

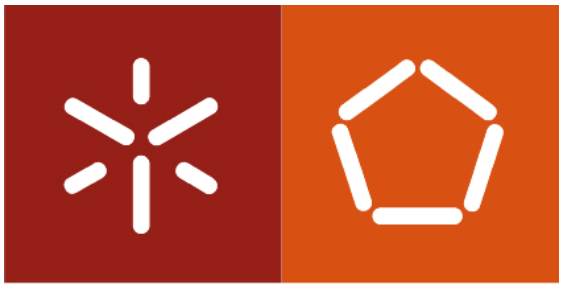
Universidade do Minho

Departamento de Engenharia Civil

João José Soares Costa

Biotecnologia e Biomimetismo: Contributos Inovadores para a Eco-eficiência da Indústria da Construção

Novembro de 2014



Universidade do Minho
Departamento de Engenharia Civil

João José Soares Costa

Biotecnologia e Biomimetismo: Contributos Inovadores para a Eco-eficiência da Indústria da Construção

Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil
Perfil de Construções

Orientador:
Professor Doutor Aires F. Camões de Azevedo
Co-orientador:
Doutor Fernando Pacheco Torgal

Novembro de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade do Minho, personificada através dos colegas, funcionários e docentes que me acompanharam ao longo do meu percurso académico.

Agradeço especialmente ao meu professor e orientador, o Doutor Aires F. Camões de Azevedo do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho pelo apoio e disponibilidade. Agradeço ao meu co-orientador, Doutor Fernando Pacheco Torgal, membro da Unidade de Investigação C-TAC na Universidade do Minho, pela disponibilidade, paciência e sabedoria, pelos importantes contributos científicos que publicou nestas áreas e ainda pela sua visão inspiradora de um caminho de sustentabilidade para o futuro da indústria da construção e do nosso mundo.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional e por todas as condições que sempre me proporcionaram. Ao meu irmão Domingos por todo o apoio, pelas palavras sábias e pelo contacto do Doutor Thomas Speck, investigador renomeado na área da biomimética, a quem estendo o meu profundo agradecimento pelos contributos que me facultou.

À Pastoral de Jovens de São Victor pelos valores que me transmitiu e transmite e pelos exemplos de vida que lá encontrei, que fizeram de mim a pessoa que sou hoje e que nunca me fazem perder o rumo.

À Associação Académica da Universidade do Minho pelas competências e visão empreendedora que adquiri enquanto colaborador e dirigente associativo, pelos bons amigos que lá encontrei e pelos momentos bons e menos bons que me ajudaram a crescer.

À Associação Recreativa e Cultural da Universidade do Minho, particularmente à Tuna Universitária do Minho, pela amizade, alegria e por me ensinar o valor da nossa cultura e das nossas tradições.

Aos meus amigos de sempre e para sempre pelo apoio, cumplicidade e motivação.

E *last but not least* agradeço à Sofia por toda a ajuda, força, dedicação, doçura e carinho, sem os quais tinha sido muito, muito, muito mais difícil.

RESUMO

Os desafios ambientais com que o Planeta se depara exigem uma resposta urgente para garantir um desenvolvimento sustentável e as necessidades das gerações futuras. A indústria da construção é um dos principais contribuidores para o actual modelo de desenvolvimento insustentável devido aos seus enormes impactos ambientais. O campo da biotecnologia e também da biomimética apresentam potencial para oferecer soluções inovadoras que podem contribuir para uma maior eco-eficiência da indústria da construção.

O objectivo desta dissertação foi a recolha de conteúdos inovadores nas áreas da biotecnologia e do biomimetismo. Nomeadamente os relacionados com a utilização da biotecnologia para aumentar a durabilidade do betão, as aplicações da biotecnologia na estabilização de solos, materiais compósitos bioinspirados, adesivos e materiais de revestimento bioinspirados e materiais com capacidade de auto-limpeza.

No decorrer da presente dissertação são apresentados os desenvolvimentos recentes da utilização de microorganismos capazes de induzir a precipitação de carbonato de cálcio para aumentar a durabilidade do betão e a sua capacidade de prover uma melhoria das propriedades do solo. São ainda apresentados diversos materiais compósitos inspirados em estruturas biológicas com propriedades excepcionais que podem encontrar aplicações na área da construção. Também são abordados adesivos sintéticos inspirados na capacidade de adesão de diversos organismos biológicos e materiais com capacidade de auto-limpeza e a sua aplicação no fabrico de superfícies multifuncionais.

Apesar do elevado esforço de investigação já levado a cabo nas áreas a que respeita a presente dissertação constata-se que há ainda muitos aspectos a necessitar de mais estudos. Tendo em conta a importância do material betão para a indústria construção, onde é o material mais utilizado, abaixo se resumem algumas questões relacionados com a utilização da biotecnologia para aumentar a durabilidades betão que necessitam de ser melhor estudadas:
- Tornar a biomineralização economicamente eficiente;
- Analisar se existem riscos de saúde implicados no uso de bactérias;
- Fazer a análise do ciclo de vida do betão de durabilidade melhorada por via da biotecnologia.

A recolha destes contributos e investigações de vanguarda nas áreas referidas indica a necessidade de proceder a mudanças significativas relacionadas com o ensino, a investigação e as políticas públicas, de forma a projectar um futuro sustentável da indústria da construção com os contributos associados relacionados com a sua eco-eficiência.

Palavras-chave: Biomimetismo, Biotecnologia, Durabilidade do betão, Estabilização de Solos, Materiais Bioinspirados, Adesivos Bioinspirados, Auto-limpeza.

ABSTRACT

The planet faces environmental challenges that require an urgent response to assure a sustainable development and the needs of future generations. The construction industry is a major contributor to the current model of unsustainable development due to its huge environmental impacts. The field of biotechnology and also the field of biomimetics show a great potential in offering innovative solutions that can contribute to a greater eco-efficiency of the construction industry.

The aim of this work was the gathering of innovative content in the areas of biotechnology and biomimetics. Particularly those related to the use of biotechnology to increase the durability of concrete and the applications of biotechnology in soil stabilization, bioinspired composite materials, bioinspired adhesives and coatings and self-cleaning materials.

Recent developments in the use of microorganisms capable of inducing the precipitation of calcium carbonate to enhance the durability of the concrete and its ability to provide an improvement of the soil properties are presented in the course of this dissertation. It also presents various composite materials inspired by biological structures with exceptional properties that may find applications in the construction industry. Synthetic adhesives inspired in the adhesion abilities of various organisms and biological materials capable of self-cleaning and their applications in the production of multifunctional surfaces are also covered.

Despite the great efforts in research already undertaken in the areas concerned by the present work it is clearly shown that there are still many aspects that need further studies. Given the importance of concrete, which is the most common material used in the construction industry, some issues that need further study related to the use of biotechnology to increase durability of concrete are summarized below:

- Make biomineralization economically efficient;
- Consider whether there are health risks involved in the use of bacteria;
- Make the life cycle analysis of concrete with improved durability through biotechnology.

The gathering of these contributions and cutting-edge research in the targeted areas, specifies the needs for significant changes related to education, research and public policy, in order to plan a sustainable future of the construction industry with the associated benefits related to the eco-efficiency.

Key words: Biomimetics, Biotechnology, Concrete durability, Soil-stabilization, Bioinspired Materials, Bioinspired adhesives, Self-cleaning.

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO 1
2. UTILIZAÇÃO DA BIOTECNOLOGIA PARA AUMENTAR A DURABILIDADE DO BETÃO 9
2.1. Introdução 9
2.2. Biomineralização 10
2.2.1. Tipos de biomineralização 10
2.2.2. Factores que influenciam a precipitação do carbonato de cálcio 11
2.2.3. Mecanismos de precipitação de carbonato de cálcio 13
2.2.4. Microorganismos envolvidos na biomineralização 14
2.3. Aplicações da biomineralização 16
2.3.1. Biodeposição 17
2.3.2. Biocimentação 21
2.3.2.1. Reparação de fissuras no betão 21
2. 3. 2. 2. Betão e argamassas biológicas 24
2. 3. 2. 3. Betão auto-reparador 27
2.4. Conclusões 30
3.APLICAÇÕES DA BIOTECNOLOGIA NA ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS 33
3.1. Introdução 33
3.2 Considerações sobre aplicações da biotecnologia ao solo 35
3.2.1 Processo bioquímico 35
3.2.2 Compatibilidade de sistemas 37
3.2.3 Monitorização de processos 39
3.2.4 *Upscaling* 40
3.3. Precipitação de calcite bioinduzida 41
3.4. Melhoria das propriedades dos solos 44
3.4.1. Permeabilidade 45

3.4.2. Rigidez 45
3.4.3. Resistência ao corte e resposta volumétrica 45
3.5. Potenciais vantagens e aplicações 46
3.6. Conclusões 47
4. MATERIAIS COMPÓSITOS BIOINSPIRADOS 49
4.1. Introdução 49
4.2. Aspectos gerais de materiais biológicos 50
4.2.1. Automontagem 50
4.2.2. Multifuncionalidade 50
4.2.3. Hierarquia 51
4.2.4. Hidratação 51
4.2.5. Condições de síntese moderadas 52
4.2.6. Evolução e restrições ambientais 52
4.2.7. Capacidade de auto-reparação 52
4.3. Desenvolvimento de materiais compósitos bioinspirados e aplicações 53
4.3.1. Nácar 53
4.3.2. Seda de aranha 55
4.3.3. Compósitos com capacidade de auto-reparação 57
4.3.4. Chifres 60
4.3.5. Materiais resistentes baseados em cascas de frutos e nozes 61
4.3.6. Madeira 63
4.4. Conclusão 64
5. ADESIVOS E MATERIAIS DE REVESTIMENTO 65
5.1. Introdução 65
5.2. Caracterização de adesivos biológicos 67
5.3. Mecanismos de adesão na natureza 72
5.3.1. Interligação 72
5.3.2. Fricção 73

5.3.3. Sucção 73
5.3.4. Adesão húmida 73
5.3.5. Adesão seca 74
5.3.6. Colagem 75
5.4. Adesivos biomiméticos e bioinspirados e aplicações 75
5.5. Conclusões 79
6. MATERIAIS COM CAPACIDADE DE AUTO-LIMPEZA 81
6.1. Introdução 81
6.2. Aspectos teóricos sobre auto-limpeza 82
6.3. Sistemas de auto-limpeza inspirados na natureza 86
6.3.1. Superfícies superhidrofílicas com capacidade de auto-limpeza baseadas em dióxido de titânio (TiO_2) 86
6.3.2. Superfícies superhidrofóbicas com capacidade de auto-limpeza baseadas no efeito lótus 88
6.3.3. Auto-limpeza de superfícies inspirada no efeito das patas de lagartixa 89
6.3.4. Outras superfícies com capacidade de auto-limpeza inspiradas na natureza 91
6.4. Técnicas e aplicações de superfícies com capacidade de auto-limpeza 93
6.4.1. Superfícies anti-embaciantes 93
6.4.2. Superfícies anti-gelo 95
6.4.3. Superfícies anti-reflexo 96
6.4.4. Superfícies resistentes à corrosão 97
6.4.5. Aplicações em materiais de construção exteriores 97
6.5. Desafios futuros e conclusões 101
7. CONCLUSÕES GERAIS 103
8. DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS 107
BIBLIOGRAFIA 111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Subdivisões da Biomimética como classificado pela Bionics Competence Network (BIONKON) (Speck and Speck, 2008). 4
Figura 2. Processo *bottom-up* (Speck and Speck, 2008). 6
Figura 3. Processo *top-down* (Speck and Speck, 2008). 6
Figura 4. Representação esquemática da biomineralização biologicamente induzida e da biomineralização biologicamente controlada (Sarayu et al., 2014)**.** 11
Figura 5**.** Via de precipitação e secreção mineral numa célula bacteriana (Sarayu et al., 2014). 13
Figura 6. Superfícies de amostras de betão tratadas com água (Kim et al., 2013). 20
Figura 7. Imagens estereomicroscópicas do processo de reparação de fissura em amostras de argamassa de controlo (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a). 29
Figura 8. Rede de abordagem generalizada da engenharia de solos *in vivo* (DeJong et al., 2011). 36
Figura 9. Visão geral dos regimes de compatibilidade, considerando o tamanho das partículas e as condições de tensão do ambiente (DeJong et al., 2011). 38
Figura 10. Comparação de tamanhos típicos de partículas de solo e das bactérias, limitações geométricas e os limites aproximados de vários métodos de tratamento (DeJong et al., 2010). 39
Figura 11. Visão geral da precipitação de calcite biologicamente induzida, mediada pela urease (DeJong et al., 2010) 42
Figura 12. Possíveis processos bioinduzidos alternativos para criar condições supersaturadas requeridas para a precipitação de calcite (DeJong et al., 2010). 43
Figura 13. Esquema das soluções multi-funcionais da engenharia de solos *in vivo* (DeJong et al., 2011). 46
Figura 14. Exemplos de uma ampla gama de estruturas hierárquicas na natureza (Bae et al., 2014). 51
Figura 15 **(a)** Ilustração esquemática da microestrutura do nácar. **(b)** Microscopia Electrónica da estrutura em camadas do abalone (Meyers et al., 2008). 53
Figura 16. Princípios de modelação por gelo (Liu and Jiang, 2011a). 55
Figura 17. Curva de tensão-deformação de sedas de suporte e sedas viscosas da aranha *A. Diadematus* (Gosline et al., 1999). 56

Figura 18. Estrutura hierárquica da seda da aranha mostrando as suas características estruturais fundamentais (Keten and Buehler, 2010) 57
Figura 19. Ilustração esquemática do conceito de auto-reparação autónomo (White et al., 2001) 58
Figura 20. Materiais de auto-reparação com redes microvasculares 3D (Toohey et al., 2007)59
Figura 21. Comportamento mecânico e eficiência de auto-reparação (Toohey et al., 2007) ...59
Figura 22. Estrutura hierárquica do chifre de um carneiro selvagem (*Ovis canadensis*) (Tombolato et al., 2010).....60
Figura 23. Diagrama esquemático dos passos envolvidos na produção de um compósito 3D (Veedu et al., 2006).....61
Figura 24. Modelos biológicos de estruturas capazes de dissipar a energia aquando do impacto (Masselter et al., 2011).....62
Figura 25. Ideias de estruturas biomiméticas capazes de dissipar a energia aquando do impacto desenvolvidas com base em conceitos biológicos (Masselter et al., 2011). 62
Figura 26. GFRP (*glass-fiber reinforced plastic*) (Masselter and Speck, 2011). 63
Figura 27. Imagem SEM com coloração falsa de zooesporos da *Ulva linza*. (B) Imagem SEM com coloração falsa de um esporo fixado de *Ulva linza*, mostrando o bloco adesivo anelar a rodear o corpo central do esporo. (c) Diagrama esquemática descrevendo os eventos envolvidos na fixação e adesão dos esporos da *Ulva* (Callow and Callow, 2006).....69
Figura 28. Imagem esquemática da adesão da craca a um substrato submerso (Kamino, 2006). 70
Figura 29. O mexilhão fixa-se através do bisso que lhe fornece um sistema de ancoragem (Holl et al., 1993).....71
Figura 30. Imagens da pata da lagartixa *Tokay* (Sitti and Fearing, 2003). 72
Figura 31. As sementes da bardana (Kellar and Bogue, 2008).....73
Figura 32. Microfabricação de nanotubos de carbono alinhados que imitam os pêlos das patas de lagartixa (Liehui et al., 2007).....77
Figura 33. Imagem da adesão de uma pata do besouro *G. viridula* em contacto com uma superfície de vidro (Kellar and Bogue, 2008).....78
Figura 34. Imagem da estrutura da superfície biomimética de um novo material adesivo inspirado nas solas das patas do besouro (Kellar and Bogue, 2008). 78
Figura 35. Imagem SEM da adesão da lagartixa após revestimento de um nano-pilar com p(DMA-*co*-MEA) (Kellar and Bogue, 2008). 79

Figura 36. Ângulo de contacto θ formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida e as respectivas três tensões superficiais de cada interface (Shirtcliffe et al., 2010). 82
Figura 37. **(a)** Uma gota de líquido numa superfície lisa. **(b)** Uma gota de líquido no estado de Wenzel. **(c)** Uma gota de liquído no estado Cassie. (Yao and He, 2014). 84
Figura 38 (a) Ilustração esquemática da histerese do ângulo de contacto numa superfície inclinada. (b) Ângulos de contacto avançado e recuado numa superfície plana através do aumento e diminuição do volume da gota, respectivamente.(Yao and He, 2014) 85
Figura 39. Diagrama de gotas de líquido sobre quatro diferentes superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulos de contacto (Koch and Barthlott, 2009). 85
Figura 40. O efeito conjunto entre a fotocatálise e superhidrofilicidade fotoinduzida em superfícies de dióxido de titânio (Stamate and Lazar, 2007). 87
Figura 41. Folha da flor de lótus (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011c)..... 88
Figura 42. (a) Imagem SEM de uma grande área da superfície da folha de lótus. Cada célula epidérmica forma uma papila e tem uma densa camada de cera epicuticular sobreposta sobre ela. (b) Vista ampliada de uma única papila da imagem (a). (c) Imagem SEM dos túbulos de cera epicuticular 3D em superfícies de folha de lótus que criam nanoestruturas. (d) As gotas de água rolam facilmente através da superfície da folha de lótus e levam as partículas de sujidade, demonstrando o efeito de auto-limpeza (Liu and Jiang, 2012). 89
Figura 43. Estrutura hierárquica do sistema adesivo da lagartixa (Hansen and Autumn, 2005)..... 90
Figura 44. Modelo de interacções entre *N* (número de interacções partícula-*spatulae*) spatulae de lagartixa de raio Rs, uma partícula de sujidade esférica de raio Rp, e uma parede plana (Liu and Jiang, 2012)..... 91
Figura 45. Aplicação de materiais com capacidade de auto-limpeza no exterior de edifícios (Fujishima et al., 2008)..... 98
Figura 46. Igreja "Dives in Misericórdia", Roma (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011b). 99
Figura 47. Resultados simulados da temperatura da superfície num dia de sol (5 de Agosto) em Tóquio (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011a)..... 100

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Microrganismos relatados pelas suas características em precipitar carbonato de cálcio (Sarayu et al., 2014)..... 15
Tabela 2. Características dos vários processos de biodeposição (Achal et al., 2010). 20
Tabela 3. Características dos vários processos de biocimentação (Achal et al., 2010)..... 26

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

(Equação 1) $\cos\theta = (\gamma\gamma SV - \gamma SL)/\gamma LV$ 83
(Equação 2) $\cos\theta w = r\cos\theta$ 83
(Equação 3) $\cos\theta c = f1\cos\theta 1 + f2\cos\theta 2$ 84
(Equação 4) $\cos\theta C = f\cos\theta + 1f\cos 180° = f\cos\theta + f - 1$ 84

1. INTRODUÇÃO

O mundo está hoje em dia perante desafios ambientais que necessitam de medidas urgentes e cujo simples adiamento poderá vir a ditar o fim da civilização humana da maneira como a conhecemos (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010a). O desenvolvimento tecnológico e a industrialização criaram na espécie humana um sentimento de superioridade e até indiferença em relação à natureza e aos seus recursos e levaram a um caminho que é totalmente insustentável. Ao contrário de outras espécies, que procuram uma relação harmoniosa com a natureza que assegure a sua sobrevivência, a preocupação da espécie humana reside na satisfação imediata das suas necessidades esquecendo-se de que pode causar a exaustão e o colapso do ecossistema do qual é parte integrante. Estes factos não são propriamente recentes visto que a comunidade científica tem vindo a alertar para a urgência deste problema há várias décadas. Meadows (1972) usou um modelo computacional para estudar as interacções entre a população, a produção de alimentos, a produção industrial, a poluição e o consumo de recursos não renováveis. O resultado deste estudo foi a previsão de que, durante o seculo XXI, a capacidade da Terra iria estar exausta, originando um colapso da civilização humana tal como a conhecemos. Meadows et al. (1992) publicaram uma actualização deste estudo que mostrou que alguns destes limites já tinham sido ultrapassados.

Durante o último século, o uso de materiais aumentou 8 vezes e como resultado a espécie humana usa actualmente quase 60 biliões de toneladas de matérias por ano (Krausmann et al., 2009). Além dos problemas relacionados com a exaustão dos recursos naturais não renováveis, acresce ainda um problema mais importante associado aos impactos ambientais causados pela sua extracção, nomeadamente a desflorestação e a erosão dos solos (Allwood et al., 2011). Em 2000, a actividade da indústria mineira em todo o mundo gerou 6000 milhões de toneladas de resíduos de minas para produzir apenas 900 milhões de toneladas de matérias-primas. Isso significa uma média de utilização de apenas 0,15%, resultando em grandes quantidades de resíduos, cuja eliminação representa um risco ambiental em termos de conservação da biodiversidade, da poluição do ar e da poluição das reservas de água (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013c). Está previsto que as necessidades de materiais irão duplicar até 2050 e, como consequência, também os impactos ambientais irão aumentar drasticamente.

A indústria da construção global consome mais matérias-primas (3000 Mt por ano o que corresponde a 50% em peso) do que qualquer outra actividade económica, o que realça a sua natureza insustentável. Desde 1930, mais de 100,000 novos compostos químicos foram desenvolvidos e pouca informação existe acerca da avaliação em termos de saúde de 95% destes compostos, dos quais grande parte é usada na construção (Pacheco-Torgal et al., 2012). É expectável que nos próximos anos a indústria da construção continue a crescer a ritmo acelerado. O aumento esperado da população global (que em 2030 é esperado ser de 2000 milhões de pessoas) e das suas necessidades em termos de infra-estruturas vão aumentar ainda mais o consumo de recursos não renováveis, assim como a grande produção de resíduos e o consequente impacto ambiental negativo. Só a China irá necessitar de 40 mil milhões de metros quadrados de área para habitação e comércio, o que equivale a uma cidade de Nova York de dois em dois anos (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011a).

Outro problema grave com que o planeta se depara está relacionado com as mudanças climáticas devido ao aumento de CO_2 na atmosfera, sendo a indústria da construção um dos seus principais responsáveis com uma contribuição de 30% das emissões de carbono (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010b). As emissões de CO_2 provocam um aumento da temperatura do planeta, o que por sua vez acarreta graves consequências. A subida da temperatura do ar irá provocar uma subida do nível do mar pela dilatação térmica da água e pelo degelo dos calotes polares. Esta subida irá submergir grandes quantidades da superfície terrestre provocando milhões de desalojados. Outra consequência do aumento da temperatura são os fenómenos atmosféricos extremos como períodos de secas extremas, chuvas extremas e furacões. Este aumento de temperatura irá ainda contribuir para as necessidades de climatização o que irá trazer maiores gastos de energia e consequentemente impactos ambientais (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010a).

Assim, também é necessário ter em conta os factores económicos associados aos problemas ambientais, tal como o provável colapso da economia global associado com o aquecimento global. Se actuarmos agora, o custo de todos os serviços e produtos para combater as alterações climáticas será de 1% do Produto Interno Bruto (PIB), caso contrário, poderá acontecer uma recessão económica de 20% do PIB (Weitzman, 2007). É necessário também considerar o valor dos serviços prestados gratuitamente pela natureza, que chega a atingir 33 biliões de dólares por ano (Costanza, 2007). Em comparação, o PIB global é de 18 biliões de dólares por ano, cerca de metade do valor dos serviços e produtos fornecidos pela natureza.

Torna-se assim impreterível, por todos estes motivos, que sejam encontrados abordagens inovadoras para um desenvolvimento sustentável. Uma abordagem inovadora para resolver este e os problemas ambientais que a sociedade enfrenta engloba um caminho holístico para entender e utilizar o potencial dos sistemas naturais. A evolução contínua destes sistemas, levada ao cabo de 40 milhões de séculos, resultou em materiais e tecnologias com desempenhos excepcionais que são completamente biodegradáveis, e que têm ser alvo de estudo tanto do ponto de vista da biologia como da engenharia, resultando assim a constituição de novas áreas de investigação, a biotecnologia e o biomimetismo (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013b).

A palavra biomimética é derivada da palavra grega *biomimesis*, em que *bios* significa vida e *mimesis* significa imitação (Freitas Salgueiredo, 2013; Speck and Speck, 2008). Como alternativa a este termo são usados também os termos de biologicamente inspirado ou bioinspirado. O termo foi empregue pela primeira vez pelo engenheiro biomédico da Universidade de Minnesota, Otto Schmitt, em 1957, que na sua pesquisa de doutoramento desenvolveu um dispositivo físico que imitava a acção eléctrica de um nervo (Bhushan, 2009). Schmitt identifica o biomimetismo como um método cujo principal objectivo é a análise de fenómenos biológicos na esperança de obter conhecimento e inspiração para desenvolver sistemas físicos ou sistemas biofísicos à imagem da vida (Harkness, 2001).

A biomimética é uma área que age através de uma reinvenção inspirada na natureza e representa um campo de investigação interdisciplinar em que especialistas de várias áreas como biólogos, químicos, físicos e engenheiros cooperam em projectos de investigação e desenvolvimento. A biomimética tem de ser pensada como uma área tecnológica implementada através da criatividade e que necessita de vários níveis de abstracção e modificação (Speck and Speck, 2008).

Speck e Speck (2008) distinguem sete subdivisões na pesquisa biologicamente inspirada: arquitectura & design, construção e materiais leves, superfícies e as interfaces, dinâmica de fluidos, robótica, comunicação e Sensores e optimização (Figura 1).

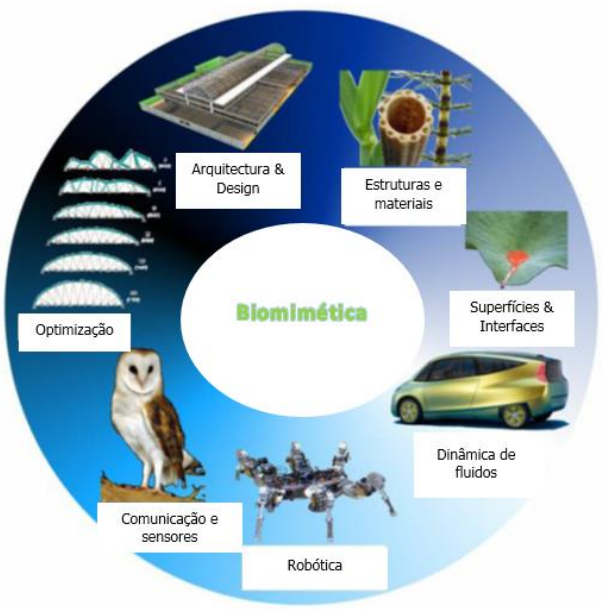


Figura 1. Subdivisões da Biomimética como classificado pela Bionics Competence Network (BIONKON) (Speck and Speck, 2008).

Os princípios fundamentais da biomimética são melhor apresentadas no livro: "Biomimética: Inovação Inspirada pela Natureza", de Janine Benyus (2002). O livro descreve os três pilares do biomimetismo. Primeiro, o biomimetismo é uma nova ciência que estuda os modelos da natureza e como aplicá-los como inspiração em projetos e processos para resolver os problemas humanos. Em segundo lugar, a biomimética usa padrões ecológicos desenvolvidos pela natureza para demonstrar o que funciona, o que é apropriado e o que dura. Em terceiro lugar, biomimetismo é uma nova maneira de ver e valorizar a natureza não com base no que podemos extrair dela, mas o que podemos aprender com ela.

Torna-se necessário neste ponto distinguir entre biomimética e biotecnologia, que são as duas áreas mais importantes da pesquisa biológica orientada para aplicações práticas.

A biotecnologia claramente lida com conteúdos micro e macromoleculares biológicos e bioquímicos. Por biotecnologia entende-se o uso de organismos para produzir substâncias desejadas ou para degradar substâncias indesejáveis. Em biotecnologia, estes organismos (bactérias, protozoários, fungos, plantas, animais) estão directamente envolvidos no processo de produção ou de degradação.

Em biomimética, por outro lado, os organismos vivos funcionam como geradores de conceitos para aplicações técnicas inovadoras, mas não estão directamente envolvidos na produção dos produtos (Speck and Speck, 2008).

No seu livro "Biomimicry, Innnovation inspired by nature", Prémio Ciência e Inovação das Nações Unidas em 2009, Benyus, define biomimetismo como o reconhecimento da natureza como um modelo superior a seguir, superioridade essa assente em 9 princípios fundamentais (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011b):

1. A natureza apenas necessita de luz solar;
2. A natureza só usa a energia que efectivamente necessita;
3. Na natureza forma e função são indissociáveis;
4. A natureza recicla tudo;
5. A natureza compensa a cooperação;
6. A natureza assenta na diversidade;
7. A natureza implica níveis de especialização localizados;
8. A natureza impede a criação de excessos;
9. A natureza canaliza "o poder dos limites".

Segundo esta bióloga, a observação da natureza permite a procura de inúmeras soluções para os problemas do mundo moderno.

No desenvolvimento de materiais e aplicações biomiméticas podem ser distinguidas duas metodologias diferentes de acordo com a sequência do processo de desenvolvimento: ascendente (b*ottom-up*) e descendente (*top-down*).

No processo ascendente, o ponto de partida reside na investigação fundamental desenvolvida por biólogos. Sendo baseado em novos conhecimentos sobre estruturas e funções biológicas e produzidos pela investigação, as aplicações técnicas desenvolvidas por este processo podem ser aplicadas a um grande número de problemas. No entanto, o processo ascendente requer significativamente mais tempo, demorando entre 3 a 7 anos, desde o reconhecimento de funções ou estruturas biológicas interessantes até à produção de produtos biomiméticos inovadores (Figura 2).

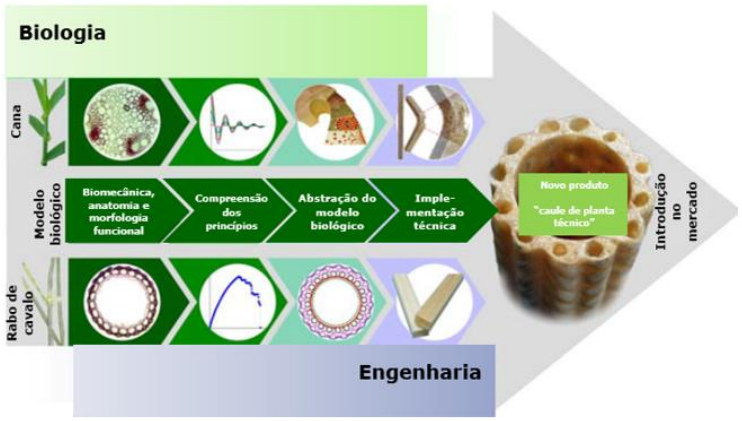


Figura 2. Processo *bottom-up:* Progressão de um projecto biomimético desde os modelos biológicos até ao produto biomimético, como exemplificado no "caule de planta técnico" (Speck and Speck, 2008).

Por outro lado, no processo descendente, a investigação começa com a necessidade de encontrar soluções na natureza para um problema em particular. Esta abordagem pode conduzir a desenvolvimentos relativamente rápidos de produtos biomiméticos, demorando entre 6 a 18 meses da formulação do problema até ao desenvolvimento de um protótipo (Figura 3). A limitação deste processo está relacionada com o facto de o avanço tecnológico ser relativamente menor (Speck and Speck, 2008).

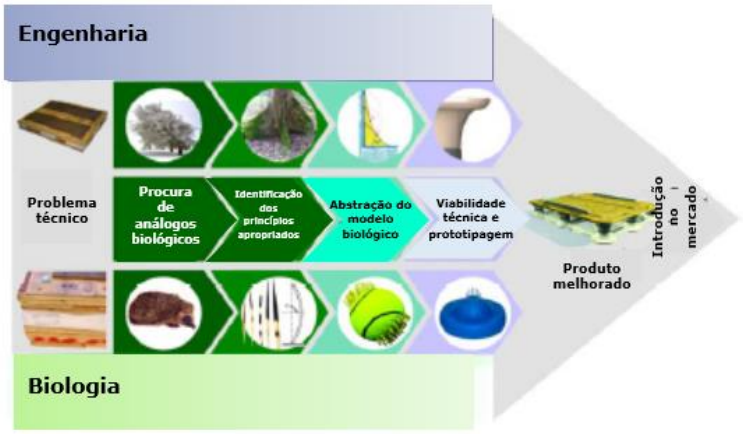


Figura 3. Processo *top-down:* Progressão de um projeto de pesquisa biomimético dos modelos biológicos para o produto biomimético, como exemplificado pelo "absorção de choque pelas paletes de transporte" (Speck and Speck, 2008).

A biotecnologia e o biomimetismo, assim como a nanotecnologia, podem constituir oportunidades inovadoras para, no âmbito da sustentabilidade, desenvolver um plano curricular mais ambicionado e mais adequado à situação mundial actual. A redução de candidaturas ao

curso de Engenharia Civil e a necessidade de um caminho mais sustentável para a construção civil identificam uma clara necessidade de actualizar o plano curricular na Engenharia Civil, com a inclusão de conteúdos e oportunidades de investigação em áreas de tecnologia de ponta orientadas para a sustentabilidade da indústria da construção civil (Pacheco-Torgal, 2014; Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013c).

No segundo capítulo será abordado o contributo da biotecnologia para o aumento da durabilidade do betão. Serão referidos processos e resultados de investigações relacionados com o uso de microorganismos capazes de induzir a precipitação de carbonato de cálcio para protecção do betão.

No terceiro capítulo será abordada a aplicação de biotecnologia na estabilização de solos. Serão apresentados os desafios relacionados com a melhoria das propriedades do solo e o possível contributo, vantagens e aplicações da biotecnologia neste campo.

O quarto capítulo é dedicado aos materiais compósitos bioinspirados. Serão abordados aspectos gerais, alguns exemplos de materiais biológicos e as aplicações e desafios relacionadas com materiais compósitos bioinspirados.

No quinto capítulo, de forma semelhante ao terceiro, serão apresentados os mecanismos de adesão de sistemas naturais e os adesivos bioinspirados desenvolvidos por diversos investigadores.

O alvo do sexto capítulo será os materiais e superfícies com capacidade de auto-limpeza inspirados na natureza. Mais uma vez, serão apresentados os sistemas naturais que possuem esta propriedade, descrevendo o mecanismo e os conceitos teóricos subjacentes, para de seguida apresentar as aplicações práticas bioinspiradas.

2. UTILIZAÇÃO DA BIOTECNOLOGIA PARA AUMENTAR A DURABILIDADE DO BETÃO

2.1. Introdução

O betão é o material de construção mais utilizado na Terra. A produção anual de betão de cimento Portland atinge cerca de 10 km^3/ano, sendo a maior parte utilizado na execução de estruturas de betão armado (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a).

O betão está sujeito à acção de vários factores ambientais físicos, químicos e biológicos que reduzem a durabilidade das estruturas (De Muynck et al., 2010). A durabilidade do betão pode ser definida como a capacidade do mesmo em resistir à deterioração, particularmente à deterioração causada pela exposição às condições meteorológicas, exposição química ou abrasão superficial (Reddy et al., 2012). A porosidade é também uma característica muito importante, uma vez que os mecanismos de degradação dependem muitas vezes de substâncias potencialmente agressivas que penetram no betão. Assim, aumentar a durabilidade do betão significa, acima de tudo, minimizar a possibilidade de elementos agressivos penetrarem no betão, em determinadas condições ambientais, através de qualquer um dos seguintes mecanismos de transporte: permeabilidade, difusão ou capilaridade (Achal et al., 2010).

Muitas estruturas de betão enfrentam problemas de degradação prematuros. Só nos EUA cerca de 27% de todas as pontes da estrada têm necessidades de reparação ou substituição. Além disso, os custos de deterioração devido à corrosão provocada pelos efeitos do degelo e da água do mar são estimados em mais de 150 mil milhões de dólares (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a).

A importância da durabilidade do betão no contexto da eco-eficiência dos materiais de construção foi correctamente colocada por Mora, quando este afirmou que o aumento da durabilidade do betão de 50 a 500 anos significaria uma redução do seu impacto ambiental em dez vezes. Estruturas de betão com baixa durabilidade requerem operações de manutenção e

conservação frequentes ou mesmo a sua substituição integral, sendo associado com um consumo elevado de matérias-primas e energia.

O tratamento superficial do betão com materiais impermeabilizantes para impedir o acesso de substâncias agressivas é uma forma comum para aumentar durabilidade do betão. No entanto, os materiais convencionais para o tratamento de superfícies de betão revelam um certo grau toxicidade, havendo vários investigadores que já sugeriram a sua proibição (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a).

Recentemente, a precipitação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) induzida por bactérias, ou biomineralização, tem sido proposta como um método ecológico para proteger pedras ornamentais deterioradas ou monumentos. Além disso, esta tecnologia também tem sido explorada em várias aplicações para aumentar a durabilidade dos materiais cimentícios, como por exemplo, no aumento da resistência do betão, na protecção de superfícies de betão, na reparação de fissuras no betão, no desenvolvimento de betão com capacidade de auto-reparação ou na melhoria das propriedades de solos, o que será abordado noutro capítulo (De Muynck et al., 2010).

2.2. Biomineralização

A biomineralização é um processo que leva à síntese de minerais através de métodos biológicos ou biotecnológicos (Sarayu et al., 2014).

2.2.1. Tipos de biomineralização

O processo de biomineralização pode ser dividido em dois tipos com base no grau de controlo biológico que o microorganismo têm sobre o sistema de secreção de minerais: biomineralização biologicamente induzida e biomineralização biologicamente controlada (Figura 4).
Na biomineralização biologicamente induzida, os minerais são produto da interacção ente a actividade biológica e a actividade do meio ambiente. Os minerais produzidos são resultado do metabolismo dos microorganismos (Frankel and Bazylinski, 2003). Assim, no processo de biomineralização biologicamente induzida, os minerais produzidos são em grande parte

dependentes das condições ambientais e nenhuma estrutura ou mecanismo molecular específicos estão envolvidos (De Muynck et al., 2010).

A biomineralização biologicamente controlada ocorre devido à actividade celular dos microorganismos e é principalmente o organismo que controla o processo. O organismo sintetiza os minerais de uma forma característica, de acordo com a sua espécie, e independente das condições ambientais (Bazylinski et al., 2007). Na biomineralização biologicamente controlada, a participação dos microorganismos pode ser dividida em participação intracelular, intercelular ou extracelular (Sarayu et al., 2014).

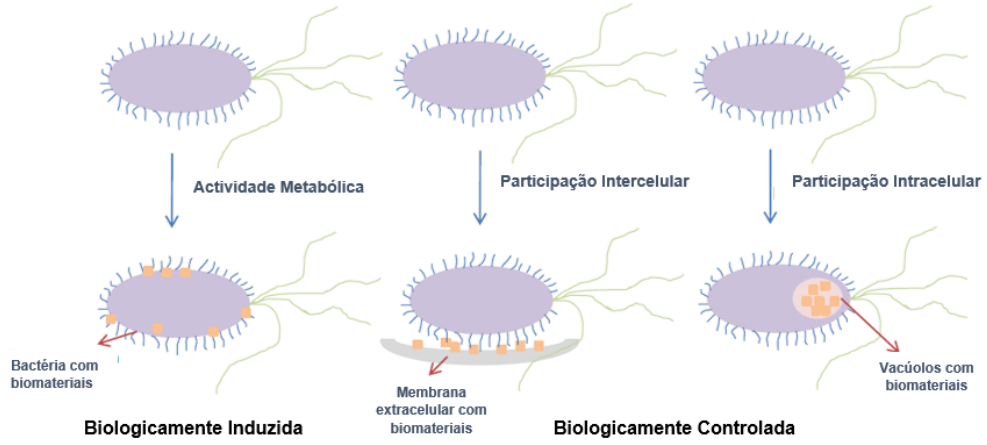


Figura 4. Representação esquemática da biomineralização biologicamente induzida e da biomineralização biologicamente controlada (Sarayu et al., 2014).

2.2.2. Factores que influenciam a precipitação do carbonato de cálcio

A precipitação do carbonato de cálcio é principalmente influenciada por seis factores: concentração de iões de cálcio, concentração de carbono inorgânico, pH, disponibilidade de locais de nucleação adequados, factores genéticos e polimorfos de cristais de carbonato de cálcio, que são descritos de seguida.

A **concentração de iões de cálcio** no ambiente é um factor muito importante na precipitação microbiologicamente induzida do carbonato de cálcio. O bicarbonato de cálcio ($Ca(HCO_3)_2$) sintetizado pelas células das bactérias é expelido para fora destas, onde se combina com o cálcio (Ca) disponível no ambiente precipitando o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O cálcio envolvido neste processo ou é fornecido pelo meio ou pelo material de suporte a que a bactéria está ligada.

Isto garante a fixação do excesso de cálcio tóxico no ambiente permitindo à bactéria sobreviver em condições desfavoráveis (Sarayu et al., 2014).

A **concentração de carbono inorgânico** tem também um papel importante na precipitação microbiologicamente induzida de carbonato de cálcio, uma vez que o carbono inorgânico dissolvido libertado pelos microorganismos se combina com os iões de cálcio, reduzindo a concentração de carbonato de cálcio e aumentando a precipitação de calcite.

O **pH do ambiente** onde está o organismo desempenha um papel importante uma vez que influencia a sobrevivência e o metabolismo dos microorganismos. Assim, as condições de pH controlam indirectamente a formação de produtos, sendo que um pH elevado favorece a formação de carbonato (CO_3^{2-}) a partir de bicarbonato (HCO_3), o que por sua vez leva à calcificação do bicarbonato gerado.

Além de mudanças no macroambiente, as bactérias também têm sido referidas por influenciar a precipitação do carbonato de cálcio actuando como **locais de nucleação**. O biofilme e polissacarídeos extracelulares formados pelos microorganismos são eficientes em ligar iões do ambiente e são capazes de funcionar como local de nucleação heterogéneo para a deposição mineral.

Relativamente à influência de **factores genéticos**, estes influenciam as actividades bacterianas na medida em que estas são definidas por um gene responsável e especifico para cada actividade. Assim, as actividades metabólicas também são controladas por um gene como é o caso dos genes envolvidos na produção de urease, enzima responsável pela precipitação de carbonato de cálcio pela bactéria.

As diferentes **fases do carbonato de cálcio precipitado por bactérias são três polimorfos** anidros: a calcite, a vaterite e a aragonite. Apesar de diversos estudos sobre a formação de carbonatos por bactérias, existe pouca informação relativamente à selecção do polimorfo na precipitação bacteriana do carbonato de cálcio. No entanto, diversos estudos indicam que as bactérias exercem um grau de controlo importante na biomineralização e nos polimorfos e que podem contribuir para aplicações técnicas. A necessidade de um tipo de polimorfo específico depende do tipo de aplicação. Conservação de pedras construtivas, fortalecimento do solo,

protecção de cimento e betão necessitam de uma fase durável do polimorfo (Sarayu et al., 2014) (De Muynck et al., 2010).

2.2.3. Mecanismos de precipitação de carbonato de cálcio

A precipitação de carbonato de cálcio induzida por bactérias é um processo bastante complexo. Regra geral, os microorganismos segregam carbonato de cálcio através de três mecanismos diferentes: pelo ciclo de enxofre, através de bactérias redutoras de sulfato, pelo ciclo de azoto, mais especificamente através da desaminação oxidativa de aminoácidos e redução de nitratos na anaerobiose, ou através da degradação da ureia para ácido úrico.

Dos mecanismos acima mencionados, a precipitação de carbonato de cálcio através da hidrólise da ureia é o mais amplamente estudado e o que contribui para uma maior quantidade de carbonato de cálcio precipitado pelos microorganismos. Este mecanismo depende da secreção e acção da enzima urease que degrada a ureia. A enzima urease catalisa a hidrólise da matéria-prima para dióxido de carbono (CO_2) e amónia (NH_3), o que aumenta o pH do meio, tornando-o alcalino, e a concentração de carbonatos no micro ambiente (Figura 5). Geralmente, 1 mole de ureia consumida pelas bactérias contribui para a formação de 1 mole de amónia e de carbonato na célula bacteriana que, depois de mais uma reacção de hidrólise, contribui para a acumulação de amónia e dióxido de carbono.

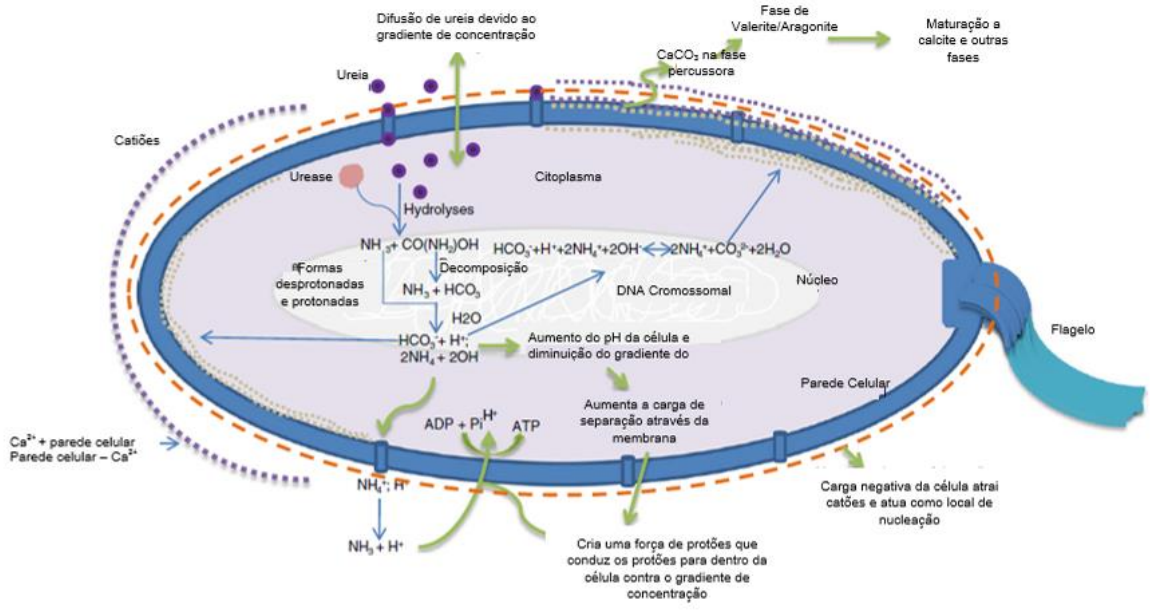


Figura 5**.** Via de precipitação e secreção mineral numa célula bacteriana (Sarayu et al., 2014).

Nesta fase, a célula bacteriana segrega o carbono inorgânico dissolvido e a amónia formados para o microambiente à volta da célula e também atrai iões de cálcio para perto da parede celular através da sua carga negativa. Isto resulta na supersaturação no microambiente. Os carbonatos formados na célula equilibram-se com a água formando o bicarbonato, a amonia, e iões hidroxidos, aumentado assim o pH do ambiente o que aumenta também a separação de cargas ao longo da membrana.

Devido à alta alcalinidade nas células, é necessária uma concentração extracelular elevada de iões de cálcio e uma baixa concentração extracelular de protões para haver uma secreção de iões de carbonato. Nesta fase, a bactéria é sujeita a tensão devido ao gradiente electroquimico o que causa um influxo de acumulação de cálcio e expulsão excessiva de protões. Isto torna-se prejudicial para a célula. A sobrevivência dos microorganismos nestas condições depende de vários factores como a exportação activa de cálcio e compensações dos protões perdidos. A energia necessária para estas activações pode ser atingida através do CO2 metabólico que contribui ainda para o aumento no nível de carbono inorgânico dissolvido no microambiente que assegura a precipitação do carbonato de cálcio. Ao mesmo tempo uma força motriz de protões é criada através do aumento da separação de cargas ao longo da membrana que empurra os protões de volta para a célula tornando-o disponível para a bactéria. De seguida a parede da bactéria actua como local heterogéneo de nucleação para os iões de carbonato e de cálcio reagirem e formarem carbonato de cálcio que cresce para cristais de calcite em torno da célula, devido à estratificação sucessiva. Crescendo para fora, estes cristais de calcite, por vezes, englobam toda a bactéria e convertendo-a na fase cristalina (Phillips et al., 2013; Sarayu et al., 2014).

2.2.4. Microorganismos envolvidos na biomineralização

Diversas espécies de microorganismos intervêm na precipitação de minerais, incluindo organismos heterotróficos e autotróficos, em vários ambientes naturais como no solo, na água, em monumentos geológicos, nos oceanos, em lagos salinos ou sódicos. Bactérias, cianobactérias e algas foram estudadas e indicadas como sendo capazes de induzir a precipitação de carbonato de cálcio. A Tabela 1 enumera alguns dos microorganismos estudados capazes de induzir a precipitação de carbonato de cálcio. O estudo dos diferentes tipos de microorganismos é importante para perceber o papel biológico que estes têm na

formação e precipitação de minerais, dado que a fase e propriedades do mineral são específicas em cada espécie (Sarayu et al., 2014).

Tabela 1. Microrganismos relatados pelas suas características em precipitar carbonato de cálcio (Sarayu et al., 2014).

Microrganismos	Referência
Bactérias	
Bacillus subtilis	Tiano et al., 1999
Bacillus cereus	Le Métayer-levrel et al., 1999; Castainer et al., 2000
Bacillus sphaericus	Dick et al., 2006; Belie and Muynck, 2008; De Muynck et al., 2008a, 2008b
Pseudomonas putida .	May, 2005
Myxococcus xanthus	Rodriguez-Navarro et al., 2003; Jroundi et al., 2010; Ettenauer et al., 2011
Bacillus thuringiensis	Baskar et al., 2006
Bacillus pumilis	Baskar et al., 2006
Acinetobacter sp.	Ferrer et al., 1988
Arthrobacter sp.	Heyrman et al., 1999; Cacchio et al., 2003; Barrientos-Díaz et al., 2008; Fredrickson et al., 2004; Van Waasbergen et al.
Bacillus fusiformis	Chekroun et al., 2004; Rodriguez-Navarro et al., 2003; González-Muñoz, 2008; Jroundi et al., 2007
Sporosarcina pasteurii	Achal et al., 2011a; Bang et al., 2001; Ramachandran et al., 2001; Ramakrishnan, 2007; Day et al., 2003
Bacillus pseudifirmus	Jonkers et al., 2010
Bacillus cohnii	Jonkers et al., 2010
Shewanella sp.	Ghosh et al., 2005
Desulfovibrio desulfuricans	Atlan et al., 1999; Gauri and Bandyopadhyay, 1999
Mytilus californianus	Heyrman et al., 1999 Heyrman et al., 1999
Micrococcus sp.	Rodriguez-Navarro et al., 2003
Proteus vulgaris	Whiffin, 2004
Bacillus megaterium	Lian et al., 2006
Bacillus lichenformis	Tourney and Ngwenya, 2009
Aerobacter aerogenes	Chen et al., 2012

Microrganismos	Referência
Proteus mirabilis	Chen et al., 2012
Bacillus lentus	Dick et al., 2006
Nocardia calcarea	Ercole, 2012
Cianobactérias	
Pseudoanabaena sp.	Zippel et al., 2009
Leptolyngbya sp.	Zippel et al., 2009
Synechococcus leopoliensis	Aloisi, 2008
Prochlorococcus sp.	Planavsky et al., 2009
Trichodesmium erythraeum	Kremer et al., 2008
Calothrix sp.	Riding, 2009
Phormidium sp.	Aloisi, 2008
Phormidium crobyanum	Kremer et al., 2008
Schizothrix sp.	Foster et al., 2009
Dichothrix sp.	Planavsky et al., 2009
Rivularia haematites	Kamennaya et al., 2013
Homoeothrix crustaceans	Kamennaya et al., 2013
Nostoc sp.	Susana et al., 2002
Chroococcus sp.	Kamennaya et al., 2013
Oscillatoria sp	Susana et al., 2002
Planktothrix sp.	Susana et al., 2002
Spirulina sp.	Susana et al., 2002

2.3. Aplicações da biomineralização

As aplicações da biomineralização no aumento da durabilidade de materiais de construção podem ser divididas em dois processos, nomeadamente a biodeposição, através da deposição de uma camada protectora com propriedades de consolidação e de impermeabilização entre outras, e a biocimentação, através da geração de um ligante induzido biologicamente (De Muynck et al., 2010).

2.3.1. Biodeposição

Adolphe et al. (1990) estiveram entre os primeiros autores a considerar o uso da precipitação de carbonato de cálcio induzida por microorganismos para a protecção de pedra ornamental. Eles solicitaram uma patente para o tratamento de superfícies artificiais através de um revestimento produzido por microrganismos. Foi ainda criada uma empresa, a Calcite BioConcept. Embora a capacidade das bactérias para precipitar carbonato de cálcio tinha sido comprovada em laboratório, eram necessários testes para investigar a viabilidade e o desempenho dessas bactérias *in situ*. A técnica foi aperfeiçoada e industrializada, como resultado da colaboração entre a Universidade de Nantes, o Laboratório para a pesquisa de monumentos históricos (LRMH) e a empresa Calcite BioConcept. O primeiro passo consistiu na procura de microrganismos adequados. As bactérias foram isoladas a partir de ambientes onde é naturalmente produzido carbonato de cálcio e analisadas quanto à sua produtividade, ou seja, relação de peso de carbonato de cálcio produzido com o peso da entrada de matéria orgânica. O organismo selecionado foi a *B. cereus*, uma vez que obteve o melhor desempenho além de que pode ser facilmente ser produzido à escala industrial. O segundo passo consistiu na optimização do meio nutritivo e da frequência de alimentação. O meio nutritivo foi escolhido especificamente para estimular a produção de carbonato pelo ciclo de azoto. Além disso, foi adicionado um fungicida para prevenir o crescimento de fungos indesejados.

Experiências laboratoriais levaram à definição de uma proposta de processo de tratamento para aplicações *in situ*. O tratamento consiste primeiro na pulverização de toda a superfície a ser protegida com uma suspensão de cultura de bactérias e de seguida a cultura é alimentada diariamente ou a cada dois dias com o meio adequado, de modo a criar uma casca de revestimento superficial de calcário. Os constrangimentos industriais e económicos habituais restringem o número de aplicações alimentares a cinco, no entanto, o tratamento de património histórico pode ser menos restritivo. A frequência de alimentação mostrou ser dependente do tipo de pedra.

A primeira aplicação do tratamento *in situ* foi realizada em 1993 em Thouars na torre da Igreja de Saint Médard. O tratamento foi aplicado numa área de 50 m^2 de calcário. O efeito protector do tratamento foi avaliado através de investigações macroscópicas e microscópicos, tais como medições da permeabilidade, a avaliação da rugosidade e colorimetria e análise por

Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM). As imagens SEM indicaram o desenvolvimento abundante de populações bacterianas ilustrando a viabilidade de *B. cereus* em superfícies de pedra. O revestimento diminuiu de forma significativa a taxa de absorção de água (5 vezes inferior), mantendo a permeabilidade a gases. Além disso, não foi observada nenhuma influência estática negativa. A avaliação a longo prazo da camada de revestimento mostrou diferenças no comportamento da durabilidade relacionadas com a orientação da fachada e o micro-relevo da pedra. Concluiu-se que a cada 10 anos um novo tratamento é necessário para restaurar o efeito protector do revestimento.

Foram ainda realizadas experiencias em estátuas de calcário em diferentes ambientes climáticos mais agressivos, como rural ou marítimo em que se registou a perda quase total do revestimento após 4 anos. No entanto, em ambiente urbano, o revestimento manteve o seu efeito protector, com estátuas tratadas mostrando pouco dano em comparação com as não tratadas e ao fim de 4 anos não foi observada nenhuma colonização biológica indesejada. É ainda possível adicionar pigmentos naturais ao meio nutritivo que se integram no revestimento e foi proposto usar esta técnica para disfarçar pedras que tenham sido substituídas em fachadas de monumentos.

Outros investigadores realizaram estudos nesta área apontando melhorias e limitações. Rodriguez-Navarro et al. (2003) abordou algumas limitações do método acima referido, nomeadamente no que concerne à consolidação que não é realizada. Consequentemente, os autores propuseram o uso da *Myxococcus xanthus* para a criação de uma matriz de carbonato de consolidação no sistema do calcário poroso (De Muynck et al., 2010).

De Muynck et al. (2008a) realizaram um estudo onde apontaram a precipitação de carbonato de cálcio por bactérias como método alternativo na protecção de betão e a sua influência em parâmetros relacionados com a durabilidade. Foram usadas culturas de bactérias ureolíticas puras e mistas, e a sua eficiência foi comparada com tratamentos convencionais. A deposição de uma camada de calcite na superfície do betão resultou numa diminuição da permeabilidade e não afectou as propriedades estéticas do betão. Concluíram, ainda, que o tipo de cultura de bactérias e a composição do meio tinha um impacto significativo na morfologia dos cristais de carbonato de cálcio. O uso de culturas puras obteve melhores resultados que o uso de culturas mistas e os resultados obtidos com culturas da espécie *Bacillus sphaericus* podem ser comparados aos resultados obtidos com repelentes de água convencionais.

De Muynck et al. (2008b) estudaram a eficiência do tratamento de biodeposição com culturas puras de *Bacillus sphaericus* ao avaliar a resistência de provetes de betão a processos de degradação. Os provetes foram sujeitos a carbonatação, ataque por cloretos e ao efeito de gelo-degelo, e os resultados comparados com os de métodos de tratamento convencionais. Os resultados do estudo levaram à conclusão que o tratamento de biodeposição conduziu a um aumento da resistência aos processos de degradação. A formação de uma camada de carbonato de cálcio diminuiu a permeabilidade do betão e o método mostrou ser capaz de garantir uma protecção semelhante à de alguns materiais convencionais.

Achal et. al.(2011a) investigaram os efeitos da precipitação de calcite induzida pela *Sporosarcina pasteurii* (Bp M-3) em parâmetros relacionados com a durabilidade do betão. O seu estudo concluiu que a *S. pasteurii* (Bp M-3) teve efeitos positivos reduzindo a permeabilidade à água e a substâncias agressivas. Este estudo também demonstrou o uso e viabilidade de resíduos industriais como meio nutritivo para as bactérias. Os investigadores concluíram que o desenvolvimento deste método irá conduzir a um tratamento alternativo de elevada qualidade, seguro para o ambiente, economicamente rentável e que conduz a um aumento da durabilidade dos materiais de construção.

Kim et al. (2013) investigaram as características da precipitação de carbonato de cálcio em betão e betão leve por dois tipos de bactérias, a *Sporosarcina pasteurii* e a *Bacillus sphaericus*. Os resultados indicaram que a *B. Sphaericus* precipitou cristais de carbonato de cálcio mais densos que a *S. pasteurii* (Figura 6). O betão tratado com o meio de *B. sphaericus* registou ainda um menor aumento de peso por unidade de área.

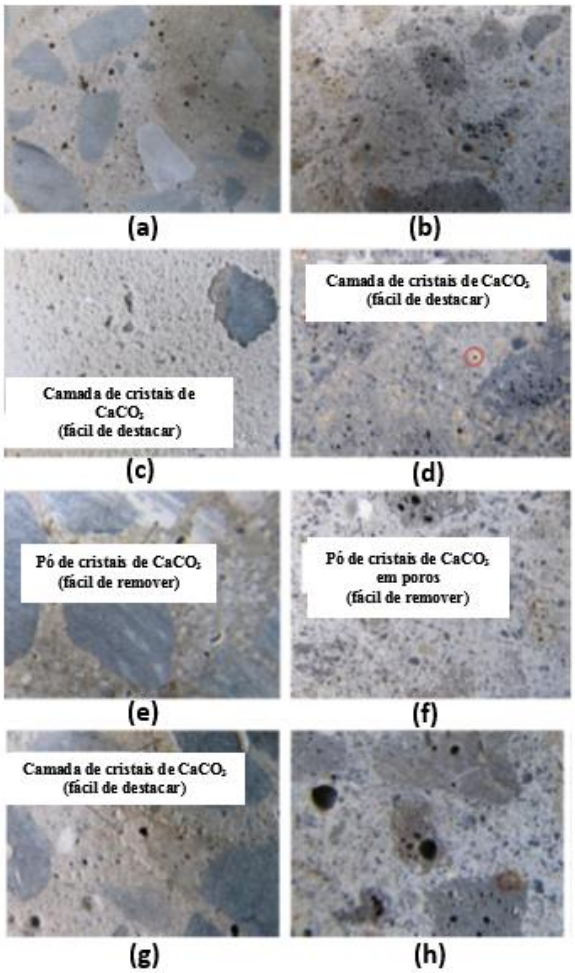


Figura 6. Superfícies de amostras de betão tratadas com água: (a) betão normal e (b) betão leve; superfícies superiores tratadas com um meio livre de células: (c) betão normal e (d) betão leve; superfícies de amostras de betão tratadas com um meio de S. pasteurii: (e) betão normal e (f) betão leve; superfícies de amostras de betão tratadas com um meio de B. sphaericus: (g) betão normal e (h) de betão leve, fotografado usando uma câmara digital (altura: 23 milímetros, largura: 30 mm) (Kim et al., 2013).

Tabela 2. Características dos vários processos de biodeposição (Achal et al., 2010).

Características	Processo de Biodeposição		
Definição	Deposição biologicamente induzida de uma camada de carbonato de cálcio em materiais de construção		
Tipo	Tratamento de superfície		
Objectivos	Aumento da durabilidade e consolidação e diminuição da absorção de água		
Onde/Quando	Aplicado na superfície de materiais de construção tais como pedras, tijolos e betão		
Mediador	Microorganismos	Moléculas da matriz orgânica	Meio activador

Características	Processo de Biodeposição		
Como	Injecção de bactérias e nutrientes Aplicação de cataplasma	Injecção de matriz orgânica e solução rica em carbonato	Aplicação de nutrientes
Grupo de pesquisa	Calcite Bioconcept, Universidade de Granada, Ghent		
Valor acrescentado	Ecológico e compatível Possibilidade de incluir pigmentos		
Limitações (correntes)	Custos de bactérias e nutrientes		
Estado de uso	Calcite Bioconcept: exepreiências laboratoriais e *in situ* Vários grupos de pesquisa: experiências laboratoriais		
Área do Mercado	Sector da Restauração Calcário, betão		

2.3.2. Biocimentação

Além da aplicação da precipitação de cálcio biologicamente induzida para a criação de uma camada de carbonato na superfície de materiais de construção através do processo de biodeposição, a precipitação de carbonato de cálcio bioinduzida pode também ser usada para a geração de materiais ligantes. Esta técnica, a biocimentação, pode ter várias aplicações como a reparação de fissuras, aumento de resistência, ou capacidade de auto-reparação de materiais (De Muynck et al., 2010), descritas de seguida.

2.3.2.1. Reparação de fissuras no betão

Uma das principais causas que induz mecanismos de deterioração do betão é o surgimento de fissuras. O processo de abertura de fissuras aumenta a permeabilidade e permite a entrada de iões de sulfato, que podem contribuir para um aumento das fissuras, e cloretos que aceleram a corrosão das armaduras, e ainda contribui para a carbonatação que também acelera a corrosão (Jonkers, 2007).

As formas correntes de tratar fissuras incluem agentes de enchimento como resinas, epoxi, argamassas e outros materiais sintéticos. Estas soluções sintéticas necessitam de várias aplicações à medida que se verifica a expansão das fissuras. Torna-se necessário encontrar um método eficiente a longo prazo e que seja seguro para o ambiente para reparar fissuras. Vários grupos de investigação estudaram a biomineralização como método para reparar fissuras em estruturas de betão (Siddique and Chahal, 2011).

Ramachandran et al. (2001) investigaram a reparação de fissuras no betão através da utilização da biomineralização. O surgimento de fissuras no betão é um fenómeno inevitável que ocorre com o decorrer do tempo e por acções climáticas nas estruturas de betão. Se as fissuras não forem tratadas numa fase inicial, estas tendem a expandir-se e conduzem a reparações dispendiosas. Experiências em fissuras preenchidas com bactérias, nutrientes e areia revelaram um aumento significativo na resistência à compressão e rigidez quando comparado com exemplares sem bactérias. No entanto, a formação de calcite foi limitada à superfície das fissuras o que os autores atribuíram ao facto da *S. pasteurii* se desenvolver mais activamente na presença de oxigénio.

Com o objectivo de proteger as células contra o pH elevado do betão que impede o desenvolvimento das bactérias, Day et al. (2003) investigaram o efeito e eficácia de diferentes materiais de enchimento na reparação de fissuras. Vigas tratadas com bactérias e poliuretano mostraram um aumento maior na rigidez em comparação com os materiais de enchimento tais como cal, sílica, cinzas volantes e areia. Segundo os autores, a natureza porosa do poliuretano minimiza as limitações de transferência para substratos e suporta o crescimento de bactérias de forma mais eficiente do que outros materiais de enchimento, permitindo uma acumulação de calcite nas áreas mais profundas da fissura. Bachmeier et al. (2002) investigaram a precipitação de carbonato de cálcio com a enzima urease imobilizada em poliuretano. A imobilização demonstrou proteger a enzima de alterações ambientais. Embora a taxa de precipitação de calcite da enzima imobilizada seja mais lenta em comparação com a da enzima livre, concentrações inferiores da primeira foram necessárias para se obter a precipitação máxima teórica de um período de 24 h.

Belie and Muynck (2008) investigaram o uso da biomineralização para reparar fissuras no betão. Concluíram que é possível reparar fissuras com recurso à *Bacillus sphaericus* incorporada num gel. O exame visual e testes de transmissão de ultra-sons mostraram que uma

completa cura das fissuras artificiais até 0,3 mm de largura e 10 mm de profundidade pode ser obtida com este método. Este tratamento também reduziu a permeabilidade e alcançou efeitos semelhantes a injecções epoxi.

Achal et al. (2010) concluíram, num estudo sobre os efeitos positivos da *Bacillus* sp. CT-5 em propriedades do cimento Portland, que a biomineralização poderia ser utilizada na reparação de fissuras em estruturas de betão já existentes e sugeriram que os desenvolvimentos desta técnica poderão ser a base para um material cimentício de elevada qualidade capaz de reparar fissuras e que será economicamente viável, seguro para o ambiente e capaz de aumentar a durabilidade dos materiais de construção.

Num outro estudo, Achal et al. (2013) confirmaram a eficiência da precipitação de carbonato de cálcio pela *Bacillus* sp. CT-5 na reparação de fissuras no betão. O processo de reparação realizado pelo microorganismo aumenta a resistência e durabilidade de estruturas de betão, reduzindo também a permeabilidade. Comentaram, ainda, que este processo pode melhorar os actuais procedimentos e que a técnica tem potencial para dar capacidades de auto-reparação às estruturas.

Park et al. (2012a) realizaram um estudo com uma bactéria isolada de um túnel urbano, a *Bacillus aryabhattai* KNUC205, uma bactéria antifúngica e capaz de precipitar carbonato de cálcio. Os resultados do estudo demonstraram a capacidade da *Bacillus aryabhattai* KNUC205 para reparação de fissuras e para inibir o crescimento de fungos em fissuras.

Park et al. (2012b) estudaram a biomineralização através da *Bacillus subtilis* 168 para a reparação de fissuras e melhoria de propriedades do betão. Os resultados mostraram que a precipitação de carbonato de cálcio pela *Bacillus subtilis* 168 pode ser usada como agente biológico para reparar fissuras no betão, uma vez que as fissuras foram preenchidas e a impermeabilidade garantida.

Park et al. (2014) também investigaram as potencialidades antifúngicas e de reparação de fissuras no betão de uma pasta de cimento com a *Paenibacillus polymyxa* E681. Os resultados do estudo demonstraram que a actividade antifúngica e capacidade de formação de cristais podem ser usadas para desenvolver uma argamassa multifuncional.

2. 3. 2. 2. Betão e argamassas biológicas

Além da aplicação externa de bactérias como é o caso da reparação de fissuras, os microorganismos foram também aplicados na mistura de betão. Até agora, a investigação centrou-se principalmente sobre as consequências desta adição sobre as propriedades dos materiais de betão, ou seja, resistência e durabilidade. Ambas as propriedades dependem da microestrutura do betão. No entanto, os efeitos da presença dos microorganismos e dos carbonatos induzidos através de bactérias na microestrutura ainda precisam de ser elucidados, especialmente a interacção entre a biomassa e a matriz de cimento.

Ramachandran et al. (2001) utilizaram a biomineralização para a melhoria da resistência à compressão de cubos de argamassa de cimento Portland. Este estudo identificou o efeito da solução tampão e do tipo e quantidade de microorganismos usados, no caso, *S. pasteurii* e *P. aeruginosa*. Para estudar o efeito da biomassa no betão foram feitos ensaios com células de bactérias vivas e mortas. Os resultados da adição de bactérias à argamassa revelaram que a presença de *S. pasteuri* em concentrações mais baixas aumentava a resistência à compressão dos cubos de argamassa em cerca de 10 MPa, sendo que amostras de controlo revelaram uma resistência à compressão de cerca de 55 MPa, e amostras tratadas com 10^3 células por cm^3 revelaram uma resistência à compressão de cerca de 65 MPa. Os investigadores verificaram ainda que a contribuição da bactéria *P. aeruginosa* era insignificante. Concluíram, através dos seus resultados, que o ambiente de pH elevado dificulta o desenvolvimento das bactérias e que o aumento na resistência à compressão resulta de uma quantidade indicada de matéria orgânica na matriz e não da precipitação da calcite através da biomineralização.

Ramakrishnan et al. (2005) investigaram o efeito desta técnica sobre a durabilidade do betão. A presença de bactérias aumentou a resistência do betão melhorando o comportamento ao ataque alcalino por sulfatos, aos ciclos de gelo-degelo e à retracção. A durabilidade aumentou com o aumento da concentração de células bacterianas. Os melhores resultados foram alcançados com uma solução de tampão fosfato. Os autores atribuem isto à presença de uma camada de calcite na superfície, tal como confirmado por análise de XRD, diminuindo a permeabilidade das amostras

Ghosh et al. (2005) revelaram o efeito positivo da adição de *Shewanella* sobre a resistência à compressão de amostras de argamassa. Obtiveram um aumento da resistência à compressão máximo com uma concentração de 10^5 células/ml, o que resultou num aumento de 17% aos 7 dias e de 25% aos 28 dias. Foi observado o desenvolvimento de um material fibroso no interior dos poros devido à presença de microorganismos, que foi considerado benéfico por levar a uma modificação da porosidade e da distribuição do tamanho dos poros. Não foi observado qualquer aumento da resistência à compressão com adições de *Escherichia coli* à argamassa, o que levou os autores a sugerir que o microorganismo escolhido desempenha um papel importante na melhoria da resistência à compressão.

Ghosh et al. (2009) concluíram num trabalho que o aumento da resistência do betão modificado por bactérias é devido à deposição de gehlenite através da actividade bacteriana, que por sua vez aumenta a uniformidade da concentração de sílica (SiO_2) da argamassa. Além disso, uma proteína segregada pelas bactérias ajuda na formação de novas fases de silicatos que preenchem os microporos. A adição da proteína separadamente também resulta num aumento de resistência da argamassa.

Reddy et al. (2010) chegaram a várias conclusões num trabalho efectuado com a *Bacillus subtilis* JC3 das quais se podem destacar: foi provado ser seguro e viável em termos económicos produzir a *Bacillus subtilus* JC3 em ambiente de laboratório; foram obtidos resultados de resistência à compressão máximos para uma concentração de 10^5 células/ml e por conseguinte esta concentração foi usada na investigação; a adição de *Bacillus subtilus* JC3 aumenta a resistência à compressão tendo-se verificado um aumento da resistência à compressão de 13,93% em relação a amostras de controlo e também um aumento significativo da resistência à tracção; estudos de durabilidade demonstraram que o betão com bactérias tinha uma maior resistência ao ataque com ácido sulfúrico que betão convencional; a *Bacillus subtilus* JC3 pode ser facilmente produzida e usada para melhorar as propriedades do betão.

Achal et al. (2010) realizaram um estudo onde demonstraram os efeitos positivos da *Bacillus* sp. CT-5 na resistência à compressão do betão e na redução da permeabilidade. Aos 28 dias de cura, o betão com bactérias registou uma melhoria de 36% da resistência à compressão quando comparado com as amostras de controlo. Esta diferença foi justificada com a deposição de carbonato de cálcio na superfície das bactérias e dento dos poros da matriz de betão.

Achal et al. (2011b)estudaram o papel da biomineralização através da *Bacillus megaterium* ATTC 14581 para aumentar a durabilidade de argamassas e betão com cinzas volantes. Os resultados obtidos revelaram um aumento da resistência à compressão nas amostras que continham bactérias. Além disso, revelaram também um decréscimo na absorção de água e permeabilidade em relação às amostras de controlo sem bactérias.

Chahal et al. (2012b) também estudaram o papel da biomineralização em betão com cinzas volantes, neste caso através da utilização da *Sporosarcina pasteurii*. Concluíram, também, que a bactéria em caso contribui significativamente para um aumento da resistência à compressão, tendo registado um aumento na ordem dos 22% aos 28 dias. Também concluíram que a *S. pasteurii* reduzia em 4 vezes a absorção de água e em quase 8 vezes a permeabilidade a cloretos, o que contribuiu decisivamente para um aumento da durabilidade do betão. Chahal et al. (2012a) realizaram ainda um estudo sobre a influência da mesma bactéria em betão com sílica de fumo obtendo melhorias significativas nas mesmas propriedades.

Segundo Siddique and Chahal (2011), a biomineralização e os seus subprodutos são profundamente influenciados pelo tipo de cultura de bactérias. Os resultados obtidos pelos investigadores em diversas propriedades analisadas tornam a biomineralização, que embora ainda esteja em fase de desenvolvimento, numa técnica promissora quando comparada com técnicas convencionais.

Tabela 3.Características dos vários processos de biocimentação (Achal et al., 2010)

	Reparação de fissuras	Betão biológico	Betão auto-reparador	Argamassa biológica
Definição	Geração de uma ligante biologicamente induzida			
Tipo	Tratamento de Superfície	Aditivo	Aditivo	Ligante
Objectivos	Aumento da durabilidade Reparação de fissuras externas	Aumento da resistência	Auto-reparação de fissuras	Desenvolvimento da resistência de uma argamassa

	Reparação de fissuras	Betão biológico	Betão auto-reparador	Argamassa biológica
Onde/quando	Aplicação nas fissuras na superfície do betão e argamassa	Aplicado na mistura de betão	Aplicação da mistura de argamassa para reparar fragmentos de calcário quebrados ou para preencher cavidades na pedra	
Como	Aplicação de bactérias com uma imersão de material ligante numa solução de nutrientes	Aplicação de bactérias na mistura, baixa quantidade de bactérias (1% em peso → aditivo)	Aplicação de bactérias e nutrientes na mistura, baixa quantidade de bactérias (1% em peso → aditivo)	Aplicação de bactérias na mistura, grande quantidade de bactérias (25 vol.% → ligante)
Valor acrescentado	Ecológico e compatível Possibilidade de incluir pigmentos	Mudanças na microestrutura	Capacidade de auto-reparação	Compatibilidade
Estado de utilização	Experiências laboratoriais	Experiências laboratoriais	Experiências laboratoriais	Baixa escala de aplicações na prática
Limitações (correntes)	Custos de bactérias e nutrientes Actividade bacteriana baixa ou nula a materiais cimentícios com um pH alto → a imobilização é necessária	Experiências laboratoriais		
Nicho de Mercado	Dificuldade em aplicar na prática Reparação ecológica de fissuras		Longa viabilidade dos esporos Reparação de estrutras betão com difícil acessibilidade	Sector da restauração Reuso ecológico do tijolo

2. 3. 2. 3. Betão auto-reparador

Como referido anteriormente, o aparecimento de fissuras no betão é um dos mecanismos principais que contribui para a sua deterioração uma vez que aumenta a permeabilidade e permite a entrada de água e químicos no seu interior. É importante que um mecanismo de

reparação eficaz actue imediatamente nos locais de formação de novas fissuras para minimizar os efeitos negativos do aumento da permeabilidade. Assim, a criação de um mecanismo de auto-reparação que dispense verificações e reparações manuais parece ser a solução ideal e que poderá permitir a economização dos enormes custos associados à reparação de estruturas de betão (Jonkers, 2007).

Um mecanismo de auto-reparação no betão deve idealmente ser capaz de possuir características como: ser capaz de reparar fissuras recentemente formadas para reduzir a permeabilidade do betão; estar incorporado no betão e agir autonomamente na reparação; deve ser compatível com o betão e não afectar negativamente as suas características; deve ter a capacidade de permanecer activo durante um longo período de tempo; deve funcionar como agente catalisador da reacção e não ser consumido durante o processo de reparação para permitir várias acções de reparação; deve ser economicamente viável e competitivo (Jonkers, 2007) .

Jonkers (2007) e Jonkers e Schlangen (2007) investigaram o uso de bactérias como agentes de auto-reparação para a reparação autónoma de fissuras no betão. Em contraste com outros estudos, esta abordagem necessita da presença de todos os componentes necessários para que a reacção se desencadeie, isto é, microorganismos e nutrientes na matriz. Os autores investigaram a compatibilidade de diferentes compostos orgânicos com a matriz de cimento, assim como a incorporação de bactérias no betão por períodos prolongados de tempo. Para esse efeito, bactérias formadoras de esporos álcali-resistente relacionadas com o género *Bacillus*, *Bacillus pseudofirmus* DSM 8715 e *Bacillus cohnii* DSM 6307, foram selecionados. Adicionalmente, as bactérias foram adicionados na forma de esporos, uma vez que estes são conhecidos pela sua capacidade de suportar tensão mecânica e condições químicas extremas. Além de tudo isto, os autores decidiram escolher uma via diferente da hidrólise da ureia para a produção de iões carbonato. Desta forma, os possíveis efeitos negativos do amoníaco produzido na corrosão da armadura e na degradação da matriz do betão podem ser evitados. Entre os componentes selecionados, o lactato de cálcio não afectou substancialmente os valores de resistência à compressão. Além disso, a adição de um elevado número de esporos bacterianos (10^8 por cm^3), resultou num decréscimo de resistência inferior a 10%. Para a avaliação da capacidade de produção de minerais, amostras com agentes de reparação incorporados e amostras de controlo foram partidas em pedaços depois de 7 e 28 dias de cura, imersos em água da torneira durante 8 dias e depois analisadas. Enquanto uma produção maciça de precipitados de carbonato de cálcio de grande tamanho foi observada nas amostras com reparação de sete dias, nenhuma

diferença pôde ser observada entre as amostras com agentes de cura incorporados e amostras de controlo após 28 dias. Os autores justificam isto com uma diminuição da viabilidade dos esporos após a sua incorporação na matriz de cimento. A diminuição da viabilidade parece estar associada com uma diminuição do diâmetro de tamanho de poros da matriz (De Muynck et al., 2010).

Foi concluído num estudo que bactérias formadoras de esporos alcali-resistentes do género *Bacillus* podem ser agentes importantes na auto-reparação de betão e outros materiais cimentícios. Foi identificado, também, que esporos de bactérias incorporados no betão são capazes de transformar lactato de cálcio também incorporado no betão em minerais de carbonato mediante a presença de água proveniente do surgimento de fissuras (Jonkers et al., 2010).

Wiktor and Jonkers (2011) relataram que o efeito combinado de esporos de bactéria viáveis e lactato de cálcio incorporados em cápsulas de argila porosas melhora significativamente a precipitação mineral em superfícies de fissuras resultando ainda na reparação das fissuras com uma largura máxima de 0,46 mm (Figura 7). Também mencionaram que o facto de as bactérias consumirem oxigénio pode proporcionar benefícios adicionais associados com o potencial de prevenir corrosão das armaduras (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a).

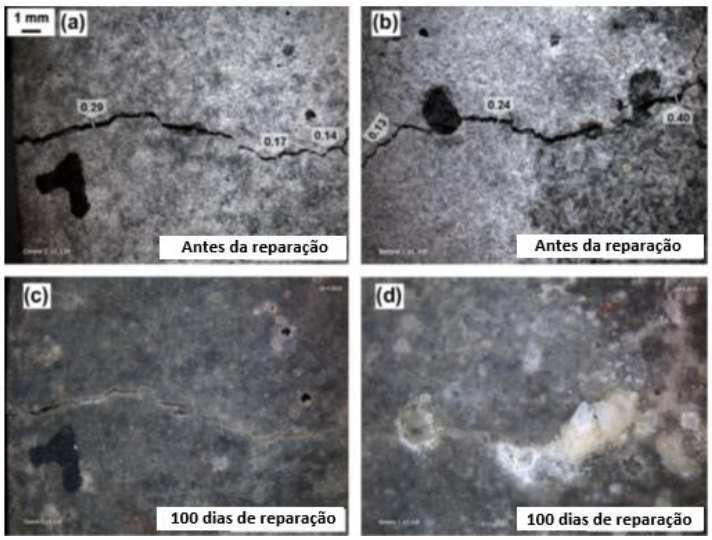


Figura 7. Imagens estereomicroscópicas do processo de reparação de fissura em amostras de argamassa de controlo antes (a) e depois de 100 dias de reparação (b); amostras baseadas em agentes bioquímicos antes (c) e depois de 100 dias de reparação (d) (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a).

2.4. Conclusões

O betão é o material de construção mais utilizado no planeta e a previsão é de que o seu consumo continue a aumentar. A necessidade crescente de infra-estruturas devido ao aumento da população mundial e, também, a crescente necessidade de intervenções de reparação e substituição de infra-estruturas, representam grandes desafios económicos e ambientais.

O impacto no meio ambiente do sector da construção é enorme, sendo responsável por cerca de um terço do total de emissões de carbono para a atmosfera, representando a produção e consumo de betão a maior parte deste valor. Assim, torna-se claramente necessário encontrar caminhos mais sustentáveis para o sector da construção. Uma forma lógica de reduzir os custos económicos e ambientais associados ao betão é aumentar a sua eco-eficiência, particularmente através do aumento da sua durabilidade e resistência.

A durabilidade do betão está intimamente relacionada com a sua permeabilidade e porosidade. Os métodos actuais de impermeabilização também constituem problemas ambientais e, por isso, torna-se necessário encontrar formas alternativas de aumentar a durabilidade do betão. A biotecnologia pode dar contributos importantes para aumentar a eco-eficiência do betão. A precipitação de carbonato de cálcio induzida por microorganismos, ou biomineralização, é um processo que ocorre naturalmente através do qual microorganismos precipitam minerais de carbonato de cálcio. Os microorganismos podem produzir carbonato de cálcio através de três mecanismos diferentes, pelo ciclo de enxofre, pelo ciclo de azoto, ou através da hidrólise da ureia, sendo este último o método mais estudado e o que contribui para a maior quantidade de carbonato de cálcio.

As aplicações da biomineralização no aumento da durabilidade de materiais de construção podem ser divididos em dois processos, nomeadamente em biodeposição, através da deposição de uma camada protectora com propriedades de consolidação e de impermeabilização, e a biocimentação através da geração de um ligante induzido biologicamente.

Vários estudos revelaram que o tratamento de biodeposição é promissor, contribuindo para uma impermeabilização através da formação de uma camada superficial de carbonato de cálcio precipitada por microorganismos. Registou-se aumento da resistência do betão ao ataque de

cloretos, carbonatação, acção gelo/degelo entre outros, e o tratamento mostrou ser capaz de garantir uma protecção semelhante à de alguns materiais convencionais.

A biocimentação demonstrou igualmente resultados promissores. O uso deste tratamento para a reparação de fissuras no betão revelou ser eficaz sendo garantida a cura das fissuras, a impermeabilização e um aumento de resistência através de um método ecológico e seguro. A aplicação de bactérias no betão mostrou também resultados interessantes, registando-se aumentos da resistência à compressão e da diminuição da permeabilidade. Também existem estudos para a criação de um betão com capacidade de auto-reparação através da incorporação de bactérias ou esporos de bactérias na matriz do betão revelando o caracter promissor desta técnica uma vez que os esporos de bactérias se podem manter viáveis durante um grande período de tempo.

O desafio a curto prazo é transpor os resultados obtidos em laboratório para aplicações práticas em infra-estruturas novas e existentes. Para isso, torna-se necessário (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013a):

- Identificar as bactérias capazes induzir a precipitação de calcite mais eficientes em ambientes altamente alcalinos;
- Avaliar do potencial de agentes incorporadores de ar prevenirem a perda de bactérias devido à redução do tamanho dos poros;
- Identificar o método de encapsulação mais eco-eficiente;
- Avaliar da resistência da calcite precipitada biologicamente ao longo do tempo;
- Investigar as implicações ambientais relacionadas com o uso de milhocina como fonte nutritiva;
- Tornar a biomineralização eficiente em termos económicos;
- Analisar se existem riscos de saúde implicados no uso de bactérias;
- Fazer a análise do ciclo de vida do betão biotecnológico.

A biomineraçização parece também ser aplicável na área da conservação e restauração de monumentos e pedra ornamental. A biotecnologia através da precipitação de carbonato de cálcio por microorganismos pode contribuir para criar betões mais eficientes e sustentáveis e com maior durabilidade, resultando daí vantagens económicas e ambientais.

3.APLICAÇÕES DA BIOTECNOLOGIA NA ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS

3.1. Introdução

A população e as infra-estruturas civis continuam a expandir-se a taxas sem precedentes. Nos Estados Unidos a população de 304 milhões de habitantes cresce a uma taxa anual de 0,9% e a Sociedade Americana de Engenheiros Civis estima que é necessário um investimento em infra-estruturas civis na ordem dos 1,6 biliões de dólares. As necessidades de infra-estruturas são ainda mais prementes noutros países, especialmente na Índia e na China. Em países como a China, onde 10 milhões de pessoas emigram para os centros urbanos a cada ano, as infra-estruturas são claramente insuficientes. O crescimento populacional é um desafio particularmente grande para cidades históricas e regiões, onde a expansão em termos de infra-estruturas é limitada por fronteiras geográficas e condições inadequadas do solo (por exemplo, Boston, Nova Iorque, Los Angeles, Mumbai, Tóquio, Taiwan, Istambul, Holanda, Japão) (DeJong et al., 2010).

As propriedades do solo são tradicionalmente específicas de cada localização e dependem das condições sedimentares actuais e históricas e das intervenções humanas (Harkes et al., 2010). Solos com condições inadequadas ou problemáticos são geralmente caracterizados por uma baixa resistência e alta compressibilidade. Nas regiões tropicais como a Malásia, os solos estão mais sujeitos a enfraquecimento devido à infiltração de chuvas intensas e prolongadas. Consequentemente, o desenvolvimento de infra-estruturas nos solos problemáticos é altamente susceptível a riscos geológicos graves, incluindo assentamentos excessivos de aterros ou fundações, fluxos de detritos e deslizamentos catastróficos (Soon et al., 2013). No Japão, várias cidades estão localizadas em planícies aluviais, o que as torna extremamente vulneráveis a desastres como terramotos. Os danos catastróficos da liquefacção do solo observados em vários terramotos tornam urgente a necessidade de reforço sísmico, incluindo medidas contra a liquefacção (Akiyama and Kawasaki, 2012). Cerca de um quarto da massa de terra do planeta espalhada por mais de 100 países está ameaçada pela desertificação. A capital da Mauritânia,

Nouachott, está ameaçada por este risco e na Nigéria o deserto avança cerca de 600 metros por ano (DeJong et al., 2011).

A reabilitação e ampliação das infra-estruturas civis é necessária para atender às crescentes necessidades da sociedade e está directamente condicionada com a disponibilidade de solos adequados para a construção. Ao mesmo tempo, as condições ambientais estão a degradar-se, e a previsão é que continuem a degradar-se a taxas cada vez mais elevadas. Isto é claramente visível no aumento do nível do mar devido ao aquecimento global e que pode ser atribuído, em grande parte, às emissões de carbono devido à combustão de combustíveis fósseis. A produção de cimento é um factor importante que contribui para este problema dado que é um material usado de forma generalizada nos processos de construção, incluindo na melhoria do solo. Assim, existe uma clara necessidade para desenvolver tecnologias que melhorem as propriedades do solo de maneira sustentável (DeJong et al., 2010). A necessidade de métodos novos e sustentáveis para melhorar as propriedades do solo continua a aumentar, com mais de 40.000 projectos realizados por ano e com um investimento superior a 6 mil milhões de dólares por ano em todo o mundo (DeJong et al., 2010).

Algumas das principais características a tratar em solos são: resistência ao corte do solo, redução de assentamentos, redução do tempo de assentamento, redução do potencial de liquefacção em areias finas saturadas, redução da condutividade hidráulica do solo e remoção ou exclusão da água do solo (Soon et al., 2013). Os métodos de melhoramento mais comuns baseiam-se na utilização de processos mecânicos e materiais sintéticos e requerem uma grande quantidade de energia na sua produção e aplicação (DeJong et al., 2010).

As técnicas de estabilização químicas são uma abordagem comum e cada vez mais popular devido à sua vantagem económica que envolve a adição de produtos químicos sintéticos ou aditivos ao solo, tais como ligantes. Ligantes tradicionais podem incluir cimento, cal, cinzas, sílica activa, entre outros. Produtos químicos alternativos incluem silicatos, acrilamida, resinas epoxi e poliuretano. Estes materiais são geralmente adicionados aos solos através de injecção ou mistura (Yee et al., 2014). Estas abordagens levantam grandes preocupações ambientais e estão cada vez mais sob o olhar atento da opinião e das políticas públicas. Em 1974, um aglomerante de acrilamida foi associado a cinco casos de envenenamento através de água no Japão, resultando na proibição de quase todos os aglomerantes químicos. Isto teve repercussões nos EUA, com regulamentação federal a forçar a retirada da maioria dos produtos no mercado.

Iniciativas recentes em alguns países propuseram a proibição de todos os materiais aglomerantes sintéticos. Além disso, as técnicas de injecção de aglomerantes químicos não garantem certeza de execução, ou seja, a capacidade de criar *in situ* as condições especificadas no projecto de engenharia. Em geral, os métodos de tratamento com aglomerantes sintéticos só são eficazes até 1 a 2 metros a partir do ponto de injecção e o controlo de qualidade durante a construção é limitado, tornando o método inviável para tratamentos em grande escala. A incerteza nas condições finais obriga a um dimensionamento conservador, resultando em custos de projecto desnecessários e quantidades excessivas de aglomerantes consumidos (DeJong et al., 2010; Van Paassen et al., 2010).

A junção destes factores requer a exploração e desenvolvimento de métodos alternativos de melhoria do solo e técnicas de monitorização fiáveis associadas. Surgiram recentemente oportunidades para a utilização de processos biológicos na melhoria das propriedades do solo. Estas oportunidades foram possíveis através de estudos interdisciplinares na confluência de áreas como a microbiologia, a geoquímica e a engenharia civil. O campo de pesquisa é ainda recente e muitas décadas de pesquisa são necessárias para que as ideias actuais sejam realizadas na prática e as necessidades da sociedade satisfeitas (DeJong et al., 2010).

3.2 Considerações sobre aplicações da biotecnologia ao solo

3.2.1 Processo bioquímico

Um sistema bioinduzido de melhoria do solo é caracterizado por uma rede de reacções químicas e processos biológicos (biogeoquímica), que é gerida e controlada no solo através da actividade biológica e cujos subprodutos alteram as propriedades do solo. As relações entre os diversos sistemas são apresentadas esquematicamente na Figura 8 (DeJong et al., 2011).

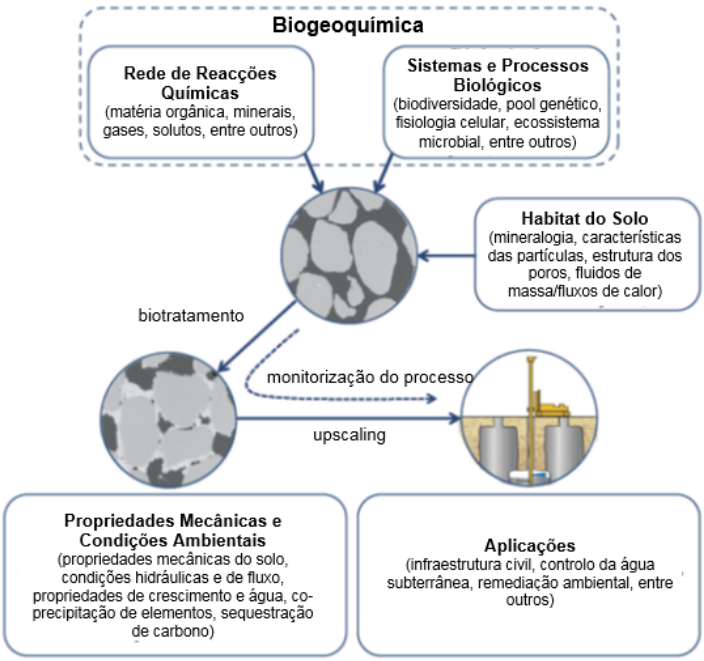


Figura 8. Rede de abordagem generalizada da engenharia de solos *in vivo* (DeJong et al., 2011).

Quando bioinduzidos, os processos químicos de precipitação inorgânica, precipitação orgânica e a geração de gás podem ser considerados como biomineralização, formação de biofilmes e geração de biogás, respectivamente. Processos de biomineralização identificados na literatura incluem a produção de magnetite, greigite, sílica amorfa e calcite (Kohnauser, 2009).

A utilização de micróbios para controlar e gerir os processos químicos é interessante devido à sua presença difundida no subsolo e aos milénios durante os quais estes têm sido activos. Existem mais de 10^9 células por grama de solo no metro do solo mais à superfície, e as concentrações de população destas células diminuem em geral com a profundidade. A 30 metros de profundidade, o limite mais inferior da maior parte das aplicações de engenharia de melhoramento do solo, podem existir concentrações de micróbios de cerca de 10^6 células por grama de solo (Whitman et al., 1998).

Nas aplicações da biotecnologia ao solo, a rede de reacções químicas é regulada para controlar o tempo de reacção. Isto é possível através da alteração de químicos no subsolo. A população de microorganismos *in situ* é tipicamente estimulada (bio-estimulação) através da injecção de nutrientes ou aumentada (bio-aumentação) por injecção de micróbios adicionais. Em ambos os casos, o objectivo é aumentar os níveis de actividade e/ou concentrações de população

microbiana para um nível necessário para iniciar e manter uma reacção química. O controlo do *timing* permite o transporte e a distribuição espacial dos micróbios e produtos químicos em todo o solo. A actividade microbiana altera gradualmente as condições ambientais - muitas vezes sob a forma de aumento do pH - até que são atingidas as condições ambientais necessárias para iniciar a reacção química. Uma vez que a rede de reacções químicas é accionada, a desejada taxa de produção de subprotudo (por exemplo, a precipitação de calcite) é determinada através da taxa de processos metabólicos microbianos e/ou os produtos químicos disponíveis.

A melhoria das propriedades do solo não é realizada a menos que os subprodutos estejam localizadas na região específica da matriz de solo necessária para afectar o seu comportamento. No caso da biomineralização, os produtos precipitados inorgânicos que estabelecem os contactos entre partículas são os mais importantes. Os precipitados formados na solução ou na superfície de partículas expostas não (ou insignificantemente) contribuem para mudanças na força, rigidez e permeabilidade (DeJong et al., 2010).

3.2.2 Compatibilidade de sistemas

A manipulação de um processo biogeoquímico específico pode necessitar ou forçar uma mudança no meio ambiente e, como tal, é necessário considerar a compatibilidade física e biogeoquímica do tratamento com o meio ambiente.

Os limites de eficiência de um tratamento podem ser identificados considerando o tamanho dos microorganismos, ligações entre poros na matriz do solo, condições de tensão do ambiente e objectivos do tratamento (DeJong et al., 2011).

Microorganismos podem mover-se e não ficar afectados pelas condições de tensão do solo quando o tamanho partículas é superior a 2 μm. No entanto, em solos com partículas mais pequenas é provável que a mobilidade dos microorganismos fique limitada (Rebata-Landa and Santamarina, 2006). Isto é apresentado esquematicamente na Figura 9.

Além de considerar a compatibilidade geométrica, antes da reacção química desejada ser accionada e os seus derivados produzidos, também é necessário considerar que o precipitado

inorgânico, potencial incluindo os micróbios que facilitam a precipitação, podem ser capazes de migrar através do solo tratado (DeJong et al., 2010).

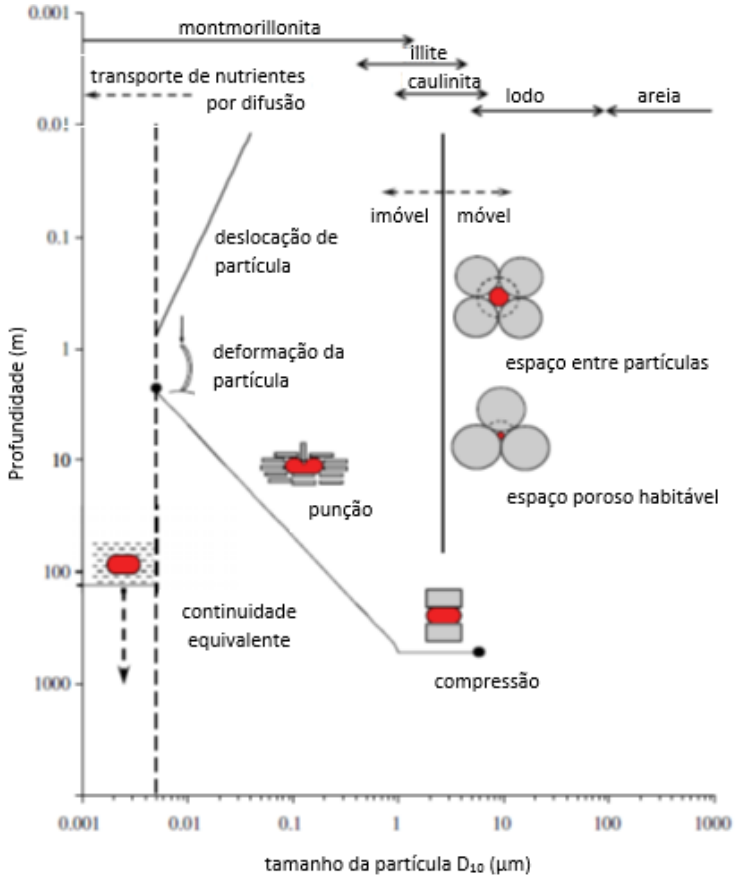


Figura 9. Visão geral dos regimes de compatibilidade, considerando o tamanho das partículas e as condições de tensão do ambiente (DeJong et al., 2011).

A competição com outras espécies biológicas também tem de ser alvo de análise quando se pretende criar um caminho biogeoquímico predominante. No meio ambiente natural os nutrientes adicionados ficam disponíveis para todos os sistemas existentes, tornando-se assim necessário que o sistema desejado não tenha concorrência de outros sistemas e que este ambiente seja mantido durante todo o processo (DeJong et al., 2011).

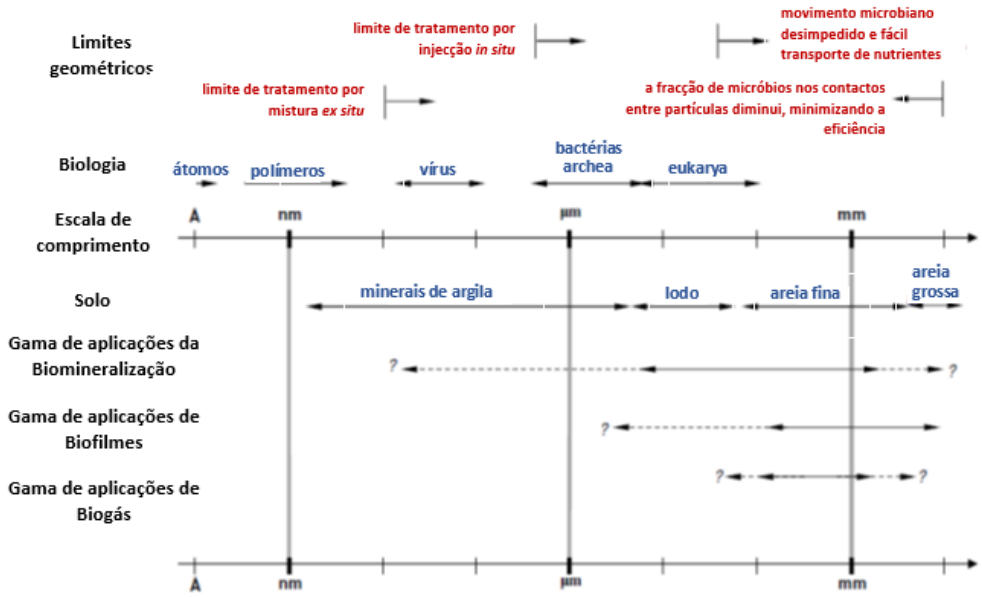


Figura 10. Comparação de tamanhos típicos de partículas de solo e das bactérias, limitações geométricas, e os limites aproximados de vários métodos de tratamento (DeJong et al., 2010).

3.2.3 Monitorização de processos

O controlo e gestão de processos de melhoramento do solo através da biotecnologia requerem monitorização não destrutiva e em tempo real dos componentes biológicos, químicos e geotécnicos. É necessário determinar como os subprodutos de um determinado processo bioquímico induzido altera as propriedades do solo.

Regra geral, os métodos de monitorização podem ser directos ou indirectos. Processos directos obedecem tipicamente a normas precisas e reconhecidas que implicam a obtenção de amostras discretas extraídas do solo o que resulta em medições em tempo ‘’não real’’. Processos de medição indirectos tais como métodos geofísicos, que fornecem dados em tempo real, são cada vez mais usados. Os dois métodos são geralmente usados em conjunto, fornecendo os métodos indirectos informações de monitorização em tempo real e os métodos directos dados de referência, calibração e verificação (DeJong et al., 2011).

Os três métodos principais de medições geofísicas que podem ser utilizados são a velocidade da onda de corte, velocidade da onda de compressão e a resistividade. Como esses métodos

induzem tensões baixas, ou até nenhumas no caso da resistividade, o processo de tratamento do solo não é perturbado com medições efectuadas (Santamarina et al., 2001).

O estado das componentes biológicas e químicas está intimamente ligado. A componente biológica pode ser essencialmente estudada através da monitorização da concentração microbiana, estado de actividade, potencial de actividade, biomassa e concentrações de nutrientes. A componente química pode principalmente ser estudada através da monitorização do pH, concentração de produtos químicos e de condutividade.

Os métodos experimentais utilizados para avaliar estes componentes são geralmente bem estabelecidos nos respectivos campos, mas requerem a obtenção de amostras discretas (fluidos intersticiais) e testes subsequentes realizados sobre elas. Consequentemente, a informação em tempo real não é atingível, o trabalho é intenso e, potencialmente, é necessário o estudo invasivo destrutivo.

A monitorização do processo e dos parâmetros geotécnicos químicos e biológicos é necessária para desenvolver um entendimento completo de um determinado processo bioinduzido. Destas medições, os métodos geofísicos são, indiscutivelmente, os mais importantes, dado que são eles que fornecem uma indicação directa do desenvolvimento das alterações das propriedades do solo (DeJong et al., 2010).

É plausível que, com o desenvolvimento das aplicações de biotecnologia no melhoramento das propriedades do solo, surjam associadas desenvolvimentos e novas abordagens aos sistemas de monitorização (DeJong et al., 2011).

3.2.4 *Upscaling*

O processo de *upscaling* é o desafio mais importante para grande parte dos sistemas de engenharia em solos que estão a ser investigados. Fazer o *upscaling* de uma aplicação da biotecnologia no tratamento de solos do laboratório para os locais de aplicação necessita de uma compreensão de princípios fundamentais de ciência e engenharia para desenvolver com sucesso esse processo.

É necessário uma complexa análise do processo biogeoquímico através de condições rigorosas e controladas, seguida de flexibilidade nas condições à medida que se tenta encontrar um modelo adequado à aplicação. A complexidade de monitorização e modelação aumenta exponencialmente com a introdução de variáveis experimentais de modo a simular as condições *in situ*. Van Wijngaarden et al. (2012) desenvolveram um modelo matemático para a aplicação de bactérias considerando diversos factores relacionados com o seu transporte.

As duas principais preocupações em termos de *upscaling* de métodos de melhoramento de solos são a capacidade de tratar uniformemente uma grande área de solo e assegurar a permanências das propriedades do solo tratado, o que obriga, respectivamente, a uma certificação de execução do método e a processos de monitorização durante o tratamento e a vida útil do solo tratado.

Existem ainda preocupações e desafios secundárias que incluem entre outros, reduzir a duração do tratamento, estimulação de microorganismos indígenas, maximização da distância de transporte de nutrientes e minimização de subprodutos indesejáveis do metabolismo microbiano (ou seja, de amónia) (DeJong et al., 2010).

3.3. Precipitação de calcite bioinduzida

O uso da biomineralização para melhorar as características do solo é importante em várias áreas relacionadas com a engenharia civil. Os termos de ‘’biogrouting’’, biocimentação e precipitação de calcite bioinduzida também são utilizados para caracterizar este processo (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013b).

A precipitação uniforme de calcite nos solos por meio de um processo em que a actividade biológica é utilizada para elevar o pH, a fim de criar condições supersaturadas, é o processo de tratamento que, até à data, tem sido o foco da maior parte dos estudos (DeJong et al., 2006). A precipitação da calcite pode ser alcançada através de diversos processos sendo que a hidrólise da ureia é o processo mais eficiente. Na Figura 11 é mostrado esquematicamente o processo da reacção química de degradação da ureia (DeJong et al., 2010).

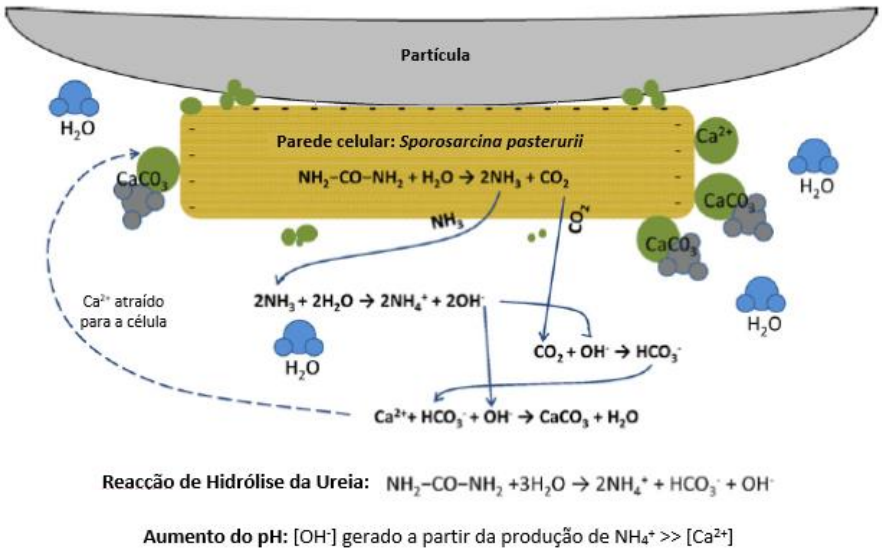


Figura 11. Visão geral da precipitação de calcite biologicamente induzida, mediada pela urease (DeJong et al., 2010)

A *Bacillus pasteurii* (American Type Culture Collection (ATCC), 6453) é uma estirpe mais recente, *Sporosarcina pasteurii* (ATCC 11859), uma bactéria do solo alcalofílica com uma enzima urease altamente activa, foram utilizadas em estudos de laboratório (DeJong et al., 2011). A actividade metabólica de *Sporosarcina pasteurrii* decompõe a ureia em amoníaco (NH_3) e o dióxido de carbono (CO_2). Estes produtos químicos difundem-se através da parede da célula do micróbio para a solução envolvente. Duas reacções ocorrem espontaneamente na presença de água: amoníaco é convertido em amónia (NH_4^+) e o dióxido de carbono equilibra-se de maneira dependente do pH com ácido carbónico, carbonato e iões de bicarbonato.

O aumento do pH no líquido é devido a iões hidroxilo (OH^-) gerados a partir da produção de NH_4^+ que excede o Ca^{2+} disponível para a precipitação de calcite. Isto origina um ambiente alcalino e carbonato requerido para a precipitação de calcite. A célula bacteriana carregada negativamente é atraída para a superfície das partículas do solo devido a uma maior concentração de nutrientes nas superfícies, para além das propriedades físico-químicas da célula e das partículas do solo.

O estudo de processos biológicos alternativos que podem aumentar o pH e criar as condições supersaturadas necessárias para a precipitação da calcite pode ser desejável. Embora menos

eficientes, estes processos podem ter potencial devido às características das comunidades microbianas naturais do solo para redes de reacção alternativas (DeJong et al., 2010).

Os principais processos alternativos são a desnitrificação, a redução do ferro e a redução do sulfato, resumidos na Figura 12.

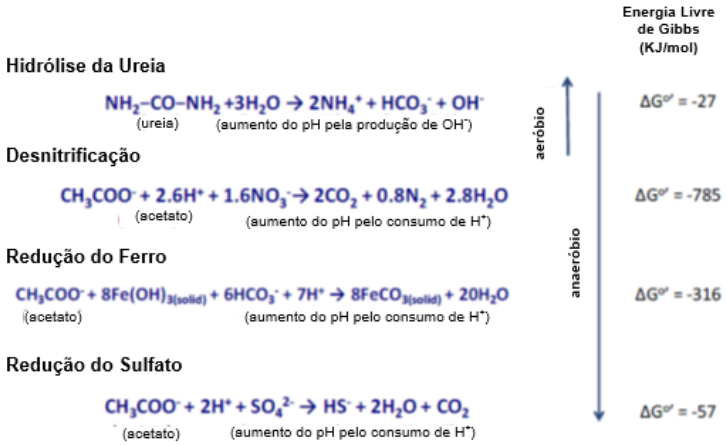


Figura 12. Possíveis processos bioinduzidos alternativos para criar condições supersaturadas requeridas para a precipitação de calcite (DeJong et al., 2010).

A predominância dos vários mecanismos depende da propensão das reacções associadas ocorrerem no ambiente. A decomposição da ureia será predominante enquanto a ureia existir no sistema. Como pode ser visto na figura 12, a variação de energia livre em condições normais de hidrólise da ureia é relativamente baixa comparado a outros processos. Num solo manipulado, a decomposição da ureia é predominante em relação aos outros processos porque esta altera as condições ambientais de um sistema (ou seja, aumento do pH), que inibe os outros processos competitivos. Além disso, a introdução da mistura *Sporosarcina*-ureia não inclui uma fonte de carbono orgânico oxidável (por exemplo, etilo), necessária para conduzir os processos alternativos. O desafio reside na produção de gás de amónia e como isso pode afectar o ciclo do azoto. Se o oxigénio está presente no exterior da zona máxima de biocimentação, ele entrará em contacto com amoníaco, uma vez que se difunde para fora da área de esgotamento da ureia e resulta na produção substancial de nitrato. Se uma fonte de carbono oxidável é também introduzida, então a desnitrificação deverá dominar devido à sua grande variação de energia livre negativa. Este processo é, em grande parte anaeróbio, e assim poderá ser vantajoso para induzir esta reacção em maiores profundidades. Um desafio seria controlar a saída do dióxido de carbono, uma vez que por cada mole de acetato que esta reacção produz é produzido duas

vezes mais a quantidade de CO_2 (g). A desnitrificação dominaria até que o nitrato seja esgotado. Neste ponto, o ferro pode ser o aceitador de electrões predominante para a respiração anaeróbica microbiana. Porque sólidos de ferro oxihidróxidos deverão ser a forma predominante de ferro oxidado no solo, a notável capacidade deste grupo de bactérias de empregar um sólido como um oxidante biológico necessita de contacto entre bactérias e partículas, o qual é atractivo para iniciar a biocimentação. Uma vez que o ferro (III) se esgota, sistemas redutores de sulfato podem prevalecer. A redução do sulfato é o menos energeticamente favorável destes processos, mas a capacidade de captação de electrões com base em sulfato pode ser substancialmente maior do que para o ferro (III), se os solos forem significativamente influenciados através da água do mar.

Os processos alternativos estão a começar a ser mais estudados. Os problemas principais destes processos alternativos são o ritmo mais lento em que as condições supersaturadas podem ser criadas e sustentadas. No entanto, estas questões ainda podem ser compensadas através dos subprodutos produzidos relativamente inócuos. É também de notar que os benefícios secundários podem ser atingidos. Um exemplo de um subproduto importante da desnitrificação pode ser a geração de gás, o que poderia reduzir o nível de saturação (e reduzir o potencial de liquefacção, por exemplo) (DeJong et al., 2010).

3.4. Melhoria das propriedades dos solos

As aplicações da biotecnologia no tratamento de solos podem resultar no melhoramento de várias características do mesmo, tais como permeabilidade, rigidez, compressibilidade, resistência ao corte e comportamento volumétrico. As potenciais melhorias obtidas nos solos por estas aplicações podem ser estimadas em dados na literatura existente sobre métodos de tratamentos convencionais que induzam mudanças semelhantes na matriz do solo. No caso do tratamento de precipitação da calcite bioinduzida, estudos anteriores sobre agentes de cimentação mostram uma visão importante.

3.4.1. Permeabilidade

A precipitação da calcite nos contactos entre partículas diminui os espaços porosos e limita o fluxo de água. Experimentalmente Ferris et al. (1992) observaram uma redução da permeabilidade de 15% a 20% em relação à inicial e Whiffin et al. (2007), de modo semelhante, observaram uma redução da permeabilidade de 22% a 75%. No entanto, é possível que a permeabilidade possa ser reduzida ainda mais com tratamento adicional. Na experimentação deve-se reconhecer que a permeabilidade pode não ser uniforme em toda extensão abrangida no tratamento, com uma tendência geral de uma maior redução da permeabilidade a ocorrer mais perto da fonte de injecção.

3.4.2. Rigidez

Pode ser verificado um aumento claro de rigidez através da precipitação de calcite bioinduzida. Experiências verificaram aumentos na velocidades de onda de corte para mais de 1200 m/s, o que corresponde a ‘’rocha’’ de acordo com a classificação do National Earthquake Hazards Reduction Program (NEHRP, 2003), baseada em ondas de corte, que é usada nos Estados Unidos e que tem como objectivo identificar solos potencialmente liquidificáveis. Este aumento é consistente com o verificado em técnicas de tratamento convencionais (Santamarina et al., 2001).

3.4.3. Resistência ao corte e resposta volumétrica

O aumento da eficiência de areias soltas tratadas com precipitação de calcite bioinduzida deve-se a dois motivos: densificação e cimentação. A densificação do solo, não considerando os efeitos da cimentação, pode alterar profundamente as características do solo. O tratamento de precipitação de calcite bioinduzido reduz o índice de vazios, aumentando a densidade do solo e angularidade das partículas, contribuindo para o aumento da resistência ao corte. A cimentação das partículas pela precipitação da calcite aumenta ainda mais a resistência do solo, contribuindo para o aumento da rigidez inicial do solo perante deformações (DeJong et al., 2010).

3.5. Potenciais vantagens e aplicações

Com o desenvolvimento de aplicações da biotecnologia no melhoramento das qualidades do solo poderá obter-se várias vantagens relativamente à utilização de técnicas convencionais, entre as quais se podem destacar: redução de custos, impacto ambiental reduzido, uniformidade do tratamento, monitorização e controlo do tratamento, duração do tratamento ajustável e possibilidade de utilização do tratamento em ambiente já construído.

Estas vantagens podem traduzir-se em imensas aplicações na área da engenharia civil e dar resposta a problemas urgentes e que continuam sem uma resposta consistente. Potenciais aplicações podem incluir: prevenção da liquefacção e dos danos associados através da cimentação do solo; diminuição de assentamentos em estruturas e aumento da capacidade de suporte de fundações; aumento da segurança em diques e barragens através de uma diminuição de erosões; estabilização de solos na construção de túneis para diminuir perturbações e aumentar a eficiência; prevenção da erosão; estabilização de taludes; formação de barreiras para impedir o transporte de contaminantes; barreiras que filtrem e tratem a água do solo; imobilização de contaminantes em caso de desastres; protecção e aumento de capacidade de aquíferos; criação de estruturas no subsolo para armazenamento de combustível e criação de estruturas para sequestro de CO_2 (Figura 13.) (DeJong et al., 2010; Fragaszy et al., 2011).

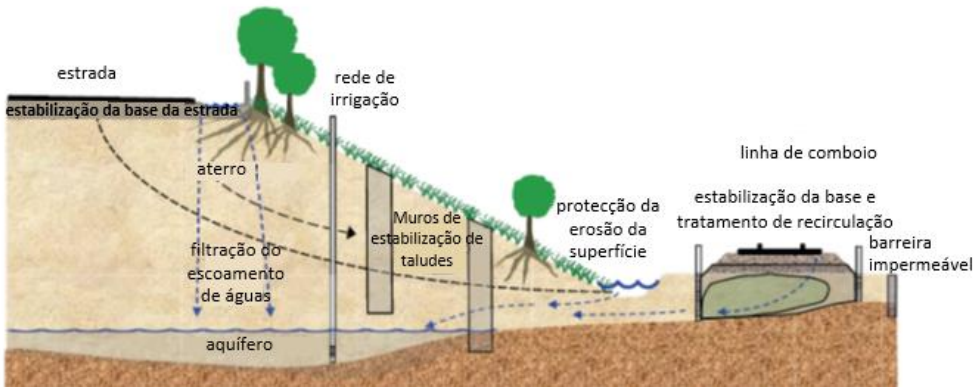


Figura 13. Esquema das soluções multi-funcionais da engenharia de solos *in vivo* (DeJong et al., 2011).

3.6. Conclusões

A melhoria das propriedades do solo de uma forma sustentável constitui um factor importante para a evolução das cidades e da espécie humana. As aplicações da Biotecnologia na melhoria dos solos podem contribuir de forma significativa e ser o caminho para responder de forma eficiente a desafios que os métodos actuais não conseguem ultrapassar.

A indústria de melhoria dos solos continua a expandir-se realizando mais de 40000 projectos com um investimento superior a 6 mil milhões de dólares por ano em todo o mundo, devido à necessidade crescente de melhorar as características do solo para suportar infra-estruturas novas e existentes (DeJong et al., 2010). Torna-se necessário encontrar formas eficazes de ultrapassar estes desafios de uma forma sustentável e ecológica. Os métodos actuais, para além de não serem tecnologicamente eficazes e seguros, levantam grandes preocupações ambientais.

A biotecnologia pode vir responder no futuro a estes desafios e outros que hoje nos podem parecer utópicos, como por exemplo a aplicação em grande escala de medidas para evitar o avanço de desertos no Norte de África (DeJong et al., 2011).
Várias propriedades do solo podem ser melhoradas significativamente através da precipitação de calcite bioinduzida, entre as quais a permeabilidade, a rigidez, a compressibilidade, a resistência ao corte e o comportamento volumétrico. Os resultados experimentais levam investigadores a apontar como potenciais vantagens deste método uma redução de custos, eficácia de tratamento maior, maior controlo do tratamento e redução do impacto no meio ambiente.

Como é característico da natureza a multifuncionalidade dos seus sistemas pode também contribuir para soluções que conseguem responder eficazmente a vários problemas. Entre as potenciais aplicações são referidas: prevenção de liquefacção, redução de assentamentos de infra-estruturas e aumento da capacidade das fundações, estabilização de taludes, protecção de aquíferos e prevenção de erosão. No entanto, será necessário ultrapassar vários desafios para poder implementar este método promissor e substituir os métodos tradicionais.

Um dos maiores desafios da biotecnologia é ser capaz de passar do laboratório para as aplicações em grande escala de forma eficaz e uniforme, o que apenas será possível com uma

profunda compreensão de princípios fundamentais de ciência e engenharia para desenvolver com sucesso esse processo. É ainda fundamental desenvolver processos de monitorização eficazes para garantir a eficácia, uniformidade e permanência do tratamento, o que poderá ser alcançado através de diversos métodos geofísicos.

4. MATERIAIS COMPÓSITOS BIOINSPIRADOS

4.1. Introdução

O estudo de sistemas biológicos como estruturas remonta aos primeiros anos do século XX. A obra clássica de Thompson (1968) pode ser considerada o primeiro grande trabalho neste campo. Thompson relacionou principalmente a "forma" dos objectos biológicos com a sua função. Muito tempo antes, as relações entre a anatomia ou estrutura e a função dos sistemas vivos tinham sido exploradas por Leonardo da Vinci (1952) e Galilei (2005). Na década de 1970, Currey (2002) investigou uma ampla variedade de materiais biológicos mineralizados e escreveu o conhecido livro "Osso". Outro trabalho de igual importância é a obra "Materiais estruturais biológicos" de Vincent (1991). O campo da biologia evoluiu bastante durante este período, mas as abordagens relacionadas com a engenharia e desenvolvimento de materiais têm sido muitas vezes evitadas por biólogos.

A Ciência e Engenharia de Materiais é uma área recente que se tem expandido, desde a sua criação na década de 1950, em três direcções principais: metais, polímeros e cerâmicas (e as suas misturas, os compósitos). Os materiais de base biológica foram ganhando interesse, a partir da década de 1990, e são de facto o futuro da área (Meyers et al., 2008).

A natureza aperfeiçoou, ao longo de 3,8 mil milhões de anos, materiais e "tecnologias" com desempenho excepcional e inteiramente biodegradáveis. Tendo em conta que os materiais biológicos foram expostos à selecção natural ao longo de milhões de anos, surge a interessante questão acerca da forma como esses materiais têm evoluído nas suas composições e estruturas para atender às condições específicas do seu meio ambiente e como essas soluções são comparadas com aquelas fornecidas pelos compósitos artificiais da engenharia actuais (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011b; Studart, 2012).

4.2. Aspectos gerais de materiais biológicos

Para criar novos materiais inspirados ou que imitam materiais biológicos naturais e o seu desempenho é necessário compreender as suas características estruturais e o seu processo de formação. Há uma série de características inter-relacionadas que definem os materiais biológicos e os distinguem dos seus homólogos sintéticos: automontagem, multifuncionalidade, hierarquia, hidratação, condições de síntese moderadas, evolução e restrições ambientais (Arzt, 2006; Meyers et al., 2013), que são descritas de seguida.

4.2.1. Automontagem

A automontagem é um aspecto importante e central na Natureza. Os sistemas biológicos são formados e suportados devido à sua auto-organização. Assim, para compreender os sistemas biológicos torna-se necessário compreender, entre outras coisas, o seu processo de automontagem. A automontagem é capaz de gerar agregados ordenados tridimensionais de componentes que variam em tamanho, desde o tamanho molecular até ao macroscópico. Estas estruturas muitas vezes não podem ser geradas por qualquer outro procedimento. A automontagem está assim também directamente relacionada com as propriedades mecânicas das estruturas biológicas (George and Mila, 2004).

4.2.2. Multifuncionalidade

A multifuncionalidade é uma característica comum de estruturas e sistemas biológicos. Muitos componentes possuem mais que uma função específica e servem mais do que uma finalidade. Por exemplo, as penas fornecem capacidade de voo, camuflagem e isolamento, enquanto os ossos têm uma função estrutural, promovem o crescimento de glóbulos vermelhos no sangue e fornecem protecção para os órgãos internos (Liu and Jiang, 2011c; Meyers et al., 2013).

4.2.3. Hierarquia

Estruturas altamente hierárquicas de diferentes escalas são capazes de conferir aos materiais propriedades extraordinárias. Estas estruturas são abundantes na natureza, como por exemplo, nas folhas de lótus, nas asas de borboletas ou nas estruturas de adesão da lagartixa, casos em que a microestrutura é geralmente responsável por reforçar a estabilidade mecânica e em que as nanoestruturas são responsáveis pelas funcionalidades principais, como molhabilidade, cor ou adesão (Bae et al., 2014). O estudo dos diferentes níveis hierárquicos e seus constituintes é, assim, essencial para a compreensão dos sistemas biológicos (Meyers et al., 2013).

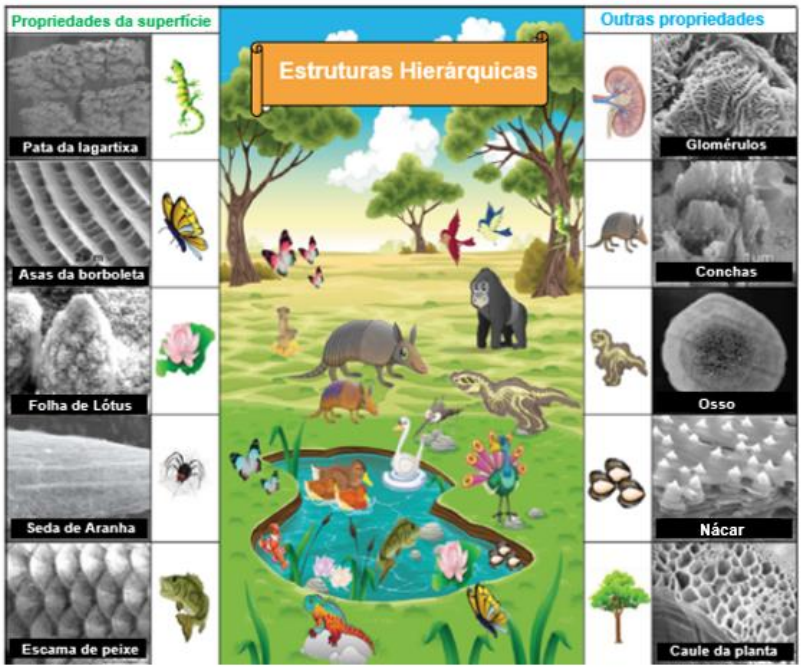


Figura 14. Exemplos de uma ampla gama de estruturas hierárquicas na natureza. As estruturas são classificadas em duas categorias dependendo da sua função: i) propriedades de superfície (molhabilidade/adesão) e em ii) outras propriedades (ópticas/filtração/fricção) (Bae et al., 2014).

4.2.4. Hidratação

As propriedades dos materiais naturais são altamente dependentes do grau de hidratação na estrutura. Existem algumas excepções, como o esmalte, porém os níveis de hidratação têm grande influência na maioria dos materiais biológicos e são de grande importância para as suas propriedades mecânicas (Meyers et al., 2013).

4.2.5. Condições de síntese moderadas

A maioria dos materiais biológicos são fabricados à temperatura e pressão ambiente, assim como em meios aquosos, o que constitui uma grande diferença das condições de síntese de materiais sintéticos (Meyers et al., 2013).

4.2.6. Evolução e restrições ambientais

Na natureza a disponibilidade de recursos é limitada e isto limita a morfologia e as propriedades resultantes. Assim, a natureza exige eficiência aos organismos biológicos, aperfeiçoada por milhões de anos de evolução e selecção natural, e um balanço com o meio ambiente em que se inserem. Para além disso, os processos naturais revelam uma natureza cíclica demonstrada pela relação dos organismos biológicos com o meio ambiente. As estruturas resultantes não são necessariamente optimizadas para todas as propriedades, mas são o resultado de um processo evolutivo que leva a soluções satisfatórias, robustas e harmoniosas (Meyers et al., 2013).

4.2.7. Capacidade de auto-reparação

Os materiais biológicos muitas vezes têm a capacidade de auto-reparação, devido à vascularização e a células incorporadas na estrutura, de modo a inverter os efeitos dos danos, contrariamente a materiais sintéticos que sofrem danos e rupturas irreversíveis (Meyers et al., 2013). Existem muitos exemplos de auto-reparação na natureza, como é o caso do mecanismo de auto-reparação dos ossos ou de tecidos biológicos como a pele (Bhushan, 2009; Zhao et al., 2014).

4.3. Desenvolvimento de materiais compósitos bioinspirados e aplicações

4.3.1. Nácar

Moluscos, como abalone ou ostras, possuem conchas constituídas por um material duro e resistente chamado nácar ou madrepérola, de modo a protegerem os organismos de predadores e detritos (Corni et al., 2012). O nácar é um dos biomateriais mais promissores no sentido de poder inspirar a criação de novos materiais compósitos bioinspirados na sua estrutura. O nácar é um material nanocompósito orgânico-inorgânico que consiste predominantemente (cerca de 95% em peso) em carbonato de cálcio inorgânico e uma pequena percentagem (cerca de 5% em peso) de biomacromoléculas orgânicas organizadas em camadas, intercalando fases orgânicas com fases inorgânicas ao longo de várias escalas de comprimento (Figura 15). As estruturas multiescala altamente definidas do nácar de abalone conferem características mecânicas superiores (Mayer, 2005). A resistência do compósito é 3000 vezes superior do que a de cristais de carbonato de cálcio puros (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011b).

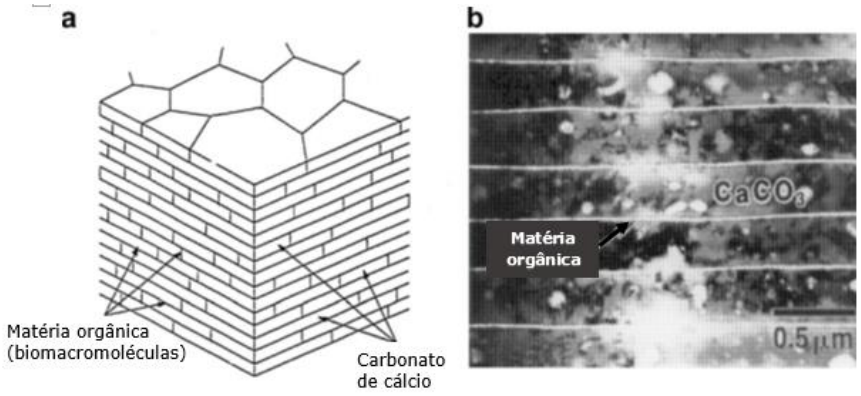


Figura 15 **(a)** Ilustração esquemática da microestrutura do nácar. **(b)** Microscopia Electrónica da estrutura em camadas do abalone (Meyers et al., 2008).

Apesar do nácar ser formado em condições químicas muito moderadas e à temperatura ambiente, é um exemplo perfeito de um material natural que desenvolveu uma estrutura altamente sofisticada para um desempenho óptimo. Inspiradas no nácar, uma grande variedade de estratégias de síntese têm sido desenvolvidas para a criação de compósitos orgânicos-inorgânicos biomiméticos com propriedades semelhantes às encontradas na natureza (Liu and Jiang, 2011a).

A técnica *layer-by-layer* (LBL) é uma abordagem categórica para o fabrico de películas de multicamadas finas com arquitectura e composição controladas, possibilitando o desenvolvimento de materiais compósitos multifuncionais (Zhang et al., 2007). Um material com uma nanoestrutura análoga ao nácar foi fabricado usando a técnica LBL, obtendo valores de resistência à tracção próximos do nácar e módulo de elasticidade semelhante ao de ossos lamelares (Tang et al., 2003). A técnica LBL também mostrou ser importante devido à sua capacidade de fundir funcionalidades dos seus componentes, como por exemplo no fabrico de materiais multifuncionais com excelentes propriedades mecânicas e propriedades ópticas (Podsiadlo et al., 2007).

No gelo marinho podem ser formadas plaquetas hexagonais de gelo puras e com orientação aleatória. As impurezas presentes na água do mar são expelidas e aprisionadas em canais entre os cristais de gelo. Inspirado por este princípio natural, foram fabricadas estruturas semelhantes ao nácar usando o gelo como modelo (Figura 16). Materiais híbridos porosos e em camadas foram fabricados através de um processo de *freeze-casting* que envolve a congelação unidireccional controlada de suspensões cerâmicas. Estas estruturas porosas foram de seguida preenchidas com uma segunda fase seleccionada (orgânica ou inorgânica) para fabricar compósitos densos. Compósitos fabricados desta forma possuem propriedades mecânicas notavelmente superiores (Deville et al., 2006). Recentemente, foram fabricados materiais híbridos cerâmicos/poliméricos (Al_2O_3/PMMA, polimetilmetacrilato) recorrendo a este modelo, exibindo resistências comparáveis a ligas de alumínio usadas em engenharia e exibindo ainda uma rigidez superior (Munch, 2009). No entanto, compósitos baseados neste método estão ainda aquém da estrutura do nácar necessitando de optimizações. Uma redução no teor polimérico e peliculas cerâmicas mais refinadas devem contribuir para aumentar a resistência e criar mecanismos de endurecimento adicionais à nanoescala semelhantes aos que existem na natureza.

Investigações revelaram que o nácar tem uma estrutura hierárquica de três níveis associada com duas formas de montagem orientada que providenciam espaços de armazenamento para moléculas orgânicas à nanoescala. Inspirados nestas características foram fabricados compósitos biomimeticos semelhantes ao nácar através de cristalização biomimética de K_2SO_4 e poli(ácido acrílico) (Oaki and Imai, 2005). Utilizando a técnica de montagem LBL, montagem coloidal *bottom up* e outros métodos, uma variedade de compósitos orgânicos-inorgânicos

inspirados no nácar foram sintetizados, nos quais se incluem MTM/PVA, Al_2O_3/quitosana TiO_2/polieletrólitos (Liu and Jiang, 2011a).

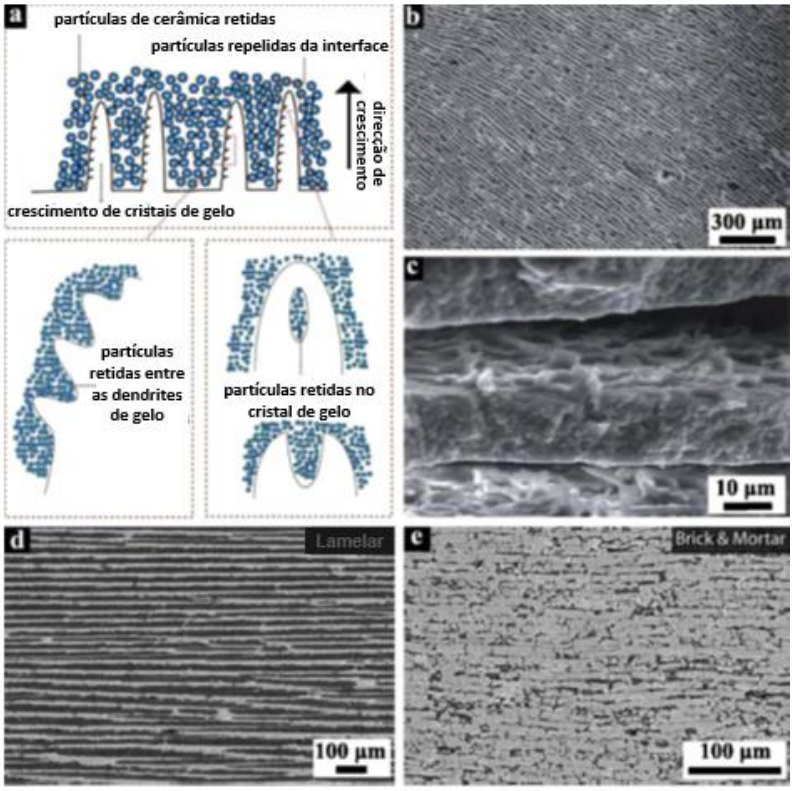


Figura 16. (a) Princípios de modelação por gelo. Enquanto a pasta cerâmica é congelada, os cristais de gelo crescentes expelem as partículas de cerâmica, criando uma microestrutura lamelar orientada numa direcção paralela ao movimento da frente de congelamento. (b) A microestrutura do compósito em camadas de alumina-Al-Si que se assemelha ao nácar. (c) As partículas retidas entre as dendrites de gelo geram uma rugosidade característica na superfície da lamela que imita a do componente inorgânico do nácar. Estrutura dos materiais modelados por gelo (d e e). (d) Os compostos de Al2O3/PMMA lamelares foram fabricados por *freeze casting* de suspensões cerâmicas, seguido de infiltração de polímero (a fase mais clara é a de cerâmica, a fase escura é o polímero). (e) Arquitecturas *brick and mortar* são obtidas por prensagem dos materiais lamelares e sinterização posterior, contendo conteúdos cerâmicos muito maiores (Liu and Jiang, 2011a).

4.3.2. Seda de aranha

A seda de aranha possui propriedades mecânicas que são superiores a quase todos os materiais naturais e sintéticos. As teias de aranha evoluíram há mais de 180 milhões de anos atrás e as suas propriedades e estrutura começaram a ser estudas por volta de 1970 (Shear et al., 1989). As propriedades da seda das teias de várias aranhas foram estudadas profundamente por

diversos investigadores. As aranhas são capazes de produzir diferentes tipos de sedas, cada tipo com funções e características mecânicas distintas, sendo os tipos mais estudados as sedas que têm características de suporte e segurança, responsáveis pela estrutura da teia e nas quais as aranhas se apoiam, e as sedas viscosas que são usadas para capturar as presas.

As sedas que servem de suporte possuem uma dureza e resistência muito superiores às sedas viscosas, possuindo um módulo de elasticidade na ordem dos 10 GPa e uma resistência superior a 1 GPa. Por outo lado, o tipo de sedas viscosas possui uma extensibilidade notável, suportando em algumas espécies até 500% de deformação antes de ocorrer ruptura (Figura 17) (Gosline et al., 1999; Meyers et al., 2008).

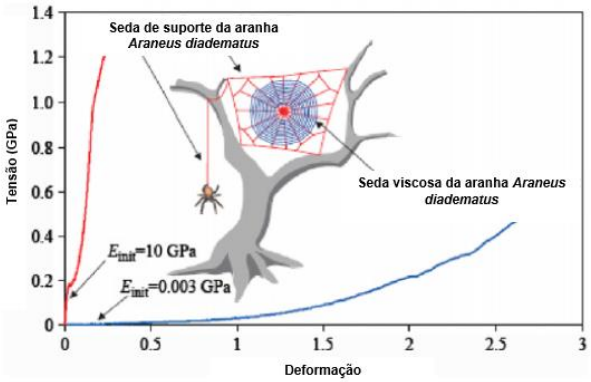


Figura 17. Curva de tensão-deformação de sedas de suporte e sedas viscosas da aranha *A. Diadematus* (Gosline et al., 1999).

As características extraordinárias da seda que serve de suporte devem-se à sua microestrutura, constituída por um material semi-cristalino com uma região amorfa constituída de cadeias proteicas desordenadas ligadas a cristais proteicos. Estes cristais são constituídos por sequências de aminoácidos chamadas folhas beta (Figura 18). A combinação entre uma zona cristalina dura e uma zona elástica amorfa resulta num material viscoelástico com uma sensibilidade à deformação notável (Meyers et al., 2008).

Têm sido produzidos uma grande variedade de materiais compósitos baseados nas proteínas da seda com um grande número de possíveis aplicações em diversas áreas no futuro (Bhushan, 2009; Hardy and Scheibel, 2010). Vários métodos têm sido explorados para a produção destes compósitos sintéticos tendo os resultados sugerido que será possível produzir materiais com propriedades semelhantes às da seda de aranha optimizando os processos existentes (Eadie and Ghosh, 2011). As propriedades extraordinárias da seda da aranha podem assim contribuir para

o desenvolvimento de diversas aplicações na área da construção, por exemplo, na área dos têxteis.

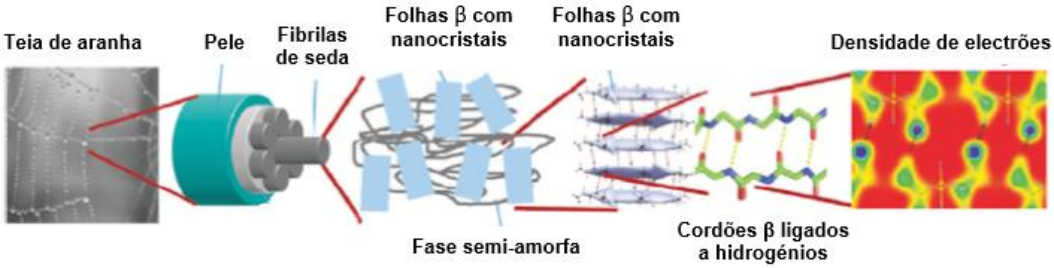


Figura 18. Estrutura hierárquica da seda da aranha mostrando as suas características estruturais fundamentais, incluindo a densidade de electrões na escala manométrica, cordões proteicos β ligados a hidrogénios, folhas β com nanocristais, nanocristais rígidos embebidos numa fase semi-amorfa mais suave, e fibrilas de seda, as quais se organizam em fibras de seda macroscópicas (Keten and Buehler, 2010)

4.3.3. Compósitos com capacidade de auto-reparação

A capacidade de auto-reparação é característica de ossos e da maioria dos tecidos vascularizados. Novas investigações estão direccionadas para desenvolver materiais compósitos capazes de reparar fissuras logo que estas se formem. O conceito básico subjacente a estes materiais está relacionado com a utilização de dois percursores líquidos diferentes que polimerizam quando entram em contacto. Quando uma fissura se propaga pelo material, os materiais vertem para a fissura, misturando-se e polimerizando, de forma a selar a fissura.

Este conceito tem sido usado com tubos de vidro preenchidos com o agente reparador e pequenas bolsas de catalisador e com microcápsulas contendo agente reparador e bolsas de catalisador (White et al., 2001). A figura 19 mostra o conceito de microcápsula, ilustrando como o agente reparador verte para a fissura e polimeriza quando este entra em contacto com o catalisador, sucedendo-se a auto-reparação da fissura. Assim, a resistência do compósito com este mecanismo é superior, impedindo que o material se parta e mantendo a sua integridade estrutural.

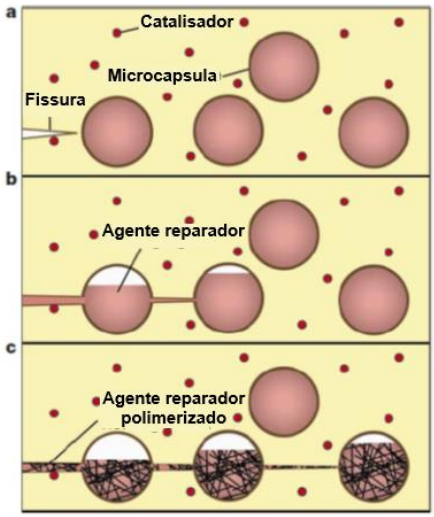


Figura 19. Ilustração esquemática do conceito de auto-reparação autónomo. Um agente microencapsulado com capacidade de reparação é adicionado à matriz estrutural, contendo um catalisador capaz de polimerizar o agente reparador. (a) As fissuras formam-se na matriz onde quer que o dano ocorra. (b) As fissuras quebram as microcápsulas, libertando o agente reparador no plano das fissuras através de acção capilar. (c) O agente reparador contacta com o catalisador, despoletando que liga os planos da fissura e fechando-a (White et al., 2001).

Um compósito com canais microvasculares e com capacidade de auto-reparação foi desenvolvido por Toohey et al. (2007). O processo de auto-reparação é inspirado na pele e o conceito é semelhante ao anteriormente descrito. A Figura 20 mostra um diagrama da derme, ilustrando a rede vascular na superfície. A Figura mostra uma estrutura que pretende imitar a pele, consistindo numa camada dura de epoxi embebida com catalisador sobre uma matriz de canais que contêm o agente reparador. As fissuras que se formam na superfície e atingem a matriz de canais são reparadas através da polimerização do agente reparador com o catalisador. Os gráficos de tensão deformação são mostrados na Figura 21, demonstrando que as propriedades iniciais podem ser mantidas apesar da manifestação de fissuras (Chen et al., 2012).

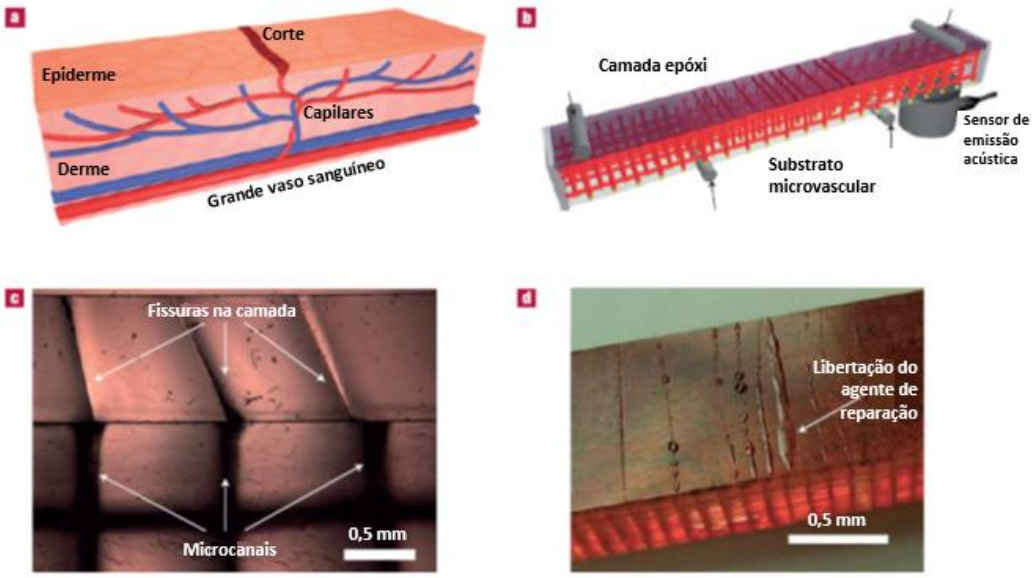


Figura 20. Materiais de auto-reparação com redes microvasculares 3D. (a) Diagrama esquemático de uma rede de capilares da derme da pele com um corte na epiderme. (b) Diagrama esquemático da estrutura de auto-reparação composta por um substrato microvascular e uma camada epóxi frágil contendo um catalisador embebido com configuração de flexão de quatro pontos, monitorizada por um sensor de emissão acústica. (c) Ampliação de um corte transversal da imagem da camada epóxi mostrando fissuras que se iniciam na superfície, propagam-se através dos microcanais até á interface. (d) Imagem óptica da estrutura de auto-reparação após se formarem fissuras na camada superficial (com 25% em peso de catalisador), revelando a presença de excesso de fluido na superfície de revestimento. (Toohey et al., 2007).

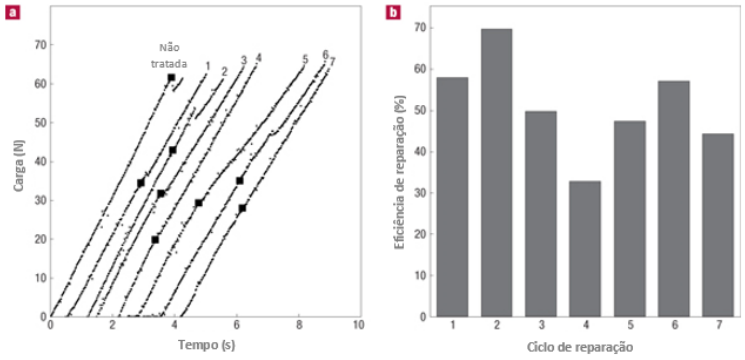


Figura 21. Comportamento mecânico e eficiência de auto-reparação. (a) Dados de carga para amostras não tratadas e tratadas (1 a 7), onde os quadrados marcam o evento crítico da fissura para cada uma. Os traços de carga foram deslocados 200 a 500 ms para visualizar cada conjunto de dados individualmente. (b) Eficiência de reparação para cada carga sucessiva dos revestimentos microvasculares (10% em peso do catalisador no revestimento) (Toohey et al., 2007).

4.3.4. Chifres

Os chifres estão presentes em vários animais como bovinos, caprinos, ovinos, antílopes, entre outros. Os chifres são altamente resistentes ao impacto e, ao contrário de outros materiais estruturais bilógicos (ossos, dentes, conchas, marfim, conchas de moluscos), os chifres não possuem uma componente mineralizada e são compostos essencialmente por filamentos de queratina. A Figura 22 mostra a estrutura hierárquica do chifre de um carneiro selvagem (*Ovis canadensis*). A estrutura do chifre é um compósito tridimensional laminado que consiste em queratina fibrosa cristalina embebida numa matriz amorfa de queratina, com um gradiente de porosidade ao longo da espessura do chifre resultando numa resistência ao impacto de 3400 N, sendo a maior de entre os materiais biológicos (Kitchener, 1988).

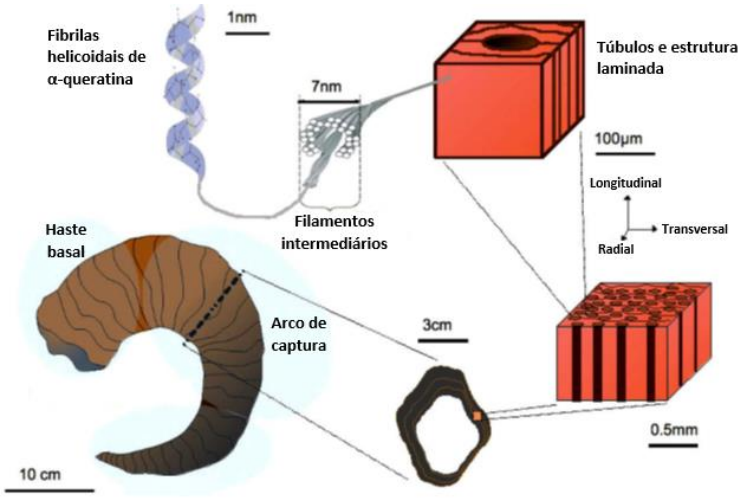


Figura 22. Estrutura hierárquica do chifre de um carneiro selvagem (*Ovis canadensis*) (Tombolato et al., 2010).

A disposição dos filamentos de queratina embebidos na matriz contribuem para a redução da delaminação, mantendo as camadas unidas. Empresas de materiais compósitos reconheceram que a delaminação é o modo de fissura mais comum para materiais compósitos em camadas. Um compósito novo com uma estrutura semelhante a chifres, apresentado na Figura 23, possui na sua composição uma "floresta" de nanotubos de carbono (CNT's) na superfície do laminado que mantém as camadas unidas. As propriedades mecânicas foram melhoradas, sendo que a resistência à fractura aumentou em cerca de 350%, o módulo de flexão aumentou em cerca de 100% e a resistência à flexão aumentou em cerca 525% relativamente ao compósito inicial (Chen et al., 2012; Veedu et al., 2006).

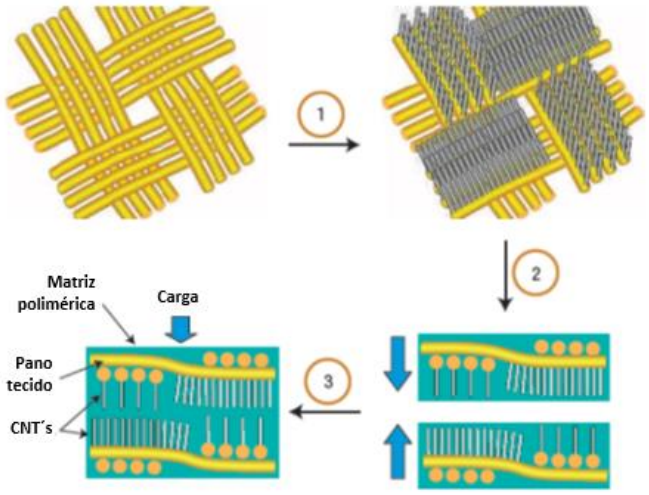


Figura 23. Diagrama esquemático dos passos envolvidos na produção de um compósito 3D. (1) Crescimento alinhado de nanotubos de carbono (CNT's) no tecido de fibras. (2) Empilhamento da matriz de crescimento de CNT's no tecido. (3) Placa de fabricação de nanocompósito 3D (Veedu et al., 2006).

4.3.5. Materiais resistentes baseados em cascas de frutos e nozes

Muitas plantas arborescentes possuem propriedades de amortecimento, como amortecimento de vibrações nos caules e folhas e amortecimento de impacto nos seus frutos. A necessidade de materiais resistentes eficazes ao impacto é um aspecto técnico importante e está presente em diversas áreas (Masselter and Speck, 2011). De modo a optimizar estruturas com essas necessidades, estão a ser investigados diferentes conceitos baseados em estruturas biológicas como pecíolos do ruibarbo, cimboa (*Citrus maxima*), coco e nozes de macadâmia. Na natureza, as paredes dos frutos são estruturas que oferecem protecção, limitando a desidratação, o sobreaquecimento e resistência mecânica.

As nozes de macadâmia (Figura 24-C) com a sua camada exterior resistente servem de modelo biológico perfeito para materiais resistentes à punção. A cimboa (*Citrus maximus*) (Figura 24-A) possui uma casca esponjosa que permite grandes deformações das estruturas hierárquicas, dissipando uma grande quantidade de energia no impacto. O coco (*Cocus nucífera*) (Figura 24-B) possui uma estrutura sandwich interessante, combinando uma camada fibrosa flexível capaz de dissipar energia e uma camada interior rígida, resultando assim numa protecção mecânica e fisiológica eficaz que é capaz de garantir amortecimento e resistência à punção. Tanto o coco como a cimboa são relativamente pesados e não possuem uma adaptação aerodinâmica, tendo

que resistir a impactos significativos quando caem de grandes alturas, da ordem dos 10 metros para a cimboa, e de mais de 25 metros no caso do coco (Masselter et al., 2011).

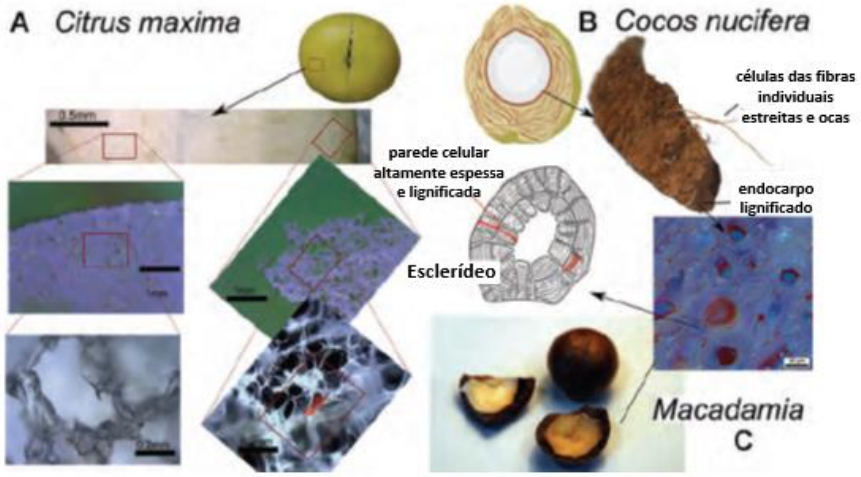


Figura 24. Modelos biológicos de estruturas capazes de dissipar a energia aquando do impacto (Masselter et al., 2011).

A organização hierárquica nestes modelos biológicos faz com que sirvam de inspiração para o desenvolvimento de materiais sintéticos que possuem uma combinação de camadas sólidas com estruturas esponjosas reforçadas com fibras, assegurando assim dissipação de energia de impactos e resistência à punção (Figura 25).

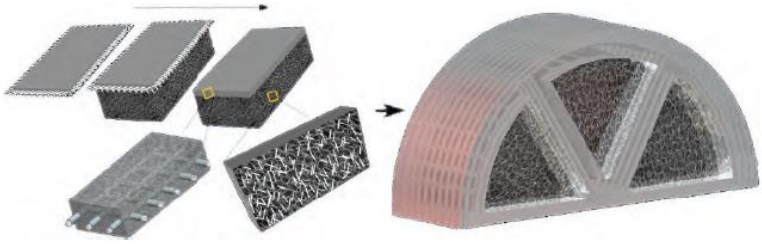


Figura 25. Ideias de estruturas biomiméticas capazes de dissipar a energia aquando do impacto desenvolvidas com base em conceitos biológicos (Masselter et al., 2011).

Este tipo de propriedade pode ser utilizado num grande número de aplicações, tais como contentores e embalagens com elevada resistência a impactos, equipamentos de segurança individual, protecção de veículos e protecção de dispositivos electrónicos, entre outros (Masselter and Speck, 2011).

4.3.6. Madeira

A madeira tem sido utilizada directamente em diversas indústrias e aplicações. Existem também inúmeras aplicações nas quais a madeira é usada para o fabrico de materiais compósitos para melhorar as suas propriedades mecânicas e térmicas, entre outras. No entanto, o potencial do uso da madeira como inspiração para o desenvolvimento de materiais compósitos inovadores biomiméticos não tem sido muito explorado (Fratzl, 2007). A estrutura hierárquica e orientação optimizada da madeira permite que a madeira possua uma resistência elevada, sendo esta a razão do seu bom desempenho como material estrutural. A madeira possui baixa densidade, um módulo de elasticidade elevado para resistir a forças de compressão, uma tensão de ruptura elevada para resistir a esforços laterais e elevada resistência à flexão (Masselter and Speck, 2011).

Um exemplo de um material inspirado em resultados obtidos ao investigar o comportamento de ruptura da madeira é o GFRP (*glass-fiber reinforced plastic*) (Figura 26) que possui um método de ruptura semelhante à madeira de abeto.

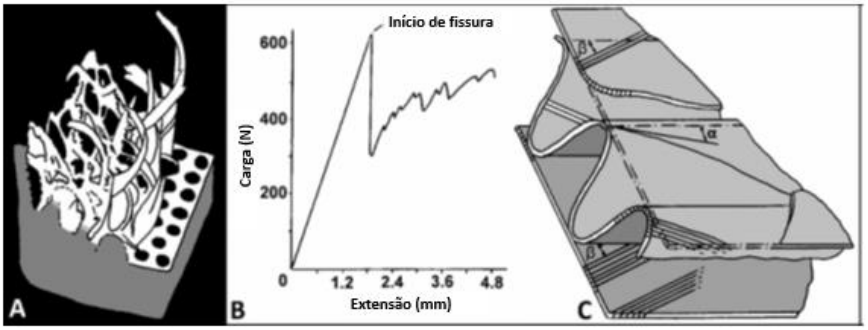


Figura 26. GFRP (*glass-fiber reinforced plastic*). (A) morfologia da fissura para as GRFP com macrofibras. (B) Gráfico de carga-extensão para GFRP. (C) Material compósito patenteado utilizando uma orientação optimizada das fibras de reforço (Masselter and Speck, 2011).

As características da madeira são de grande interesse na área do biomimetismo e são inúmeros os potenciais campos de aplicação, como por exemplo no fabrico de materiais compósitos sintéticos para a indústria automóvel e aeroespacial ou na concepção de estruturas de suporte de edifícios (Masselter and Speck, 2011).

4.4. Conclusão

A natureza através da evolução e selecção natural desenvolveu estruturas eficientes e multifuncionais num balanço harmonioso com o meio ambiente em que se inserem. Os materiais biológicos apresentam propriedades fascinantes, resultado da sua evolução e adaptação, como por exemplo resistência elevada a impactos e ruptura, leveza ou auto-reparação.

As estruturas biológicas possuem uma série de características inter-relacionadas que as tornam distintas dos materiais sintéticos: capacidade de automontagem; multifuncionalidade; hierarquia elevada das suas estruturas; propriedades dependentes dos níveis de hidratação; condições de síntese moderadas; capacidade de evolução e desenvolvimento de acordo com as restrições da natureza; capacidade de auto-reparação. Estas estruturas e sistemas biológicos optimizados fornecem inspiração para o desenvolvimento de princípios de concepção de materiais compósitos multifuncionais. Investigadores de diferentes partes do mundo estão a fazer progressos rápidos na compreensão de estruturas, nas suas diferentes escalas e das propriedades dos materiais biológicos. As relações entre os diferentes níveis hierárquicos e o processo de montagem usados pelos organismos estão a ser estudados usando poderosas ferramentas analíticas, experimentais e computacionais (Chen et al., 2012).

A área dos materiais bioinspirados representa uma parte cada vez mais importante da engenharia e ciência dos materiais que desde a sua existência se tem focado mais nos metais, polímeros, cerâmicas e seus compósitos. Os materiais bioinspirados vêm acrescentar um nível de complexidade superior e desafios apenas acessíveis através do desenvolvimento de tecnologias relacionadas com a nanotecnologia (Meyers et al., 2008).
A maioria dos trabalhos nesta área tem-se focado no estudo e concepção de estruturas de diferentes escalas sendo que os avanços na nanotecnologia contribuem decisivamente para o desenvolvimento deste tipo de materiais.

Apesar da investigação nos campos da biomimética e dos materiais compósitos bioinspirados ainda estar numa fase primordial, esta área está a gerar cada vez mais interesse e promete ser o futuro da engenharia e ciência de materiais contribuindo certamente também com avanços tecnológicos e eco-eficientes na indústria da construção civil.

5. ADESIVOS E MATERIAIS DE REVESTIMENTO

5.1. Introdução

Um adesivo pode ser caracterizado de forma ampla como uma substância que possui a capacidade de manter unidos dois elementos (Thomas and Peppas, 2008). O uso de adesivos por seres humanos remonta a mais de 200000 anos, sendo usados adesivos naturais extraídos de árvores. Só bastante mais tarde é que foram usados adesivos derivados de substâncias naturais. Mais recentemente, os avanços tecnológicos na área dos polímeros sintéticos levaram ao desenvolvimento de adesivos poliméricos.

Os adesivos são usados em numerosas aplicações em várias áreas como na medicina, na indústria aeroespacial, na indústria automóvel, na electrónica, em embalagens ou no mobiliário (Izadi and Penlidis, 2013). Particularmente na indústria da construção civil, os adesivos possuem uma grande importância sendo utilizados para diversos fins. Adesivos são usados por exemplo na colagem de lamelados de madeira, na reabilitação de estruturas de betão, na fixação de revestimentos e pavimentos, em tubagens ou impermeabilizações.

A composição dos adesivos sintéticos actuais é à base de epoxi, melamina-urea-formaldeído, fenol ou solventes orgânicos. Estes tipos de adesivos são perigosos dado que possuem uma elevada toxicidade constituindo graves riscos para a saúde (Pacheco-Torgal and Jalali, 2010a). Assim torna-se necessário encontrar alternativas para os adesivos sintéticos actuais. A área da biomimética pode contribuir para o desenvolvimento de adesivos não tóxicos, uma vez que podemos encontrar na natureza uma grande variedade de exemplos e soluções para a adesão.

Muitos sistemas biológicos, desde microorganismos até estruturas maiores nos vertebrados, usam sistemas adesivos em aplicações estruturais e funcionais. São compostos principalmente por polímeros, mas não é incomum encontrar exemplos em que adesivos inorgânicos têm um papel preponderante na actividade dos organismos. A sua diversidade é uma fonte de inspiração

para investigadores desenvolverem adesivos sintéticos com características diferentes dos que actualmente existem (Suárez, 2011).

Uma das razões para a existência e preponderância dos adesivos na natureza é o facto de grande parte de materiais naturais serem materiais híbridos compostos por elementos orgânicos e inorgânicos. Estes elementos têm de ser unidos de modo a obter o desempenho estrutural e as funcionalidades necessárias. Bioadesivos possuem a capacidade de criar ligações duradouras entre materiais de diferente dureza e muitas vezes de escalas diferentes. A geometria e a escala também são factores importantes nas propriedades finais do material hibrido. Os materiais encontrados na natureza combinam muitas propriedades interessantes como sofisticação, miniaturização, organizações hierárquicas, hibridação, resistência e adaptabilidade.

Bioadesivos possuem várias características que os diferenciam de adesivos artificiais. Revelam grande sensibilidade à presença de humidade formando ligações fortes dentro de água. Fazem uso recorrente de determinados constituintes moleculares de tal forma que propriedades variáveis são alcançadas com elementos aparentemente semelhantes. A natureza não especifica da maioria dos bioadesivos é notável (Brubaker and Messersmith, 2012). Possuem a capacidade de formar ligações com uma ampla variedade de substratos, independentemente da presença de detritos, humidade ou da rugosidade da superfície. Outra característica interessante é que as propriedades dos bioadesivos variam de acordo com as necessidades de desempenho e melhoram a resistência à fadiga e resiliência de materiais biológicos híbridos. A orientação controlada de elementos estruturais, com uma organização hierárquica e formas muitas vezes complexas, exigem dos bioadesivos a capacidade de conferir aos materiais características de resistência elevada. Os mecanismos de adesão na biologia têm de ser suficientemente robustos para funcionar em superfícies rugosas, no entanto, em certos casos os bioadesivos devem ser facilmente destacáveis de modo a permitirem movimento.

Torna-se necessário clarificar alguns termos para ser preciso quando se fala acerca de bioadesivos e bioadesão. Existem substâncias naturais, derivadas ou extraídas de uma variedade de fontes orgânicas e inorgânicas, que são usadas como adesivos como por exemplo amido, caseína, sangue, soja, betume, cimentos, entre outros, mas cujo papel principal destas substâncias na natureza não é a ligação entre substratos. O termo adesivos naturais é usado para aquelas substâncias que são fabricadas substancialmente ou totalmente a partir de materiais que

são encontrados na natureza e que são utilizados como adesivos na indústria, mas que não têm funções adesivas nos sistemas biológicos de onde são extraídos.

O termo adesivo biocompatível é relativo a qualquer adesivo sintético ou natural que possui características de interagir com tecidos e fluidos biológicos e permite aplicações biomédicas.

O termo adesivo biológico é relativo aos sistemas adesivos usados por organismos para diversas funções essenciais como fixação, construção, obstrução, defesa e predação. Existem diversos organismos que produzem este tipo de adesivos, tanto em ambientes húmidos ou marinhos, como moluscos, bactérias, algas, entre outros, como em ambiente terreste, como anfíbios, insectos, entre outros.

Investigações relativamente recentes têm procurado estudar os adesivos biológicos de modo a desenvolver adesivos sintéticos com propriedades semelhantes. Os adesivos biomiméticos são adesivos sintéticos que procuram imitar de forma aproximada a estrutura molecular de determinados organismos encontrados na natureza. Os adesivos bioinspirados são adesivos sintéticos cujo desenvolvimento é inspirado em conceitos, mecanismos e funções biológicas gerais, e cujo objectivo não é imitar nenhum organismo em particular mas usar estes conhecimentos como princípios condutores para o desenvolvimento de novos materiais (Suárez, 2011). Este capítulo irá apresentar alguns exemplos de adesivos biológicos e mecanismos de adesão encontrados na natureza para de seguida apresentar alguns desenvolvimentos referentes a adesivos biomiméticos e bioinspirados.

5.2. Caracterização de adesivos biológicos

O termo adesivo biológico inclui as secreções adesivas usadas por organismos para fixação, construção, obstrução, defesa e predação. Estas colas naturais são produzidas em ambiente marinhos ou outros ambientes húmidos por peixes, holotúrias, moluscos, artrópodes, vermes, bactérias, algas ou fungos, e em ambiente terrestre por anfíbios, aranhas, insectos, etc. (Suárez, 2011).

Nos biofilmes, uma forma comum da existência bacteriana, células formam uma massa coesa altamente hidratada que adere a diferentes tipos de superfícies. Substâncias poliméricas extracelulares são em grande parte responsáveis pelas propriedades e estrutura dos biofilmes incluindo a capacidade de adesão das células às superfícies e entre si. Além de facilitarem o desenvolvimento de colónias bacterianas, os biofilmes podem ser problemáticos e resultar na corrosão e incrustações em sistemas industriais. As substâncias poliméricas extracelulares são compostas por proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos. Às proteínas é geralmente atribuída responsabilidade pelo processo de adesão inicial, enquanto que os polissacarídeos são responsáveis pelos processos de adesão subsequentes e pela coesão.

A bactéria marinha *Alteromonas colwelliana* (LST) produz um exopolissacarídeo (PAVE) que utiliza para criar uma adesão forte em condições ambientais severas. Também sintetiza tirosinase, dihidrofenilalanina (DOPA) e quinonas relacionadas que participam na produção de adesivos resistentes à água. Assim, as propriedades mecânicas deste exopolissacarideo (PAVE), isolado de diferentes estirpes, foram avaliadas em diferentes substratos comercialmente relevantes (Haag, 2006).

Observações microscópicas indicam que muitos fungos têm a capacidade de aderir eficazmente em superfícies inertes como poliestireno. Isto talvez não seja surpreendente uma vez que, por exemplo, na natureza os fungos são capazes de aderir a superfícies de plantas com propriedade hidrofóbicas e fungos aquáticos têm capacidade de aderir a rochas. A adesão entre o fungo e o substrato é mediada por uma cola segregada pelo fungo. Muitos fungos aderem melhor a superfícies hidrofóbicas que a superfícies hidrofílicas. As colas de fungos são tipicamente formadas em ambientes aquosos e, como tal, podem fornecer modelos para aplicações industriais (Epstein and Nicholson, 2006).

Os esporos da alga marinha *Ulva* aderem ao substrato através da secreção de um adesivo (Figura 27). A adesão indesejada de algas a superfícies em ambiente marinho pode provocar prejuízos, por isso, torna-se necessário compreender o processo de adesão da alga a superfícies de modo a desenvolver uma abordagem fundamental para impedir os processos de adesão e os prejuízos associados (Callow and Callow, 2006).

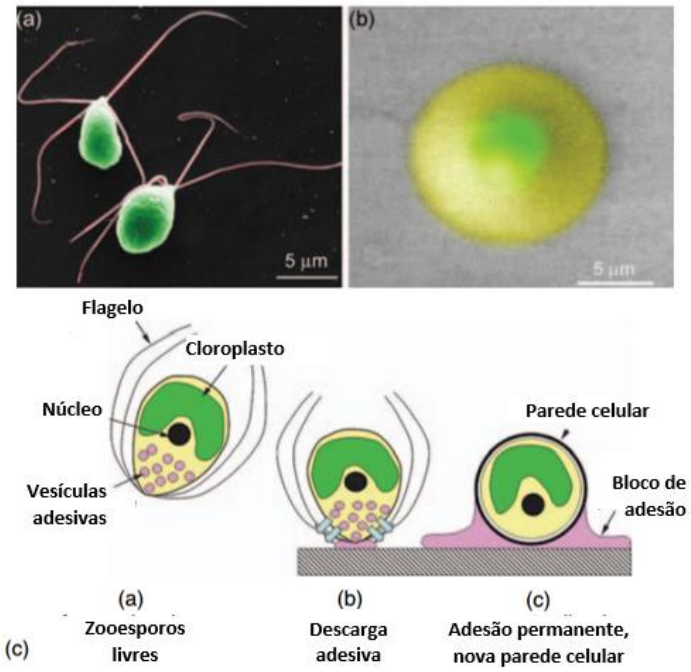


Figura 27. Imagem SEM com coloração falsa de zooesporos da *Ulva linza*. (B) Imagem SEM com coloração falsa de um esporo fixado de *Ulva linza*, mostrando o bloco adesivo anelar a rodear o corpo central do esporo. (c) Diagrama esquemática descrevendo os eventos envolvidos na fixação e adesão dos esporos da *Ulva* (Callow and Callow, 2006)

O nácar (madrepérola) é composto aproximadamente por 95% de volume mineral (aragonite) e 5% de volume de material orgânico aglomerante rico em proteínas. O mineral é muito frágil e inadequado como material estrutural, no entanto, o nácar pode suportar uma deformação significativa e apresenta uma resistência 20 a 30 vezes maior que a aragonite. As propriedades distintas do nácar são atribuídas à sua microestrutura, resultado de milhões de anos de evolução e selecção natural. O material orgânico funciona como adesivo unindo os minerais numa configuração própria e conferindo-lhe propriedades superiores. A compreensão da estrutura e das propriedades do nácar tem sido alvo de diversas investigações devido à sua importância para o desenvolvimento de materiais sintéticos inovadores. Os diversos estudos realizados indicam que o material orgânico que funciona como adesivo é fundamental no desempenho excelente das propriedades no nácar (Tang et al., 2007).

Muitos organismos aquáticos aderem a superfícies sólidas em busca de protecção e acesso a recursos, usando um sistema molecular especifico para fixação subaquática. O mexilhão (bivalve) e a craca (crustáceo) são considerados modelos para a investigação molecular em adesão subaquática através de um cimento permanente. Ambos os organismos utilizam uma

substância proteica para a fixação subaquática sendo porém a sua estrutura bioquímica diferente.

A craca fixa-se firmemente às superfícies na água através de um adesivo subaquático denominado "cimento" (Figura 28). Este adesivo une permanentemente dois tipos de materiais, a base da craca e a porção de superfície submersa. Uma vez fixada, a craca não se destaca, sendo a força de fixação ao substrato notavelmente elevada. O processo de adesão da craca é um processo rápido composto por várias etapas. O cimento subaquático necessita de vários requisitos para a adesão se dar com sucesso: o cimento não deve sofrer de agregação aleatória durante a segregação; deve conseguir deslocar a água sem ser dispersado e espalhar-se sobre a superfície; deve conseguir unir-se eficazmente a uma grande variedade de superfícies; finalmente, deve ter a capacidade de automontagem para juntar a base calcária e o substrato. Depois do processo inicial, o cimento deve curar e permanecer resistente, permitindo ao mexilhão habitar a superfície e impedindo também a penetração e erosão da água e a degradação por micróbios. Uma análise detalhada dos processos e agentes intervenientes na fixação da craca pode levar ao desenvolvimento de novos materiais adesivos (Kamino, 2006).

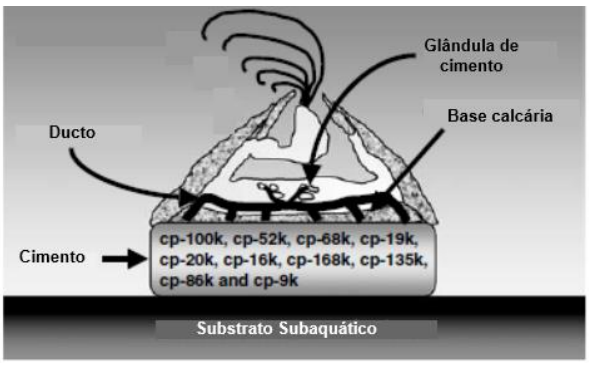


Figura 28. Imagem esquemática da adesão da craca a um substrato submerso. A base da craca é fixada a um material através de um cimento subaquático. Este cimento é biosintetizado por uma glândula de cimento e transportado através do ducto até uma interface preenchida com água do mar, ligando permanentemente os dois matérias (Kamino, 2006).

O mexilhão fixa-se através de uma estrutura de ligação chamada bisso (Figura 29). O bisso é constituído por um feixe com vários filamentos que se estendem desde do interior da concha e, que nas suas extremidades, possuem placas adesivas que formam a ligação com a superfície. O estudo do mexilhão para aplicações tecnológicas biomiméticas pode ser vantajoso devido a diversas razões tais como: a adesão do bisso é extremamente versátil permitindo a adesão do

mexilhão a virtualmente qualquer tipo de superfície sólida no seu habitat; o adesivo funciona em contacto com água, sendo que todas as fases do processo de fixação ocorrem na presença de água; a estrutura adesiva do bisso é aparentemente inteligente na forma como se relaciona com a superfície (Waite et al., 2005).



Figura 29. O mexilhão fixa-se através do bisso que lhe fornece um sistema de ancoragem (Holl et al., 1993).

As estrelas-do-mar, membros do filo *Echinodermata*, utilizam secreções adesivas em diversas situações como por exemplo para a fixação a um substrato, em órgãos de defesa de algumas espécies, entre outras. A adesão temporária é necessária para a locomoção no fundo do mar. Durante o processo de fixação ao substrato, dois tipos de células libertam alguns dos seus grânulos, cujo conteúdo se aglutina e mistura para formar o material adesivo. Durante o processo de descolagem, um tipo diferente de célula liberta uma secreção que permite que as estrelas-do-mar se possam destacar (Suárez, 2011).

A rã do género australiano Notaden, quando provocada, segrega da sua pele dorsal um adesivo, usando-o como sistema de defesa. Este adesivo forma rapidamente uma ligação forte e funciona mesmo em condições húmidas e numa ampla variedade de materiais (Graham et al., 2005).

As patas da lagartixa possuem capacidades adesivas surpreendentes devido a micro e nano estruturas hierarquicamente organizadas (Figura 30). As patas da lagartixa são cobertas por pêlos microscópicos bem alinhados (*setae*), que por sua vez, nas suas extremidades são divididos em centenas de nano-estruturas (*spatulae*), que originam uma grande área de contacto. As lagartixas possuem cerca de cem mil milhões (10^{11}) de *setae* por metro quadrado nas suas

patas, podendo suster aproximadamente 20 N de força paralelamente à superfície com uma área de 227 mm^2. Estas estruturas hierárquicas permitem às lagartixas aderir e destacar as suas patas em milissegundos e movimentar-se em diferentes tipos de superfícies e nas mais diversas orientações (Autumn, 2006).

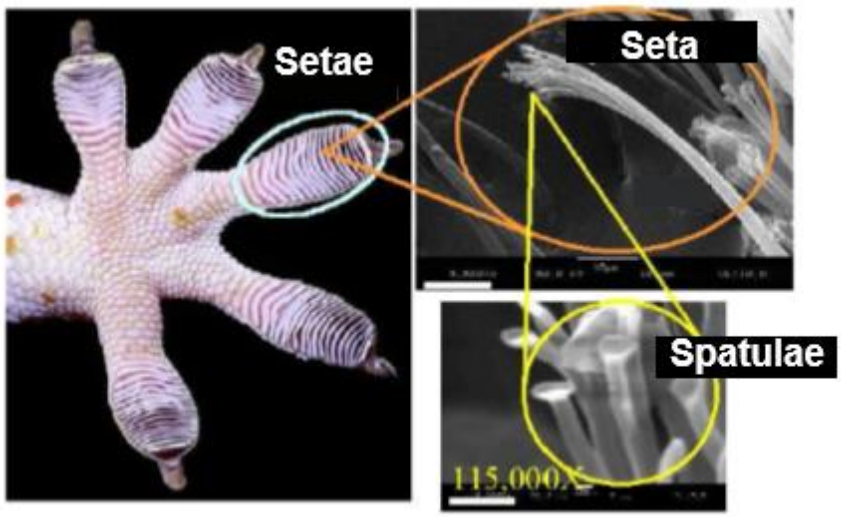


Figura 30. Imagens da pata da lagartixa *Tokay*. (a) Pata vista de baixo. (b) Ampliação até um dos pedúnculos da *setae* através de SEM (barra indica 10 µm). (c) Ampliação da extremidade do pedúnculo de *setae* mostrando várias *spatulae* (barra indica 300 nm) (Sitti and Fearing, 2003).

5.3. Mecanismos de adesão na natureza

A natureza possui os seus próprios mecanismos de adesão que podem ser agrupados em seis categorias diferentes e que podem funcionar individualmente ou em conjunto: interligação, fricção, sucção, adesão húmida, adesão seca e colagem, descritas em seguida.

5.3.1. Interligação

As sementes da bardana (*Arctium lappa*) (Figura 31) fixam-se de forma tenaz a fibras naturais ou artificiais, como tecidos ou pêlos, através dos seus fortes ganchos minúsculos. O engenheiro suíço George de Mestal desenvolveu esta ideia e patenteou-a em 1995 chamando-lhe Velcro. Isto foi, talvez, o primeiro exemplo de uma tecnologia adesiva bioinspirada comercial.

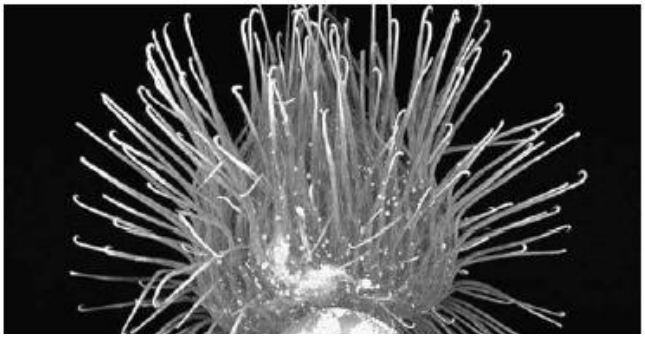


Figura 31. As sementes da bardana (Kellar and Bogue, 2008).

5.3.2. Fricção

Fricção envolve tanto micro interligações como forças intermoleculares entre os materiais nos pontos de contacto. A relação entre fricção e adesão é um dos temas fundamentais na ciência de superfícies. A fricção é um mecanismo que nunca age de forma independente, mas que, pelo contrário, age em conjunto com outros mecanismos adesivos (Ringlein and Robbins, 2004). Existem evidências para a combinação de fricção e adesão nas patas dos grilos (*Tettigonia viridíssima*) e noutros organismos em que a fricção depende das propriedades viscoelásticas de um fluido intermediário (Jiao et al., 2000).

5.3.3. Sucção

Os morcegos da família *Thyropteridae* desenvolveram discos de sucção nas suas asas através dos quais conseguem aderir a superfícies. A adesão é alcançada através de uma redução da pressão interna. Os discos conseguem criar uma forte adesão através de sucção mediada por um muco. O muco tem como função manter a diferença de pressão e evitar fugas. Para criar a sucção a musculatura é contraída (Riskin and Fenton, 2001).

5.3.4. Adesão húmida

Estruturas adesiva lisas são encontradas em artrópodes (particularmente em insectos), em anfíbios (particularmente rãs de árvores) e em alguns poucos mamíferos (gambá). Estas

estruturas são utilizadas para um tipo de adesão dinâmica quando os animais necessitam de se mover em superfícies ingremes, sendo necessário uma forte ligação para evitar quedas e permitir o movimento. A característica mais importante destas estruturas lisas é a sua maciez elevada que lhes confere a capacidade única de se adaptarem a irregularidades nas superfícies nas quais aderem. Em todas estas estruturas existe a intervenção de uma camada fina de fluido entre a estrutura e o substrato. Nas rãs o fluído é um muco aquoso, nos gambás é o suor e nos insectos é uma emulsão com uma fase hidrofilica e uma fase hidrofóbica. O fluido providencia a força adesiva que garante a fixação do animal ao substrato, designando-se, assim, o tipo de adesão deste tipo de animais como adesão húmida. A adesão húmida é formada por dois componentes: capilaridade e adesão de Stefan. Os fluidos envolvidos no tipo de adesão húmida não são pegajosos, sendo portanto a adesão não obtida por meio de "colagem" mas através da formação de forças resultantes da interacção entre a superfície, o líquido e as estruturas adesivas dos animais (Barnes, 2007).

5.3.5. Adesão seca

O sistema de adesão das lagartixas tem propriedades extraordinárias: é direccional; forma uma adesão forte; destaca-se de forma rápida e fácil; fixa-se a quase todos os materiais; tem capacidade de auto-limpeza; não é auto-aderente; e não é pegajoso. O sistema de adesão seca das lagartixas depende mais da geometria que da química do substrato ou do material das fibrilas (proteínas de queratina). O contacto entre as nano-estruturas e as superfícies gera forças de Van der Waals suficientes para permitir à lagartixa aderir a superfícies verticais e tectos. O mecanismo de Van der Waals implica que a adesão da lagartixa seja mais dependente da geometria do que das propriedades químicas da superfície.

Diversos estudos apontaram sete propriedades funcionais do sistema adesivo das lagartixas (Autumn, 2006):

1. Adesão anisotrópica: a força de adesão depende da orientação das micro e nanoestruturas (*setae* e *spatulae*);
2. Coeficiente de atrito elevado: razão que representa a força de adesão como função da carga de compressão;
3. Força de destacamento baixa: a lagartixa consegue separar seus pés em apenas 15 microsegundos aumentando o ângulo de contacto das *setae*;

4. Adesão independente do tipo de material: a interacção baseada em forças de Van der Waals com a superfície depende basicamente da geometria das estruturas e não da sua composição química;
5. Auto-limpeza: as patas de lagartixas não são contaminadas por partículas tendo a capacidade de auto-limpeza através do movimento;
6. Anti-auto-adesão: a estrutura fibrilar hierárquica está concebida para evitar a auto-adesão das estruturas individuais (*setae*);
7. Estado não pegajoso: as estruturas de adesão da lagartixa não são pegajosas.

5.3.6. Colagem

A adesão a um substrato pode ser permanente, transitória, temporária e instantânea. A adesão permanente envolve a secreção de um cimento e é característico de organismos sésseis que permanecem no mesmo lugar durante a sua vida adulta. A adesão transitória permite simultaneamente adesão e locomoção: os animais aderem por meio de um filme viscoso que depositam entre eles e a superfície e que usam também para se deslocar. Adesão instantânea está relacionada com uma adesão muito rápida vocacionada para captura de presas ou reacções defensivas. Adesivos permanentes consistem quase exclusivamente de proteínas, enquanto que adesivos não permanentes consistem numa associação de proteínas e hidratos de carbono. Especificamente, colas marinhas parecem ser desenhadas para uma elevada força de adesão e elevada força coesiva (Suárez, 2011).

5.4. Adesivos biomiméticos e bioinspirados e aplicações

Como referido anteriormente, adesivos biomiméticos são adesivos sintéticos concebidos para imitar de forma aproximada a estrutura molecular e os mecanismos de adesão encontrados na natureza. Adesivos bioinspirados são adesivos sintéticos cujo *design* é inspirado em conceitos, mecanismos, funções e características biológicas. Nos adesivos bioinspirados, o objectivo não é imitar nenhum sistema biológico em particular mas usar estes conhecimentos como ideias e princípios condutores para o desenvolvimento de novos materiais (Suárez, 2011).

A observação de uma forte capacidade de adesão de biofilmes bacterianos a superfícies levou ao estudo e desenvolvimento de exopolimeros bacterianos como potenciais adesivos comerciais. Uma primeira abordagem foi obter substâncias directamente dos organismos para usar na preparação de sistemas adesivos. Adesivos bacterianos exopoliméricos foram isolados de diversas estirpes. Adesivos PAVE (*Polysaccharide Adhesive Viscous Exopolymer*) são obtidos de bactérias marinhas *Alteromonas colwelliana* LST. Este tipo de adesivos revelou resultados encorajadores mas uma força adesiva relativamente baixa, tendo os melhores resultados sido alcançados com superfícies porosas como madeiras.

A viabilidade económica do processo de bioconversão do etanol a partir de biomassa celulósica requer o desenvolvimento de outros subprodutos relevantes. Os resíduos da fermentação através da bactéria *Ruminal cellulotic* foram considerados potencialmente vantajosos no desenvolvimento de adesivos para madeira.

Montana Biotech adhesive é um adesivo bacteriano exopolimerico baseado em água que é produzido pela Montana Biotech SE, Inc. O adesivo é produzido por um organismo não identificado e foi desenvolvido para ser uma alternativa a adesivos que contêm compostos orgânicos voláteis.

Outro adesivo exopolimérico bacteriano de estrutura desconhecida foi produzido pela Specialty Biopolymers Corporation (Bozeman, MT, USA). Em geral, o desempenho destes adesivos demonstra que adesivos derivados de bactérias podem possuir características favoráveis para ligar substratos porosos como madeiras, que podem ser adequados por exemplo para a construção de mobiliário (Haag, 2006).

O desafio dos adesivos biológicos passa por compreender suficientemente bem o seu modo de acção, de modo que as suas propriedades possam ser imitadas para o desenvolvimento de novos adesivos ou inibidas no caso de controlo de degradação. Imitações de proteínas adesivas do mexilhão são usadas em conjunto com polímeros para conferir resistência à degradação de superfícies (Lee et al., 2006a).

Os adesivos inspirados nas patas de lagartixas têm vindo a ganhar cada vez mais preponderância, como se pode notar pelo número crescente de artigos científicos publicados sobre este tema. Um dos primeiros desenvolvimentos nesta área foi a *gecko tape*, constituída por uma pelicula de poliimida com fibras flexíveis do mesmo material na sua superfície (Geim

et al., 2003). Diversos grupos de investigação apresentaram trabalhos sobre o fabrico de materiais sintéticos que imitam os pêlos das patas de lagartixa através de diferentes técnicas e materiais (Davies et al., 2009). Uma abordagem para o fabrico deste tipo de adesivos envolve nanotecnologia, mais concretamente através do uso de nanotubos de carbono. Yurdumakan et al. (2005) descreveram o fabrico de uma estrutura baseada em nanotubos de carbono com múltiplas paredes construído sobre uma superfície polimérica e que pode funcionar como um adesivo com propriedades semelhantes às das patas da lagartixa. Liehui et al. (2007) desenvolveram uma *gecko tape* sintética baseada em nanotubos de carbono (Figura 32). Os resultados mostraram que este adesivo consegue aderir a uma grande variedade de materiais, incluindo o Teflon. Demonstraram ainda a capacidade do mesmo adesivo ser usado repetidamente, revelando propriedades superiores às da própria lagartixa.

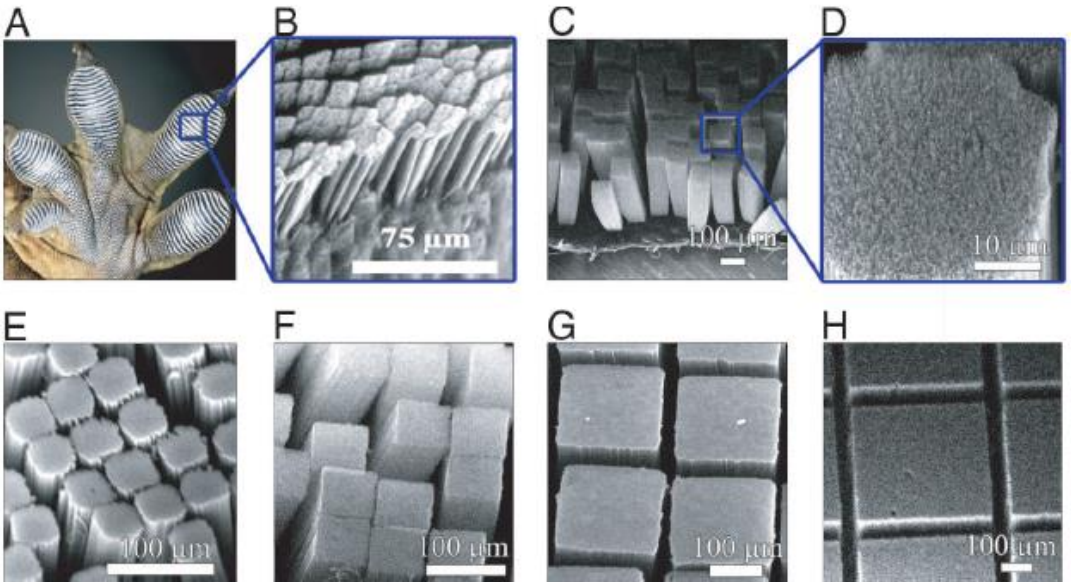


Figura 32. Microfabricação de nanotubos de carbono alinhados que imitam os pêlos das patas de lagartixa. (A) Imagem da pata da largatixa mostrando que as setae são organizadas em vários lobos ao longo da pata. (B) Imagem SEM da setae da lagartixa que terminam em milhares de spatulas. (E-H) Imagens SEM de setae sintéricas com 50 µm (E), 100 µm, (F) 250 µm (G), e 500 µm de largura (H) (Liehui et al., 2007).

As estruturas das patas de um besouro da família *Chrysimelidae* (Figura 33) forneceram a inspiração para o desenvolvimento de um adesivo reutilizável produzido a partir de um molde com as características de superfície pretendidas, nomeadamente microestruturas em forma de cogumelo e preenchido com uma mistura polimerizante (Figura 34) (Daltorio et al., 2006).

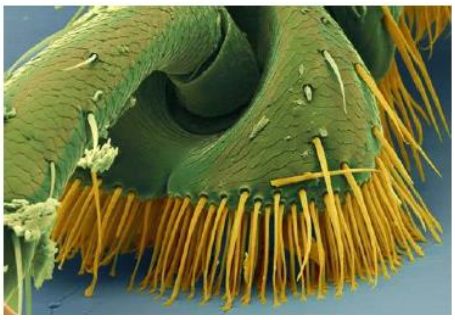


Figura 33. Imagem da adesão de uma pata do besouro *G. viridula* em contacto com uma superfície de vidro (Kellar and Bogue, 2008).

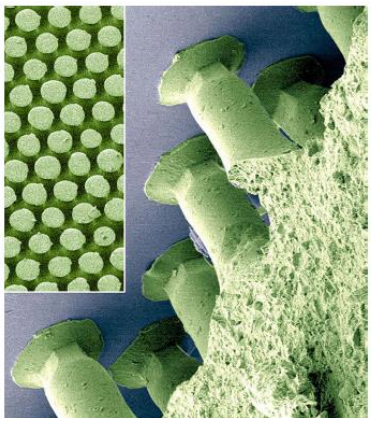


Figura 34. Imagem da estrutura da superfície biomimética de um novo material adesivo inspirado nas solas das patas do besouro (Kellar and Bogue, 2008).

Enquanto os exemplos referidos até agora eram respectivos à adesão seca, há investigações que se têm focado na combinação de compostos naturais derivados de moluscos com estruturas inspiradas nas patas de lagartixa, de modo a obter adesivos que conseguem funcionar tanto em ambientes secos como ambientes húmidos. Investigações anteriores revelaram que a adesão baseada nas estruturas da pata da lagartixa é consideravelmente diminuída em ambientes húmidos, e a capacidade de manutenção das propriedades adesivas ao longo de muitos ciclos é relativamente indefinida. Lee et al. (2007) apresentaram um adesivo hibrido bioinspirado que consiste numa matriz de nanopilares poliméricos revestidos com uma fina camada de um polímero sintético que imita as proteínas adesivas do mexilhão (Figura 35). A aderência do material em superfícies molhadas aumentou 15 vezes com o revestimento poilimérico inspirado no mexilhão e o sistema manteve o seu desempenho em mais de mil ciclos de contacto, tanto em ambiente seco como em ambiente molhado. Este adesivo hibrido, que combina as características mais importantes dos adesivos inspirados na lagartixa e no mexilhão, tem um

grande potencial para a utilização em aplicações que necessitem de fixação reversível numa grande variedade de superfícies e em diferentes ambientes.

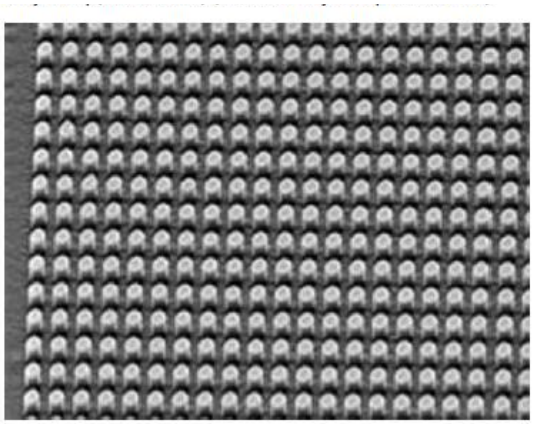


Figura 35. Imagem SEM da adesão da lagartixa após revestimento de um nano-pilar com p(DMA-*co*-MEA) (Kellar and Bogue, 2008).

O desafio é transpor esta tecnologia para uma escala maior e manter o comportamento adesivo. Serão necessárias técnicas de fabricação automatizadas de grande volume para produzir este tipo de adesivos comercialmente. A maioria das abordagens de fabricação são abordagens *top-down* baseadas em litografia, geralmente numa combinação entre fotolitografia e micromoldagem. No entanto, a abordagem *top-down* possui várias limitações relacionadas, entre outras, com factores económicos e limitações dos materiais. Uma alternativa é uma abordagem do tipo *bottom up* ou de automontagem que é baseada em minimização de energia para formar materiais estruturados. Algumas destas abordagens incluem a anodização, automontagem de copolímeros em bloco e montagem coloidal (Chan et al., 2007).

5.5. Conclusões

Os adesivos são uma parte importante da nossa sociedade estando presentes numa grande diversidade de sectores industriais e tecnológicos, possuindo também um destaque especial na área da construção. No entanto, a toxicidade dos adesivos é prejudicial e torna-se necessário encontrar alternativas ecológicas e eficientes para a actual indústria dos adesivos sintéticos.

A capacidade de adesão de certos organismos biológicos na natureza é fundamental para garantir a sua sobrevivência. Os organismos biológicos, através da evolução e selecção natural,

desenvolveram uma variedade de técnicas engenhosas que permitiram a sua sobrevivência e adaptação nos mais diversos ambientes, fornecendo o seu estudo e análise importantes conceitos para o desenvolvimento de adesivos sintéticos.

Os organismos biológicos manifestam as suas capacidades adesivas através de uma variedade de mecanismos que incluem, interligação, fricção, sucção, adesão húmida, adesão seca ou colagem.

Os avanços nas últimas décadas no desenvolvimento de técnicas de análise e observação permitiram que surgissem trabalhos de investigação exaustivos para caracterizar a vasta gama de mecanismos adesivos utilizados por organismos biológicos no seu meio ambiente e para os reproduzir de uma forma sintética. Os estudos nesta área têm aumentado as expectativas de que adesivos e revestimentos bioinspirados possam ser usados em aplicações benéficas e lucrativas em diversas áreas e ainda com desempenhos superiores aos dos adesivos sintéticos usados actualmente.

As aplicações na área dos adesivos bioinspirados são diversas e importantes não apenas para o desenvolvimento de adesivos com características semelhantes aos produzidos por organismos biológicos, mas também para o desenvolvimento de superfícies com propriedades anti-adesivas de modo a reduzir e impedir a degradação deste tipo de estruturas por organismos biológicos.

Para reproduzir os conceitos e funcionalidades de adesivos biológicos e os transformar em produtos ao serviço da sociedade é necessário uma maior compreensão e desenvolvimento de técnicas de produção sustentáveis e eficazes em grande escala.

O desenvolvimento de adesivos biomiméticos está a progredir rapidamente e é previsível que este tipo de materiais estará disponível nos próximos anos. O seu impacto será tremendo e permitirá um vasto campo de novas aplicações, assim como substituir as actuais técnicas de junção como rebites, parafusos e colas "não-reversíveis" convencionais em muitas aplicações existentes (Kellar and Bogue, 2008). Existe assim um grande potencial nesta área de investigação para o desenvolvimento de adesivos e materiais com aplicações em diversas áreas, como por exemplo na medicina, indústria da construção civil, electrónica militar, entre outras.

6. MATERIAIS COM CAPACIDADE DE AUTO-LIMPEZA

6.1. Introdução

A capacidade de auto-limpeza é uma propriedade desejada nos materiais e faz com que seja possível obter superfícies livres de contaminação. A pesquisa sobre superfícies com capacidade de auto-limpeza tem interesse num vasto domínio de aplicações relacionadas com actividades industriais, agrícolas e militares. A história do estudo de superfícies com capacidade de auto-limpeza natural começou com o Lotus sagrado (*Nelumbo nucífera*), que tem sido considerado como um símbolo de pureza na Ásia há mais de 2000 anos. Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos vários esforços e estratégias para criar e fabricar superfícies com capacidade de auto-limpeza e, hoje em dia, já são comercializadas uma grande variedade de superfícies com essa capacidade.

Até à data a capacidade de auto-limpeza em superfícies tem sido demonstrada através das seguintes abordagens:
(a) Auto-limpeza baseada em TiO_2 através de fotocatálise e superhidrofilicidade foto-induzida;
(b) Auto-limpeza baseada no efeito do lótus (supehidrofobicidade com um ângulo de deslizamento baixo), em que as partículas poluentes em superfícies superhidrofóbicas de baixa adesão podem ser facilmente removidas por gotículas de água;
(c) Auto-limpeza a seco inspirada em *setae* de lagartixas, em que a limpeza de partículas é feita unicamente por contacto com uma superfície seca sem usar gotas de água ou outro líquido;
(d) Auto-limpeza inspirada em organismos subaquáticos (pele de tubarão, pele de baleia-piloto, escamas de carpa, etc.), através de estruturas químicas e físicas especiais que impedem organismos subaquáticos prejudiciais de se poderem estabelecer e crescer.

Considerando, por exemplo, apenas os custos de limpeza de graffitis (só na cidade de Los Angeles poderá atingir 100 milhões de euros/ano), pode entender-se o potencial de materiais com capacidade de auto-limpeza. As propriedades anti-gelo também constituem uma importante propriedade de materiais com capacidade de auto-limpeza, dado que podem

contribuir para aplicações em diferentes tipos de vias de comunicação afectadas pelo gelo e intempéries (Pacheco-Torgal and Labrincha, 2013b).

6.2. Aspectos teóricos sobre auto-limpeza

O comportamento de superfícies sólidas relacionado com a molhabilidade é um aspecto importante da ciência das superfícies. A molhabilidade está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre uma determinada superfície. A molhabilidade das superfícies pode ser quantificada pelo ângulo de contato de um líquido com uma superfície sólida (Liu et al., 2013).

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, cuja posição de equilíbrio depende das forças associadas às três tensões interfaciais. A situação encontra-se ilustrada na Figura 36, que mostra uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S), com o vapor (V) como a terceira fase. O ângulo θ, designado de ângulo de contacto, é medido entre a linha horizontal que compreende a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num ponto da linha de contacto com o sólido. Logo, a molhabilidade de uma superfície depende do equilíbrio termodinâmico entre este sistema de três interfaces: sólido, líquido e vapor. Assim, o ângulo de contacto representa uma medida quantitativa do processo de molhabilidade (Shirtcliffe et al., 2010).

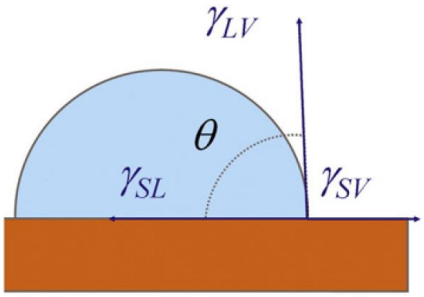


Figura 36. Ângulo de contacto θ formado entre uma gota de líquido e uma superfície sólida e as respectivas três tensões superficiais de cada interface (Shirtcliffe et al., 2010).

Young, em 1805, foi o primeiro a descrever a lei básica que determina a forma de equilíbrio de uma gota numa superfície (Liu and Jiang, 2012; Shirtcliffe et al., 2010). Numa superfície sólida

perfeitamente lisa e quimicamente homogénea, o ângulo de contacto de líquidos é dado pela equação de Young:

$$\cos\theta = (\gamma_{\gamma SV} - \gamma_{SL})/\gamma_{LV} \qquad \text{(Equação 1)}$$

onde $\gamma_{\gamma SV}$, γ_{SL} e γ_{LV} são tensões interfaciais do sólido, líquido e vapor respectivamente.

A partir do valor obtido para o ângulo de contacto é possível definir qual o grau de molhabilidade de uma superfície. Caso a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor seja superior à tensão superficial entre o sólido e o líquido ($\gamma_{\gamma SV} > \gamma_{SL}$), na equação de Young, o $\cos\theta$ será positivo e o ângulo de contacto será inferior a 90º. Neste caso, diz-se que o líquido molha parcialmente a superfície, obtendo-se uma superfície hidrofílica. Na situação inversa, quando $\gamma_{\gamma SV} > \gamma_{SL}$, os valores de $\cos\theta$ são negativos, pelo que o ângulo de contacto será superior a 90º. Assim, obtém-se uma superfície hidrofóbica, onde o líquido não molha o sólido (Shirtcliffe et al., 2010).

Contudo, uma superfície sólida realística possui rugosidade e é quimicamente heterogénea. A molhabilidade de uma determinada superfície pode ser determinada essencialmente por dois factores: a estrutura química da superfície e a rugosidade da mesma (Verplanck et al., 2007; Yao and He, 2014). Para descrever o efeito da rugosidade numa superfície existem os modelos teóricos de *Wenzel* e de *Cassie-Baxter*, que correspondem aos estados que minimizam a energia do sistema.

Em 1936, Wenzel descreveu um modelo para clarificar a relação entre a rugosidade de superfícies e o ângulo de contacto. Neste modelo, o líquido entra em contacto com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades nela existentes (Figura 37-b). O modelo desenvolvido por Wenzel é descrito pela equação:

$$\cos\theta_w = r\cos\theta \qquad \text{(Equação 2)}$$

onde θ_w é o ângulo de contacto numa superfície rugosa, θ é o ângulo de contacto de Young numa superfície semelhante lisa, e r é o factor de rugosidade da superfície definido como razão entre a área da superfície actual e de uma superfície lisa (numa superfície perfeitamente lisa $r = 1$ e numa superfície rugosa $r > 1$). De acordo com Wenzel, a rugosidade é um parâmetro capaz de induzir tanto um carácter hidrofílico como hidrofóbico numa superfície. A equação deste modelo mostra que quando $r > 1$, uma superfície hidrofóbica ($\theta > 90°$) torna-se mais hidrofóbica, enquanto uma superfície hidrofílica ($\theta < 90°$) aumenda a sua hidrofilicidade.

Apesar de estas observações se verificarem, o modelo de Wenzel é geralmente insuficiente para caracterizar superfícies heterogéneas (Liu and Jiang, 2012; Yao and He, 2014).

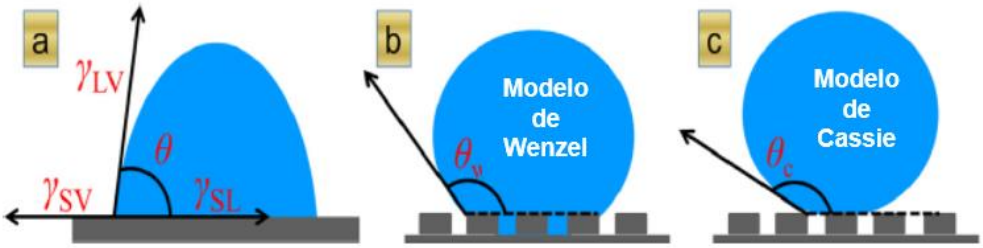


Figura 37. **(a)** Uma gota de líquido numa superfície lisa. **(b)** Uma gota de líquido no estado de Wenzel. **(c)** Uma gota de liquído no estado Cassie. (Yao and He, 2014).

Em 1944, Cassie e Baxter descreveram o efeito da heterogeneidade química no ângulo de contacto em superfícies sólidas. O estado de Cassie-Baxter considera que, havendo rugosidade, bolhas de ar podem estar presentes, e o líquido não molha completamente a superfície rugosa devido à existência de ar entre as depressões (Figura 37-c). Neste caso, a interface liquido-sólido consiste em duas fases: a interface liquido-sólido e a interface liquido-vapor. Assim, o ângulo de contacto é o somatório de todas as contribuições das diferentes fases:

$$\cos\theta_c = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \qquad \text{(Equação 3)}$$

onde θ_c é o ângulo de contacto aparente, f_1e f_2 são as fracções de superfície das fases 1 e 2 e θ_1 e θ_2 são os ângulos de contacto das fases 1 e 2 respectivamente. Se uma das superfícies é a interface ar-liquido e f é definido como a fracção da superfície sólida que é molhada pelo líquido, a fracção de ar pode ser expressa como $(1-f)$. Com $\theta = 180°$ para o ar, o ângulo de contacto aparente pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\cos\theta_C = f\cos\theta + (1f)\cos 180° = f\cos\theta + f - 1 \qquad \text{(Equação 4)}$$

Nas equações anteriores os ângulos de contacto são todos estáticos, no entanto, devido a heterogeneidade química, rugosidade superficial e reorganização superficial, ângulos de contacto diferentes podem existir na linha de contacto ao entrar em contacto com o líquido. Como mostra a Figura 38-a, o ângulo de contacto de uma gotícula na parte frontal é maior que na parte posterior, correspondendo ao ângulo de contacto de avanço e de recuo, respectivamente. A diferença entre o ângulo de contacto de avanço e o ângulo de contacto de

recuo é chamada histerese. A histerese é uma medida que indica como uma gota de água adere a uma superfície (Yao and He, 2014).

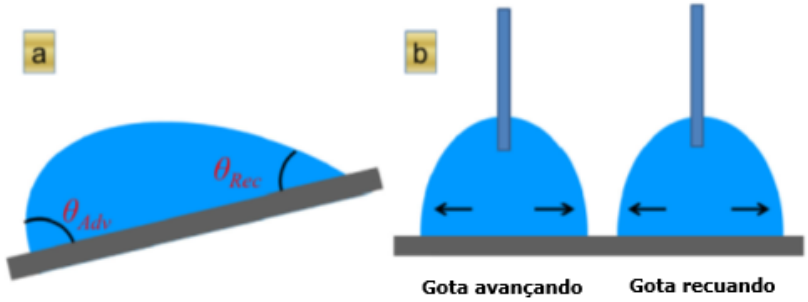


Figura 38 (a) Ilustração esquemática da histerese do ângulo de contacto numa superfície inclinada. (b) Ângulos de contacto avançado e recuado numa superfície plana através do aumento e diminuição do volume da gota, respectivamente.(Yao and He, 2014)

Existem ainda as situações extremas que se referem a superfícies com molhabilidade especial: as superfícies superhidrofílicas, quando o ângulo de contacto da água é inferior a 10º, e as superfícies superhidrofóbicas, quando o ângulo de contacto da água é superior a 150º (Figura 39) (Karthick and Maheshwari, 2008; Koch and Barthlott, 2009; Yao and He, 2014).

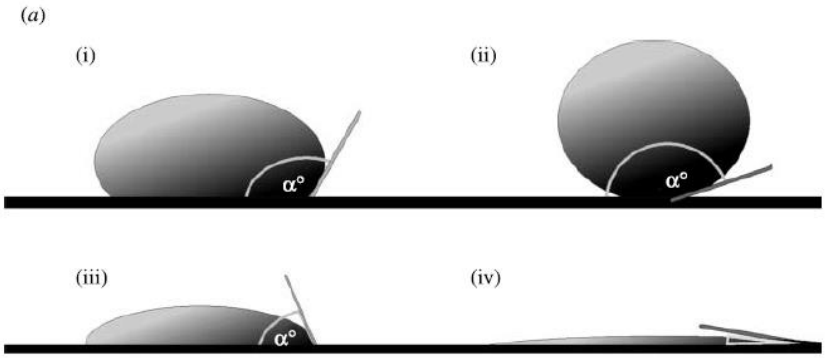


Figura 39. Diagrama de gotas de líquido sobre quatro diferentes superfícies com diferentes graus de molhabilidade e correspondentes valores de ângulos de contacto. (i) Superfície hidrofóbica com um ângulo de contacto entre 90 e 150º, (ii) Superfície superhidrofóbica com um ângulo de contacto de maior que 150º. (iii) Superfície hidrofílica com um ângulo de contacto < 90º e > 10º. (iv) Superfície superhidrofílica com um ângulo de contacto < 10º (Koch and Barthlott, 2009).

A superhidrofilicidade é uma propriedade importante das superfícies que pode conferir aos materiais capacidade de auto-limpeza. A água pode espalhar-se neste tipo de superfícies e formar uma pelicula fina devido às suas características. Quando, por exemplo, a chuva incide

neste tipo de superfícies, a água penetra no espaço entre a superfície e as partículas limpando a superfície.

A superhidrofobicidade também pode conferir capacidade de auto-limpeza aos materiais. Superficies superhidrofóbicas impedem a adesão de água e partículas devido às suas características morfológicas e químicas. Assim, por exemplo quando a chuva incide em superfícies superhidrofóbicas, as gotas de água atingem a superfície arrastando as partículas e limpando a superfície (Liu and Jiang, 2012).

6.3. Sistemas de auto-limpeza inspirados na natureza

Como referido anteriormente, é necessário um estado de molhabilidade especial para que as superfícies possam ter capacidade de auto-limpeza, podendo essa capacidade ser atingida tanto em superfícies superhidrofílicas como em superfícies superhidrofóbicas. De seguida serão apresentadas as principais abordagens inspiradas para dotar superfícies de capacidade de auto-limpeza.

6.3.1. Superfícies superhidrofílicas com capacidade de auto-limpeza baseadas em dióxido de titânio (TiO_2)

As propriedades fotocatalíticas de materiais semi-condutores apresentam um elevado potencial para conduzir a importantes inovações nos materiais de construção. Um fotocatalisador semicondutor é uma substância que pode ser quimicamente activada pela radiação solar, resultando numa reacção de oxidação-redução, isto é, é um material que tem uma acção fotocatalisadora ou possui fotoactividade. Dentro dos materiais com propriedades fotocatalíticas, o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais utilizado devido à sua estabilidade e baixo nível de toxicidade (Azevedo et al., 2012; Stamate and Lazar, 2007).

As superfícies com capacidade de auto-limpeza baseadas em dióxido de titânio são inspiradas na natureza na medida em que o TiO_2 exibe propriedades fotocatalíticas e superhidrofilicidade foto-induzida, ou seja uma superfície tratada com TiO_2 é capaz de desenvolver propriedades superhidrofílicas através de radiação UV.

Desde que Fujishima (1997) descobriu superfícies de TiO_2 anfílicas (hidrofilícas e oleofilícas) induzidas por luz, o TiO_2 tem sido muito utilizado em aplicações para superfícies com capacidade de auto-limpeza devido às suas propriedades físicas e químicas. Apesar dos mecanismos de auto-limpeza do TiO_2 terem sido alvos de extensos estudos nos últimos anos, mais investigação continua a ser necessária para definir claramente que mecanismos estão envolvidos na eliminação de poluentes específicos.

Quando o TiO_2 absorve os raios ultravioletas da luz solar (320-400 nm), conjuntamente com a presença de moléculas de água, leva à formação de substâncias que possuem forte poder oxidante (radicais hidróxilos (OH) e iões superóxidos (O_2^-)). Estas vão reagir com a sujidade ou com outros compostos orgânicos e inorgânicos provocando a sua dissociação e assim contribuindo para a sua desintegração. A estas propriedades fotocalíticas do dióxido de titânio junta-se outra propriedade, a superhidrofilicidade foto-induzida. A radiação ultravioleta induz na superfície de dióxido de titânio uma redução do ângulo de atrito interno da água, tornando a superfície do material progressivamente superhidrofílica (Figura 40). O efeito conjunto entre a fotocatálise e superhidrofilicidade fotoinduzida em superfícies de dióxido de titânio resulta numa capacidade de auto-limpeza que permite a utilização do dióxido de titânio numa grande variedade de aplicações práticas (Azevedo et al., 2012; Liu and Jiang, 2012; Stamate and Lazar, 2007).

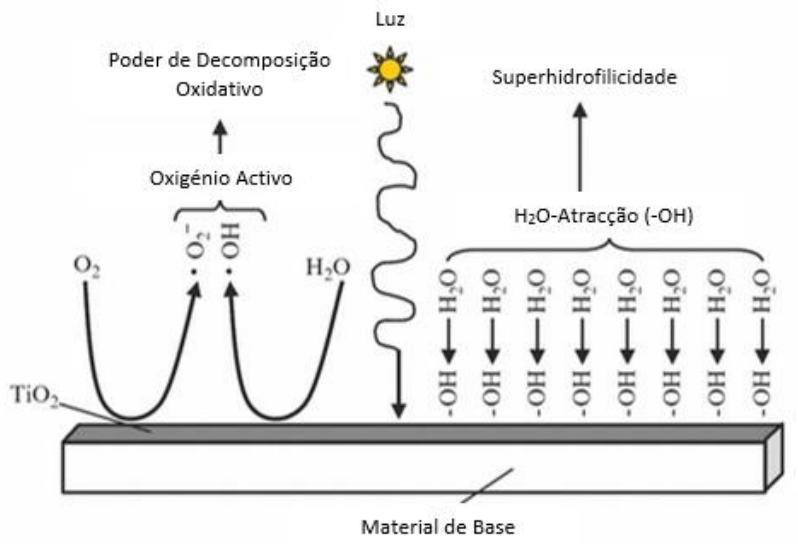


Figura 40. O efeito conjunto entre a fotocatálise e superhidrofilicidade fotoinduzida em superfícies de dióxido de titânio (Stamate and Lazar, 2007).

6.3.2. Superfícies superhidrofóbicas com capacidade de auto-limpeza baseadas no efeito lótus

O lótus (*Nelumbo nucífera*) cresce em águas lamacentas, contudo, as suas folhas nunca estão sujas. As gotas de água da chuva que incidem na superfície das suas folhas escorregam e deslizam, arrastando as impurezas e conferindo capacidade de auto-limpeza (Figura 41) (Liu and Jiang, 2012). Apesar da capacidade de auto-limpeza do lótus ser reconhecida há 2000 anos, o mecanismo subjacente apenas foi explorado por investigadores nos anos 70, depois do desenvolvimento do microscópio electrónico. Barthlott e Neinhuis (1997) foram dos primeiros investigadores a descortinar este efeito, sendo que patenteou as suas descobertas sob o nome de Efeito Lótus (*Lótus-Effect*®). Este efeito diz respeito à repelência muito elevada à água (superhidrofobicidade) apresentada pelas folhas do lótus. Desde aí, surgiram uma grande quantidade de estudos acerca dos mecanismos que conferem a capacidade auto-limpeza das suas folhas.



Figura 41. Folha da flor de lótus (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011c).

Os estudos demonstraram que as folhas de lótus possuem micro-papilas com diâmetros entre 5 e 9 μm (Figura 42-a) que, por sua vez, possuem nano estruturas com diâmetros de aproximadamente 120 nm (Figura 42-b). Este tipo de estruturas permite a formação de bolsas de ar que resultam em áreas de contacto pequenas entre a superfície da folha e as gotas de água. Além disso, na superfície das folhas existem ceras epicuticulares hidrofóbicas de estrutura tubular 3D (Figura 42-c). Estas ceras epiticulares são uma mistura complexa de lípidos que permite a redução da área de contacto entre as folhas e as gotas de água. A combinação entre as micronanoestruturas e as ceras epicuticulares hidrofóbicas conduz a ângulos de contacto

elevados e ângulos de deslizamento baixo, conferindo um caracter superhidrofóbico e de baixa adesão à superfície. A superfície rugosa da folha cria um ângulo de contacto de aproximadamente 160° e um ângulo de deslizamento de aproximadamente 2°. Isto significa que a adesão da água, assim como de partículas, é extremamente reduzida. A água que contacta com a superfície é imediatamente contraída a gotículas, adquirindo uma forma quase esférica que, ao deslizar sobre a folha, arrasta consigo as impurezas presentes (Figura 42-d). Podemos, assim, deduzir que ângulos de contacto muito elevados e ângulos de deslizamento muito baixos são características essenciais para alcançar a capacidade de auto-limpeza através da superhidrofobicidade (Liu and Jiang, 2012).

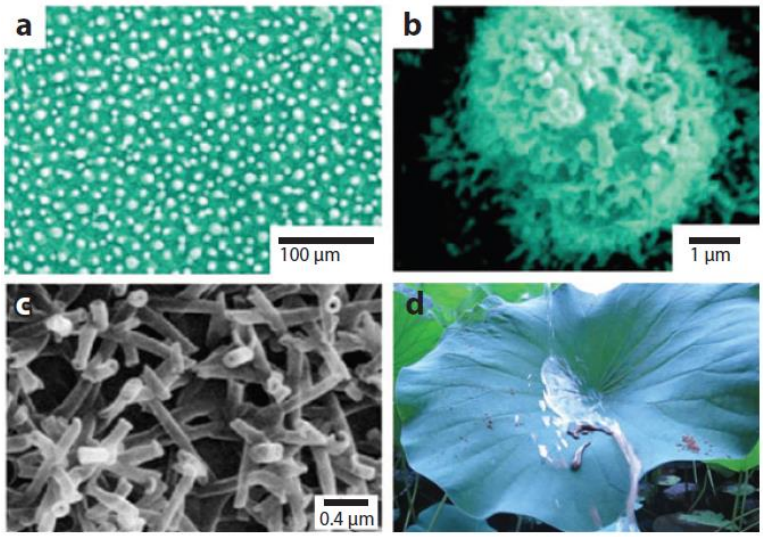


Figura 42. (a) Imagem SEM de uma grande área da superfície da folha de lótus. Cada célula epidérmica forma uma papila e tem uma densa camada de cera epicuticular sobreposta sobre ela. (b) Vista ampliada de uma única papila da imagem (a). (c) Imagem SEM dos túbulos de cera epicuticular 3D em superfícies de folha de lótus que criam nanoestruturas. (d) As gotas de água rolam facilmente através da superfície da folha de lótus e levam as partículas de sujidade, demonstrando o efeito de auto-limpeza (Liu and Jiang, 2012).

6.3.3. Auto-limpeza de superfícies inspirada no efeito das patas de lagartixa

A lagartixa[1] é um animal bastante estudado na área do biomimetismo devido às propriedades adesivas surpreendentes, das mais eficientes que se encontram na Natureza, que lhe possibilitam aderir e desprender-se de qualquer superfície.

[1] Neste documento utiliza-se o termo lagartixa, como tradução do termo Anglo-Saxónico *gecko*. Os *geckos* são lagartos de tamanho pequeno e médio, pertencentes à família *Gekkonidae* (família de répteis escamados da classe dos lagartos, que inclui os animais vulgarmente designados por lagartixas).

As patas da lagartixa são cobertas por pêlos microscópicos bem alinhados (*setae*) (aproximadamente 110 µm de comprimento e 5 µm de diâmetro), que por sua vez, nas suas extremidades são divididos em centenas de nano-estruturas (*spatulae*) que originam uma grande área de contacto (Figura 43) (Autumn and Gravish, 2008; Hansen and Autumn, 2005). O contacto entre as nano-estruturas e as superfícies gera forças de Van der Waals suficientes para permitir à lagartixa aderir a superfícies verticais e tectos. O mecanismo de Van der Waals implica que a adesão da lagartixa seja mais dependente da geometria do que das propriedades químicas da superfície (Autumn et al., 2002).

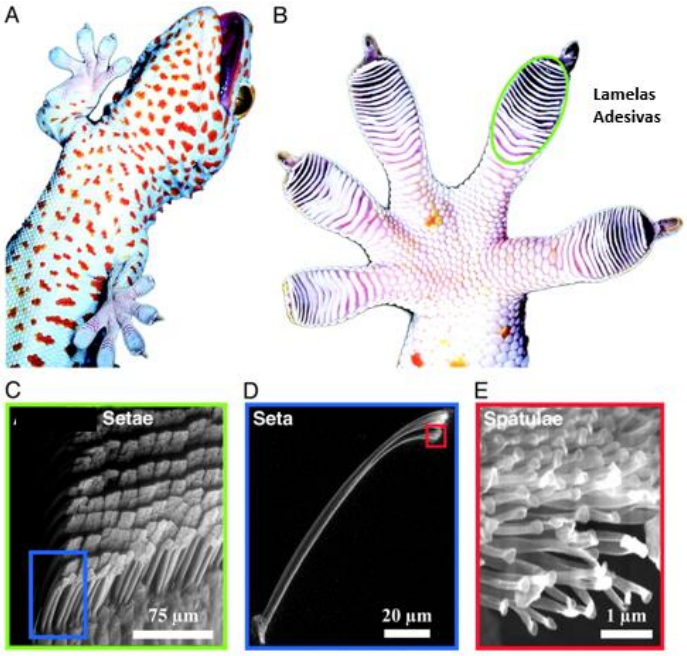


Figura 43. Estrutura hierárquica do sistema adesivo da lagartixa. (a) Macroestrutura: Vista ventral de uma lagartixa Tokay (*Gecko gecko*) subindo um vidro vertical. (b) Mesoestrutura: Vista ventral do pé, com lamelas adesivas. (c) Microestrutura: porção proximal de uma única lamela, com *setae* individuais numa matriz visível. (d e e) Nanostructura: uma seta única com estrutura ramificada no canto superior direito, terminando em centenas de spatuae (Hansen and Autumn, 2005)

O mecanismo de auto-limpeza da lagartixa diferencia-se dos mecanismos mencionados anteriormente. Neste caso, um desequilíbrio energético entre as forças adesivas que atraem as partículas de impureza para a superfície e as forças que atraem a mesma partícula para uma ou mais *spatulae* está na origem da sua capacidade de auto-limpeza. A lagartixa Tokay (*Gekko gecko*) consegue restaurar totalmente a limpeza das suas *spatulae* quando contaminadas movendo-se apenas alguns passos. As partículas de impureza, devido ao seu reduzido tamanho,

apenas aderem a poucas *spatulae*, o que faz com que a força de adesão entre a superfície e as partículas de impureza seja maior (Figura 44) (Autumn et al., 2002; Liu and Jiang, 2012).

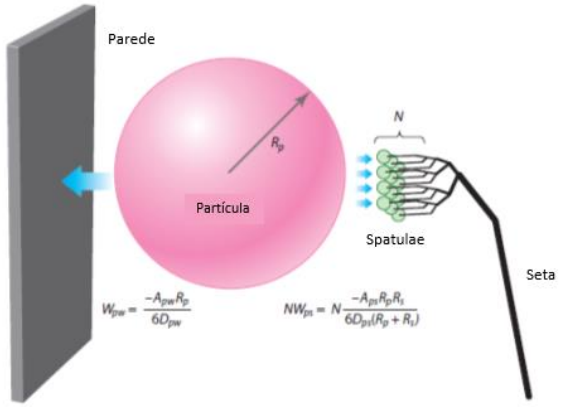


Figura 44. Modelo de interacções entre *N* (número de interacções partícula-*spatulae*) spatulae de lagartixa de raio Rs, uma partícula de sujidade esférica de raio Rp, e uma parede plana. As energias de interação Van derWaals para o sistema formado por partículas da spatulae (WPS) e pela partícula da parede (Wpw) é mostrado. Quando N × Wps = Wpw, igual energia é necessária para retirar a partícula da parede ou N *spatulae*. N é suficientemente grande de modo que a auto-limpeza resulta do desequilíbrio energético entre a parede e as relativamente poucas *spatulae* que se podem conectar a uma única partícula (Liu and Jiang, 2012).

Inspirado nestas características, têm-se vindo a realizar diversos estudos para desenvolver materiais adesivos com capacidade de auto-limpeza inspirados na lagartixa, incluindo auto-limpeza a seco com superfícies sólidas e auto-limpeza húmida através da água (Liu and Jiang, 2012).

6.3.4. Outras superfícies com capacidade de auto-limpeza inspiradas na natureza

Podemos encontrar na natureza outros exemplos de superfícies com capacidade de auto-limpeza. No ambiente aquático, a bioincrustação (tradução do original *biofouling*) é um problema sério e muito comum tanto para os organismos aquáticos como para estruturas construídas pelo homem. A bioincrustação gera, por exemplo, grandes custos na indústria naval, uma vez que aumenta a rugosidade dos cascos, aumentando o atrito e, consequentemente, diminuindo a velocidade e aumentando as despesas com combustível. Além disso, a bioincrustação aumenta também as despesas de manutenção e a perda de resistência do casco devido a corrosão. Os tratamentos correntes para a bioinscrustação, como o tributilestanho, têm

um impacto negativo para o ambiente, sendo necessário o desenvolvimento de revestimento ecológicos (Liu and Jiang, 2012; Scardino and de Nys, 2011). Na natureza podemos encontrar muitos exemplos de organismos que possuem defesas contra a bioincrustação, como a pele de tubarões, pele de baleias, pele de carpas e outros, devido à combinação de estruturas físico-químicas especiais nas suas superfícies.

As estruturas especiais da pele do tubarão e o revestimento mucoso segregado pelas células da epiderme não só previnem que plantas e outros organismos adiram à sua pele mas também permite que o tubarão se consiga mover de maneira mais eficiente (Chen and Gao, 2007). O mecanismo de auto-limpeza hidrofóbico da pele do tubarão pode ser atribuído aos seguintes factores (Bhushan, 2009): (a) o fluxo de água acelerado na superfície da sua pele reduz o tempo de contacto com os organismos incrustantes; (b) a nanotextura rugosa da pele reduz a área de superfície disponível para a adesão de organismos; (c) os movimentos das próprias escamas devido a pressões internas e externas na movimentação do tubarão dificultam a adesão dos organismos.

A pele da baleia-piloto (*Globicephala melas*) também demonstra uma superfície livre de organismos incrustados. A superfície da pele e o gel intercelular contêm tanto grupos funcionais polares como não-polares, contribuindo para a redução da incrustação a curto e a longo prazo. Estas propriedades aliadas à velocidade dos movimentos da baleia contribuem para a remoção de organismos aderentes (Baum et al., 2003).

A capacidade de auto-limpeza da carpa (*Ctenopharyngodon idella*) permite uma resistência à poluição e à inscrustação subaquática. Este mecanismo deve-se à interacção entre o muco hidrofílico presente na sua superfície e a estruturas de várias escalas. As escamas da carpa possuem propriedades superoleofílicas no ar e propriedades superoleofóbicas na água (Kolednik et al., 2011; Lin et al., 2010).

As aranhas são capazes de produzir teias com uma elevada razão força-densidade, exibindo propriedades de auto-limpeza e capacidade de adesão forte mas ao mesmo tempo destacável, tal como a pata da lagartixa (Liu and Jiang, 2012).

6.4. Técnicas e aplicações de superfícies com capacidade de auto-limpeza

Uma grande variedade de superfícies superhidrofílicas com capacidade de auto-limpeza baseadas em dióxido de titânio têm sido fabricadas utilizando diferentes abordagens em diferentes substratos. As técnicas mais comuns para criar superfícies superhidrofílicas envolvem a deposição de um revestimento através da técnica de sol-gel por *spray* ou imersão, *sputtering*, deposição química de vapores (*chemical vapor deposition*) (CVD) e deposição física de vapores (*physical vapor deposition*) (PVD) (Drelich et al., 2011).

Relativamente às superfícies superhidrofóbicas, têm sido desenvolvidas várias tecnologias para fabricar superfícies com capacidade de auto-limpeza, tais como a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) (*Atom Transfer Radical Polymerization*), corrosão química em solução (do inglês *wet chemical etching*), deposição química de vapores (CVD), electrofiação (*electrospinning*), camada a camada *(layer-by-layer*), deposição electroquímica, reacção hidrotermal e métodos sol-gel (Guo et al., 2011).

As superfícies com capacidade de auto-limpeza podem ser aplicadas e dar contributos interessantes nas mais diversas áreas.

6.4.1. Superfícies anti-embaciantes

O embaciamento é um problema comum em superfícies transparentes e que pode ser resolvido através do controlo da interacção entre líquidos e superfícies. As principais estratégias para obter superficies auto-limpantes e anti-embaciantes passam por abordagens relacionadas com a superhidrofilicidade, superhidrofobicidade e revestimentos que respondem a estímulos.

No seguimento de investigações sobre revestimentos superhidrofílicos baseados em TiO_2, Zorba et al. (2010) reportaram o desenvolvimento de nanoestruturas bioinspiradas de TiO_2 que revelaram superhidrofilicidade sem a necessidade de um estímulo externo, ou seja, sem a necessidade de activação através de luz, e com estabilidade perante sucessivos ciclos de molhagem e secagem. Esta superfície baseada em TiO_2 revelou capacidade de auto-limpeza,

anti-embaciamento e uma elevada transmitância de UV próximo ao infravermelho que permitem a sua utilização em aplicações em que a transparência é essencial.

Li et al. (2009) apresentaram superficies superhidrofílicas com propriedades de auto-limpeza e anti-embaciamento, fabricadas em substrato de sílica, e que revelaram boa estabilidade mecânica e durabilidade.

Lee et al. (2006b) desenvolveram um revestimento superhidrofílico com capacidades anti-reflexo, anti- embaciamento e auto-limpeza através de deposição camada por camada de nanopartículas de TiO_2 e SiO_2, sendo que a presença de nanoporos resultou na obtenção de propriedades superhidrofílicas e anti-reflexo (Lee et al., 2006b).

Kwak et al. (2011) desenvolveram filmes multifuncionais baseados em ZnO, através de um método hidrotermal, que revelaram estados de molhabilidade extremos (superhidrofilicidade ou superhidrofobicidade), uma elevada transmitância, protecção UV e propriedades anti reflexo. Concluíram que, devido ao método de produção eficiente, estes filmes têm potencial para a fabricação de materiais com propriedades de anti-reflexo, anti-embaciamento, elevada transmissividade de luz, protecção UV e auto-limpeza.

Gao et al. (2007) estudaram as propriedades superhidrofóbicas e capacidades de auto-limpeza e de anti-embaciamento dos olhos de mosquito. Utilizaram uma abordagem litográfica para fabricar olhos artificiais compostos para explorar os efeitos de micro e nano estruturas hierárquicas na hidrofobicidade da superfície.

Howarter e Youngblood (2008) realizaram um estudo sobre superfícies e revestimentos com capacidade de auto-limpeza e anti-embaciamento. Devido à elevada energia superficial, superfícies hidrofílicas são mais susceptíveis a certos contaminantes que podem levar ao embaciamento da superfície. Assim, torna-se necessário encontrar soluções para desenvolver superfícies que possuam ao mesmo tempo hidrofilicidade, necessária para prevenir embaciamento, e oleofobicidade para resistir a contaminantes de modo a obter superfícies que tenham ao mesmo tempo capacidade de auto-limpeza e anti-embaciamento. Os autores propuseram superfícies que respondem a estímulos como estratégia.

6.4.2. Superfícies anti-gelo

A formação de gelo pode ter consequências catastróficas em diversas áreas, tais como redes eléctricas, edifícios, redes e meios de transporte, agricultura, entre outras, resultando em prejuízos muito avultados. Os métodos mais comuns para contornar estes problemas envolvem meios mecânicos ou substâncias químicas que, por um lado são dispendiosos e, por outro, são nocivos para o ambiente. Assim, torna-se necessário a integração de propriedades que limitem a formação de gelo nas superfícies e revestimentos. Diversas pesquisas têm sido realizadas para explorar o potencial de superfícies supehidrofóbicas na minimização dos efeitos da formação do gelo (Sarkar and Farzaneh, 2009; Varanasi et al., 2010).

Meuler et al. (2010) investigaram a relação entre a molhabilidade da água e a adesão do gelo e concluíram que maximizando o ângulo de contacto recuado da água, a adesão do gelo era minimizada.

Cao et al. (2009) realizaram um estudo em compósitos com nanopartículas poliméricas para demonstrar as capacidades anti-gelo de superficies superhidrofóbicas. Os resultados obtidos provaram que a utilização de superficies superhidrofóbicas pode prevenir a formação de gelo, tanto em laboratório como no ambiente natural. Segundo os autores, a capacidade anti-gelo das superfícies não depende apenas da superhidrofobicidade, mas também da morfologia da superfície.

Mishchenko et al. (2010) analisaram o comportamento do impacto de gotículas de água em superfícies com micro e nanoestruturas. Os resultados experimentais indicaram que superfícies com materiais superhidrofóbicos de ordem elevada podem ser desenvolvidas para se manterem completamente livres de gelo a temperaturas que variam de -21° até -30°, devido à sua capacidade em repelir água antes de ocorrer a nucleação. Este estudo contribui para a definição de princípios para o desenvolvimento de materiais que previnem a formação de gelo. Destacaram ainda, em particular, o potencial de revestimentos poliméricos com microestruturas celulares fechadas de superfície devido à sua estabilidade mecânica, facilidade de replicação, fabricação em grande escala e, ainda, devido ao potencial de desenvolvimento das suas propriedades.

A formação de gelo em superficies superhidrofóbicas é um fenómeno complexo e que necessita ainda de muito trabalho de investigação para compreender melhor os efeitos da molhabilidade, rugosidade, estrutura e morfologia na capacidade dos materiais de prevenirem a formação de gelo. A compreensão destas propriedades é essencial para o desenvolvimento eficaz de materiais e superfícies com propriedades anti-gelo para aplicações práticas (Liu and Jiang, 2012).

6.4.3. Superfícies anti-reflexo

Revestimentos à base de TiO_2 podem ser facilmente aplicados em superfícies transparentes como vidro ou plástico para lhes conferir capacidade de auto-limpeza. No entanto, a aplicação do filme de TiO_2 aumenta a reflexão do substrato devido ao seu elevado índice refractivo. Para muitas aplicações, tais como colectores solares, estufas e janelas, é desejável uma elevada transmitância para a luz visível. A redução da reflexão da superfície pode ser alcançada através da aplicação de uma camada anti-reflexo no substrato (Liu et al., 2008b). Uma das soluções para criar um revestimento com capacidades de auto-limpeza e anti-reflexo pode passar pela combinação de SiO_2 e TiO_2, em que uma camada porosa de SiO_2 induz um efeito anti-reflexo e nanopartículas de TiO_2 conferem propriedades superhidrofóbicas de auto-limpeza. Recentemente, através de várias técnicas como imersão, montagem de camada por camada, sol-gel ou outras abordagens, foram fabricados uma grande variedade de revestimentos com capacidade de auto-limpeza e anti-reflexo em diferentes substratos (Wang et al., 2010).

Outra abordagem passa pelo desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas integrando estratégias para as dotar de capacidade anti-reflexo (Li et al., 2010)
Day et al. (2010) fabricaram matrizes de nanofios de silício revelando superhidrofobicidade, capacidade de auto-limpeza e anti-reflexo.

Min et al. (2008) desenvolveram um material em silicone e vidro que imita as funcionalidades anti-reflexo de olhos de traças e a superhidrofobicidade e capacidade de auto-limpeza das asas de cigarras.

Nakata et al. (2011) fabricaram superfícies em PET com capacidade de auto-limpeza e anti-reflexo inspiradas em olhos de traças que exibiram propriedades de auto-limpeza e anti-reflexo.

6.4.4. Superfícies resistentes à corrosão

Uma grande variedade de superfícies metálicas com molhabilidade especial inspiradas na natureza foram fabricadas nos últimos anos através da combinação de micro e nanoestruturas e composição química. Estas superfícies metálicas com molhabilidade especial possibilitam aplicações importantes na anti-corrosão, em sistemas de microfluidos, separação de óleo da água, transporte de líquidos e em outras áreas (Liu and Jiang, 2011b).

Grignard et al. (2010) desenvolveram superfícies de alumínio superhidrofóbicas com uma excelente resistência à corrosão através de electrofiação (*electrospinning*). O revestimento hidrofóbico responsável pela resistência à corrosão mostrou boa aderência a superfícies de alumínio.

Liu et al. (2008a) desenvolveram superfícies bioinspiradas no lótus de Mg-Li. As superfícies desenvolvidas revelaram hidrofobicidade e uma elevada resistência à corrosão que podem ser aplicadas em várias áreas industriais e de alta tecnologia.

Ishizaki et al. (2011) estudaram a resistência à corrosão e durabilidade de uma liga de magnésio revestida com uma película de óxido de cério nanoestruturada e moléculas de fluor-alquil-silano numa solução de NaCl. Os resultados mostraram que a superfície superhidrofóbica aumentou consideravelmente a resistência à corrosão da liga de magnésio.

6.4.5. Aplicações em materiais de construção exteriores

As investigações em materiais com capacidade de auto-limpeza baseados em dióxido de titânio revelaram que a capacidade de limpeza destes materiais é mais eficiente quando são expostos à luz solar e à água da chuva. Assim, as aplicações deste tipo de revestimento são mais eficientes quando utilizadas em materiais de construção exteriores, tais como azulejos, vidro, alumínio, polímeros, cimento, entre outros. Este tipo de materiais superhidrofílicos tem sido comercializado e aplicado no Japão desde o final da década de 1990.

Como estimado pela TOTO, Ltd., pioneira na tecnologia de auto-limpeza, um edifício numa cidade japonesa coberto com revestimentos comuns deve ser alvo de intervenções de limpeza pelo menos de 5 em 5 anos para manter uma aparência aceitável, enquanto que um edifício com revestimento com capacidade de auto-limpeza deve conseguir permanecer limpo sem qualquer intervenção de manutenção ao longo de 20 anos, reduzindo drasticamente os custos de manutenção.

No Japão, milhares de edifícios altos têm sido cobertas com revestimentos com capacidade de auto-limpeza da TOTO, Ltd. No aeroporto internacional central do Japão, que abriu no ano de 2005 perto de Nagoya, foram utilizados mais de 20000 m^2 de vidro com capacidade de auto-limpeza fabricado pela Nippon Sheet Glass CO. Materiais com capacidade de auto-limpeza têm sido amplamente empregues em armazéns, edifícios comerciais, estações de autocarros e comboios, infra-estruturas desportivas, entre outros. A PanaHome Company, um dos maiores produtores no Japão, tem comercializado "eco-casas" que utilizam revestimentos com capacidade de auto-limpeza como coberturas e janelas (Fujishima et al., 2008). Alguns exemplos da aplicação destes materiais em edifícios são mostrados na Figura 45.



Figura 45. Aplicação de materiais com capacidade de auto-limpeza no exterior de edifícios. (a) Imagem das Torres MM, em Yokohama, revestidas com azulejos autolimpantes. (b) Imagem do edifício Matsushita recoberto com vidro autolimpante. (c) Imagem de parede à prova de som com capacidade de auto-limpeza. (d) Casas ecológicas com vidros e azulejos autolimpantes. (e) Tecto autolimpante da Estação de Comboios de Motosumiyoshi (Fujishima et al., 2008)

Na China, o Salão de Opera Nacional foi coberto com vidro com capacidade de auto-limpeza revestido por um filme de nanopartículas de TiO_2 (Bai, 2005).

Um cimento branco com TiO_2 (BiancoTX Millenium) foi utilizado para a construção de uma escola em Mortara, Itália (completada em 1999), a Cité de la Musique em Chambéry, França (completada em 2000) e na *Dives in Misericordia*, uma igreja em Roma, Itália (completada em 2003) (Figura 46). Resultados experimentais em compósitos de cimento e TiO_2 indicam que estes materiais têm potencial para as características estéticas constantes ao longo do tempo, em particular a cor, mesmo em ambientes urbanos agressivos.



Figura 46. Igreja "Dives in Misericórdia", Roma (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011b).

Também têm sido desenvolvidas e aplicadas tintas cimentícias com fotocatalizadores em edifícios residenciais em Itália. Um aspecto particularmente interessante de compósitos de cimento e TiO_2 é de que existe claramente uma sinergia entre os dois elementos que torna o cimento um substrato ideal para a fotocatálise ambiental (Cassar, 2004).

Lee et al. (2010) estudaram janelas elastoméricas inteligentes com transparência óptica e propriedades de molhabilidade alternáveis. As janelas inteligentes possuem uma topografia de superfície que é ajustável por meio de esforços mecânicos e exibem não só alterações significativas em valores de transmitância e propriedades de molhabilidade, mas também capacidades de auto-limpeza e anti-reflexo.

Em geral o uso de superfícies com capacidade de auto-limpeza permite aos edifícios manter as suas características estéticas constantes ao longo do tempo e reduzir drasticamente os custos de manutenção (Liu and Jiang, 2012).

Uma comparação entre várias tecnologias ambientais referiu que o maior potencial de mercado está relacionado com a eficiência energética de edifícios. Além disso, um relatório recente mostrou que o mercado global da eficiência energética de edifícios vai crescer de 68 mil milhões de dólares em 2011 ultrapassando os 100 mil milhões de dólares em 2017.

Investigações na área da superhidrofilicidade foto-induzida mostraram que revestimentos à base de TiO2 podem contribuir para um arrefecimento das superfícies. As propriedades superhidrofílicas do TiO2 permitem obter arrefecimento através da aspersão contínua da superfície com uma quantidade reduzida de água. Com uma quantidade de água de 12 l/hora é possível formar uma pelicula de água com apenas 0.1mm de espessura numa área de 5m^2. A Figura 47 apresenta uma simulação do sistema mostrando que é possível reduzir a temperatura interior do ar entre 2°C a 4 °C, o que se pode traduzir num decréscimo de 30% a 40% das necessidades de arrefecimento (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011a).

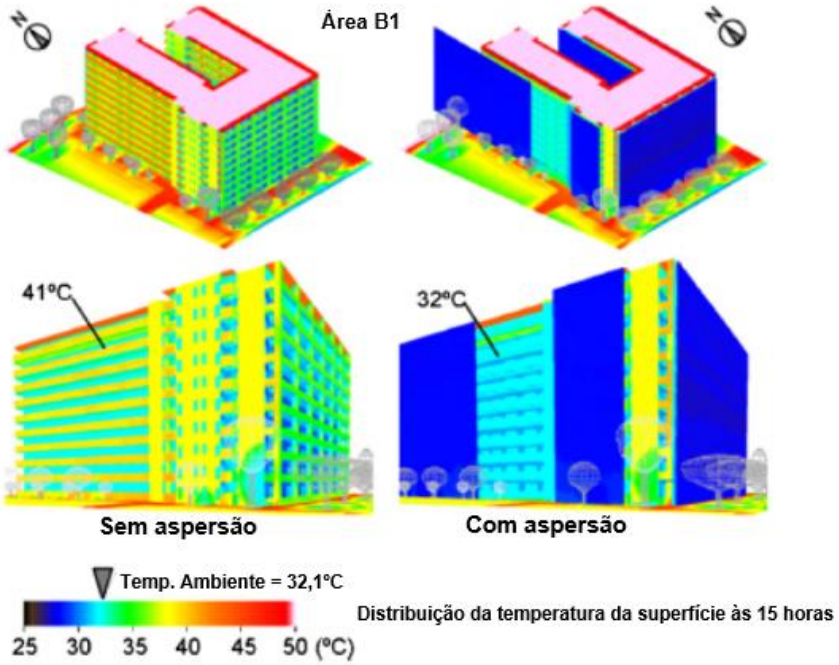


Figura 47. Resultados simulados da temperatura da superfície num dia de sol (5 de Agosto) em Tóquio (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011a).

A redução das necessidades de arrefecimento dos edifícios é de extrema importância, facto comprovado pelo aumento em 500% do número de aparelhos de ar condicionado nos últimos 20 anos e pelo aumento das necessidades energéticas de 6 TJ em 1990 para 160 TJ em 2010. O crescente aumento de pessoas a viver em ambiente urbano, estimado em 2 mil milhões de pessoas no ano de 2050, irá contribuir ainda mais para o aumento das necessidades energéticas, devido a fenómenos denominados "ilhas de calor urbano". As alterações climáticas são outro factor que poderá vir a a resultar num aumento do consumo de energia por arrefecimento devido a um aumento das necessidades de arrefecimento em cerca de 20% no edifícios localizados nos trópicos e na mudança das necessidades de aquecimento para necessidades de arrefecimento em edifícios localizados em áreas com clima moderado (Pacheco-Torgal and Jalali, 2011a).

6.5. Desafios futuros e conclusões

Neste capítulo, são descritos os recentes desenvolvimentos na investigação, produção e aplicação de superfícies com capacidade de autolimpeza baseadas no TiO_2, em superfícies inspiradas no efeito lótus e nas nanoestruturas das patas da lagartixa, entre outros. Estes materiais bioinspirados com capacidade de autolimpeza já provaram ser eficazes na protecção de superfícies face a agentes externos como a poluição atmosférica, o que é de particular interesse no âmbito da construção civil.

As superfícies de autolimpeza baseadas no TiO_2 parecem ser a tecnologia mais promissora para produzir superfícies com capacidade de autolimpeza eficazes. No entanto, a sua capacidade em decompor poluentes necessita de fotoactivação, ou seja, depende da quantidade de luz ultravioleta recebida, o que o torna inadequado na ausência de irradiação. A pesquisa actual é dedicada ao desenvolvimento de componentes de TiO_2 com uma maior sensibilidade espectral à luz visível, que compõe a maior parte da radiação solar.

A natureza evoluiu criando soluções diferentes de forma a obter a integração multifuncional eficiente dos seus vários elementos. As suas soluções biologicamente optimizadas continuam a inspirar e fornecer princípios para a concepção racional e construção de superfícies inteligentes multifuncionais com capacidade de auto-limpeza, anti-reflexo, anti-gelo e anti-embaciamento. A fusão de duas ou mais destas funções num único composto é uma perspectiva promissora e lógica para produção de superfícies multifuncionais inovadoras.

A introdução destes materiais na indústria da construção deve ser encarada como uma medida de protecção, cujo objectivo principal é a prevenção da degradação e a limitação da influência dos agentes que a provocam. Estas tecnologias apresentam, assim, um grande potencial de sustentabilidade uma vez que permitem reduzir a frequência de limpezas, reduzindo os custos de manutenção. Para que possa ser feita uma análise pormenorizada, é essencial que seja adquirida experiência na utilização deste tipo de revestimentos, nomeadamente ao nível da sua capacidade de autolimpeza. A redução da necessidade de manutenção e limpeza têm que ser avaliadas e comparadas com o investimento inicial.

Os últimos avanços nesta área fazem crer que é apenas uma questão de tempo até que esta nova geração de produtos esteja amplamente enraizada na concepção das infra-estruturas.

7. CONCLUSÕES GERAIS

A realização desta dissertação tinha como objectivo recolher contributos em diversas áreas relacionadas com a biotecnologia e o biomimetismo na promoção de um caminho mais sustentável para a indústria da construção civil. Foram também recolhidos, de diversos artigos científicos, factos relacionados com o impacto negativo no meio ambiente e a necessidade urgente de uma maior eco-eficiência da actual indústria da construção civil.

Nesta conclusão serão abordadas apenas as conclusões mais importantes de cada capítulo.

Relativamente à utilização da biotecnologia para aumentar a durabilidade do betão, abordada no segundo capítulo, foram analisados diversos artigos e revisões científicas relacionadas com tratamentos baseados na precipitação de carbonato de cálcio por microorganismos para aumentar a durabilidade e melhorar as características do betão. Esta é uma área com grande potencial uma vez que os tratamentos são inspirados em mecanismos que ocorrem espontaneamente na natureza e podem ser considerados ecológicos e sustentáveis. Os tratamentos superficiais do betão através da biomineralização efectuada por bactérias revelaram resultados interessantes e promissores, obtendo-se uma redução à permeabilidade do betão e aumento da resistência face ao ataque por cloretos, carbonatação e acção do gelo. Os resultados obtidos podem ser comparados aos de tratamentos convencionais. Os tratamentos em que as bactérias foram incorporados na matriz do betão aumentaram a resistência à compressão do betão e diminuíram a sua porosidade e consequente permeabilidade. A mesma técnica foi utilizada para reparação de fissuras no betão registando-se a cura das mesmas e um aumento da impermeabilização e da resistência do betão. Foram também analisadas investigações sobre a utilização deste mecanismo na criação de betões com capacidade de auto-reparação, dado que os esporos de bactérias podem ficar activos durante longos períodos de tempo.

No terceiro capítulo, foi abordado o uso da biotecnologia para a melhoria das propriedades do solo de forma sustentável. O uso de bactérias capazes de induzir a precipitação de carbonato de cálcio foi usada para testar a sua capacidade na estabilização de solos. Foi concluído que este tratamento é capaz de melhorar as propriedades do solo, destacando-se o registo de melhorias

relacionadas com a permeabilidade, rigidez, compressibilidade, resistência ao corte e comportamento volumétrico. Este método pode traduzir-se em vantagens significativas em comparação com métodos convencionais, como redução de custos, maior eficácia e controlo do tratamento e redução do impacto no meio ambiente.

No quarto capítulo, dedicado aos materiais compósitos bioinspirados, foram apresentados os aspectos gerais de materiais biológicos, o funcionamento de diversos sistemas naturais e suas aplicações na criação de materiais compósitos bioinspirados. Os sistemas naturais através da evolução criaram materiais e mecanismos altamente eficientes e adaptados às necessidades dos organismos. As estruturas biológicas possuem uma série de características inter-relacionadas que as tornam distintas dos materiais sintéticos: capacidade de automontagem; multifuncionalidade; hierarquia elevada das suas estruturas; propriedades dependentes dos níveis de hidratação; condições de síntese moderadas; capacidade de evolução e desenvolvimento de acordo com as restrições da natureza; capacidade de auto-reparação. Foram apresentados materiais e tecnologias inspirados em vários materiais, como o nácar presente em conchas, a seda de aranha, a pele, chifres, cascas de frutos e madeira e que, devido às suas propriedades, podem encontrar aplicações na indústria da construção civil.

O quinto capítulo, que aborda a área dos adesivos e revestimentos bioinspirados, apresenta uma grande variedade de sistemas adesivos utilizados por organismos biológicos, os mecanismos subjacentes ao sistema e os desenvolvimentos relacionados com adesivos sintéticos bioinspirados. Foram identificados e descritos sistemas de adesão em biofilmes bacterianos, fungos, diversos organismos aquáticos, rãs e lagartixas. Também foram identificados os mecanismos subjacentes a estes sistemas que incluem interligação, fricção, sucção, colagem, adesão húmida e adesão seca. Foram apresentados desenvolvimentos relativamente a uso de exopolímeros bacterianos como potenciais adesivos comerciais, adesivos sintéticos inspirados nas patas da lagartixa e de besouros. Foi ainda apresentado um adesivo híbrido que combina a capacidade de adesão das nanoestruturas da pata da lagartixa com um revestimento polimérico inspirado no mexilhão e que tem um grande potencial em aplicações que necessitem de fixação reversível, garantindo ainda adesão numa grande variedade de superfícies e em diferentes ambientes, tanto secos como húmidos.

No sexto capítulo, dedicado a materiais com capacidade de autolimpeza, foram apresentados conceitos teóricos sobre superfícies, mecanismos de autolimpeza naturais e desenvolvimentos

na produção e aplicação de materiais e superfícies com capacidade de autolimpeza. É apresentada a capacidade de autolimpeza baseada no TiO_2, em superfícies inspiradas no efeito lótus e nas nanoestruturas das patas da lagartixa, entre outros. As superfícies de autolimpeza baseadas no TiO_2 parecem ser a tecnologia mais promissora para produzir superfícies com capacidade de autolimpeza eficazes. No entanto, a sua capacidade em decompor poluentes necessita de fotoactivação, ou seja, depende da quantidade de luz ultravioleta recebida, o que o torna inadequado na ausência de irradiação. Foram ainda apresentados uma série de materiais e superfícies multifuncionais que aliam a capacidade de auto-limpeza a capacidades de anti-embaciamento, anti-gelo, anti-reflexo ou anti-corrosão. De seguida, foram apresentados materiais e exemplos de aplicações já efectuadas em revestimentos exteriores de edifícios. No Japão, China e Itália já existem edifícios revestidos em grande parte com materiais à base de TiO_2 com capacidade de autolimpeza. Foi ainda apresentado um sistema inovador baseado na superhidrofilicidade do TiO_2, que através de aspersão pode contribuir para uma significativa diminuição das necessidades de arrefecimento dos edifícios.

A recolha destes contributos indica claramente as vantagens e as necessidades da aposta na investigação nas áreas da biotecnologia e biomimetismo para a criação de tecnologias e materiais sustentáveis para a indústria da construção civil.

8. DESAFIOS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Na elaboração desta dissertação e através da análise de diversos artigos e revisões, foi possível identificar diversos desafios e perspectivas futuras relativas ao desenvolvimento de contributos das áreas da biotecnologia e biomimetismo para o sector da construção. Nos últimos anos, tem-se assistido a um crescimento exponencial nestas áreas, reflectido no crescente número de artigos e publicações científicas que indicam o potencial destas áreas. A aplicação dos conceitos racionais e sustentáveis encontrados na natureza será, como referido por diversos autores, o futuro da ciência dos materiais e da sustentabilidade na construção.

Relativamente às diversas áreas abordadas, pode indicar-se alguns desafios mais específicos e direcções nas quais a investigação pode ser orientada. Sobre a utilização da biotecnologia para aumentar a durabilidades betão pode referir-se que é necessário:
- Identificar as bactérias capazes induzir a precipitação de calcite mais eficientes em ambientes altamente alcalinos.
- Avaliar o potencial de agentes incorporadores de ar prevenirem a perda de bactérias devido à redução do tamanho dos poros.
- Identificar o método de encapsulação mais eco-eficiente;
- Avaliar a resistência da calcite precipitada biologicamente ao longo do tempo;
- Investigar as implicações ambientais relacionadas com o uso de milhocina como fonte nutritiva;
- Tornar a biomineralização eficiente em termos económicos;
- Analisar se existem riscos de saúde implicados no uso de bactérias;
- Fazer a análise do ciclo de vida do betão biotecnológico.

Assim, o desafio a curto prazo é transpor os resultados promissores obtidos em laboratório para aplicações práticas em infra-estruturas novas e existentes. Esta técnica parece também ser promissora para aplicações na área da conservação e restauração de monumentos e pedra ornamental. A biotecnologia através da precipitação de carbonato de cálcio por microorganismos pode contribuir para criar betões mais eficientes e sustentáveis e com maior durabilidade, resultando daí vantagens económicas e ambientais.

Relativamente à utilização da biotecnologia na estabilização de solo alguns desafios para implementar as técnicas abordadas no contexto real são:
- Fazer uma correcta avaliação dos ecossistemas do subsolo e sua interacção com os líquidos e minerais disponíveis;
- Obter análises e modelos relacionados a variabilidade da estrutura porosa do subsolo, a mineralogia, o fluxo e transporte das águas subterrâneas e diversidade de bactérias;
- Desenvolver sistemas de monitorização em tempo real capazes de avaliar de forma fiável a eficiência e uniformidade dos tratamentos;

A implementação à escala real necessita, assim, de trabalho de investigação experimental intensivo complementado com rigorosa modelação analítica e numérica para identificar os princípios que controlam o sistema.

Quanto à investigação relacionada com materiais compósitos bioinspirados, apesar da área da biomimética ainda estar numa fase pouco desenvolvida, o seu crescimento está a ser exponencial e esta área parece ser o futuro da ciência dos materiais. Existem diversas tecnologias e materiais biomiméticos que podem ser interessantes para aplicação em engenharia civil revelando-se, porém, necessário investir mais em investigação na área do biomimetismo vocacionada especificamente para a indústria da construção civil.

Relativamente aos adesivos bioinspirados, foram desenvolvidos vários materiais sintéticos bioinspirados que revelaram um grande potencial para aplicações práticas. No entanto, para reproduzir os conceitos e funcionalidades de adesivos biológicos e os transformar em produtos ao serviço da sociedade, é necessário uma maior compreensão e desenvolvimento de técnicas de produção sustentáveis e eficazes em grande escala. O desenvolvimento de adesivos biomiméticos está a progredir rapidamente e é previsível que este tipo de materiais estará disponível nos próximos anos. O seu impacto será tremendo e permitirá um vasto campo de novas aplicações, assim como substituir as actuais técnicas de junção como rebites, parafusos e colas "não-reversíveis" convencionais em muitas aplicações existentes.

Em relação aos materiais com capacidade de auto-limpeza, a superhidrofilicidade baseada em TiO_2 parece ser actualmente o meio mais eficiente e desenvolvido para garantir a propriedade de forma fiável. No entanto, esta técnica está dependente da fotoactivação, o que a torna ineficaz na ausência de fonte de radiação apropriada. Assim, torna-se necessário ultrapassar este desafio

de modo a permitir a aplicação desta técnica noutros contextos, como por exemplo em ambientes interiores. Deste modo, é necessário ter em conta as características do meio de modo a desenvolver e escolher a tecnologia de auto-limpeza mais apropriada. A utilização destes materiais perspectiva uma redução bastante significativa nas operações de limpeza e aumento da durabilidade dos revestimentos, diminuindo significativamente os custos de manutenção de edifícios.

Existem ainda outras áreas importantes relacionadas com a biotecnologia e biomimetismo que podem ser muito interessantes para a indústria da construção civil, relacionadas com a produção de energia, concepção de infraestruturas, qualidade de ar, entre outras, mas que não foram alvo desta dissertação.

A realização desta dissertação mostrou, ainda, a necessidade de um investimento grande em investigação nas áreas da biotecnologia e biomimetismo, vocacionado especificamente para a produção e implementação de novas tecnologias no sector da construção civil.

É também necessária uma aposta clara na actualização dos programas curriculares de engenharia civil de modo a imprimir uma maior atractividade ao curso e combater a crescente redução do número de candidaturas. A actualização dos programas curriculares é também necessária, de forma a dotá-los de uma forte componente de sustentabilidade, vocacionando-os também para tecnologias de ponta, trabalho interdisciplinar e empreendedorismo. O caminho para um futuro sustentável na área da construção, como em qualquer área, está ainda dependente de mudanças relacionadas com políticas publicas que incentivem e apoiem a investigação nestas áreas e a sua aplicação na indústria da construção civil.

BIBLIOGRAFIA

Achal, V., A. Mukerjee, and M. Sudhakara Reddy, 2013, Biogenic treatment improves the durability and remediates the cracks of concrete structures: Construction and Building Materials, v. 48, p. 1-5.

Achal, V., A. Mukherjee, and M. Reddy, 2010, Microbial Concrete: Way to Enhance the Durability of Building Structures: Journal of Materials in Civil Engineering, v. 23, p. 730-734.

Achal, V., A. Mukherjee, and M. S. Reddy, 2011a, Effect of calcifying bacteria on permeation properties of concrete structures: Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, v. 38, p. 1229-1234.

Achal, V., X. Pan, and N. Özyurt, 2011b, Improved strength and durability of fly ash-amended concrete by microbial calcite precipitation: Ecological Engineering, v. 37, p. 554-559.

Akiyama, M., and S. Kawasaki, 2012, Microbially mediated sand solidification using calcium phosphate compounds: Engineering Geology, v. 137–138, p. 29-39.

Allwood, J. M., M. F. Ashby, T. G. Gutowski, and E. Worrell, 2011, Material efficiency: A white paper: Resources, Conservation and Recycling, v. 55, p. 362-381.

Aloisi, G., 2008, The calcium carbonate saturation state in cyanobacterial mats throughout Earth's history: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 72, p. 6037-6060.

Arzt, E., 2006, Biological and artificial attachment devices: Lessons for materials scientists from flies and geckos: Materials Science and Engineering: C, v. 26, p. 1245-1250.

Atlan, G., S. Delattre O Fau - Berland, A. Berland S Fau - LeFaou, G. LeFaou A Fau - Nabias, D. Nabias G Fau - Cot, E. Cot D Fau - Lopez, and E. Lopez, 1999, Interface between bone and nacre implants in sheep: Biomaterials, p. 1017-22.

Autumn, K., 2006, Properties, Principles, and Parameters of the Gecko Adhesive System, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 225-256.

Autumn, K., and N. Gravish, 2008, Gecko adhesion: evolutionary nanotechnology: Philos Trans A Math Phys Eng Sci, v. 366, p. 1575-90.

Autumn, K., M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, and R. J. Full, 2002, Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 99, p. 12252-12256.

Azevedo, N. M., J. L. B. d. Aguiar, and F. Pacheco-Torgal, 2012, Argamassas fotocatalíticas: influência da composição na resistência mecânica e na capacidade de auto-limpeza, 4º Congresso de Argamassas de Construção da APFAC.

Bachmeier, K. L., A. E. Williams, J. R. Warmington, and S. S. Bang, 2002, Urease activity in microbiologically-induced calcite precipitation: Journal of Biotechnology, v. 93, p. 171-181.

Bae, W. G., H. N. Kim, D. Kim, S. H. Park, H. E. Jeong, and K. Y. Suh, 2014, 25th anniversary article: scalable multiscale patterned structures inspired by nature: the role of hierarchy: Adv Mater, v. 26, p. 675-700.

Bai, C., 2005, Ascent of Nanoscience in China: Science, v. 309, p. 61-63.

Bang, S. S., J. K. Galinat, and V. Ramakrishnan, 2001, Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized Bacillus pasteurii: Enzyme and Microbial Technology, v. 28, p. 404-409.

Barnes, W. J. P., 2007, Functional Morphology and Design Constraints of Smooth Adhesive Pads: MRS Bulletin, v. 32, p. 479-485.

Barrientos-Díaz, L., M. Gidekel, and A. Gutiérrez-Moraga, 2008, Characterization of rhizospheric bacteria isolated from Deschampsia antarctica Desv: World Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 24, p. 2289-2296.

Barthlott, W., and C. Neinhuis, 1997, The purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces: Planta, v. 202.

Baskar, S., R. Baskar, L. Mauclaire, and J. A. McKenzie, 2006, Microbially induced calcite precipitation in culture experiments: Possible origin for stalactites in Sahastradhara caves, Dehradun, India: Current Science, v. 90, p. 58-64.

Baum, C., F. Simon, W. Meyer, L. G. Fleischer, D. Siebers, J. Kacza, and J. Seeger, 2003, Surface properties of the skin of the pilot whale Globicephala melas: Biofouling, v. 19 Suppl, p. 181-6.

Bazylinski, D. A., R. B. Frankel, and K. O. Konhauser, 2007, Modes of Biomineralization of Magnetite by Microbes: Geomicrobiology Journal, v. 24, p. 465-475.

Belie, N. D., and W. D. Muynck, 2008, Crack repair in concrete using biodeposition, Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II, CRC Press, p. 291-292.

Benyus, J. M., 2002, Biomimicry: Innovation inspired by nature: New York.

Bhushan, B., 2009, Biomimetics: lessons from nature–an overview: Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, v. 367, p. 1445-1486.

Brubaker, C. E., and P. B. Messersmith, 2012, The Present and Future of Biologically Inspired Adhesive Interfaces and Materials: Langmuir, v. 28, p. 2200-2205.

Cacchio, P., C. Ercole, G. Cappuccio, and A. Lepidi, 2003, Calcium Carbonate Precipitation by Bacterial Strains Isolated from a Limestone Cave and from a Loamy Soil: Geomicrobiology Journal, v. 20, p. 85-98.

Callow, J., and M. Callow, 2006, The Ulva Spore Adhesive System, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 63-78.

Cao, L., A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, and D. Gao, 2009, Anti-Icing Superhydrophobic Coatings: Langmuir, v. 25, p. 12444-12448.

Cassar, L., 2004, Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air: MRS Bulletin, v. 29, p. 328-331.

Castanier, S., G. Métayer-Levrel, and J.-P. Perthuisot, 2000, Bacterial Roles in the Precipitation of Carbonate Minerals, *in* R. Riding, and S. Awramik, eds., Microbial Sediments, Springer Berlin Heidelberg, p. 32-39.

Chahal, N., R. Siddique, and A. Rajor, 2012a, Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of concrete incorporating silica fume: Construction and Building Materials, v. 37, p. 645-651.

Chahal, N., R. Siddique, and A. Rajor, 2012b, Influence of bacteria on the compressive strength, water absorption and rapid chloride permeability of fly ash concrete: Construction and Building Materials, v. 28, p. 351-356.

Chan, E. P., C. Greiner, E. Arzt, and A. J. Crosby, 2007, Designing Model Systems for Enhanced Adhesion: MRS Bulletin, v. 32, p. 496-503.

Chekroun, K. B., C. Rodríguez-Navarro, M. T. González-Muñoz, J. M. Arias, G. Cultrone, and M. Rodríguez-Gallego, 2004, Precipitation and Growth Morphology of Calcium Carbonate Induced by Myxococcus Xanthus: Implications for Recognition of Bacterial Carbonates: Journal of Sedimentary Research, v. 74, p. 868-876.

Chen, P.-Y., J. McKittrick, and M. A. Meyers, 2012, Biological materials: Functional adaptations and bioinspired designs: Progress in Materials Science, v. 57, p. 1492-1704.

Chen, S., and H. Gao, 2007, Bio-inspired mechanics of reversible adhesion: Orientation-dependent adhesion strength for non-slipping adhesive contact with transversely

isotropic elastic materials: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v. 55, p. 1001-1015.

Corni, I., T. J. Harvey, J. A. Wharton, K. R. Stokes, F. C. Walsh, and R. J. Wood, 2012, A review of experimental techniques to produce a nacre-like structure: Bioinspir Biomim, v. 7, p. 031001.

Costanza, R., 2007, Value of the world's ecosystem services: the influence of a single paper.

Currey, J., 2002, Bones: structure and mechanics: New Jersey, Princeton University Press.

Da Vinci, L., 1952, The notebooks of Leonardo da Vinci Oxford.

Dai, Y.-A., H.-C. Chang, K.-Y. Lai, C.-A. Lin, R.-J. Chung, G.-R. Lin, and J.-H. He, 2010, Subwavelength Si nanowire arrays for self-cleaning antireflection coatings: Journal of Materials Chemistry, v. 20, p. 10924-10930.

Daltorio, K., S. Gorb, A. Peressadko, A. Horchler, R. Ritzmann, and R. Quinn, 2006, A Robot that Climbs Walls using Micro-structured Polymer Feet, *in* M. O. Tokhi, G. S. Virk, and M. A. Hossain, eds., Climbing and Walking Robots, Springer Berlin Heidelberg, p. 131-138.

Davies, J., S. Haq, T. Hawke, and J. P. Sargent, 2009, A practical approach to the development of a synthetic Gecko tape: International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 29, p. 380-390.

Day, J. L., V. Ramakrishnan, and S. S. Bang, 2003, Microbiologically induced sealant for concrete crack remediation, 16th Engineering Mechanics Conference, Seattle, Washington.

De Muynck, W., K. Cox, N. D. Belie, and W. Verstraete, 2008a, Bacterial carbonate precipitation as an alternative surface treatment for concrete: Construction and Building Materials, v. 22, p. 875-885.

De Muynck, W., N. De Belie, and W. Verstraete, 2010, Microbial carbonate precipitation in construction materials: A review: Ecological Engineering, v. 36, p. 118-136.

De Muynck, W., D. Debrouwer, N. De Belie, and W. Verstraete, 2008b, Bacterial carbonate precipitation improves the durability of cementitious materials: Cement and Concrete Research, v. 38, p. 1005-1014.

DeJong, J., M. Fritzges, and K. Nüsslein, 2006, Microbially Induced Cementation to Control Sand Response to Undrained Shear: Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, v. 132, p. 1381-1392.

DeJong, J. T., B. M. Mortensen, B. C. Martinez, and D. C. Nelson, 2010, Bio-mediated soil improvement: Ecological Engineering, v. 36, p. 197-210.

DeJong, J. T., K. Soga, S. A. Banwart, W. R. Whalley, T. R. Ginn, D. C. Nelson, B. M. Mortensen, B. C. Martinez, and T. Barkouki, 2011, Soil engineering in vivo: harnessing natural biogeochemical systems for sustainable, multi-functional engineering solutions: J R Soc Interface, v. 8, p. 1-15.

Deville, S., E. Saiz, R. K. Nalla, and A. P. Tomsia, 2006, Freezing as a Path to Build Complex Composites: Science, v. 311, p. 515-518.

Dick, J., W. De Windt, B. De Graef, H. Saveyn, P. Van der Meeren, N. De Belie, and W. Verstraete, 2006, Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by Bacillus species: Biodegradation, v. 17, p. 357-67.

Drelich, J., E. Chibowski, D. D. Meng, and K. Terpilowski, 2011, Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials: Soft Matter, v. 7, p. 9804-9828.

Eadie, L., and T. K. Ghosh, 2011, Biomimicry in textiles: past, present and potential. An overview: Journal of The Royal Society Interface, v. 8, p. 761-775.

Epstein, L., and R. Nicholson, 2006, Adhesion and Adhesives of Fungi and Oomycetes, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 41-62.

Ercole, C., Bozzelli, P., Altieri, F., Cacchio, P., Santacecilia, A., & Del Gallo, M., 2012, Exopolymeric substances involved in calcium carbonate biomineralization and their use to preserve and restore stone monuments. : Environmental Engineering Management Journal p. 85-90.

Ettenauer, J., G. Pinar, K. Sterflinger, M. T. Gonzalez-Munoz, and F. Jroundi, 2011, Molecular monitoring of the microbial dynamics occurring on historical limestone buildings during and after the in situ application of different bio-consolidation treatments: Sci Total Environ, v. 409, p. 5337-52.

Ferrer, M., J. Quevedo-Sarmiento, M. Rivadeneyra, V. Bejar, R. Delgado, and A. Ramos-Cormenzana, 1988, Calcium carbonate precipitation by two groups of moderately halophilic microorganisms at different temperatures and salt concentrations: Current Microbiology, v. 17, p. 221-227.

Ferris, F. G., L. G. Stehmeler, A. Kantzas, and F. M. Mouritis, 1992, Bacteriogenic Mineral Plugging, Petroleum Society of Canada.

Foster, J. S., S. J. Green, S. R. Ahrendt, S. Golubic, R. P. Reid, K. L. Hetherington, and L. Bebout, 2009, Molecular and morphological characterization of cyanobacterial diversity in the stromatolites of Highborne Cay, Bahamas: Isme j, v. 3, p. 573-87.

Fragaszy, R. J., J. C. Santamarina, A. Amekudzi, D. Assimaki, R. Bachus, S. E. Burns, M. Cha, G. C. Cho, D. D. Cortes, S. Dai, D. N. Espinoza, L. Garrow, H. Huang, J. Jang, J. W. Jung, S. Kim, K. Kurtis, C. Lee, C. Pasten, H. Phadnis, G. Rix, H. S. Shin, M. C. Torres, and C. Tsouris, 2011, Sustainable development and energy geotechnology — Potential roles for geotechnical engineering: KSCE Journal of Civil Engineering, v. 15, p. 611-621.

Frankel, R. B., and D. A. Bazylinski, 2003, Biologically Induced Mineralization by Bacteria: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 54, p. 95-114.

Fratzl, P., 2007, Biomimetic materials research: what can we really learn from nature's structural materials?: Journal of The Royal Society Interface, v. 4, p. 637-642.

Fredrickson, J. K., J. M. Zachara, D. L. Balkwill, D. Kennedy, S. M. Li, H. M. Kostandarithes, M. J. Daly, M. F. Romine, and F. J. Brockman, 2004, Geomicrobiology of high-level nuclear waste-contaminated vadose sediments at the hanford site, washington state: Appl Environ Microbiol, v. 70, p. 4230-41.

Freitas Salgueiredo, C., 2013, Modeling inspiration for innovative NPD: lessons from biomimetics, HAL.

Fujishima, A., R. Wang, K. Hashimoto, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, 1997, Light-induced amphiphilic surfaces: Nature, v. 388, p. 431-432.

Fujishima, A., X. Zhang, and D. A. Tryk, 2008, TiO2 photocatalysis and related surface phenomena: Surface Science Reports, v. 63, p. 515-582.

Galilei, G., 2005, On the shoulders of giants: Philadelphia, Running Press Book Publishers.

Gao, X., X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, and L. Jiang, 2007, The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Compound Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft Lithography: Advanced Materials, v. 19, p. 2213-2217.

Gauri, K., and J. Bandyopadhyay, 1999, Carbonate stone: chemical behavior. Durability and conservation: New York, Springer.

Geim, A. K., S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, and S. Y. Shapoval, 2003, Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair: Nat Mater, v. 2, p. 461-463.

George, M. W., and B. Mila, 2004, Biomimetic Approaches to the Design of Functional, Self-Assembling Systems, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Six Volume Set (Print Version), CRC Press.

Ghosh, P., S. Mandal, B. D. Chattopadhyay, and S. Pal, 2005, Use of microorganism to improve the strength of cement mortar: Cement and Concrete Research, v. 35, p. 1980-1983.

Ghosh, S., M. Biswas, B. D. Chattopadhyay, and S. Mandal, 2009, Microbial activity on the microstructure of bacteria modified mortar: Cement and Concrete Composites, v. 31, p. 93-98.

González-Muñoz, M. T., 2008, Bacterial biomineralization applied to the protection-consolidation of ornamental stone: current development and perspectives: Coalition, p. 12–18.

Gosline, J. M., P. A. Guerette, C. S. Ortlepp, and K. N. Savage, 1999, The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function: J Exp Biol, v. 202, p. 3295-303.

Graham, L. D., V. Glattauer, M. G. Huson, J. M. Maxwell, R. B. Knott, J. W. White, P. R. Vaughan, Y. Peng, M. J. Tyler, J. A. Werkmeister, and J. A. Ramshaw, 2005, Characterization of a protein-based adhesive elastomer secreted by the Australian frog Notaden bennetti: Biomacromolecules, v. 6, p. 3300-12.

Grignard, B., A. Vaillant, J. de Coninck, M. Piens, A. M. Jonas, C. Detrembleur, and C. Jerome, 2010, Electrospinning of a Functional Perfluorinated Block Copolymer as a Powerful Route for Imparting Superhydrophobicity and Corrosion Resistance to Aluminum Substrates: Langmuir, v. 27, p. 335-342.

Guo, Z., W. Liu, and B.-L. Su, 2011, Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional: Journal of Colloid and Interface Science, v. 353, p. 335-355.

Haag, A., 2006, Mechanical Properties of Bacterial Exopolymeric Adhesives and their Commercial Development, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 1-19.

Hansen, W. R., and K. Autumn, 2005, Evidence for self-cleaning in gecko setae: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 102, p. 385-389.

Hardy, J. G., and T. R. Scheibel, 2010, Composite materials based on silk proteins: Progress in Polymer Science, v. 35, p. 1093-1115.

Harkes, M. P., L. A. van Paassen, J. L. Booster, V. S. Whiffin, and M. C. M. van Loosdrecht, 2010, Fixation and distribution of bacterial activity in sand to induce carbonate precipitation for ground reinforcement: Ecological Engineering, v. 36, p. 112-117.

Harkness, J. M. B. L. a. M., 2001, A lifetime of connections : Otto Herbert Schmitt, 1913-1998: Minneapolis, Minn., The Bakken Library and Museum.

Heyrman, J., J. Mergaert, R. Denys, and J. Swings, 1999, The use of fatty acid methyl ester analysis (FAME) for the identification of heterotrophic bacteria present on three mural paintings showing severe damage by microorganisms: FEMS Microbiology Letters, v. 181, p. 55-62.

Holl, S. M., D. Hansen, J. H. Waite, and J. Schaefer, 1993, Solid-State NMR Analysis of Cross-Linking in Mussel Protein Glue: Archives of Biochemistry and Biophysics, v. 302, p. 255-258.

Howarter, J. A., and J. P. Youngblood, 2008, Self-Cleaning and Next Generation Anti-Fog Surfaces and Coatings: Macromolecular Rapid Communications, v. 29, p. 455-466.

Ishizaki, T., Y. Masuda, and M. Sakamoto, 2011, Corrosion resistance and durability of superhydrophobic surface formed on magnesium alloy coated with nanostructured cerium oxide film and fluoroalkylsilane molecules in corrosive NaCl aqueous solution: Langmuir, v. 27, p. 4780-8.

Izadi, H., and A. Penlidis, 2013, Recent Advances in Synthesis and Characterization of Adhesives: Macromolecular Reaction Engineering, v. 7, p. 482-483.

Jiao, Y., S. Gorb, and M. Scherge, 2000, Adhesion measured on the attachment pads of Tettigonia viridissima (Orthoptera, insecta): J Exp Biol, v. 203, p. 1887-95.
Jonkers, H., 2007, Self Healing Concrete: A Biological Approach, *in* S. van der Zwaag, ed., Self Healing Materials: Springer Series in Materials Science, v. 100, Springer Netherlands, p. 195-204.
Jonkers, H. M., A. Thijssen, G. Muyzer, O. Copuroglu, and E. Schlangen, 2010, Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete: Ecological Engineering, v. 36, p. 230-235.
Jroundi, F., A. Fernandez-Vivas, C. Rodriguez-Navarro, E. J. Bedmar, and M. T. Gonzalez-Munoz, 2010, Bioconservation of deteriorated monumental calcarenite stone and identification of bacteria with carbonatogenic activity: Microb Ecol, v. 60, p. 39-54.
Jroundi, F., M. L. Merroun, J. M. Arias, A. Rossberg, S. Selenska-Pobell, and M. T. González-Muñoz, 2007, Spectroscopic and Microscopic Characterization of Uranium Biomineralization in Myxococcus xanthus: Geomicrobiology Journal, v. 24, p. 441-449.
Kamennaya, N. A., E. A. Holman, L. Mahoney, M. Zemla, J. Cappuccio, L. A. Chavarría, S. M. Swarbreck, C. Ajo-Franklin, M. Auer, T. Northen, H.-Y. Holman, and C. Jansson, 2013: Lawrence Berkeley National Laboratory v. 7, p. 6774–6781.
Kamino, K., 2006, Barnacle Underwater Attachment, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 145-166.
Karthick, B., and R. Maheshwari, 2008, Lotus-inspired nanotechnology applications: Resonance, v. 13, p. 1141-1145.
Kellar, E., and R. Bogue, 2008, Biomimetic adhesives: a review of recent developments: Assembly Automation, v. 28, p. 282-288.
Keten, S., and M. J. Buehler, 2010, Atomistic model of the spider silk nanostructure: Applied Physics Letters, v. 96, p. -.
Kim, H. K., S. J. Park, J. I. Han, and H. K. Lee, 2013, Microbially mediated calcium carbonate precipitation on normal and lightweight concrete: Construction and Building Materials, v. 38, p. 1073-1082.
Kitchener, A., 1988, An analysis of the forces of fighting of the blackbuck (Antilope cervicapra) and the bighorn sheep (Ovis canadensis) and the mechanical design of the horn of bovids: Journal of Zoology, v. 214, p. 1-20.
Koch, K., and W. Barthlott, 2009, Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials: Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, 				Physical and Engineering Sciences, v. 367, p. 1487-1509.
Kohnauser, K., 2009, Introduction to geomicrobiology, Blackwell Publishing.
Kolednik, O., J. Predan, F. D. Fischer, and P. Fratzl, 2011, Bioinspired Design Criteria for Damage-Resistant Materials with Periodically Varying Microstructure: Advanced Functional Materials, v. 21, p. 3634-3641.
Krausmann, F., S. Gingrich, N. Eisenmenger, K.-H. Erb, H. Haberl, and M. Fischer-Kowalski, 2009, Growth in global materials use, GDP and population during the 20th century: Ecological Economics, v. 68, p. 2696-2705.
Kremer, B., J. Kazmierczak, and L. J. Stal, 2008, Calcium carbonate precipitation in cyanobacterial mats from sandy tidal flats of the North Sea: Geobiology, v. 6, p. 46-56.
Kwak, G., S. Jung, and K. Yong, 2011, Multifunctional transparent ZnO nanorod films: Nanotechnology, v. 22, p. 115705.
Le Métayer-Levrel, G., S. Castanier, G. Orial, J. F. Loubière, and J. P. Perthuisot, 1999, Applications of bacterial carbonatogenesis to the protection and regeneration of limestones in buildings and historic patrimony: Sedimentary Geology, v. 126, p. 25-34.

Lee, B., J. Dalsin, and P. Messersmith, 2006a, Biomimetic Adhesive Polymers Based on Mussel Adhesive Proteins, *in* A. Smith, and J. Callow, eds., Biological Adhesives, Springer Berlin Heidelberg, p. 257-278.

Lee, D., M. F. Rubner, and R. E. Cohen, 2006b, All-Nanoparticle Thin-Film Coatings: Nano Letters, v. 6, p. 2305-2312.

Lee, H., B. P. Lee, and P. B. Messersmith, 2007, A reversible wet/dry adhesive inspired by mussels and geckos: Nature, v. 448, p. 338-341.

Lee, S. G., D. Y. Lee, H. S. Lim, D. H. Lee, S. Lee, and K. Cho, 2010, Switchable Transparency and Wetting of Elastomeric Smart Windows: Advanced Materials, v. 22, p. 5013-5017.

Li, X., X. Du, and J. He, 2010, Self-Cleaning Antireflective Coatings Assembled from Peculiar Mesoporous Silica Nanoparticles: Langmuir, v. 26, p. 13528-13534.

Li, Y., J. Zhang, S. Zhu, H. Dong, F. Jia, Z. Wang, Z. Sun, L. Zhang, Y. Li, H. Li, W. Xu, and B. Yang, 2009, Biomimetic Surfaces for High-Performance Optics: Advanced Materials, v. 21, p. 4731-4734.

Lian, B., Q. Hu, J. Chen, J. Ji, and H. H. Teng, 2006, Carbonate biomineralization induced by soil bacterium Bacillus megaterium: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. 5522-5535.

Liehui, G., S. Sunny, C. Lijie, M. A. Pulickel, and D. Ali, 2007, Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 104, p. 10792-10795.

Lin, L., M. Liu, L. Chen, P. Chen, J. Ma, D. Han, and L. Jiang, 2010, Bio-Inspired Hierarchical Macromolecule–Nanoclay Hydrogels for Robust Underwater Superoleophobicity: Advanced Materials, v. 22, p. 4826-4830.

Liu, K., and L. Jiang, 2011a, Bio-inspired design of multiscale structures for function integration: Nano Today, v. 6, p. 155-175.

Liu, K., and L. Jiang, 2011b, Metallic surfaces with special wettability: Nanoscale, v. 3, p. 825-838.

Liu, K., and L. Jiang, 2011c, Multifunctional integration: from biological to bio-inspired materials: ACS Nano, v. 5, p. 6786-90.

Liu, K., and L. Jiang, 2012, Bio-Inspired Self-Cleaning Surfaces: Annual Review of Materials Research, v. 42, p. 231-263.

Liu, K., Y. Tian, and L. Jiang, 2013, Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application: Progress in Materials Science, v. 58, p. 503-564.

Liu, K., M. Zhang, J. Zhai, J. Wang, and L. Jiang, 2008a, Bioinspired construction of Mg–Li alloys surfaces with stable superhydrophobicity and improved corrosion resistance: Applied Physics Letters, v. 92, p. -.

Liu, Z., X. Zhang, T. Murakami, and A. Fujishima, 2008b, Sol–gel SiO2/TiO2 bilayer films with self-cleaning and antireflection properties: Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 92, p. 1434-1438.

Masselter, T., W. Barthlott, G. Bauer, B. Jürgen, C. Frank, D.-K. Petra, G. Friederike, G. Maik, T. Haushahn, M. Hermann, H. Immink, J. Knippers, J. Lienhard, R. Luchsinger, K. Lunz, C. Mattheck, M. Milwich, N. Mölders, C. Neinhuis, A. Nellesen, S. Poppinga, M. Rechberger, S. Schleicher, C. Schmitt, H. Schwager, R. Seidel, O. Speck, T. Stegmaier, I. Tesari, M. Thielen, and T. Speck, 2011, Biomimetic Products, *in* Y. Bar-Cohen, ed., Biomimetics: Nature-Based Innovation, CRC Press.

Masselter, T., and T. Speck, 2011, Biomimetic Fiber-Reinforced Compound Materials, *in* P. M. Cavrak, ed., Advances in Biomimetics, InTech.

May, E., 2005, Biobrush Research Monograph: Novel Approaches to Conserve Our European Heritage: EVK4-CT-2001-00055.

Mayer, G., 2005, Rigid biological systems as models for synthetic composites: Science, v. 310, p. 1144-7.
Meadows, D. H., J. Randers, and D. L. Meadows, 1992, Beyond the Limits: Confronting Global Collapse, Envisioning a Sustainable Future.
Meadows, D. H. M., Dennis L. Jørgen RandersWilliam W. Behrens, 1972, The Limits to Growth: A report for the Club of Rome's Project on the Predicament of Mankind.
Meuler, A. J., J. D. Smith, K. K. Varanasi, J. M. Mabry, G. H. McKinley, and R. E. Cohen, 2010, Relationships between Water Wettability and Ice Adhesion: ACS Applied Materials & Interfaces, v. 2, p. 3100-3110.
Meyers, M. A., P.-Y. Chen, A. Y.-M. Lin, and Y. Seki, 2008, Biological materials: Structure and mechanical properties: Progress in Materials Science, v. 53, p. 1-206.
Meyers, M. A., J. McKittrick, and P.-Y. Chen, 2013, Structural Biological Materials: Critical Mechanics-Materials Connections: Science, v. 339, p. 773-779.
Min, W.-L., B. Jiang, and P. Jiang, 2008, Bioinspired Self-Cleaning Antireflection Coatings: Advanced Materials, v. 20, p. 3914-3918.
Mishchenko, L., B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin, and J. Aizenberg, 2010, Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets: ACS Nano, v. 4, p. 7699-7707.
Munch, E., 2009, Tough, bio-inspired hybrid materials.
Nakata, K., M. Sakai, T. Ochiai, T. Murakami, K. Takagi, and A. Fujishima, 2011, Antireflection and Self-Cleaning Properties of a Moth-Eye-Like Surface Coated with TiO2 Particles: Langmuir, v. 27, p. 3275-3278.
Oaki, Y., and H. Imai, 2005, The Hierarchical Architecture of Nacre and Its Mimetic Material: Angewandte Chemie International Edition, v. 44, p. 6571-6575.
Pacheco-Torgal, F., 2014, Evolução das candidaturas ao curso de engenharia civil em universidades Portuguesas. Breve análise e possíveis contributos para o aumento da capacidade de atração do curso. , *Universidade do Minho, Unidade de Investigação C-TAC*.
Pacheco-Torgal, F., and S. Jalali, 2010a, A sustentabilidade dos materiais de construção: Guimarães, Tecminho.
Pacheco-Torgal, F., and S. Jalali, 2010b, Considerações sobre a sustentabilidade dos materiais de construção, Revista Construção Magazine Nº 35, p. 35-38.
Pacheco-Torgal, F., and S. Jalali, 2011a, Eco-efficient Construction and Building Materials: Springer Science & Business Media.
Pacheco-Torgal, F., and S. Jalali, 2011b, Materiais biomiméticos: materiais de construção inspirados na natureza.
Pacheco-Torgal, F., and S. Jalali, 2011c, Materiais biomiméticos: materiais de construção inspirados na natureza: Revista Arte & Construção 240, p. 38-40.
Pacheco-Torgal, F., S. Jalali, and A. Fucic, 2012, Toxicity of Building Materials Elsevier.
Pacheco-Torgal, F., and J. A. Labrincha, 2013a, Biotech cementitious materials: Some aspects of an innovative approach for concrete with enhanced durability: Construction and Building Materials, v. 40, p. 1136-1141.
Pacheco-Torgal, F., and J. A. Labrincha, 2013b, Biotechnologies and bioinspired materials for the construction industry: an overview: International Journal of Sustainable Engineering, v. 7, p. 235-244.
Pacheco-Torgal, F., and J. A. Labrincha, 2013c, The future of construction materials research and the seventh UN Millennium Development Goal: A few insights: Construction and Building Materials, v. 40, p. 729-737.
Park, J. M., S. J. Park, W. J. Kim, and S. Y. Ghim, 2012a, Application of antifungal CFB to increase the durability of cement mortar: J Microbiol Biotechnol, v. 22, p. 1015-20.

Park, S.-J., S.-H. Park, and S.-Y. Ghim, 2014, The Effects of Paenibacillus polymyxa E681 on Antifungal and Crack Remediation of Cement Paste: Current Microbiology, p. 1-5.

Park, S. J., J. M. Park, W. J. Kim, and S. Y. Ghim, 2012b, Application of Bacillus subtilis 168 as a multifunctional agent for improvement of the durability of cement mortar: J Microbiol Biotechnol, v. 22, p. 1568-74.

Phillips, A. J., R. Gerlach, E. Lauchnor, A. C. Mitchell, A. B. Cunningham, and L. Spangler, 2013, Engineered applications of ureolytic biomineralization: a review: Biofouling, v. 29, p. 715-733.

Planavsky, N., R. P. Reid, T. W. Lyons, K. L. Myshrall, and P. T. Visscher, 2009, Formation and diagenesis of modern marine calcified cyanobacteria: Geobiology, v. 7, p. 566-76.

Podsiadlo, P., A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, and N. A. Kotov, 2007, Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites: Science, v. 318, p. 80-83.

Ramachandran, S., V. Ramakrishnan, and S. Bang, 2001, Remediation of Concrete Using Microorganisms: ACI Mater J, v. 98, p. 3-9.

Ramakrishnan, S. K., R. K. Panchalan, and S. S. Bang, 2005, Improvement of Concrete Durability by Bacterial Mineral Precipitation: 11th International Conference on Fracture.

Ramakrishnan, V., 2007, Performance characteristics of bacterial concrete: a smart biomaterial, Proceedings of the First International Conference on Recent Advances in Concrete Technology, Washington DC, USA, p. 67-68.

Rebata-Landa, V., and J. C. Santamarina, 2006, Mechanical limits to microbial activity in deep sediments: Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 7, p. Q11006.

Reddy, M. S., V. Achal, and A. Mukherjee, 2012, Microbial Concrete, a Wonder Metabolic Product That Remediates the Defects in Building Structures, *in* T. Satyanarayana, and B. N. Johri, eds., Microorganisms in Environmental Management, Springer Netherlands, p. 547-568.

Reddy, S., M. Rao, P. Aparnac, and C. Sasikala, 2010, Performance of standard grade bacterial (bacillus subtilis) concrete: Asian Journal of Civil Engineering (Building and Housing), v. 11, p. 43-55.

Riding, R., 2009, An atmospheric stimulus for cyanobacterial-bioinduced calcification ca. 350 million years ago?: PALAIOS, v. 24, p. 685-696.

Ringlein, J., and M. O. Robbins, 2004, Understanding and illustrating the atomic origins of friction: American Journal of Physics, v. 72, p. 884-891.

Riskin, D. K., and M. B. Fenton, 2001, Sticking ability in Spix's disk-winged bat, Thyroptera tricolor (Microchiroptera: Thyropteridae): Canadian Journal of Zoology, v. 79, p. 2261-2267.

Rodriguez-Navarro, C., M. Rodriguez-Gallego, K. Ben Chekroun, and M. T. Gonzalez-Muñoz, 2003, Conservation of Ornamental Stone by Myxococcus xanthus-Induced Carbonate Biomineralization: Applied and Environmental Microbiology, v. 69, p. 2182-2193.

Santamarina, J. C., A. Klein, and M. Fam, 2001, Soils and waves:Particulate materials behavior, characterization and process monitoring: Journal of Soils and Sediments, v. 1, p. 130-130.

Sarayu, K., N. Iyer, and A. R. Murthy, 2014, Exploration on the Biotechnological Aspect of the Ureolytic Bacteria for the Production of the Cementitious Materials—a Review: Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 172, p. 2308-2323.

Sarkar, D. K., and M. Farzaneh, 2009, Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion: Journal of Adhesion Science and Technology, v. 23, p. 1215-1237.

Scardino, A. J., and R. de Nys, 2011, Mini review: Biomimetic models and bioinspired surfaces for fouling control: Biofouling, v. 27, p. 73-86.

Shear, W. A., J. M. Palmer, J. A. Coddington, and P. M. Bonamo, 1989, A devonian spinneret: early evidence of spiders and silk use: Science, v. 246, p. 479-81.
Shirtcliffe, N. J., G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton, 2010, An introduction to superhydrophobicity: Advances in Colloid and Interface Science, v. 161, p. 124-138.
Siddique, R., and N. K. Chahal, 2011, Effect of ureolytic bacteria on concrete properties: Construction and Building Materials, v. 25, p. 3791-3801.
Sitti, M., and R. S. Fearing, 2003, Synthetic gecko foot-hair micro/nano-structures as dry adhesives: Journal of Adhesion Science and Technology, v. 17, p. 1055-1073.
Soon, N., L. Lee, T. Khun, and H. Ling, 2013, Improvements in engineering properties of soils through microbial-induced calcite precipitation: KSCE Journal of Civil Engineering, v. 17, p. 718-728.
Speck, T., and O. Speck, 2008, Process sequences in biomimetic research, *in* C. A. Brebbia, ed., Design and Nature IV: Southampton, WIT Press, p. 3-11.
Stamate, M., and G. Lazar, 2007, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials: Romanian Technical Sciences Academy, v. 3, p. 280-285.
Studart, A. R., 2012, Towards High-Performance Bioinspired Composites: Advanced Materials, v. 24, p. 5024-5044.
Susana, G. F., C. I. Maria, and J. S. Humberto, 2002, Effect of a cyanobacterial community on calcium carbonate precipitation in Puente del Inca Mendoza, Argentina: Acta Botanica Croatica, v. 61, p. 1-9.
Suárez, J., 2011, Bioadhesives, *in* L. M. da Silva, A. Öchsner, and R. Adams, eds., Handbook of Adhesion Technology, Springer Berlin Heidelberg, p. 1385-1408.
Tang, H., F. Barthelat, and H. D. Espinosa, 2007, An elasto-viscoplastic interface model for investigating the constitutive behavior of nacre: Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v. 55, p. 1410-1438.
Tang, Z., N. A. Kotov, S. Magonov, and B. Ozturk, 2003, Nanostructured artificial nacre: Nat Mater, v. 2, p. 413-418.
Thomas, J. B., and N. A. Peppas, 2008, Adhesives, *in* G. E. Wnek, and G. L. Bowlin, eds., Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, CRC Press, p. 1-7.
Thompson, D., 1968, On growth and form: Cambridge, Cambridge University Press.
Tiano, P., L. Biagiotti, and G. Mastromei, 1999, Bacterial bio-mediated calcite precipitation for monumental stones conservation: methods of evaluation: J Microbiol Methods, v. 36, p. 139-45.
Tombolato, L., E. E. Novitskaya, P.-Y. Chen, F. A. Sheppard, and J. McKittrick, 2010, Microstructure, elastic properties and deformation mechanisms of horn keratin: Acta Biomaterialia, v. 6, p. 319-330.
Toohey, K. S., N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, and S. R. White, 2007, Self-healing materials with microvascular networks: Nat Mater, v. 6, p. 581-585.
Tourney, J., and B. T. Ngwenya, 2009, Bacterial exopolymeric substances (EPS) mediate CaCO3 moprhology and polymorphism: Chemical Geology, p. 138–146.
Van Paassen, L. A., C. M. Daza, M. Staal, D. Y. Sorokin, W. Van der Zon, and M. C. M. Van Loosdrecht, 2010, Potential soil reinforcement by biological denitrification: Ecological Engineering, v. 36, p. 168-175.
Van Waasbergen, L. G., F. H. Balkwill Dl Fau - Crocker, B. N. Crocker Fh Fau - Bjornstad, R. V. Bjornstad Bn Fau - Miller, and R. V. Miller, Genetic diversity among Arthrobacter species collected across a heterogeneous series of terrestrial deep-subsurface sediments as determined on the basis of 16S rRNA and recA gene sequences.
Van Wijngaarden, W. K., F. J. Vermolen, G. A. M. Van Meurs, and C. Vuik, 2012, A Mathematical Model and Analytical Solution for the Fixation of Bacteria in Biogrout: Transport in Porous Media, v. 92, p. 847-866.

Varanasi, K. K., T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu, and N. Bhate, 2010, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces: Applied Physics Letters, v. 97, p. -.

Veedu, V. P., A. Cao, X. Li, K. Ma, C. Soldano, S. Kar, P. M. Ajayan, and M. N. Ghasemi-Nejhad, 2006, Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests: Nat Mater, v. 5, p. 457-462.

Verplanck, N., Y. Coffinier, V. Thomy, and R. Boukherroub, 2007, Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces: Nanoscale Research Letters, v. 2, p. 577-596.

Vincent, J., 1991, Structural biomaterials: New Jersey, Princeton University Press.

Waite, J. H., N. H. Andersen, S. Jewhurst, and C. Sun, 2005, Mussel Adhesion: Finding the Tricks Worth Mimicking: The Journal of Adhesion, v. 81, p. 297-317.

Wang, H., Y. Hu, L. Zhang, and C. Li, 2010, Self-Cleaning Films with High Transparency Based on TiO2 Nanoparticles Synthesized via Flame Combustion: Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, p. 3654-3662.

Weitzman, M. L., 2007, A Review of the Stern Review on the Economics of Climate Change: Journal of Economic Literature, v. 45, p. 703-724.

Whiffin, V. S., 2004 Microbial CaCO3 precipitation for the production of Biocement, Perth Australia, Murdoch University.

Whiffin, V. S., L. A. van Paassen, and M. P. Harkes, 2007, Microbial Carbonate Precipitation as a Soil Improvement Technique: Geomicrobiology Journal, v. 24, p. 417-423.

White, S. R., N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, and S. Viswanathan, 2001, Autonomic healing of polymer composites: Nature, v. 409, p. 794-797.

Whitman, W. B., D. C. Coleman, and W. J. Wiebe, 1998, Prokaryotes: The unseen majority: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 95, p. 6578-6583.

Wiktor, V., and H. M. Jonkers, 2011, Quantification of crack-healing in novel bacteria-based self-healing concrete: Cement and Concrete Composites, v. 33, p. 763-770.

Yao, L., and J. He, 2014, Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces: Progress in Materials Science, v. 61, p. 94-143.

Yee, E., J. Lee, Y. Kim, K. Kim, and B. Chun, 2014, Stabilization mechanism for sands treated with organic acids: KSCE Journal of Civil Engineering, v. 18, p. 1001-1008.

Yurdumakan, B., N. R. Raravikar, P. M. Ajayan, and A. Dhinojwala, 2005, Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes: Chem Commun (Camb), p. 3799-801.

Zhang, X., H. Chen, and H. Zhang, 2007, Layer-by-layer assembly: from conventional to unconventional methods: Chemical Communications, p. 1395-1405.

Zhao, N., Z. Wang, C. Cai, H. Shen, F. Liang, D. Wang, C. Wang, T. Zhu, J. Guo, Y. Wang, X. Liu, C. Duan, H. Wang, Y. Mao, X. Jia, H. Dong, X. Zhang, and J. Xu, 2014, Bioinspired Materials: from Low to High Dimensional Structure: Advanced Materials, p. n/a-n/a.

Zippel, B., J. J. Dynes, M. Obst, J. R. Lawrence, and T. R. Neu, 2009: Environmental Earth Sciences, v. 1, p. 26-27.

Zorba, V., X. Chen, and S. S. Mao, 2010, Superhydrophilic TiO2 surface without photocatalytic activation: Applied Physics Letters, v. 96, p. -.