

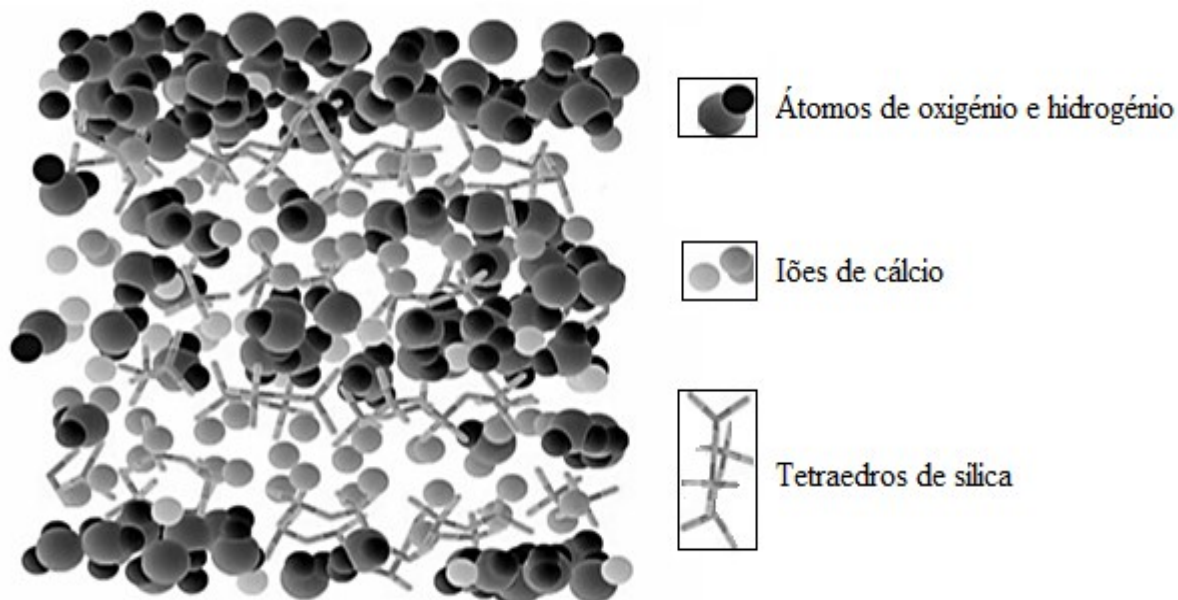


Figura 19 – Modelação molecular de partículas de CSH. Alterado a partir de Pellenq *et al.* (2009)

Os microscópios eletrónicos de varrimento ou de força atómica (ATM), já existem há alguns anos e são bastante úteis na obtenção de imagens detalhadas da nanoescala (figura 20). Contudo, o uso singular de microscópios eletrónicos de varrimento ou do ATM tornam-se insuficientes na caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas mais importantes dos materiais de base cimentícia.

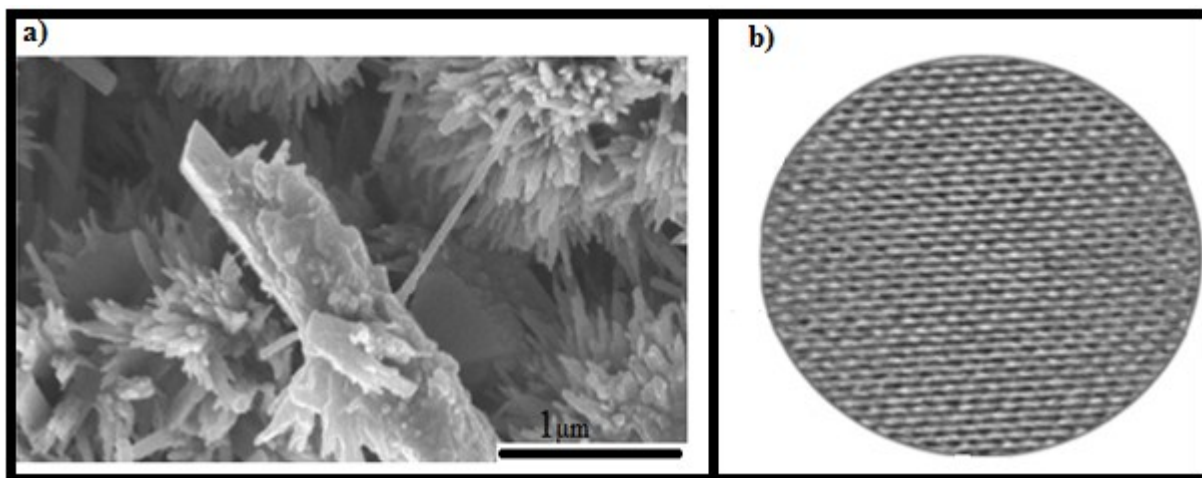


Figura 20 - a) Imagem de microscópio eletrónico de varrimento de nanotubos de carbono numa pasta de cimento hidratada (Gdoutos *et al.*, 2010). b) Imagem nanométrica de ATM do gel CSH, onde se podem observar as longas cadeias retorcidas de silicatos de cálcio (diâmetro=20nm), (Sanchez & Sobolev, 2010).

Com suficientes contributos, também aparecem as técnicas de difração de raio-X, que são usadas há muito tempo e fizeram parte dos primeiros estudos acerca da fase CSH, nomeadamente os estudos realizados por Bernal *et al.* (1952), que descobriram que o CSH cristalizado era quimicamente parecido com o CSH artificial diluído numa solução aquosa (útil para o estudo isolado do gel CSH *in situ*). Groves *et al.* (1986) também utilizaram a difração de raios-X para determinar o C/S em pastas ligadas com cimento Portland, com idades entre 1 dia e 3,5 anos, obtendo os valores de 1,2 e 2,3 respetivamente.

Da mesma forma que a difração de raio-X estuda a composição, áreas superficiais, porosidade, densidade e morfologia das partículas, também a técnica de espalhamento de neutrões o faz. Ambas as técnicas foram recentemente importantes na modelação da fórmula média e na densidade das partículas do gel CSH por Allen *et al.* (2007). Os autores pensam que a fórmula ainda deverá suportar alguns ajustes, mas expressam o seu contentamento dizendo que se aproximaram de uma base mais firme para a caracterização quantitativa e estrutural do gel CSH. A fórmula descrita é $(CaO)_{1.70}(SiO_2)(H_2O)_{1.80}$, e a densidade de massa calculada é igual a 2.604 Mgm^{-3} .

Outras técnicas de enorme relevo na descoberta das propriedades do CSH são as tecnologias nucleares. Segundo Sanchez & Sobolev (2010), as técnicas de ressonância magnética têm-se mostrado úteis ao longo das duas últimas décadas, fornecendo informações quantitativas e estruturais sobre as fases hidratadas e anidras do cimento Portland e também detalhes sobre a estrutura de poros. Referem ainda potencialidades na quantificação de Si, Al e OH^- substituídos nas cadeias tetraédricas. Korb (2010) reforçou a ideia não há muito tempo, dizendo que as técnicas de ressonância magnética fornecem um bom teste para as teorias que se relacionam com a medição do comportamento microdinâmico do líquido intersticial.

Recentemente, emergiu uma nova técnica capaz de calcular as propriedades mecânicas dos materiais em nanoescala. Este ensaio chamado “nanoindentação” aplica uma carga crescente com um deformador de propriedades conhecidas, num material desconhecido e, a partir da deformação resultante, podem fazer-se estimativas que levam à obtenção das propriedades de elasticidade/dureza do material. Seguidamente à carga aplicada, dá-se uma descarga, útil para se compreender os fenómenos elásticos ou plásticos do material. Na figura 21 estão representados os parâmetros geométricos necessários à determinação da curva e ao cálculo da dureza e do módulo de elasticidade. Este ensaio de dureza permite obter a curva de indentação que representa a evolução da carga/descarga aplicada em função da profundidade de indentação. O deformador de indentação (normalmente um diamante) pode ter vários tipos de geometria, que vai desde a forma piramidal até à esférica. O cálculo da dureza e do módulo de elasticidade dependem assim das características geométricas do deformador, pois será necessária a obtenção das áreas de deformação.

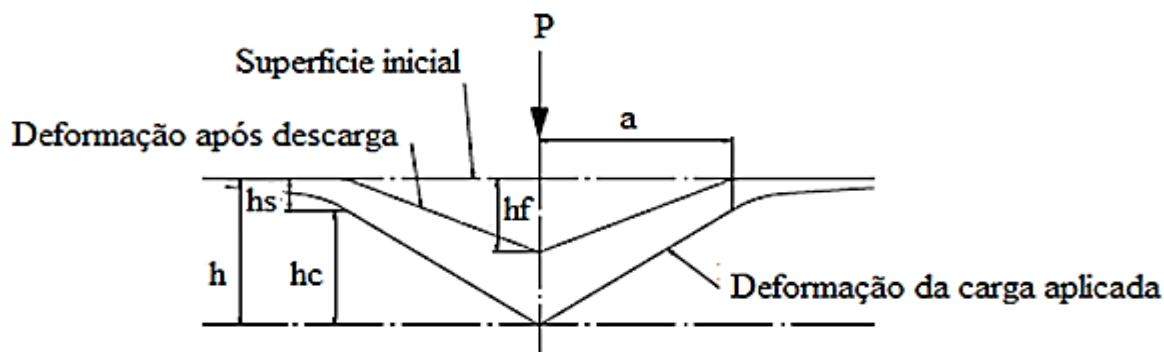


Figura 21 - Parâmetros geométricos para a obtenção da curva de indentação. Alterado a partir de ISO 14577 (2002).

Estudos interessantes, obtidos com a ajuda da nanoindentação foram os realizados por Manzano *et al.* (2008), que, em conjunto com técnicas de microdinâmica molecular, fizeram a comparação de módulos de elasticidade dos produtos presentes no cimento hidratado com o comprimento das cadeias de silicatos (figura 22). A conclusão da experiência reflete não só a importância da elevada densidade e do maior comprimento das cadeias de silicatos para o aumento do módulo de elasticidade, como, também, a mais eficiente percentagem de iões de cálcio na estrutura do gel CSH.

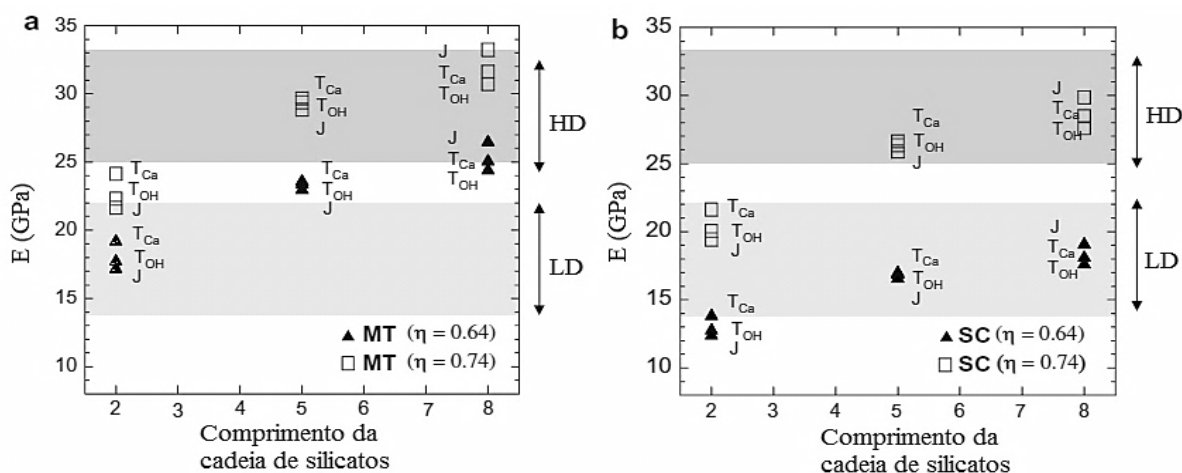


Figura 22 - Representação do módulo de elasticidade em função do comprimento da cadeia de silicatos. As letras T e J correspondem a tobermorite e jennite, OH e Ca são as ligações estruturais usadas em maior quantidade em cada caso. η representa o acondicionamento das partículas por fração e está relacionado com a porosidade, quanto maior o valor de η maior a densidade e menor a porosidade. MT (Mori-Tanaka) representado na figura a e SC (*self-consistent*) representado na figura b, são o esquema microdinâmico utilizado. Alterado a partir de Manzano *et al.* (2008).

Constantinides & Ulm (2007) descobriram, através de centenas de testes de indentação, que a pasta cimentícia hidratada é caracterizada por CH cristalizado, dois tipos de CSH com diferentes densidades limite, considerando uma fase de menor densidade (LD-CSH) e outra de maior densidade (HD-CSH) e também uma fase muito porosa. Os autores concluíram, com este estudo, que o comportamento granular de cada densidade é único e varia muito consoante as transferências de tensões entre grânulos

e não com reações químicas como se pensava. A fase CH e a fase porosa foram também calculadas através da nanoindentação por Constantinidis & Ulm (2007), que chegaram a resultados de módulos de elasticidade de 40 GPa para a fase CH e entre 14 a 22.2 GPa para a fase porosa.

Mais recentemente Shah *et al.* (2009) calcularam, através de nanoindentação de 2ª geração, a probabilidade do módulo de elasticidade para as principais fases de hidratação do cimento Portland, com diferentes aditivos. Os resultados estão demonstrados na figura 23. Os autores concluíram que uma maior quantidade de HD-CSH, em matrizes de cimento, favorece a densidade da mistura, resultando na melhoria das suas propriedades mecânicas finais. Gaitero *et al.* (2010) afirmaram que quanto maior for a fração de HD-CSH, maior será a resistência do compósito cimentício à lixiviação do cálcio.

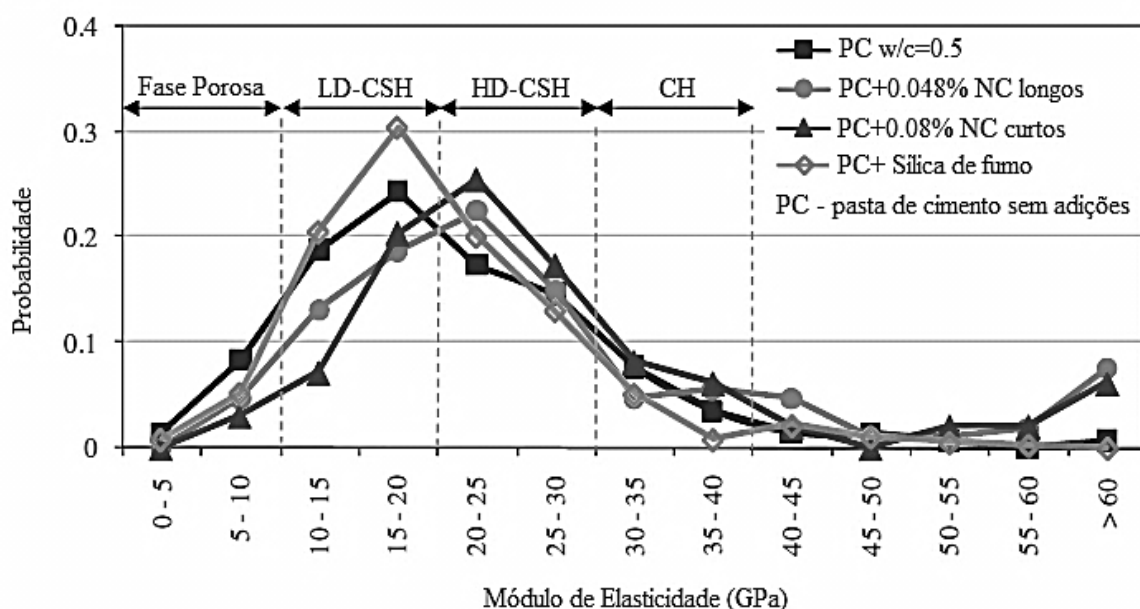


Figura 23 - Probabilidade do módulo de elasticidade nas principais fases de hidratação do cimento e para vários tipos de adições (CNT-nanotubos de carbono). As diversas fases de hidratação do cimento estão separadas pelos intervalos de módulo de elasticidade característicos a cada fase. Alterado a partir de Shah *et al.* (2009).

A modelação molecular dos produtos de hidratação do cimento Portland é caracterizada essencialmente pela sua complexidade e desordem, dificultando o trabalho daqueles que querem entender melhor os desígnios do endurecimento deste tipo de betões. Os trabalhos apresentados nos últimos anos refletem bem estas dificuldades, e por isso é habitual encontrar incertezas nos resultados obtidos. Desta forma os investigadores têm tendência a usar um vasto leque de técnicas e instrumentos de medição no mesmo estudo, com intuito de minimizarem os erros e encontrarem mais formas de comparação de resultados.

Por exemplo, os autores Pellenq *et al.* (2009) usaram na construção do modelo de cálculo molecular um rol de técnicas de medição sem precedentes, desde instrumentos de raio-X, espalhamento de neutrões, nanoindentação e ressonância magnética até aos modelos empíricos “Grand Canonical Monte Carlo”, dinâmica molecular entre outros. Contudo, os autores concluíram que o uso de cristais estruturais do tipo tobermorite, jennite, etc. já não faz tanto sentido no início de investigações, alegando que a análise comparativa dos resultados da instrumentação com modelos empíricos são um bom meio de obtenção das propriedades mecânicas e moleculares das fases CSH.

4.3 Adições de nanoprodutos para o aumento da resistência e durabilidade de argamassas e betões de cimento Portland

Resultantes da aplicação dos conhecimentos da nanotecnologia retiram-se importantes conclusões para um melhor dimensionamento de argamassas e betões, consoante as necessidades da engenharia civil para os vários tipos de exposição ambiental, ataque químico, cargas atuantes, questões eco ambientais ou proteção contra incêndio.

Primeiramente é de referir que tanto a estequiometria variável dos componentes, utilizados no fabrico do betão, como também a sua heterogeneidade global, mesmo em nanoescala, são do ponto de vista físico-químico e mecânico os piores inimigos para a eficiência e durabilidade dos compósitos de cimento Portland. Conclui-se também, do subcapítulo anterior, que uma boa modelação dos fenómenos dinâmicos e moleculares, aliados à compreensão pormenorizada dos mecanismos de degradação do betão, constituem a ferramenta ideal para a idealização e procura de aditivos que atribuam mais eficiência mecânica e que acrescentem também novas e revolucionárias propriedades, tais como a capacidade sensorial, a autolimpeza, a baixa resistividade elétrica, a grande ductilidade, a auto cura e o auto controlo de fissuras (Sanchez & Sobolev, 2010).

Pelas publicações existentes até à presente data, as técnicas nanotecnológicas mais usadas na transformação de argamassas e betões de cimento Portland, em materiais nano-projetados, são as seguintes (Sanchez & Sobolev, 2010):

- Adição de nano-filamentos de carbono, nanopartículas e materiais nano-estruturados em fases líquidas ou sólidas de argamassas e betões de cimento Portland;
- Hibridação ou inserção de moléculas básicas na estrutura molecular da matriz cimentícia;
- Distribuição de nanoprodutos na superfície dos agregados para melhorar a aderência na zona de transição interfacial (ITZ) ente agregados e o cimento (ex. Sanfilippo *et al.*, 2011);
- Produção de partículas nanométricas de cimento Portland e cimento nano-projetado.

Para a presente dissertação, os recentes trabalhos referentes à nano modificação da estrutura CSH, através de hibridação ou inserção de moléculas básicas à matriz do cimento Portland, não será aprofundada, mas refletem resultados que superam as características dos superplastificantes convencionais nos seguintes aspetos (Minet *et al.*, 2006; Beaudoin *et al.*, 2009; Franceschini *et al.*, 2007):

- Capacidade de reduzir os defeitos nas cadeias de silicatos;
- Atribuir características específicas à cinética da hidratação e às interfaces sólido-líquido;
- Produção de betão mais fluído, com propriedades de autocompactação;
- Melhoria da reologia.

Na opinião de Morsy *et al.* (2011) os betões de cimento Portland nano-projetados possuem três grandes vantagens a ser consideradas para a sua ecoeficiência, que são as seguintes:

- O elevado desempenho para aplicações específicas, através do aumento das resistências mecânicas, da durabilidade, da ductilidade e da impermeabilidade;
- Redução da quantidade de cimento utilizado, devido aos betões de cimento Portland com nano adições necessitarem de menos volume para atingir as mesmas ou melhores resistências mecânicas que os betões correntes. Esta vantagem reduz os custos e o impacto ambiental do betão;
- Atingem elevadas resistências mecânicas em pouco tempo através da adição de nanopartículas, que se traduz em ganhos consideráveis nos períodos de construção.

A diminuição da porosidade nos betões e nas argamassas, resultante das nano adições é também muito importante, não só para a obtenção de melhores propriedades mecânicas, como também para inibir os ataques químicos através da sua impermeabilização. O uso da nanotecnologia em betões de cimento Portland tem potencialidades muito fortes para maximizar a eficiência e a sustentabilidade das obras e pode até minimizar os problemas associados ao uso de substituintes de cimento (ex. cinzas volantes, escória de alto forno, etc.). Para o desenvolvimento da presente dissertação de mestrado, e atendendo ao contexto desta estar direcionada para a sustentabilidade construtiva, será importante mencionar as potencialidades da adição de nanopartículas, nano-filamentos de carbono e materiais nano-estruturados para o melhoramento da ecoeficiência de pastas, argamassas e betões produzidos com cimento Portland. Estes novos materiais serão a seguir caracterizados, para que se perceba as suas potencialidades futuras e a melhor forma de os produzir e utilizar.

4.3.1 Nano-filamentos de carbono: Nanotubos de carbono e nano-fibras de carbono

Devido ao elevado crescimento demográfico e à crescente concentração populacional em cidades, a construção é cada vez mais megalómana. Para a construção de obras de grande porte, enquadradas nos conceitos do DS, existe a necessidade de que o betão estrutural seja cada vez mais dúctil e resistente à propagação de fissuras. Em teoria, a adição de nano-filamentos de carbono (possuem módulos de elasticidade e resistências à tração na ordem do TPa e GPa, respetivamente), em betões de cimento Portland, podem ser considerados o aditivo ideal para o betão superar os obstáculos relacionados com a sua habitual fragilidade.

As excelentes propriedades que os nano-filamentos de carbono possuem (mecânicas, elétricas, magnéticas e óticas) e que têm já uma vasta utilização empresarial, poderão também ser utilizadas na construção civil. Os nano-filamentos de carbono podem, não só contribuir para o aumento das propriedades mecânicas e para a durabilidade dos compósitos de cimento Portland, como, também, para novas funções, como por exemplo a capacidade de medir em tempo real a humidade, temperatura, tensão e emissões químicas dos elementos estruturais construtivos.

Os nanotubos de carbono (CNT) são constituídos por folhas de grafeno enroladas, formando tubos que podem ser de camada singular (SWCNT) ou de múltiplas camadas concêntricas (MWCNT). Assim como os MWCNT, também as nano-fibras de carbono são constituídas por inúmeros tubos concêntricos de grafeno, mas com diâmetros normalmente maiores (>30 nm). A geometria dos CNT e das nano-fibras de carbono é muito variável e pouco domável, tudo dependendo do seu modo de processamento. Além disso, ambos têm um rácio comprimento/diâmetro e uma área superficial muito elevados (Mamalis *et al.*, 2004; Zhou *et al.*, 2009).

Existem duas formas distintas de produzir CNT, as de abordagem *top-down* - da qual fazem parte, por exemplo, as técnicas de *laser ablation* e arco elétrico - ou por outro lado, as recentes tecnologias de decomposição catalítica, mais conhecidas como deposição de vapor químico (DVQ), que se integram numa abordagem *Bottom-up*. As técnicas *Bottom-up* tanto produzem CNT como também nano-fibras de carbono. As técnicas DVQ são mais económicas e produzem quantidades em grande escala, mas produzem também mais defeitos estruturais nos produtos finais. Estes defeitos têm tendência para comprometer as habituais características dos nano-filamentos de carbono.

Vários autores estudaram formas de purificar e estabilizar quimicamente os nano-filamentos de carbono (Bonard *et al.*, 2001; Collins & Avouris, 2000; Zhou *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2005), obtendo

taxas de purificação muito respeitáveis. Existem algumas diferenças entre as diversificadas técnicas de produção de CNT, mas segundo Bhushan *et al.* (2007) pelo menos em dois pontos são coincidentes: a produção é sempre a partir da grafite sólida e é realizada em altas temperaturas ($1000\text{K} < T < 6000\text{K}$). Os nano-filamentos de carbono além de leves (densidades a rondar os 2000 Kg/m^3), e com excelentes propriedades de condução elétrica (Cwirzen *et al.*, 2009a), apresentam também em média os valores de módulo de elasticidade e resistência à tração retratados na tabela 13.

Tabela 13 - Principais propriedades dos nano-filamentos de carbono. Cwirzen *et al.* (2009a), Yu (2004) e Zhou *et al.* (2009).

Propriedades	CNT	Nano-fibras de carbono
Módulo de elasticidade (E)	$1 < E < 5 \text{ TPa}$	$\approx 400 \text{ GPa}$
Resistência à tração (fyk) (GPa)	$\approx 45 < \text{fyk} < 150$	≈ 7

A adição de nano-filamentos de carbono em betões de cimento Portland, embora muito promissora, nem sempre teve bons resultados mecânicos, especialmente devido a problemas ao nível da atração e repulsão atômica. Por um lado os nano-filamentos de carbono têm tendência a aglomerar-se em bolhas frágeis, devido às forças de *Van der Waals* e causar a má dispersão na mistura (principalmente no caso dos CNT). Por outro lado as forças de *Van der Waals* também dificultam a agregação dos nano filamentos de carbono com a matriz cimentícia (Tyson *et al.*, 2011). A seguir são apresentados alguns casos de sucesso na adição isolada ou misturada de CNT e nano-fibras de carbono em compósitos de cimento Portland, retirando as devidas conclusões que melhor se ajustam ao tema da presente dissertação.

Várias técnicas de dispersão de CNT têm vindo a ser estudadas, por exemplo nos trabalhos realizados por Makar *et al.* (2005), que dispersaram SWCNT numa solução de etanol ou isopropanol através de dissociação ultrassónica, alcançando bons resultados, mas para períodos de tempo relativamente curtos. Outro exemplo é o dos autores Cwirzen *et al.* (2008), que experimentaram a mesma técnica de dispersão (aplicação de ultrassons acompanhados pela adição de ácidos poliméricos poli acrílicos no líquido hidratante) para dois diferentes tipos de CNT (1º tipo - MWCNT no estado puro; 2º tipo - MWCNT purificados a 95% e modificados resultando em MWCNT-COOH). Os autores concluíram que a técnica de dispersão foi menos eficaz nos MWCNT puros, porque os MWCNT com grupos de COOH apresentavam cadeias alquílicas maiores, causando assim um forte poder de repulsão entre as fibras e um aumento significativo da resistência à compressão (50%) do provete.

A dispersão das nano-fibras de carbono em matrizes de cimento é feita de forma idêntica à utilizada nos CNT. Contudo, devido à maior fraqueza das forças de *Van der Waals* em nano-fibras de carbono, a dispersão pode ser realizada com técnicas alternativas. Sanchez & Sobolev (2010) investigaram as

técnicas de dispersão das nano-fibras de carbono e constataram que a adição de sílica de fumo, o tratamento superficial com ácido nítrico ou a pré-dispersão em acetona, facilitam a dispersão de nano-fibras de carbono em matrizes de cimento Portland.

Makar *et al.* (2005) compararam pastas cimentícias que continham diferentes percentagens de SWCNT, concluindo que a presença deste nano-reforço contribuía para o aumento das taxas de hidratação e também para um aumento bastante elevado no resultado do ensaio de dureza Vickers (cerca de 600%), mas apenas em estados iniciais da hidratação. Li *et al.* (2005) adicionaram 0.5% de CNT tratados com ácido carboxílico em argamassas de cimento e obtiveram um acréscimo das resistências à flexão e à compressão aos 28 dias de 25% e 19% respetivamente, quando comparadas com a argamassa simples. O autor Yu (2009) provou que a adição de MWCNT em compostos de cimento torna possível a medição, em tempo real, das tensões internas ocorridas em todo o elemento, devido às variâncias registadas na resistência elétrica, originadas pelas tensões compressivas. Makar (2011) observou no seu recente trabalho, que se pode reforçar estruturalmente e desviar as nano/microfissuras do gel CSH (figura 24), através de adições de SWCNT em cimento Portland.

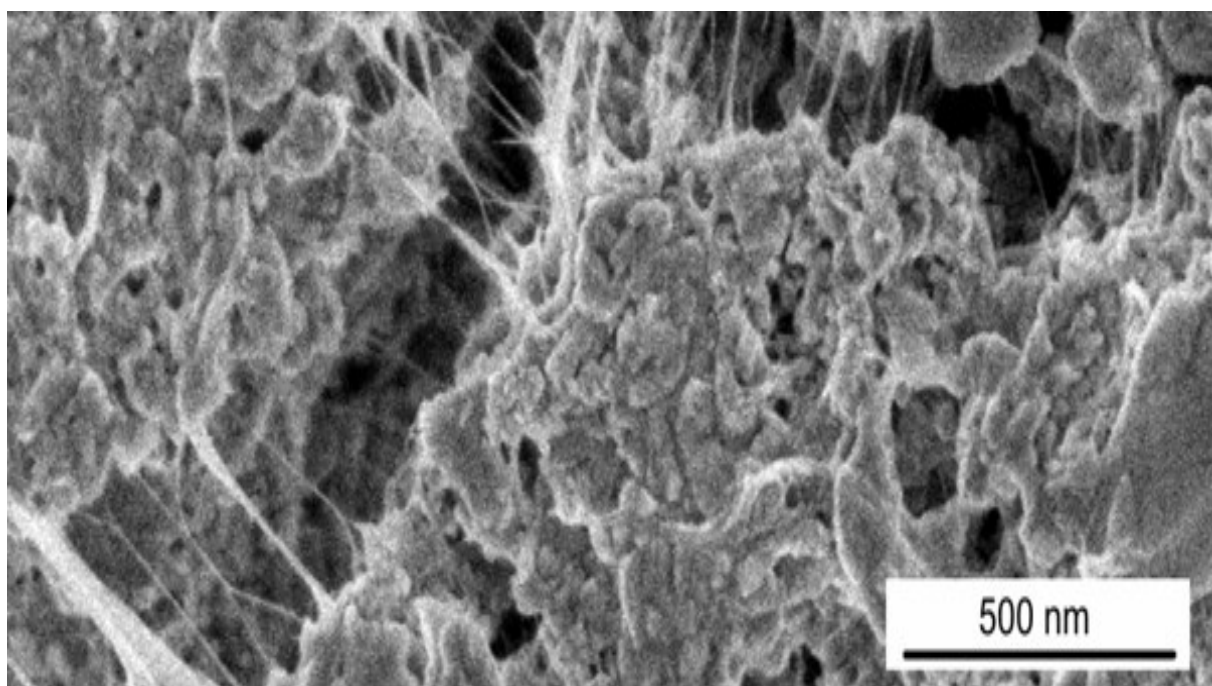


Figura 24 - Imagem das nano-fissuras reforçadas e desviadas com SWCNT (Makar & Chan, 2009).

Konsta-Gdoutos *et al.* (2010) usaram, como aditivo em pastas de cimento Portland, dois tipos de MWCNT (compridos e curtos), com diferentes percentagens em massa de ligante. A dispersão dos MWCNT no líquido de hidratação do ligante foi realizada através da adição de um surfatante, seguida de dissociação ultrassónica. Na tabela 14 estão representadas as propriedades mecânicas calculadas para os diferentes provetes que os autores testaram.

Tabela 14 - Algumas propriedades mecânicas nos provetes calculadas aos 28 dias em função da quantidade utilizada e da geometria dos CNT. C/D representa o rácio comprimento/diâmetro dos CNT (Gdouts *et al.*, 2010).

Adições	MWCNT curtos (C/D ≈ 700)			MWCNT longos (C/D ≈ 1600)			Provete simples
	0,048	0,08	0,1	0,025	0,048	0,08	
Quantidade em peso de cimento (%)	0,048	0,08	0,1	0,025	0,048	0,08	-
Resistência à flexão (MPa)	10,9	12,6	11,6	11,5	11,6	10,2	9,2
Módulo de elasticidade (GPa)	-	21,8	-	21,8	20,5	-	16,6
Retração autogénea (%)	-	0,12	-	-	0,13	-	0,15

Os autores concluíram, através de testes de fratura mecânica, que a percentagem ótima de MWCNT curtos (0.08%) é duas vezes maior do que a percentagem ótima de MWCNT longos (0.048%), para atingirem o mesmo nível de resistência à nano-fissuração. Além disso, constataram, através de nanoindentação, que a adição de MWCNT (curtos e longos) proporciona não só uma maior quantidade de HD-CSH, como também uma menor porosidade e retração autogénea na matriz cimentícia.

Os autores Metaxa *et al.* (2010) adicionaram nano-fibras de carbono às pastas de cimento e concluíram que existe uma boa ligação destas à mistura. A quantidade otimizada de ≈0.48% de nano-fibras de carbono em massa de cimento, adicionada na matriz cimentícia, aumentou o reforço das nano-fissuras, resultando num aumento significativo da resistência à tração do provete.

Tyson *et al.* (2011) investigaram a adição de nano-fibras de carbono em compósitos cimentícios e observaram um aumento significativo da ductilidade do provete, quando comparado com a matriz sem adições. Os mesmos autores refletiram também na melhor dispersão atingida pelas nano-fibras de carbono face aos CNT, mesmo depois de ser reduzido o tempo de dissociação ultrassónica efetuada nas nano-fibras de carbono. Li *et al.* (2005) comprovaram que a adição de 0.5% de nano-fibras de carbono, sem tratamento em argamassas de cimento, resulta num aumento da resistência à flexão de 22%. Contudo, contribui, também, para uma pequena diminuição da resistência à compressão aos 28 dias de cura.

A conclusão a retirar dos exemplos listados atrás é que a boa dispersão dos nano-filamentos de carbono na matriz cimentícia é primordial para a otimização da eficiência mecânica nos compósitos. A adição de nano-filamentos de carbono em betões é promissora, mas revela ter ainda muitos problemas por resolver, principalmente quando se fala nos rácios ótimos (a/c, nano-filamentos de carbono/cimento, etc.) a utilizar na matriz cimentícia e no elevado preço comercial dos CNT.

Para concluir este subcapítulo é adequado também referir as potencialidades do uso dos nano-filamentos de carbono em modificações feitas ao cimento. Cwirzen *et al.* (2009b) através de DVQ

fizeram crescer CNT e nano-fibras de carbono nas partículas de cimento Portland, usando como catalisador os minerais de ferro existentes na composição do ligante. Os autores concluíram que as pastas cimentícias, incluindo diferentes percentagens de nano-filamentos de carbono (entre 2% e 20% em peso de cimento), obtiveram grandes aumentos nas resistências à compressão, mas apenas nos provetes com pequenas percentagens de nano-filamentos de carbono. As grandes percentagens de nano-filamentos de carbono no cimento deram apenas lugar a elevados ganhos na condutividade elétrica do compósito.

4.3.2 Nanopartículas

Na indústria construtiva é bastante usual a adição de micropartículas em matrizes cimentícias com intuito de se obter compósitos menos porosos e mais reativos durante a hidratação, para que estes adquiram características de elevado desempenho. Contudo, a adição de micropartículas em betões de cimento Portland não promove as melhorias atrás descritas para os compostos nanométricos, pois as micropartículas são demasiado grandes para poderem interagir a esta escala tão reduzida.

As principais características que as nanopartículas possuem, perante as adições vulgares (sílica de fumo, aditivos minerais, etc.), são o seu menor tamanho e a sua maior área específica, que se traduzem numa maior reatividade química. A esta escala, as nanopartículas promovem o preenchimento dos nano-poros e reforçam as estruturas moleculares (He & Shi, 2008). Sobolev *et al.* (2009) referem que as nanopartículas, devido à sua elevada reatividade, aumentam a viscosidade do líquido hidratante, resultando num aumento da trabalhabilidade e da segregação da matriz cimentícia. Os mesmos autores acrescentam que as nanopartículas aceleram as reações de hidratação dos C_3S , a ação pozolânica e ainda melhoram a ITZ entre agregados e a pasta cimentícia.

Algumas nanopartículas podem também atribuir capacidades inovadoras aos materiais de construção, como por exemplo as propriedades fotocatalíticas oferecidas pela aplicação de alguns semicondutores (ex. nano- TiO_2), tanto em betões e argamassas, como em vidros, cerâmicos, células solares, etc. As propriedades fotocatalíticas trazem inúmeras vantagens, não só para a construção civil como também para o ambiente: elementos construtivos com capacidades de autolimpeza, purificação do ar e da água e ação bactericida. Este tema será abordado mais detalhadamente no quinto capítulo.

As nanopartículas mais utilizadas, como aditivos, em betões e argamassas de cimento Portland são: o nano- SiO_2 ; o nano- TiO_2 ; o nano- Fe_2O_3 ; o nano- Al_2O_3 e a nano-argila. Contudo, como poderá ser observado mais adiante, novas nanopartículas têm sido recentemente colocadas à prova, revelando possuir propriedades similares às restantes já mencionadas. Para a produção de nanopartículas existe

um vasto leque de processos, além disso o mesmo processo pode sintetizar diferentes tipologias de nanopartículas (ver tabela 15), variando os ingredientes e as técnicas de produção (Burda *et al.*, 2004).

Tabela 15 – Alguns processos “bottom-up” de produção de nanopartículas. Tabela construída com informações de Burda *et al.* (2004).

Processo de fabrico	Nanopartículas produzidas
Sol-gel	nano- TiO_2 , nano- SiO_2 , nano- ZrO_2 e nano- Al_2O_3
DVQ	nano- Fe_2O_3 e nano- TiO_2
Pirólise	nano- Al_2O_3 e nano- TiO_2
Hidrotermal	nano- TiO_2

A dispersão das nanopartículas é, também, a par dos nano-filamentos de carbono, uma tarefa que deve ser atingida para que o desempenho final do betão seja o pretendido. Sobolev *et al.* (2009) pensam da mesma forma, e acrescentam que a qualidade (maior reatividade e área específica obtida pelo processo de produção) e a percentagem ótima das nanopartículas têm também uma elevada influência nas propriedades finais do compósito cimentício. Tendo em vista as possíveis variâncias constatadas anteriormente, serão a seguir descritas as principais técnicas para a adição de nanopartículas em pastas, argamassas e betões de cimento Portland, caracterizando as suas propriedades, mais-valias resultantes e enquadrando-as em investigações recentes levadas a cabo pela I&D.

A principal vantagem do uso de cinzas volantes no betão é a diminuição da quantidade de cimento no compósito final, porém possui a problemática da reatividade inicial ser um pouco lenta, resultando em propriedades mecânicas mais pobres. Li (2004) provou que a adição de 4% de nano- SiO_2 em massa de cimento Portland, em betões contendo 50% de cinzas volantes a substituir o ligante, pode aumentar a reatividade da matriz cimentícia e também a temperatura da hidratação em 19%, quando comparadas ao mesmo tipo de betão mas sem adições de nanopartículas. As resistências do provete com nano- SiO_2 e cinzas volantes atingiram também um aumento das resistências aos 3 dias de 81%, embora aos dois anos de cura os aumentos tenham sido menores (cerca de 5%).

Mondal *et al.* (2010) e Jo *et al.* (2007) compararam as propriedades mecânicas de pastas cimentícias contendo substituições parciais de sílica de fumo ou nano- SiO_2 . Ambos os autores concluíram que as pequenas adições de nano- SiO_2 , a substituir o cimento Portland, promovem não só a menor porosidade como também o aumento da reação pozolânica e da quantidade da fração de HD-CSH, quando comparadas com os provetes contendo apenas sílica de fumo. Estas propriedades conduzem à maior durabilidade e menor permeabilidade dos compósitos.

Hosseini *et al.* (2009) comprovaram que betões produzidos com agregados reciclados e 3% de nano- SiO_2 em massa de cimento, resultam em resistências à compressão superiores aos betões com agregados regulares, algo que não aconteceria sem as adições de nano- SiO_2 .

Gaitero *et al.* (2008) estudaram a resistência à lixiviação do cálcio numa matriz de cimento Portland, induzida pela adição de dois tipos de nano- SiO_2 à venda comercialmente, um de base coloidal (diâmetro ótimo entre 20 e 30nm) e outro em pó (15nm de diâmetro). A conclusão a que os autores chegaram foi que as misturas coloidais produzem melhores resultados do que o nano- SiO_2 em pó.

Além disso verificaram que a adição de 6% de nano- SiO_2 em massa de cimento reduz a degradação do CSH induzida pela lixiviação de cálcio, devido a três diferentes motivos:

- A redução da porosidade verificada dificulta a penetração de agentes agressivos;
- A ação pozolânica elevada transforma o CH em gel CSH, menos suscetível à lixiviação;
- O reforço do gel CSH, devido ao alongamento das cadeias de silicatos, faz estabilizar o cálcio estrutural, não o deixando migrar para a solução aquosa.

Quando a porosidade da mistura é reduzida e o gel CSH fica reforçado, os compósitos de cimento Portland têm tendência a adquirir melhores resistências mecânicas. Na tabela 16 estão representadas as resistências mecânicas calculadas por dois autores distintos, que usaram diferentes percentagens de nano- SiO_2 na matriz cimentícia. A dispersão foi realizada com sucesso nos dois casos mas de formas diferentes: Gaitero *et al.* (2010) colocaram a nano- SiO_2 coloidal em água à qual mexeram durante 5 minutos a 300 rpm, já a nano- SiO_2 em pó foi misturada no cimento antes da hidratação e mexido durante 1 minuto a 300 rpm. Sobolev *et al.* (2006) misturaram a nano- SiO_2 no líquido hidratante juntamente com um surfatante carboxílico, antes de usar ultrassons para dispersar a solução.

Tabela 16 – Aumento das resistências à compressão e flexão das pastas de cimento Portland, consoante as percentagens de nano- SiO_2 .

Autores	a/c	nano- SiO_2 (% em peso de cimento)	Aumento das resistências aos 28 dias (%)	
			Compressão	Flexão
Gaitero <i>et al.</i> (2010)	0,4	6	30	-
Sobolev <i>et al.</i> (2006)	0,3	0,25	10	25

Gaitero *et al.* (2010) constataram que ao contrário da resistência à compressão, a resistência à flexão não tinha sofrido grandes alterações com adições de 6% de nano- SiO_2 . Já Sobolev *et al.* (2006) com

apenas 0.25% de nano- SiO_2 atingiram um aumento de 25% na resistência à flexão, mas apenas 10% na resistência à compressão. O que realmente acontece é que o aumento da resistência à compressão é proporcional ao crescimento da percentagem de nano- SiO_2 (Ltifi *et al.*, 2011) até ao ponto em que as nanopartículas cubram os grãos de cimento, não os deixando ser hidratados convenientemente, resultando em perda de eficiência.

Nazari & Riadhi (2011) afirmam que percentagens de nano- SiO_2 superiores a 3%, em peso de cimento, dissolvem demasiado CH (ação pozolânica da nano- SiO_2), que é necessário para a formação do gel CSH, resultando na redução da resistência à tração e automaticamente na resistência à flexão.

A permeabilidade do ião cloro foi testada por He & Shi (2008), através de diferentes adições (nano- Fe_2O_3 , nano- SiO_2 , nano- TiO_2 , nano- Al_2O_3 e nano-argila), em argamassas com o mesmo rácio nano-aditivo/cimento (Na/c) igual a 1%. Os autores concluíram que todas as adições resultaram na melhoria da resistência à permeabilidade aos cloretos de forma proporcional à maior área específica das nanopartículas. Por isso os melhores resultados foram atingidos pela nano- SiO_2 e pela nano-argila (98% montmorilonite) com aumentos de 61.7% e 66.4% respetivamente.

A nano-montmorilonite, que é basicamente uma estrutura constituída por três camadas em que o nano- Al_2O_3 é comprimido por silício lamelar (Chang *et al.*; 2007), tem uma enorme área específica, que o transforma num material altamente pozolânico, tapa poros, controlador de fissuração (figura 25) e com excelentes propriedades de ligação entre a ITZ do ligante aos agregados (He & Shi; 2008). Kuo *et al.* (2006) concluíram que uma percentagem menor que 1% de montmorilonite orgânica modificada em argamassas de cimento, poderia aumentar as resistências à flexão e compressão em 10% e 40%, respetivamente e ainda reduzir o coeficiente de permeabilidade cem vezes quando comparados com o provete simples de cimento Portland e areia.

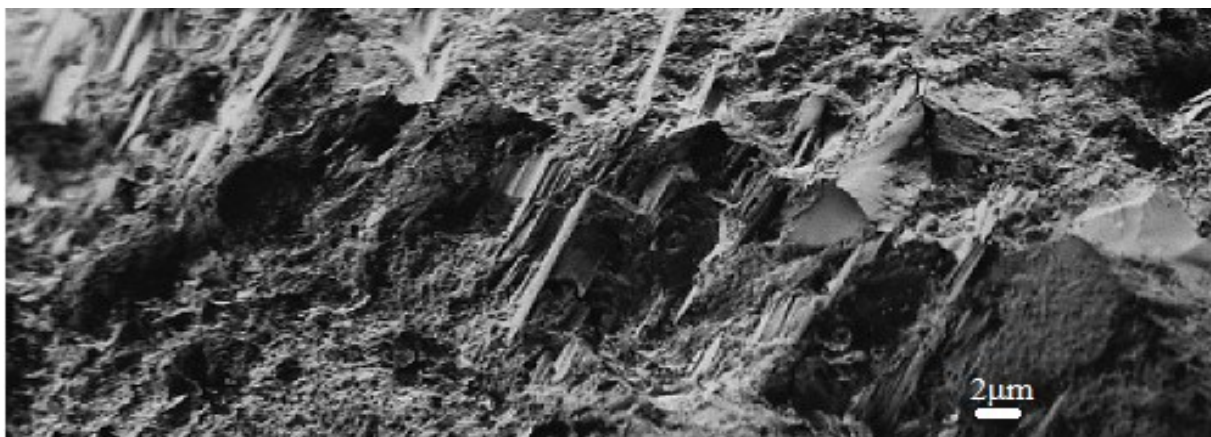


Figura 25 - Reforço da microestrutura de pastas cimentícias com montmorilonite (He & Shi; 2008).

Mais uma vez, a conclusão a retirar dos exemplos atrás referidos é que a dispersão, os rácios nanopartículas/cimento ótimos, a área específica e a qualidade de sintetização das nanopartículas, são a chave para se obter compósitos multifuncionais, que necessitem de menos cimento, duráveis, mais leves e altamente resistentes a cargas e condições agressivas ambientais e/ou químicas.

Na tabela 17 são sintetizadas as propriedades mais importantes em betões e argamassas de cimento Portland, resultantes da adição de outras nanopartículas sem ser o nano- SiO_2 , mas que também conferem bons resultados nas propriedades e na eficiência final dos compósitos.

Tabela 17 - Propriedades mais importantes em compósitos de cimento Portland, resultantes da adição das diversas nanopartículas abaixo listadas nas matrizes e seus rácios Na/c ótimos. As propriedades assinaladas com asterisco (*) referem-se aos 28 dias de cura.

Nanopartículas	Autores	Na/c ótimos	Propriedades resultantes
Nano- Fe_2O_3	Li <i>et al.</i> (2004)	5%	Permite o autodiagnóstico de cargas em argamassas de cimento
	Nazari <i>et al.</i> (2010a)	1%	*Aumenta a resistência à compressão em $\approx 15\%$
	Nazari <i>et al.</i> (2010b)	1%	*Aumenta a resistência à flexão em $\approx 20\%$
Nano- Al_2O_3	Li <i>et al.</i> (2006)	5%	*Aumenta o módulo de elasticidade em 143% mas a resistência à compressão mantem-se praticamente inalterada
		7%	*Aumenta em 30% a resistência à compressão
	Nazari & Riadhi (2011a)	>2%	Aumenta proporcionalmente a resistência à abrasão conforme a quantidade de nano- Al_2O_3 , embora as mesmas percentagens de nano- SiO_2 consigam melhores resultados.
	Nazari <i>et al.</i> (2010c)	1%	*Aumento de $\approx 27\%$ na resistência à flexão
Nano- TiO_2	Jayapalan <i>et al.</i> (2009)	>5%	Aumenta o calor de hidratação e acelera a hidratação em idades de cura iniciais, proporcionalmente à percentagem de nano- TiO_2
	Nazari <i>et al.</i> (2010d)	1%	*Aumento das resistências à compressão em $\approx 18\%$
Nano- ZnO_2	Nazari & Riadhi (2011b)	1%	*Aumento da resistência à compressão na ordem dos 37%. Menor porosidade e trabalhabilidade
Nano- ZrO_2	Nazari <i>et al.</i> (2010e)	1%	*Aumento da resistência à compressão de $\approx 15\%$. Menor trabalhabilidade

Contributos da Nanotecnologia para a Sustentabilidade dos Materiais de Construção

Nano-Cr_2O_3	Nazari & Riadhi (2011c)	1%	*Aumento das resistências à flexão e à compressão na ordem dos 30%. Fortalece a formação do gel CSH e aumenta a densidade nos poros.
Nano-CuO	Nazari & Riadhi (2011d)	<4%	Melhoram a resistência à tração de betões autocompactáveis recuperando dos efeitos negativos do superplastificante carboxílico

CAPÍTULO 5: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SUPER-HIDROFÍLICAS FOTO-INDUZIDAS

5.1 Introdução

Os poluentes atmosféricos que se encontram, principalmente, no ambiente citadino prejudicam não só a salubridade do ar, como vão também progressivamente sujando e contaminando todos os locais onde se depositam. É por esta razão que os edifícios acabam por ficar manchados com o tempo, levando muitas vezes a enormes gastos de manutenção. Outro problema atual está relacionado com o combate a micro-organismos causadores de sujidade, doenças, etc. e com o tratamento das águas residuais e de consumo público, pois os métodos de tratamento convencionais não garantem a eficácia desejada e, por vezes, são também nocivos ao meio e ao Homem. Para solucionar este problema têm sido aplicados, desde há muito tempo, produtos com propriedades fotocatalíticas, uma vez que são eficientes, atuam em ambiente natural (luminosidade, temperatura, PH, etc.) e são sustentáveis.

O presente capítulo é dedicado às mais importantes aplicações de nano-materiais com propriedades fotocatalíticas e super-hidrofilicas na indústria construtiva (já sintetizadas na tabela 8 e 9, do capítulo 3.2.) e está dividido pelas suas principais características de ação no âmbito das construções de edifícios que são: a autolimpeza; o anti-embaciamento; a ação bactericida e a purificação do ar. A purificação de águas residuais, pluviais e de consumo público não se enquadram no perfil desta dissertação de mestrado, pelo que o seu estudo não será aprofundado.

Para cada caso referir-se-ão as técnicas de processamento, as propriedades resultantes, os problemas característicos e também as melhorias que certos elementos dopantes conferem à eficiência fotocatalítica e hidrofílica do nano- TiO_2 . Tanto os materiais porosos (ex. betão, argamassa, papel de parede), não porosos (ex. vidros, alumínio, aço, cerâmicos) ou orgânicos (ex. tintas, polímeros) podem incluir as propriedades fotocatalíticas e hidrofílicas do dióxido de titânio, mas as técnicas de conjugação são diferentes em cada caso, dependendo das características dos substratos e da aplicação pretendida. Os materiais de construção com propriedades fotocatalíticas e super-hidrofilicas podem ser usados no exterior ou no interior de edifícios, podem ser aplicados em estradas e caminhos pedonais, em hospitais, túneis, obras de arte, centros de tratamento de água, etc.

5.1.1 Resenha histórica

Os primeiros passos na descoberta das propriedades fotocatalíticas que certos semicondutores possuem, foram dados, segundo Fujishima *et al.* (2008), durante os longínquos anos vinte, pelas mãos do autor Renz (1921) com a publicação de um documento sobre a capacidade auto-redutora do TiO_2 na presença de um glicerol e luminosidade solar. Em meados do século XX os fenómenos de oxidação e redução de alguns semicondutores (ex. ZnO e TiO_2), resultantes da incidência de energia radiante na sua superfície já começavam a ser mais clarificados, como se pode observar nas investigações feitas por Markham *et al.* (1953) e Kennedy *et al.* (1958). Contudo, só a partir da década de 70, com os trabalhos realizados por Fujishima & Honda (1972) no âmbito das propriedades eletroquímicas do TiO_2 e na possível produção de eletricidade ou hidrogénio através da fotólise da água, é que se começou a observar mais interesse pelo tema.

A partir da década de oitenta verificou-se uma maior compreensão das propriedades fotocatalíticas dos materiais. Além de se constatar que os semicondutores foto-ativados poderiam purificar o ar e a água (Frank & Bard, 1977; Goswami & Blake, 1996), verificou-se, também, que estes poderiam matar vários micro-organismos tais como bactérias e fungos (Matsunaga *et al.*, 1985; Kikuchi *et al.*, 1997), através da oxidação e redução de compostos orgânicos da qual os organismos são formados. Descobriu-se, também, numa investigação levada a cabo em 1995 pela empresa TOTO Ltd., com a colaboração de Fujishima, que a superfície de uma película de TiO_2 com uma pequena percentagem de SiO_2 tinha capacidade super-hidrofílica quando iluminada por radiação ultravioleta (http://www.toto.co.jp/hydro_e/index.htm). Esta descoberta no TiO_2 , caracterizada mais à frente, proporciona não só a capacidade de anti-embaciamento superficial como também pode provocar na água a capacidade de evacuar os poluentes e os produtos da decomposição fotocatalítica para fora dos elementos construtivos, proporcionando assim a autolimpeza.

O grande impulso comercial e experimental dos produtos fotocatalíticos aconteceu, principalmente, no Japão a partir do início do presente século, onde se registaram inúmeras aplicações utilizando todas as capacidades fotocatalíticas acessíveis (Fujishima *et al.*, 2000). Só a empresa TOTO Ltd. grande investidora em materiais fotocatalíticos, criou inúmeros postos de trabalho e aprovou, até hoje, aproximadamente 350 patentes internacionais (Pacheco-Torgal & Jalali (2010, 2011) citando <http://www.toto.co.jp/hydroprotect/eng/patent01.html>). O projeto PICADA, que nasceu de um programa europeu iniciado em 2002 vocacionado para o crescimento sustentável, foi também um grande motor para a I&D dos produtos fotocatalíticos no ocidente. Este projeto que incluiu vários participantes privados, inclusive a *Millennium Chemicals*, a *CTG – Italcementi Group*, a *CSTB* entre outras, tinha como principais objetivos a melhor compreensão das propriedades fotocatalíticas, o desenvolvimento

e otimização industrial de novos produtos contendo nano- TiO_2 e a validação de boas práticas para a ação comercial (<http://www.picada-project.com>). Deste projeto salienta-se a aplicação em 2003 de um betão com capacidade de autolimpeza superficial (*white TXMillennium-TXActive®*) na igreja *Dives in Misericordia* em Roma, que ainda hoje permanece praticamente imaculada (figura 26).



Figura 26 - Igreja *Dives in Misericordia* em Roma (fotógrafo: Liao, 2006).

5.1.2 Mecanismo de funcionamento e processos de decomposição da fotocatalise

A quantidade de investigações efetuadas durante estes longos anos no âmbito das propriedades fotocatalíticas de alguns semicondutores (ZnO , CdS , TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_2) e também os inúmeros produtos criados e que estão atualmente no mercado, clarificaram bastante o conhecimento dos mecanismos de funcionamento e dos processos químicos da fotocatalise. A fotocatalise heterogénea é uma reação eletroquímica capaz de acelerar a oxidação e redução de moléculas que estão sobre a superfície ativa dos semicondutores, através da incidência de energia radiante na faixa UV (Benedix *et al.*, 2000). A fotocatalise inicia-se quando a entrada de fotões na superfície das partículas ativas é suficiente para excitar a energia de *band-gap*. A energia de *band-gap* varia consoante o tipo de semicondutor e corresponde à mínima energia radiante necessária para fazer o material ser condutor elétrico. Quando a energia de *band-gap* é excitada, um eletrão passa da banda de valência para a banda condutora, deixando uma lacuna na banda de valência. O eletrão e o buraco resultantes ficam presos na superfície da partícula, podendo assim reduzir moléculas próximas que aceitem eletrões ou oxidar substâncias absorvidas pela lacuna (Benedix *et al.*, 2000).

A decomposição dos poluentes, que podem ser orgânicos (ex. VOC, NO_x , SO_x , fuligem), inorgânicos (ex. HCN e H_2S), poliméricos (ex. ácidos carboxílicos) e biológicos (ex. algas, fungos, bactérias), é efetuado por radicais livres altamente reativos; estes, são produzidos pela oxidação/redução de certas moléculas em contacto com a superfície iluminada (figura 27). Os radicais livres mais importantes são três e são originados da seguinte forma: os radicais hidroxilos (HO^\bullet) são os mais reativos e resultam

da oxidação da água na lacuna foto-gerada; os aniões radicais superóxidos (O_2^-) resultam da combinação de oxigénio molecular presente no ar ou na água com os eletrões foto-gerados; por último, os radicais hidroperoxil (HO_2°) resultam da reação do anião superóxido com o hidrogénio proveniente da redução fotocatalítica da água (figura 27). Estes três radicais mineralizam a maior parte dos poluentes orgânicos existentes na Terra gerando essencialmente CO_2 , H_2O e outros minerais (Fujishima *et al.*, 2000).

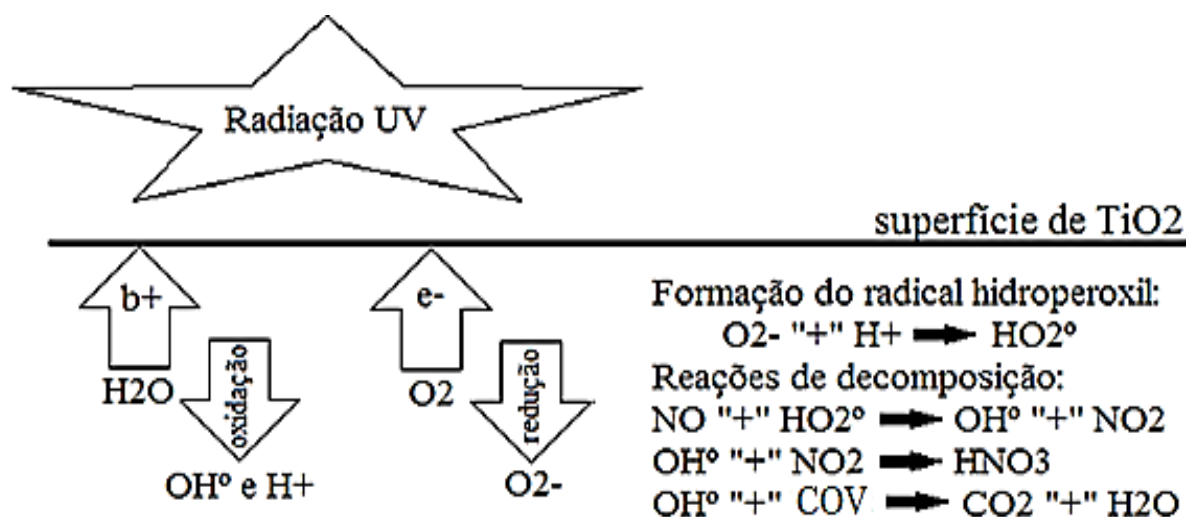


Figura 27 - Representação do processo de decomposição de 2 compostos orgânicos (NO e COV) através da oxidação/redução da água e do oxigénio. A lacuna oxidante de valência é representada por b^+ , enquanto o e^- representa o eletrão redutor da banda de condução. Utiliza informações de Chen & Poon (2009).

5.1.3 Propriedades do dióxido de titânio

Na opinião de vários autores (Chen & Poon 2009; Benedix *et al.* 2000; Tryk *et al.* 2000), o TiO_2 é o melhor semiconductor para a aplicação das propriedades fotocatalíticas em materiais de construção, devido aos seguintes aspetos:

- Embora não seja o mais reativo, tem um elevado poder fotocatalítico;
- É barato;
- Existem grandes reservas;
- É quimicamente estável pois não sofre de foto-corrosão como o CdS e é pouco tóxico.

O dióxido de titânio encontra-se na natureza maioritariamente em três diferentes formas cristalinas: a anátase, o rutilo, e a *brookite*. O rutilo é bastante utilizado em pigmentos para tintas, é o mais estável e um dos materiais mais abundantes da Terra. A anátase é a que tem melhores propriedades fotocatalíticas e opto elétricas e a par da *brookite*, pode ser transformada em rutilo através de

aquecimento (Allen *et al.* 2009b). As propriedades típicas do TiO_2 adquirido comercialmente estão representadas na tabela 18.

Tabela 18 - Propriedades cristalinas e óticas do TiO_2 . Alterado a partir de Allen *et al.* (2008).

Rutilo e anátase	Área específica (m^2/g)	Absorção de óleo (g/100 g)	Diâmetro (nm)	Comprimento de onda <400nm	Comprimento de onda >400nm
nano- TiO_2	50 a >300	30	5 a 50	Absorção, espalhamento e reflexão (teoria de Rayleigh)	Diâmetro da partícula menor que comprimento de onda
Pigmento	15	16	150 a 300	Absorção	Espalhamento e reflexão

O desempenho da fotocatalise no TiO_2 além de depender da radiação, temperatura, pressão, PH e humidade do ambiente envolvente (Fujishima *et al.*, 2008), pode também variar por outros motivos. O primeiro motivo já foi referido e trata-se do tipo cristalino que possui melhores propriedades fotocatalíticas, que é a anátase (Benedix *et al.*, 2000). O segundo motivo está relacionado com a quantidade de nanopartículas que recebem radiação suficiente para excitar a energia de *band-gap*, pois quanto maior for a área das partículas foto-ativas na superfície, maior será o poder de decomposição de poluentes e também a capacidade super-hidrofílica (Fujishima *et al.*, 2008).

Por último destaca-se o problema das variâncias de reatividade, diâmetro, pureza e área específica do TiO_2 , que resultam não só dos diferentes processos de fabrico (tabela 15), como também de outros fatores que influenciam o produto final (rácios dos ingredientes, temperatura do tratamento, dopantes, etc.). Kočí *et al.* (2009) afirmam que para a redução de metano e metanol, a anátase com diâmetros na ordem dos 14nm, é a mais eficiente devido à elevada área específica que possui. Já Fujishima *et al.* (2008) concluíram que as partículas de anátase com diâmetros inferiores a 11nm são as mais estáveis.

No entanto, o maior inconveniente do TiO_2 reside na utilização ineficaz da luz visível como fonte de irradiação, porque o espaçamento entre a energia de *band-gap* da anátase (3,2 eV) é tão grande, que ela só pode absorver e ser excitada pela luz UV com comprimento de onda inferior a 387nm, que ocupa apenas 4% a 6% da radiação solar global (Cao *et al.*, 2010).

5.2 Autolimpeza

A autolimpeza pode processar-se em dois tipos diferentes de superfícies, as hidrofóbicas e as hidrofílicas. As superfícies hidrofóbicas estão presentes em diversos organismos vivos do nosso planeta, como é o caso das folhas da flor de lótus, mas podem, também, ser reproduzidas artificialmente através da nanotecnologia (materiais biominéticos). Estas superfícies possuem uma

camada enrugada e repelente que concede ao ângulo de contacto entre a água e a superfície hidrofóbica, um aumento brutal ($\approx 140^\circ$). O aumento do ângulo de contacto da água com a superfície hidrofóbica até valores tão elevados permite que esta escorregue para fora do elemento e transporte consigo as partículas de sujidade.

A capacidade super-hidrofílica no TiO_2 tem um mecanismo de funcionamento (figura 28) um pouco diferente das superfícies hidrofóbicas e mesmo as reações químicas ocorridas, diferenciam-se da fotocatalise. Quando a superfície de uma película de TiO_2 é iluminada pela radiação UV, os pares eletrões/lacuna ao reagir com o Ti e o O^{2-} , libertam átomos de oxigénio para a superfície das partículas. Essas variâncias de oxigénio conjugam-se com a água da chuva ou de lavagem e originam grupos de OH adsorvidos à superfície, que são os responsáveis pela diminuição gradual do ângulo de contacto entre a água e o semiconductor. Quando os ângulos de contacto da água são muito baixos, esta espalha-se pela superfície podendo escorrer e transportar os poluentes para fora do elemento super-hidrofílico (inclusive gotículas de óleo), isto se existir inclinação e radiação suficiente. Quando as partículas de TiO_2 deixam de receber radiação UV, o ângulo de contacto da água tende a crescer progressivamente até voltar ao normal (estado hidrofóbico) (Fujishima *et al.* 2000).

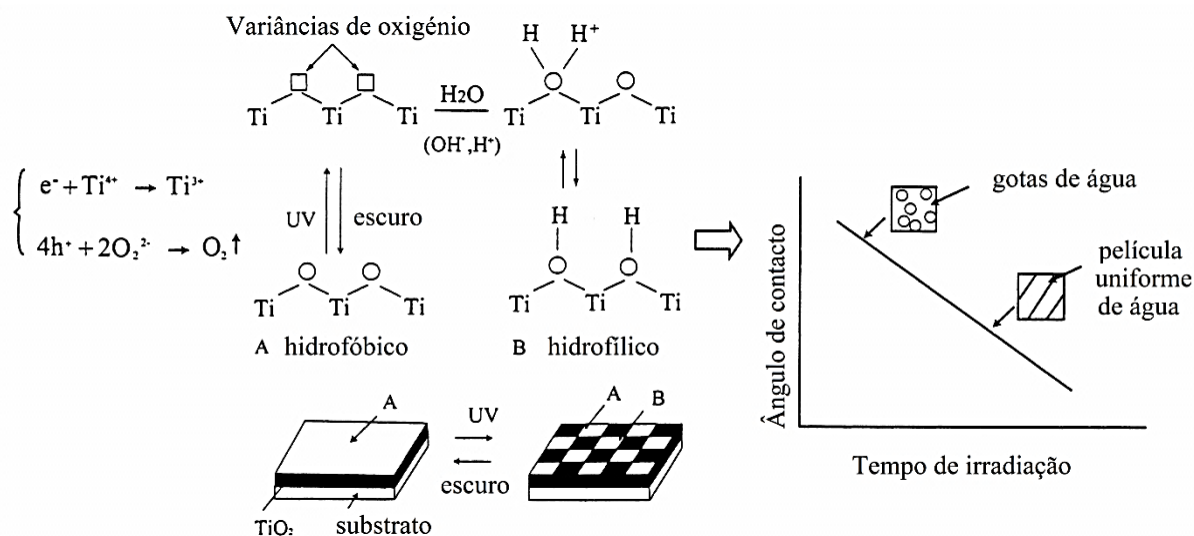


Figura 28 - Mecanismo de funcionamento das capacidades super-hidrofílicas do TiO_2 . Alterado a partir de (Fujishima *et al.* 2000).

Shimohigoshi & Saeki (2004) concluíram que uma película de TiO_2 dopada com SiO_2 ou com algum composto químico à base de sílica num mosaico, possui propriedades super-hidrofílicas mesmo depois de estar no escuro mais de 600 horas, revelando atingir apenas 5 graus no ângulo de contacto da água depois desse tempo.

A autolimpeza só é bem-sucedida se os subprodutos da decomposição fotocatalítica e os detritos noturnos acumulados na superfície dos elementos construtivos forem evacuados convenientemente,

pois o bloqueio da radiação UV reduz a eficácia da fotocatalise. A água da chuva ou de lavagem tem a importante tarefa de limpar o material amontoado da superfície do elemento que, com o passar do tempo, inibe uma percentagem crescente de radiação de atingir a superfície ativa do TiO_2 . Note-se que quanto maior for a área de TiO_2 foto-excitada, maior é a capacidade de oxidação/redução e menor o ângulo de contacto da água na superfície (Fujishima *et al.* 2000).

Segundo Fujishima *et al.* (2008) dependendo da composição e do processamento, a superfície pode ter um carácter mais fotocatalítico e menos hidrofílico, ou vice-versa. Guan (2004) refere que para se obter propriedades mais fotocatalíticas a quantidade ótima de SiO_2 na película deve ser entre 10 a 20% mol e para melhores propriedades hidrofílicas seria de 30 a 40% mol.

A autolimpeza tem sido amplamente utilizada em materiais não porosos (ex. vidros, mosaicos hidráulicos, metais e plásticos), contendo películas finas de nano- TiO_2 na sua superfície. Segundo Fasaki *et al.* (2012) a introdução de películas de nano- TiO_2 em materiais não porosos pode ser feita de inúmeras formas (DVQ, *spin-coating* ou mergulho, *spray*, impressão a jato de tinta, etc.) e normalmente necessitam de uma suspensão líquida que incorpore TiO_2 . Estas podem ser adquiridas em suspensões coloidais de sol-gel (ex. Millennium Chemicals TPX®) ou em pó que depois deve ser bem misturado com água ou outro solvente (ex. Degussa P25®).

Depois do TiO_2 ser aplicado ao elemento, as propriedades fotocatalíticas e super-hidrofílicas evidenciam-se se houver uma calcinação térmica (200° a 600°). Note-se que a calcinação em materiais orgânicos, como tintas ou produtos à base de *poly-vinyl* (PVC), não será possível devido à fraca resistência térmica destes materiais. Os mesmos autores referem que as suspensões em sol-gel produzem os melhores resultados de autolimpeza mas possuem alguns inconvenientes pois, além de incorporarem uma dose elevada de COV, são pouco estáveis, sofrem de fissuração, são muito caras e têm pouca validade, uma vez que as nanopartículas se aglomeram rápido. Na figura 29, são apresentados os resultados do poder de autolimpeza dos produtos sol-gel TPX-85® e TO-85®, contendo 85% de anátase modificada com peróxidos, associados a mosaicos e vidros. As amostras foram sujeitas a dois tipos diferentes de sujidade, tinta vermelha e óleo vegetal respetivamente.

Alguns exemplos de marcas de vidros com película de TiO_2 , atualmente à venda são: SGG Bioclean®; o Pilkington Activ™ e o Radiance Ti®. Estes asseguram aos clientes a durabilidade, a autolimpeza nas suas duas vertentes (capacidade fotocatalítica e super-hidrofílica) e o anti-embaciamento superficial. Atendendo à possibilidade das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 serem melhoradas através de certos dopantes (N, S, F, C, nano- Sn^{4+}) e conhecendo os prós e contras da sua utilização, Xu *et al.* (2010) utilizaram uma película de TiO_2 pré aderida a um vidro, com mais duas camadas consecutivas de HN_4F . Os vidros apresentaram uma superfície bastante enrugada e com mais área iluminada, o que

fez com que a superfície se comportasse de forma super-hidrofílica mesmo no escuro durante ≈ 30 dias. As películas dopadas revelaram também possuir melhores atividades fotocatalíticas, nomeadamente na decomposição de um ácido gordo (*stearic acid*).

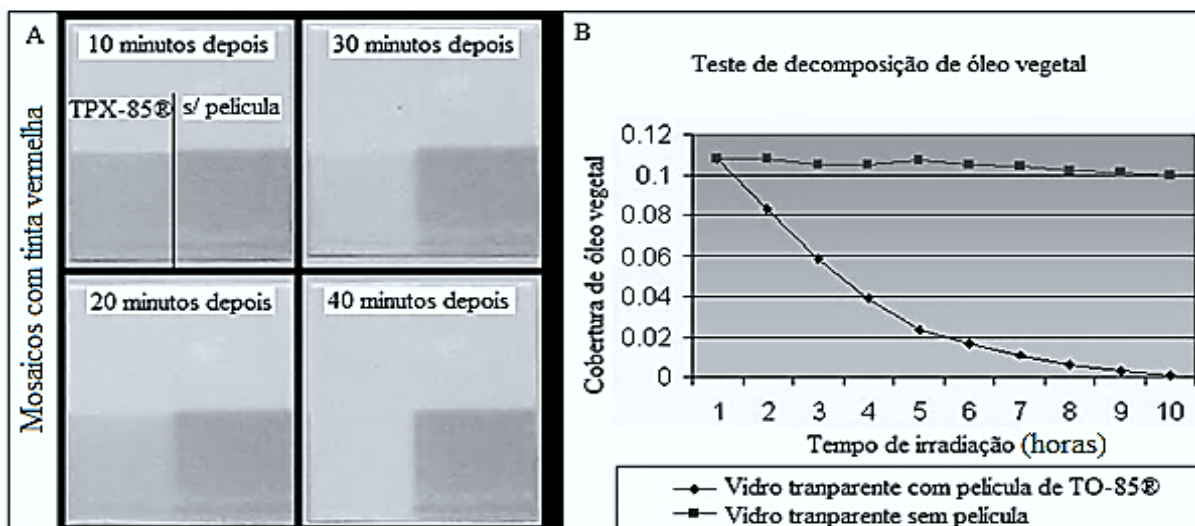


Figura 29 - Poder de autolimpeza dos produtos TPX-85 (A) e TO-85 (B) em mosaicos cerâmicos (A) e vidros (B). Foi usada uma lâmpada UV com intensidade luminosa de $1\text{mW}/\text{cm}^2$ no teste A, no teste B foi usada uma lâmpada com 500 lux. Alterado a partir de <http://www.greenmillennium.com/gmilab.htm>

Allen *et al.* (2008) referem que o uso de nano- TiO_2 em tintas e em grande parte dos materiais poliméricos como por exemplo o *vinyl* é desaconselhado, devido à fácil calcinação dos seus materiais base perante a capacidade fotocatalítica do TiO_2 (*chalking*) e à sua difícil dispersão em materiais densos. Contudo, os mesmos autores concluíram que a utilização de anátase e rutilo bem dispersos num solvente mais resistente à foto-oxidação, feito por exemplo à base de silicone com *Polysiloxane*, torna viável a autolimpeza em tintas.

Nos materiais porosos as propriedades fotocatalíticas e super-hidrofílicas são difíceis de atingir devido não só à irregularidade superficial, como também pela dificuldade de se obter uma elevada percentagem de partículas ativas na superfície. O nano- TiO_2 pode ser adicionado à matriz cimentícia e misturado com todos os componentes do produto final ou então pode ser inserido durante a produção de ligantes de cimento (ex. TxActive Arca).

Segundo Diamanti *et al.* (2008) a dosagem média de TiO_2 (1 a 15%) nas matrizes cimentícias ou o uso de cimentos fotocatalíticos na totalidade do elemento, fazem com que estes produtos sejam até seis vezes mais caros do que os produtos convencionais. Contudo, existem outras duas alternativas à atrás mencionada, para se alcançarem melhores propriedades de autolimpeza e também maior sustentabilidade.

Ambas as técnicas fomentam a maior percentagem de TiO_2 foto-ativado na superfície porosa: a primeira técnica refere-se à produção de elementos com duas camadas, uma de substrato não tratado e outra com um recobrimento fotocatalítico de curta espessura. O recobrimento de argamassa fotocatalítica poderá também conter uma percentagem de vidros macerados, para facilitar a penetração da radiação no interior do elemento (Guo *et al.*, 2012); a segunda técnica, mais eficiente mas menos durável, é a produção de películas finas superficiais (Yu, 2003).

Diamanti *et al.* (2008) introduziram uma camada de nano- TiO_2 à base de tinta, soluta e mexida em água, em argamassas de cimento Portland, através de espalhamento superficial seguido de tratamento térmico. Os autores concluíram que a película proporcionou uma diminuição de 80% do ângulo de contacto da água em relação ao provete simples, mas exibiu grandes inconvenientes de adesão com o substrato poroso do compósito.

Maranhão (2009) utilizou um hidrófugo à base de silicone para fortificar a união entre a superfície porosa do betão e uma película de nano- TiO_2 , ou seja, criou duas camadas sequenciais sem tratamento térmico de hidrófugo mais nano- TiO_2 em sol-gel, respetivamente. O autor concluiu que, além de alcançar uma boa base estrutural para a aplicação de uma película de nano- TiO_2 no betão, atingiu também melhores resultados de autolimpeza do que com o uso simples de uma película de nano- TiO_2 em sol-gel.

Folli *et al.* (2012) prepararam duas matrizes de cimento Portland branco com 3% de partículas de anátase. Numa mistura as partículas tinham diâmetros de $\approx 170\text{nm}$ (A) e na outra tinham $\approx 17\text{nm}$ (B). Os autores concluíram que a porosidade superficial e o tipo de poluente a decompor têm influência no diâmetro ótimo da anátase a utilizar; ou seja, a anátase A que preencheu os poros maiores à superfície foi a ideal para adsorver e reagir com moléculas maiores (no caso em estudo foi usada a rodamina B), enquanto a anátase nanométrica, por se encrustar nos poros de menor volume, era ideal para decompor moléculas mais pequenas (ex. NO_x).

5.3 Purificação do ar

A purificação do ar deve ser entendida como uma prioridade de primeiro plano no âmbito da saúde humana e da proteção ambiental. Como já foi referido anteriormente, os inconvenientes da poluição gasosa são enormes e são proporcionais à sua concentração. Em ambiente exterior, as maiores concentrações de poluentes encontram-se próximas da sua fonte (ex. nas cidades, os túneis e rodovias, aeroportos e zonas industriais, etc.). No interior dos edifícios (habitações, parques subterrâneos, pavilhões, etc.) a concentração de gases nocivos é dependente de vários aspetos: tipo de ventilação; toxicidade dos materiais usados na construção ou que preencham o espaço interior do edifício;

possibilidade de fumar ou transitar veículos; ambiente exterior. Note-se que no ambiente interior existe menor luminosidade solar comparativamente com o exterior e, também, a probabilidade de maiores concentrações de poluentes. Estas características dos espaços interiores, dificultam bastante a atividade fotocatalítica.

As propriedades fotocatalíticas do TiO_2 têm a capacidade de degradar em baixas concentrações felugem transportada pelo ar, odores, poluentes inorgânicos e orgânicos entre os quais: NO_x , SO_x , O_3 , hidrocarbonetos, aldeídos, tolueno, enxofre, entre outros (Guo *et al.*, 2009). Desde a década de oitenta que, no Japão e mais tarde nos EUA e na Europa (ex. Projeto PICADA), a purificação do ar tem obtido resultados positivos, tanto em laboratório (Allen *et al.*, 2009b) como em testes à escala piloto (Maggos *et al.* 2008; Yu 2003). Por isso, o número de patentes da purificação do ar é a mais elevada comparativamente com a purificação da água e com a autolimpeza, nomeadamente para aplicações da renovação do ar interior (Paz, 2010).

Para se purificar o ar tanto no exterior como no interior dos edifícios, podem ser usadas as mesmas técnicas e os mesmos materiais de construção que para a autolimpeza, já mencionados no capítulo 5.2. Contudo, existem outros parâmetros a considerar que influenciam a eficiência da decomposição dos diferentes poluentes gasosos, como, por exemplo, a porosidade superficial dos substratos ou a morfologia cristalina do TiO_2 a usar. No caso da purificação do ar, as películas continuam a ser a solução construtiva com propriedades fotocatalíticas mais intensas, mas os problemas da adesão em substratos porosos mantêm-se.

No exterior, os materiais de construção com propriedades fotocatalíticas (compósitos, tintas, películas ou recobrimentos) ganham vantagem, pois além da maior intensidade luminosa, os materiais podem ser em alguns casos lavados pela água da chuva. Porém, existem alguns inconvenientes. Yu (2003) utilizou blocos de pavimento pedonal, produzidos com uma película de TiO_2 , em passeios bastantes transitáveis na cidade de Quioto. O autor constatou que após quatro meses, a eficiência fotocatalítica dos blocos de betão na decomposição de NO e NO_2 era muito menor que nos primeiros dias, devido à quantidade de pó, óleo, pastilhas elásticas, etc. acumuladas na superfície dos blocos. Yu (2003) concluiu que o posicionamento ideal dos elementos de betão no exterior deverá ser na vertical e distanciado da passagem humana e animal.

As concentrações de COV são o maior contribuinte para a poluição do ar no interior dos edifícios (Myounga *et al.*, 2009), principalmente dos novos e dos que não possuem ventilação adequada. Este problema é relevante para a saúde humana e pode ser solucionado tanto com a ajuda de materiais de construção com propriedades fotocatalíticas como com a ajuda de reatores de purificação do ar, os quais não são objeto de estudo da presente dissertação de mestrado.

Os betões e argamassas têm sido muito utilizados na despoluição do ar, tanto incluindo TiO_2 na matriz cimentícia ou no cimento (ex. TxActive-Aria®), como suportando películas ou tintas à base TiO_2 . Folli *et al.* (2012) concluíram que a decomposição de moléculas pequenas como o NO_x é mais intensa se os betões forem cobertos por finas camadas de argamassa fotocatalítica bastante porosa, contendo partículas de anátase com diâmetros pequenos de ≈ 17 nm. O uso de vidros moídos e claros, trocados por agregados, revelam também melhorar as propriedades fotocatalíticas, pois proporcionam ao TiO_2 entranhado no compósito, iluminação absorvida e refletida da superfície (Guo *et al.*, 2012). Chen *et al.* (2011) concluíram que betão com uma camada de argamassa aditivada com P25®, possuía alguma eficiência na degradação de NO_x , mas não conseguia decompor tolueno, que é um dos mais perigosos e abundantes COV.

Por outro lado, Ramirez *et al.* (2010) comprovaram que uma suspensão de nano-anátase e etanol mexida e introduzida na superfície do betão através de mergulho, resultava na boa decomposição de tolueno ($< 86\%$), ao contrário das superfícies de betão com uma película obtida por imersão numa suspensão de TiO_2 em sol-gel e calcinada a $450^\circ C$ ($< 7\%$). Além disso os mesmos autores concluíram que quanto maior a porosidade e a quantidade de anátase, maior era a decomposição de tolueno. Ramirez *et al.* (2012) aplicaram a mesma película acima referida em betão leve para fachadas exteriores e concluíram que embora a decomposição inicial de tolueno fosse superior a $75 \text{ mg}/(\text{m}^2 \text{ h})$, esta poderia ser reduzida em 40% passados 12 anos, devido às fortes intempéries, regulares no centro da Europa.

Martinez *et al.* (2011) compararam a eficiência fotocatalítica de películas de TiO_2 em sol-gel, aplicadas na superfície de betão e vidros, para a degradação de NO_x . Conclui-se que, o aumento da humidade não influenciava as propriedades fotocatalíticas em ambas as superfícies para pequenas concentrações iniciais de NO_x ; contudo, para concentrações de NO_x acima de 1500ppb a degradação aumentou com a humidade. Nos vidros, ao contrário do betão, a fotodecomposição de NO_x decresceu bastante com a formação de NO_2 , devido à competição entre os poluentes e à água molecular na superfície, adsorvente e pouco porosa, do vidro fotocatalítico.

Licciulli *et al.* (2011) aplicaram uma película de nanopartículas de TiO_2 coloidais na superfície de argila, através de *spray*. Os provetes foram curados à temperatura ambiente. Os autores concluíram que esta técnica é muito útil na recuperação e preservação de fachadas de edificios antigos pois, além de ser barata e de fácil aplicação, contribui para a autolimpeza e é bastante eficiente na decomposição de NO_x , principalmente quando usada a nano-anátase na suspensão coloidal.

A tinta à base de TiO_2 pode ser usada para pintar compósitos, vidros, argila ou mesmo plásticos, como é o exemplo da Ecopaint®, desenvolvida pela *Millennium Chemicals*. As tintas fotocatalíticas começaram a ser mais utilizadas apenas na última década, impulsionadas não só pelas descobertas anti-*chalking* (Allen *et al.*; 2008), como também pela diminuição da energia de *band-gap* do TiO_2 , resultante da adição de dopantes tais como o nitrogénio (Maeda & Yamada; 2007), o manganês (Zhang *et al.*; 2006) ou a platina (Hou & Liu; 2008) na tinta.

Contudo recentemente Auvinen & Wirtanen (2008) alertaram para a perigosa utilização de tintas fotocatalíticas à base de aditivos orgânicos, especialmente no interior dos edifícios. As tintas fotocatalíticas além de não decomporem bem alguns COV originam novos produtos nocivos (*by-products*), resultantes da interação química dos aditivos orgânicos mais comumente utilizados nas tintas, com o TiO_2 . Geiss *et al.* (2012) calcularam as diferenças entre as concentrações de *by-products* originados pela tinta fotocatalítica e pela tinta normal e concluíram que os principais *by-products* da tinta fotocatalítica foram COV: formaldeído; acetona; propanol; butanol e acetaldeído com concentrações de 110, 30, 20, 50 e 210 $\mu g/m^3$, respetivamente. Da tinta comum resulta o habitual formaldeído com uma concentração de 110 $\mu g/m^3$.

Desde os jogos Olímpicos de *Beijing* 2008, que os tubos de difusão solar têm vindo a ser bastante utilizados na construção de edifícios. Estes contribuem para a melhor iluminação natural no interior, reduzindo bastante os gastos energéticos. Wu *et al.* (2009) aproveitaram esta ideia bastante sustentável, para introduzirem uma película de P25® no interior de um tubo de aço inox, que já possuía um difusor de luz no topo. Os autores concluíram que os difusores de radiação solar, além de cumprirem a sua função base (melhorar a iluminação natural dos espaços interiores), também produziram resultados excelentes na decomposição de formaldeído, mesmo com o céu nublado, sem exposição solar direta ou no inverno. A melhor taxa de degradação ($\approx 70\%$ em uma hora de irradiação, num espaço de $0.1m^3$) foi atingida durante o verão, ao meio dia e com o céu limpo.

O papel de parede, que também é uma boa solução para a despoluição do ar interior, é normalmente produzido com compostos de PVC, não muito atrativos tanto devido à fraca resistência ao calor, como pelo possível aparecimento de *by-products* no contacto com o TiO_2 . Myoung *et al.* (2009) usaram minerais não metálicos (5% de ilite, 15% de TiO_2 e 14% de CaO_3) num ligante com mais cinco polímeros diferentes, para produzirem um laminado sobre papel convencional com o auxílio de uma prensa a $150^\circ C$. O resultado foi um papel de parede resistente à água, com emissões de COV (*by-products*), 50 vezes inferiores ao papel de parede feito à base de vinil e com potencialidades para a redução de formaldeído até 85% em 24h.

Dos exemplos mencionados pode-se concluir que a elevada porosidade superficial dos elementos fotocatalíticos e o uso películas de nano-anátase, interpretam um papel crucial na decomposição de gases. Outra importante conclusão refere-se à escolha de materiais fotocatalíticos para o interior de edifícios que não produzam *by-products*, ou seja, que evitem no processo de síntese: polímeros; precursores; solventes e ligantes que oxidam na presença de TiO_2 .

A carbonatação em compósitos de cimento Portland tem também o inconveniente de originar a perda das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 (Lackhoff *et al.*, 2003). As consequências da carbonatação nos betões fotocatalíticos já foram medidas numa rua construída com paralelos fotocatalíticos na Bélgica, por Beeldens (2006) e atingiram quebras de eficiência na ordem dos 20% em apenas um ano. O mesmo poderá acontecer também na recente pintura do túnel em Roma, pintado com tinta à base de água e TiO_2 e que elimina entre 20 a 50% de NO_x (Guerrini, 2012).

Segundo Guo *et al.* (2009) alguns gases orgânicos que circulam no ar podem dificultar ou facilitar a decomposição dos poluentes desejados. Por exemplo a degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) é aprimorada pela presença de NO , enquanto a degradação de NO é inibida pela presença de BTEX e NO_2 . A degradação de benzeno é promovida pelo tolueno, enquanto o tolueno quase não se degrada na presença de benzeno. Deste paragrafo conclui-se que estes fenómenos devem ser melhor estudados, para que os efeitos adversos possam ser evitados e os efeitos positivos utilizados em proveito da eficiência fotocatalítica.

5.4 Atividade bactericida

A esterilização de superfícies é cada vez mais uma necessidade em hospitais e laboratórios microbiológicos (edifícios públicos). Contudo, a proliferação de fungos e microrganismos no interior das habitações, são uma das principais causas da deterioração dos materiais de construção (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010, 2011). Mesmo em ambiente exterior, a habitual aparição de colonizações biológicas (ex. em coberturas e beirais), contribuem bastante para menor durabilidade dos edifícios, aumentando em muitos casos os encargos económicos relativos à sua conservação.

As soluções convencionais para este problema passam pelo uso de produtos químicos ou luzes UV-C, que acarretam efeitos secundários nocivos e não são suficientemente eficientes (Kühn *et al.*; 2003). Alternativamente, as propriedades fotocatalíticas do TiO_2 têm a capacidade de inativar fotoquimicamente vários tipos de microrganismos, entre os quais: bactérias; fungos; vírus e algas (Fujishima *et al.*; 2008), de uma forma limpa e eficaz.

Na tabela 19 estão representadas algumas bactérias e vírus que o TiO_2 iluminado pela radiação UV-A pode mineralizar. Note-se que o espectro de radiação na faixa UV-A (320 a 400nm) é o melhor na decomposição fotocatalítica de microrganismos (Kühn *et al.*, 2003).

Tabela 19 – Algumas bactérias e vírus inativados pela ação fotocatalítica do TiO_2 . Informações recolhidas por Ibáñez *et al.* (2003).

Bactérias	<i>E. coli</i> , <i>E. cloacae</i> , <i>Lactobacillus acidophilus</i> , <i>Serratia marcescens</i> , <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>P. streptococcus</i> , <i>Bacillus pumilus</i> , <i>Streptococcus mutans</i> , <i>S. rattus</i> , <i>S. cricetus</i> , <i>S. sobrios AHT</i> , <i>Deinococcus radiophilus</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i> e <i>Chlorella vulgaris</i>
Vírus	<i>phage MS2</i> , <i>Poliovirus 1</i> e <i>B. fragilis bacteriophage</i>

Os microrganismos além de possuírem várias e diferentes camadas celulares, têm também dimensões bastante maiores (a *E. coli* tem $\approx 3\mu m$) que os gases polutos, o que torna a porosidade superficial inconveniente e a área foto-ativa, uma mais-valia. Em substratos porosos, ou quando é usada uma elevada percentagem de TiO_2 nas superfícies (resultando em superfícies muito enrugadas), os microrganismos podem encrustar-se em poros profundos que recebem uma menor intensidade radiante (Allen *et al.*; 2009b), traduzindo-se numa decomposição mais demorada (Kikuchi *et al.*; 2007).

Sunada *et al.* (2003) estudaram a dinâmica da decomposição da *E. coli*, que é a bactéria padrão neste tipo de investigações e concluíram que os radicais OH^\bullet e O^{2-} , resultantes da oxidação e redução do oxigénio e da água molecular, são os principais responsáveis pela inativação dos microrganismos. Além disso, os mesmos autores concluíram que o mecanismo de degradação da *E. coli* perante o TiO_2 iluminado ocorre na degradação sequencial das múltiplas paredes celulares, até os radicais penetrarem no núcleo e mineralizarem os ingredientes tóxicos da bactéria.

Kühn *et al.* (2003) afirmam que a eficiência da decomposição da fotocatalise depende da espessura e da estrutura celular dos microrganismos, pois repararam que a decomposição de *E. coli* e *P. aeruginosa* é muito mais rápida do que a *Candida albicans*, que possui uma parede celular muito mais espessa e vários núcleos.

Guo *et al.* (2012) compararam o desempenho de dois tipos de argamassas de cimento no combate à *E. coli*, usando agregados de vidro reciclado. Uma das argamassas foi produzida com P25® (2% e 5% em massa de cimento) adicionado na matriz cimentícia e a outra com uma película de P25® (25g/L) e metanol, obtida por mergulho e curada numa estufa a 60°C durante 120 minutos. A conclusão foi que o P25® adicionado na matriz não revela propriedades bactericidas, ao contrário da argamassa com

película, que matou todas as colónias de *E. coli* apenas com o auxílio de uma lâmpada UV-A de $10W.m^{-2}$, em apenas uma hora de irradiação (figura 30).

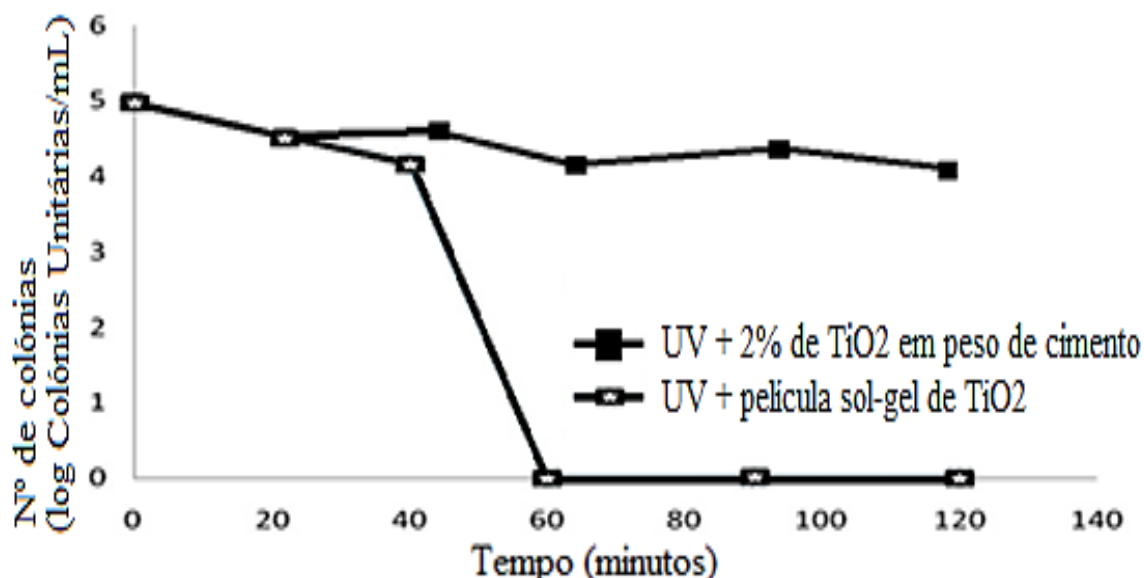


Figura 30 – Inativação fotocatalítica da *E. coli* através de dois diferentes tipos de argamassa de cimento, uma com uma percentagem de 2% de P25® na matriz cimentícia, outra com uma película de P25® na superfície dos provetes Guo *et al.* (2012).

Gazulla *et al.* (2011) estudaram a eficiência bactericida de telhas vitrificadas com uma película de TiO_2 em sol-gel, no combate a um microrganismo chamado *Oscillatoria sp*, comum em partes de edificações bastante húmidas e de fácil agregação. Os autores concluíram já nos primeiros 30 dias de colonização, que uma menor temperatura de pós tratamento térmico na produção da película de TiO_2 (200°C) produz melhores resultados na ação bactericida que as películas calcinadas a 600°C. Além disso, ao fim de quatro meses de colonização, o efeito bactericida do TiO_2 foi muito mais eficaz que as telhas vitrificadas sem película de TiO_2 , como poderemos observar na figura 31.

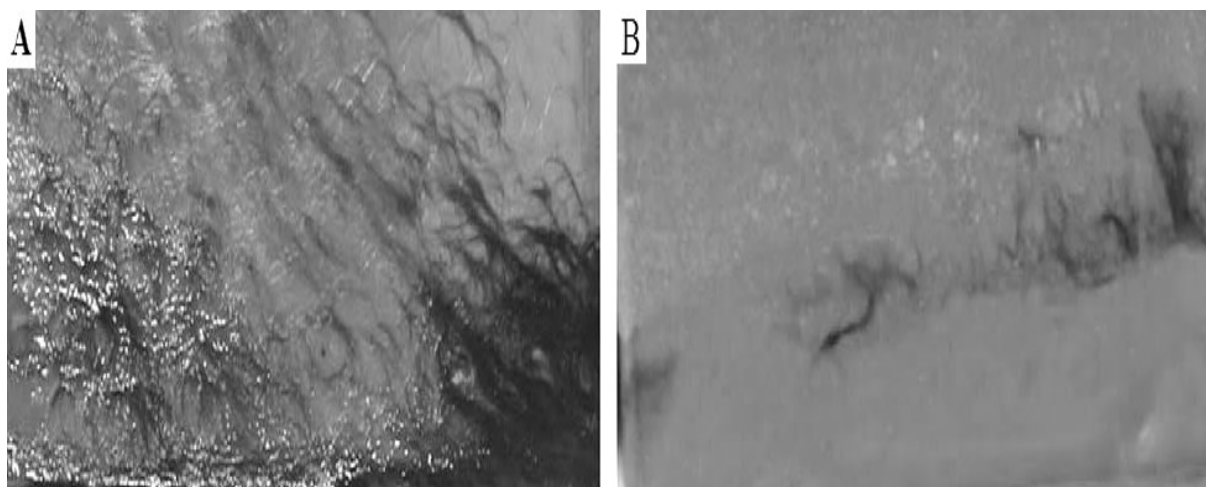


Figura 31 – Comparação do efeito bactericida das A) telhas vitrificadas simples e das B) telhas vitrificadas com uma película de TiO_2 , aos 4 meses de colonização favorável de *Oscillatoria sp*. (Gazulla *et al.*, 2011).

Os bolores fúngicos que normalmente atacam o interior dos edifícios, tanto são prejudiciais à durabilidade dos materiais como podem ser responsáveis por problemas de saúde. Segundo Anderson (1996) mesmo com as habituais proteções usadas na madeira, a proliferação de fungos pode acontecer, principalmente em edifícios com problemas de infiltração de água e de humidades. Chen *et al.* (2009) compararam a eficiência de madeiras com uma película superficial de TiO_2 no combate ao fungo *Aspegillus niger*, que é dos mais comuns e perigosos fungos da madeira.

Para a comparação ser mais clara, os autores produziram duas diferentes películas sobre a madeira (uma com P25® e outra de nanopartículas de anátase com 6nm de diâmetro) e utilizaram por um lado duas lâmpadas negras UV-A com 8W e por outro, luz natural interior. Os resultados revelam que a luz interior não é suficiente para a inibição dos fungos em causa, ao contrário dos provetes com película que se encontravam sob a irradiação vinda das lâmpadas (exemplo b e c da figura 32). Embora as películas de anátase tenham produzido melhores resultados, as películas de P25 também inibiram os fungos de proliferar, mas notam-se alguns esporos, que são os pontos pretos presentes na figura 32.

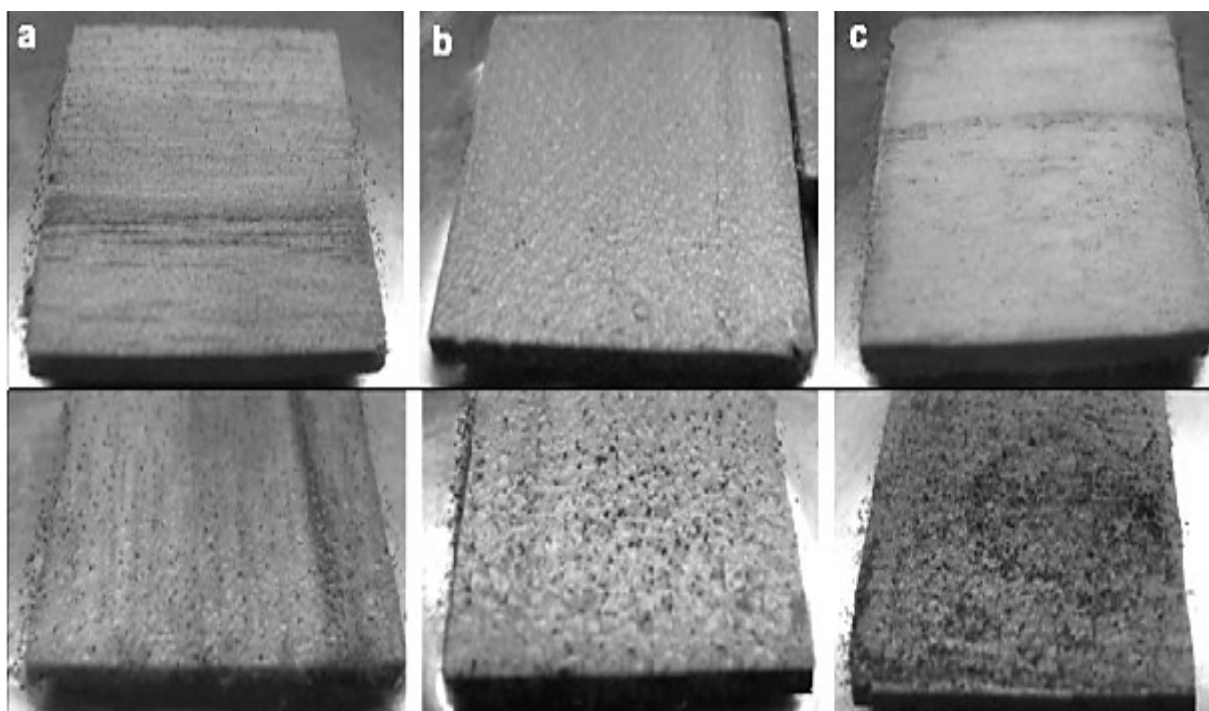


Figura 32 - Efeito fungicida de placas de madeira sem revestimento (a), com película de anátase (b) e com película de P25® (c). Em cima as placas são iluminadas pelas lâmpadas UV-A, enquanto em baixo as placas estão sujeitas à iluminação natural do interior dos edifícios. Alterado a partir de Chen *et al.* (2009).

Em locais escuros ou com pouca luminosidade como em espaços interiores, o desempenho da decomposição de microrganismos é nulo ou muito lento. Para contornar este problema podem utilizar-se dopantes que aumentem não só a absorvência luminosa do TiO_2 , mencionados no capítulo 5.2, como também dopantes metálicos tais como a prata ou o cobre que pelas suas características bactericidas, melhoram a performance das propriedades fotocatalíticas.

Por exemplo Zhang *et al.* (2003) observaram que o produto P25® dopado com prata possuía até 20% mais poder de decomposição da bactéria *M. lylae* do que o P25® utilizado isoladamente, resultando na decomposição de 85% da referida bactéria em apenas uma hora e com uma lâmpada UV-A de 15W.

Liu *et al.* (2012) utilizaram P25® numa solução aquosa, para através de processos hidrotermais produzirem nano-fios de TiO_2 com bastante mais área específica do que as partículas de P25®. Depois enxertaram nanopartículas de prata na superfície dos nano-fios de TiO_2 e doparam o produto final em PVC não tóxico. Os autores concluíram que o dopante embora obtivesse melhores resultados na presença de irradiação, também tinha capacidades bactericidas no escuro (figura 33A). Liu *et al.* (2012) repararam também que quanto maior é o pH e o rácio de TiO_2 -Ag/PVC, maior era a ação bactericida no PVC (figura 33B).

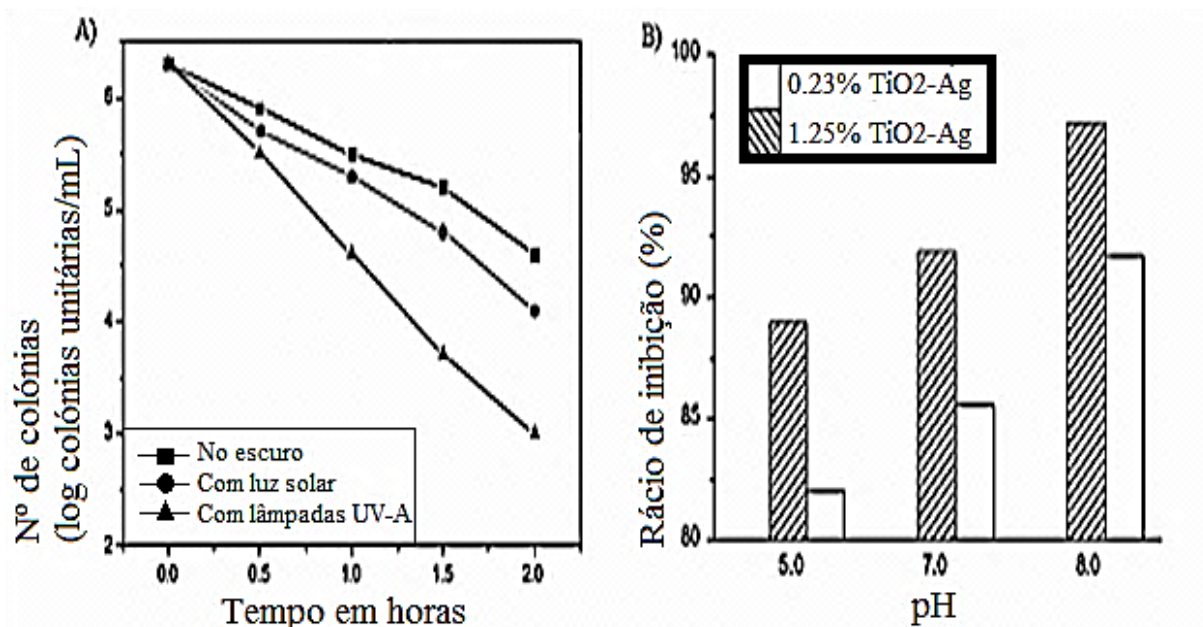


Figura 33 – A) Eficiência do poder de decomposição da *E. coli*, do PVC dopado com 1.25% de $TiO_2 - Ag$, para três diferentes luminosidades (no escuro, com luz solar e com lâmpadas de 4W). B) Rácio de inibição de colónias de *E. coli* do PVC com $TiO_2 - Ag$, consoante o valor do pH (Liu *et al.*; 2012).

Recentemente o TiO_2 tem sido revestido na superfície porosa dos CNT, pois segundo Zhang *et al.* (2011) além da elevada área específica dos CNT, existe uma diminuição da recombinação dos pares elétrons-buraco na superfície do TiO_2 iluminado, devido às propriedades elétricas dos CNT. Estas propriedades conferidas ao TiO_2 pelos CNT resultam na melhoria da eficiência fotocatalítica. Os mesmos autores produziram CNT com TiO_2 na sua superfície e, posteriormente, doparam o conjunto com nanopartículas de prata. O resultado foi a excelente capacidade bactericida contra a *E. coli* K-12, que, mesmo no escuro, só precisou de 10 minutos a mais do que com luz solar, para matar o mesmo número de colónias por mililitro.

CAPITULO 6: CONTRIBUTOS DA NANOTECNOLOGIA PARA A EFICIÊNCIA TÉRMICA E ENERGÉTICA DOS EDIFÍCIOS

6.1 Introdução

Como já foi referido no capítulo 2.3, os consumos energéticos associados ao parque residencial são consideráveis, principalmente na sua fase de utilização. Destes destacam-se as necessidades para a iluminação artificial e para o aquecimento e arrefecimento da água e do ambiente interior. A energia proveniente das mais variadas fontes (gás, derivados do petróleo e principalmente a eletricidade) além de ser cada vez mais cara e acarretar elevadas emissões de GEE para a atmosfera é também utilizada por um número crescente de pessoas, resultando em consumos totais exponencialmente maiores com o tempo.

No caso de Portugal, em que a energia é 60% importada (Pacheco-Torgal & Jalali, 2010, 2011), o consumo energético no sector dos edifícios aumenta 7% ao ano e é acompanhado por desperdícios que se traduzem em 1000 milhões de €/ano (Almeida, 2006), os benefícios da eficiência térmica e energética dos edifícios são um bom meio para se atingir uma diminuição significativa nos custos e na poluição produzida. Por isso, a futura construção de “edifícios de energia quase zero” e também a reabilitação térmica e energética do parque já edificado, são temas fulcrais para o desenvolvimento sustentável.

Neste contexto, a nanotecnologia pode baixar consideravelmente os consumos energéticos, pois conforme foi referido na tabela 8 do capítulo 3.2, existe a possibilidade de se produzir novos isolamentos térmicos até 10 vezes mais eficientes que o EPS ou o XPS, de baixa toxicidade e reduzida dependência de recursos não renováveis. Ainda no âmbito do isolamento térmico de edifícios, inserem-se as novas tecnologias associadas aos vidros/janelas de baixa condutibilidade térmica e transmitância regulável, uma vez que é pela área envidraçada que se dão as maiores transmissões térmicas em edifícios.

Além disso, não podem deixar de ser referidas as melhorias nanotecnológicas conseguidas nos materiais de mudança de fase (PCM), aqueles com enorme predisposição para transitar da fase sólida para líquida ou vice-versa, em temperaturas próximas da ambiente (20-25°C). Através desta característica, os PCM podem reter e libertar energia em proveito das necessidades de aquecimento ou arrefecimento dos edifícios. No campo das energias renováveis, a nanotecnologia proporciona a

possibilidade dos aparelhos de produção e armazenamento de energia se tornarem mais eficientes, mais baratos e mais pequenos. A iluminação artificial pode também ficar mais sustentável com as revoluções nanotecnológicas, através do aumento da vida útil e do poder de iluminação das novas luzes LED, OLED, *quantum dot*, entre outras. Nenhum dos assuntos relacionados com produção ou armazenamento de energia e iluminação artificial será abordado na presente dissertação, pois não se insere no contexto da mesma.

6.2 Isolamentos térmicos de nova geração

A preocupação com as perdas térmicas ocorridas nos elementos construtivos é constante, procurando alcançar maiores níveis de conforto. O conforto térmico para o Homem é uma condição variável, pois não só difere de pessoa para pessoa como também cria normalmente a chamada “tolerância”, ou seja, o conforto térmico ideal para uma determinada pessoa hoje, pode não ser o suficiente amanhã. Por esta razão os isolamentos térmicos têm vindo a ficar mais espessos com o passar dos anos, principalmente nos países do Norte da Europa, que além de muito frios possuem uma população com elevadas exigências de conforto térmico (figura 34A). No entanto, os Isolamentos térmicos mais espessos têm algumas desvantagens, entre as quais: dificultam a produção dos projetos e a execução dos mesmos; aumentam o peso dos edifícios e as áreas brutas de construção e obrigam a maior manutenção (Xing *et al.*, 2011). Por estas razões, a comunidade científica tem-se esforçado em produzir novos isolamentos, que combinem não só uma baixa condutibilidade térmica (U), como também a menor espessura possível. Alguns bons exemplos estão listados na figura 34B (materiais 4 a 9).

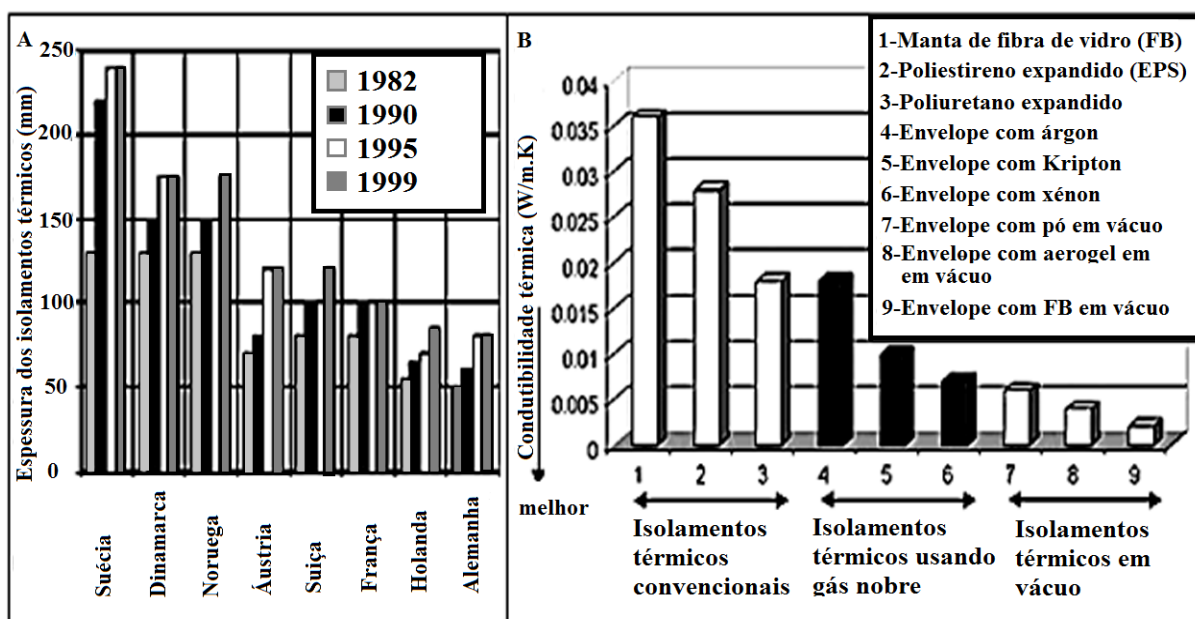


Figura 34 - A) Evolução da espessura de isolantes térmicos em paredes de países Europeus (Papadopoulos, 2005). B) Comparação da eficiência na condutibilidade térmica entre isolantes convencionais, preenchidos por gases nobres e envelopes com material poroso no interior sob ação do vácuo (Baetens *et al.*, 2010).

Segundo Baetens *et al.* (2010) a elevada performance térmica da condição de vácuo, deve-se ao facto de neste estado existir uma fraca transferência de energia térmica por condução dos gases, ou seja, as transferências térmicas ocorrem em maioria por convecção e radiação. Os painéis de vácuo (VIP) são normalmente preenchidos com materiais altamente porosos que podem ser a sílica de fumo, o poliestireno ou outros e são envolvidos por uma película protetora (envelope), que protege o material poroso e, por ser impermeável, possibilita a condição de baixa pressão no interior dos VIP.

O vácuo é normalmente induzido através da aplicação de uma carga nos VIP, que resulta na diminuição da pressão no interior dos poros, reduzindo assim o seu diâmetro. A condução térmica gasosa reduz-se parcialmente a zero quando os diâmetros dos poros passam a ser inferiores ao percurso médio livre das partículas de gás (efeito de Knudsen), fazendo com que estas batam de forma elástica na superfície dos poros sem transmitir energia e não em outras moléculas gasosas (Jelle *et al.*, 2010). Sendo assim, para os VIP atingirem uma condução térmica específica, o diâmetro inicial dos poros do material interno, vai ditar a pressão ótima a aplicar e automaticamente a resistência do material a usar como envelope.

Jelle *et al.* (2010) conhecendo o efeito de Knudsen na condução térmica dos gases em vácuo, afirmam que a diminuição do diâmetro dos poros do material interno dos VIP abaixo de 40nm, resulta numa redução da condução térmica dos gases para valores inferiores a $4 \text{ mW}/(\text{mK})$, sem ser necessário utilizar pressões tão baixas quanto se usaria para materiais com poros maiores (figura 35B). Os VIP além de terem muitos detalhes no processo de fabrico e uma boa probabilidade de rotura na instalação, têm também elevadas pontes térmicas nas extremidades, porque as junções transmitem energia térmica pelo material de que é feito o envelope e pelo próprio ar e humidade que também estão presentes nestes locais.

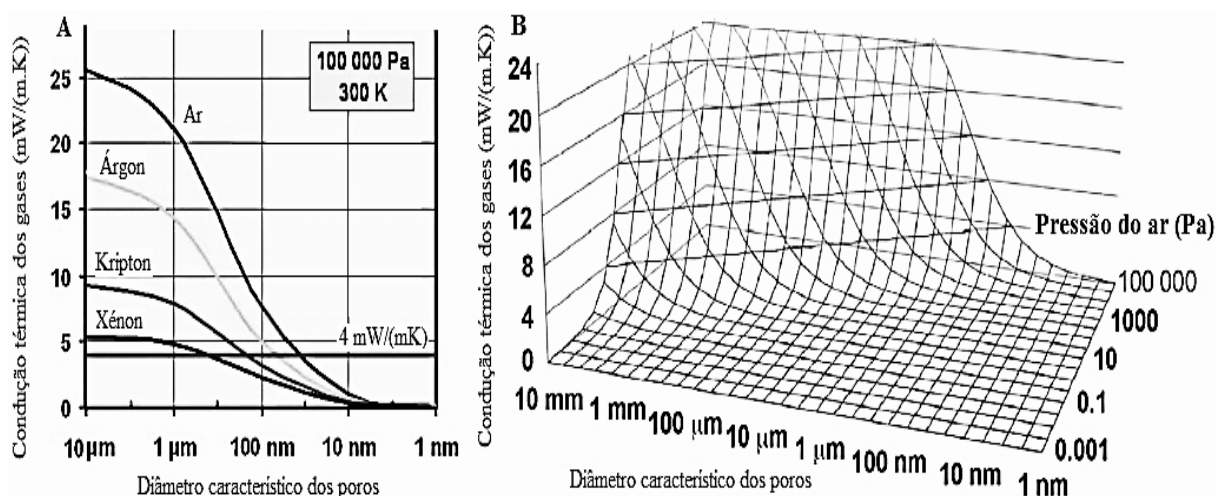


Figura 35 – (A) Definição da condução térmica em função do diâmetro característico dos poros e do tipo de gás a uma pressão de 1 atm e temperatura de 300k. B) Definição da condução térmica em função do diâmetro dos poros e da pressão do ar (Jelle *et al.*, 2011).

Por esta razão, na opinião de Baetens *et al.* (2010), o ideal seria produzir um material estrutural com nano-poros muito pequenos (1-10nm), mais resistente, com fraca condução térmica e que possuísse poros fechados sob a ação do vácuo ou com gases nobres (figura 35A), para que o envelope não fosse mais preciso e o material pudesse ser cortado ou furado sem grandes perdas de eficácia térmica. Embora este tipo de material seja na atualidade impossível de produzir, algumas aproximações já foram atingidas. Exemplo disso foi o processamento do produto MCM-41 pela Mobil em 1992 (Beck *et al.*, 1992), que era constituído à base de sílica e possuía poros abertos de tamanhos compreendidos entre 1.5 a 10nm. Outro exemplo é a produção de sílica com uma percentagem parcial não mencionada de poros fechados e diâmetros de poro abaixo dos 7nm, por Pei *et al.* (2004).

Um nano-material bastante estudado atualmente é o aerogel, pelas suas excelentes propriedades térmicas, óticas, acústicas e físicas. O aerogel mais vulgar é a sílica aerogel, uma estrutura reticulada de cadeias de SiO_2 com aproximadamente 95% de nano-poros abertos (com diâmetros entre 5 a 100 nm) cheios de ar (Baetens *et al.*, 2011). Estes materiais possuem ainda a vantagem adicional de serem extremamente leves (1 a $150Kg/m^3$), praticamente transparentes, não reativos e incombustíveis, ao contrário dos isolamentos térmicos tradicionais (EPS, XPS e poliuretano) que emitem fumos tóxicos em caso de incêndio (Pacheco-Torgal & Jalali, 2012).

Segundo Alam *et al.* (2012) as propriedades do aerogel dependem do método de processamento que, por norma, acontece em dois passos diferentes: produção do gel húmido (sol-gel) e secagem supercrítica ou ambiente do gel até se formar o aerogel. Jelle (2011) referem que o aerogel por si só tem uma excelente condução térmica que varia entre 13 a $14 mW/(mK)$ à pressão atmosférica ($\approx 1atm$), mas devido à sua fraca resistência à tração e à água, não pode ser utilizado isoladamente como um painel, apenas pode ser inserido em envelopes, janelas, telhas *sandwich*, etc. Quando o aerogel é submetido a uma pressão abaixo de 50mbar, facilmente se atinge valores de U abaixo de $4 mW/(mK)$ (Jelle, 2011) como se pode verificar na figura 35A. No entanto, os custos elevados do aerogel, a sua elevada fragilidade e as pontes térmicas causadas pelo envelope, fazem com que este material não seja, de todo, aconselhado em VIP.

Um dos maiores inconvenientes do aerogel é o facto de este ser extremamente quebradiço mesmo com pouca carga aplicada mas, recentemente, um novo produto chamado *Spaceloft*® foi desenvolvido pela Aspen Aerogels, Inc. e funciona como uma manta flexível de apenas 9mm, produzindo a mesma condução térmica que isolamentos comuns mais espessos ($13.1mW/mK$). Este produto é flexível porque são introduzidas fibras de poliéster no aerogel enquanto este ainda está na fase líquida, ou seja, antes da secagem supercrítica <http://www.aerogel.com/markets/building.html>. O *Spaceloft*® pode ser utilizado eficientemente em paredes, tetos, pisos e no reforço das pontes térmicas.

6.3 Vidros e janelas de alto desempenho térmico e transmitância variável

Como foi referido na introdução deste capítulo, a área envidraçada é a principal causadora pelas perdas térmicas no interior dos edifícios, causando em média 50% das perdas globais de energia (Ye *et al.*, 2012). Segundo Pacheco-Torgal (2011) as janelas com vidros duplos comuns apresentam um valor de U igual a $3 W/(m^2K)$ e as melhores soluções comerciais rondam os $1 W/(m^2K)$. Anteriormente foi mencionado que o aerogel é um bom material para ser usado no isolamento das janelas e, como opinam Schultz & Jensen (2008), o vácuo previne a fragilidade do aerogel quando usado em janelas de vidro duplo ou triplo (figura 36A e B), resultando em soluções mais leves e resistentes ao vento, cargas, impactos ou vibrações.

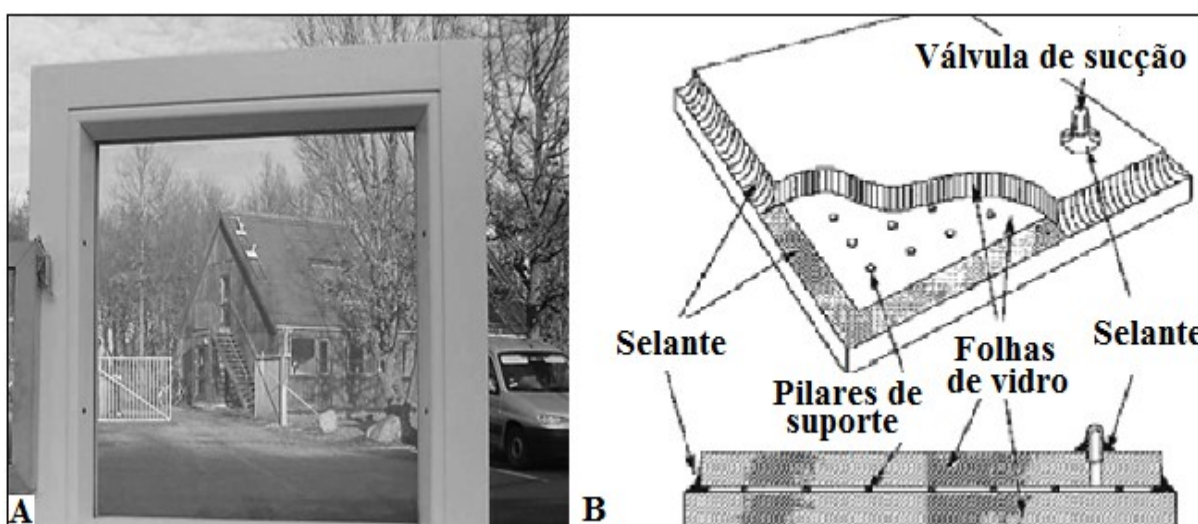


Figura 36 - A) Janela de aerogel em vácuo, onde se nota apenas uma ligeira distorção na paisagem quando se olha através do vidro (Schultz & Jensen, 2008) B) Diagrama esquemático de um vidro em vácuo <http://www.nsg-spacia.co.jp/tech/index.html>.

Buratti & Moretti (2012) compararam a eficiência térmica de janelas de alumínio com vidro duplo (de 4mm cada), preenchidas com dois tipos diferentes de aerogel, um monolítico sob condições de vácuo e outro granular. Os autores concluíram que a melhor solução encontrada foi a janela com 14mm de aerogel monolítico com uma pressão de vácuo de 1000Pa, pois atingiu um valor de U igual a $0.63 W/(m^2K)$, resultando em reduções nas perdas térmicas de 55% quando comparado com as janelas convencionais. As janelas com aerogel granular melhoraram a eficiência térmica em apenas 25% quando comparadas com janelas convencionais e obtiveram uma transmitância luminosa 66% menor, ao contrário das janelas com aerogel monolítico que só apresentaram uma redução de 25%. O coeficiente de transmissão solar (g) foi elevado em ambos os casos, podendo mesmo comparar-se aos valores de um vidro convencional, algo que deverá ser evitado no verão.

Buratti & Moretti (2012) comentam ainda que, com o constante investimento na indústria do aerogel (prevê-se que chegue aos 645 milhões de dólares até 2013), este baixe de preço e, deste modo, a sua utilização seja mais viável no domínio dos isolamentos térmicos dos edifícios. Além disso, as pontes térmicas causadas pela matéria-prima das janelas e o espalhamento da luz causado pelo aerogel (associado à teoria de Rayleigh) são problemas que de futuro devem ser analisados para se atingirem conduções térmicas mais baixas e melhores condições de visibilidade.

Schultz & Jensen (2008) produziram uma janela com dois vidros separados por 20mm e preenchidos com aerogel monolítico em vácuo. Foi dada especial atenção ao tipo de material a usar como selante (ver figura 36B) para reduzir as pontes térmicas, nomeadamente utilizando um laminado de plástico habitualmente usado em VIP's e com baixo valor de U. Além disso utilizaram também um aerogel monolítico de elevado isolamento térmico e transmitância luminosa. Este novo aerogel foi desenvolvido anteriormente pelos mesmos autores para fins de produção em massa, usando uma nova técnica de tratamento térmico (envelhecimento do gel para evitar fissuração durante a secagem). Os protótipos obtiveram um valor de U de $0.66 W/(m^2K)$ e 85% de transmitância luminosa, o que significa que estas soluções podem ser aplicadas em fachadas e locais onde a visibilidade ou a passagem de bastante luz e energia são necessárias (ganhos térmicos no inverno) (figura 36A).

O OKAGEL da companhia Alemã OKALUX é um produto disponível no mercado, que representa um bom exemplo de janelas de vidro duplo com aerogel no interior. Estão disponíveis em duas diferentes espessuras (30 e 60mm) e apresentam valores de U iguais a 0.6 e $0.3 W/(m^2K)$, respetivamente. As janelas com aerogel da OKALUX proporcionam também um bom isolamento acústico ($R_w = 52$ dB) e a possibilidade de se escolher a transmitância desejada. <http://www.okalux.de/en/downloads/products/okagel.html>.

No caso das janelas com aerogel a transmitância imposta a cada janela pode variar mas inconvenientemente, esta não é regulável durante a sua utilização. Baetens *et al.* (2011) afirmam que normalmente uma espessura de 10mm de aerogel tem uma transmitância solar de 0.88, mas pode ser reduzida em cerca de 50% se for utilizada uma percentagem de isopropanol à matriz líquida do aerogel. Jansen *et al.* (1997) patentearam um novo aerogel (Xerogel) com mais 6% de transmitância que os aerogéis comuns, porque usaram um novo tratamento térmico na secagem do produto sol-gel, nomeadamente utilizando temperaturas de secagem abaixo das críticas.

Dada a ampla gama de condições de iluminação e brilho em edifícios, um vidro dinâmico, com transmitância ajustável oferece a melhor solução (Lampert, 2003). Avanços recentes no âmbito dos materiais cromogénicos (mudam do estado opaco para translúcido ou vice-versa) possibilitam que os

vidros mudem de transmitância através de quatro tipos de estímulo: elétrico (electocrómicos), gasoso (gasocrómicos), térmico (termocrómicos) ou fotónico (fotocrómicos) (Pacheco-Torgal, 2011).

Segundo Ye *et al.* (2012) o uso de películas termocrómicas de VO_2 em vidros (que mudam para uma cor mais escura a uma temperatura próxima dos 70°C), descobertas já no fim da década de 50, têm como principais inconvenientes as elevadas temperaturas de mudança de fase, as baixas transmitâncias da luz visível e o contraste ótico. Os mesmos autores afirmam que os avanços na nanotecnologia vieram permitir que por meio de dopantes, alguns destes contratempos fossem diminuídos. Por exemplo a adição de Mg^{2+} , permite, ao mesmo tempo, aumentar a transmitância de luz do estado translúcido do vidro e baixar a temperatura de mudança de fase do VO_2 . Contudo, as janelas termocrómicas não são uma escolha preferencial pois não se conseguem adaptar às constantes exigências térmicas e luminosas que variam ao longo do ano, assim como acontece com a transmitância das janelas com aerogel.

Para a presente dissertação, importa apenas dar conhecimento dos avanços nanotecnológicos nos vidros electrocrómicos, pois segundo vários autores (Jelle *et al.*, 2012; Papaefthimiou *et al.*, 2006; Baetens *et al.*, 2010b) estes materiais apresentam grande potencial para a aplicação futura em edifícios. Papaefthimiou *et al.* (2006) referem que as janelas electrocrómicas têm vantagens em relação aos sombreadores, pois não impedem a visibilidade e não têm custos de manutenção. Além disso funcionam com pouca carga elétrica (3 a 5V) e a transmitância pode ser gerenciada autonomamente, conforme as necessidades energéticas e luminosas de cada divisão.

Baetens *et al.* (2010b) afirmam que os dispositivos electrocrómicos são constituídos por múltiplas camadas, em que o potencial elétrico estimula a ida e volta transversal de eletrólitos coloridos entre os laminados (figura 37A), produzindo assim o efeito opaco se houver potencial elétrico. O produto base pode ser vidro ou acrílico revestido com uma película condutora transparente (ex. ITO), seguidos por uma ou várias camadas electrocrómicas. Posteriormente, existem dois laminados sequenciais de condutores de iões (eletrólitos que dependendo do material electrocrómico podem ser: Li ; H ; Na ; K) e armazenadores de aniões ou a repetição espelhada das duas primeiras camadas (figura 38A).

Os materiais electrocrómicos mais pesquisados são o WO_3 , NiO , MoO_3 , V_2O_5 e IrO_x , contudo o mais utilizado continua a ser o WO_3 (Lampert, 2003). Observando a figura 37B, pode-se afirmar que uma boa janela electrocrómica é aquela que tem uma elevada transmitância solar no seu estado translúcido, para facilitar a entrada de luz e os ganhos térmicos e a mais baixa transmitância possível no seu estado opaco, para evitar, não só a entrada de luz, como, também, absorver ou até refletir a energia infravermelha (Granqvist, 2005).

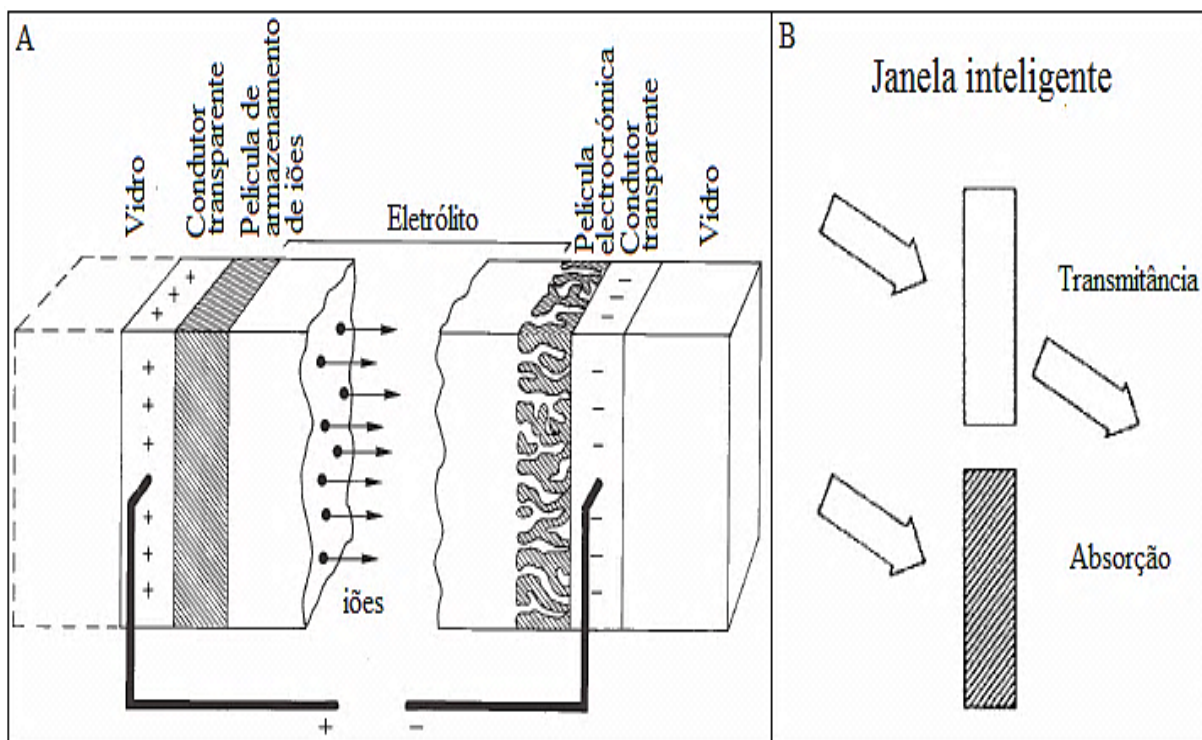


Figura 37 – A) Esquema das camadas constitutivas de um vidro electrocrómico convencional e da direcção e sentido dos iões quando estão a ser estimulados pelo potencial eléctrico. B) Esquema de funcionamento das janelas inteligentes em função do estado opaco ou translúcido. Alterado a partir de Granqvist (2005).

Papaefthimiou *et al.* (2006) investigaram os resultados da transmitância de 40 dispositivos electrocrómicos e concluíram que 15 deles apresentavam transmitâncias superiores a 0.7 para o estado translúcido e apenas 8 possuíam transmitâncias inferiores a 0.1 para o estado opaco. Segundo Baetens *et al.* (2010b) já existem algumas empresas que comercializam janelas electrocrómicas e embora ainda de tamanhos relativamente pequenos ($< 1.6 \times 2.6m^2$), apresentam normalmente 10 anos de garantia e vida útil de 30 anos ou 10^5 ciclos de alteração de transmitância.

As principais empresas que comercializam janelas electrocrómicas são a SAGE *Electronics* (EUA), a Gesimat (Alemanha) (ver figura 38A) e a EControl-Glas (Alemanha). As duas primeiras marcas são as que possuem janelas disponíveis com maior transmitância no estado translúcido (≈ 0.7) e no seu estado opaco embora não sejam as melhores, têm os valores razoáveis entre 0.06 a 0.3 respetivamente (Baetens *et al.*, 2010b). A EControl-Glas tem transmitâncias mais baixas no estado opaco (0.01 a 0.15) mas apresentam transmitâncias no estado translúcido que não ultrapassam o valor de 0.52, ficando um pouco aquém das expectativas. Todas as soluções usam como película electrocrómica o WO_3 , mas a Geisimat tem um material adicional que não é dado a conhecer. Em relação à condução térmica, as melhores soluções são as da EControl-Glas ($0.5 < U < 1.1 W/(m^2K)$) por virem com películas de baixa condução térmica e/ou com gases nobres entre panos (Baetens *et al.*, 2010b). As janelas electrocrómicas da SAGE apresentam valores de U superiores a $1.65 W/(m^2K)$, o que não é muito desejável.

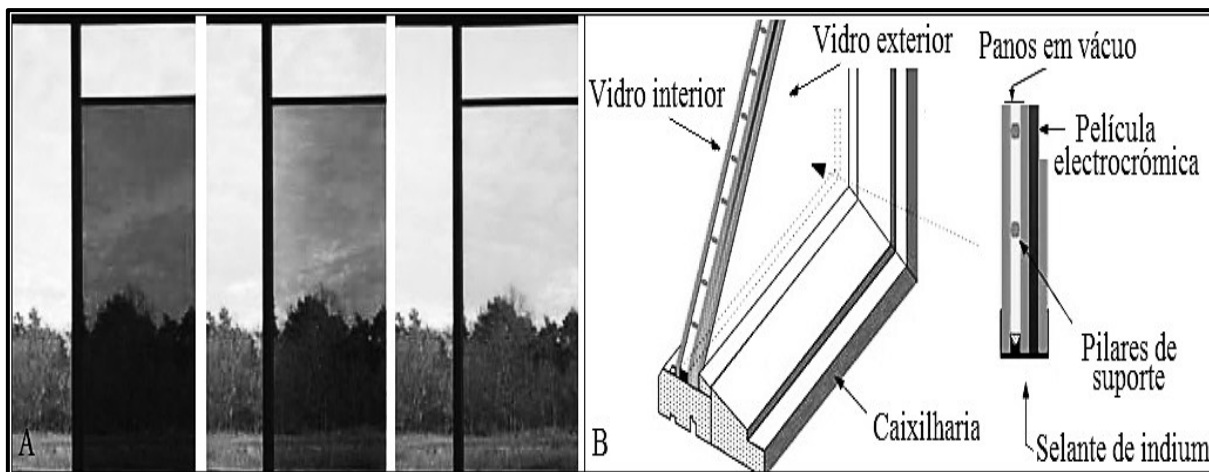


Figura 38 – A) Sequência de comutação das janelas electrocrómicas da Geisimat. B) Esquema da janela produzida por Papaefthimiou *et al.* (2006). <http://www.geisimat.de/elektrochrom.htm>

Papaefthimiou *et al.* (2006) produziram em laboratório janelas de área $40 \times 40 \text{ cm}^2$, que continham três panos de vidro, dois em vácuo e outro com uma camada electrocrómica formada por uma película de WO_3 com 350nm de espessura e outra de 0.8mm com o eletrólito (*Li*) (figura 38B). Os autores afirmam que a transmitância atingida na melhor janela foi de 0.63 para o estado translúcido e 0.02 para o estado opaco. Além disso, o tempo que o vidro demorou a transitar de um estado para o outro foi de 100 segundos e o valor de U foi inferior a $0.86 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$. Os mesmos autores apresentaram, também, uma lista de problemas que encontraram na produção das janelas (vazamento do eletrólito, zonas não ativas, etc.), advertindo que maior eficiência e durabilidade das janelas electrocrómicas, podem ser atingidas se houver homogeneidade das películas, uma boa distribuição da carga elétrica e se existir uma selagem resistente e com baixa condução térmica.

Piccolo (2010) produziu um pequeno teste à escala real, para perceber quais os ganhos de calor efetivos no verão, quando se usam janelas electrocrómicas. O autor afirma que se pode reduzir 50% nos ganhos de calor usando janelas electrocrómicas substituindo as convencionais. Contudo Piccolo (2010) refere que dependendo da orientação da janela, o elevado estado opaco pode resultar em aumentos significativos nos gastos de iluminação, mas estando voltado para o sol, o electrocromismo evita não só os ganhos térmicos como também o sobreaquecimento da radiação sobre os ocupantes.

Bahaj *et al.* (2008) referem que para escritórios que usam ar condicionado, as janelas electrocrómicas evitam 19 a 26% dos consumos elétricos.

6.4 Nano-materiais de mudança de fase

Os materiais de mudança de fase, embora já descobertos na década de 70 por Barkmann & Wessling (1975), só de há três décadas para cá é que começaram a suscitar maior interesse académico. As suas excelentes propriedades absorventes de energia (calor latente) fazem com que estes materiais possam servir de eco-climatizadores em edifícios, acumulando energia até à fusão do material e posterior transmissão energética para o espaço pretendido quando volta ao estado sólido.

O uso de materiais de mudança de fase na indústria construtiva representa, não só um enorme potencial para a poupança em necessidades energéticas, como poderá, também, vir a suprimir os problemas que resultam da leveza e da menor espessura das novas construções sustentáveis. A menor espessura e maior leveza dos edifícios conduzem a uma fraca inércia térmica em edifícios, que resulta em equilíbrios térmicos mais rápidos entre o exterior e o interior (Tyagi *et al.*, 2011).

Os PCM têm excelentes vantagens, como a alta densidade de armazenamento, a constante fonte de calor, o ponto de fusão baixo e a estabilidade química. No entanto, a sua baixa condução térmica é desvantajosa, uma vez que impede que o caudal de energia entre cargas e descargas seja elevado (Hosseinizadeh *et al.*, 2012). Parameshwaran *et al.* (2012) concordam que a área específica das nanopartículas é tão grande, que facilitam imenso o armazenamento e a libertação energética dos PCM, se usados juntos. Afirmam ainda que PCM impregnados ou encapsulados com nanopartículas apresentam propriedades termofísicas muito melhores que no seu estado puro.

Khodadadi & Hosseinizadeh (2007) desenvolveram um modelo de computação numérica para simular a fusão/arrefecimento dos PCM's contendo nanopartículas de prata. Os autores concluíram que com concentrações de 0.1 e 0.2mol de nano-Ag no PCM base, existe uma redução do tempo de arrefecimento, que faz com que a condução térmica seja melhorada e os consumos de energia por unidade de massa no arrefecimento dos PCM sejam mais reduzidos.

Hosseinizadeh *et al.* (2012) através do mesmo procedimento atrás referido, concluíram também que tanto a condução térmica como a velocidade de fusão aumentaram com a introdução de nano-Ag no PCM. Ambos os documentos relatam que o uso de nanopartículas adicionadas em PCM demonstra um grande potencial para a aplicação futura no âmbito do armazenamento de energia.

Fang *et al.* (2008) desenvolveram uma técnica de polimerização ultrassónica *in-situ*, para processar nano-cápsulas de poliestireno com *n-octadecano* como núcleo. O processamento foi bem-sucedido, pois o polímero ficou perfeitamente encapsulado no poliestireno evitando assim o vazamento do PCM.

Além disso o calor latente absorvido pelas nano-cápsulas foi de 124 KJ/Kg , bem abaixo do valor do *n-octadecano* no estado puro (232.3 KJ/Kg).

Hong *et al.* (2010) utilizaram um novo método de síntese de suspensões coloidais, para produzir dois tipos de nano-cápsulas feitas, por um lado, com sílica (cápsula) e índio (núcleo) e, por outro, com um polímero (cápsula) e parafina (núcleo). Ambas as nano-cápsulas apresentaram coeficientes de transferência de calor mais elevados, 60% no caso das nano-cápsulas de sílica e índio e 75% para as nano-cápsulas de polímero e parafina.

Wu *et al.* (2010) adicionaram 1% de nanopartículas de cobre em peso de parafina para produzir PCM mais eficientes. Os autores concluíram que o tempo de fusão e de derretimento do nano-fluído foi reduzido em 30.3 e 28.2%, respetivamente. Wang *et al.* (2009) fizeram um pré-tratamento a CNT através de uma reação mecânico-química (bola moendo uma mistura de hidróxido de potássio e CNT puros), para depois os misturar e dispersar bem em ácido palmítico (PCM), sem a ajuda de nenhum surfatante. O nano-produto apresentou um valor de U no estado líquido e sólido crescente de forma proporcional à percentagem de CNT introduzida na matriz. Para uma percentagem de 1% de CNT em ácido palmítico a condução térmica aumentou em 30 % quando comparada com o PCM puro.

Yavari *et al.* (2011) produziram grafeno a partir de grafite pura, para depois o misturem com diferentes percentagens no polímero 1-octadecano, que é um excelente PCM pois não é tóxico, é leve e derrete a $\approx 66^\circ\text{C}$. Os referidos autores concluíram que a condução térmica aumenta significativamente com a adição de grafeno sem existir grandes reduções na entalpia dos PCM. Para uma percentagem de 4% de grafeno em peso de 1-octadecano na matriz, existe um aumento de $\approx 140\%$ na condução térmica e apenas uma redução de $\approx 15\%$ na entalpia do PCM.

Os melhoramentos concedidos pelo grafeno misturado no PCM superam os resultados da adição de fibras de nano-Ag e nano-filamentos de carbono. A produção de nano-PCM é já uma realidade atual, contudo ainda não se registam investigações sobre a utilização de nano-PCM em dispositivos construtivos, principalmente quando se sabe qual a verdadeira eficiência destes novos armazenadores de energia latente à escala real. Mais investigação será necessária nestes interessantes materiais que são os PCM.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES GERAIS

7.1 Conclusões

A biodiversidade está em risco de perder o seu equilíbrio natural devido, essencialmente, à ação Humana; neste contexto, uma mudança de consciência poderá surtir bons resultados no futuro. O desenvolvimento sustentável tem-se transformado num tema central em todo o planeta, no entanto, nota-se que, apenas alguns países se esforçam realmente para impor esta nova consciência às diversas áreas. Sabe-se também que na atualidade os países mais desenvolvidos parecem não recear os perigos que se avizinham em toda a esfera da insustentabilidade e atrevem-se a não cumprir as suas obrigações legais.

A sustentabilidade na indústria da construção é difícil de alcançar mas, prevê-se que a continuidade dos esforços da I&D e do investimento financeiro nesta área resultem numa uniformização global dos conceitos de boas práticas construtivas. Os edifícios e em especial os materiais de construção devem passar por avaliações de sustentabilidade ainda mais eficientes e transversais, para que certos interesses económicos não sejam realçados em desproveito dos valores sociais e ambientais.

Os fenómenos ocorridos em todo o Universo dependem das interações atómicas e moleculares que o constituem, por isso a nanotecnologia é tão abrangente, por dar a perceber multidisciplinarmente o cerne dos mecanismos naturais. O elevado número de patentes registadas e investimento no campo da nanotecnologia revelam o potencial recente desta nova ciência e embora ainda não se conheçam todas as vantagens e desvantagens, existe a noção que os perigos são tão grandes para a biodiversidade como as tecnologias de energia atómica. Neste contexto é imperativo que se tomem medidas de precaução no âmbito dos perigos relacionados com a exposição humana e ambiental dos produtos da nanotecnologia, através de certificados de qualidade, relatórios de toxicidade e análises de ciclo de vida.

Constatou-se que o cimento Portland é um ligante muito poluidor devido ao seu elevado uso mas, é também o mais sustentável quando comparado com as outras possíveis soluções. Concluiu-se que falta de cálcio ou a presença de magnésio na estrutura molecular no gel CSH contribuem fortemente para a lixiviação do aglomerado final. A determinação da estrutura molecular, das propriedades mecânicas e quânticas dos compostos, da cinética da água e das reações químicas ocorridas durante as fases de hidratação do cimento Portland, são fundamentais para o combate eficaz às suas habituais patologias e

para que se conheçam formas de elevar a sua eficiência através de adições e novos processos de síntese.

As novas tecnologias de nanoindentação vieram permitir a obtenção das propriedades elásticas e mecânicas das nanopartículas, algo que era impossível anteriormente e que abre novas portas no âmbito da caracterização mecânica das fases de hidratação embrionárias do cimento Portland. Através da nanoindentação concluiu-se que quanto maior for a quantidade e tamanho das cadeias de silicatos no gel CSH, maior será o módulo de elasticidade e a quantidade de HD-CSH em compósitos de cimento Portland, o que favorece a densidade da mistura e reduz a probabilidade da lixiviação.

Tanto os *softwares* informáticos como os modelos empíricos devem evoluir no sentido de se adaptarem melhor à complexidade da modelação das fases de hidratação do cimento Portland, além disso deverá haver um acesso mais fácil por parte da I&D a produtos e instrumentalização nanotecnológica, para que os futuros trabalhos neste âmbito sejam mais esclarecedores.

Conclui-se que as adições de nanotubos de carbono e nanopartículas em betões de cimento Portland contribuem para betões de elevadíssimo desempenho, ideais para construções de grande porte e que necessitem de betão que atinja elevadas resistências num curto espaço de tempo. Além disso aumentam a impermeabilidade que é um fator chave na durabilidade teórica destes compostos, inibindo os ataques químicos. A utilização de nanopartículas, em especial o nano- SiO_2 , é também muito importante na melhoria da eficiência de compósitos de cimento Portland que utilizem agregados reciclados, cinzas volantes, escória de alto-forno, etc., recuperando de certos problemas que eram comuns sem as referidas adições e que condicionavam a sua utilização.

A dispersão de nanomateriais em betões e argamassas de cimento Portland é uma tarefa que requer em muitos casos ultrassons, surfatantes ou misturadoras de rotação elevada, resultando não só em mais encargos para a obra como, também, o aumento da complexidade e do tempo de construção. A adição de nanomateriais nos betões e argamassas de cimento Portland deverá ser ainda muito mais investigada para que se chegue a uma regulação sustentável e eficiente das percentagens ótimas a usar.

As propriedades fotocatalíticas contribuem para materiais de construção com novas capacidades, que outrora eram impossíveis de conseguir e que trazem enormes benefícios económicos, ambientais, estéticos e de salubridade aos futuros edifícios. Contudo o uso quase exclusivo do TiO_2 e os seus problemas relacionados com a curta absorção do espectro luminoso, condicionam a fotocatalise em algumas das suas aplicações, por isso necessitam de mais investigação e também a procura de novas soluções mais ecoeficientes. Existe também a necessidade de se estudar melhor as propriedades

adesivas do nano- TiO_2 às superfícies porosas do betão, devido não só à fraca aderência como também à pouca durabilidade das películas.

Devido às diferentes necessidades do tipo e diâmetros do TiO_2 , para as diferentes capacidades fotocatalíticas, os nano-materiais acessíveis comercialmente deviam evoluir no sentido de oferecer produtos mais direcionadas para cada propriedade específica da fotocatalise. Uma solução com grandes potencialidades mas ainda pouco desenvolvida é a aplicação de películas através de *spray*, principalmente por ser uma técnica portátil e de fácil aplicação, trazendo enormes benefícios para a reabilitação do parque já edificado, principalmente para os edifícios mais antigos.

O aerogel não pode ser utilizado isoladamente ou em VIP enquanto for um material frágil. A utilização de aerogel em janelas reduz os problemas atrás mencionados e contribui muito para a eficiência térmica da área envidraçada, mas a sua transmitância não é regulável e pode condicionar um pouco a boa visibilidade dos ocupantes. Neste contexto, as janelas electrocrómicas que podem ser consideradas inteligentes, adaptam-se muito melhor às exigências visuais, térmicas e luminosas dos edifícios. As transmitâncias das janelas electrocrómicas encontradas no mercado e aquelas que ainda estão em fase de investigação, variam entre 1% a aproximadamente 90% mas, nenhuma delas é capaz de produzir este intervalo de valores por si só. A produção de nano-PCM provou atingir melhorias consideráveis que tornam mais viável a sua utilização. No entanto, ainda não se registam investigações sobre a utilização destes materiais em dispositivos construtivos, muito menos se sabe qual a sua verdadeira eficiência à escala real.

A nanotecnologia proporciona inúmeras vantagens para a ecoeficiência dos materiais de construção, podendo contribuir de forma significativa para a complicada produção de edifícios de energia quase zero. Como referido no capítulo 3, os nano-materiais além de terem aplicações bastante diversificadas na produção de edifícios (materiais estruturais, materiais não-estruturais, revestimentos, isolamentos, etc.), podem também colaborar de uma forma efetiva e transversal nos três pilares da sustentabilidade.

Contudo, os produtos nanotecnológicos já conhecidos são ainda muito reduzidos, caros (CNT, nanopartículas, aerogel) e difíceis de produzir em massa com a qualidade desejada, mas é previsível que o constante investimento e novas descobertas sejam alcançadas para tornar a própria nanotecnologia mais sustentável e acessível a todos, sem perigos.

REFERÊNCIAS

- Alam, M.; Singh, H.; Limbachiya, M.C. (2011) Vacuum Insulation Panels (VIPs) for building construction industry – A review of the contemporary developments and future directions. *Applied Energy* 88, pp. 3592–3602
- ALLEN, A.J.; THOMAS, J.J.; JENNINGS, H.M. (2007) Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement. *Nature Materials* 6(4), pp. 311 - 316
- Allen, M.R.; Frame, D.J.; Huntingford, C.; Jones, C.D.; Lowe, J.A.; Meinshausen, M. and Meinshausen, N. (2009) Warming caused by cumulative carbon emissions towards the trillionth tonne. *Nature* 458, pp. 1163-1166
- Allen, N.S.; Edge, M.; Verran, J.; Caballero, L.; Abrusci, C.; Stratton, J.; Maltby, J. and Bygott, C. (2009b) Photocatalytic Surfaces: Environmental Benefits of Nanotitania. *The Open Materials Science Journal*, 3, pp. 6-27
- Allen, N.S.; Edge, M.; Verran, J.; Stratton, J.; Maltby, J.; Bygott, C. (2008) Photocatalytic titania based surfaces: Environmental benefits. *Polymer Degradation and Stability* V. 93(9), Pp. 1632–1646
- Almeida, M. (2006) A Nova Regulamentação Térmica RCCTE. Acção de Formação para Projectistas. Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
- Andersson, MA. (1996) Bacteria, molds, and toxins in water-damaged building materials. *Applied and Environmental Microbiology* 63(2). Pp. 387–93
- Andresen, I.; Aschehoug, O.; Matusiak, B.; Nesje, A., Panek, A., Pracki, P., et al. (2004) Sustainable Rehabilitation of Buildings - a State of the Art. Warsaw University of Technology (TUW) and Norwegian University of Science and Technology (NTNU)
- Anthoff, D.; Nicholls, R.; Tol, R.S.J. and Vafeidis, A.T. (2006): 'Global and regional exposure to large rises in sea-level', Research report prepared for the Stern Review. Tyndall Centre for Climate Change Research Working Paper 96
- Arnell, N.W. (2004) Climate change and global water resources: SRES emissions and socio-economic Scenarios. *Global Environmental Change* V.14 (1), Pp. 31–52
- Auvinen, J.; Wirtanen, L. (2008) The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality. *Atmospheric Environment* 42. Pp. 4101–4112
- Jelle, B.P.; Gustavsen, A.; Baetens, R. (2010) The path to the high performance thermal building insulation materials and solutions of tomorrow, *Journal of Building Physics* 34, pp. 99–123
- Baetens, R.; Jelle B.P.; Gustavsen, A. (2011) Review: Aerogel insulation for building applications: A state-of-the-art review. *Energy and Buildings* 43, pp. 761–769
- Baetens, R.; Jelle, B.P.; Gustavsen, A. (2010b) Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, pp. 87–105
- Baetens, R.; Jelle, B.; Thue, J.; Tenpierik, M.; Grynning, S.; Uvslokk, S.; Gustavsen, A. (2010) Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. *Energy and Buildings* 42, pp.147-172
- Bahaj, A.S.; James, P.A.B.; Jentsch, M.F. (2008) Potential of emerging glazing technologies for highly glazed buildings in hot arid climates. *Energy and Buildings* 40, pp. 720–731
- Barbosa, J.A.; Mateus, R.; Bragança, L. (2011) Development of a sustainability assessment tool for office buildings. International Conference Sustainability of Constructions - Towards a better built environment
- Barkmann, H.G.; Wessling, F.C. (1975) Use of buildings structural components for thermal storage. Proceedings of the Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings
- Bartos, P. (2006) Nanotechnology in Construction: A Roadmap for Development. In: NICOM 2: 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction. RILEM Publications SARL, Pp. 27 - 36
- Beaudoin, J.J., Drame, H., Raki, L., Alizadeh, R. (2009) Formation and properties of C–S–H–PEG nano-structures. *Materials and Structures* V. 42 (7), Pp. 1003-1014

- Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olsen, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. (1992) A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society* 114 (27), pp. 10834–10843
- Beeldens, A. (2006) ENVIRONMENTAL FRIENDLY CONCRETE PAVEMENT BLOCKS: AIR PURIFICATION IN THE CENTRE OF ANTWERP. 8th International Conference on Concrete Block Paving, San Francisco, California USA
- Benedix, R.; Dehn, F.; Quaas, J.; Orgass, M. (2000) Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials
- Berge, B. (2009) THE ECOLOGY OF BUILDING MATERIALS – second edition. Architectural Press Oxford, Inglaterra.
- Bernal, J.D.; Jeffery, J.W.; Taylor, H.F.W. (1952) Crystallographic research on the hydration of Portland cement: A first report on investigations in progress. *Mag. Concr. Res*
- Bhushan, B. (Ed.) (2007) Introduction to Carbon Nanotubes. *Handbook of Nanotechnology* 2^o edition, Springer
- Bittnar, Z.; Bartos, P. J. M.; Němeček, J.; Šmilauer, V.; Zeman, J. (Eds.) (2009) *Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3*. ISBN 978-3-642-00979-2. Springer Berlin Heidelberg
- Bonard, JM; Kind, H; Stöckli, T; Nilsson, LO. (2001) Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electronics* V. 45 (6), Pp. 893–914
- Brundtland Report (1987) *Our Common Future*. Nações Unidas: Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento.
- Buratti, C., Moretti E. (2012) Experimental performance evaluation of aerogel glazing systems. *Appl Energy*, doi:10.1016/j.apenergy.2011.12.055
- Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R. and El-Sayed, M.A. (2005) Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* 105 (4), pp. 1025–1102
- Calkins, M. (2009) *Materials for Sustainable Sites: A Complete Guide to the Evaluation, Selection, and Use of Sustainable Construction Materials*; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA
- Cao, G.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H. (2010) Synthesis and characterization of La₂O₃/TiO₂-x% and the visible light photocatalytic oxidation of 4-chlorophenol, *J. Hazard. Mater.* 178, pp. 440–449.
- Chang, T.P.; Shih, J.I.; Yang, K.M. and Hsiao, T.C. (2007) Material properties of portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal of Materials Science* V. 42 (17), pp. 7478-7487
- Chen, J.; Kou, S.; Poon, C (2011) Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. *Building and Environment* 46. pp. 1827-1833
- Chen, J.; Thomas, J.; Taylor, H.; Jennings, H. (2003) Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* V. 34 (9), Pp. 1499–1519
- Chen, J.; Poon, C.S. (2009) Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment* V. 44 (9), Pp. 1899–1906
- Chen, F.; Yang, X.; Wu, Q. (2009) Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood, *Building and Environment*, v. 44, pp. 1088-1093
- Chong, K.P. (2003) *Nanotechnology in civil engineering*. *Nanotechnology in Construction*. The proceedings of the first international symposium on nanotechnology in construction, Scotland
- Churakov, S.V. (2008) Hydrogen bond connectivity in jennite from ab initio simulations. *Cement and Concrete Research* V. 38 (12), Pp. 1359–1364
- Collins, P.G.; Avouris, P. (2000) Nanotubes for electronics. *Scientific American* 283, pp. 62 - 69
- Constantinides, G. and Ulm, F.Z. (2007) The nanogranular nature of C–S–H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* V. 55 (1), Pp. 64–90
- COPENHAGEN, ACCORD (2009) *United Nations Framework Convention on Climate Change*.
- Corr, D.; Shah, S.P. (2005) *Concrete materials science at the nanoscale*, Applications of Nanotechnology in Concrete Design. Proceedings of the International Conference at the University of Dundee, Scotland UK

- Costa, S.; Santana, P.; Lobo, G.; Almeida, J.; Castro, F.; Gonçalves, P. et al. (2006). *Perspectivas para a Sustentabilidade: o caso dos Açores*. Repositorium da Universidade do Minho.
- Coutinho, S.J. (2003) The combined benefits of CPF and RHA in improving the durability of concrete structures. *Cement and Concrete Composites Volume 25 (1)*, Pp. 51–59
- Cwirzen, A.; Habermehl-Chirzen, K.; Penttala, V. (2008) Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. *Adv. Cem. Res.* 20, pp. 65–73
- Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K.; Nasibulin, A.G.; Kaupinen, E.I.; Mudimela, P.R.; Penttala, V. (2009a) SEM/AFM studies of cementitious binder modified by MWCNT and nano-sized Fe needles. *Materials Characterization V. 60 (7)*, P. 735–740
- Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K.; Nasibulina, L.I.; Shandakov, S.D.; Nasibulin, A.G.; Kaupinen, E.I.; Mudimela, P.R. and Penttala V. (2009b) CHH Cement Composite. . in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.) (2009) *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer, pp. 181–185
- Das, B.; Subramaniam, S. ; Melloch, M.R. (1993) *Semicond. Sci. Technol.* 8, pp. 1347
- Diamanti, M.V.; Ormellesse, M.; Pedferri, M.P. (2008) Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research* 38, pp.1349–1353
- Diamond, J. M. (1989) The present, past and future of human-caused extinctions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B vol. 325*, pp. 1228469-477
- Diretiva 2010/31/UE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Maio de 2010 relativa ao desempenho energético dos edifícios (reformulação); *Jornal Oficial da União Europeia*
- Dongjiang Yang, D.; Liu, H.; Zheng, Z.; Yuan, Y.; Zhao, J.C.; Waclawik, E.R.; Ke, X. and Zhu, H. (2009) An Efficient Photocatalyst Structure: TiO₂(B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals. *JACS ARTICLES*
- Donner, S.D.; Skirving, W.J.; Little, C.M. et al. (2005) Global assessment of coral bleaching and required rates of adaptation under climate change. *Global Change Biology V. 11 (12)*, pp. 2251–2265
- Drexler, E; Randall, J.; Corchnoy, S.; Kawczak, A.; Steve, M.L. eds. (2007) *Productive Nanosystems: A Technology Roadmap*. Technical Report. Battelle Memorial Institute and Foresight Nanotech Institute
- Drexler, K.E. (1981) Molecular engineering: an approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *PNAS vol. 78 no. 9*, pp. 5275-5278
- Elvin, G (2007) *Nanotechnology for Green Buildings*, Green Technology Forum, Indianapolis. in: http://eson.fr/eson2010/xlectures/mangematin/Nano_Green_Building55ex.pdf
- Erland M. Schulson, E.M.; Swainson, I.P.; Holden, T.M. (2001) Internal stress within hardened cement paste induced through thermal mismatch: Calcium hydroxide versus calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research Vol. 31 (12)*, Pp. 1785–1791
- Euvananont, C.; Junin, C.; Inpor, K.; Limthongkul, P.; Thanachayanont, C. (2008) TiO₂ optical coating layers for self-cleaning applications. *Ceramics International* 34, pp. 1067–1071
- Ewing, B.; Moore, D.; Goldfinger, S.; Oursler, A.; Reed, A. and Wackernagel, M. (2010) *The Ecological Footprint Atlas 2010*. Oakland: Global Footprint Network
- Fang, Y.; Kuang, S.; Gao, X.; Zhang, Z. (2008) Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials. *Energy Conversion and Management* 49, pp. 3704–3707
- Fasaki, I. ; Siamos, K.; Arin, M.; Lommens, P.; Van Driessche, I.; Hopkins, S.C.; Glowacki, B.A.; Arabatzis, I. (2012) Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO₂ suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printed films. *Applied Catalysis A: General* 411–412, pp. 60–69
- Folli, A.; Pade, C.; Hansen, T.B.; Marco, T.; Macphee, D.E. (2012) TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. *Cement and Concrete Research*. doi:10.1016/j.cemconres
- Franceschini, A.; Abramson, S.; Mancini, V.; Bresson, B.; Chassenieux, C.; Lequeux, N. (2007) New covalent bonded polymer–calcium silicate hydrate composites. *J. Mater. Chem.* 17, pp. 913-922
- Frank, S.N.; Bard, A.J. (1977) Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1), pp. 303–304

- Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. (2000) Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, pp. 1–21
- Fujishima, A.; Honda, K.K. (1972) Photolysis-decomposition of water at surface of na irradiated semiconduction, *Nature* 238, pp. 37
- Fujishima, A; Zhang, X.; Tryk, D.A (2008) TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports* 63, pp. 515-582
- Gaitero, J.J., Campillo, I., Mondal, P., Shah, S.P. (2010) Small Changes Can Make a Great Differences. *Journal of Transportation Research Record* 1, pp. 1–5
- Gaitero, J.J.; Campillo, .; Guerrero, A. (2008) Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles. *Cement and Concrete Research* V. 38 (8–9), pp. 1112–1118
- Gaitero, J.J.; Campillo, I.; Mondal, P.; Shah, S. P. (2010) Small Changes Can Make a Great Difference. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, N° 2141, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C pp. 1–5
- Gale, J.D.; Rohl, A.L. (2003) The General Utility Lattice Program. *Molecular Simulation* V. 29 (5)
- Gallopin, G., Hammond, A., Raskin, P. e Swart, R. (1997) Branch Points: Global Scenarios and Human Choice, PoleStar Series Report n° 7, Global Scenario Group, Stockholm Environmental Institute, Suécia.
- Garboczi, E.J. (2009) Concrete Nanoscience and Nanotechnology: Definitions and Applications. *Nanotechnology in Construction 3: Proceedings of the NICOM3*
- Gazulla, M.F.; Sanchez, E.; Gonzalez, J.M.; Portillo, M.C.; Orduña, M. (2011) Relationship between certain ceramic roofing tile characteristics and biodeterioration. *Journal of the European Ceramic Society* 31. Pp 2753–2761
- Gedney, N.; Cox, P.M.; Betts, R.A. et al. (2006) Detection of a direct carbon dioxide effect in continental river runoff records. *Nature* 439, pp. 835-838
- Geiss, O.; Cacho, C.; Moreno, J.B.; Kotzias, D. (2012) Photocatalytic degradation of organic paint constituents-formation of carbonyls. *Building and Environment* 48, pp. 107e112
- Goldemberg, J.; Prado, L. (2010) The “decarbonization” of the world’s energy matrix. *Energy Policy* V. 38 (7), Pp. 3274–3276
- Goswami, D.Y.; Blake, D.M. (1996) Cleaning up with sunshine. *Mechanical Engineering; Journal* V. 118, pp. 56-59
- Granqvist, C.G. (2005) Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society* 25, pp. 2907–2912
- Green Millennium Photocatalyst. Lab result in: <http://www.greenmillennium.com/gmilab.htm>
- Groves, GW; Le Sueur, PJ; Sinclair, W (1986) Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste. *Journal of the American Ceramic Society* V. 69(4), pp. 353–356
- Guan, K. (2004) Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface & Coatings Technology* 191, pp. 155– 160
- Guerrini (2012) Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome: NO_x monitoring results. *Construction and Building Materials* 27. Pp. 165–175
- Guo, M.Z.; Ling, T.C.; Poon, C.S. (2012) TiO₂-based self-compacting glass mortar: Comparison of photocatalytic nitrogen oxide removal and bacteria inactivation. *Building and Environment* 53, pp. 1-6
- GUO, S.; WU, Z. & ZHAO, W. (2009) TiO₂-based building materials: Above and beyond traditional applications. *Chinese Science Bulletin* vol. 54 (7), pp. 1137-1142
- Habert, G.; Billard, C.; Rossi, P.; Chen, C.; Roussel, C. (2010) Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research* V. 40 (5), Pp. 820–826
- Halicioglu, F.H. (2009) The Potential Benefits of Nanotechnology for Innovative Solutions in the Construction Sector. In: *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*
- He, X; Shi, X. (2008) Chloride Permeability and Microstructure of Portland Cement Mortars Incorporating Nanomaterials. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, No. 2070, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., pp. 13–21

HidroTECT.com. TOTO's Photocatalyst and related patents.
<http://www.toto.co.jp/hydroTECT/eng/patent01.html>

Hong, Y.; Ding, S.; Wu, W.; Hu, J.; Voevodin, A.A.; Gschwender, L.; Snyder, E.; Chow, L. and Su, M. (2010) Enhancing Heat Capacity of Colloidal Suspension Using Nanoscale Encapsulated Phase-Change Materials for Heat Transfer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (6), pp 1685–1691

Hosseini, P.; Booshehrian, A.; Delkash, M.; Ghavami, S. and Zanjani, M.K. (2009) Use of Nano-SiO₂ to Improve Microstructure and Compressive Strength of Recycled Aggregate Concretes. . in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.) *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer. pp. 214-221

Hosseini, P.; Booshehrian, A.; Delkash, M.; Ghavami, S. and Zanjani, M.K. (2009) Use of Nano-SiO₂ to Improve Microstructure and Compressive Strength of Recycled Aggregate Concretes. *NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION* 3 (3), pp. 215-221

Hosseinzadeh, S.F.; Darzi, A.A.; Tan, F.L. (2012) Numerical investigations of unconstrained melting of nano-enhanced phase change material (NEPCM) inside a spherical container. *International Journal of Thermal Sciences* 51, pp. 77e83

Hou, X.; Liu, A. (2008) Modification of photocatalytic TiO₂ thin films by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry* 77, pp. 345–351

Ibáñez, J.A.; Litter, M.I.; Pizarro, R.A. (2003) Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* Comparative study with other Gram (–) bacteria. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157. Pp. 81–85

Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354, pp. 56–58

IPCC (2007) *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and USA.

IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

ISO 14577: ISO 2002. *Metallic materials - Instrumented indentation tests for hardness and materials parameters*, ISO Central Secretariat, Geneva, Suíça

Jansen, R.M.; Zimmermann, A. (1997) *Process for the Preparation of Xerogels*, United States Patent Number 5647962

Jayapalan, A.R.; Lee, B.Y. and Kurtis, K.E. (2009) Effect of Nano-sized Titanium Dioxide on Early Age Hydration of Portland Cement. . in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.) *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer. pp. 267-273

Jelle, B.P. (2011) Review: Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities. *Energy and Buildings* 43, pp. 2549–2563

Jelle, B.P.; Hynd, A.; Gustavsen, A.; Arasteh, D.; Goudey, H.; Hart, R. (2012) Review Fenestration of today and tomorrow: A state-of-the-art review and future research opportunities. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 96, pp. 1–28

Jennings, H (2009) The Colloid/Nanogranular Nature of Cement Paste and Properties. *Nanotechnology in Construction 3 Proceedings of the NICOM3*

Jinhan Mo, J.; Zhang, Y.; Xu, Q.; Lamson, J.J.; Zhao, R. (2009) Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review. *Atmospheric Environment* 43, pp. 2229–2246

Jo, B.; Kim, C.; Tae, G.; Park, J. (2007) Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. *Construction and Building Materials* V. 21 (6), pp. 1351–1355

Joseph, P. and Tretsiakova, S. (2009) Sustainable Non-Metallic Building Materials. *Sustainability* 2010, V. 2 (2), pp. 400-427

Joy, B. (2000) Why The Future Doesn't Need Us. *Wired Magazine*.

Kang, Y.G.; Lee, S.H.; Hong, Y.J.; Kim, J.H.; Lee, H.J.; Shin, S.H.; Jang, S.H.; Shin, H.C.; Chang, Y.R.; Lee, Y.B. (2006) Films or structural exterior materials using coating composition having self-cleaning property and preparation method thereof. N° patente 20060058490. <http://www.freepatentsonline.com/y2006/0058490.html>

- Kayano Sunada, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. (2003) Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156. Pp. 227–233
- Kennedy, D.R.; Ritchie, M.; Mackenzie, J. (1958) The photosorption of oxygen and nitric oxide on titanium dioxide. *Trans. Faraday Soc.* 54
- Khodadadi, J.M.; Hosseinizadeh, S.F. (2007) Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 34, pp. 534–543
- Kibert, C.J. (1994) Establishing Principles and Model for Sustainable Construction. in *Proceedings of the First International Conference of CIB TG 16, EUA*
- Kibert, C.J. (2007) The next generation of sustainable construction. *Building Research & Information Volume* 35 (6)
- Kikuchi, Y.; Sunada, K.; Iyoda, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. (1997) Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 106, pp 51–56
- Kitzes, J.; Wackernagel, M.; Loh, J.; Peller, A.; Goldfinger, S.; Cheng, D. and Tea, K. (2007) Shrink and share: humanity's present and future Ecological Footprint. *Phil. Trans. R. Soc. B* 12 vol. 363 no. 149, pp.1 467-475
- Kočí, K.; Obalová, L.; Matějová, L.; Plachá, D.; Lacný, Z.; Jirkovský, J.; Šolcová, O. (2009) Effect of TiO₂ particle size on the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* (3–4), Pp. 494–502
- Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. (2010) Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research* V. 40 (7), Pp. 1052–1059
- Korb, J.P. (2010) Multi-scales nuclear spin relaxation of liquids in porous media: Relaxation magnétique nucléaire multi-échelles des liquides dans les milieux poreux. *Comptes Rendus Physique* V.11 (2), pp. 192–203
- Kühn, K.P.; Chaberny, I.F.; Massholder, K.; Stickler, M.; Benz, V.W.; Sonntag, H.G.; Erdinger, L. (2003) Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere* 53. Pp. 71–77
- Kuo, W.Y.; Huang, J.S.; Lin, C.H. (2006) Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. *Cement and Concrete Research* V. 36 (5), pp. 886–895
- Lackhoff, M.; Prieto, X.; Nestle, N.; Dehn, F.; Niessner, R. (2003) Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement–influence of semiconductor type and cement ageing. *Appl Catal B Environ* 43(3). Pp. 205–16
- Lampert, C.M. (2003) Large-area smart glass and integrated photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76, pp. 489–499
- Lee, J.; Mahendra, S.; Alvarez, P.J. (2009) Potential Environmental and Human Health Impacts of Nanomaterial's Used in the Construction Industry. In: *Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3*
- Leydecker, S. (2008) Nano Materials in Architecture, Interior Architecture and Design. lavoisier.fr
- Li, G. (2004) Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research* 34, pp. 1043–1049
- Li, G.Y.; Wang, P.M.; Zhao, X. (2005) Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 43, pp. 1239–1245
- Li, H.; Xiao, H.; Ou, J. (2004) A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research* V. 34 (3), pp. 435–438
- Li, Z.; Wang, H.; He, S.; Lu, Y.; Wang, M. (2006) Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters* V. 60 (3), pp. 356–359
- Licciulli, A.; Calia, A.; Lettieri, M.; Diso, D.; Masieri, M.; Franza, S.; Amadelli, R.; Casarano, G. (2011) Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone. *J Sol-Gel Sci Technol* 60, pp. 437–444
- Link, P. & Tol, R. (2011) Estimation of the economic impact of temperature changes induced by a shutdown of the thermohaline circulation: an application of FUND. *CLIMATIC CHANGE* V. 104 (2), pp. 287-304

- Liu, F.; Liu, H.; Li, X.; Zhao, H.; Zhu, D.; Zheng, Y.; Li, C. (2012) Nano-TiO₂@Ag/PVC film with enhanced antibacterial activities and photocatalytic properties. APSUSC-22994; pp. 1-5
- Ltifi; Guefrech, A.; Mounanga, P.; Khelidj, A. (2011) Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars Mounir. *Procedia Engineering* V. 10, pp. 900–905
- Maeda M, Yamada T. (2007) Photocatalytic activity of metal-doped titanium oxide films prepared by the sol-gel process. *Journal of Physics: Conference Series* 61, pp. 755 e 9
- Maggos, T.; Plassais, A.; Bartzis, J.G.; Vasilakos, C.; Moussiopoulos, N.; Bonafous, L. (2008) Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ Monit Assess* 136. pp. 35–44
- Makar, J. (2011) The Effect of SWCNT and Other Nanomaterials on Cement Hydration and Reinforcement. in: Gopalakrishnan, K. et al. (Eds.): *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer
- Makar, J.; Margeson, J.; Luh, J. (2005) Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications 3rd International Conference on Construction Materials: Performance. 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovation and Structural Implications, Vancouver, B.C., pp. 1-10
- Makar, J.M.; Chan, G.W. (2009) Growth of cement hydration products on single walled carbon nanotubes. *J. Am. Ceram. Soc.* 92, 1303–1310
- Mamalis, A.G.; Vogtländer, L.O.G.; Markopoulos, A. (2004) Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering* Volume 28, Issue 1, January 2004, Pages 16–30
- Manzano, H.; Dolado, J.S. Ayuela, A. (2008) Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. *Acta Materialia* V. 57 (5), Pp. 1666–1674
- Manzano, H.; Dolado, J.S.; Griebel, M. and Hamaekers, J. (2007) A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels. <http://wissrech.ins.unibonn.de/research/pub/hamaekers/INSPreprint0707ManzanoDoladoGriebelHamaekers.pdf>
- Maranhão, F.L. (2009) Método para remoção de manchas nas vedações externas dos edifícios. Tese de doutoramento obtida na escola politécnica da Universidade de São Paulo
- Marchand J.; Bentz D.; Samson, E. and Maltais, Y. (2000) Influence of Calcium Hydroxide Dissolution on the Transport Properties of Hydrated Cement Systems. Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete, Anna Maria Island; FL; USA, pp. 113-129
- Markham, K.J.; Laidler, J. (1953) A Kinetic Study of Photo-oxidations on the Surface of Zinc Oxide in Aqueous Suspensions. *Phys. Chem.* 57, pp. 363-369
- Martinez, T.; Bertron, A.; Ringot, E.; Escadeillas, G. (2011) Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. *Building and Environment* 46, pp. 1808-1816
- Mateus, R. 2009. Avaliação da Sustentabilidade da Construção: propostas para o desenvolvimento de edifícios mais sustentáveis. Phd Thesis. University of Minho, Portugal.
- Mateus, R.; Bragança, L. (2005) Avaliação da sustentabilidade da construção: Desenvolvimento de uma metodologia para a avaliação da sustentabilidade de soluções construtivas. Repositorium da Universidade do Minho
- Meehl, G.A.; Stocker, T.F.; Collins, W.D.; Friedlingstein, P.; Gaye, A.T.; Gregory, J.M.; Kitoh, A.; Knutti, R.; Murphy, J.M.; Noda, A.; Raper, S.C.B.; Watterson, I.G.; Weaver, A.J. and Zhao, Z.-C. (2007): Global Climate Projections. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M. and Miller, H.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Metaxa, Z.S.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Shah, S.P. (2010) Carbon nanofiber-reinforced cementbased materials. *Journal of Transportation Research Record* 2(2142), pp. 114–118
- Minet, J.; Abramson, S.; Bresson, B.; Franceschini, A.; Van Damme, H.; Lequeux, N. (2006) Organic calcium silicate hydrate hybrids: a new approach to cement based nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 16, pp. 1379-1383

Mondal, P.; Shah, S.P.; Marks, L.D.; Gaitero, J.J. (2010) Comparative Study of the Effects of Microsilica and Nanosilica in Concrete. *Journal of Transportation Research Record* 1 V. 2141, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C, pp. 6–9

Mora, E. (2007) Life cycle, sustainability and the transcendent quality of building materials. *Building and Environment* Vol.42, pp.1329-1334

Morsy, M.S.; Alsayed, S.H.; Aqel, M. (2011) Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. *Construction and Building Materials* 25, pp. 145–149

Myounga, S.; Junga, S.; Kima, E.; Junga, Y.; Namb, Y.; Kyoung, W. (2009) Fabrication and characterization of eco-friendly functional wallpaper using nonmetallic minerals. *Progress in Organic Coatings* 64. Pp. 311–316

Nazari, A. and Riahi, S. (2011) Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO₂ nanoparticles as binder. *Energy and Buildings* V. 43 (4), pp. 864–872

Nazari, A.; Riahi, S. (2011a) Abrasion resistance of concrete containing SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles in different curing media. *Energy and Buildings* V. 43 (10), Pp. 2939–2946

Nazari, A.; Riahi, S. (2011b) The Effects of ZnO₂ Nanoparticles on Strength Assessments and Water Permeability of Concrete in Different Curing Media. *Materials Research*. 14(2), pp. 178-188

Nazari, A.; Riahi, S. (2011c) The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Materials Science and Engineering: A* V. 528 (3), Pp. 1173–1182

Nazari, A.; Riahi, S. (2011d) Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites. *Journal of Materials Science & Technology* V. 27 (1), Pp. 81–92

Nazari, A.; Riahi, S.; Riahi, S.; Shamekhi, S. F. and Khademno, A. (2010d) Assessment of the effects of the cement paste composite in presence TiO₂ nanoparticles. *Journal of American Science* , 6(4), Nazari, et al, TiO₂ nanoparticles in Concrete

Nazari, A.; Riahi, S.; Riahi, S.; Shamekhi, S. F. and Khademno, A. (2010b) The effects of incorporation Fe₂O₃ nanoparticles on tensile and flexural strength of concrete. *Journal of American Science*, 6(4), Nazari, et al, Fe₂O₃ nanoparticles in Concrete

Nazari, A.; Riahi, S.; Riahi, S.; Shamekhi, S. F. and Khademno, A. (2010a) Benefits of Fe₂O₃ nanoparticles in concrete mixing matrix. *Journal of American Science*, V. 6 (4), Nazari, et al, Fe₂O₃ nanoparticles in Concrete

Nazari, A.; Riahi, S.; Riahi, S.; Shamekhi, S. F. and Khademno, A. (2010c) Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete. *Journal of American Science*, 6(5), Nazari, et al, Al₂O₃ nanoparticles in Concrete

Nazari, A.; Riahi, S.; Riahi, S.; Shamekhi, S. F. and Khademno, A. (2010e) An investigation on the Strength and workability of cement based concrete performance by using ZrO₂ nanoparticles. *Journal of American Science*; 6(4), Nazari, et al, ZrO₂ nanoparticles in Concrete

Nelson, A.; Rakau, O. (2010) Green Buildings - A niche becomes mainstream; *Deutsch Bank Research*

Odler, I. (2004) Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier Science & Technology Books

OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) (1997) *The World in 2020: Towards a New Global Age*. Paris: OECD

Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. & Fucic, A (forthcoming, 2012) *The toxicity of building materials*. Woodhead Publishing Limited Abington Hall, Cambridge, UK

Pacheco-Torgal, F. (2012) Contributos da nanotecnologia para os Nearly Zero Energy Buildings. *Revista Maquinaria – Angola*, Nº 221, p.58-63.

Pacheco-Torgal, F. & Jalali, S. (2010) *A Sustentabilidade dos Materiais de Construção*. 1ª Edição TecMinho, Guimarães, Portugal

Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. (2007) *Construção Sustentável. O Caso dos Materiais de Construção*. Congresso Construção 2007 - 3.º Congresso Nacional. Coimbra

Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. (2010b) Considerações sobre a sustentabilidade dos materiais de construção. *Revista Construção Magazine* Nº 35 , pp.35-38.

- Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. (2011) *Eco-efficient Construction and Building Materials*. Springer Verlag London, UK
- Pacheco-Torgal, F.; Jalali, S. (2011b) Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* 25, pp. 582–590
- Pacheco-Torgal, F.; Gomes, J.P.; Jalali, S. (2005) Ligantes geopoliméricos: Uma alternativa ambiental ao cimento Portland no contexto da economia do carbono. *Revista INGENIUM*, nº 116, pp. 94-96.
- Papaefthimiou, S.; Leftheriotis, G.; Yianoulis, P.; Hyde, T.J.; Eames, P.C.; Fang, Y.; Pennarun, P.; Jannasch, P. (2006) Development of electrochromic evacuated advanced glazing. *Energy and Buildings* 38, pp. 1455–1467
- Papadopoulos, A. (2005) State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. *Energy and Buildings*, 37, pp.77-86
- para a Sustentabilidade: Um Desafio na Região Autónoma dos Açores. Engenharia Civil da Universidade do Minho
- Parameshwaran, R.; Kalaiselvam, S.; Harikrishnan, S.; Elayaperumal, A. (2012) Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, pp. 2394– 2433
- Paz, Y. (2010) Review Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental* 99, pp. 448–460
- PEI, L.; KURUMADA, K.; TANIGAKI, M.; Hiro, M.; Susa, K. (2004) Effect of drying rate on mesoporous silica morphology template from PEO-PPO-PEO block copolymer assemblies. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 39. Pp. 4045 – 4047
- Pellenq, R.; Kushima, A.; Shahsavari, R.; Vliet, K.; Buehler, M.; Yip, S. and Ulm, F. (2009) A realistic molecular model of cement hydrates. *PNAS* vol. 106 nº 38, pp. 16102-16107
- PICADA project. In: <http://www.picada-project.com>
- Piccolo (2010) Thermal performance of an electrochromic smart window tested in an environmental test cell. *Energy and Buildings* 42, pp. 1409–1417
- Pinheiro, M.D. (2006) *Ambiente e Construção Sustentável*. Instituto do Ambiente, Portugal
- Raki, L.; Beaudoin, J.J. and Alizadeh, R. (2009) Nanotechnology Applications for Sustainable Cement-Based Products. in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.) (2009) *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer, pp. 119-124
- Ramirez, A.M.; 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. *HAZMAT-13851*; Nº of Pages 8
- Ramirez, A.M.; Demeestere, K.; Belie, N.D.; Mäntylä, T.; Levänen, E. (2010) Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: Preparation, characterization and toluene removal potential. *Building and Environment* V. 45(4). pp. 832–838
- Ramsey, G.C. (2005) *Materials for Sustainable Sites*, selection and use of sustainable construction materials by Meg Calkins. LEED AP, USA
- Raskin, P.; Banuri, T.; Gallopín, G.; Gutman, P.; Hammond, A.; Kates, R.; Swart, R. (2002) *Great Transition The Promise and Lure of the Times Ahead*. Stockholm Environment Institute
- Raskin, P.; Gallopín, G., Gutman P.; Hammond, A.; Swart, R. (2000) *Bending the Curve: Toward Global Sustainability*. *Development*, V. 43, Nº 4, pp. 67-74
- Renz, C. (1921) Photoreactions of oxides of titanium, cerium and earth acids. *Helv. Chim. Acta* 4, pp. 961-968
- Richardson, I.G. (1999) The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* V. 29 (8), Pp. 1131–1147
- Roco, M.C. (2010) The long view of nanotechnology development: the national nanotechnology initiative at ten years. National Science Foundation
- Rodrigues, V.J. (2005) *A Agenda 21 Local: uma introdução*. Comunicação apresentada no encontro Dias do CNAB, Lisboa: Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia
- Roodman, D.M.; Lenssen, N. (1995) *A Building Revolution: How Ecology and Health Concerns are Transforming Construction*. Worldwatch Paper 124, Worldwatch Institute, Washington, DC

- Sanchez, F.; Sobolev, K. (2010) Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials* V. 24 (11), Pp. 2060–2071
- Sanfilippo, J.M.; Muñoz, J.F.; Tejedor, M.I.; Anderson, M.A.; Cramer, S.M. Nanotechnology to Manipulate the Aggregate-Cement Paste Bond Effects on Mortar Performance. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* V. 2142 / 2010, pp. 29-33
- Schultz, J.M.; Jensen, K.I. (2008) Evacuated aerogel glazings. *Vacuum* 82, pp. 723–729
- Scrivener, K.L. (2009) Nanotechnology and Cementitious Materials, *Nanotechnology in Construction 3 Proceedings of the NICOM3*
- Selvam, R.; Hall, K.; Subramani, V. and Murray, S. (2011) Application of Nanoscience Modeling to Understand the Atomic Structure of C-S-H. in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.): *Nanotechnology in Civil Infrastructure*, pp. 85–102
- Serrano, E.; Rus, G.; Martini, J.G. (2009) Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* V. 13 (9), Pp. 2373–2384
- Shah, S.P.; Konsta-Gdoutos, M.S.; Metaxa, Z.S. and Mondal, P. (2009) Nanoscale Modification of Cementitious Materials. in: K. Gopalakrishnan et al. (Eds.): *Nanotechnology in Civil Infrastructure*. Springer
- Shi, C.; Jiménez, A.F.; Palomo, A. (2011) New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research* 41, pp. 750–763
- Shimohigoshi, M.; Saeki, Y. (2004) Development of Photocatalyst Tile and Commercial Production. in: Kashino, N. and Ohama, Y., *RILEM International Symposium on Environment-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development*. Pp. 35- 40
- Sobolev, K., et al. (2006) Development of nano-SiO₂ based admixtures for high-performance cement-based materials. Progress report, CONACYT, Mexico
- Sobolev, K.; Flores, I., Torres-Martinez, L.M., Valdez, P.L., Zarazua, E., Cuellar, EL. (2009) Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials. In: Bittnar, Z. et al. (EDS) *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*. Czech Republic. pp. 139–48
- Subramani, J.V. (2008) Potential Applications of Nanotechnology for improved performance of Cement based materials. MSCE Thesis, BELL 4190, Department of Civil Engineering, University of Arkansas
- Tadashi Matsunaga, T.; Tomoda, R.; Nakajima, T; Wake, H. (1985) Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters* V. 29 (1–2), Pp. 211–214
- Taniguchi N. (1974) On the basic concept of Nano-technology. In: *Proceedings of International Conference on Production Engineering Tokyo, Part II, vol. 2*. Japan Society of Precision Engineering, Pp. 18–23
- Taylor H.F.W (1993) Nanostructure of CSH: Current status. *Advanced Cement Based Materials* V. 1(1), Pp. 38–46
- Taylor, H.F.W.; Howison, J.W. (1956) Relationships between calcium silicates and clay minerals, *Clay Miner. Bull.* 3
- TOTO Ltd. Photocatalyst Business Division. Super-hydrophilic photocatalyst and its applications. In: http://www.toto.co.jp/hydro_e/index.htm
- Tryk, D.A.; Fujishima, A.; Honda, K. (2000) Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects. *Electrochimica Acta* 45, pp. 2363–2376
- Tyagi, V.V.; Kaushik, S.C.; Tyagi, S.K.; Akiyama, T. (2011) Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, pp. 1373–1391
- Tyson, B.M; Abu Al-Rub, R. K.; Yazdanbakhsh, A. and Grasley, Z. (2011) Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers for Enhancing the Mechanical Properties of Nanocomposite Cementitious Materials. *J. Materials in Civ. Eng.* 23, pp. 1028-1036
- Ulm, F.-J.; Constantinides, G.; Heukamp, F.H. (2004) Is concrete a poromechanics material?—A multiscale investigation of poroelastic properties. *MATERIALS AND STRUCTURES* V. 37, N° 1, pp. 43-58

- UNCED (United Nations Conference on Environment and Development) (1992) Agenda 21: Programme of Action for Sustainable Development. New York: United Nations
- UNEP (United Nations Environment Program) (1997) Global Environmental Outlook. Nairobi, Kenya: United Nations Environment Program
- UNFCCC (1997) Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change, United Nations convention on climate change, FCC/CP/L.7/Add1, Kyoto
- United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2009) World Population Prospects: The 2008 Revision: Volume I: Comprehensive Tables
- Wackernagel, M. et al. (2002) Tracking the ecological overshoot of the human economy. PNAS vol. 99 (14), pp. 9266-9271
- Wang, J.; Xie, H.; Xin, Z.; Li, Y.; Chen, L. (2010) Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers. Solar Energy 84, pp. 339–344
- World Bank (1990) World Development Report 1990: Poverty. New York: Oxford University Press.
- WSSD (World Summit for Social Development). 1995. The Copenhagen Declaration and Programme of Action. New York: United Nations
- Wu, S.; Zhu, D.; Zhang, X. and Huang, J. (2010) Preparation and Melting/Freezing Characteristics of Cu/Paraffin Nanofluid as Phase-Change Material (PCM). Energy Fuels 24 (3), pp 1894–1898
- WU, Y.P.; ZHANG, W.; MA, C.; LU, Y. & LIU, L. (2010) Photocatalytic degradation of formaldehyde by diffuser of solar light pipe coated with nanometer titanium dioxide thin films. SCIENCE CHINA V. 53 N°1: pp. 150–154
- Xing, Y.; Hewitt, N.; Griffith, P. (2011) Zero carbon buildings refurbishment..A Hierarchical pathway. Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, pp. 3229– 3236
- Xu, Q.; Wellia, D.V.; Sk, M.A.; Lim, K.H.; Loo, J.S.C; Liao, D.W.; Amal, R.; Tan, T.T.Y. (2010) Transparent visible light activated C–N–F-codoped TiO₂ films for self-cleaning applications. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 210, pp. 181–187
- Yavari, F.; Fard, H.R.; Pashayi, K.; Rafiee, M.A.; Zamiri, A.; Yu, Z.; Ozisik, R.; Tasciuc, T.R. and Koratkar, N. (2011) Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives. J. Phys. Chem. C
- Ye, H.; Meng, X.; Xu, B. (2012) Theoretical discussions of perfect window, ideal near infrared solar spectrum regulating window and current thermochromic window. Energy and Buildings
- Yu, MF. (2004) Fundamental mechanical properties of carbon nanotubes: current understanding and the related experimental studies. J. Eng. Mater. Technol. V. 126 (3), pp. 271- 279
- Yu. J.C. (2003) Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide (TiO₂) Based Products. In: http://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/air/study/rpts/files/reportupdatedcb_paving_blocks_2003.pdf
- Zeng, N.; Yoon, J. (2009) Expansion of the world’s deserts due to vegetation-albedo feedback under global warming, Geophysical Research Letters, vol. 36.
- Zhang, F.; Chen, M.; Oh, W.C. (2011) Photoelectrocatalytic properties and bactericidal activities of silver-treated carbon nanotube/titania composites. Composites Science and Technology 71. Pp. 658–665
- ZHANG, K.; Xu, W.; Li, X.; ZHENG, S.; Xu, G.; Wang, J. (2006) Photocatalytic oxidation activity of titanium dioxide film enhanced by Mn non-uniform doping. Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16, pp. 1069-1075
- Zhang, L.; Yu, J.C.; Yip, H.Y.; Li, Q.; Kwong, K.W.; Xu, A. and Wong, P.K. (2003) Ambient Light Reduction Strategy to Synthesize Silver Nanoparticles and Silver-Coated TiO₂ with Enhanced Photocatalytic and Bactericidal Activities. *Langmuir* 19, pp. 10372-10380
- Zhou, Z.; Lai, C.; Zhang, L.; Qian, Y.; Hou, H.; Reneker, D.H.; Fong, H (2009) Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties. Polymer 50, pp. 2999–3006
- Zhu, W.; Bartos, P.J.M.; Porro, A. (Eds.) (2004) Application of Nanotechnology in Construction. MATERIALS AND STRUCTURES Volume 37-9, pp. 649-658

Zolina, O.; Simmer, C.; Gulev, S. K.; Kollet, S. (2010) Changing structure of European precipitation: Longer wet periods leading to more abundant rainfalls. *Geophysical Research Letters* V. 37 (6)