

4º Congresso Português de Argamassas e ETICS

Papel de nano-aditivos na funcionalização de argamassas

Sandra S. Lucas¹, Ana L. Velosa², José B. Aguiar³, Victor M. Ferreira¹

¹Universidade de Aveiro, CICECO/Departamento de Engenharia Civil
Campus Universitário Santiago 3810-193 Aveiro
e-mail: sandra.lucas@ua.pt, victorf@ua.pt

²Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Civil/ GEOBIOTEC
Campus Universitário Santiago 3810-193 Aveiro
e-mail: avelosa@ua.pt

³Universidade do Minho, Departamento de Engenharia Civil
Campus de Azurém 4800-058 Guimarães
e-mail: aguiar@civil.uminho.pt

Resumo: A manutenção da qualidade do ar no interior dos edifícios é um dos aspetos mais relevantes da construção sustentável e tem forte impacto no nível de conforto dos utilizadores. A introdução de nano-aditivos em materiais de construção permite modificar propriedades fundamentais destes materiais convencionais, com o objetivo de proporcionar novas funcionalidades. Neste trabalho apresentam-se os resultados obtidos com o desenvolvimento de argamassas funcionais que pretendem melhorar a qualidade do ar interior e contribuir para a poupança energética dos edifícios. As formulações foram optimizadas com vista à sua aplicação em construção nova ou reabilitação.

Palavras-chave: nanomateriais, construção sustentável, argamassas.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável é considerado hoje uma prioridade da maior parte dos países desenvolvidos ou em vias de desenvolvimento. Com o crescimento do custo da energia e o aumento dos níveis de poluição atmosférica é fundamental aliar os requisitos de conforto e as normas de construção dos edifícios às novas exigências da construção sustentável. O uso de soluções passivas, para armazenamento de calor e despoluição do ar, podem contribuir para a redução do consumo energético e para um aumento do nível de conforto no interior dos edifícios. A redução da amplitude térmica interior leva a uma menor necessidade de ajuste das condições térmicas com recurso a sistemas de aquecimento ou arrefecimento. A diminuição da concentração de poluentes no ar interior melhora os índices de qualidade do ar e diminui a necessidade de acionar os sistemas de ventilação e renovação.

No caso concreto deste trabalho, o estudo centra-se no desenvolvimento de argamassas com novas funcionalidades, que visam a poupança energética e a melhoria da qualidade do ar interior dos edifícios, contribuindo para promover um melhor desempenho ambiental e energético de edifícios novos ou reabilitados. Estudou-se o impacto da incorporação de dois aditivos específicos em argamassas tradicionais (de cal aérea) usadas para revestimento de paredes. Os materiais de mudança de fase podem enquadrar-se em diferentes classes em função da sua composição [1]. Os PCM orgânicos são os mais usados e mais estudados, tendo uma vasta gama de aplicações possíveis. Parafinas comerciais, que apresentam um preço muito mais competitivo, são produzidas em grande escala e por isso muito interessantes para utilização em soluções de armazenamento de energia solar em edifícios [2]. Uma das principais vantagens é a disponibilidade para uma vasta gama de temperaturas. Não sofrem super-arrefecimento e apresentam fusão congruente. São compatíveis com a maior parte dos materiais de construção, não sofrem segregação de fases e são quimicamente estáveis. A sua composição química não representa risco para a saúde ou ambiente. A incorporação de microcápsulas em cimento tem sido testada e os resultados obtidos indicam um bom potencial de aplicação [3]. Relativamente às aplicações em argamassas de cal aérea existem já alguns trabalhos publicados e uma patente pendente [4, 5].

O fenómeno fotocatalítico de materiais como o dióxido de titânio (TiO_2) tem sido estudado nos últimos 50 anos, os primeiros estudos remontam à década de 30 do século passado, mas alguns autores referem trabalhos sobre propriedades fotocatalíticas publicados em 1920 [6]. O dióxido de titânio apresenta-se como um material particularmente interessante pelo seu baixo custo aliado à estabilidade química e elevada eficiência fotocatalítica. Por este motivo, tem sido desde os anos 90 o material fotocatalítico de eleição, sobretudo na purificação da água e do ar com utilização de radiação ultravioleta [7, 8]. A possibilidade de incorporação de titânia em materiais de construção (à base de cimento, gesso, betão, etc.) tem sido fortemente investigada nas últimas décadas. Cimentos e tintas com capacidade de limpeza do ar estão já a ser usados com sucesso em auto-estradas, aeroportos, garagens públicas e túneis [9]. A reação fotocatalítica ocorre na superfície destes materiais, onde se dá a adsorção das substâncias gasosas à superfície. O bom desempenho na remoção de poluentes do ar interior, para gamas de concentrações entre 0.01 a 10 ppmv, faz com que esta solução seja adequada para limpeza do ar interior [10].

Os trabalhos realizados em argamassas são quase sempre realizados em matriz cimentícia [11] e avaliam o efeito fotocatalítico, bactericida e de auto-limpeza. Para além dos estudos

realizados com cimento, muito pouco tem sido feito com outros ligantes como a cal aérea, que é uma solução interessante para a reabilitação de edifícios.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e formulações

Neste trabalho as matérias-primas usadas para a preparação das argamassas foram uma cal aérea e uma areia siliciosa. O material de mudança de fase usado é um produto comercial (BASF). Como aditivo fotocatalítico foi também usado um produto comercial (Degussa), à base de nanopartículas de dióxido de titânio.

Nas argamassas para armazenamento de calor, foram testadas formulações com 0, 10, 20 e 30 % (em peso) de PCM. Nas argamassas fotocatalíticas foram testadas composições com 0, 0.5, 1, 2.5 e 5 % (em peso) de titânia. A quantidade de água adicionada relativamente ao peso total de material sólido foi ajustada pela medição do valor de espalhamento que se manteve constante em todas as composições de forma a assegurar a adequada trabalhabilidade das argamassas.

2.2 Caracterização das argamassas

Para os ensaios mecânicos prepararam-se provetes normalizados (40x40x160 mm) (EN 1015-11). A análise da distribuição da porosidade e o tamanho dos poros foi realizada num Porosímetro de Mercúrio (AutoPore IV Micromeritics). Os testes foram realizados aos 90 dias de cura e, para tal, os provetes e amostras foram curados numa câmara com temperatura e humidade controlada ($20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ e $65\% \pm 5\%$) até à execução dos ensaios.

2.3 Ensaios específicos

A avaliação do desempenho e eficácia dos PCM deve ser realizada com testes que simulem o mais fielmente possível as condições reais de aplicação. Para esse efeito desenvolveram-se células de teste em escala reduzida formadas por um material isolante (placas de poliestireno expandido). Estas caixas foram revestidas no seu interior com uma camada de 3 mm de argamassa. Foram testados diferentes teores de PCM (20 e 30 wt%) e uma de referência (sem o aditivo). As caixas foram isoladas e continham no seu interior termopares para a medição da temperatura. Os termopares foram ligados a um sistema de aquisição de dados. Para os ensaios climáticos estabeleceu-se um ciclo de temperaturas, oscilando entre 10 °C e 40 °C , com patamares de 10 minutos nos pontos máximo e mínimo. Pretendia-se provocar a transição de fase do PCM nas argamassas (no intervalo $23\text{--}25\text{ °C}$) para avaliar o impacto da acumulação ou libertação de calor quando a temperatura sobe ou desce.

Para os ensaios de degradação fotocatalítica foi usada uma mistura de NO_x com ar comprimido (Ar K) com uma concentração de 1 ppm. O reator desenvolvido para as medições é constituído por um cilindro de aço com 35 l com uma tampa estanque e uma janela de vidro no topo, para permitir a entrada da luz emitida pela lâmpada solar. A fonte de luz solar foi colocada num suporte exterior, por cima do reator a uma distância de aproximadamente 1m da amostra. A medição do gás poluente à saída do reator foi efectuada com recurso a um medidor de quimiluminescência (Figura 1).



Figura 1 – Reator fotocatalítico desenvolvido durante este trabalho na Universidade de Aveiro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Argamassas com PCM

A Figura 2 mostra os resultados dos ensaios de resistência mecânica da composição de cal aérea aos 90 dias. Com 10% de PCM a resistência mantém-se praticamente estabilizada, apresentando apenas uma ligeira redução, mas para 20 e 30% de PCM aumenta consideravelmente, ultrapassando o valor da argamassa base. Este resultado, obtido para argamassas de cal aérea, é diferente do que é indicado por outros trabalhos realizados, onde a incorporação de PCM é feita em betão ou argamassas de gesso [12], observando-se aí uma queda da resistência com a introdução do PCM.

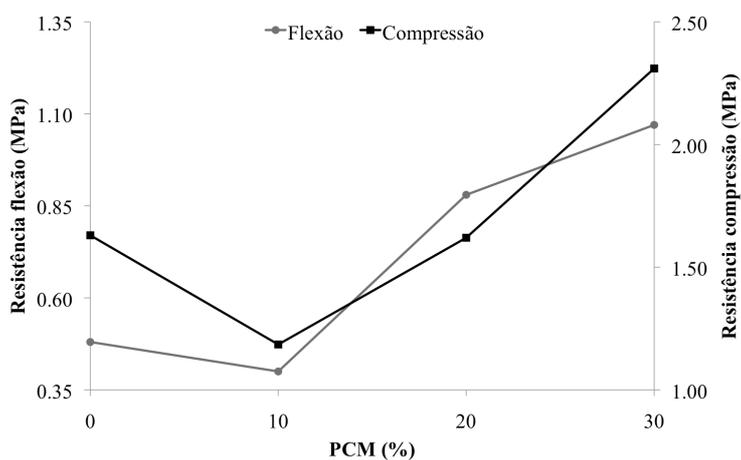


Figura 2 – Resistência mecânica da composição de cal com PCM

Estes autores referem uma perda de resistência de 30% para um teor de incorporação de apenas 1%, com 5% de PCM a redução é superior a 60% em argamassas de cimento. A

análise da microestrutura e da distribuição da porosidade é fundamental para compreender o comportamento destas argamassas no estado endurecido.

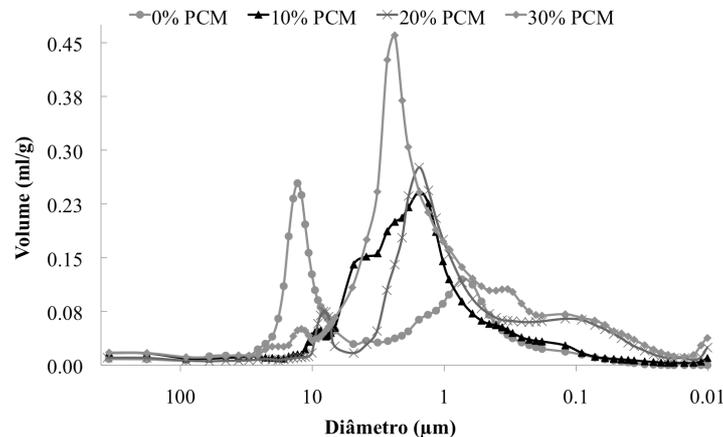


Figura 3 – Distribuição da porosidade para a composição de cal com PCM

A Figura 3 mostra as curvas de distribuição de porosidade para cada formulação testada na composição com cal. Sem PCM a distribuição de poros é bimodal concentrando-se em duas gamas de dimensão distintas, centradas a 0.75 μm e 12 μm . A introdução de PCM altera a distribuição, que passa a concentrar-se tipicamente abaixo de 2 μm . A amplitude de dimensões dos poros diminui com a introdução de PCM, tornando-se mais uniformes em tamanho e menores. A diminuição da macroporosidade ($>5 \mu\text{m}$) e uma maior concentração de nanoporos ($< 0.5 \mu\text{m}$), que se observa para 20% e 30% de PCM, está na origem do aumento da resistência mecânica. De facto, outros autores também observaram que nas argamassas de cal o desempenho mecânico é fortemente influenciado pela dimensão dos poros, tendo concluído que poros mais pequenos conduzem ao aumento da resistência das argamassas [13]. A redução do tamanho médio de poro comparativamente à argamassa base sobrepõe-se ao aumento da porosidade, contribuindo para um melhor desempenho, no estado endurecido, destas composições. A resistência mecânica aumenta com o aumento da quantidade de PCM, o que demonstra a importância que a diminuição da dimensão dos poros tem no comportamento mecânico das argamassas [14].

O comportamento térmico da argamassa de cal aérea foi testada na câmara climática e a Figura 4 demonstra o papel do PCM quando incorporado à formulação base. O efeito é mais evidente na composição com 30% de PCM, mas mesmo com 20% é visível a capacidade de armazenamento de calor latente. As curvas de 20 e 30% mostram uma menor amplitude de variação bem como um atraso relativamente à curva de referência, ou seja, com a presença de PCM, a célula de teste demora mais tempo a atingir o ponto máximo e mínimo, durante o aquecimento e o arrefecimento, respetivamente.

No aquecimento, quando a temperatura imposta ultrapassa os 25°C, as células de teste com PCM apresentam uma taxa de aquecimento mais lenta. A célula de referência atinge a temperatura mais elevada, mas nas células com PCM a temperatura máxima atingida é inferior. O mesmo efeito é verificado no arrefecimento mas, neste caso, é mais pronunciado na célula com a argamassa que contém 30% de PCM.

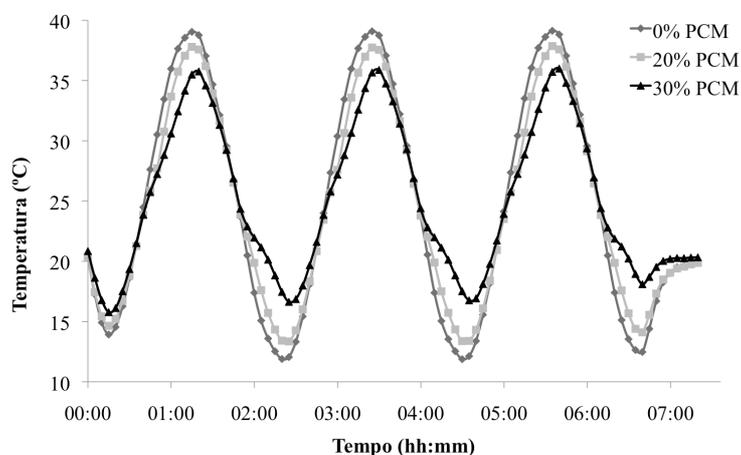


Figura 4 – Curvas de temperatura nos ensaios da argamassa de cal com PCM

Quando a temperatura se situa em torno da zona de conforto térmico as células estão todas com a mesma temperatura uma vez que o PCM não atua neste intervalo. Só quando a temperatura se afasta da zona de conforto térmico é que se observa o efeito de armazenamento de calor latente (no aquecimento) e de libertação de calor (no arrefecimento), demonstrada pela menor taxa de aquecimento e arrefecimento evidenciada nas células com 20 e 30% de PCM. Uma vez que as células com PCM não atingem temperaturas tão extremas e mantêm a temperatura interior estável por mais tempo, isso traduz-se numa poupança efetiva de energia (o tempo de funcionamento dos sistemas de climatização será menor).

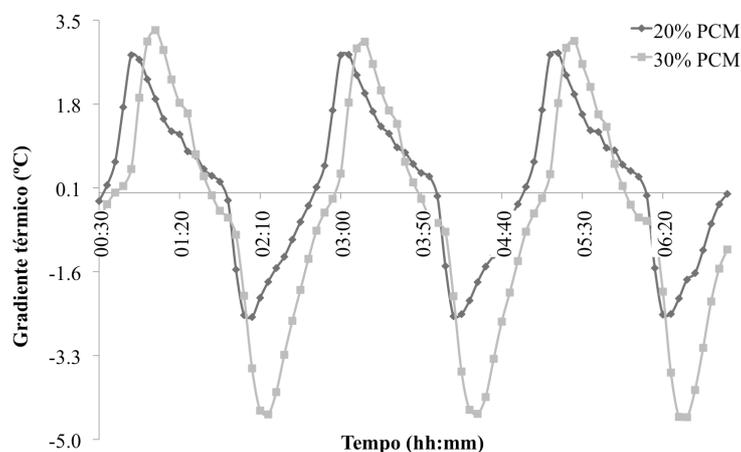


Figura 5 – Curva do gradiente térmico da argamassa de cal com PCM

As temperaturas limite atingidas não fornecem informação suficiente sobre o comportamento destas argamassas quando sujeitas aos ciclos de aquecimento e arrefecimento. É necessário avaliar de que forma a temperatura evolui no interior de cada célula relativamente à célula de referência. Para isso, a Figura 5 apresenta a evolução do gradiente térmico, relativamente à célula de referência, ao longo do ensaio.

Este gradiente traduz a diferença de temperatura, em cada momento do ciclo imposto, entre a caixa com argamassa contendo PCM e a célula de referência. À medida que o ciclo decorre o gradiente térmico nas células com PCM vai aumentando em resultado da libertação ou acumulação de calor. Posteriormente, este diminui até atingir o ponto em que as células atingem todas a mesma temperatura. Este ponto é alcançado no intervalo entre 23 e 25 °C, a zona de conforto térmico. A argamassa com 30% de PCM, que exhibe nanoporosidade e um valor mais elevado de porosidade total, apresenta maiores gradientes térmicos do que a de 20% de PCM. A distribuição da porosidade na argamassa desempenha um papel importante na troca de calor entre o PCM e o ar ambiente e a redução do tamanho dos poros pode dificultar essa transferência [15]. Apesar de o gradiente térmico ser menor na célula com 20% de PCM, sobretudo no arrefecimento, conseguem-se diferenças acima de 2 °C, o que já permite obter poupanças energéticas com a sua aplicação.

3.2 Argamassas fotocatalíticas

A incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio numa argamassa de cal aérea conduz a uma redução da resistência mecânica à flexão e compressão (Figura 6), mas esta diminuição não é linear com o aumento da quantidade de aditivo. A introdução de 0.5% de TiO₂ reduz a resistência mecânica à flexão e compressão, mas a partir deste teor até ao de 5%, a resistência à compressão mantém-se estabilizada. É importante salientar que apesar da diminuição da resistência mecânica, esta permanece superior a 1 MPa até 2.5% de TiO₂ e só quando se ultrapassa este teor de aditivo é que a resistência fica abaixo desse limite. Para o teor máximo de nanopartículas existe a necessidade de aumentar a água de amassadura o que afecta o desempenho no estado endurecido.

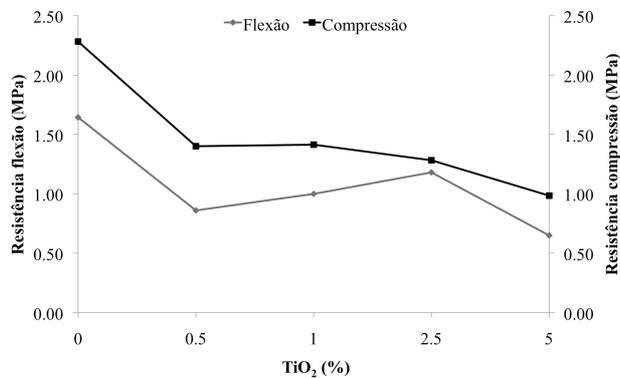


Figura 6 – Resistência mecânica das argamassas de cal com TiO₂

A distribuição do tamanho de poros é bimodal em todas as composições, como se pode ver na Figura 7. Esta separação em duas classes de tamanho de poro é acentuada pela introdução de titânia na argamassa. A composição sem titânia apresenta a porosidade distribuída maioritariamente entre 0.1 e 1 µm, com um grupo de poros em menor quantidade na zona entre 2 e 5 µm. A queda da resistência à flexão com a introdução de 0.5% de TiO₂ é provocada pelo aumento da presença de macroporos na estrutura interna da argamassa. Quando o teor de aditivo passa para 1% a macroporosidade diminui ligeiramente. Com a introdução de 2.5% de TiO₂, a distribuição torna-se assumidamente bimodal, com duas classes de poros de dimensão bem distinta, macroporos superiores a 5

μm e microporos inferiores a $1 \mu\text{m}$. O maior acréscimo nos poros de tamanho acima de $1 \mu\text{m}$ ocorre na argamassa com 5% de titânia que é também a que apresenta o valor mais baixo de resistência mecânica. O efeito do aumento da macroporosidade ($>5 \mu\text{m}$) reflete-se na evolução da resistência mecânica. Com o aumento do aditivo para 1%, como ocorre uma ligeira redução tanto nos macroporos como nos microporos ($0.5\text{-}5 \mu\text{m}$), a resistência à flexão recupera ligeiramente e continua a subir com 2.5% porque a redução da microporosidade continua. Com o aumento dos poros de maior dimensão, com a adição de 5% de TiO_2 , a queda da resistência resulta do aumento da fragilidade da estrutura da argamassa.

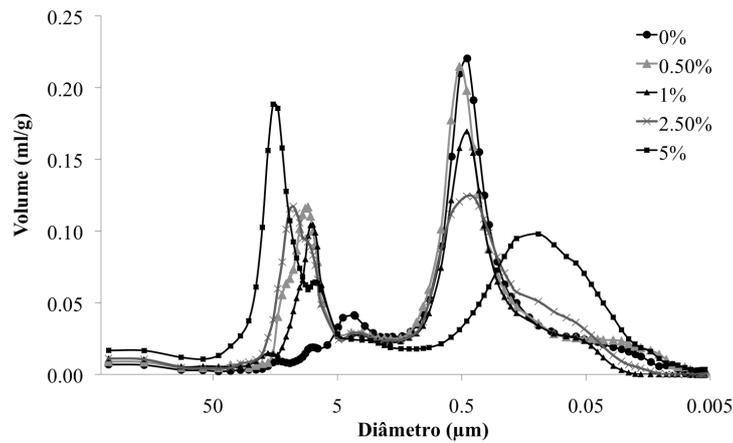


Figura 7 – Distribuição da porosidade para a argamassa com TiO_2

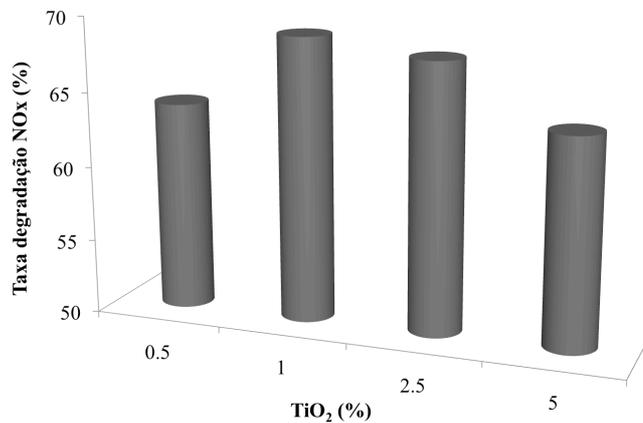


Figura 8 – Eficiência fotocatalítica da argamassa com TiO_2

A composição de cal aérea apresenta elevadas taxas de degradação do poluente NO_x (usado para avaliar a capacidade de despoluição fotocatalítica das composições) mesmo com a quantidade mínima de titânia (0.5%), como se pode ver pela Figura 8. A eficiência varia entre 65 e 70%. A eficácia de descontaminação é muito elevada e as modificações microestruturais discutidas anteriormente parecem não interferir com esta capacidade, ou

seja, as variações na porosidade, na sua distribuição e dimensão não se refletem no desempenho funcional do produto. Assim, a presença do catalisador à superfície da argamassa é o factor mais importante para assegurar a eficiência fotocatalítica. A pequena diminuição de eficiência para adições acima de 1% pode estar relacionada com a presença de excesso de catalisador, que leva à redução dos sítios ativos por inativação de parte da titânia exposta, acabando por ter um efeito de redução da capacidade fotocatalítica [16].

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se o efeito da incorporação de aditivos funcionais em argamassas para revestimento do interior de edifícios. Foi avaliado o resultado da incorporação de materiais de mudança de fase (PCM) em argamassas de cal aérea. As argamassas de cal demonstram um bom desempenho mecânico, para teores de PCM de 20% e 30% o que permite a sua aplicação no revestimento de edifícios. O comportamento térmico foi testado em células numa câmara climática, permitindo determinar em que medida o efeito do aquecimento e arrefecimento é atenuado com a introdução de PCM. As composições com 20% e 30% de PCM apresentam um elevado gradiente térmico comparativamente à argamassa de referência. A diminuição do consumo energético permite diminuir o gasto de energias não renováveis e reduz o impacto ambiental associado ao funcionamento dos sistemas de climatização do edifício. Conclui-se assim que, a utilização de argamassas com materiais de mudança de fase contribui para melhorar os níveis de sustentabilidade na construção.

O aditivo fotocatalítico usado neste estudo é um nanomaterial e comparando todas as composições conclui-se que o resultado da degradação do poluente é elevado em todas as composições, mesmo nas adições mais baixas (0.5 e 1%). A capacidade de degradação de poluentes, aliada à capacidade de autolimpeza, melhora os níveis de sustentabilidade da construção através da redução das necessidades de ventilação, o que diminui o consumo energético. É possível com estas argamassas melhorar os níveis de qualidade do ar e o conforto dos ocupantes no interior dos edifícios. O aumento da durabilidade do acabamento reduz as necessidades de manutenção e o consumo de materiais de substituição.

A introdução de nanoaditivos funcionais em argamassas de cal pode contribuir para melhorar os níveis de sustentabilidade em edifícios novos ou reabilitados.

5. REFERÊNCIAS

1. Baetens, R., B.r.P. Jelle, and A. Gustavsen, *Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review*. Energy and Buildings, 2010. **42**(9): p. 1361-1368.
2. Cho, K. and S.H. Choi, *Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000. **43**(17): p. 3183-3196.
3. Cabeza, L.F., et al., *Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(3): p. 1675-1695.

4. Lucas, S., et al., *Mortars Containing Phase Change Material Microcapsules, their Preparation Process and Use*, in *International Patent n° WO 2011/0714022009*, University of Aveiro/University of Minho: Portugal.
5. Lucas, S., et al., *Fresh State Characterization Of Lime Mortars With PCM Additions*. *Applied Rheology*, 2010. **20**(6): p. 63162.
6. Fujishima, A., X.T. Zhang, and D.A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. *Surface Science Reports*, 2008. **63**(12): p. 515-582.
7. Fujishima, A., K. Kohayakawa, and K. Honda, *Formation of Hydrogen Gas with an Electrochemical Photo-Cell*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975. **48**(3): p. 1041-1042.
8. Inoue, T., et al., *Competitive Photosensitized Oxidation at TiO₂ Photoanode*. *Chemistry Letters*, 1977(9): p. 1073-1076.
9. Bolte, G., *Innovative building materials - reduction of pollutants with TioCem (R)*. *Zkg International*, 2009. **62**(1): p. 63-70.
10. Gunschera, J., et al., *Surface-catalysed reactions on pollutant-removing building products for indoor use*. *Chemosphere*, 2009. **75**(4): p. 476-482.
11. Cassar, L. and C. Pepe, *Hydraulic binder and cement compositions containing photocatalyst particles*, Italcementi S.p.A., Editor 1999, US Patent 6409821.
12. Hunger, M., et al. *The direct incorporation of micro-encapsulated Phase Change Materials in the concrete mixing process - A feasibility study*. in *Conference Proceedings of CIB W115 Construction Material Stewardship*. 2009. The Netherlands: CIB.
13. Beck, K. and M. Al-Mukhtar, *Formulation and characterization of an appropriate lime-based mortar for use with a porous limestone*. *Environmental Geology*, 2008. **56**(3-4): p. 715-727.
14. Gleize, P.J.P., A. Mullier, and H.R. Roman, *Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar*. *Cement & Concrete Composites*, 2003. **25**(2): p. 171-175.
15. Zhong, Y., et al., *Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010. **94**(6): p. 1011-1014.
16. Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.