

# **O Comportamento de produtos autolimpeza em ETICS**

**Ana Sofia Vieira da Silva**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Civil**

Orientadores: Professora Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

Doutora Maria do Rosário da Silva Veiga

**Júri**

Presidente: Professora Doutora Maria Cristina De Oliveira Matos Silva

Orientador: Professora Doutora Inês Dos Santos Flores Barbosa Colen

Vogal: Professora Doutora Maria Paulina Santos Forte de Faria Rodrigues

**Janeiro de 2021**

## Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho original da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

## **Agradecimentos**

A presente dissertação marca o fim da jornada à qual me dediquei com todo o esforço nos últimos 6 anos, desta forma gostaria de agradecer às pessoas que contribuíram para que pudesse chegar até aqui. Assim, agradeço:

À Professora Inês Flores-Colen, minha orientadora do IST, pela disponibilidade, pela ajuda prestada ao longo de todo o trabalho e pela excelente revisão de cada capítulo. Queria agradecer também a confiança depositada em mim desde o primeiro dia.

À Eng.<sup>a</sup> Maria do Rosário Veiga, minha orientadora no LNEC, pela disponibilidade, pelo acompanhamento durante a campanha experimental, pela ajuda prestada e pela revisão da dissertação. Queria também agradecer a oportunidade de realizar a campanha experimental no LNEC e pela possibilidade de usar as instalações.

Ao projeto WGB\_Shield (FCT / PTDC / ECI – EGC / 30681/2017) –financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), ao Laboratório do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos inserido no Departamento de Edifícios (DED/NRI) no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), ao Laboratório de Mineralogia e Petrologia (LAMPIS), ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologias (NanoMATlab) e ao Laboratório de Microscopia Eletrónica (MicroLab). Queria também agradecer à Robbialac por disponibilizar o material para a realização da campanha experimental.

Ao Doutor Giovanni Borsoi, pela dedicação, disponibilidade constante, paciência, pelo apoio e por toda ajuda que me deu para a realização desta dissertação.

Ao Eng.<sup>o</sup> João Parracha pela disponibilidade e ajuda prestada durante a campanha experimental.

Aos meus pais, Rui e Ana, pelo exemplo de trabalho, esforço e dedicação que são para mim, sem eles não seria possível ter chegado até aqui. A eles um especial obrigada.

Às minhas irmãs, Marta e Inês, pelo apoio, pela motivação, por acreditarem em mim e por toda a ajuda durante estes 6 anos.

Ao Miguel Andrade, por todo o amor, paciência, motivação e por me ter mostrado muitas vezes qual era o melhor caminho.

Aos meus colegas com quem me cruzei durante estes 6 anos, que marcaram o meu percurso e de certa forma me ajudaram a chegar até aqui.

Obrigada a todos!

## Resumo

O sistema de isolamento térmico pelo exterior do tipo ETICS, é utilizado para melhorar a eficiência energética dos edifícios. No entanto, a sua camada de acabamento está exposta ao meio ambiente, provocando anomalias superficiais neste sistema. Para mitigar estas alterações é necessário recorrer a produtos de proteção com características hidrófugas, biocidas e de autolimpeza. De facto, estes produtos têm a capacidade não só de reduzir a absorção de água e minimizar o crescimento biológico, mas também de realizar a limpeza das fachadas de forma autónoma foto-induzida.

Este estudo tem como principal objetivo estudar a capacidade de autolimpeza de três produtos de proteção, que apresentam todos dióxidos de titânio na sua composição. Inicialmente, realizaram-se ensaios de pré-caracterização para compreender as alterações que estes produtos induzem na superfície da solução ETICS. Os parâmetros determinados através dos ensaios de caracterização incluíram velocidade de propagação dos ultrassons, dureza superficial, brilho, rugosidade e o ângulo de contacto. Seguidamente, executou-se um ensaio de autolimpeza de modo a determinar a eficiência fotocatalítica destes produtos. Este ensaio baseia-se na degradação de três manchas diferentes, (rodamina B - RhB, azul de metileno - MB, e *graffiti*) quando expostas a dois tipos de fontes luminosas ao longo de 360h: monocromática (fonte ultravioleta) e policromática (radiação solar). A avaliação da autolimpeza realizou-se com base na comparação dos resultados obtidos através do colorímetro, entre o início e o fim das exposições. Desta forma, foi possível compreender a degradação das manchas durante as duas exposições e perceber o desempenho de autolimpeza dos três produtos quando aplicados no ETICS.

Conforme os resultados obtidos, observou-se que a aplicação dos três produtos na solução ETICS originaram um aumento da velocidade de propagação dos ultrassons e da dureza superficial. Os produtos contribuíram também para um aumento de brilho da superfície ETICS e reduziram significativamente a rugosidade superficial. Com a determinação do ângulo de contacto foi possível compreender a capacidade de molhabilidade de cada superfície após a aplicação de cada produto. Finalmente, com o ensaio de autolimpeza inferiu-se que os produtos melhoram esta capacidade nos ETICS. Por último, concluiu-se que os produtos podem melhorar a eficiência e durabilidade dos ETICS.

**Palavras-chave:** ETICS; produtos de proteção; autolimpeza; dióxido de titânio; fotocatalise

## **Abstrat**

External thermal insulation composite systems (ETICS) have been widely used to improve the energetic efficiency of the building enclosure. However, the finishing layer of ETICS is constantly exposed to weathering which can lead to physical-mechanical and aesthetical anomalies in this system. Hence, protection products with hydrophobic, biocide and self-cleaning properties must be used to mitigate this problem. In fact, some of these products have a photo-induced self-cleaning ability.

This study aims at studying the behavior of three self-cleaning products when applied on ETICS. The photo-catalysis is induced by the addition of titanium dioxide nanoparticles in these paints. Characterization tests, such as ultrasonic pulse velocity, surface hardness, gloss, color, roughness and wettability by contact angle, were carried to evaluate the alterations that these products possibly induce on the finishing render of the treated ETICS. A self-cleaning test was also carried out to determine the efficiency of these products. This test relies on the degradation of three different stains, rhodamine B (RhB), methylene blue (MB) and graffiti, when exposed for 360 hours to monochromatic (ultraviolet source) or polychromatic (solar radiation) radiation. The self-cleaning effectiveness was evaluated based on the comparison of the colorimetric coordinates prior and after the exposure. It was thus possible to understand the degradation of the stains during the two exposures and to observe the self-cleaning performance of the three products when applied on ETICS.

According to the results, the application of the three products in the ETICS caused an increase on the ultrasonic propagation speed and the surface hardness. The products also contributed to an increase in the gloss of the ETICS surface and significantly reduced its roughness. It was concluded that the protection products enhance the self-cleaning capacity and, ultimately, improve the hydrophobic and aesthetical properties of the ETICS.

**Keywords:** ETICS; protection products; self-cleaning; titanium dioxide; photo-catalysis

# Índice Geral

Agradecimentos.....	i
Resumo .....	ii
Abstrat .....	iii
Índice Geral .....	iv
Índice de Figuras .....	vii
Índice de Tabelas .....	xi
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do tema .....	1
1.2 Objetivos e metodologia da dissertação.....	2
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
2. ETICS e produtos de proteção.....	3
2.1 Enquadramento .....	3
2.2 Constituição do sistema ETICS .....	4
2.3 Avaliação Técnica de ETICS .....	6
2.4 Vantagens do sistema ETICS.....	6
2.5 Anomalias do sistema ETICS .....	7
2.6 Produtos de proteção e fotocatalise .....	9
2.7 Estudos existentes.....	12
2.6 Síntese do capítulo .....	14
3. Materiais e métodos .....	15
3.1 Considerações gerais .....	15
3.2 Materiais .....	15
3.2.1 Solução ETICS.....	15
3.2.2 Produtos de proteção.....	17
3.3 Planeamento experimental .....	18
3.4 Aplicação dos produtos de proteção .....	18
3.4.1 Recomendações das fichas técnicas.....	18
3.4.2 Condições de aplicação .....	19
3.5 Pré-caracterização.....	21
3.5.1 Massa volúmica dos produtos de proteção .....	21

3.5.2	Resíduo seco dos produtos de proteção .....	22
3.5.3	Microscopia ótica.....	23
3.5.4	Microscopia eletrónica de varrimento-SEM .....	23
3.6	Procedimentos experimentais .....	24
3.6.1	Avaliação das características mecânicas por ultrassons.....	24
3.6.2	Resistência mecânica – Dureza da superfície .....	25
3.6.3	Ângulo de contacto .....	25
3.6.4	Brilho .....	26
3.6.5	Rugosidade superficial.....	27
3.6.6	Cor.....	28
3.6.7	Autolimpeza.....	29
3.7	Síntese do capítulo .....	33
4.	Apresentação e análise de resultados .....	35
4.1	Considerações iniciais .....	35
4.2	Pré-caracterização dos produtos de proteção e da solução ETICS .....	35
4.2.1	Massa volúmica dos produtos de proteção .....	35
4.2.2	Resíduo seco dos produtos de proteção .....	36
4.2.3	Microscopia ótica.....	38
4.2.4	Microscopia eletrónica de varrimento - SEM .....	39
4.3	Caracterização inicial dos produtos.....	43
4.3.1	Velocidade de propagação dos ultrassons .....	43
4.3.2	Dureza superficial .....	44
4.3.3	Ângulo de contacto .....	46
4.3.4	Brilho .....	47
4.3.5	Rugosidade .....	48
4.4	Caracterização após a exposição solar e radiação UV dos produtos.....	49
4.4.1	Registo fotográfico dos provetes após a exposição solar e UV .....	50
4.4.2	Velocidade de propagação dos ultrassons .....	50
4.4.3	Dureza superficial .....	51
4.4.4	Brilho .....	52
4.4.5	Rugosidade .....	53

4.5 Síntese dos resultados obtidos da caracterização dos produtos .....	54
4.6 Resultados do ensaio de autolimpeza.....	56
4.6.1 Registo fotográfico dos provetes.....	56
4.6.2 Avaliação com o colorímetro.....	58
4.6.3 Síntese dos resultados obtidos do ensaio da autolimpeza.....	68
4.8 Conclusões do capítulo.....	70
5. Conclusões e desenvolvimentos futuros.....	73
5.1 Considerações finais.....	73
5.2 Desenvolvimentos futuros .....	76
Referências bibliográficas .....	77
ANEXOS.....	A1
ANEXO I – Valores individuais dos ensaios realizados .....	A2
ANEXO II – Registo visual dos provetes durante a exposição solar e luz UV.....	A12
ANEXO III – Resultados individuais do ensaio de autolimpeza.....	A17

## Índice de Figuras

Figura 2.1 - Esquema representativo das camadas constituintes do sistema ETICS, especificando a ordem de aplicação. ....	4
Figura 2.2 - Esquema ilustrativo das pontes térmica quando o isolante é colocado pelo exterior, a), e b) quando é colocado na caixa-de-ar [3]. ....	6
Figura 2.3 - Esquema representativo das reações fotocatalíticas que ocorrem no semicondutor, onde BC é a banda de condução, BV a banda de valência e $\Delta E$ a band gap (adaptado de Xu [48]). ....	12
Figura 3.1 - Aplicação do produto com trincha em banda na placa ETICS .....	20
Figura 3.2 - Provetes cortados e selados com fita onde a) corresponde aos provetes sem produto, P0, b) corresponde ao produto 1, P1, c) corresponde aos provetes do produto, 2, P2, e d) ao produto 3, P3. ....	21
Figura 3.3 - Copo graduado utilizado para medir o volume de produto utilizado para o ensaio da massa volúmica representado por a) e b) corresponde à aplicação do produto no copo. ....	22
Figura 3.4 - Discos de petri identificados com a respetiva tinta, onde representa o ensaio do resíduo seco do a) P1, b) P2 e c) P3 .....	22
Figura 3.5 - Microscópio utilizado para observar as amostras (à esquerda) e observação da secção transversal da solução ETICS no microscópio (à direita). ....	23
Figura 3.6 - Realização do ensaio de ultrassons pelo método indireto, com o auxílio de uma régua. .	25
Figura 3.7 - O durómetro para realizar o ensaio (à esquerda) e a grelha utilizada em cada provete (à direita). ....	25
Figura 3.8 - O equipamento para a medição do ângulo (à esquerda) e a aplicação da microgota na superfície em análise (à direita). ....	26
Figura 3.9 - Representação esquemática com retas pretas dos quadrados para identificar as zonas para medir o brilho (à esquerda) e medição do brilho com o equipamento (à direita). ....	27
Figura 3.10 - Medição da rugosidade da superfície do provete com o rugosímetro recorrendo ao auxílio da grelha. ....	28
Figura 3.11 - As 3 nódoas aplicadas nos provetes: rodamina B, a), azul de metileno, b), e graffiti prateado, c). ....	30
Figura 3.12 - Exemplo de um provete com 2 nódoas de rodamina B(RhB), 2 nódoas de azul de metileno (MB) e graffiti prateado. ....	31
Figura 3.13 - Provetes colocados à exposição solar numa estrutura metálica (à esquerda) e a caixa de madeira para a exposição à radiação UV-A (à direita). ....	33
Figura 4.1 - Valores médios da massa volúmica de cada produto e o respetivo desvio padrão: P1, P2 e P3 .....	36
Figura 4.2 - Valores do solvente perdido e o respetivo teor de sólidos presente em cada produto em análise: P1 a P3 .....	36
Figura 4.3 - Resíduo de sólidos após 24h de ensaio onde a) P1, b) P2 e c) P3 .....	37
Figura 4.4 - Microfotografias ao microscópico ótico da superfície das amostras em estudo: a) superfície da camada de acabamento da solução ETICS; b) superfície de P1, c) P2 e d) P3. ....	38

Figura 4.5 - Observação com o microscópico ótico da secção transversal do ETICS e respetiva medição da espessura da camada de base que está representada por a) e da camada de acabamento sem produtos de proteção que corresponde a b). .....	39
Figura 4.6 - Observação com o microscópico ótico da secção transversal e respetiva medição da espessura da camada de cada produto aplicado na solução ETICS onde a) P1, b) P2 e c) P3. ....	40
Figura 4.7 - Microfotografias ao microscópio eletrónico (SEM) da superfície das amostras a) P0, b) P1, c) P2 e d) P3.....	40
Figura 4.8 - Espectro EDS que representa a caracterização química da superfície da amostra P0 (sistema ETICS no estado inicial, sem produtos aplicados) .....	41
Figura 4.9 - Espectro EDS da caracterização química da superfície P1 que representa o produto 1 .	42
Figura 4.10 - Espectro EDS da caracterização química da superfície P2 que representa o produto 2	42
Figura 4.11 - Espectro EDS da caracterização química da superfície de P3 que representa o produto 3. ....	43
Figura 4.12 - Valores e o desvio padrão da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas, obtida através do declive da regressão linear do ensaio de ultrassons, onde P0 representa a solução ETICS sem produto e P1, P2 e P3 os provetes com os produtos.....	44
Figura 4.13 - Valores médios e o desvio padrão da dureza superficial na solução ETICS(P0) e após a aplicação dos produtos no sistema: P1, P2 e P3.....	45
Figura 4.14 - Ângulo de contacto nas superfícies em estudo onde a) corresponde à solução ETICS, b) à superfície de P1, c) à de P2 e d) à de P3. ....	46
Figura 4.15 - Valores médios do ângulo de contacto e o respetivo desvio padrão para todas as superfícies em estudo: P0(solução ETICS sem produto), P1(produto 1), P2(produto 2) e P3(produto 3). ....	47
Figura 4.16 - Valores médios e o respetivo desvio padrão de brilho no estado inicial de todas as superfícies em estudo: P0(solução ETICS), P1(produto 1), P2(produto 2) e P3(produto 3).....	48
Figura 4.17 - Valores médios e o desvio padrão da rugosidade, no estado inicial, da referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 e P3. ....	49
Figura 4.18 - Registo fotográfico dos provetes após a exposição solar identificado por a) e após a exposição à radiação UV representado por b).....	50
Figura 4.19 - Valores da velocidade de propagação das ondas ultrassónicas, através do declive da regressão linear obtidos dos resultados do ensaio de ultrassons, dos provetes em estudo, P0 a P3: estado inicial, após exposição solar e radiação UV. ....	51
Figura 4.20 - Valores médios da dureza superficial no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV, onde P0 representa a solução ETICS sem produto e P1 a P3 os três produtos em estudo. ....	52
Figura 4.21 - Valores médios e o respetivo desvio padrão de brilho no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV de todas as superfícies em estudo: P0 a P3.....	53
Figura 4.22 - Valores médios da rugosidade e o respetivo desvio padrão, no estado inicial, após a exposição à luz solar e após a exposição à radiação UV: na superfície da referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 a P3. ....	54

Figura 4.23 - Valores médios da velocidade de propagação e da dureza superficial no estado inicial na referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 a P3. ....	55
Figura 4.24 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e de croma, $C^*$ , para cada superfície em estudo (P0, P1, P2 e P3) no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV. ....	59
Figura 4.25 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e do croma, $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e UV na referência, P0, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao graffiti. ....	60
Figura 4.26 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e do croma, $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e UV no provete P1, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao graffiti. ....	61
Figura 4.27 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e do croma, $C^*$ , das manchas no estado inicial e final das duas exposições no provete P2, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao graffiti. ....	63
Figura 4.28 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e do croma, $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e radiação UV do provete P3, onde RhB representa a rodamina B, MB o azul de metileno e G o graffiti. ....	64
Figura 4.29 - Valores médios da luminosidade, $L^*$ , e do croma, $C^*$ , da mancha RhB no estado inicial e após a exposição solar, onde P0 representa a referência, P0, e P1 a P3 os três produtos. ....	65
Figura 4.30 - Valores da variação de cor, $E^*$ , da mancha de rodamina B, RhB, após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3. ....	66
Figura 4.31 - Valores da variação de cor, $E^*$ , da nódoa de azul de metileno, MB, após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3. ....	67
Figura 4.32 - Valores da variação de cor, $E^*$ , da mancha de graffiti após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3. ....	68
Figura A.I.1 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respetivo declive e $R^2$ dos provetes no estado inicial: a) dos três provetes de P0, b) dos três provetes de P1, c) dos três provetes de P2 e d) dos três provetes de P3. ....	A3
Figura A.I.2 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respetivo declive e $R^2$ após a exposição solar dos provetes em estudo: a) os três provetes de P0, b) os três provetes de P1, c) os três provetes de P2 e c) os três provetes de P3. ....	A5
Figura A.I.3 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respetivo declive e $R^2$ após a exposição à radiação UV dos provetes em estudo: a) os três provetes de P0, b) os três provetes de P1, c) os três provetes de P2 e d) os três provetes P2. ....	A7
Figura A.I.4 - Relação entre a velocidade de propagação da sondas ultrassónicas e a dureza superficial. ....	A11
Figura A.III.1 - Valores da temperatura máxima e mínima do ambiente exterior durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza. ....	A17
Figura A.III.2 - Valores individuais do índice ultravioleta (UV) durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza no exterior. ....	A17

Figura A.III.3 - Valores da humidade relativa máxima e mínima do ambiente exterior durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza..... A18

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Anomalias frequentes no ETICS, assim como as causas possíveis e o efeito que estas originam no sistema. ....	8
Tabela 2.2 - Síntese dos estudos científicos onde utilizam corantes, como rodamina B (RhB), para avaliar a capacidade de autolimpeza de superfícies que contem dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) na sua composição. ....	13
Tabela 3.1 - Descrição e propriedades dos componentes constituintes do sistema ETICS, todas as informações estão de acordo com as fichas técnicas dos constituintes do sistema .....	16
Tabela 3.2 - Descrição, propriedades e características físicas dos produtos 1 e 3, informações segundo as fichas técnicas disponíveis dos produtos .....	17
Tabela 3.3 - Identificação dos produtos. ....	18
Tabela 3.4 - Recomendações presentes nas fichas técnicas para a execução da aplicação dos produtos: P1 e P3.....	19
Tabela 3.5 - Valores do consumo na aplicação das tintas respeitando as recomendações das fichas técnicas dos produtos e a quantidade de tinta aplicada na 1 <sup>o</sup> e 2 <sup>o</sup> demão (ml) .....	19
Tabela 3.6 - Identificação dos provetes utilizados para a exposição à luz solar e radiação UV-A.....	31
Tabela 3.7 - Resumo dos ensaios realizados na campanha experimental. ....	34
Tabela 4.1 - Quantidade de resíduo seco num litro de produto, para cada produto em estudo (g/ L). ....	37
Tabela 4.2 - Registo visual dos provetes no início da exposição solar e ao fim de 14 dias da exposição solar .....	56
Tabela 4.3 - Registo visual dos provetes no início da exposição à radiação UV e no fim da exposição à radiação UV. ....	58
Tabela 4.4 - Valores da variação de cor da superfície, $\Delta E^*$ , entre o estado inicial e após a exposição solar e entre o estado inicial e a exposição à luz UV, dos provetes em estudo P0 a P3. ....	60
Tabela A.I.1 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas no estado inicial para os provetes em estudo: P0 a P3 .....	A2
Tabela A.I.2 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação após a exposição solar para os provetes: P0 a P3.....	A4
Tabela A.I.3 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação após a exposição à radiação UV para os provetes: P0 a P3.....	A6
Tabela A.I.4 - Resultados individuais das medições da dureza superficial dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3. ....	A8
Tabela A.I.5 - Resultados individuais das medições do brilho da superfície dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3. ....	A9
Tabela A.I.6 - Resultados individuais das medições da rugosidade da superfície dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3. ....	A10
Tabela A.I.7 - Valores médios do ângulo de contacto e o respetivo desvio padrão. ....	A11
Tabela A.II.1 - Registo fotográfico dos provetes em exposição solar durante o ensaio de autolimpeza. ....	A12

Tabela A.II.2 - Registo fotográfico dos provetes em exposição solar durante o ensaio de autolimpeza (continuação).....	A13
Tabela A.II.3 - Registo fotográfico dos provetes em exposição à radiação UV.....	A14
Tabela A.II.4 - Registo visual dos provetes em exposição à radiação UV (continuação). ....	A15
Tabela A.II.5 - Registo fotográfico dos provetes à radiação UV (continuação). ....	A16
Tabela A.III.1 - Valores médios e o desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro do estado inicial, após a exposição sola e após a radiação UV da cor da superfície dos provetes: P0 a P3.....	A18
Tabela A.III.2 - Valores médios e desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro de todas as manchas no estado inicial e após a exposição solar nos provetes: P0 a P3. ....	A19
Tabela A.III.3 - Valores médios e desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro de todas as manchas no estado inicial e após a exposição à radiação UV nos provetes: P0 a P3. ....	A19



# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento do tema

Face às crescentes preocupações ligadas às alterações climáticas, o cuidado com o meio ambiente tem vindo a assumir uma importância crucial e transversal a qualquer setor ou atividade antrópica, não sendo a construção uma exceção. Existem numerosas fontes prejudiciais para o meio ambiente, como por exemplo a emissão de gases poluentes e de CO<sub>2</sub>, e por isso é preciso adotar métodos que contribuam para atenuar as alterações existentes.

No sector da construção, o Sistema Compósito de Isolamento Térmico pelo Exterior com revestimento aplicado sobre o isolante térmico (ETICS) tem vindo a ser mais aplicado desde os anos '90 em Portugal, com o objetivo de melhorar a eficiência energética dos edifícios [1]. Sendo necessário evitar desperdício energético para minimizar os processos nocivos para o meio ambiente, a utilização de sistemas construtivos que incorporam o uso de ETICS pode ser uma importante ferramenta [2].

Os sistemas ETICS permitem a eliminação de pontes térmicas existentes nas zonas onde há alterações da geometria de elementos construtivos, diminuindo o desperdício de energia por estes meios [3]. No entanto, este sistema está sujeito a um conjunto de anomalias que resultam, fundamentalmente, da sua exposição ao meio ambiente. Estas anomalias correspondem maioritariamente a alterações estéticas e físicas superficiais e podem ser atenuadas através de adoção de adequados planos de manutenção. De facto, estas anomalias podem culminar na formação de machas nas fachadas dos edifícios, e conseqüentemente microfissuras e perda pontual de material. Quando as camadas exteriores são degradadas, a penetração de água no isolante térmico acaba por afetar o desempenho energético do sistema.

De forma a minimizar as alterações estéticas do revestimento do sistema, frequentemente recorre-se ao uso de produtos de proteção com características hidrófugas, biocida e de autolimpeza. Os produtos multifuncionais mais modernos incorporam materiais com propriedades de autolimpeza, sendo esta capacidade amplamente utilizada em diversas áreas e cada vez mais estudada [4]. Tal como o próprio nome o indica, a autolimpeza tem como principal objetivo realizar a limpeza das fachadas dos edifícios sem que seja necessário recorrer à intervenção humana direta. O elemento que confere estas propriedades aos produtos de proteção é geralmente o dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, porém existem diversos materiais com esta capacidade, como por exemplo o óxido de zinco, ZnO, e o trióxido de tungsténio, WO<sub>3</sub> [5]. No entanto, o TiO<sub>2</sub> é o mais utilizado para este efeito devido à sua baixa toxicidade, alta estabilidade e baixo custo [5,6]. Desta forma, tem sido amplamente utilizado em diversos materiais de construção, como por exemplo argamassa ou tinta [7]. A presença de TiO<sub>2</sub> viabiliza reações de fotocatalise que contribuem para o processo de autolimpeza.

Com a finalidade de melhorar o desempenho dos ETICS, a presente dissertação incide sobre o estudo do comportamento de três produtos de proteção com características de autolimpeza, que melhoram a durabilidade do revestimento do ETICS, principalmente quando aplicados em fachadas de edifícios localizados nos grandes centros urbanos.

## **1.2 Objetivos e metodologia da dissertação**

A presente dissertação assenta na hipótese que os produtos de proteção com características de autolimpeza, quando aplicados num sistema ETICS, desempenham a sua função de modo eficiente.

De forma a validar a hipótese acima enunciada, e conseqüentemente realizar a avaliação dos produtos, identificaram-se os seguintes objetivos:

- Caracterizar a solução ETICS – através da realização de ensaios para determinar parâmetros físicos como a velocidade de propagação de ultrassons, dureza superficial, rugosidade, brilho, determinação do ângulo de contacto, cor, é possível caracterizar a solução ETICS quanto ao seu comportamento físico e mecânico.
- Estudar a superfície dos ETICS aquando da aplicação dos produtos e compreender a influência dos produtos na superfície do ETICS – através dos ensaios referidos no ponto anterior em provetes de ETICS onde são aplicados produtos de proteção, com características diferentes.
- Analisar experimentalmente e estudar a capacidade de autolimpeza dos produtos de proteção, quando estes são expostos à radiação solar e a uma fonte de radiação monocromática ultravioleta (UV) – a degradação de diferentes tipos de nódoas nas superfícies por um período pré-definido é um indicador do desempenho dos produtos na autolimpeza.

Perante uma extensa revisão bibliográfica, verificou-se a inexistência de estudos que analisem o comportamento de produtos de autolimpeza aquando aplicados em ETICS. O estudo destas soluções pode ser uma ferramenta útil para a indústria dos revestimentos e na elaboração de planos de manutenção para fachadas revestidas a ETICS.

## **1.3 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. Nos parágrafos seguintes apresenta-se cada um deles. O Capítulo 2 aborda as características e constituição do sistema ETICS, passando também pelas suas vantagens e anomalias. Para além disso, os produtos de proteção são também um tópico presente neste capítulo.

O Capítulo 3 corresponde à campanha experimental realizada para cumprir os objetivos desta dissertação. São descritos os materiais utilizados (uma solução ETICS e três produtos de proteção) para a realização deste trabalho e os métodos adotados para a determinação da eficiência da autolimpeza (cor, rugosidade, brilho, ângulo de contacto), bem como alguns ensaios complementares (velocidade de propagação de ultrassons, dureza superficial, microscopia ótica e eletrónica).

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios detalhados no capítulo 3, assim como a discussão dos mesmos. Este capítulo pretende dar resposta à hipótese preliminar desta dissertação, concluindo quanto à eficácia dos produtos de autolimpeza quando aplicados em ETICS.

No Capítulo 5 expõem-se as principais conclusões retiradas desta dissertação, bem como algumas considerações para desenvolvimento de trabalho futuro. Por fim, logo após o Capítulo 5 são listadas as referências bibliográficas utilizadas para a realização desta dissertação e os anexos. Nos anexos apresentam-se os resultados individuais dos ensaios realizados.

## 2. ETICS e produtos de proteção

Este capítulo apresenta os fundamentos teóricos inerentes ao tema da dissertação. Na secção 2.1 sumariza-se o enquadramento da temática. De seguida, na secção 2.2 explica-se a constituição do sistema de isolamento térmico pelo exterior, ETICS (*External Thermal Insulation Composite System*). Na secção 2.3 apresenta-se a norma europeia para homologação dos ETICS. Por sua vez, na secção 2.4 exploram-se as diversas vantagens deste sistema e na secção 2.5 expõem-se as anomalias que podem ocorrer neste sistema. Finalmente, as secções 2.6 e 2.7, abordam os produtos de proteção para aplicar no sistema de isolamento térmico pelo exterior e os estudos existentes, respetivamente.

### 2.1 Enquadramento

O impacto do ser humano e das suas atividades no meio ambiente é notável, sendo este mais acentuado a partir dos anos 70 do século XX, onde houve um aumento exponencial da produção industrial e por isso um aumento da temperatura global [8]. Para além disso, o sector da construção encontra-se em crescimento constante, devido a questões demográficas entre outras, contribuindo em larga escala para o aumento do consumo energético global. Posto isto, e estando a sociedade ciente que o planeta atingirá um ponto de não retorno, tem havido um esforço por parte da indústria para, por um lado, procurar alternativas às energias não renováveis e por outro para melhorar a eficiência energética dos edifícios, reduzindo o desperdício e apostando numa economia circular. Os sistemas ETICS permitem melhorar a eficiência energética dos edifícios e por isso a sua aplicação tem aumentado significativamente nos últimos anos em fachadas de edifícios.

De acordo com a Diretiva Europeia 2018/844 [9], quase 50% da energia final consumida da União Europeia é utilizada para fins de aquecimento e arrefecimento, e que 80% desta é utilizada em edifícios. Estando o sector dos edifícios em crescimento [10], o número apresentado anteriormente tende a aumentar. Por isto, é urgente diminuir o consumo e otimizar os processos onde há desperdício de energia nos edifícios, atenuando o impacto deste sector no meio ambiente. Para diminuir estas percentagens é necessário recorrer a técnicas que contribuam para a diminuição do consumo de energia, como por exemplo a implementação de métodos construtivos que ajudam a atenuar este consumo e a utilizar energias renováveis.

Com a aplicação do sistema ETICS é possível reduzir a utilização de sistemas de climatização, permitindo o sistema de isolamento pelo exterior um bom desempenho térmico do edifício no inverno e no verão [3]. O isolamento térmico é fulcral para garantir o conforto térmico dos edifícios durante o ano e, portanto, reduz o consumo de energia, aumentando a eficiência energética dos edifícios. A sua aplicação permite manter o ar interior a uma temperatura satisfatória para os habitantes e dificulta a passagem de calor do interior para o exterior por condução. Assim, o isolamento térmico pelo exterior impede que no inverno ocorram perdas de calor para o exterior, através da envolvente, e no verão delimita os ganhos excessivos de calor proveniente do exterior. Desta forma, com a colocação do isolamento térmico minimiza-se a necessidade de aquecimento durante o inverno e arrefecimento no verão reduzindo os gastos em energia [1,11].

Em Portugal, a aplicação de ETICS é uma solução construtiva que tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos, sendo esta muito procurada para melhorar a eficiência energética dos edifícios. Ao longo dos anos, esta solução tem mostrado que tem diversas propriedades vantajosas para melhorar o desempenho dos edifícios do ponto de vista energético, assim como corrigir por exemplo pontes térmicas e, em alguns casos, melhorando o isolamento acústico. Por outro lado, este sistema tem alguns inconvenientes que resultam principalmente se a aplicação do ETICS for realizada de forma incorreta [2,12]. Sendo que os erros efetuados podem prejudicar o desempenho e comprometer o correto funcionamento do sistema, é fundamental que a aplicação deste sistema seja bem sucedida. Além disso os ETICS podem apresentar baixa resistências aos impactos mecânicos e ter a formação de machas (principalmente nas paredes viradas a norte) [13]. A manutenção dos sistemas, através também da aplicação de produtos de proteção, é, portanto, necessária para garantir um adequado desempenho dos ETICS em serviço.

Resumidamente, os sistemas ETICS utilizam-se em boa parte do mundo, não sendo Portugal uma exceção. Sendo a área da construção responsável por grande parte do consumo de energia produzida, indireta ou diretamente, os ETICS desempenham um papel fundamental no âmbito energético das habitações [14], diminuindo assim o consumo de energia.

## 2.2 Constituição do sistema ETICS

O ETICS é composto por várias camadas que respeitam uma determinada ordem de aplicação. Para além disso, este é construído também com base nas exigências funcionais do espaço de aplicação e, ainda, respeitando o ambiente envolvente. Deste modo, as camadas que compõem este sistema são, como descrito na Figura 2.1, o isolante térmico, a camada de base (reforçada com rede) e a de acabamento.

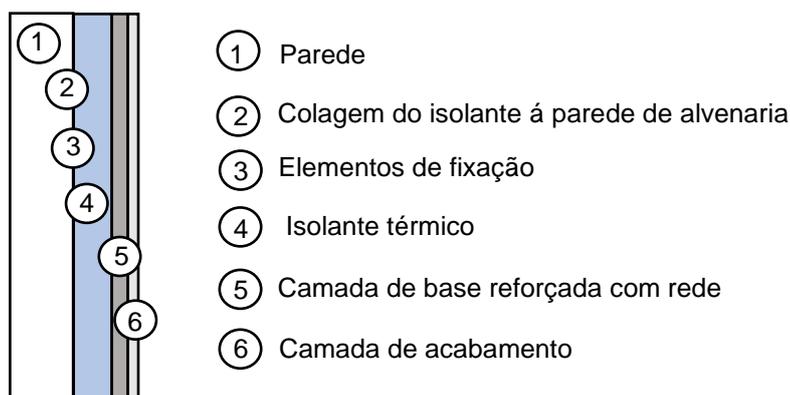


Figura 2.1 - Esquema representativo das camadas constituintes do sistema ETICS, especificando a ordem de aplicação.

De seguida, explica-se separadamente cada constituinte do sistema:

**i) Isolante térmico**

O isolante térmico é aplicado junto à parede exterior de alvenaria que é geralmente constituída por tijolo cerâmico e argamassa de assentamento, blocos de betão normal ou leve [15]. Este isolante pode corresponder a diferentes materiais, tais como o poliestireno moldado expandido (EPS), o poliestireno moldado extrudido (XPS), placas de lã mineral (MW) e placas de aglomerado de cortiça expandida (ICB). Deste modo, o isolante térmico é escolhido conforme as necessidades pretendidas do espaço envolvente. Por exemplo, se o espaço envolvente é propício à propagação do fogo, utiliza-se como isolante térmico a lã mineral, que tem uma elevada reação ao fogo. Salienta-se ainda que é necessário a utilização de uma argamassa de fixação aplicada no material isolante, para o unir à parede de alvenaria exterior, com uma eventual fixação mecânica. Reforça-se, ainda, que caso as circunstâncias assim o exigirem (por exemplo, em placas de isolante de lã mineral), os dois tipos de fixação poderão utilizar-se em conjunto.

**ii) Camada de base reforçada com rede**

A camada de base é aplicada na superfície do isolante, sendo geralmente constituída por uma argamassa de cimento modificada com resinas sintéticas [15]. Nesta camada encontra-se também incorporada uma armadura, mais concretamente uma rede de reforço composta por uma rede flexível de fibra de vidro, de malhas quadradas, com abertura compreendida entre três e cinco milímetros [6]. A armadura limita as variações dimensionais da camada de base, melhora a resistência ao choque do sistema e aumenta a resistência à fissuração.

**iii) Camada de acabamento**

Finalmente, à superfície, encontra-se a camada de acabamento do sistema, que corresponde à camada visível do sistema, ou seja, ao revestimento. Desta forma, esta camada é responsável pela estética e proteção do edifício, sendo por isso uma componente fundamental na proteção do ETICS em condições reais de utilização. Geralmente, para esta camada pode-se aplicar previamente um primário para uniformizar a camada base e, posteriormente, é utilizada uma tinta ou um revestimento plástico espesso (RPE) de ligante sintético e revestimentos de ligantes minerais ou mistos [16]. A camada de acabamento melhora a resistência aos choques e complementa a impermeabilidade do sistema, sem reduzir excessivamente a permeabilidade ao vapor de água [15]. Esta última camada garante também alguma flexibilidade (não apresentando geralmente fissuração) e ainda resiste aos raios ultravioleta e à colonização biológica [15]. Posto isto, uma correta aplicação desta camada é fundamental para não comprometer a funcionalidade do ETICS.

Definidas todas as camadas do processo construtivo do sistema ETICS, é determinante respeitar as regras de aplicação dos materiais envolvidos, assim como as medidas de segurança a adotar no processo de aplicação. Caso contrário, nos sistemas ETICS podem surgir anomalias físicas, mecânicas ou estéticas e assim comprometer o desempenho do sistema em serviço.

## 2.3 Avaliação Técnica de ETICS

Nesta secção apresenta-se o guia Europeu ETAG 004 [17], *Guideline for European Technical Approval of External Thermal Insulation Composite Systems with Rendering*. O ETAG 004 define os requisitos de desempenho para os sistemas ETICS e foi elaborado pela *European Organisation for Technical Approvals* (EOTA). Este guia apresenta os ensaios e requisitos de execução e desempenho do sistema em função da utilização pretendida. De seguida, enunciam-se os requisitos principais do sistema ETICS de acordo com ETAG 004 [17]: resistência mecânica e estabilidade; segurança contra risco de incêndio (reação ao fogo); higiene, saúde e ambiente (estanquidade, resistência ao impacto, permeabilidade ao vapor de água); segurança na utilização (resistência ao vento); proteção contra o ruído; economia de energia e retenção de calor (resistência térmica).

## 2.4 Vantagens do sistema ETICS

Pela literatura, o ETICS é um método construtivo vantajoso pela sua capacidade de melhorar a eficiência energética dos edifícios e também pelo seu simples método de aplicação. Todas componentes constituintes do ETICS são cruciais para que este desempenhe as funções a que se propõe. No entanto, é a camada de isolante térmico que garante as seguintes vantagens ao sistema [3,8,18–20]:

- Minimização de pontes térmicas planas entre regiões com diferentes resistências térmicas - As pontes térmicas ocorrem em zonas do edifício onde existe variabilidade na resistência térmica dos elementos existentes, onde parte da energia dos edifícios é desperdiçada. Este fenómeno deve-se essencialmente a dois aspetos: mudanças bruscas na geometria dos elementos (Figura 2.2 [3]) e propriedades dos materiais. Assim, a solução ETICS é favorável para este problema porque o isolamento pelo exterior é aplicado de forma contínua e uniforme, não havendo descontinuidades entre superfícies, nomeadamente sem interrupções nas zonas estruturais. Assim, com a aplicação do isolante pelo exterior elimina-se as pontes térmicas e reduz-se, ainda, o risco de condensações superficiais no interior do edifício. Estes fenómenos mencionados originam anomalias indesejadas na superfície.

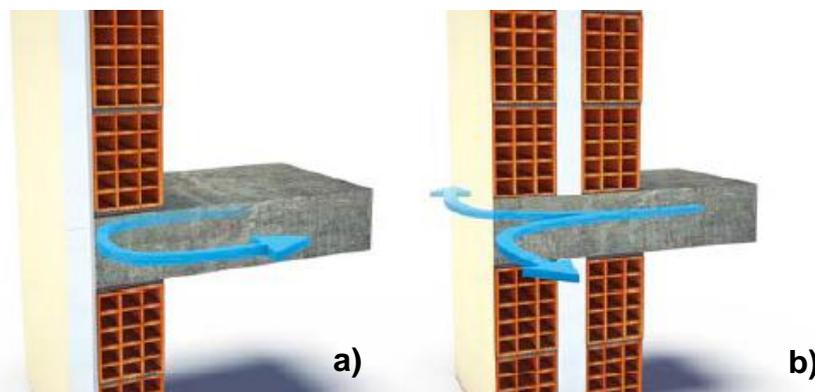


Figura 2.2 - Esquema ilustrativo das pontes térmica quando o isolante é colocado pelo exterior, a), e b) quando é colocado na caixa-de-ar [3].

- Diminui o gradiente de temperaturas a que são sujeitas as camadas interiores das paredes, porque o isolante funciona como barreira às grandes diferenças de temperatura. Desta forma, a temperatura da camada das paredes interior mantém-se aproximadamente em equilíbrio com a interior;
- Camada de isolamento com boa resistência à penetração de água e baixo coeficiente de permeabilidade ao vapor de água;
- O ETICS tem a capacidade de proteger a estrutura e a alvenaria do edifício do impacto térmico, aumentando a durabilidade dos mesmos;
- Reduz o consumo de energia e também o impacto ambiental.

## 2.5 Anomalias do sistema ETICS

Existem algumas anomalias associadas ao ETICS, principalmente na última camada, o revestimento, que condicionam o bom funcionamento do mesmo e podem colocam em causa a sua capacidade de isolar termicamente as construções.

As anomalias mais frequentes no sistema ETICS são estéticas, tal como se refere na bibliografia [21,22]. Não tendo uma consequência direta no isolamento térmico, as anomalias estéticas, cujos produtos de limpeza poderão mitigar, representam um problema porque alteram substancialmente a aparência visual dos revestimentos. Este tipo de anomalias deve-se, essencialmente, à exposição do sistema ETICS aos agentes atmosféricos e antrópicos, sendo os mais relevantes a água (precipitações, e condensações principalmente noturnas), radiação solar, vento, e poluição atmosférica. Estes fatores induzem com frequência manchas de escorrências ou sujidade, bem como colonização biológica. Importa referir que estes fatores em estado avançado de degradação podem afetar o desempenho do sistema, como por exemplo a colonização biológica que resulta da presença de humidade. Assim nestas circunstâncias, as restantes camadas do sistema podem também elas ser afetadas. Destaca-se ainda ações vandálicas, frequentes em ambientes urbanos, tais como os *graffiti* [22].

Também se encontram as anomalias que podem condicionar o funcionamento mecânico do ETICS, tais como a fissuração ou perda de material. No entanto, importa referir que a ocorrência desta anomalia, explicada em detalhe na Tabela 2.2, é inferior quando comparada às anomalias estéticas referidas. Por vezes, as fissuras apresentam inicialmente uma dimensão mínima, localizando-se apenas no revestimento, não atravessando a espessura do sistema ETICS na totalidade, mas podem propagar-se ao longo do tempo. Também a perda de aderência dos materiais presentes no sistema é outras anomalia encontrada em alguns casos, que se recorrente, pode prejudicar gravemente o desempenho do isolante térmico [22].

Na Tabela 2.1 e 2.2 é apresentada a causa-efeito das anomalias e causas associadas.

Tabela 2.1 - Anomalias frequentes no ETICS, assim como as causas possíveis e o efeito que estas originam no sistema.

<b>Anomalias</b>	<b>Causas possíveis</b>	<b>Efeito</b>
Alteração da cor da superfície	Poluição atmosférica, sujidade, humidade e poeiras.	Manchas na superfície do sistema ETICS.
Manchas de escorrência	Zonas do edifício com deficiência na drenagem, que não permitem um correto encaminhamento das águas (chuvas) para as zonas adequadas [23].	Manchas escuras com direção vertical na superfície do sistema ETICS.
Crescimento biológico	Exposição do revestimento à presença de água (chuvas) em quantidades significativas e por longos períodos, o que aumenta o teor de humidade à superfície do sistema [24,25].	Aparecimento de manchas na superfície do sistema, com diversas cores porque dependem do género de microrganismo biológico (fungos, algas e líquenes) [26].
<i>Graffiti</i>	Ação humana, considerada um ato de vandalismo.	Manchas de tinta <i>spray</i> na superfície do revestimento do ETICS.
Fissuração	Movimentos devido a solicitações térmicas resultantes da incorreta aplicação do sistema, incumprimento das recomendações dos fabricantes, espessura da camada base insuficiente, execução incorreta da aplicação do sistema [27].	Aparecimento de fissuras na superfície do sistema.
Perda de aderência	Incompatibilidade entre materiais, pois o suporte (isolante neste caso) pode ter más condições de aderência suficiente [28].	Queda de áreas do revestimento, destacamento da camada de acabamento da camada de base ou do sistema todo.

Tabela 2.2 - Anomalias frequentes no ETICS, assim como as causas possíveis e o efeito que estas originam no sistema (continuação).

Anomalias	Causas possíveis	Efeito
Perda de material, lacunas	Devido principalmente à baixa resistência ao impacto dos sistemas; impactos (vandálicos ou casuais) [27].	Lacunas e perda de material veiculam o acesso de água e seguidamente novas anomalias mecânicas e estéticas.

## 2.6 Produtos de proteção e fotocatalise

Atualmente, a preocupação em manter o adequado aspeto estético das fachadas dos edifícios correntes e com valor cultural é cada vez maior, principalmente nos grandes centros urbanos. O cuidado em manter uma envolvente harmoniosa e limpa é importante também a nível social-económico e turístico. A alteração de cor das fachadas, devida à sujidade acumulada ao longo dos anos, é um problema inerente a grande parte à exposição real do ambiente construído. É, portanto, fulcral recorrer a ações de manutenção periódicas para eliminar/minimizar as anomalias recorrentes nas fachadas dos edifícios.

Com a finalidade de preservar o bom desempenho do revestimento das fachadas a longo prazo, são necessárias várias ações de manutenção durante a vida útil do edifício. Estando estas manutenções associadas a elevados encargos económicos, destaca-se a necessidade de adotar alternativas que reduzam o número de intervenções.

Existem diferentes produtos de proteção, nomeadamente produtos hidrófugos, biocidas, de autolimpeza, ou *anti-graffiti*. Geralmente, os produtos comerciais são multifuncionais [4,29], desempenhando várias propriedades ao mesmo tempo (por exemplo, os produtos *anti-graffiti* são geralmente também hidrófugos; os produtos de autolimpeza são geralmente também biocidas). Estes produtos pretendem aumentar a durabilidade e proteção do sistema ETICS prevenindo ações de manutenção para eliminação de problemas estéticos.

A alteração das propriedades estéticas dos edifícios é associada à deposição de partículas orgânicas e poluentes atmosféricos nas fachadas [30]. Para que as fachadas possam manter o seu desempenho ao longo do tempo, é essencial aplicar produtos de autolimpeza, ou com características fotocatalíticas [31].

Na literatura, produtos de autolimpeza destacam-se pelas suas diversas aplicações, nomeadamente em fachadas envidraçadas, revestimentos exteriores de edifícios, telhas, espelhos de carros e materiais de decoração [4]. Estes materiais conseguem degradar os contaminantes atmosféricos presentes nas fachadas através do  $TiO_2$ , que por sua vez é responsável pelo efeito fotocatalítico [7,32].

De acordo com Saad et al. [33], o  $\text{TiO}_2$  é um material semicondutor e pode degradar corantes e poluentes orgânicos. Este nanomaterial encontra-se, principalmente, em três estruturas cristalinas (anatase, rutilo e brookita). Das estruturas cristalinas, destaca-se pelas suas características a anatase, que é metaestável porque a altas temperaturas transforma-se em rutilo, que se realça pelas elevadas propriedades fotocatalíticas [34]. Devido às suas capacidades fotocatalíticas, a forma anatase é bastante utilizada para purificação do ar e limpeza da água. A estrutura cristalina rutilo é termodinamicamente estável e é a forma mais comum [34], pois esta é utilizada como pigmento em tintas, plásticos e papel. Por último, a forma brookita é a mais difícil de produzir e as suas aplicações ainda não foram muito exploradas [33,35].

Conforme vários autores [36, 37], o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor com uma energia de banda proibida (*band gap* - quantidade de energia necessária para que o elétron efetue a distância de transição entre a banda de valência e a banda de condução), de 3.2 eV, que equivale a um comprimento de onda de 388 nm [38,39]. No entanto, o *band gap* deste material limita o seu desempenho fotocatalítico apenas à radiação UV, o que representa apenas 3% do espectro solar [34].

O  $\text{TiO}_2$  é bastante utilizado devido às suas vantagens tais como a estabilidade química, propriedades físicas e químicas favoráveis; além disso, não é tóxico e tem custo relativamente baixo [33]. Conclui-se que a utilização deste nanomaterial com propriedades de autolimpeza contribuem para minimizar problemas de sujidade que existem nas fachadas, assim como manter o aspeto estético das mesmas ao longo do tempo. Sendo assim, com a aplicação destes produtos consegue-se também diminuir o número de manutenções durante a vida útil e, conseqüentemente, diminuir os respetivos custos na fase de utilização dos edifícios.

Os materiais com características de autolimpeza contêm geralmente,  $\text{TiO}_2$ . Desta forma esta característica é ativada através da fotocatalise, que ocorre quando a superfície com  $\text{TiO}_2$  é exposta à radiação ultravioleta (UV, comprimento de onda de 388 nm).

A fotocatalise é um processo químico que ocorre em materiais semicondutores e ativa-se quando estes materiais absorvem fótons UV ( $hf$ ), quando a energia incidente UV é igual ou superior à *band gap* do material. Assim, os elétrons da banda de valência (BV) deslocam-se para a banda de condução (BC) [5, 32, 36]. De facto, os materiais semicondutores são compostos por duas bandas, a banda de valência (com elétrons) e a banda de condução (sem elétrons) [40].

Quando o material semicondutor absorve fótons UV ( $hf$ ), gera-se uma separação de carga, e cria-se um buraco reativo ( $h^+$ ) na banda de valência e um elétron ( $e^-$ ) (Fig. 2.3). Este elétron move-se da banda de valência para a banda de condução, e o elétron pode deslocar-se para a superfície do material [31,39]. Deste modo, o buraco e o elétron que está na superfície do material podem participar num processo fotocatalítico por reações químicas com moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e oxigénio ( $\text{O}_2$ ), presentes no ambiente [39].

As equações de 2.1 a 2.4 explicam as reações envolvidas no processo fotocatalítico [5]. A equação 2.1 representa a absorção de fótons ( $hf$ ) da radiação UV pelos semicondutores de  $\text{TiO}_2$ , desta absorção

resulta a transferência de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência para a banda de condução, onde resulta, também, um buraco ( $h^+$ ) na banda de valência [36].



Na equação 2.2 o elétron ( $e^-$ ), com forte poder de redução [32], reage com o oxigênio molecular,  $\text{O}_2$ , presente no ambiente para formar radicais superóxido  $\text{O}_2^-$ . Finalmente, as equações 2.3 e 2.4 demonstram que o buraco gerado ( $h^+$ ) reage com as moléculas de água, mais precisamente com  $\text{OH}^-$  dissociado da água, criando assim o radical hidroxilo  $\text{OH}\cdot$ .



Seguidamente, os radicais livres ( $\text{OH}\cdot$ ) reagem com as moléculas que compõem poluentes ou a sujidade, convertendo-as em outros compostos [36]. Como exemplo, expõem-se nas equações de 2.5 e 2.6 as reações fotocatalíticas dos compostos de  $\text{NO}_x$  (óxido nítrico- $\text{NO}$ ) e dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ ). Com estas reações fotocatalíticas obtém-se a degradação dos compostos poluentes mencionados [41].



Como descrito na equação 2.5, o  $\text{NO}$  presente no ambiente incorpora-se na superfície do  $\text{TiO}_2$ , onde este é oxidado pela atividade fotocatalítica de  $\text{OH}\cdot$ , formando  $\text{NO}_2$ . O dióxido de azoto,  $\text{NO}_2$ , que resulta da reação fotocatalítica e/ou que está presente no ambiente, reage também com  $\text{OH}\cdot$  (equação 2.6). Finalmente, as reações fotocatalíticas formam iões de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), que são solúveis em água e podem ser lavadas pela água da chuva.

De acordo com Scharnberg et. al. [42], a fotocatalise heterogénea tem sido bastante estudada como método para degradação de poluentes orgânicos. A fotocatalise heterogénea é a mais recorrente porque o processo consiste nas reações que são induzidas por radiação na superfície de semicondutores usados como catalisadores, ou seja, corresponde ao processo demonstrado através das equações 2.1 a 2.4.

Vários autores [32, 41] referem que, em presença de  $\text{TiO}_2$ , de luz solar ou UV, água e oxigênio é possível ocorrer a degradação de poluentes orgânicos e/ou compostos orgânicos. Este processo é ativado sem recorrer, portanto, à ação humana, podendo garantir a limpeza contínua das fachadas dos edifícios, evitando assim a acumulação de sujidade na superfície ao longo do tempo. Para além disso, outra consequência da autolimpeza é a hidrofiliabilidade fotoinduzida. Esta particularidade aumenta o humedecimento da superfície da fachada, desta forma é necessário a compatibilidade entre os materiais com dióxido titânio incorporado e camada existente [43].

Outros autores [4,7,31, 44-47] recorrem à degradação de corantes para estudar o efeito fotocatalítico, correlacionando a degradação de corantes com a alteração da cor durante o período de análises; e outros [36,45] recorrem a poluentes para simular a sujidade causada pela poluição. O corante mais utilizado nos estudos científicos é a rodamina B (RhB). Na secção 2.7 apresentam-se estudos onde a análise da autolimpeza foi realizada através da degradação de corantes, nomeadamente rodamina B (RhB).

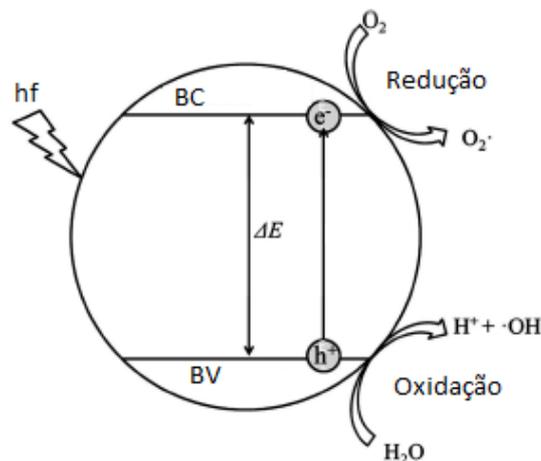


Figura 2.3 - Esquema representativo das reações fotocatalíticas que ocorrem no semicondutor, onde BC é a banda de condução, BV a banda de valência e  $\Delta E$  a band gap (adaptado de Xu [48]).

## 2.7 Estudos existentes

A presente dissertação estuda o comportamento de autolimpeza de produtos de proteção com  $\text{TiO}_2$  quando aplicados numa solução de revestimento ETICS. Na pesquisa bibliográfica, realizada nesse sentido, não foram encontrados estudos de autolimpeza, utilizando o  $\text{TiO}_2$ , em superfície de ETICS. Desta forma, a informação obtida através da pesquisa bibliográfica elaborada foca-se no estudo da autolimpeza através da incorporação de  $\text{TiO}_2$  em vários materiais de construção, como por exemplo argamassas e tintas. Assim, de acordo com a pesquisa bibliográfica elaborada, inferiu-se que para avaliar a capacidade de autolimpeza do  $\text{TiO}_2$ , que pode ser incorporado em vários produtos, a maioria dos autores recorre ao corante rodamina B (RhB) [7,31,4,44-47] e também ao corante azul de metileno (MB) [47]. Na Tabela 2.3 expõem-se alguns dos mais significativos trabalhos que estudaram a autolimpeza através da incorporação do  $\text{TiO}_2$  em materiais de construção. Nos estudos apresentados a autolimpeza é avaliada através da degradação de corantes, concretamente Rodamina B (RhB) e azul de metileno (MB), que são utilizados para simular poluentes. Assim com a alteração de cor é possível analisar a capacidade de autolimpeza do material em estudo. Os ensaios dos estudos seguintes descrevem normas, concentração das nódos de corantes, tipos de luz e provetes, disponibilizando assim valores enquadrados no âmbito deste estudo.

Tabela 2.2 - Síntese dos estudos científicos onde utilizam corantes, como rodamina B (RhB), para avaliar a capacidade de autolimpeza de superfícies que contem dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) na sua composição.

Referência	Resumo	Metodologia adotada	Conclusões
Guo [45]	Capacidade de autolimpeza de uma tinta que contém TiO <sub>2</sub> , aplicada na superfície de uma argamassa. A autolimpeza foi avaliada através da degradação de RhB, quando é exposta à luz UV e luz visível.	Aplicação sobre as amostras de 0,1 ml de RhB com uma concentração de 5x10 <sup>-4</sup> g/ml. As amostras foram colocadas em exposição a lâmpadas de radiação UV-A e lâmpadas de luz visível. A cor de RhB foi medida através de um espectrofotômetro.	Inferiu-se que a argamassa revestida com a tinta que contém TiO <sub>2</sub> tem grande capacidade de autolimpeza, desta forma o autor considera que a aplicação desta tinta no exterior será vantajosa.
Castanho [47]	Capacidade de autolimpeza de argamassas de cal hidráulica com TiO <sub>2</sub> na sua composição. A autolimpeza avaliou-se através da degradação de dois corantes orgânicos (RhB e MB), aplicadas nas superfícies das amostras de argamassa. As amostras foram expostas à luz solar e à radiação UV após aplicação dos corantes.	Foram aplicados 0.5ml de cada corante, rodamina B (RhB) e azul de metileno (MB), conforme a norma UNI 11259. Após a aplicação das manchas nas amostras, estas foram postas em exposição solar durante 586 h e 1176h em exposição à radiação UV. A medição da cor das manchas foi executada através de um colorímetro.	As argamassas apresentaram uma grande degradação de cor das manchas de corante (RhB e azul de metileno), com altas percentagens de alteração de cor. Estas alterações são verificadas principalmente após a exposição solar.
Krishnan et. al. [44]	Autolimpeza de argamassas de cimento com e TiO <sub>2</sub> . Esta análise realizou-se através da degradação de rodamina B (RhB), aplicada na superfície das amostras, onde após a sua aplicação as amostras foram expostas à luz UV.	A aplicação da mancha de RhB (5ml com concentração de 0,05g/l em água) foi finalizada de acordo com a norma UNI 11259. Depois as amostras foram expostas à radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda de 295 nm a 400nm, durante 100h. A medição da cor da RhB realizou-se através de um espectrofotômetro.	O autor observou que as argamassas que continham TiO <sub>2</sub> na sua composição conseguiram recuperar 80% da sua cor inicial ao fim de 26h de exposição aos UV.

## **2.6 Síntese do capítulo**

Neste capítulo tentou-se clarificar os materiais (sistemas ETICS e produtos de proteção) para o desenvolvimento desta dissertação, podendo este ser dividido em duas partes. A primeira aborda o funcionamento do ETICS, a sua constituição, as vantagens na utilização e ainda as respetivas anomalias. Concluiu-se que as alterações estéticas do revestimento (manchas) são as anomalias mais recorrentes no ETICS, deste modo a segunda parte deste capítulo incide sobre este problema.

Na segunda parte deste capítulo aborda-se sucintamente os produtos de proteção, mais concretamente os produtos de autolimpeza, que servem para minimizar as anomalias à superfície de ETICS. Desta forma, explica-se o fenómeno de autolimpeza e apresentam-se alguns estudos relevantes que ajudam a compreender a metodologia a adotar na presente dissertação.

Através de uma revisão bibliográfica, verifica-se que, para estudar a eficácia do efeito de autolimpeza das tintas (aditivadas com dióxido de titânio) com propriedades fotocatalíticas, recorre-se à degradação de corantes, nomeadamente da rodamina B(RhB) e do azul de metileno (MB). Estes dois corantes permitem avaliar a possível remoção e/ou alteração de cor das manchas, que relacionada com a capacidade de autolimpeza dos materiais. Foi possível compreender que o dióxido de titânio, quando usado como aditivo em materiais de construção, apresenta resultados bastante satisfatórios de autolimpeza das superfícies. A aplicação de produtos de autolimpeza pode assim contribuir para um melhor desempenho do ETICS.

No próximo capítulo apresenta-se, detalhadamente, os produtos e a metodologia adotada na campanha experimental desta dissertação, para que se possa compreender o comportamento dos produtos de autolimpeza quando aplicados em ETICS.

## **3. Materiais e métodos**

### **3.1 Considerações gerais**

Com o objetivo de melhorar a patologia referida no capítulo anterior para ETICS, esta dissertação foca-se no estudo do comportamento de produtos de proteção aquando da sua aplicação na superfície deste sistema de revestimento. Para isso, realizaram-se seis ensaios, cujo procedimento experimental se aborda no presente capítulo, de modo a inferir qual o efeito da aplicação destes produtos no ETICS, no aumento da sua durabilidade reduzindo as anomalias existentes. Desta forma, nos ensaios realizados inclui-se o ensaio de autolimpeza. Os restantes cinco ensaios permitem compreender o desempenho e durabilidade dos produtos de autolimpeza quando aplicados no ambiente exterior.

Neste capítulo apresentam-se quer os materiais, nomeadamente, a solução ETICS e os produtos de proteção, utilizados para a realização da campanha, quer os procedimentos experimentais utilizados nos seis ensaios realizados.

A campanha experimental, realizou-se maioritariamente no laboratório do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos inserido no Departamento de Edifícios (DED/NRI) no Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). A avaliação da cor realizou-se nos Laboratórios de Mineralogia e Petrologia (LAMPIST), o ângulo de contacto no Laboratório de Materiais Nanoestruturados e Nanotecnologias (NanoMATlab) e a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) no Laboratório de Microscopia Eletrónica (MicroLab), do Instituto Superior Técnico (IST).

Este capítulo divide-se em várias secções: a secção 3.1 corresponde à descrição geral da campanha experimental. A secção 3.2 apresenta os materiais necessários para a realização do trabalho. As secções 3.3 e 3.4 abordam, respetivamente, o planeamento experimental adotado e a aplicação dos produtos na solução ETICS. Finalmente, nas secções 3.5 e 3.6 apresentam-se todos os ensaios de pré-caracterização e os procedimentos experimentais efetuados.

### **3.2 Materiais**

Nesta secção expõem-se os materiais utilizados para a realização desta campanha experimental.

#### **3.2.1 Solução ETICS**

Para a realização da campanha experimental utilizaram-se duas placas (100x50cm) ETICS, que correspondem ao sistema compósito de isolamento térmico pelo exterior. Na Tabela 3.1, apresentam-se as várias camadas do ETICS, assim como a descrição de cada componente constituinte do sistema e as respetivas propriedades. Salienta-se que todas as informações presentes na Tabela 3.1 estão de acordo com as fichas técnicas de cada constituinte do sistema.

Tabela 3.1 - Descrição e propriedades dos componentes constituintes do sistema ETICS, todas as informações estão de acordo com as fichas técnicas dos constituintes do sistema

<b>Componentes do sistema</b>	<b>Descrição</b>	<b>Propriedades</b>
Produto de colagem	Produto baseado em cimento, cargas selecionadas, agregados e aditivos	Boa aderência ao cimento, tijolos e materiais isolantes, elevada permeabilidade ao vapor de água, excelente resistência às substâncias alcalinas e excelente trabalhabilidade
Isolante	Placa de isolante de poliestireno expandido (EPS)	Massa volúmica mínima de 20 kg/m <sup>3</sup>
Armadura	Rede de fibra de vidro 160 grs, com especial resistência às substâncias alcalinas e a altas tensões de esforço em ambos os sentidos	A rede utiliza-se para melhorar a resistência mecânica do reboco
Camada base	Descrição igual ao produto de colagem, pois é utilizado o mesmo produto	Propriedades iguais ao produto de colagem, pois é utilizado o mesmo produto
Primário	Solução aquosa de resina estireno acrílica	Primário de elevada opacidade e cobertura, com alto poder de enchimento
Acabamento	Produto baseado em copolímeros acrílicos em solução aquosa, farinhas e areias de quartzo, granulados de mármore calibrados e selecionados, pigmentos de alta qualidade e aditivos	Formação de película homogénea, resistência aos choques e abrasão, boas características de impermeabilidade à água, permeabilidade ao vapor de água, elevada durabilidade exterior e resistência aos ataques biológicos

### 3.2.2 Produtos de proteção

Nesta secção, apresentam-se os produtos de proteção utilizados nesta dissertação, disponibilizados pelo fabricante. Estes produtos correspondem a três tintas: produto 1, produto 2 e produto 3. Na Tabela 3.2 apresenta-se a descrição, as propriedades e as características físicas do produto 1 e do produto 3 conforme as informações disponíveis nas respetivas fichas técnicas dos dois produtos.

O produto 2 é um produto experimental do fabricante, por conseguinte não existe ficha técnica nem de segurança disponíveis. Contudo, segundo o fabricante, este produto tem a capacidade de auto-lavagem quando aplicado como revestimento, ou seja, não é necessária nenhuma ação humana para realizar a limpeza da superfície onde é aplicado. Deste modo, acredita-se que este contenha dióxido de titânio na sua composição para conferir a propriedade de autolimpeza.

Depois da realização dos ensaios experimentais e com os respetivos resultados, espera-se obter mais informações sobre as características desta tinta autolavável. Deste modo, principalmente com a realização do ensaio da avaliação da autolimpeza será possível avaliar a capacidade de autolimpeza desta tinta; para além disso com os restantes ensaios conhecer a sua composição.

Tabela 3.2 - Descrição, propriedades e características físicas dos produtos 1 e 3, informações segundo as fichas técnicas disponíveis dos produtos

Produtos	Descrição	Propriedades	Características físicas
Produto 1	Tinta de acabamento baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo e cargas inertes.	Esta tinta tem elevada durabilidade no exterior, boa resistência aos raios ultravioletas (UV) e excelente aderência ao substrato.	Cor: Branco Brilho: Mate Massa volúmica: $1,34 \pm 0,05$ g/cm <sup>3</sup> pH: 8,0 - 9,0 %VOC: < 39 g/l
Produto 3	Tinta baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo	Rápida hidro-repelência, ótima durabilidade no exterior, resistência aos raios UV, bom poder de cobertura e não retém poeiras ou sujidade, consequência da sua capacidade de auto-lavagem por ação da chuva.	Cor: Branco Brilho: Mate Massa volúmica: $1,30 \pm 0,03$ g/cm <sup>3</sup> pH: 8,0 - 9,0 %VOC: < 39 g/l

### 3.3 Planeamento experimental

Optou-se pela realização deste plano para organizar a ordem dos ensaios e todas as fases existentes na parte experimental, mas também para definir o número de provetes necessários para a execução dos ensaios. Deste modo, foram necessários nove provetes (15x15 cm) para cada produto.

A campanha experimental divide-se em 4 fases distintas:

- **1ºFase:** Caracterização inicial dos sistemas ETICS (referência) e dos mesmos com os três produtos de proteção, através de 6 ensaios: ensaio dos ultrassons; durómetro; ensaio do brilho; ensaio de rugosidade; determinação do ângulo de contacto; e ensaio de autolimpeza.
- **2ºFase:** Aplicação das nódoas na superfície dos provetes para a realização do ensaio de autolimpeza. Estas nódoas são: rodamina B, azul metileno e *graffiti*.
- **3ºFase:** Nesta fase expõem-se a uma fonte de irradiação (que inclui o espectro UV) os provetes manchados com as nódoas indicadas na fase anterior. Esta fase consiste na exposição dos provetes à luz solar e à luz UV, durante 30 dias. Salienta-se que o número de provetes é o mesmo nas duas exposições.
- **4ºFase:** A quarta fase corresponde à repetição de todos os ensaios da primeira fase, ou seja, os 6 ensaios após a exposição à luz solar e luz UV, como referido.

### 3.4 Aplicação dos produtos de proteção

O trabalho experimental desta dissertação iniciou-se com a aplicação das tintas na solução ETICS detalhada na subsecção 3.2.1. Para diferenciar os produtos em estudo, começou-se pela identificação de cada produto (Tabela 3.3). Salienta-se que para cada produto em estudo foram utilizados nove provetes. Para além disso, existem também nove provetes sem produto de proteção para realizar a comparação nos ensaios. Deste modo, na secção 3.4.1 apresentam-se as recomendações presentes nas fichas técnicas e na secção 3.4.2 explicam-se resumidamente as condições de aplicação.

Tabela 3.3 - Identificação dos produtos.

Produtos	Sem produto	Produto 1	Produto 2	Produto 3
Identificação	P0	P1	P2	P3

#### 3.4.1 Recomendações das fichas técnicas

Para realizar as aplicações dos produtos corretamente e com o objetivo de maximizar o seu desempenho, antes de iniciar o trabalho observaram-se as indicações presentes nas fichas técnicas dos produtos 1 e 3 relativamente à aplicação. O fabricante indicou que a aplicação do produto 2 fosse realizada conforme as indicações presentes na ficha técnica do produto 3. Desta forma, sintetizam-se na Tabela 3.4 as informações disponíveis para cada produto relativamente à aplicação recorrendo a ferramentas simples (rolo, trincha ou pistola).

Tabela 3.4 - Recomendações presentes nas fichas técnicas para a execução da aplicação dos produtos: P1 e P3

<b>Características</b>	<b>Produto P1</b>	<b>Produto P3</b>
Rendimento (m <sup>2</sup> ) / litro /demão	12 - 14	10 - 15
Tempo de secagem (h)	1 - 2	1 - 2
Tempo de secagem entre demãos (h)	2 - 3	3 - 4
Diluição e número de demãos	1º demão diluída até 10% com água e restantes demãos sem diluição.	Aplicar pelo menos 2 demãos, podendo a 1º demão ser diluída com 5 a 10% de água e as restantes deverão ser aplicadas sem qualquer diluição.
Secagem do produto	Secagem em zonas bem ventiladas e a temperaturas da ordem dos 20°C.	

### 3.4.2 Condições de aplicação

De acordo com as recomendações disponíveis nas fichas técnicas dos produtos 1 e 3 e para a área de aplicação, que corresponde a 0.25 m<sup>2</sup>, obtiveram-se os consumos apresentados na Tabela 3.5. Para o produto 2, assumem-se os mesmos consumos do que para o produto 3. Para além disso, na Tabela 3.5 expõe-se a quantidade de tinta adotada nas duas demãos para efetuar a aplicação dos produtos na placa ETICS.

Tabela 3.5 - Valores do consumo na aplicação das tintas respeitando as recomendações das fichas técnicas dos produtos e a quantidade de tinta aplicada na 1º e 2º demão (ml)

<b>Quantidades aplicadas</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
Quantidade de produto por demão para 0.25 m <sup>2</sup> de acordo com a ficha técnica	20 ml	21 ml	21 ml
Quantidade de tinta aplicada na 1º e 2º demão	30 ml	30 ml	30 ml

Efetuada os cálculos dos consumos para cada tinta, verificou-se que, para a área de aplicação de 0.25 m<sup>2</sup>, a quantidade obtida seria pouca. Então, deste modo, optou-se para todos os produtos aplicar 30ml de tinta na placa ETICS e adotou-se esta quantidade nas duas demãos. Assumiu-se este valor, porque, como é esperado, há sempre uma quantidade de produto desperdiçada no copo e na ferramenta de aplicação. Deste modo, o objetivo é que a área da placa fique totalmente preenchida e

que a tinta fique uniforme em todas as zonas. Para além disso, a superfície de aplicação apresenta alguma rugosidade o que dificulta a aplicação, pois torna o espalhamento da tinta mais difícil.

Na primeira demão, aplicou-se 30 ml de tinta com diluição de 10% de água, recomendação da ficha técnica, ou seja, adicionou-se 3 ml de água. Estes valores utilizaram-se nos três produtos. A aplicação realizou-se com uma trincha, aplicando-se a tinta em bandas (Figura 3.1) de forma a que toda a área ficasse preenchida com o produto. Efetuada a primeira demão, as placas com tinta fresca colocaram-se numa sala condicionada com temperatura a 20°C e com uma humidade relativa, HR, de  $65 \pm 5\%$ . Salienta-se que as placas permaneceram na sala durante pelo menos 24 horas para que a tinta ficasse totalmente seca. Para além disso, identificou-se a direção de aplicação, para que a segunda demão fosse aplicada ortogonalmente.

A segunda camada de tinta realizou-se depois de 24 horas. Nesta demão aplicou-se apenas 30 ml de tinta sem a diluição em água, conforme recomendação das fichas técnicas. A aplicação efetuou-se ortogonalmente à direção da primeira demão para que todas as zonas ficassem totalmente preenchidas com tinta. Esta demão aplicou-se também com trincha e tentou-se, sempre, aplicar em banda para que, mais uma vez, não houvesse falhas de tinta. A secagem realizou-se, também, numa sala condicionada com as mesmas condições da primeira demão durante 24 horas.

Nas duas demãos, o controlo da tinta aplicada realizou-se através de um copo graduado, que serviu para medir 30 ml. Para além disso, pesou-se no início e no fim da aplicação o copo com o pincel. As pesagens realizaram-se para que se possa controlar a quantidade de tinta aplicada.



Figura 3.1 - Aplicação do produto com trincha em banda na placa ETICS

Finalizadas as aplicações das duas demãos, e ao fim de 24 horas da segunda, elaborou-se o corte dos provetes com as respetivas áreas, ou seja, nove provetes para cada produto com uma área de 15 x 15 cm. Deste modo, concluído o corte selou-se cada provete, com fita adesiva metálica, para que na realização dos ensaios não ocorressem danificações nos restantes materiais presentes nos sistemas (Figura 3.2).

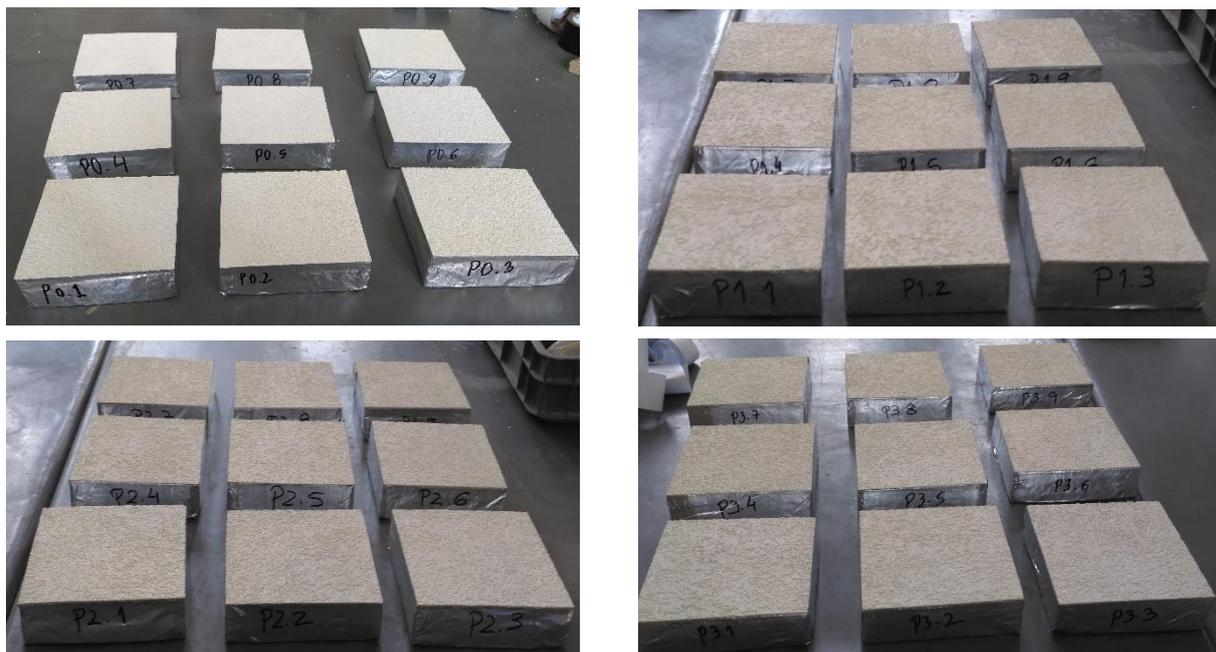


Figura 3.2 - Provetes cortados e selados com fita onde a) corresponde aos provetes sem produto, P0, b) corresponde ao produto 1, P1, c) corresponde aos provetes do produto, 2, P2, e d) ao produto 3, P3.

### 3.5 Pré-caracterização

Os ensaios apresentados nesta secção são para elaborar uma caracterização mais precisa das três tintas em estudo: produto 1, produto 2 e produto 3. Estes efetuaram-se antes do início dos procedimentos experimentais.

#### 3.5.1 Massa volúmica dos produtos de proteção

Para realizar a caracterização das tintas em estudo (P1, a P3) - produto 1, produto 2 e produto 3 – efetuou-se um ensaio para determinar a massa volúmica de cada produto. Este procedimento experimental seguiu a norma ISO 2811 [49]. Neste ensaio utilizaram-se três copos graduados (Figura 3.3), um para cada tinta. Iniciou-se o ensaio com a identificação e a respetiva pesagem do copo numa balança com uma incerteza de 0.01 g. De seguida, recorrendo à escala do copo aplicou-se um volume de 30 ml de tinta em cada (Figura 3.3). Colocado o produto em cada recipiente, efetuou-se de novo uma pesagem do copo com a tinta, mais uma vez, na mesma balança. Repetiu-se este procedimento três vezes, para que no fim do ensaio fosse possível calcular a média da massa volúmica e o respetivo desvio padrão. O cálculo da massa volúmica baseou-se na Equação (3.1).

$$\rho = \frac{M_{\text{copo+tinta}} - M_{\text{copo}}}{V_{\text{Tinta}}} \quad (3.1)$$

Onde a massa volúmica corresponde a  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), o  $M_{\text{copo+tinta}}$  corresponde à massa do copo com a tinta (g),  $M_{\text{copo}}$  corresponde à massa do copo (g) e, finalmente, o  $V_{\text{tinta}}$  corresponde ao volume de tinta aplicado no copo, mais concretamente 30 ml.

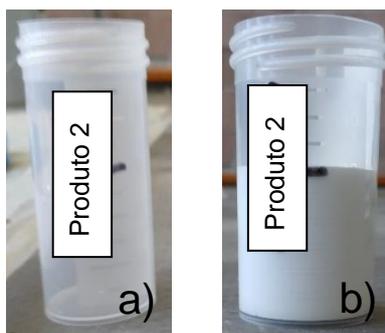


Figura 3.3 - Copo graduado utilizado para medir o volume de produto utilizado para o ensaio da massa volúmica representado por a) e b) corresponde à aplicação do produto no copo.

### 3.5.2 Resíduo seco dos produtos de proteção

O ensaio de resíduo seco é um procedimento complementar e elaborou-se com o objetivo de caracterizar as três tintas em estudo. Este possibilita o conhecimento da quantidade de água existente nos três produtos em estudo, assim como o teor de sólidos das tintas. Para a realização deste ensaio utilizaram-se placas de petri e um copo graduado para que seja possível controlar a quantidade de tinta aplicada na placa.

O ensaio iniciou-se com a pesagem de cada disco de petri e a respetiva identificação. De seguida, no copo graduado colocou-se 10 ml de tinta e, posteriormente, verteu-se do copo para a placa e tentou-se espalhar a tinta na placa de petri para que esta ficasse uniforme cobrindo toda a área da placa. Efetuado este procedimento, realizou-se a pesagem da placa com o respetivo produto no estado fresco. A secagem da tinta ocorreu durante 24h numa sala condicionada com uma temperatura de 20°C e uma humidade relativa, HR, de  $65 \pm 5\%$ . O disco de petri manteve-se aberto nestas condições.

Ao fim das 24h, pesou-se novamente a placa de petri com a tinta, mas no estado seco. Salienta-se que este processo foi igual para as três tintas em estudo (Figura 3.4), P1, P2 e P3. Efetuou-se, ainda, uma pesagem ao fim de sete dias da aplicação da tinta nas placas para analisar a quantidade de água perdida durante esse período de sete dias. Durante os sete dias, as placas de petri com a tinta mantiveram-se numa sala condicionada com uma temperatura de 20°C e uma humidade relativa, HR, de  $65 \pm 5\%$ .



Figura 3.4 - Discos de petri identificados com a respetiva tinta, onde representa o ensaio do resíduo seco do a) P1, b) P2 e c) P3

A quantidade de água presente nas tintas calculou-se através do solvente perdido (SP) durante o tempo de secagem. Deste modo, recorre-se à Equação (3.2) para calcular a quantidade de água perdida durante o tempo de secagem.

$$SP = \frac{M_{fresca} - M_t}{M_{fresca}} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde SP (%) corresponde à perda de água ao fim do período t,  $M_{fresca}$  (g) corresponde à massa de tinta fresca e  $M_t$  (g) representa a massa de tinta seca ao fim do período t.

Com este procedimento calcula-se o solvente perdido (SP) em cada uma das tintas que, de forma indireta, permite calcular o teor de sólidos (TS) pela expressão:

$$TS = 100 - SP \quad (3.3)$$

Onde TS (%) representa o teor de sólidos e SP (%) o solvente perdido.

### 3.5.3 Microscopia ótica

A microscopia ótica realizou-se para que fosse possível caracterizar melhor a espessura das camadas de base e de acabamento (Figura 3.5). Observou-se também a superfície do sistema, ou seja, a camada de acabamento. Esta análise incluiu também o sistema sem os produtos aplicados. Após a aplicação das três tintas em estudo, avaliou-se, ainda, a espessura da camada de tinta aplicada de cada produto (P1, P2 e P3).

Para todas estas observações utilizou-se um microscópio ótico Olympus SZH-10 (Figura 3.5) em conjunto com um sistema de aquisição de imagem Olympus SC-30 com o *software* Olympus LabSens. O microscópio utilizado é um equipamento com a funcionalidade de ampliar imagens até 70x. O sistema de aquisição de imagens permitiu avaliar as dimensões das espessuras das camadas assim como as microfotografias das superfícies das amostras em estudo.



Figura 3.5 - Microscópio utilizado para observar as amostras (à esquerda) e observação da secção transversal da solução ETICS no microscópio (à direita).

### 3.5.4 Microscopia eletrónica de varrimento-SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) baseia-se na captação de imagens de alta resolução da superfície de uma amostra para identificar os elementos presentes nos materiais em estudo. Neste

caso este método foi empregue para avaliar a composição química, através de uma microsonda EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), para analisar a composição elementar de cada produto. Para esta análise recorreu-se ao equipamento Hitachi S-2400 SEM. As amostras foram cobertas com um filme condutor de Au-Pd (80:20) e foi depositado num Quorum Technologies Q150T ES. Para além disso, para elaborar as análises elementares recorreu-se a um detector SDD (*Silicon Drift Detector*) para elementos leves, da Bruker. Salienta-se que, para cada produto, avaliou-se a microestrutura da superfície com ampliações de 500x, 1000x e 5000x.

### **3.6 Procedimentos experimentais**

Nesta secção apresentam-se os procedimentos experimentais elaborados para a realização deste trabalho. Os ensaios executaram-se nos ETICS indicados, antes e após a aplicação dos produtos de proteção. Salienta-se que apenas o ângulo de contacto não foi repetido após a exposição solar e radiação UV, detalhada na secção 3.6.7.2.

#### **3.6.1 Avaliação das características mecânicas por ultrassons**

A avaliação das características mecânicas realizou-se através do ensaio de ultrassons (US). Este ensaio executou-se de acordo com a ficha de ensaio FE Pa 43 [50]. O ensaio de ultrassons é não destrutivo e permite determinar a velocidade de propagação de ondas longitudinais, obtidas por impulsos ultrassónicos [51]. Este ensaio tem o objetivo de estudar a homogeneidade dos materiais. Com este processo experimental, é possível, ainda, detetar alterações nas suas características, tais como descontinuidades internas e fissuras [51].

Este processo experimental consistiu na medição do tempo de percurso das ondas ultrassónicas emitidas por um transdutor (emissor) e recebidas por um segundo transdutor (recetor). Para todas as amostras usou-se o método indireto. O método indireto consiste na disposição dos transdutores na mesma face do provete, mas em pontos distintos da amostra. Para a realização do ensaio recorreu-se a uma régua graduada (Figura 3.6), para auxiliar nas medições. Assim, realizaram-se 10 medições em cada provete e na zona centro do mesmo. Salienta-se que os pontos da régua são equidistantes, com um espaçamento de 1 cm. Nota-se, ainda, que este procedimento foi repetido três vezes em cada provete.

Deste modo é possível, com os resultados obtidos neste ensaio, elaborar uma análise do material em estudo, porque as ondas conseguem atingir maiores velocidades em materiais mais compactos. Assim, quando o material em estudo obtém resultados neste ensaio de velocidades de ultrassons mais baixas pode significar que é mais poroso ou que é menos coeso.

Contudo, realizou-se este ensaio com o dispositivo de ultrassons designado por Steinkamp Ultrasonic Tester BP-7, composto por um módulo central emissor que regista os tempos de transmissão, tendo por base a propagação das ondas mecânicas. Com o objetivo de calcular a velocidade de propagação do som na amostra, fez-se variar a distância entre os transdutores, emissor e recetor. Tendo assim os tempos de propagação e as diversas distâncias, retirou-se a velocidade através do inverso do declive da regressão de ajuste linear.



Figura 3.6 - Realização do ensaio de ultrassons pelo método indireto, com o auxílio de uma régua.

### 3.6.2 Resistência mecânica – Dureza da superfície

A resistência mecânica das amostras analisou-se através do ensaio da dureza superficial. Este ensaio executou-se conforme o especificado na norma americana ASTM D2240 [52]. Para a realização deste procedimento experimental utilizou-se um durómetro Shore A (Figura 3.7). Este aparelho contém uma escala de 0 a 100. O objetivo deste ensaio é registar a dureza superficial quando ocorre a penetração da agulha do durómetro quando é executada pressão sobre a superfície do provete. Deste modo, registaram-se valores em diversos pontos da amostra, usando como auxílio uma grelha sobre cada provete (Figura 3.7) para garantir que o ensaio fosse realizado sempre nos mesmos pontos, antes e após o envelhecimento. No total, executaram-se nove leituras por provete. Assim, finalizado o ensaio, calculou-se a média dos nove valores obtidos por cada provete e o respetivo desvio padrão.



Figura 3.7 - O durómetro para realizar o ensaio (à esquerda) e a grelha utilizada em cada provete (à direita).

### 3.6.3 Ângulo de contacto

O ângulo de contacto consiste no ângulo que se forma entre a superfície do suporte e do líquido, após o equilíbrio de tensões entre as interfaces sólido-líquido [53]. Desta forma, através do valor deste ângulo é possível compreender a capacidade da superfície de absorver uma microgota.

Para este ensaio utilizou-se um equipamento com vários constituintes (Figura 3.8). O aparelho é constituído por uma câmara de vídeo, JAI CV-A50, com um microscópio Leica Wild M3Z. Este é composto, ainda, por uma fonte de luz e um suporte móvel para a micropipeta e a amostra. Salienta-se que todos os dados são analisados pelo *software* ADSA (*Axisymmetric Drop Shape Analysis*). O ângulo de contacto ( $\theta$ ) foi medido pelo MATLAB através da equação (3.4).

$$\theta = 2 \arctan \left( \frac{2 \times hm}{am} \right) \quad (3.4)$$

Onde,  $hm$  é a altura e  $am$  o diâmetro da microgota. Estas informações, relativamente ao equipamento utilizado e à medição do ângulo, foram obtidas através do manual do equipamento disponibilizado no laboratório.

Neste ensaio, em primeiro lugar, colocou-se o provete em análise num suporte móvel para garantir a horizontalidade da superfície da amostra em ensaio. De seguida, ligou-se a fonte de iluminação e o sistema ótico. Finalmente, centrou-se a micropipeta e aplicou-se uma microgota na superfície do provete em estudo (Figura 3.8). Através do computador obteve-se para cada amostra em análise várias imagens e o respetivo ângulo entre a gota e a superfície. Posteriormente, calculou-se a média dos ângulos obtidos.



Figura 3.8 - O equipamento para a medição do ângulo (à esquerda) e a aplicação da microgota na superfície em análise (à direita).

#### 3.6.4 Brilho

A avaliação do brilho realizou-se através do ensaio com um brilómetro. Este ensaio, efetuado de acordo com a norma americana ASTM D6578 [54], consiste na medição do brilho inicial com um ângulo de medida de  $60^\circ$ , adequado para superfícies opacas (*mate*). O aparelho permite também a análise do ângulo de  $20^\circ$ , normalmente utilizado para superfícies com elevado brilho. O ângulo calculado corresponde ao ângulo do raio emitido pelo aparelho com o eixo vertical. Salienta-se que as tintas em estudo referem, na ficha técnica, que contêm um brilho *mate*.

Desta forma, foram realizadas nove leituras em cada provete, sendo três na zona superior do provete, três zona na central e por último três na zona inferior. Foram executadas leituras em cada quadrado representado (Fig. 3.9). Estas leituras registaram-se como valor da unidade de brilho (Gloss Unit-GU).

Salienta-se que o valor obtido de brilho é um rácio multiplicado por 100 do fluxo da luminosidade refletida [54].

Reforça-se, ainda, que o valor obtido relativamente ao brilho é influenciado pelas características da superfície em análise, assim como a textura, a rugosidade e a microestrutura do provete [54]. Para a realização deste ensaio utilizou-se um equipamento Rhopoint Novo-Gloss Lite (Figura 3.10). Desta forma, as medições efetuaram-se através deste aparelho.

O equipamento para avaliar o brilho (Figura 3.9), reflete um raio de luz incidente na superfície em análise. Deste modo, o valor que resulta é definido considerando o comportamento da intensidade da luz refletida do ponto de encontro sobre uma placa interna refletora. Para além disso, o valor de brilho está relacionado com as propriedades de reflexão de um vidro polido normalizado. Finalizado o ensaio elaborou-se a média dos 9 valores recolhidos de cada provete e, ainda, o correspondente desvio padrão.



Figura 3.9 - Representação esquemática com retas pretas dos quadrados para identificar as zonas para medir o brilho (à esquerda) e medição do brilho com o equipamento (à direita).

### 3.6.5 Rugosidade superficial

Para elaborar o ensaio da rugosidade utilizou-se um rugosímetro Elcometer 223; este aparelho mede valores de rugosidade até 2 mm e com uma resolução de 0.001mm. Para cada provete realizaram-se nove medidas, e recorreu-se a uma grelha para que este ensaio fosse efetuado sempre nos mesmos pontos antes e após o envelhecimento dos provetes (Figura 3.10). Registou-se o valor quando o ponteiro e o valor no aparelho estabilizaram. Salienta-se que as medições com o rugosímetro foram efetuadas nas mesmas zonas que as medições realizadas com o durómetro. Concluído o procedimento experimental com base nos nove valores obtidos através do ensaio, calculou-se a média e o respetivo desvio padrão.



Figura 3.10 - Medição da rugosidade da superfície do provete com o rugosímetro recorrendo ao auxílio da grelha.

### 3.6.6 Cor

Para a avaliação da cor utilizou-se um colorímetro MINOLTA CR-410 Chroma Meter. Neste procedimento experimental, recorreu-se ao sistema de cor CIELAB que possibilita medir três coordenadas de cor ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ). Deste modo, o valor  $L^*$  corresponde à luminosidade, que varia entre 0 (preto) a 100 (branco). Relativamente aos valores  $a^*$  e  $b^*$ , caracterizam as coordenadas cromáticas do vermelho-verde ( $+a^*$  indica o vermelho e  $-a^*$  verde) e do amarelo-azul ( $+b^*$  corresponde ao amarelo e  $-b^*$  ao azul), respetivamente. Assim, é possível calcular o cromá ou a saturação da cor através dos valores  $a^*$  e  $b^*$  de acordo com a Equação (3.5).

$$C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (3.5)$$

Obteve-se, ainda, a variação total de cor, denominado por  $\Delta E$ , com a expressão representada na Equação (3.6).

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (3.6)$$

Onde  $\Delta L^*$  corresponde à diferença entre o valor  $L^*$  no fim do ensaio e  $L^*$  às 0h de ensaio;  $\Delta a^*$  representa a diferença entre o  $a^*$  no fim do ensaio e  $a^*$  às 0h de ensaio;  $\Delta b^*$  equivale à diferença entre  $b^*$  no fim do ensaio e  $b^*$  às 0h de ensaio.

Salienta-se que este método adotado é mais confiável quando comparado a uma observação visual, que é subjetiva e não é quantificável em termos absolutos. O uso do colorímetro concede uma quantificação da variação de cor, porque de acordo com estudos anteriores [55] as alterações de cor com  $\Delta E < 5$  não são evidentes pelo olho humano. Acrescenta-se, ainda, que no intervalo entre 5 até 10 unidades, as alterações já são visíveis pelo olho humano, mas podem considerar-se variações minimamente aceitáveis em relação ao original. Quando o valor de  $\Delta E$  é superior a 10, as alterações de cor são macroscopicamente evidentes e, por isso, não aceitáveis, quando comparado com o original [55].

O procedimento deste ensaio consistiu em efetuar seis medidas na superfície de cada provete em estudo, e cada valor é a média de três leituras automáticas obtidas através do colorímetro, sendo que o colorímetro é programado deste modo. Estas seis leituras realizaram-se com o objetivo de analisar a cor da superfície da referência (P0) e dos três produtos (P1, P2 e P3). Assume-se uma abertura de 50mm, o observador normalizado CIE 2° e o iluminante D65. Evidencia-se, ainda, que para o ensaio se procedeu à calibração do colorímetro (calibração do branco com a referência D65 X=95.047; Y=100.00; Z=108.883).

### 3.6.7 Autolimpeza

Este ensaio analisa a capacidade de autolimpeza dos produtos aplicados na placa ETICS e consiste na análise da atividade fotocatalítica do dióxido de titânio, TiO<sub>2</sub>, presente nas tintas em estudo, produtos 1, 2 e 3. Para esta análise colocaram-se três manchas diferentes na superfície dos provetes (rodamina B, azul metileno e *graffiti* prateado). Depois da colocação das manchas nos provetes, expuseram-se os provetes à luz solar e à luz UV-A. Assim, foi possível avaliar a degradação das manchas através da avaliação da variação da sua cor através do colorímetro.

A avaliação da cor, através do colorímetro, realizou-se após a colocação das manchas na superfície dos provetes, ou seja, antes da exposição à luz. Terminada a exposição à luz solar e à luz UV, elaborou-se de novo a avaliação com o colorímetro. Finalizados estes procedimentos, foi possível avaliar a degradação das manchas e assim avaliar o efeito fotocatalítico.

#### 3.6.7.1 Aplicação das nódoas

A aplicação das nódoas realizou-se em seis provetes ETICS com cada produto e, ainda, em seis provetes ETICS sem produto. As nódoas aplicaram-se na superfície de cada provete. Estas correspondem a dois corantes, rodamina B (RhB) e azul de metileno (MB) (Figura 3.11), que simulam os poluentes orgânicos e, ainda, um *graffiti* (Figura 3.12) que simula a ação de vandalismo muito recorrente nos grandes centros urbanos. Escolheu-se também o *graffiti* para verificar se também existe eficácia dos produtos em relação a este tipo de mancha. Deste modo, consegue-se, também, avaliar o comportamento das tintas, relativamente à autolimpeza em meio urbano (ação de vandalismo). Optou-se pela aplicação das soluções aquosas de rodamina B e azul de metileno, porque estas são utilizadas por diversos autores em estudos de autolimpeza [31,44-47]. Assim, em cada provete aplicaram-se duas nódoas de rodamina B, duas nódoas de azul de metileno e uma nódoa de *graffiti* prateado (Figura 3.12).

Relativamente às nódoas, a rodamina B é um corante fluorona de cor vermelha forte, solúvel em água, com fórmula molecular C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e massa molar 479.02 g/mol. Este corante é utilizado para simular partículas poluentes porque a sua estrutura assemelha-se a alguns compostos de partículas transportadas pelo ar, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), estes são poluentes orgânicos típicos de partículas resultantes de processos de combustão [44]. O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo uma solução azul inodora, com fórmula molecular C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S e massa molar 319.85 g/mol. Neste caso este corante é utilizado, também, para simular poluentes.

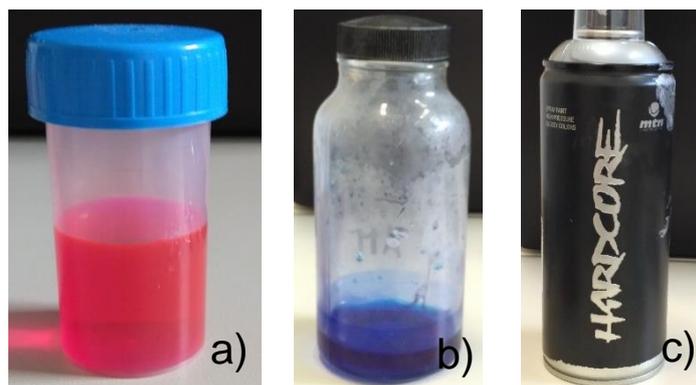


Figura 3.11 - As 3 nódoas aplicadas nos provetes: rodamina B, a), azul de metileno, b), e *graffiti* prateado, c).

Para a aplicação das nódoas dos corantes, rodamina B e azul metileno, recorreu-se ao auxílio de uma pipeta graduada para maior precisão. A quantidade aplicada foi igual nos dois corantes e foi de 0.5 ml. Adotou-se esta quantidade porque é a recomendada na norma UNI 11259 [56], para além disso e devido à dimensão dos provetes esta é a quantidade mais ajustada para que os corantes não se intersectem em nenhum momento. As nódoas foram aplicadas na superfície dos provetes ao fim de 8 dias da aplicação dos produtos de proteção no ETICS.

Salienta-se também que a aplicação das nódoas foi realizada em duas fases: numa primeira fase aplicou-se a rodamina B e o azul metileno. Após a aplicação das duas manchas, colocaram-se os provetes numa sala para que estes pudessem secar totalmente durante 24 horas e também para as tintas absorverem os corantes na totalidade. Finalizadas as 24 horas, com as nódoas dos corantes totalmente secas, executou-se a aplicação do *graffiti*. A mancha de *graffiti* foi pulverizada com tinta *spray* 'Hardcore' prateado (RAL 7001), da marca Montana Colors S.L (Figura 3.11), que corresponde à cor prateado, escolheu-se esta cor porque é uma das mais difíceis de remover [57,58]. Anteriores estudos [57,58] evidenciaram que esta tinta é de base orgânica (70.36% de carbono) e o pigmento contém uma elevada quantidade de óxido de alumínio (19.43%).

Para auxiliar a aplicação do *graffiti* executou-se um molde para controlo na aplicação em todos os provetes. O molde correspondia à dimensão do provete com uma banda, com uma largura de aproximadamente 1.5 cm e altura de 11 cm. Este molde é feito em cartão para o *graffiti* não sujar a restante área do provete e também não prejudicar a cor dos restantes corantes. Para além disso, executou-se esse molde para que a mancha de *graffiti* fosse uniforme ao longo da banda. O *graffiti* aplicou-se apenas com uma passagem durante um segundo e paralelamente à superfície. Para controlar a quantidade aplicada de *graffiti*, colocou-se o *graffiti* para o interior de um copo e pesou-se o copo antes, depois e ao fim de 24h da aplicação do *graffiti* no copo, assim aplicou-se aproximadamente 0,158 g. O *graffiti*, após a sua aplicação, permaneceu também a secar durante 24 horas até ao começo do ensaio.



Figura 3.12 - Exemplo de um provete com 2 nódoas de rodamina B(RhB), 2 nódoas de azul de metileno (MB) e *graffiti* prateado.

### 3.6.7.2 Amostras expostas à luz

Para ativar o efeito fotocatalítico do  $TiO_2$   necessário expor os provetes à luz UV-A, como referido. Desta forma, colocaram-se 12 provetes à exposição solar e 12 provetes à luz UV-A. Optou-se por colocar a estas duas exposições para depois realizar uma comparação com base nos resultados obtidos na degradação dos corantes. Para a exposição à luz solar colocaram-se os provetes numa estrutura no exterior. Na exposição à luz UV-A os provetes permaneceram numa sala, dentro de uma caixa de madeira com uma lâmpada UV-A. Ambas as exposições ocorreram durante o mesmo período, ou seja, durante 30 dias. A Tabela 3.6 apresenta os provetes que foram expostos à luz solar e à luz UV-A. Ambas as exposições estão detalhadas na secção 3.6.7.3.

Tabela 3.6 - Identificação dos provetes utilizados para a exposição à luz solar e radiação UV-A.

Exposição	Provetes											
	Sem produto			Produto 1			Produto 2			Produto 3		
Luz solar	P0.4	P0.5	P0.6	P1.4	P1.5	P1.6	P2.4	P2.5	P2.6	P3.4	P3.5	P3.6
Luz UV-A	P0.7	P0.8	P0.9	P1.7	P1.8	P1.9	P2.7	P2.8	P2.9	P3.7	P3.8	P3.9

### 3.6.7.3 Condições de ensaio

Este ensaio tem como principal objetivo analisar a degradação das três manchas realizadas na superfície dos provetes, para analisar a capacidade de autolimpeza dos três produtos em estudo através da degradação das nódoas. Desta forma, este ensaio realizou-se de acordo com a norma italiana UNI 11259 [56].

Este ensaio iniciou-se com a aplicação das nódoas, rodamina B e azul metileno, na superfície dos provetes. Esta aplicação executou-se de acordo com a norma italiana, que refere provetes com dimensão de 160x140mm; neste caso utilizaram-se provetes com uma área de 150x150mm. Para a

aplicação das nódoas, seguiram-se as indicações da norma. A norma refere para a rodamina B uma concentração de 0.05g/l. Desta forma, realizou-se uma concentração para os dois corantes, rodamina B e azul metileno, de 0.05g/l. Como referido, aplicaram-se em todos os provetes, mais precisamente 24 provetes, 0.5ml de cada produto, com a concentração referida, com uma pipeta graduada.

Para exposição solar, os provetes foram colocados no exterior numa estrutura metálica, mais concretamente numa estação de envelhecimento, na cobertura do edifício do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do LNEC (Figura 3.13). Esta estrutura encontra-se a 45° com a horizontal e está orientada a sul. A exposição solar dos provetes ocorreu entre junho e julho (com intervalos de temperatura (T) entre 18°C e 31°C e de humidade relativa (HR) entre 40.4% e 100%, de acordo com os dados do IPMA [59]), assim e através do IPMA [59], onde se observou o número de horas de sol por dia durante este período, admitiu-se 14h de sol por dia durante 30 dias, desta forma os provetes ficaram expostos durante 420h à luz solar. Deste modo, os provetes foram sujeitos a fenómenos naturais que podem ocorrer durante o período de exposição.

A exposição à luz UV-A, realizou-se no interior de uma sala no edifício do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do LNEC. A lâmpada ultravioleta utilizada designa-se por “BLACKLIGHT 15W + HOLDER” da marca HQ POWER, com potência de 15W e tem um comprimento de onda de 365nm. Para esta exposição, construiu-se uma caixa de madeira (60x45x20cm) com uma tampa para que os provetes fossem colocados no seu interior e para que não houvesse entradas e saídas de luz, estando os provetes apenas estar expostos à luz UV-A. Desta forma ficou uma exposição de 55 W/m<sup>2</sup> para os provetes. A lâmpada posicionou-se na tampa da caixa (Figura 3.14), para além disso esta localizou-se de modo a que pudesse incidir em toda a área dos provetes. Salienta-se também que a lâmpada corresponde às características definidas na norma UNI 11259 [56], pois é uma lâmpada UV-A e o seu comprimento de onda está compreendido entre 315 e 400 nm. O período de exposição dos provetes à radiação ultravioleta foi de 12h por dia durante 30 dias, ou seja, um total de 360h. Salienta-se que os provetes foram aplicados na horizontal na caixa.

Ao fim de 180h dos provetes expostos à luz UV, pulverizou-se água em cada provete no início e no fim de cada ciclo de exposição à luz ultravioleta. Assim, a partir das 180h até às 360h, antes de ligar e depois de desligar a lâmpada UV pulverizou-se cada provete com água. Foram realizadas quatro aplicações com o borrifador, uma aplicação em cada quadrante do provete. Para quantificar a quantidade de água colocada em cada provete pesou-se o provete antes e depois da aplicação da água. Sendo assim, a quantidade de água aplicada em cada provete foi aproximadamente de 2ml. Salienta-se que esta componente introduzida entre ciclos foi aplicada até ao fim da exposição dos provetes à luz ultravioleta, ou seja, até à conclusão de 360h de exposição. Acrescenta-se, ainda, que este processo foi repetido em todos os 12 provetes, que foram expostos à luz com lâmpada UV.



Figura 3.13 - Provetes colocados à exposição solar numa estrutura metálica (à esquerda) e a caixa de madeira para a exposição à radiação UV-A (à direita).

#### 3.6.7.4 Avaliação da cor

Para analisar o efeito de autolimpeza procedeu-se à avaliação da cor, recorrendo ao colorímetro, seguindo o mesmo procedimento detalhado na secção 3.6.6. Efetuaram-se quatro leituras na nódoa de rodamina B, na mancha de azul metileno e no *graffiti*. A análise da cor das manchas executou-se antes da exposição solar e antes da exposição à radiação UV e no fim destas duas exposições. Assim, foi possível observar a diferença de cor do início e no fim.

### 3.7 Síntese do capítulo

Neste capítulo descreveu-se a metodologia adotada na realização dos ensaios subjacentes à presente dissertação, desde os materiais utilizados até aos procedimentos propriamente ditos. Tal como descrito em detalhe nas secções anteriores, começou-se por aplicar três produtos, P1, P2, P3 no sistema ETICS. De seguida, foram realizados ensaios de pré-caracterização para os produtos P1, P2 e P3. Importa referir que uma componente relevante dos ensaios de pré-caracterização é a observação do sistema ETICS ao microscópio eletrónico de varrimento. Finalizados estes ensaios, iniciaram-se os procedimentos experimentais de cinco ensaios que aprofundam as características dos produtos de limpeza, desde as suas propriedades mecânicas até às físicas. Finalmente, e com base na variação da cor por um colorímetro, procedeu-se a um sexto ensaio que avaliou a capacidade de autolimpeza dos três produtos em estudo em duas condições distintas de exposição. Na Tabela 3.7 resumem-se todos os ensaios realizados na campanha experimental desta dissertação.

Tabela 3.7 - Resumo dos ensaios realizados na campanha experimental.

Ensaio		Número de provetes por cada produto	Total de provetes para cada ensaio	Número de medições por provete	Total de medições por ensaio
Ensaio por ultrassons (•)		3	12	30	360
Ensaio da dureza superficial (•)		3	12	9	108
Ângulo de contacto (n)		1	1	3	3
Ensaio de brilho (•)		3	12	9	108
Ensaio da rugosidade (•)		3	12	9	108
Ensaio de autolimpeza (colorímetro) (•)	Exposição solar	3	12	16	192
	Exposição à luz UV	3	12	16	192
				Total de medições	1071

Legenda: (•) ensaio realizado no início, após a exposição solar e após exposição à radiação UV; (n) ensaio realizado no início e não realizado após a exposição solar, nem após a radiação UV.

No próximo capítulo realiza-se a análise dos resultados obtidos dos ensaios elaborados nesta campanha experimental, com a finalidade de perceber e comparar o comportamento dos três produtos em estudo.

## **4. Apresentação e análise de resultados**

### **4.1 Considerações iniciais**

No presente capítulo apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios realizados durante a campanha experimental, detalhada no capítulo anterior, assim como a discussão dos mesmos. Os resultados individuais obtidos em cada ensaio podem ser observados no Anexo I. Nos Anexos II e III encontra-se o registo fotográfico da degradação da cor das manchas aplicadas nos provetes ao longo do tempo, por exposição solar e ultravioleta (UV), e os resultados individuais obtidos no ensaio de autolimpeza, respetivamente.

Quanto à organização deste capítulo, expõem-se os resultados da pré-caracterização dos três produtos em estudo; apresentam-se os resultados da caracterização dos produtos no estado inicial e após a exposição solar e UV. Por fim, são sintetizados e analisados os resultados obtidos no ensaio de autolimpeza.

### **4.2 Pré-caracterização dos produtos de proteção e da solução ETICS**

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios da pré-caracterização dos três produtos em estudo. Estes ensaios são úteis, essencialmente, por dois motivos: caracterizar os três produtos em análise e correlacionar os resultados com a capacidade de autolimpeza dos mesmos. Deste modo, daqui adiante, os três produtos serão designados por produto 1 (tinta de acabamento baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo e cargas inertes) (P1), produto 2 (tinta experimental com capacidade de autolimpeza) (P2) e produto 3 (P3) (tinta baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo).

#### **4.2.1 Massa volúmica dos produtos de proteção**

A Figura 4.1 representa os resultados obtidos nos ensaios da massa volúmica,  $\rho$ , dos três produtos, P1, P2 e P3, que resultam da média aritmética dos três ensaios. Associado a este valor está também o desvio padrão,  $\sigma$ .

Dos resultados obtidos do procedimento experimental, verifica-se que os produtos P2 e P3 têm valores de massa volúmica similares, respetivamente,  $1,29 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  e  $1,30 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ . Para além disso, destaca-se a elevada exatidão da massa volúmica obtida no ensaio ao produto P3, cujo valor é igual ao indicado na sua ficha técnica,  $1,30 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ . Relativamente ao produto P2, como referido no capítulo anterior, sendo um produto experimental, não existe qualquer ficha técnica disponível. No entanto, por indicações do fabricante as características e o método de aplicação deste produto deviam ser semelhantes ao do produto P3.

Quanto ao produto P1, quando comparado com os restantes, é aquele que apresenta o menor valor de massa volúmica,  $1,25 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ . De acordo com a sua ficha técnica o valor da massa volúmica é de  $1,34 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . Assim, verifica-se que o valor experimental obtido é inferior 6.7% ao indicado na ficha técnica, esta diferença pode estar relacionada com as condições de ensaio, não detalhadas na ficha técnica deste produto. No entanto, a massa volúmica experimental determinada do produto P3 é igual à que está definida na ficha técnica. Assim, conforme os resultados experimentais obtidos pode

concluir-se que P2 e P3 são mais densos que P1, o que pode significar que têm uma maior quantidade de aditivos. Como por exemplo, o titânio que pode ser inserido na composição dos produtos como aditivo para atribuir o efeito fotocatalítico, ou seja, para implementar a capacidade de autolimpeza aos produtos.

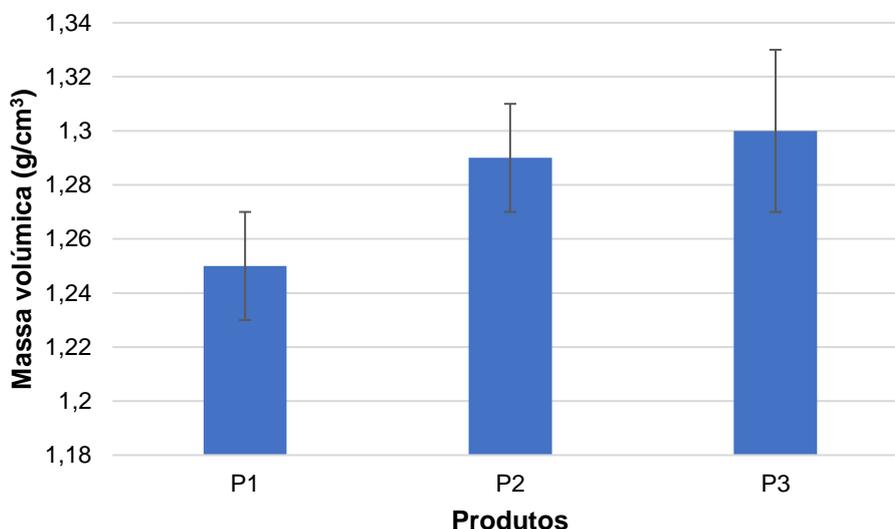


Figura 4.1 - Valores médios da massa volúmica de cada produto e o respetivo desvio padrão: P1, P2 e P3

#### 4.2.2 Resíduo seco dos produtos de proteção

Este procedimento experimental tem como objetivo conhecer o solvente perdido e o teor de sólidos que está presente em cada produto. Para além disso, através deste método é possível observar se ao fim de 24h o produto forma uma película homogénea ou se se formam fissuras. Na Figura 4.2 encontram-se os valores resultantes do ensaio de pré-caracterização do resíduo seco.

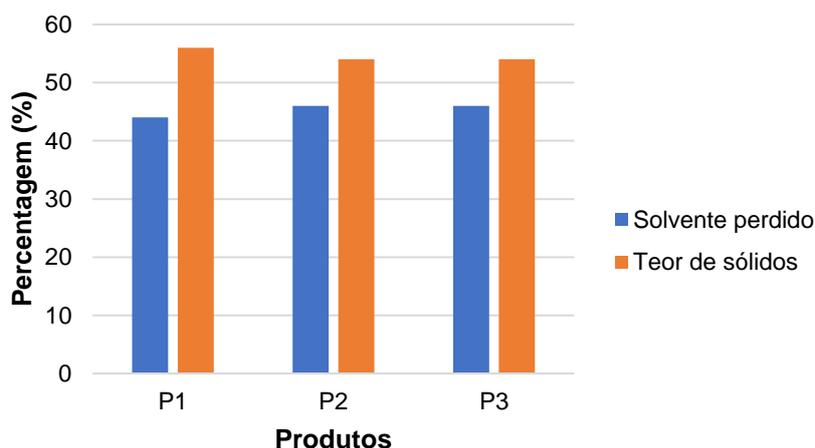


Figura 4.2 - Valores do solvente perdido e o respetivo teor de sólidos presente em cada produto em análise: P1 a P3

Pela análise direta da Figura 4.2 retira-se as seguintes conclusões: os produtos P2 e P3 apresentam o mesmo valor de teor de sólidos e de solvente perdido, 46% e 54%, respetivamente. Ainda para o produto P3, o valor teórico enunciado na ficha técnica corresponde a um teor de sólidos de 51%, o que significa que o valor experimental apresenta um aumento de 5% relativamente ao valor teórico. Esta diferença pode estar associada às condições de ensaio adotadas, estas podem ter sido diferentes para determinar estes valores, pois não está descrito na ficha técnica do produto o método utilizado. O produto P1 apresenta um valor menor de solvente perdido, 44%, comparando com os restantes produtos. Relativamente ao teor de sólidos, este valor é de 56%, ou seja, este destaca-se porque é superior quando comparado com os valores dos restantes produtos. Desta forma, conclui-se que dos três produtos, o produto P1 é o que tem maior teor de sólidos. Nota-se, que o teor de sólidos do produto P1 não é indicado na ficha técnica pelo que não é possível fazer uma comparação. Recorda-se, que P2 é um produto experimental e consequentemente não tem ficha.

Com os resultados obtidos deste ensaio, calculou-se a quantidade de resíduo seco presente num litro de tinta. Assim, calculou-se resíduo seco num litro de produto (em g/L) para os três produtos em análise, como apresentado na Tabela 4.1, na qual P1 se destaca pelo maior resíduo seco, este é superior 2.6% ao P2 e 1.1% ao de P3.

Tabela 4.1 - Quantidade de resíduo seco num litro de produto, para cada produto em estudo (g/ L).

Produtos	Resíduo seco (g/L)
P1	737
P2	718
P3	729

Na Figura 4.3 mostra-se o resíduo seco dos três produtos em estudo, após 24h da realização do ensaio. Pela análise desta figura, verifica-se que nos três produtos ao fim de 24h há formação de uma película homogénea. Para além disso, não foram observadas fissuras em nenhum dos produtos.



Figura 4.3 - Resíduo de sólidos após 24h de ensaio onde a) P1, b) P2 e c) P3

### 4.2.3 Microscopia ótica

A microscopia ótica viabiliza a caracterização de superfície de fratura, ou seja, da identificação de possíveis microfissuras, da homogeneidade da camada de acabamento e de pormenores morfológicos. Além disso, esta técnica permite observar a secção transversal e, portanto, verificar a espessura do sistema de isolamento térmico pelo exterior (ETICS), nomeadamente da camada base e de acabamento, e estudar o impacto da aplicação dos produtos de autolimpeza nesta última camada, como se verifica nos parágrafos que se seguem. Recorda-se, que o sistema ETICS utilizado neste estudo é constituído por uma camada de isolante térmico de poliestireno expandido moldado (EPS) e uma camada de base constituída por um produto baseado em cimento, cargas seleccionadas, agregados e aditivos, reforçada com uma rede de fibra de vidro. A camada de acabamento é composta por um produto baseado em copolímeros acrílicos em solução aquosa, pigmentos e aditivos.

Na Figura 4.4 apresenta-se a observação através do microscópico ótico da camada de acabamento do ETICS utilizado na campanha experimental, com uma ampliação igual a 1.5x.

Pela análise da Figura 4.4, observa-se que a aplicação dos produtos de autolimpeza na superfície do sistema ETICS uniformiza a camada de acabamento do sistema, diminuindo a rugosidade superficial. Os três produtos têm um comportamento parecido, com uniformização da camada nas três superfícies.

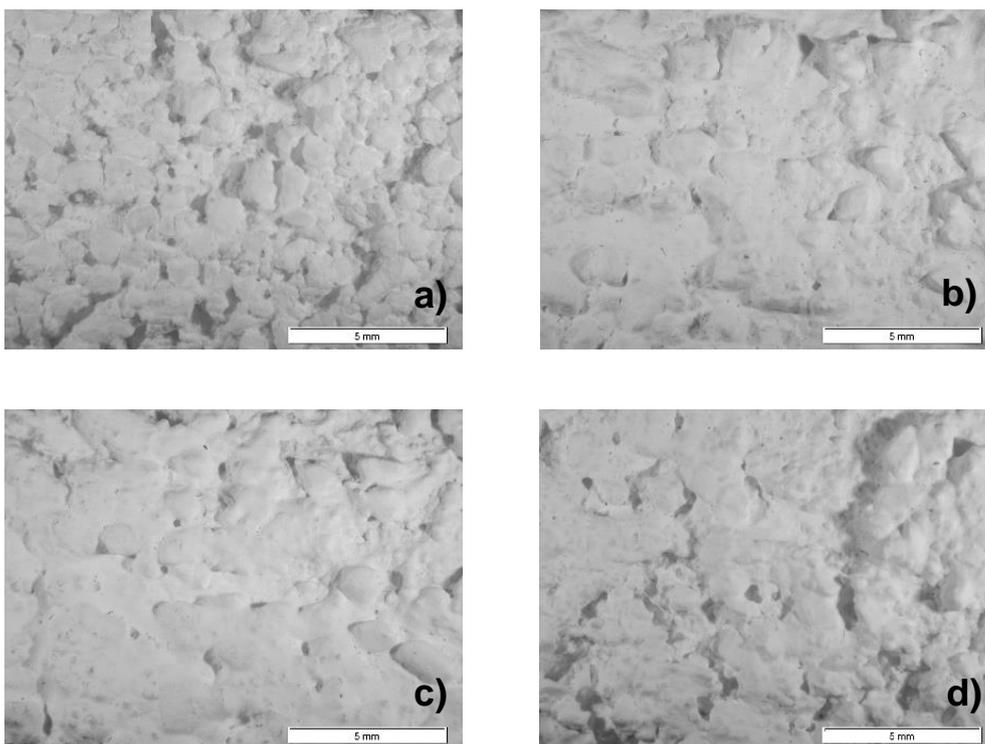


Figura 4.4 - Microfotografias ao microscópico ótico da superfície das amostras em estudo: a) superfície da camada de acabamento da solução ETICS; b) superfície de P1, c) P2 e d) P3.

Por observação direta da camada de acabamento da solução ETICS (Fig. 4.4.a), verifica-se alguma heterogeneidade na superfície, devido à inclusão de inertes (areia) na camada de acabamento. Isto pode observar-se através da secção transversal apresentada na Figura 4.5, onde é possível ver o sistema de revestimento. Deste modo, pela análise desta Figura 4.5, a secção transversal enfatiza uma

película com espessura não uniforme na camada de acabamento. A microscopia ótica permite, também, elaborar uma análise quantitativa da composição do ETICS. Deste modo, mediu-se a espessura da camada base e de acabamento através da secção transversal, como mostra a Figura 4.5. A camada base e de acabamento registaram, respetivamente, as espessuras  $e_{\text{camada base}}=2,08 \pm 0,04$  mm e  $e_{\text{camada acabamento}}=0,92 \pm 0,21$  mm.

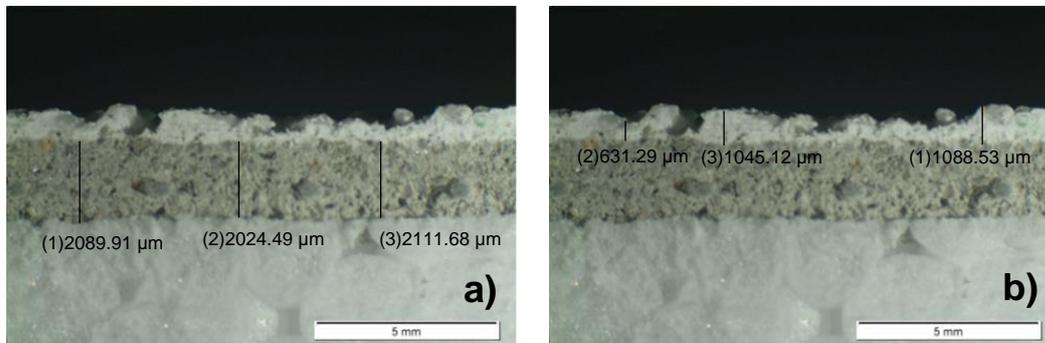


Figura 4.5 - Observação com o microscópio ótico da secção transversal do ETICS e respetiva medição da espessura da camada de base que está representada por a) e da camada de acabamento sem produtos de proteção que corresponde a b).

Foi possível, também, medir a espessura da camada de produto aplicado através da análise da secção transversal (Figura 4.6). Para observar as espessuras dos produtos de proteção utilizou-se uma ampliação de 2.5x. Através dos cálculos, obteve-se o valor de  $0,07 \pm 0,03$  mm para a espessura da camada de P1;  $0,08 \pm 0,01$  mm para a camada de P2; e o valor de  $0,11 \pm 0,01$  mm para a espessura da camada de P3. Apesar de algumas irregularidades (desvios padrões elevados), pode-se concluir que as camadas de proteção são muito finas (40-120 µm) e bastante parecidas. Contudo, destaca-se o produto 3, com uma espessura levemente maior, sendo este superior 57.1% à espessura de P1 e 37.5% à espessura de P2.

#### 4.2.4 Microscopia eletrónica de varrimento - SEM

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite a obtenção de imagens de alta resolução da amostra em estudo, sendo o seu princípio de funcionamento altamente diferenciado da microscopia ótica. Por estes motivos, recorreu-se a esta técnica para observar com maior detalhe e rigor a superfície do ETICS e dos três produtos em análise, estando os resultados representados na Figura 4.7, as imagens apresentadas são com uma ampliação de 500x. Pela análise desta Figura, é possível retirar conclusões quanto à morfologia da superfície da solução com e sem a aplicação dos produtos de autolimpeza. De um modo geral, P1, P2 e P3, quando aplicados nesta última camada, conferem-lhe uma textura homogénea, parecendo através da microfotografia d) que o produto P3 é o que mais regulariza a superfície do ETICS. Importa referir que este produto forma também a camada mais espessa, podendo estes dois fenómenos estarem correlacionados. A análise elementar com obtenção do espectro EDS forneceu informações sobre a composição química da superfície da amostra em análise; através do retângulo verde representa-se em cada superfície onde foi executado o EDS (Figura 4.8), que corresponde à posição química da camada de acabamento da solução ETICS (P0).

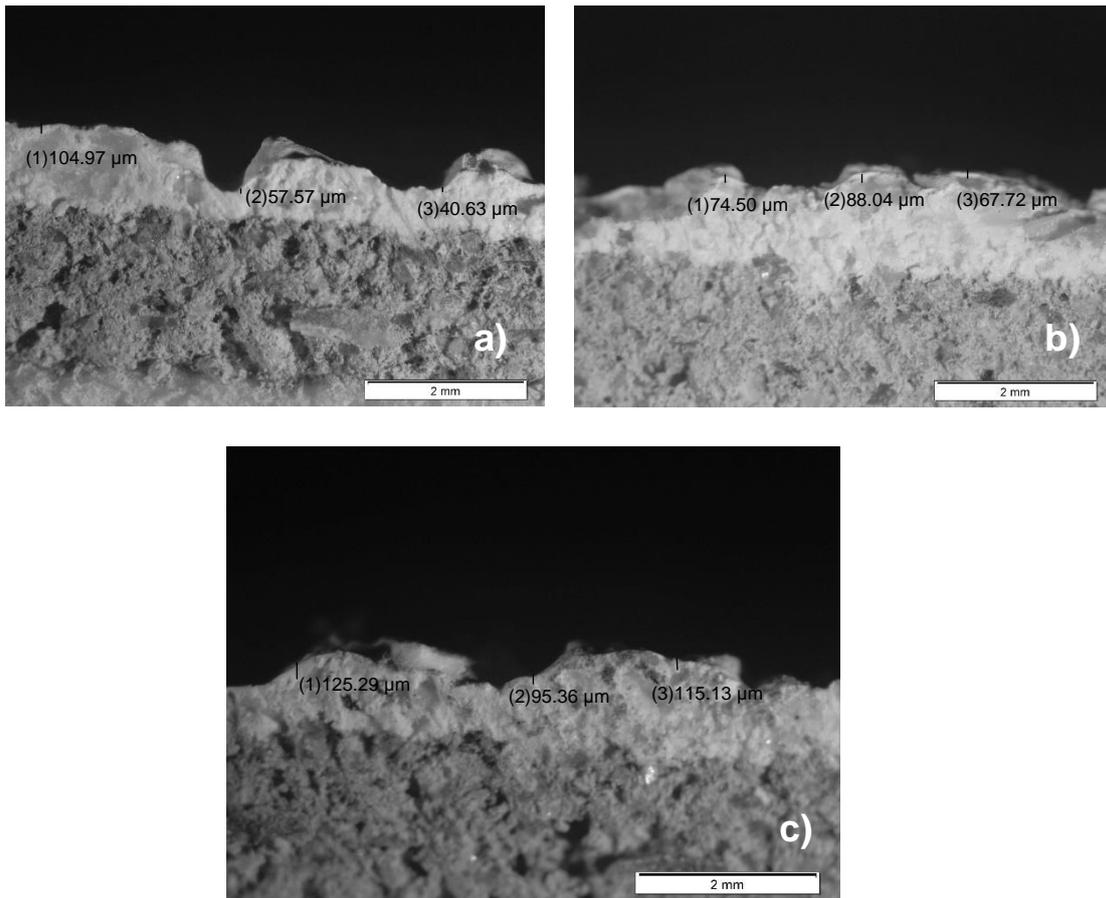


Figura 4.6 - Observação com o microscópio ótico da secção transversal e respetiva medição da espessura da camada de cada produto aplicado na solução ETICS onde a) P1, b) P2 e c) P3.

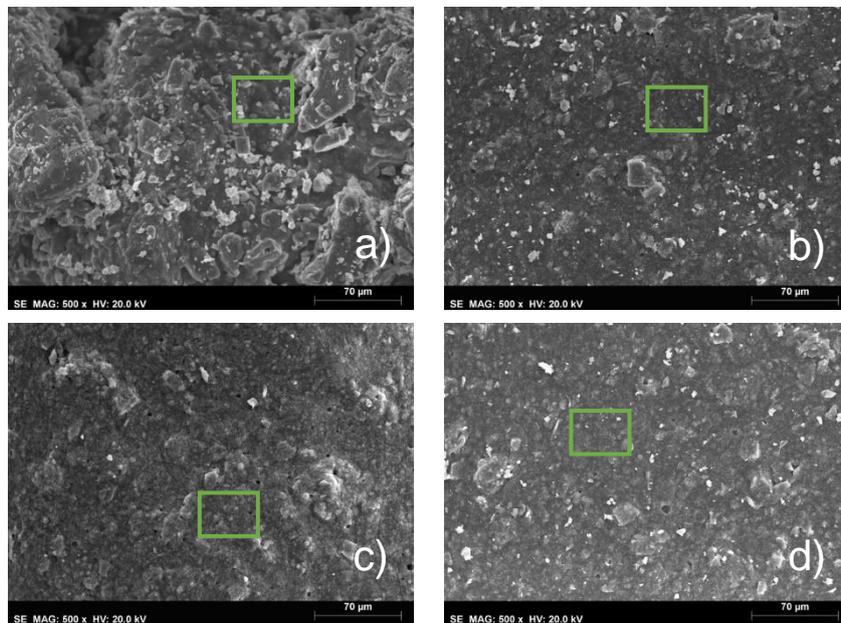


Figura 4.7 - Microfotografias ao microscópio eletrónico (SEM) da superfície das amostras a) P0, b) P1, c) P2 e d) P3.

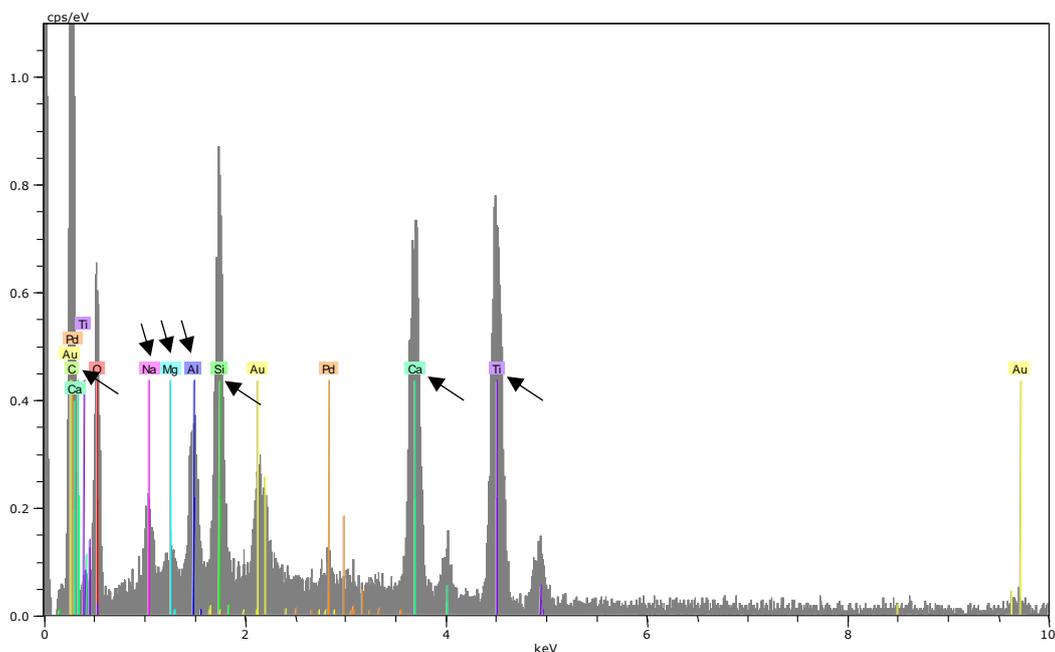


Figura 4.8 - Espectro EDS que representa a caracterização química da superfície da amostra P0 (sistema ETICS no estado inicial, sem produtos aplicados)

Pela análise da Figura 4.8, verifica-se através do espectro uma elevada diversidade de elementos, destacando-se principalmente, indicados pelas setas representadas na figura, o cálcio (Ca), titânio (Ti), sílica (Si), e carbono (C). O carbono é atribuído a possível presença de acrílicos na superfície de acabamento (conforme também a ficha técnica do produto), mas também no carbonato de cálcio (justificando também a presença de Ca) usado na camada de base; a sílica é atribuída à presença de inertes (areia) na camada de base e acabamento, este componente pode ser usado também para atribuir à superfície propriedades hidrofóbicas [60]; finalmente, o titânio pode ser usado como pigmento (branco) ou aditivo fotocatalítico, na própria camada de acabamento [7]. No entanto, é conhecido pela ficha técnica da camada de acabamento do ETICS que o dióxido de titânio pode estar incorporado entre 2.5% a 10%. Através do espectro é ainda possível observar sódio (Na), magnésio (Mg) e alumínio (Al).

Na Figura 4.9 apresenta-se o espectro EDS que corresponde à caracterização química da superfície da amostra P1. Pela análise do espectro, em comparação com o espectro do sistema ETICS sem tintas aplicadas, o elemento que mais se realça é o titânio, Ti. Para além disso, sabe-se pela ficha técnica deste produto que este elemento é o maioritário com uma percentagem de incorporação entre 10% a 25%, pois não está definida a percentagem exata. Desta forma, o espectro confirma a afirmação disponível na ficha técnica, pois através do espectro verifica-se que este é um dos elementos principais. Destaca-se também o cálcio, Ca, que pode ser devido ao carbonato de cálcio que segundo a ficha técnica está presente neste produto entre 10% a 25%. Desta forma, pela presença elevada de Ti é previsível que o produto P1 acrescente à solução ETICS uma maior capacidade de fotocatalise e, consequentemente, de autolimpeza na superfície tratada.

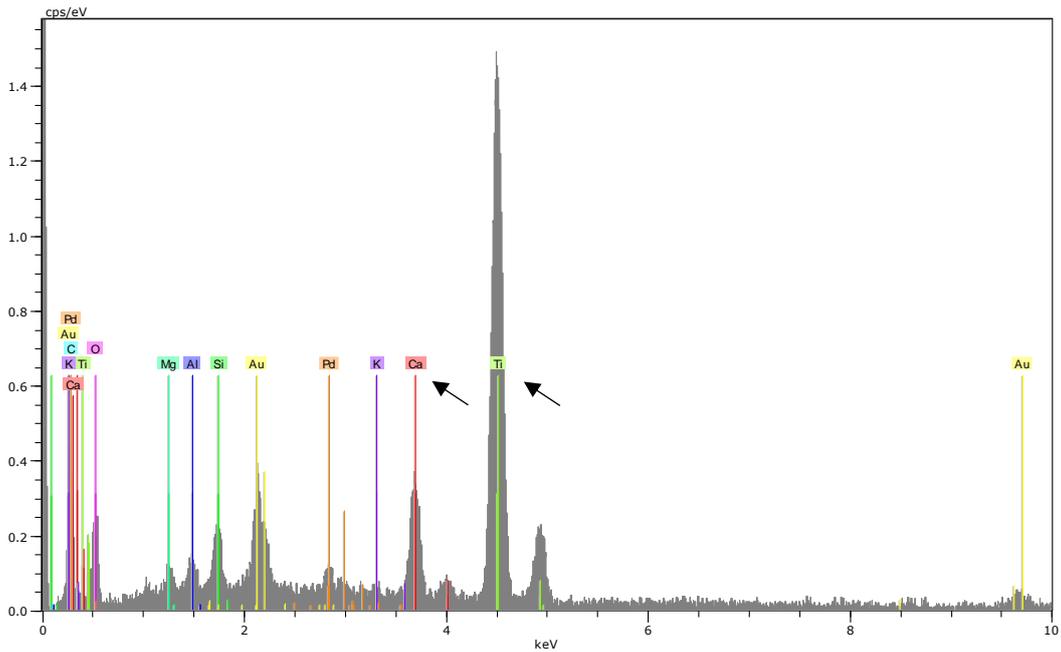


Figura 4.9 - Espectro EDS da caracterização química da superfície P1 que representa o produto 1

A Figura 4.10 exprime o espectro EDS que corresponde à caracterização química da superfície da amostra P2. Através da análise desta Figura 4.10, entende-se que o elemento químico com maior evidência na superfície do produto P2 é mais uma vez o titânio, Ti. Deste modo, tal como P1, espera-se que este produto adicione à superfície do ETICS características de autolimpeza. No entanto, ao contrário do produto P1, o segundo elemento químico com maior expressão no espectro é o silício, representado por Si, depois então destaca-se o cálcio, Ca. Salienta-se que este produto não tem ficha técnica.

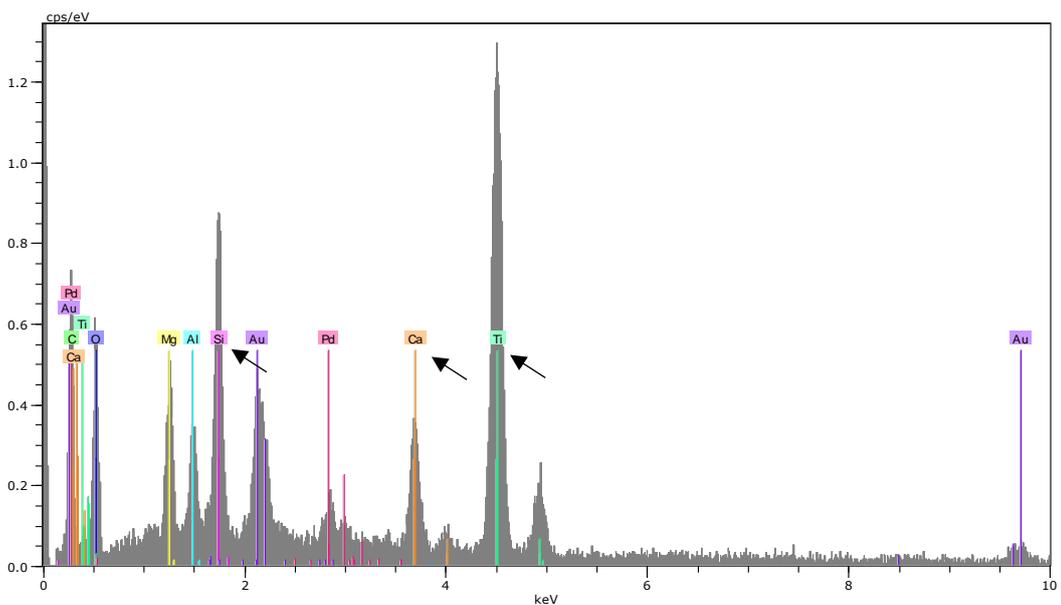


Figura 4.10 - Espectro EDS da caracterização química da superfície P2 que representa o produto 2

A Figura 4.11 traduz a caracterização química da superfície do provete P3, através do espectro EDS. É possível afirmar que também na amostra P3 destaca-se o elemento Ti, em segundo lugar o elemento químico silício, seguido do cálcio, este pode estar destacado no espectro devido ao carbonato de cálcio que de acordo com a ficha técnica está incorporado no produto entre 2.5% a 10%. Desta forma, nota-se que os produtos P2 e P3 revelam uma composição química bastante parecida; no entanto, P3 apresenta uma quantidade ainda maior de titânio, em comparação aos outros elementos. Importa referir que é conhecido pela ficha técnica que este componente maioritário tem um intervalo de incorporação de 10% a 25%, não estando disponível uma percentagem exata. Assim, novamente, tal como nos dois produtos anteriores, considera-se que o produto P3 acrescente a capacidade de autolimpeza à superfície ETICS.

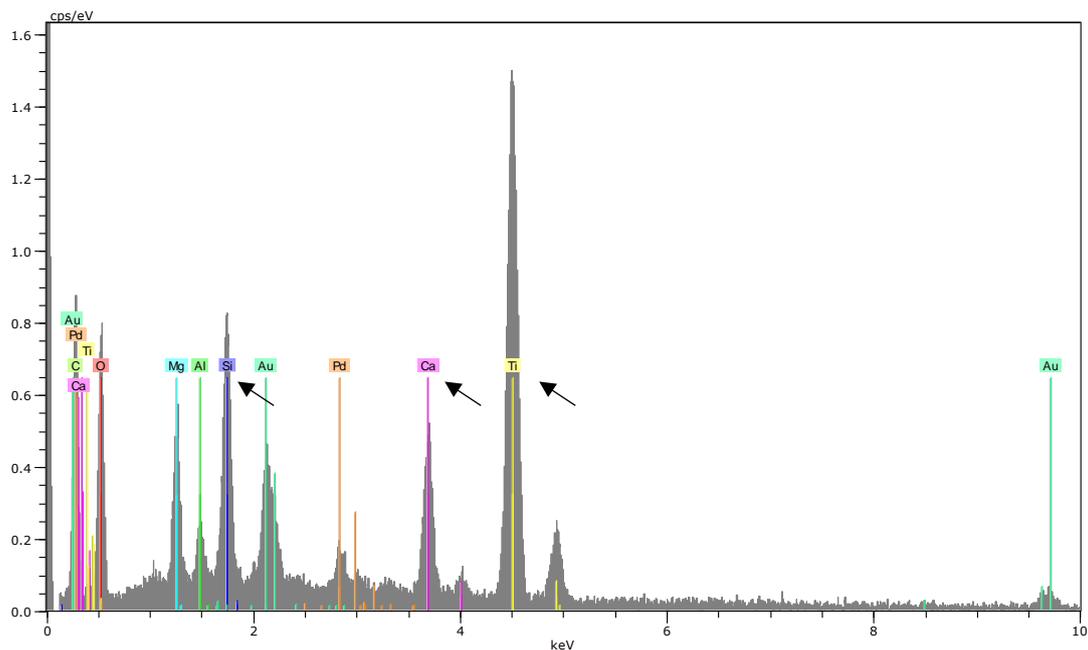


Figura 4.11 - Espectro EDS da caracterização química da superfície de P3 que representa o produto 3.

### 4.3 Caracterização inicial dos produtos

Nesta secção apresentam-se todos os resultados obtidos dos ensaios efetuados na caracterização inicial da campanha experimental desta dissertação, conforme os métodos descritos no capítulo 3.

#### 4.3.1 Velocidade de propagação dos ultrassons

É de notar que a propagação de ondas de ultrassons num determinado material depende das suas características físicas e morfológicas. Os ensaios de pré-caracterização, discutidos na secção anterior, demonstraram que a aplicação dos produtos de autolimpeza provoca alterações nos ETICS. Assim sendo, é razoável assumir que a velocidade de propagação dos ultrassons difere de amostra para amostra, podendo esta grandeza funcionar como um indicador da eficácia de cada um dos produtos.

Para demonstrar a premissa enunciada anteriormente, o gráfico da Figura 4.12 apresenta os resultados da velocidade de propagação de ultrassons, em cada uma das amostras. Este parâmetro determinou-se através da regressão linear que correlaciona os dados obtidos dos ensaios de ultrassons. A regressão linear obtida para cada amostra pode ser consultada no Anexo I, onde

encontram-se apresentados os resultados individuais. Salienta-se que o coeficiente de determinação,  $R^2$ , resultante da regressão linear, no caso de todas as amostras, é aproximadamente 0,998, significando que os resultados são consistentes e não estão dispersos da linha de tendência. Um  $R^2$  indica também a própria homogeneidade do material (o que é razoável, considerando que se analisaram sistemas em estado novo), com ausência de microfissuras ou lacunas.

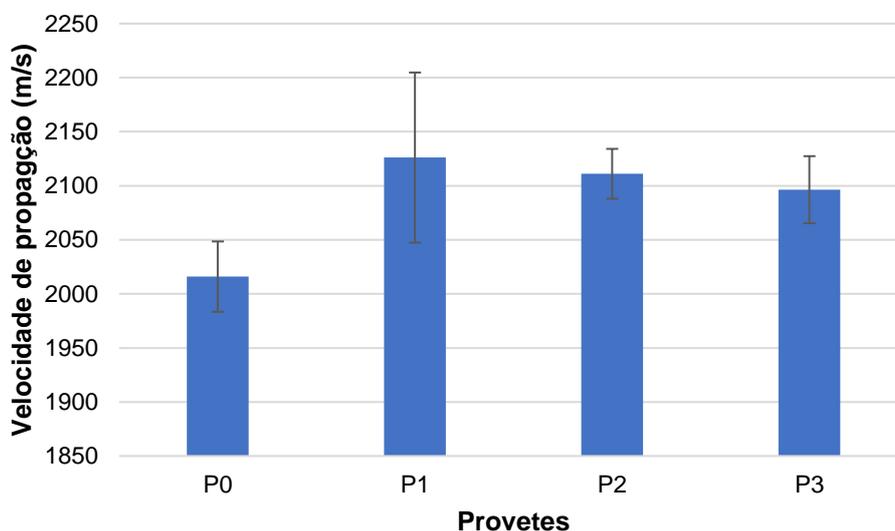


Figura 4.12 - Valores e o desvio padrão da velocidade de propagação das ondas ultrassônicas, obtida através do declive da regressão linear do ensaio de ultrassons, onde P0 representa a solução ETICS sem produto e P1, P2 e P3 os provetes com os produtos

Pela análise da Figura 4.12, a velocidade de propagação das ondas ultrassônicas é superior em P1,  $V_{P1} = 2126,08 \pm 78,71$  m/s, sendo este valor 5.5% superior à amostra P0. Quanto a P2 e P3, esta variação é menos acentuada, correspondendo, respectivamente a 4.7% e 4%. Finalmente, importa referir que não é possível afirmar que P1 é o produto que confere o maior grau de compactação e homogeneização à superfície do ETICS, devido ao elevado desvio padrão que corresponde a 78,71 m/s. No entanto, este ensaio comprova que qualquer um destes produtos conferem uma maior resistência à superfície ETICS, possivelmente diminuindo a porosidade global da camada de acabamento do sistema e aumentando a sua compacidade.

Salienta-se, que Costa [61] através da determinação da velocidade de propagação do som conclui que a velocidade aumenta com a incorporação de nanopartículas como o dióxido de titânio em tratamentos superficiais, referindo também que este resultado pode traduzir o preenchimento dos poros existentes na camada superficial onde o tratamento é aplicado. O mesmo acontece nos resultados obtidos neste estudo, onde existe uma melhoria evidente da camada de acabamento do ETICS que é notória através do aumento da velocidade de propagação após a aplicação de qualquer produto.

#### 4.3.2 Dureza superficial

Assim como no ensaio anterior, a dureza superficial permite analisar o comportamento da superfície da camada de acabamento do ETICS após a aplicação dos produtos. Na Figura 4.13 expõem-se os

resultados obtidos da dureza superficial na ausência de produto, P0, e após aplicação de cada um dos produtos em análise, P1, P2 e P3. Com estes três últimos, espera-se um aumento da resistência da superfície do sistema visto que a aplicação das tintas origina uma camada exterior protetora no ETICS.

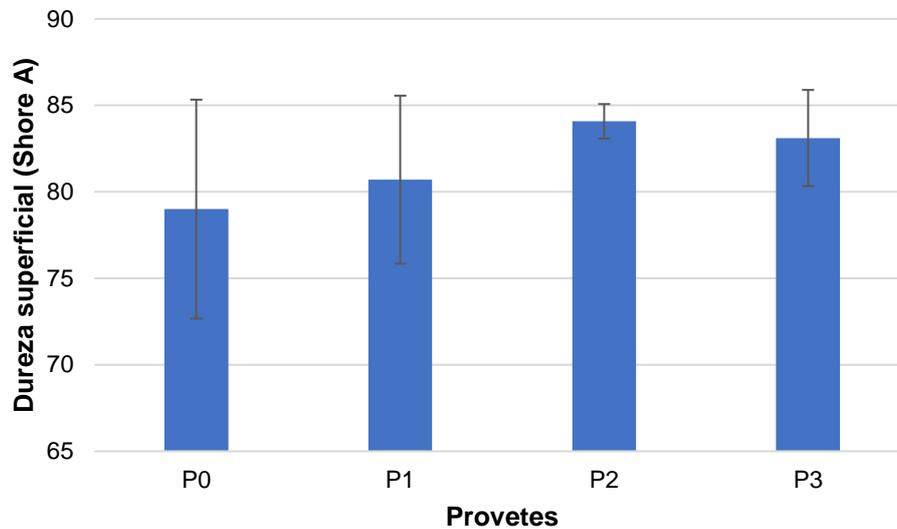


Figura 4.13 - Valores médios e o desvio padrão da dureza superficial na solução ETICS(P0) e após a aplicação dos produtos no sistema: P1, P2 e P3

Importa referir que a incerteza associada aos resultados deste ensaio depende de vários fatores, inclusive a heterogeneidade da superfície. Desta forma, explica-se o elevado desvio padrão que se obteve nos resultados, principalmente em P0 e P1. Por observação da Figura 4.13 verifica-se que a aplicação dos produtos se traduz num aumento global da dureza do ETICS, em média 4.6%. Particularizando e assumindo P0 como referência, P1 aumenta 2.2% a dureza superficial, porém não é também possível concluir sobre este aumento devido ao seu elevado desvio padrão. Relativamente ao P2, a sua dureza aumenta 6.4% em relação ao valor médio da dureza de P0 e a dureza de P3 é superior 5.2% ao valor médio da dureza de P0. Assim, conclui-se que a aplicação dos produtos de proteção aumenta a dureza e resistência superficial da solução ETICS, sendo em P2 e P3 este fenómeno mais notório. Por outro lado, P1 foi o produto que revelou menor variação relativamente à dureza de P0, o que vai de encontro aos resultados obtidos na microscopia ótica, onde este produto de proteção acrescenta uma espessura reduzida ao ETICS.

Costa [61] também elabora uma análise da dureza superficial de argamassa após a aplicação de tratamentos com dióxido de titânio, não verificando alterações na dureza superficial após a aplicação destes tratamentos, contrariamente ao que acontece neste estudo. Por outro lado, Castanho [47] verifica aumento na resistência mecânica de amostras de argamassas após a incorporação de dióxido de titânio. Desta forma, o dióxido de titânio pode contribuir, também, para melhorar as características mecânicas dos materiais onde é incorporado.

### 4.3.3 Ângulo de contacto

Como explicado no capítulo anterior da metodologia, o ensaio do ângulo de contacto permite caracterizar uma superfície através de tensões sólido líquido,  $\tau_{sl}$ , que podem ser influenciadas, por exemplo, pela rugosidade ou composição química da mesma. Assim, para um ângulo reto (ou superior a  $90^\circ$ ) a molhabilidade é teoricamente nula (sendo, portanto, a superfície hidrófuga), aplicando a lógica inversa, para um ângulo de  $0^\circ$  a amostra fica totalmente molhada (superfície hidrófila).

Na Figura 4.14 encontram-se as imagens obtidas no ensaio do ângulo de contacto, onde P0 representa a solução ETICS sem produto e P1, P2 e P3 identificam os produtos utilizados. Pela análise desta Figura, este ensaio coloca em destaque o produto P3, sendo este o que revela o maior ângulo de contacto, que corresponde a  $62,75^\circ$ . Em qualquer um dos restantes produtos a microgota diminui o seu ângulo de contacto, em comparação à referência P0.

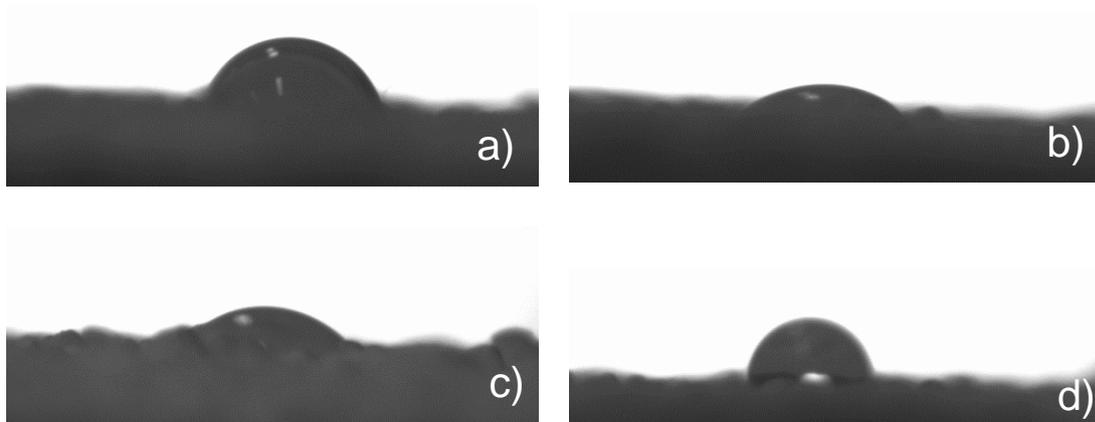


Figura 4.14 - Ângulo de contacto nas superfícies em estudo onde a) corresponde à solução ETICS, b) à superfície de P1, c) à de P2 e d) à de P3.

Para consolidar esta análise, apresenta-se, de seguida, a Figura 4.15 com a média dos valores obtidos do ângulo de contacto e o respetivo desvio padrão, para cada superfície em estudo. De acordo com os valores demonstrados na Figura, a solução ETICS, P0, apresenta um ângulo de contacto de  $56,30^\circ$ . Destaca-se, como era esperado através da Figura 4.14, o produto P3, com o maior ângulo de contacto, com um valor de  $62,75^\circ$ , apresentando assim um aumento de 11.4% relativamente a P0, ou seja, este produto P3 reduziu a capacidade de molhabilidade da superfície P0. Contudo, para os produtos P1 e P2, obteve-se valores bastante inferiores à amostra P0. O provete P1, relativamente ao valor do ângulo de contacto de P0 diminui 34.9% e no caso do P2, o ângulo de contacto diminui 43.7%. Os valores obtidos do ângulo de contacto nestes dois produtos, P1 e P2, são bastante idênticos. No entanto, o valor do produto P2 apresenta uma redução de 13.5% relativamente ao valor do ângulo de contacto de P1. Contudo, o desvio padrão de P2 é aproximadamente 3 vezes maior que o de P1. Desta forma, pode-se considerar que o ângulo de contacto destes dois produtos é bastante similar.

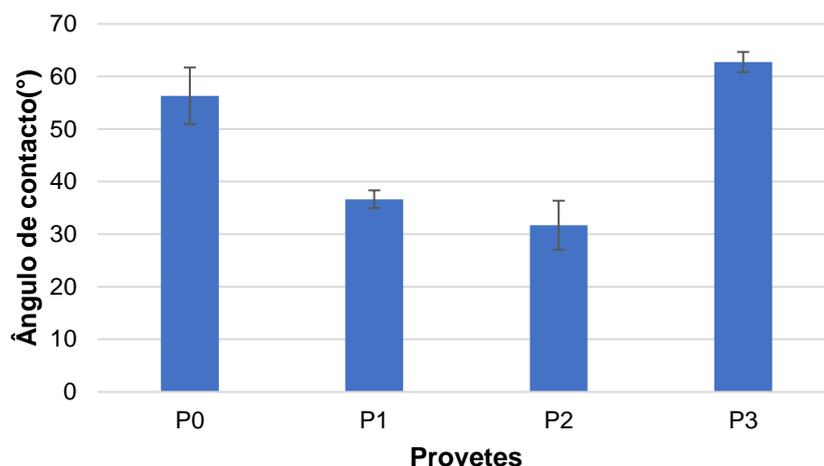


Figura 4.15 - Valores médios do ângulo de contacto e o respetivo desvio padrão para todas as superfícies em estudo: P0(solução ETICS sem produto), P1(produto 1), P2(produto 2) e P3(produto 3).

Sendo assim, com estes valores entende-se que estas superfícies, P1 e P2, têm maior capacidade de molhabilidade comparando com as restantes amostras, P0 e P3. Para além disso, o ângulo de contacto de P1 e P2, pode estar relacionado com o elemento dióxido de titânio,  $TiO_2$ , que tem características hidrofílicas. Conhece-se que no caso de P1 o dióxido de titânio é o componente maioritário (através da ficha técnica contem entre 10% a 25 %) e no caso de P2 é um dos compostos principais, observado através do espectro EDS, não sendo possível quantificar em termos de percentagem. Este composto é responsável pelo efeito fotocatalítico, que como consequência ocorre a hidrofiliçidade induzida, o que aumenta o humedecimento das superfícies [43].

O valor do ângulo de contacto obtido pode estar relacionado com o efeito de autolimpeza, uma vez que se admite que o maior teor de dióxido de titânio se traduza em maior efeito de autolimpeza. Desta forma, espera-se que estes produtos, P1 e P2, tenham maior capacidade de ativar o efeito fotocatalítico para realizar a autolimpeza das superfícies, o espectro EDS, obtido através do SEM, demonstra que o P2 e P3 têm uma composição química bastante idêntica, no entanto têm um ângulo de contacto diferente. Esta desigualdade pode acontecer porque o P2 é um produto experimental e este pode conter uma maior quantidade de dióxido de titânio relativamente a P3, o que lhe poderia conferir melhor capacidade de autolimpeza quando comparado a P3. Relativamente à influência da rugosidade no ângulo de contacto, Jiang et. al. [62] ao medir o ângulo de contacto de superfícies com nanopartículas de dióxido de titânio, verificou que este parâmetro diminuiu com o aumento da rugosidade. O oposto acontece neste estudo, pois P2 é que apresenta o menor ângulo de contacto e menor rugosidade na superfície. Desta forma, neste estudo não é possível confirmar a influência da rugosidade no ângulo de contacto.

#### 4.3.4 Brilho

Para a análise do brilho os parâmetros estatísticos utilizados são a média, obtida através das 9 medições de brilho efetuadas em cada superfície em estudo, e o desvio padrão. Este ensaio permite analisar quais as alterações estéticas na superfície do ETICS, que advêm da aplicação dos produtos.

Em termos gráficos, a Figura 4.16 apresenta os valores médios com o respectivo desvio padrão para cada uma das amostras em estudo.

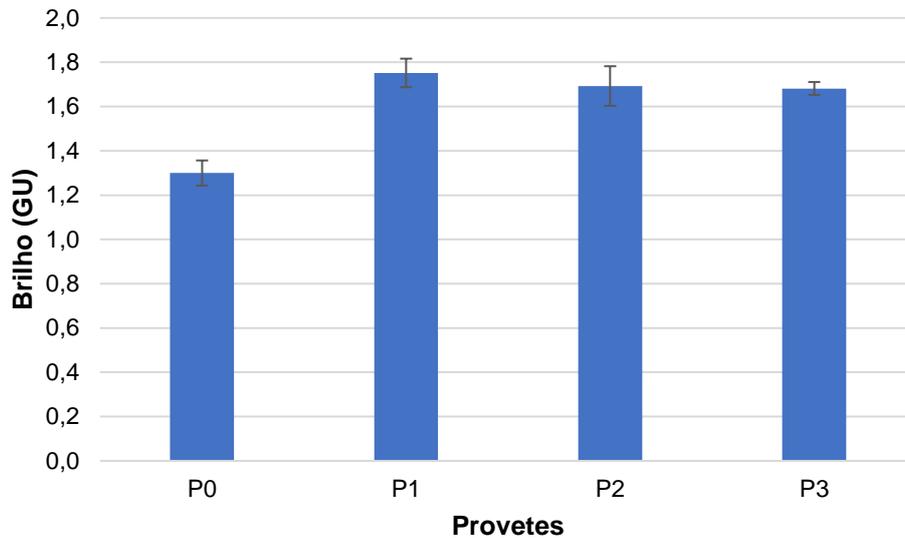


Figura 4.16 - Valores médios e o respectivo desvio padrão de brilho no estado inicial de todas as superfícies em estudo: P0(solução ETICS), P1(produto 1), P2(produto 2) e P3(produto 3).

Por análise direta da Figura 4.16, destaca-se o aumento do brilho com a aplicação dos produtos, quando comparado com o valor de referência, P0. No caso dos dois produtos, P2 e P3, têm valores de brilho muito similares, sendo estes respectivamente,  $1,70 \pm 0,09$  GU e  $1,70 \pm 0,03$  GU, destacando características óticas parecidas entre estes dois produtos. P1 é o que mais se destaca com um valor de brilho  $1,80 \pm 0,06$  GU, com uma variação de 34,8 % relativamente a P0. No entanto, esta superfície tem um brilho mate, pois é conhecido através da ficha técnica do produto que este quando aplicado confere este efeito. Salienta-se, ainda, que Feltrin [38] afirma que com quantidades de dióxido titânio superiores a 10% a superfície adquire um efeito mate devido à forma cristalina do rutilo. Recorda-se que é conhecido através da ficha técnica que os produtos P1 e P3 são pigmentados através de dióxido titânio rutilo e pode ter uma incorporação deste componente entre 10% a 25%. Deste modo, pode afirmar-se que o brilho da superfície é devido à presença de dióxido de titânio, pois os três produtos contêm este elemento na sua composição. Destaca-se que qualquer um dos produtos contribui significativamente para o aumento do brilho da superfície da solução ETICS.

#### 4.3.5 Rugosidade

A rugosidade é uma grandeza que se relaciona com heterogeneidade da superfície e, portanto, com a predisposição da superfície em acumular impurezas. Para além disso, a obtenção de valores absolutos clarifica as observações obtidas nos ensaios de microscopia, apresentados anteriormente. A Figura 4.17 apresenta os valores médios obtidos de rugosidade com o respectivo desvio padrão, de cada uma das superfícies em estudo.

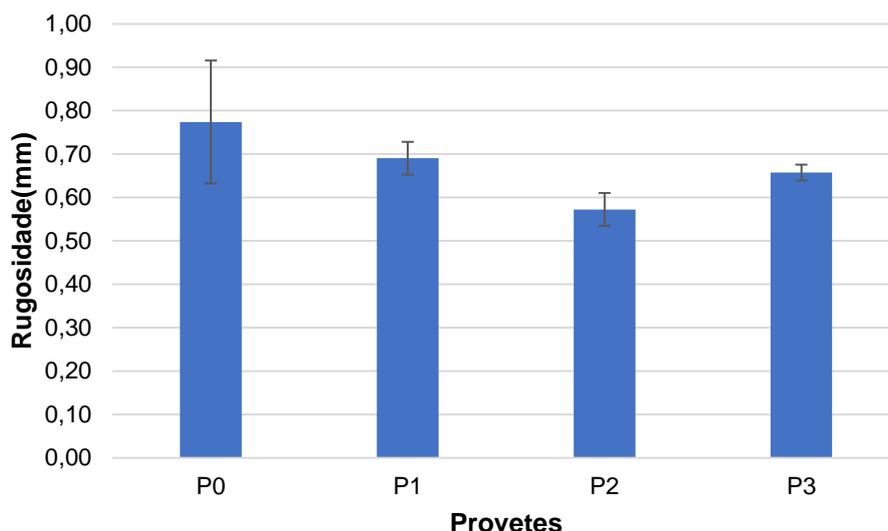


Figura 4.17 - Valores médios e o desvio padrão da rugosidade, no estado inicial, da referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 e P3.

Com os valores obtidos é possível verificar que os valores de rugosidade dos três produtos diminuem relativamente ao valor de P0. Para além disso, o elevado desvio padrão associado a este último enfatiza a heterogeneidade da sua superfície. Quanto a P1 e comparativamente à amostra padrão, o valor de rugosidade diminui 10.8%, enquanto que em P2 ocorre uma redução de 26% e em P3 de 15.1%. Deste modo, salienta-se P2 porque é o produto que apresenta a maior redução da rugosidade da superfície do ETICS. Para além disso, o desvio padrão obtido no caso dos três produtos diminui bastante quando comparado com o desvio padrão de P0, o que significa mais uma vez que os produtos uniformizam a superfície, tornando esta mais homogênea e com menos descontinuidades.

Realça-se que P1 é o produto que apresenta a menor diminuição da rugosidade e tem a menor espessura de aplicação, quando comparado com os restantes, desta forma estes fatores podem estar relacionados. No entanto, este facto não se verifica nos restantes P2 e P3, pois P3 é o produto com maior espessura de aplicação e não apresentou a maior redução na rugosidade. Importa referir que Jiang et. al. [62] observou que a rugosidade das superfícies aumenta com a adição de nanopartículas. Verifica-se o contrário neste estudo, pois qualquer um dos três produtos apresenta dióxido de titânio na sua composição e a aplicação destes contribui para a diminuição da rugosidade. Desta forma, pode afirmar-se que as partículas de dióxido de titânio destes produtos não contribuem diretamente para o aumento da rugosidade da superfície.

Em suma, importa destacar, mais uma vez, que a diminuição de rugosidade evidenciada neste ensaio aquando da aplicação dos produtos concretiza-se, expetavelmente, numa diminuição de fixação da sujidade e poeiras à superfície dos ETICS [63].

#### 4.4 Caracterização após a exposição solar e radiação UV dos produtos

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos na caracterização após a exposição solar e a radiação ultravioleta (lâmpada UV com comprimento de onda de 365 nm) da campanha experimental

desta dissertação. Desta forma, através da análise dos resultados é possível compreender o comportamento dos produtos quando expostos durante um período ao ambiente exterior e à radiação ultravioleta. Os resultados obtidos foram executados após 30 dias de exposição, em ambos os casos. No Anexo I apresentam-se os resultados individuais obtidos em cada ensaio.

#### 4.4.1 Registo fotográfico dos provetes após a exposição solar e UV

Na Figura 4.18 apresentam-se os provetes após a exposição solar e após a radiação UV. Os registos correspondem ao fim de cada exposição, ao fim de 30 dias de exposição solar e ao fim de 360h de exposição à radiação UV. Pela análise direta desta Figura não se observa nenhuma alteração visual significativa, com exceção da cor das manchas que será abordado na secção 4.6. Os provetes encontram-se bastante idênticos ao seu estado inicial antes das exposições. No entanto através da análise dos próximos parâmetros, da secção 4.4.2 até à secção 4.4.5, é possível compreender se isto se verifica. Salienta-se, que é possível observar o estado inicial da exposição solar na Tabela 4.2 e o estado inicial da exposição à radiação UV na Tabela 4.3, nas próximas secções.

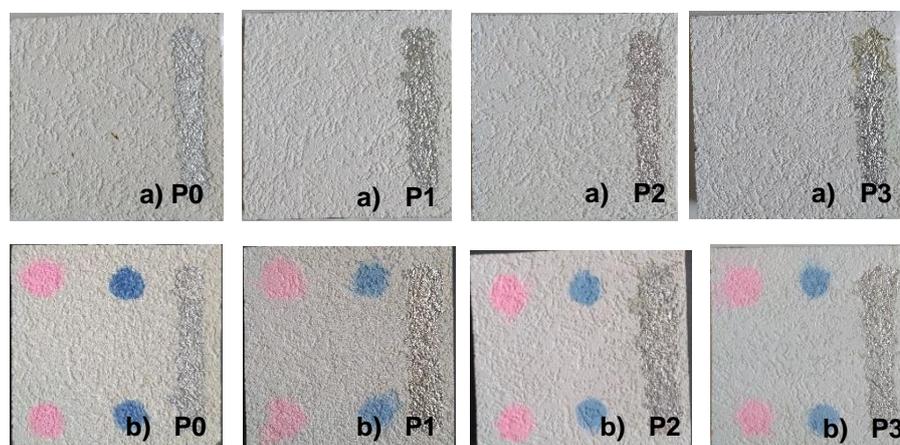


Figura 4.18 - Registo fotográfico dos provetes após a exposição solar identificado por a) e após a exposição à radiação UV representado por b).

#### 4.4.2 Velocidade de propagação dos ultrassons

Na Figura 4.19 apresenta-se a comparação dos valores do estado inicial e dos obtidos após a exposição solar e a radiação ultravioleta (UV). Este parâmetro determinou-se através do declive da regressão linear que correlaciona os dados obtidos dos ensaios de ultrassons. Conforme os valores apresentados nesta Figura, destacam-se os três produtos, P1, P2 e P3, pela invariabilidade da velocidade de propagação. Isto indica que não existe uma grande diferença entre os valores do estado inicial e após as exposições (variações médias de 4%). Os produtos mantêm, portanto, as suas propriedades (compacidade e reduzida porosidade) ao longo do tempo, pois a resistência que os produtos adicionam à superfície da amostra P0 (solução ETICS) é mantida ao longo do tempo de exposição.

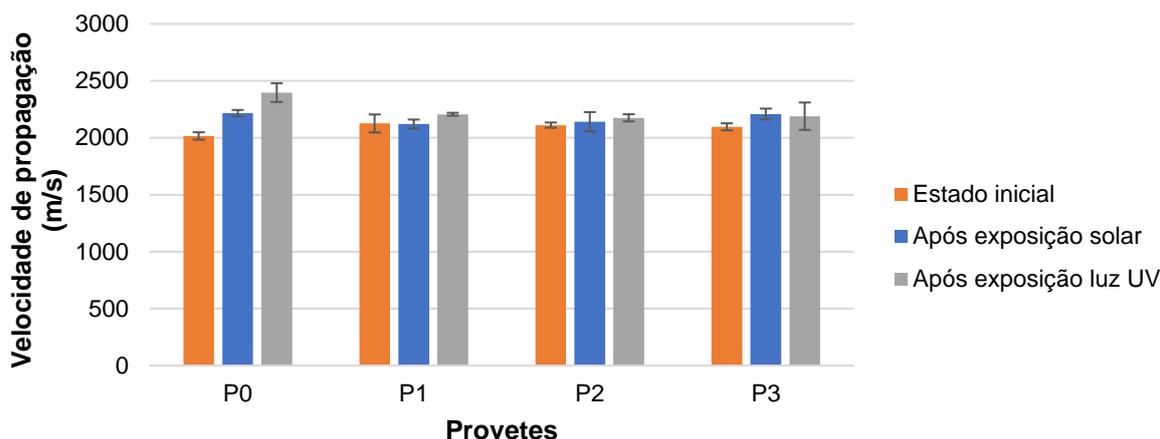


Figura 4.19 - Valores da velocidade de propagação das ondas ultrassônicas, através do declive da regressão linear obtidos dos resultados do ensaio de ultrassons, dos provetes em estudo, P0 a P3: estado inicial, após exposição solar e radiação UV.

Verifica-se esta constante na radiação solar e UV. Para além disso, o coeficiente de determinação,  $R^2$ , das regressões lineares dos resultados obtidos nos ensaios de ultrassons (Anexo I), após as duas exposições manteve-se igual ao estado inicial, aproximadamente 0,996, o que indica, mais uma vez, a consistência dos resultados obtidos. No entanto, relativamente aos valores obtidos no caso da amostra P0 (solução ETICS), após as duas exposições a velocidade de propagação aumentou. O valor da velocidade de propagação de P0 regista o maior aumento após a exposição à radiação UV, sendo este de 18.9%. Esta variação é relativamente à velocidade de propagação inicial. Esta alteração em P0 após a exposição à radiação UV (com comprimento de onda de 365 nm) pode estar relacionada com a própria radiação, pois esta é intensa e pode alterar as características poliméricas da superfície da camada de acabamento de P0.

#### 4.4.3 Dureza superficial

Na Figura 4.20, exibe-se a comparação dos valores obtidos da dureza superficial no estado inicial, após a exposição solar e após a radiação UV. Da análise dos resultados, observa-se que o P0 e P1, após ambas as exposições, demonstram um comportamento similar, ou seja, apresentam um valor ligeiramente superior ao valor inicial da dureza superficial. Salienta-se que a superfície apresenta alguma descontinuidade o que, conseqüentemente, os resultados tenham um desvio padrão mais elevado.

A dureza superficial de P0 após a exposição solar apresenta um aumento de 2% e após a exposição à radiação UV um aumento de 1% relativamente ao valor da dureza superficial no seu estado inicial. Pela Figura, observa-se que o valor da dureza superficial após a exposição solar no caso do provete P1, exprime um acréscimo de 3%. Um aumento similar é observado após a exposição à luz UV

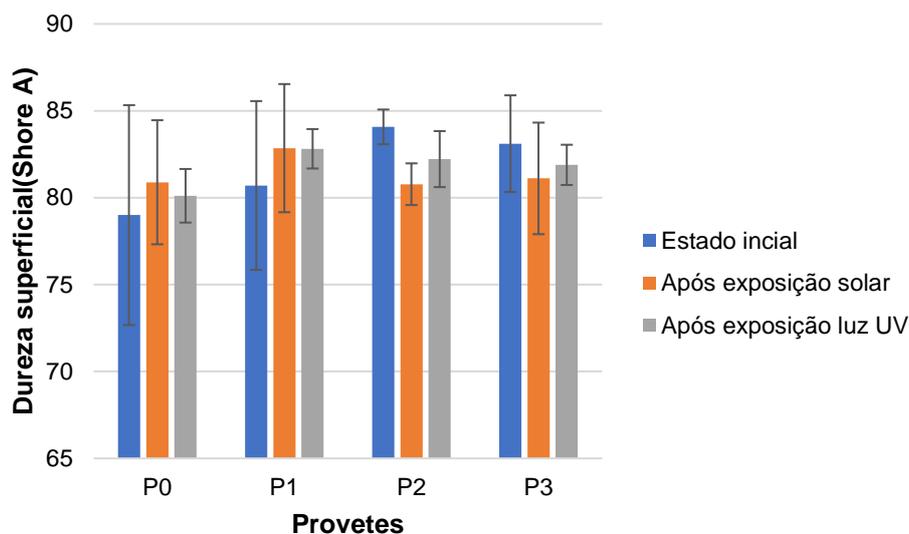


Figura 4.20 - Valores médios da dureza superficial no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV, onde P0 representa a solução ETICS sem produto e P1 a P3 os três produtos em estudo.

Por outro lado, os provetes P2 e P3 após ambas as exposições apresentam diminuição nos valores da dureza superficial. Nomeadamente, o provete P2 diminui 4% e 2% após a exposição solar e a radiação UV, respetivamente. Relativamente ao produto P3, a exposição à luz natural e radiação UV induz uma redução de 2% e 1%, respetivamente. Através destas variações pode concluir-se que no fim das duas exposições a dureza da superfície manteve-se similar ao estado inicial nos três produtos (valores acima dos 80), garantindo, contudo, um ligeiro aumento da dureza superficial.

#### 4.4.4 Brilho

Na Figura 4.21 expõem-se os valores médios de brilho e o respetivo desvio padrão das superfícies em estudo. Salienta-se que visualmente não se verifica nenhuma alteração significativa na superfície de qualquer provete. Para além das conclusões retiradas nos ensaios de caracterização inicial referentes ao brilho, esta Figura permite inferir qual o comportamento dos produtos após condições de exposição solar e UV intensas. No caso do provete P0, após a exposição solar regista-se um valor de brilho mais elevado,  $1,4 \pm 0,01GU$ , o que traduz um aumento de 7%. Contrariamente, após a exposição à radiação UV o valor de brilho de P0 diminui 4%. O mesmo é observado nos três produtos após a radiação UV, pois todas as amostras apresentam uma diminuição no valor de brilho. Depois da exposição UV, o valor de brilho de P1 diminui 4% e 3% em P2. Estes dois produtos apresentam variações pouco significativas no valor de brilho, em média de 1%, após exposição solar. O provete P3 apresenta um comportamento parecido nas duas exposições, com redução de 5% e 6% após a exposição solar e à radiação UV, respetivamente.

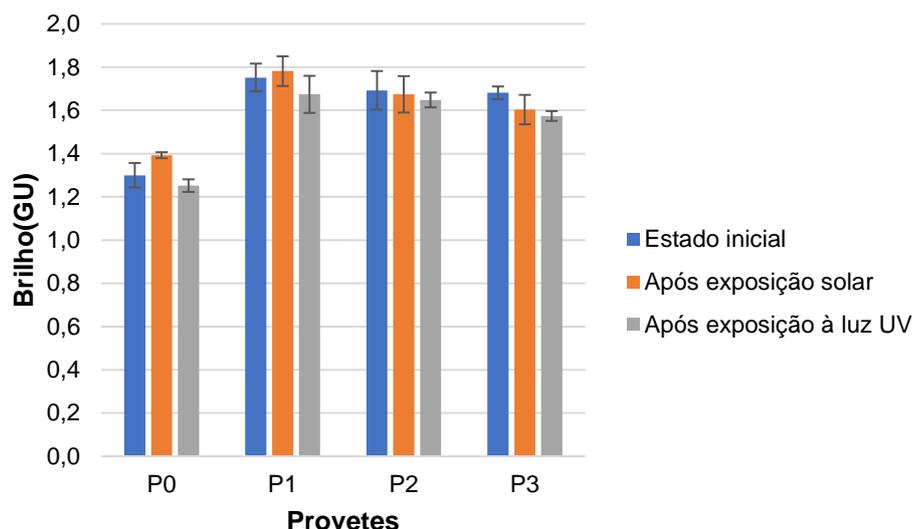


Figura 4.21 - Valores médios e o respetivo desvio padrão de brilho no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV de todas as superfícies em estudo: P0 a P3.

Deste modo, pode afirmar-se que a radiação UV é a que mais afeta as características das superfícies, com variações de valores de brilho mais evidentes. Assim, poderá haver alterações nas superfícies ao nível da estrutura ótica dos seus constituintes para determinados comprimentos de onda de radiação,  $\lambda$ . Como é notório, a irradiância com comprimento de onda UVA (365 nm) pode alterar as características das superfícies poliméricas, como no caso dos produtos P1 e P3, que são constituídos por tintas a base acrílica. Acrescenta-se, que Fragata [64] afirma que a radiação UV pode afetar as ligações químicas, induzindo o aparecimento de falhas, como a perda de brilho. Deste modo, pode concluir-se que a diminuição do brilho notada nos provetes pode estar diretamente relacionada com a radiação UV.

#### 4.4.5 Rugosidade

Na Figura 4.22 apresentam-se os valores médios da rugosidade e o correspondente desvio padrão no estado inicial, após a exposição solar e após a radiação UV. Importa referir que visualmente não se verifica nenhuma alteração significativa nas características superfícies dos provetes. Nota-se imediatamente que P0 e P1 demonstram redução nos valores de rugosidade após ambas as exposições, solar e UV. No entanto, é depois da radiação UV onde as alterações são mais significativas, P0 apresenta uma redução de 19% no valor médio da rugosidade e P1 uma diminuição de 23%, quando comparadas ao valor da rugosidade no estado inicial. Esta variação da rugosidade pode estar relacionada com as características da superfície, como por exemplo as características poliméricas.

Visto que de acordo com as fichas técnicas de P0 e P1, ambos são baseados em acrílicos. Lu [65] conclui que quando estes polímeros são expostos à radiação UV ocorre a redução da rugosidade superficial destes materiais. Deste modo, esta afirmação pode explicar a alteração da rugosidade da superfície de P0 e P1 após a radiação UV. O comportamento de P1 pode ser idêntico ao de P0 devido à espessura reduzida da camada de aplicação de P1, que foi calculada através do microscópio ótico, deste modo isto pode explicar o comportamento semelhante.

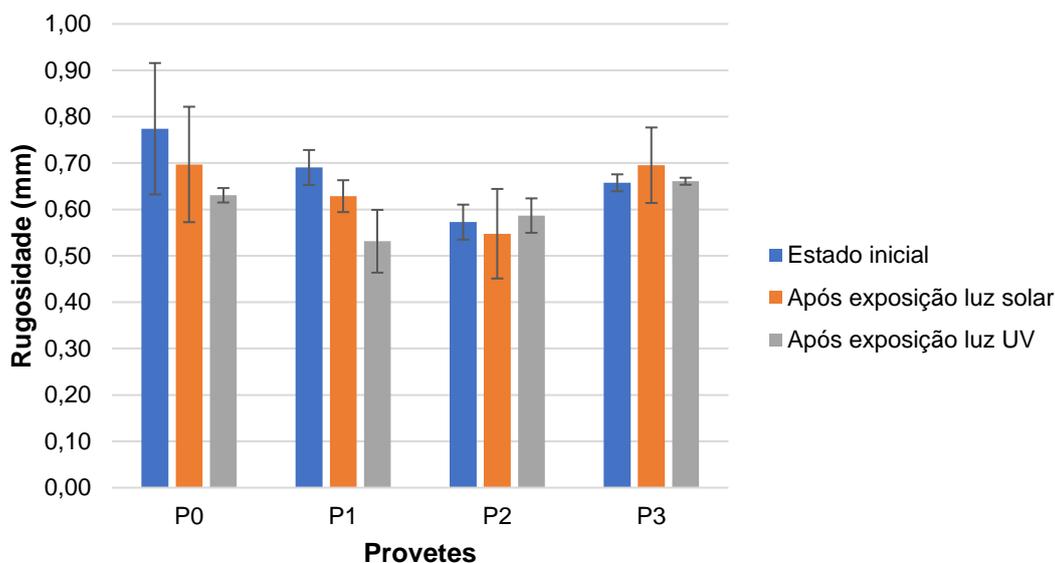


Figura 4.22 - Valores médios da rugosidade e o respetivo desvio padrão, no estado inicial, após a exposição à luz solar e após a exposição à radiação UV: na superfície da referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 a P3.

No provete P2 nota-se um comportamento idêntico a P0 e P1, mas apenas após a exposição solar, ou seja, depois desta exposição ocorre uma redução de 4.4% no valor da rugosidade. No entanto, o desvio padrão aumenta aproximadamente 3 vezes relativamente ao estado inicial, indicando uma possível heterogeneidade e alguma alteração no provete, após exposição no exterior. Contrariamente, após a luz UV a rugosidade deste produto apresenta um aumento de 2% e o desvio padrão manteve-se igual ao obtido no estado inicial. Portanto, a rugosidade foi pouco alterada após exposição UV.

O provete P3 demonstra um comportamento diferente dos restantes mencionados; o valor médio da rugosidade deste produto aumenta 5.8% após a exposição solar, e após a exposição UV o valor da rugosidade mantém-se igual ao estado inicial. Desta forma, pode concluir-se que P2 e P3 são os provetes que apresentam maior estabilidade quando expostos à radiação UV, pois estes não apresentaram alterações neste parâmetro após esta exposição.

#### 4.5 Síntese dos resultados obtidos da caracterização dos produtos

Com base nos resultados obtidos da caracterização no estado inicial, expõem-se na Figura 4.23 os valores médios da velocidade de propagação e da dureza superficial de todas as amostras em estudo. Verifica-se que os três produtos conferem alguma resistência e compacidade à superfície da camada de acabamento da solução ETICS. Observa-se que os valores da velocidade de propagação e dureza superficial apresentam um aumento após a aplicação dos produtos. Através da aplicação dos produtos conseguiu-se uniformizar a rugosidade superficial e preencher as lacunas ou vazios existentes, criando uma barreira aos poros que favorecem a acumulação de partículas. Os três produtos, P1, P2 e P3, melhoram o desempenho da camada de acabamento da solução ETICS, tornando a camada de acabamento do sistema mais resistente superficialmente. Contudo, P1 é o produto com maior velocidade de propagação das ondas ultrassónicas (e, portanto, compacidade), mas com menor dureza

superficial; P2 é o produto que confere a maior dureza superficial, no entanto P2 e P3 apresentam uma tendência similar entre características mecânicas. Tentou-se estudar a correlação entre estes dois parâmetros (Anexo I), velocidade de propagação de ultrassons e dureza superficial, contudo não foi possível chegar a uma conclusão visto que se obteve um valor muito baixo de  $R^2 = 0,433$ .

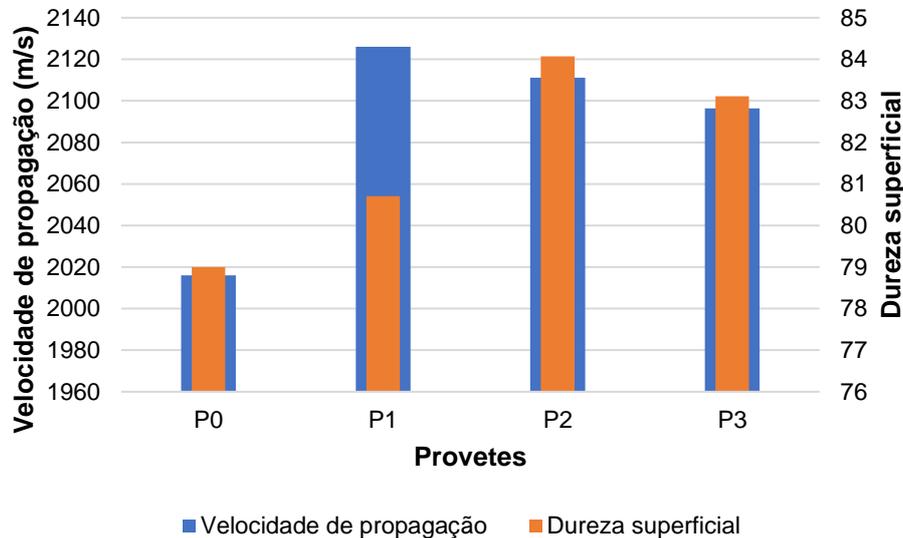


Figura 4.23 - Valores médios da velocidade de propagação e da dureza superficial no estado inicial na referência, P0, e dos três produtos em estudo: P1 a P3.

Através da aplicação dos produtos há melhoria nas características na superfície do sistema ETICS. Os produtos apresentam um aumento no brilho, apresentando o provete P1 a maior variação (+31%). No entanto o brilho da superfície é mate, o que significa que absorve a luz, caso contrário se fosse uma superfície brilhante refletia a luz. Relativamente à rugosidade, todos os produtos conseguem reduzir a rugosidade existente na superfície do ETICS, no entanto evidencia-se P2, visto que é o que demonstra a maior redução desta característica. A diminuição da rugosidade pode impedir a acumulação de sujidade (e, portanto, formação de manchas) e facilita o processo de autolimpeza dos produtos.

Através da medição do ângulo de contacto, o comportamento de P3 difere de P1 e P2. Este produto, quando aplicado numa superfície, reduz a capacidade de molhabilidade da mesma, fenómeno que se traduz num aumento do ângulo de contacto [60]. Por outro lado, P1 e P2 demonstraram o comportamento inverso, contribuindo ambos para uma maior hidrofiliabilidade das superfícies. Este fenómeno foi visível através do ângulo de contacto e sugere que a presença de  $TiO_2$  pode ser responsável por este aumento. Segundo Saini [66], quanto maior a capacidade de molhabilidade da superfície maior eficácia de autolimpeza. Assim, pelas conclusões do autor, quando comparados com P3, P1 e P2 deverão expetavelmente apresentar o melhor desempenho face a função de fotocatalise.

Sintetizados todos os resultados obtidos nos ensaios da caracterização inicial, importa sumarizar o comportamento dos produtos após as duas exposições, solar e radiação UV. Deste modo, pela caracterização efetuada após estas exposições, observou-se que a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas dos três produtos aumentou em média 4%, indicando que as características que

os produtos conferiram ao ETICS se mantiveram. No caso da dureza superficial, os provetes P2 e P3 foram os mais afetados, sendo, contudo, as alterações, entre o início e o fim das exposições, moderadas (em média 3%). Relativamente ao brilho, foi com a exposição à radiação UV que se registaram as maiores alterações desta propriedade em todos os produtos. Esta variação pode indicar que o comprimento de onda do UVA (365nm) tem maior impacto nas características óticas da superfície do que a radiação solar [64]. No que se refere à rugosidade, os provetes P0 e P1 registaram as variações mais acentuadas (em média 15%), com diminuição deste parâmetro após as duas exposições.

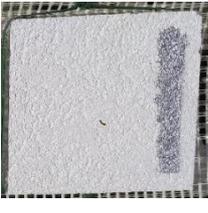
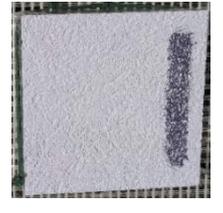
## 4.6 Resultados do ensaio de autolimpeza

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos no ensaio de autolimpeza. Numa primeira parte são apresentados os registos fotográficos dos provetes deste ensaio, seguidos dos resultados obtidos através do teste com colorímetro.

### 4.6.1 Registo fotográfico dos provetes

Na Tabela 4.2 encontra-se os registos macroscópicos, onde é possível observar o estado inicial e final das nódoas nos sistemas com os três produtos (P1, P2 e P3) e na referência (P0), que corresponde à solução ETICS. No Anexo II, observa-se o registo visual da degradação das nódoas durante todo o ensaio. Importa recordar que este ensaio consiste na exposição dos provetes à luz solar durante 30 dias, onde se consideraram aproximadamente 14h de sol por dia (mês de Julho 2020) o que perfaz um total de cerca de 420h de exposição. Em paralelo, ocorreu ainda a exposição dos provetes à radiação ultravioleta (UV), sendo o período de exposição igual ao anterior.

Tabela 4.2 - Registo visual dos provetes no início da exposição solar e ao fim de 14 dias da exposição solar

Tempo da exposição	Provetes			
	P0	P1	P2	P3
Início da exposição solar (0 horas)				
Ao fim de 14 dias				

Através da análise da Tabela 4.2 verifica-se que as nódoas, rodamina B e azul de metileno, extinguiram-se na totalidade no fim da exposição à luz natural. No entanto, o seu quase total desaparecimento foi visível já após 10 a 14 dias de exposição, sendo esta alteração de cor notória em todas as amostras em estudo. Quanto ao *graffiti*, visualmente não se verificou alteração na sua cor. Acrescenta-se, ainda, que ao longo do período de exposição no exterior realizou-se a monitorização da temperatura ambiente, do índice UV e da humidade relativa, dados recolhidos com o propósito de compreender as condições atmosféricas às quais os provetes estiveram expostos.

No Anexo III, é possível consultar a monitorização destes dados ao longo do ensaio. A temperatura média máxima foi de 31°C e a mínima foi 18°C. Durante este período o índice UV médio foi de 10 e a humidade relativa máxima variou entre 45% a 100% e a mínima variou entre 18% a 58%. Importa referir que durante o período de exposição os provetes nunca estiveram sujeitos a condições de chuva. No entanto, salienta-se que o ponto de orvalho designa a temperatura do ar onde o vapor de água existente passa ao estado líquido sob a forma de pequenas gotículas, por condensação [67]. Para além da radiação solar, este é também um fator que poderá catalisar o efeito fotocatalítico. Deste modo, importa referir que ao 9º dia de ensaio registou-se um valor noturno de humidade relativa máxima na ordem dos 100%, atingindo-se o ponto de orvalho. Para além disso, em diversos dias regista-se valores de humidade relativa superior a 90% o que poderá indicar condensações noturnas sucessivas. Assim a presença deste fenómeno em paralelo com a irradiância diurna pode contribuir de forma notória para a remoção das nódoas. Salienta-se, que Folli et. al. [41] afirma que os únicos requisitos para ocorrer o efeito fotocatalítico são luz solar, oxigénio e água. Desta forma confirma as afirmações anteriores, de que a humidade é uma componente muito importante neste processo.

Na Tabela 4.3 encontram-se os registos visuais resultantes da exposição dos provetes à radiação UV. Quando comparados com os resultados da exposição solar, o comportamento da nódoa de *graffiti* é idêntico em ambos os ensaios. Por outro lado, na exposição à radiação UV as nódoas de rodamina B (RhB) e azul de metileno (MB) demonstram um comportamento totalmente diferente quando comparado com a exposição solar. Enquanto na primeira estas desapareceram na totalidade, no caso da exposição UV não se verificaram visualmente alterações significativas.

Com o objetivo de aumentar a ativação do efeito fotocatalítico dos produtos, após 180h decidiu-se avançar em aplicar água nebulizada, aproximadamente 4 ml por dia (2 ml no início e no fim de cada ciclo de 12h da exposição UV), nas amostras, com a intenção de simular as condições atmosféricas e outros ensaios de envelhecimento artificial acelerado que implica o uso alternado de lâmpadas UV e humidades elevadas [68]. No entanto, no fim do ensaio não se verificaram mais uma vez alterações significativas nas manchas. Importa referir que os provetes se encontravam dentro da caixa na horizontal, assim a água aplicada ao formar uma película na superfície dos provetes pode ter influenciado o processo de fotocatalise, o que pode ter contribuído para a cor das manchas se manter inalterada. Estas condições devem ser estudadas em desenvolvimentos futuros.

Tabela 4.3 - Registo visual dos provetes no início da exposição à radiação UV e no fim da exposição à radiação UV.

Tempo da exposição	Provetes			
	P0	P1	P2	P3
Início da exposição à luz UV (0 horas)				
Fim da exposição à luz UV (360 horas)				

#### 4.6.2 Avaliação com o colorímetro

Na presente secção apresentam-se os resultados obtidos com o ensaio do colorímetro, nas amostras expostas à radiação solar e UV. Este teste é fundamental para a avaliação da cor da superfície e das três tipologias de nódoas (rodamina B, azul de metileno e *graffiti*), e, portanto, na avaliação da eficácia dos produtos quanto à capacidade de autolimpeza. Através do colorímetro é possível obter valores de luminosidade ( $L^*$ ) onde 0 representa o preto e 100 o branco. Para além disso, fornece também os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  que representam, respetivamente, as coordenadas cromáticas do vermelho-verde ( $+a^*$  indica vermelho e  $-a^*$  verde) e do amarelo-azul ( $+b^*$  indica o amarelo e  $-b^*$  corresponde ao azul). Finalmente, importa referir que o valor de croma ( $C^*$ ) resulta da aplicação da Equação 3.5 aos parâmetros referidos anteriormente. Salienta-se, que devido ao número elevado de medições obtidas através do colorímetro, no Anexo III encontram-se os valores médios dos resultados obtidos através deste procedimento.

##### i) Resultados do colorímetro da cor da superfície dos provetes – zona sem manchas

Novamente, as amostras em análise na presente secção são P1, P2, P3 e P0, onde a última representa o sistema ETICS na ausência de qualquer produto. Deste modo, na Figura 4.24 representam-se os valores médios de luminosidade e croma para cada uma das superfícies referidas anteriormente, no início e no fim das exposições solar e UV. Recorda-se, que estes dados resultam da análise da cor da superfície dos provetes, onde foram realizadas 6 medidas com o colorímetro. Assim, é possível compreender a alteração da cor depois das duas exposições, solar e UV.

Conforme os resultados demonstrados no gráfico da Figura 4.24, no estado inicial, os três produtos P1, P2 e P3, destacam-se relativamente a P0. Assim, relativamente ao valor inicial de  $L^*$  de P0, a luminosidade de P1 aumenta 5.7%, no caso de P2 aumenta 5.1% e 4.5% no P3. Desta forma, com a

aplicação dos produtos obtém-se um branco da superfície quase perfeito, pois estes apresentam valores de  $L^*$  superiores a 90, evidencia-se o P1 com o maior valor, mais concretamente,  $93,06 \pm 0,21$ . Contrariamente, o croma,  $C^*$ , diminui de 66.9% no caso de P1, e reduz 82.9% e 77.8% no caso de P2 e P3, respetivamente, quando comparados ao valor  $C^*$  de P0.

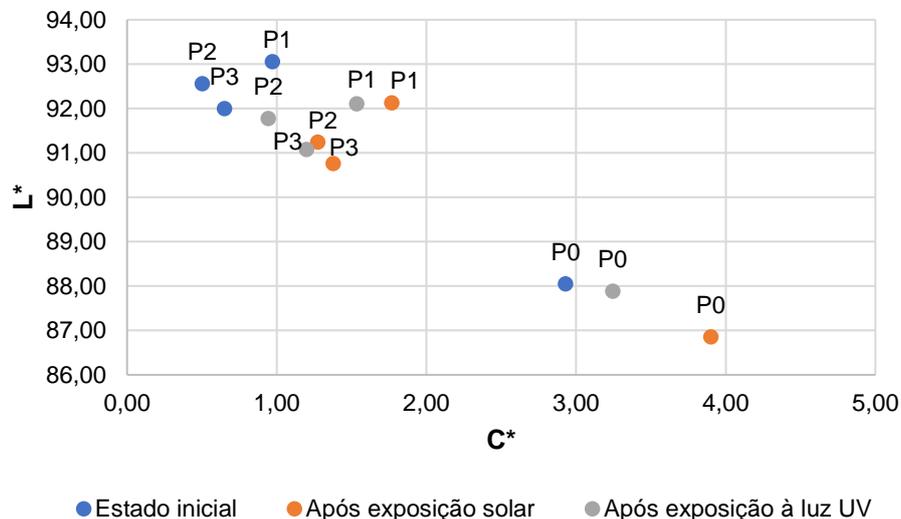


Figura 4.24 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e de croma,  $C^*$ , para cada superfície em estudo (P0, P1, P2 e P3) no estado inicial, após a exposição solar e após a exposição à radiação UV.

De acordo com o gráfico da Figura 4.24, observa-se que os valores de  $L^*$  e de  $C^*$  sofrem maiores variações após a exposição solar. No entanto, salienta-se, que as alterações nos valores da luminosidade após as duas exposições apresentam variações não superiores a 1.4%, sendo esta alteração notada em P0 (no estado inicial  $L^* = 88,05 \pm 0,29$ ; após exposição a luz solar  $L^* = 86,86 \pm 0,04$ ). Os valores do croma,  $C^*$ , após ambas as exposições, demonstram mudanças significativas, superiores a 50%. Salienta-se, que as maiores alterações neste valor ocorrem após a exposição solar em P2 e P3, pois  $C^* = 0,50 \pm 0,05$  no caso de P2 no estado inicial, e depois exposição à luz solar este valor aumenta ( $C^* = 1,27 \pm 0,13$ ); no caso de P3, o valor de  $C^*$  no estado inicial é  $0,65 \pm 0,06$ , após a exposição solar  $1,38 \pm 0,19$ . Em ambos os casos, estas modificações no valor de croma devem-se ao incremento da coordenada cromática  $b^*$ , ou seja, a superfície fica geralmente com uma tonalidade mais amarelada. Isto pode indicar que a radiação solar afeta mais a superfície das amostras do que a radiação UV.

Após a obtenção dos valores do colorímetro, determinou-se a variação total de cor, correspondente a  $\Delta E^*$ . Esta variação calculou-se para os dados obtidos nas duas exposições, assim relaciona o estado inicial e final da exposição solar e o início e fim da exposição à radiação UV. Desta forma, os resultados obtidos, expressos em  $\Delta E^*$ , estão representados na Tabela 4.4.

Analisando os valores expostos na Tabela 4.4, verifica-se que são bastante idênticos entre si, não sendo a alteração de cor perceptível a olho nu (variações de cor  $\Delta E^* < 5$ ). No entanto, os valores obtidos após a exposição solar são ligeiramente superiores aos resultados da exposição UV. Esta diferença é bastante evidente em P0, no entanto, constata-se que também os três produtos P1, P2 e P3 têm valores

muito idênticos de variação de cor,  $\Delta E^*$ , após a radiação UV. Apesar destas alterações cromáticas não serem visíveis macroscopicamente, pode concluir-se, com base nos valores de variação de cor, que houve maiores alterações de cor após a exposição solar, quando comparado à exposição à radiação UV.

Tabela 4.4 - Valores da variação de cor da superfície,  $\Delta E^*$ , entre o estado inicial e após a exposição solar e entre o estado inicial e a exposição à luz UV, dos provetes em estudo P0 a P3.

Provetes	$\Delta E^*$ da cor da superfície	
	Após exposição solar	Após exposição à luz UV
P0	1,55	0,36
P1	1,25	1,10
P2	1,60	0,94
P3	1,50	1,09

## ii) Resultados do colorímetro das manchas na referência: P0

Na Figura 4.25 expõem-se os resultados obtidos da luminosidade,  $L^*$ , e do croma,  $C^*$ , das manchas, rodamina B(RhB), azul de metileno (MB) e *graffiti* (G), aplicadas na referência, P0, para o estado inicial e final da radiação UV e solar.

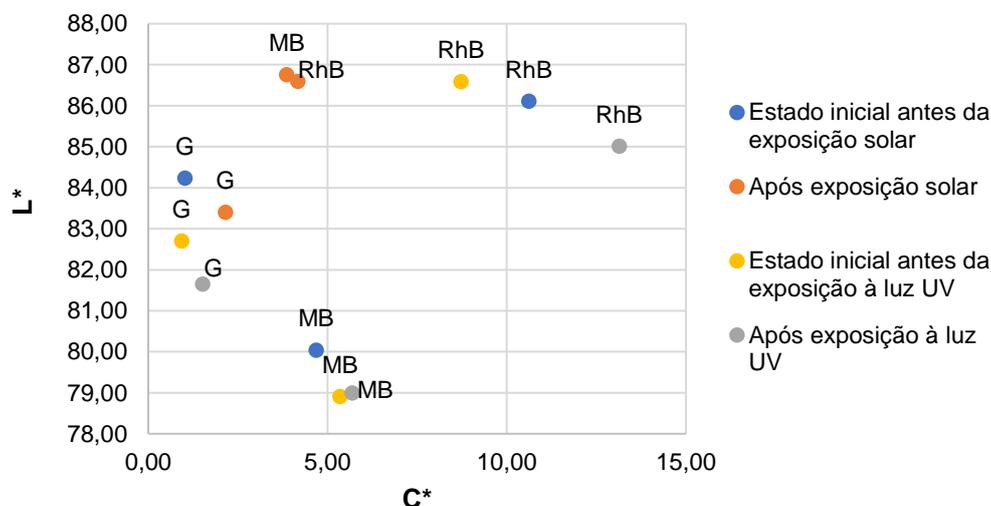


Figura 4.25 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e do croma,  $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e UV na referência, P0, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao *graffiti*.

Na exposição solar, através do gráfico da Figura 4.25, verifica-se que as nódoas de MB e RhB têm um comportamento bastante semelhante. Relativamente ao estado inicial, após a exposição à luz solar o  $C^*$  da RhB diminui 60.6%, sendo 17.5% no caso do MB. Esta alteração no valor de croma da RhB deve-se ao facto da coordenada cromática  $a^*$  diminuir significativamente para um valor muito próximo de zero ( $0,15 \pm 0,03$ ), ou seja, obteve-se um branco quase perfeito, desaparecendo assim a mancha de

RhB. Após a exposição à luz natural, o valor de croma de MB apresenta uma redução porque a coordenada cromática  $b^*$  muda de negativo ( $-4,67 \pm 0,71$ ) para positivo ( $3,86 \pm 0,17$ ) o que indica uma tonalidade amarelada. Realça-se, ainda, que a coordenada  $L^*$  aumentou após a exposição no exterior em ambas as manchas. Na mancha de *graffiti* (G) a luminosidade,  $L^*$ , diminui 1% e o  $C^*$  aumenta 110.8% relativamente ao  $C^*$  do *graffiti* no estado inicial, ou seja, antes da exposição solar. Esta variação no parâmetro  $C^*$  resulta do aumento da coordenada cromática  $b^*$ .

Após a radiação UV o comportamento das manchas é oposto ao da exposição solar. A coordenada  $L^*$  das três manchas apresenta variação máxima de 1.8%. Na nódoa RhB o valor de croma aumenta 50.6%, o que traduz a alteração da coordenada  $a^*$ , ou seja, significa um ligeiro aumento na tonalidade da mancha. No entanto, o valor de  $C^*$  da nódoa MB regista um aumento de 6.3%, consequência da coordenada cromática  $b^*$ . No caso do *graffiti* (G), depois da radiação UV,  $C^*$  apresenta um incremento de 62.9%. Estas variações em  $C^*$  são resultado da alteração da coordenada cromática  $b^*$ ; no estado inicial os valores indicam uma tonalidade azul, após a radiação UV viram para uma tonalidade amarelada.

### iii) Resultados do colorímetro das manchas no provete P1

A Figura 4.26 demonstra os valores obtidos da luminosidade,  $L^*$ , e de croma,  $C^*$ , das três manchas (rodamina B, azul de metileno e *graffiti*) aplicadas no provete P1, no estado inicial e após a exposição à radiação solar e UV.

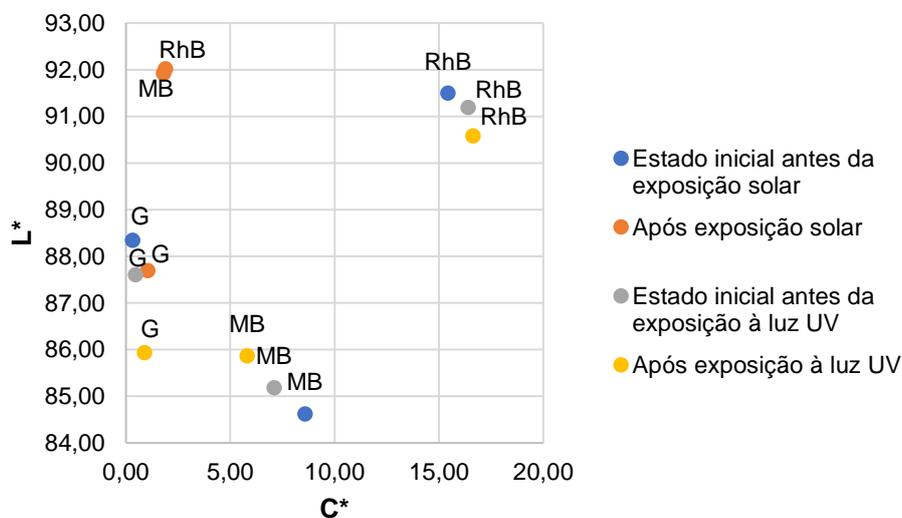


Figura 4.26 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e do croma,  $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e UV no provete P1, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao *graffiti*.

De acordo com a Figura 4.26, as nódoas MB e RhB têm um comportamento equivalente após a exposição solar, como já observado no caso da referência P0. Estas apresentam um incremento no  $L^*$ , e decremento no  $C^*$ . No caso do corante RhB o  $L^*$  aumenta 0.6%, e na nódoa MB 8.6%. Os valores da luminosidade ficaram, portanto, bastante semelhantes aos valores no seu estado inicial sem manchas.

Pelo contrário, as alterações foram bastante significativas no croma. O  $C^*$  da mancha de RhB, após a exposição no exterior, exibe uma redução de 87.7%. Esta variação deve-se à diminuição da coordenada cromática  $a^*$  para um valor muito próximo de zero ( $-0,08 \pm 0,02$ ), que corresponde a um branco quase perfeito, portanto a superfície voltou à sua tonalidade original. O croma da nódoa de MB, após a exposição solar, reduz 78.9%. Esta variação deve-se à coordenada cromática  $b^*$ , que no início é negativa ( $-8,37 \pm 0,31$ ) e após a exposição solar torna-se positiva ( $1,79 \pm 0,10$ ). Isto indica que transitou de uma tonalidade levemente azul para amarelada. Estas alterações significativas podem confirmar a eficiência do fenómeno de autolimpeza através do dióxido de titânio presente na composição do produto, no caso das manchas de RhB e MB. No entanto, o *graffiti*, apesar de apresentar um incremento no valor de  $C^*$ , com aumento do valor da coordenada cromática  $b^*$ , após a exposição solar, não foi removido da superfície.

Após a exposição à radiação UV, a luminosidade não apresenta variações significativas nas três nódoas aplicadas (RhB, MB e G) ao contrário do valor de croma,  $C^*$ . O croma da nódoa RhB aumenta 1.4% e diminui 18.1% no caso de MB. No caso da mancha RhB, as coordenadas cromáticas mantiveram-se quase inalteradas durante toda a exposição, pois no início o valor da coordenada  $a^*$  é  $16,37 \pm 1,23$  e no fim da radiação UV  $16,53 \pm 1,24$ . A variação do  $C^*$  em MB deve-se ao decréscimo do valor da coordenada cromática  $b^*$ , indicando que a tonalidade de azul diminui. Relativamente ao *graffiti*, o valor de croma aumenta, consequência da variação da coordenada cromática  $b^*$ , que passa da tonalidade azul para amarelo.

Comparando os resultados de P1 com os de P0, mencionados anteriormente, este produto após a exposição solar apresenta uma redução de cor das nódoas superior às manchas da referência. No entanto, P1 demonstra que no exterior conseguiu eliminar totalmente as manchas, RhB e MB, pelo contrário a radiação UV não conseguiu degradar as manchas.

#### **iv) Resultados do colorímetro das manchas no provete P2**

Na Figura 4.27 indicam-se os valores obtidos da luminosidade,  $L^*$ , e de croma,  $C^*$ , três das manchas (rodamina B, azul de metileno e *graffiti*) aplicadas no provete P2, no estado inicial e final das exposições, solar e UV.

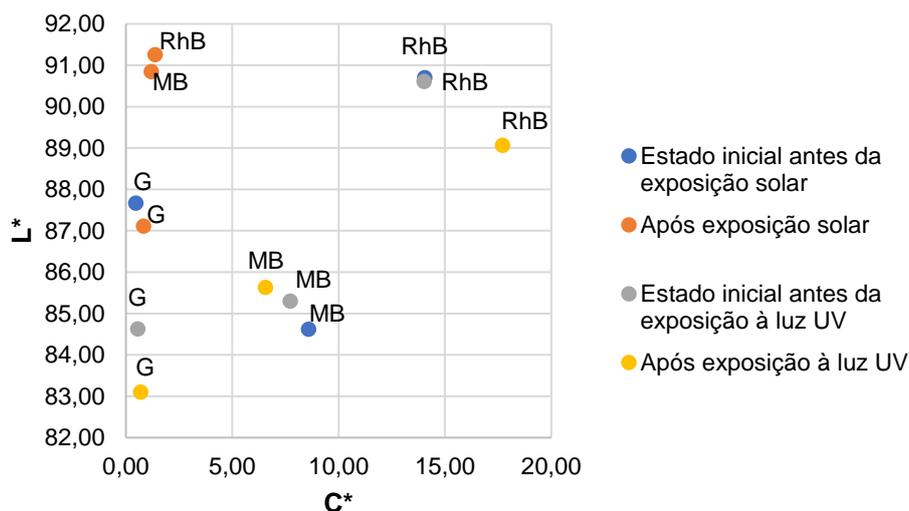


Figura 4.27 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e do croma,  $C^*$ , das manchas no estado inicial e final das duas exposições no provete P2, onde RhB corresponde à rodamina B, MB ao azul de metileno e G ao *graffiti*.

Após a exposição solar, o valor da luminosidade aumenta de 0.6% no caso mancha de RhB e 7.4% no caso da nódoa MB. Relativamente ao croma, o  $C^*$  diminui 90.2% e 86.3% nos casos de RhB e MB, respetivamente. A variação de  $C^*$  da RhB é consequência da redução do valor da coordenada cromática  $a^*$  para  $-0,07 \pm 0,06$ , quando no início esta coordenada apresenta um valor de  $14,04 \pm 0,54$ . Desta forma, esta mancha desapareceu e obteve-se um branco quase perfeito. A alteração do valor de croma de MB deve-se à coordenada cromática  $b^*$ , que transitou da tonalidade azul ( $-8,32 \pm 0,15$ ) para amarelo ( $1,14 \pm 0,19$ ). No que se refere ao *graffiti*, tal como aconteceu nas amostras P0 e P1, o valor de croma aumentou, devido à coordenada cromática  $b^*$ .

Após a exposição à radiação UV, as três manchas apresentam variações mínimas no valor de luminosidade. O valor de croma da RhB, após esta exposição, aumenta 26.3%, porque a coordenada cromática  $a^*$  também aumenta. No caso da mancha MB, o valor de  $C^*$  diminui 15.1% e no *graffiti* aumenta 23.6%, assim como o produto anterior. O valor de croma de MB diminui proporcionalmente à coordenada cromática  $b^*$ , indicando uma leve redução da tonalidade da cor da mancha.

Os produtos P1 e P2 apresentam um comportamento bastante idêntico após a exposição solar, visto que ambos conseguiram eliminar as manchas na sua totalidade. Contudo, tal como na exposição UV de P1, nota-se que falta alguma componente para ativar o efeito fotocatalítico ou a radiação utilizada não foi adequada para ativar este efeito.

#### v) Resultados do colorímetro das manchas no provete P3

A Figura 4.28 apresenta os valores obtidos da luminosidade,  $L^*$ , e de croma,  $C^*$ , das três manchas (rodamina B, azul de metileno e *graffiti*) aplicadas no provete P3, no estado inicial e final das exposições, solar e UV.

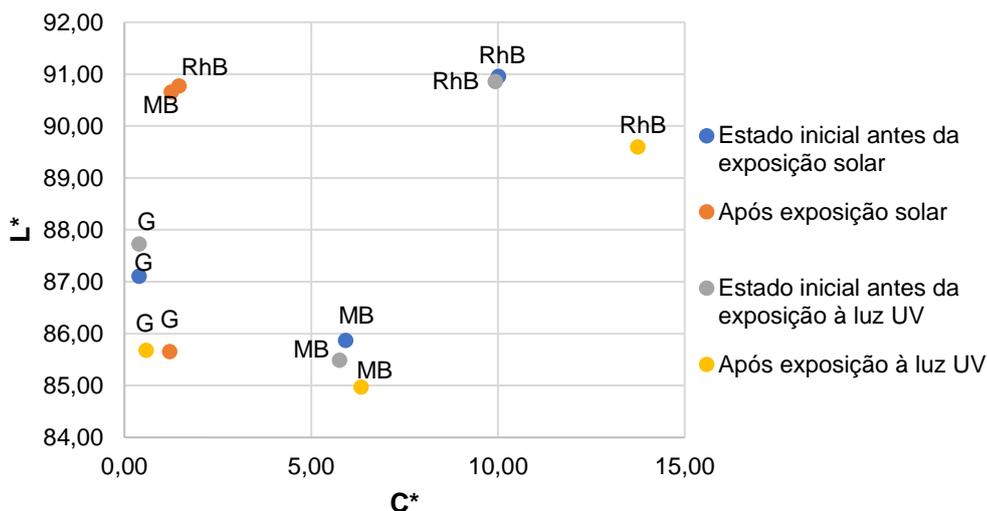


Figura 4.28 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e do cromatismo,  $C^*$ , das manchas no estado inicial, após a exposição solar e radiação UV do provete P3, onde RhB representa a rodamina B, MB o azul de metileno e G o *graffiti*.

Após as duas exposições, solar e UV, conclui-se que não houve variações significativas no valor da luminosidade,  $L^*$ , das três nódoas, RhB, MB e G. Evidencia-se, apenas, que após a exposição solar a luminosidade da mancha de MB corresponde a  $90,66 \pm 0,44$ , sendo esta a maior variação entre todas as nódoas.

Em semelhança aos dois produtos anteriores, P1 e P2, após a exposição solar as duas manchas RhB e MB têm um comportamento bastante similar. Ambas as nódoas diminuem significativamente o valor de cromatismo, 85.4% na RhB e 78.8% no MB. Esta alteração no caso da RhB deve-se ao decréscimo da coordenada cromática  $a^*$ , de  $10,00 \pm 1,14$  para  $-0,13 \pm 0,03$ . A variação do cromatismo de MB é consequência da variação do valor da coordenada cromática  $b^*$ , pois no início o valor é  $-5,89 \pm 0,63$ , o que representa a tonalidade azul, e no fim é  $1,23 \pm 0,13$ , que indica uma tonalidade amarelada. Relativamente ao comportamento do *graffiti*, este foi igual aos restantes produtos.

Após a exposição à radiação UV, o valor de cromatismo aumenta nas três manchas: 38.4% na nódoa RhB, devido ao incremento da coordenada cromática  $a^*$ ; 10.0% na mancha MB, efeito da alteração da coordenada cromática  $b^*$ ; e 47.9% no caso do *graffiti*, resultado da variação da coordenada cromática  $b^*$ . Isto pode indicar que a intensidade da radiação UV utilizada não foi suficiente para degradar nenhuma das manchas.

#### vi) Comparação entre os provetes dos resultados obtidos da mancha RhB

Apresentados os resultados obtidos no ensaio de avaliação de cor, com colorímetro, observa-se alguns comportamentos semelhantes entre os três produtos em análise. Na exposição solar a alteração de cor das nódoas é evidente com especial ênfase nos corantes RhB e MB, sendo o primeiro a registar as maiores variações no parâmetro  $C^*$ . Por outro lado, no *graffiti* não se identificaram alterações relevantes. Deste modo, com o objetivo de avaliar o desempenho de autolimpeza de cada um dos

provetes apresenta-se a Figura 4.29. Nesta encontram-se representadas as variações dos valores médios de luminosidade,  $L^*$ , e cromia,  $C^*$ , obtidos com o colorímetro para a mancha de RhB, visto que é nesta que se encontram as alterações mais significativas.

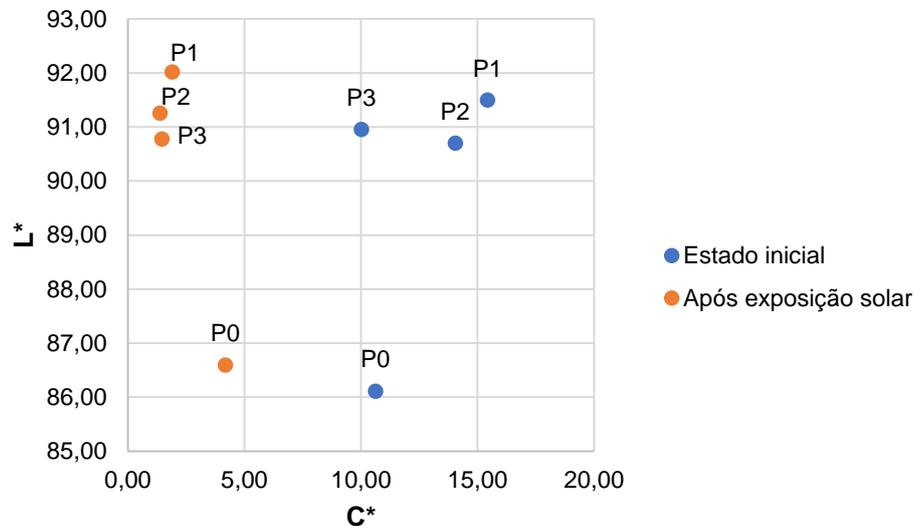


Figura 4.29 - Valores médios da luminosidade,  $L^*$ , e do cromia,  $C^*$ , da mancha RhB no estado inicial e após a exposição solar, onde P0 representa a referência, P0, e P1 a P3 os três produtos.

Pela análise direta da Figura verifica-se que a variação da componente  $C^*$ , quando comparada com a referência P0, é superior em todos os produtos. No entanto, é em P2 e P1 que esta diferença assume maior relevo, respetivamente  $\Delta_{C^*_{P1}} = 13,54$  e  $\Delta_{C^*_{P2}} = 12,67$ . Em termos absolutos, importa referir que em todos os produtos o valor de cromia no final da exposição solar é semelhante entre si e muito próximo de zero. Desta forma, com esta análise conclui-se que qualquer um dos três produtos adiciona à superfície ETICS a característica de autolimpeza, pois os três apresentam capacidade de degradar a mancha. No entanto P1 e P2 demonstram a maior diferença entre o estado inicial e final, o que pode indicar um melhor desempenho destes produtos quando comparado a P3. Realça-se, que pela observação do gráfico, da Figura 4.29, P1 e P2 obtiveram valores de  $L^*$  superiores ao estado inicial, o que significa que a superfície ficou mais clara após esta exposição, pois quanto maior o  $L^*$  mais clara a superfície.

#### vii) Variação de cor das manchas

A variação de cor,  $\Delta E^*$ , para cada mancha nas superfícies em estudo (P0, P1, P2 e P3), foi então calculada. Esta variação relaciona o estado inicial com o final de cada exposição, solar e UV. Na Figura 30 apresentam-se os valores deste parâmetro,  $\Delta E^*$ , da mancha rodamina B, RhB, após as duas exposições.

Através da análise dos resultados expostos na Figura 30, observa-se que todos os valores obtidos da variação de cor da mancha RhB após a exposição solar são variações de cor claramente perceptíveis a olho nu, sendo os valores superiores a cinco ( $\Delta E^* > 5$ ). No entanto, destacam-se os provetes P1 e P2 pelos seus valores bastante idênticos entre si e porque superiores às restantes amostras, P0 e P3.

Estes valores podem indicar uma maior eficácia dos produtos P1 e P2 na degradação das manchas de RhB e na recuperação da tonalidade inicial antes da aplicação da mancha. Para além disso, pela variação de cor da RhB na referência, P0, nota-se que esta amostra também demonstra capacidade de autolimpeza, mas verifica-se que P1 e P2 conferem uma reforçada capacidade de autolimpeza à superfície.

A Figura 30 demonstra que a variação de cor da mancha RhB após a exposição à radiação UV é bastante diferente dos valores obtidos depois da exposição à luz solar, ou seja, as variações de cor desta mancha não são perceptíveis a olho nu ( $\Delta E^* < 5$ ). Salienta-se, que P0, P2 e P3 têm valores idênticos de variação de cor e P1 isola-se com o menor valor de  $\Delta E^*$ , 0,99. Deste modo, perante estes dados e comparando ambas as exposições, é possível afirmar que os produtos têm melhor desempenho quando aplicados em ambiente exterior e que a luz solar é mais eficiente na indução da fotocatalise que a radiação UV usada.

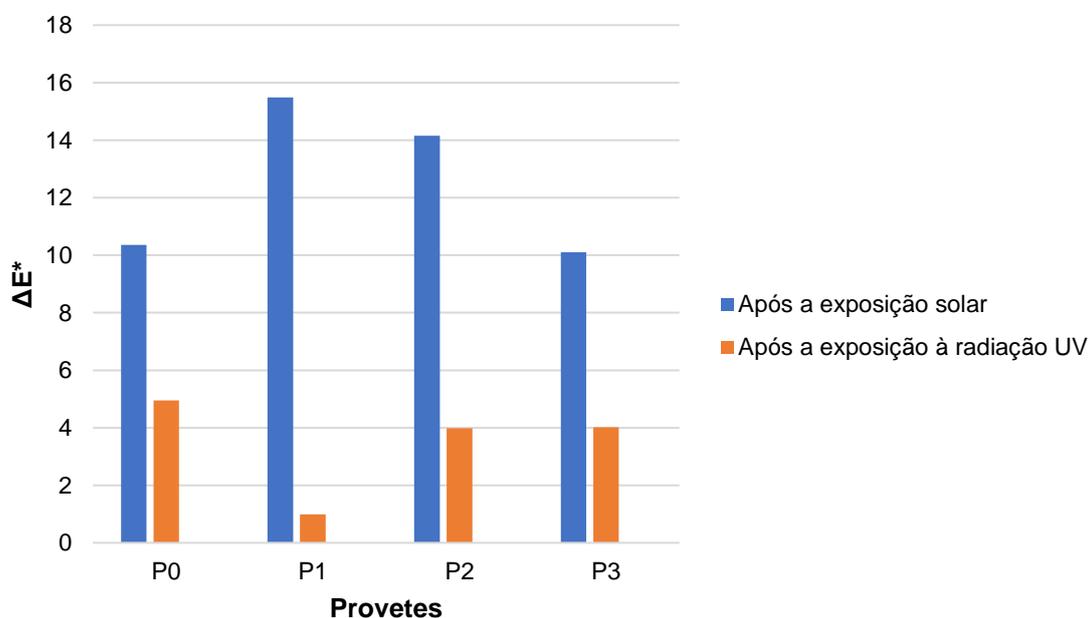


Figura 4.30 - Valores da variação de cor,  $E^*$ , da mancha de rodamin B, RhB, após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3.

Na Figura 31 expõem-se os valores da variação de cor da nódoa de azul de metileno, MB, na referência, P0, e nos três produtos em análise, P1, P2 e P3, após as duas exposições, solar e UV. Observa-se que após a exposição solar a variação de cor da nódoa de MB, em todas as amostras, é superior a 5, sendo por isso perceptível ao olho humano. Tal como na nódoa de RhB, os provetes P1 e P2 apresentaram os valores  $\Delta E$  mais elevados também nas nódoas com MB, ainda que inferiores aos da nódoa de RhB. Isto indica concluir que a eficácia dos produtos é superior no caso da rodamina.

Quanto à radiação UV, verifica-se que a variação de cor das nódoas é muito menos expressiva para este comprimento de onda, quando comparada com os resultados da exposição solar. Conforme os valores da Figura 31, entende-se que não há alterações de cor perceptíveis a olho nu ( $\Delta E^* < 5$ ). Com esta

fonte de irradiação e com estas condições de ensaio, não é possível compreender a capacidade de autolimpeza dos produtos.

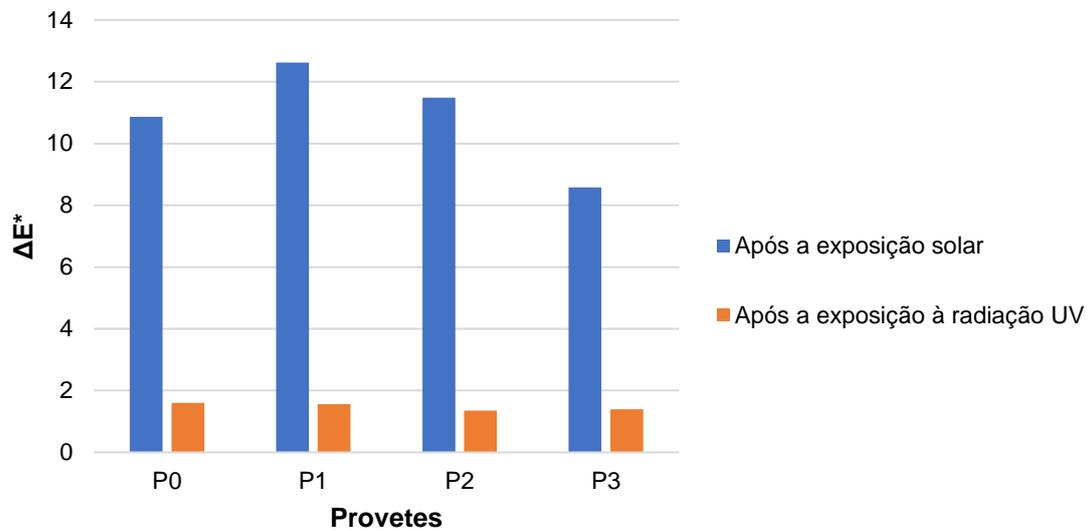


Figura 4.31 - Valores da variação de cor,  $E^*$ , da nódoa de azul de metileno, MB, após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3.

A Figura 32 demonstra os valores obtidos da variação de cor da mancha de *graffiti*, na referência, P0, e nos três produtos em análise, P1, P2 e P3, após a exposição solar e a exposição à radiação UV. Verifica-se que em ambas as exposições os valores da variação de cor da mancha de *graffiti* são bastante inferiores a cinco ( $\Delta E^* < 5$ ), ou seja, as alterações de cor desta mancha não são perceptíveis ao olho humano. Salienta-se também que, contrariamente ao que acontece nas outras duas manchas, os valores obtidos no caso da exposição solar são muito parecidos aos valores da exposição à luz UV. Desta forma, o *graffiti* demonstrou um comportamento bastante idêntico nas duas situações, com os resultados obtidos entende-se que a mancha permaneceu durante o período de exposição quase igual à sua tonalidade inicial. Conclui-se, também, que em comparação com os resultados obtidos da variação de cor das nódoas anteriores, o *graffiti* foi o que obteve os piores resultados, pois os produtos não conseguiram remover esta mancha e esta perdurou na mesma tonalidade durante as exposições. A falta de remoção pode ser justificada pela presença de ligantes poliméricos (resinas alquídicas ou poliolefinas) no próprio *graffiti*, que tem uma elevada aderência ao substrato tratado.

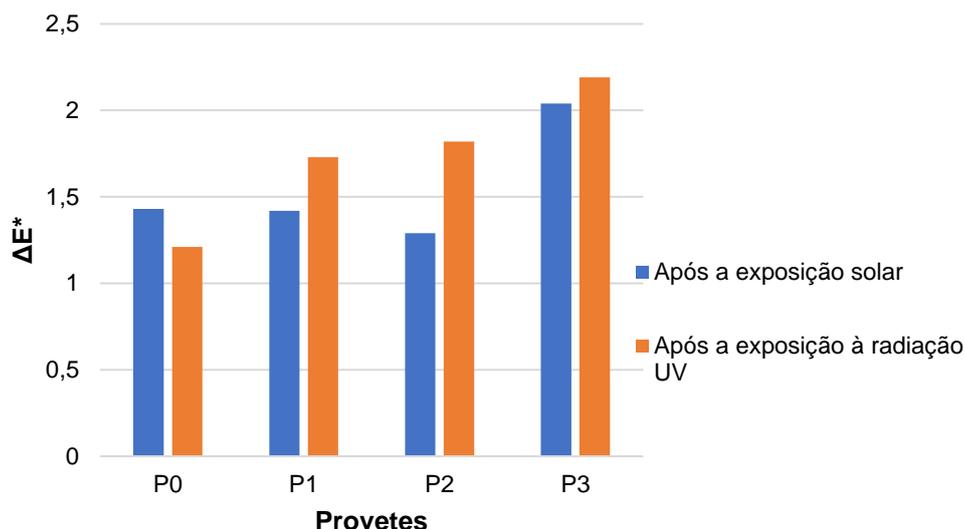


Figura 4.32 - Valores da variação de cor,  $E^*$ , da mancha de graffiti após a exposição solar e UV na referência, P0, e nos três produtos, P1, P2 e P3.

#### 4.6.3 Síntese dos resultados obtidos do ensaio da autolimpeza

Neste capítulo estudou-se, recorrendo a um ensaio de autolimpeza, a eficácia de três produtos compostos por dióxido de titânio quando aplicados à solução ETICS. O procedimento baseia-se na aplicação de 3 nódos diferentes à superfície: rodamina B (RhB), azul de metileno (MB) e *graffiti*. De seguida, os provetes foram expostos à luz solar e radiação ultravioleta (UV) por um período de 30 dias. Com o objetivo de avaliar a alteração de cor das manchas durante a exposição, recorreu-se ao teste do colorímetro. Aplicou-se, também, todo este procedimento à solução ETICS sem produto, o que permitiu inferir o impacto dos produtos na superfície.

Através dos resultados obtidos no ensaio de autolimpeza, conclui-se que todos os produtos tiveram um comportamento bastante satisfatório na exposição à luz solar. Após 14 dias de ensaio, verificou-se que os três produtos conseguiram eliminar as nódos da superfície ETICS na totalidade. Nas amostras onde não se aplicou qualquer produto, as nódos foram eliminadas o que sugere que o próprio ETICS possui capacidade de autolimpeza, ou seja, a presença de  $TiO_2$  na camada de acabamento do próprio ETICS, observado através do EDS e da ficha técnica, funciona como catalisador para efetuar a autolimpeza. No entanto, através do colorímetro verificou-se que qualquer um dos três produtos (P1, P2 e P3) é mais eficiente que o próprio ETICS. Através do colorímetro, confirmou-se que em todos os provetes ensaiados as nódos de RhB e MB foram totalmente removidas, sendo o *graffiti* o único que manteve a sua tonalidade praticamente inalterada. Deste modo, com o desaparecimento total das nódos, os produtos conseguiram recuperar totalmente a sua cor original antes da aplicação das manchas, pois após a exposição solar a nódos de RhB apresentou em média uma redução de 87% no valor de croma, C, e a nódos MB em média uma diminuição de 81% no valor do croma,  $C^*$ . Apesar de todos os produtos conseguirem eliminar as manchas, destacam-se P1 e P2, atingindo valores de variação de cor de RhB de  $\Delta E^*=15,49$  em P1 e  $\Delta E^*=14,15$  em P2. Verificou-se ainda, através da variação de cor,  $\Delta E^*$ , da mancha MB, que estes dois produtos, também, obtiveram as maiores

alterações de cor, em P1  $\Delta E^* = 12,62$  e em P2  $\Delta E^* = 11,48$ . Contudo, entre os dois produtos P1 e P2, o primeiro exibe maiores valores de variação de cor nas duas manchas o que pode indicar que P1 é o produto mais eficaz para realizar a autolimpeza. Quanto ao *graffiti* este manteve-se inalterado durante toda a exposição, o que se reflete na variação de cor,  $\Delta E^*$ , que foi em média 1,5 que demonstra que não houve alterações visualmente. Desta forma, pode concluir-se que nenhum dos produtos atua no tipo de nódoas como o *graffiti*. Importa destacar que a metodologia adotada para os corantes RhB e MB é adequada porque foi possível compreender a autolimpeza na exposição solar.

No que confere os resultados obtidos na exposição solar, importa analisar o comportamento dos produtos quando expostos a um único comprimento de onda ( $\lambda$ ), UV. De facto, neste ensaio não ocorreu a remoção das nódoas nas amostras. Através dos resultados do colorímetro, onde é possível avaliar com precisão a tonalidade das manchas, antes e depois da exposição, observou-se que a mancha de MB perdeu alguma tonalidade; este resultado refletiu-se no valor da coordenada cromática  $b^*$ , tendo este diminuído em P1 e P2. Pelo contrário, através dos dados do colorímetro, nos três produtos, verificou-se que a mancha de RhB registou um ligeiro aumento na coordenada cromática  $a^*$ , o que indica um aumento na tonalidade. No entanto estas alterações não são verificadas visualmente. Nesta exposição, o *graffiti* manteve a sua tonalidade durante todo o ensaio. Todos os valores obtidos no cálculo da variação de cor,  $\Delta E^*$ , são inferiores a 5, o que significa que não há nenhuma alteração de cor visível ao olho humano.

Com base nos resultados das exposições, apresentados nos parágrafos anteriores, conclui-se que a autolimpeza dos três produtos funcionou totalmente em ambiente exterior, enquanto no ambiente da radiação ultravioleta (caixa fechada) não foi possível avaliar esta característica das amostras em estudo. A radiação UV do ensaio corresponde a um comprimento de onda de 365 nm, enquanto talvez fosse necessária uma radiação UV superior (400 nm) para ativar o efeito fotocatalítico do dióxido de titânio [38,39]. De acordo com os dados meteorológicos do IPMA [59], a componente UV do espectro solar encontra-se na gama dos 290 nm a 400 nm, o que pode justificar o bom desempenho no exterior. Desta forma, conclui-se que a radiação utilizada na exposição UV, o comprimento de onda da radiação UV, pode ter influenciado bastante os resultados obtidos. Para além disso o tempo de exposição foi de apenas 360h, o que pode ter sido insuficiente para obtenção de alterações visíveis. Realça-se, que foi adotado este período de radiação UV para possibilitar a comparação com a exposição solar, no entanto não foi possível. Importa também referir, que a ausência de determinados fatores, como por exemplo a humidade e as variações higrotérmicas, podem também estar na base da menor ativação do efeito fotocatalítico.

Castanho [47], no estudo publicado em 2016, onde abordou o efeito de autolimpeza através dos corantes RhB e MB, concluiu que a exposição solar tem um melhor desempenho nas amostras, quando comparado à radiação UV, tal como aconteceu nesta dissertação. Este observou ainda alterações visíveis a olho nu na tonalidade da mancha de RhB no fim da exposição à radiação UV. No entanto esta teve um período de exposição de 1176h, enquanto nesta dissertação o ensaio da exposição à radiação UV durou apenas 360h. Krishnan [44], para analisar a degradação do corante de rodamina B, RhB, submeteu as amostras manchadas a um total de 2500h de radiação UV, onde estas recuperaram

80% a sua cor. Guo [45], estudando o efeito fotocatalítico de uma tinta com  $\text{TiO}_2$ , concluiu que após a exposição à luz visível e a condições de humidade severa, a tinta apresentou elevada eficiência de efeito fotocatalítico, o que levou o autor a afirmar que esta é indicada para aplicação no exterior. Tal como nesta dissertação também se concluiu que os produtos ensaiados demonstraram bom comportamento no exterior.

Conclui-se que o composto  $\text{TiO}_2$  é fundamental no efeito de autolimpeza das superfícies. O desempenho deste elemento é bastante satisfatório, principalmente quando utilizado em materiais que estão expostos à luz natural, com a combinação de as condições atmosféricas (e.g. variações higrótérmicas).

#### **4.8 Conclusões do capítulo**

Apresentados os resultados obtidos através dos ensaios realizados importa sumarizar as seguintes conclusões:

- Começando pela caracterização inicial, a velocidade de propagação das ondas ultrassónicas aumenta em média 4.7% com a aplicação dos produtos. Desta forma, como os produtos apenas têm impacto na superfície do ETICS, pode concluir-se que estes contribuem para a diminuição da porosidade da mesma e ainda para um aumento da compacidade superficial.
- Com a avaliação da dureza da superfície, infere-se que os produtos contribuem para o aumento desta propriedade, registando-se, em média, uma variação de 4.6% na dureza da superfície após a aplicação dos produtos.
- Com a determinação do ângulo de contacto compreende-se que P1 e P2 aumentam a molhabilidade da superfície, pois verifica-se uma diminuição do ângulo de contacto aquando da aplicação destas soluções. Este fenómeno poderá estar relacionado com o a presença de dióxido de titânio na composição dos produtos, pois este quando é incorporado nos materiais promove a hidrofiliabilidade induzida. Para além disso, mais tarde através dos resultados de autolimpeza, conclui-se que P1 e P2 foram os produtos com melhor desempenho, apresentando maior eficiência quando comparados com P0 e P3. Desta forma, é expetável que estes fatores possam relacionar-se inversamente, isto é, quanto menor o ângulo de contacto maior o desempenho de autolimpeza.
- Através da avaliação do brilho, verifica-se que qualquer um dos produtos contribui em média 31% no aumento do brilho das superfícies. Conhece-se, pelas fichas técnicas, que P1 e P3 correspondem a produtos pigmentados com dióxido de titânio. Esta propriedade pode ser a responsável pelo aumento deste parâmetro.
- Pela avaliação da rugosidade conclui-se que há uma redução geral neste parâmetro, em média 17.3%, após a aplicação dos produtos a solução ETICS. Sendo P2 aquele que apresenta a maior variação. Destaca-se que a redução deste parâmetro contribui para a diminuição da deposição de partículas nas superfícies.
- Após a caracterização inicial, os provetes foram expostos à radiação solar e UV para realizar o ensaio de autolimpeza. Deste modo, repetiu-se os ensaios da caracterização inicial para compreender o desempenho dos produtos após estas exposições. Contudo não se verificaram

alterações significativas nos parâmetros medidos, o que destaca a durabilidade das soluções quando expostas a estas adversidades.

- Por fim, através do ensaio de autolimpeza verifica-se que após a exposição solar as manchas de RhB e MB desapareceram na totalidade em todas as superfícies, P0 a P3. Este fator demonstra a eficiência dos produtos no fim para o qual se destinam, verificando-se este resultado passados 14 dias de exposição. Importa destacar que qualquer um dos três produtos é mais eficiente que a solução ETICS que também contém dióxido de titânio na sua camada de acabamento, informação disponível na sua ficha técnica e pelo espectro EDS. Através dos resultados obtidos do colorímetro infere-se que P1 e P2 são os produtos com os melhores resultados, desta forma isto pode indicar que são os produtos mais eficientes para realizar a autolimpeza da superfície. Com os resultados da mancha de *graffiti* verifica-se que os produtos não são adequados para remover nódoas desta natureza. Por fim, com os resultados obtidos após a exposição a radiação UV conclui-se que a radiação utilizada foi insuficiente para ativar o efeito fotocatalítico, não sendo possível verificar alterações nas manchas, deste modo estes resultados impossibilitaram a elaboração de uma análise do efeito de autolimpeza entre os três produtos e inferir qual o mais eficiente.



## 5. Conclusões e desenvolvimentos futuros

O presente capítulo sumariza todo o trabalho desenvolvido nesta dissertação, dividindo-se em duas secções, a 5.1 e 5.2, onde se expõem as conclusões finais e os desenvolvimentos futuros, respetivamente.

### 5.1 Considerações finais

A presente dissertação apresenta os resultados obtidos em produtos de proteção com características de autolimpeza quando aplicados em sistemas de isolamento térmico pelo exterior, ETICS. Realizou-se uma campanha experimental onde se efetuaram vários ensaios com o objetivo de avaliar a capacidade de autolimpeza, através da análise de características físicas, mecânicas e estéticas, de uma solução ETICS com três produtos alternativos de proteção aplicados. Foi possível compreender o comportamento destes produtos, quantificar a melhoria no desempenho da superfície do ETICS e encontrar correlações entre as várias propriedades das soluções.

A autolimpeza é um fenómeno que tem vindo a ser cada vez mais estudado e procurado, pelas vantagens que pode levar em diferentes materiais de construção. De facto, os produtos de autolimpeza podem otimizar a manutenção estética dos edifícios, minimizando o número de intervenções periódicas nas suas fachadas. Segundo a revisão de literatura efetuada, é geralmente a presença de dióxido de titânio,  $TiO_2$ , que afere a capacidade de autolimpeza às soluções, frequentemente aplicadas como revestimento. No entanto, verificou-se que as linhas de investigação se centram, essencialmente, no estudo deste composto quando aplicado em argamassas, tendo estas evidenciado resultados notáveis.

Na campanha experimental estudaram-se três produtos de proteção: P1 (tinta de acabamento baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo e cargas inertes), P2 (tinta experimental com capacidade de autolimpeza) e P3 (tinta baseada numa dispersão aquosa 100% acrílica, pigmentada com dióxido de titânio rutilo). Dos três produtos, P1 e P3 são produtos em que o dióxido de titânio é o componente maioritário e P2 é um produto experimental que tem características implementadas de autolimpeza. Assim, para avaliar cada produto quando aplicado em ETICS, realizaram-se ensaios de caracterização para determinar a velocidade de propagação dos ultrassons, a dureza superficial, ângulo de contacto, cor, brilho e rugosidade. Finalmente, importa referir que estes ensaios se executaram antes e após a exposição das amostras à radiação solar ou a uma fonte sintética de radiação UV ( $\lambda = 365\text{nm}$ ).

Começando pelo ensaio dos ultrassons, verificou-se que a velocidade de propagação das ondas, após a aplicação dos produtos à superfície dos ETICS, aumentou em média 4.7%. Este aumento sugere que as soluções preenchem as porosidades da superfície, o que vai de encontro aos resultados obtidos nos ensaios de rugosidade. De facto, registou-se uma diminuição da rugosidade, sendo o P2 aquele que mais se destaca, com uma diminuição de 26%. A homogeneização da superfície, através da redução da porosidade e descontinuidades, resulta num aumento na resistência (e diminuição da microfissuração superficial) da mesma. Os resultados de dureza superficial confirmam os resultados anteriores (com aumento em média 4.6%). Conclui-se que os produtos, para além da característica de autolimpeza, contribuem para o potencial melhoramento das características mecânicas da superfície.

No que se refere ao ensaio de brilho, este aumentou significativamente após a aplicação dos três produtos, sendo o P1 aquele que mais se destaca (acréscimo de 35%). Para além disso, através do teste do colorímetro, concluiu-se que P1 foi também o produto com maior valor de luminosidade,  $L^*$ , o que indica que com a aplicação deste produto obteve-se um branco quase perfeito da superfície. A aplicação dos produtos contribui para uma melhoria ao nível estético da superfície do ETICS, tornando a superfície mais branca.

Na caracterização inicial determinou-se o ângulo de contacto, registando P3 um aumento de 11,4%, comparativamente aos provetes não tratados. Sendo este ensaio um indicador da capacidade de molhabilidade da superfície, percebe-se que a aplicação de P3 torna a superfície com menor capacidade de humedecimento. Pelo contrário, os resultados assumem uma menor expressividade nos restantes produtos, visto que o ângulo de contacto reduziu 34.9% em P1 e 43.7 % em P2. Importa ainda referir que os resultados obtidos nestes dois produtos foram bastante similares entre si, o que indica que após a aplicação destes dois produtos a capacidade de molhabilidade da superfície aumenta. Este facto pode estar relacionado com o dióxido de titânio, que é componente importante (10-25% em massa, conforme as fichas técnicas) no produto P1; relativamente ao P2, não tendo ficha técnica, a presença como componente principal do dióxido de titânio é no entanto confirmada pelo espectro EDS. Além disso, verificou-se que P1 e P2 foram os produtos que desempenharam os melhores resultados de autolimpeza; deste modo, pode concluir-se que ângulo de contato e capacidade de autolimpeza são inversamente proporcionais, ou seja, a um menor ângulo de contacto coincide maior capacidade de autolimpeza. Este comportamento pode ser atribuído às propriedades hidrofílicas do  $TiO_2$ .

Relativamente aos resultados obtidos após a exposição à radiação solar e à radiação ultravioleta (UV) durante 360 horas, foi possível quantificar a eficácia do ensaio de autolimpeza, e verificar de que forma se alteram as propriedades físicas e químicas das amostras quando submetidas a radiação de diferentes características.

De um modo geral, após as duas exposições, os resultados obtidos destacam a capacidade dos produtos de preservar o seu estado inicial. De facto, os valores da velocidade de propagação e da dureza superficial aumentaram só ligeiramente (3-4% em média). Os valores de brilho sofreram maiores alterações após a exposição UV, no entanto foram diminuições reduzidas na ordem dos 4%, o que indica que a radiação UV tem um maior impacto no brilho da superfície, quando comparada à radiação solar. Tal como os valores do brilho, a rugosidade também foi mais afetada após a exposição UV em P0 e P1. Apesar disso, as alterações registadas foram mínimas (em média 5%), indicando que as características da camada de acabamento do ETICS com os produtos aplicados permaneceram idênticas durante as duas exposições.

Como referido, os provetes com os produtos foram expostos à radiação solar e em paralelo à radiação UV, durante 30 dias, para estudar a capacidade de autolimpeza dos três produtos através da descoloração de três nódos diferentes (rodamina, RhB, azul de metileno, MB e *graffiti*). Para analisar a diferença de cor das nódos do início para o fim das exposições recorreu-se ao colorímetro.

Os resultados obtidos após a exposição à radiação solar são bastante satisfatórios. Observou-se a olho nu que ao fim de 14 dias (168 horas de exposição) as nódoas de RhB e MB desapareceram totalmente em todos os provetes, com e sem produtos aplicados. Pelos resultados obtidos, pode inferir-se que, apesar da solução ETICS apresentar também capacidade de autolimpeza, derivada da percentagem de dióxido de titânio presente na camada de acabamento de acordo com a ficha técnica, qualquer um dos três produtos demonstrou ser mais eficiente a realizar a autolimpeza que a própria solução ETICS. Relativamente à variação de cor,  $\Delta E^*$ , P1 e P2 foram os que obtiveram os resultados mais elevados, com valores parecidos entre si. Deste modo, estes valores podem indicar que P1 e P2 são os que fizeram uma fotocatalise mais eficientes, entre os três produtos. Relativamente à mancha de *graffiti*, esta permaneceu intacta durante a exposição, não sendo possível visualizar alterações. Desta forma, pode concluir-se que os produtos não atuam em manchas desta natureza.

Por outro lado, na exposição à radiação UV, os resultados obtidos foram bastante diferentes da exposição solar. Através da variação de cor percebe-se que não ocorreu uma alteração significativa de cor das nódoas, que contribuisse para a compreensão da autolimpeza nesta exposição. Desta forma, verifica-se que nesta exposição faltou alguma componente para contribuir no processo de autolimpeza, admitindo-se que possa ter faltado suficiente humidade e suficiente número de horas de exposição à radiação UV; outros estudos indicam que a exposição à radiação UV para ativação da autolimpeza deveria ser superior a 1000h, enquanto neste caso apenas durou 360h. Para além disso, a radiação UV adotada pode não ter sido suficientemente intensa para ativar este efeito.

Adicionalmente, importa realçar que, conforme os ensaios realizados na caracterização dos produtos, os três produtos melhoram bastante as características físicas (diminuição da porosidade da superfície), mecânicas (aumento da dureza superficial) e óticas (brilho, cor) do ETICS. Os três produtos em estudo apresentam resultados bastante satisfatórios e não é possível destacar nitidamente apenas um. No que toca à autolimpeza, conclui-se que os três produtos com  $TiO_2$  mostraram uma capacidade de autolimpeza bastante satisfatória quando aplicados em ambiente exterior. No entanto, os produtos P1 e P2 destacam-se por serem aqueles que melhores resultados evidenciaram em exposição natural.

Com base nos resultados obtidos nesta dissertação, compreendeu-se a diferença entre os três produtos e onde é adequada a sua aplicação. De acordo com as características estudadas, entendeu-se que P1 e P2 são mais apropriados para fachadas com maior exposição solar, devido à sua maior capacidade de molhabilidade, e P3 para fachadas sujeitas a maior humidade e menor exposição solar, pois este é o produto que tem menor capacidade de humedecimento.

Face a ausência de literatura neste tema de investigação, esta dissertação apresenta-se como um passo importante no estudo da aplicação de produtos de autolimpeza em ETICS. Esta solução tem vindo a assumir um papel cada vez mais preponderante, quer ao nível da indústria quer da construção, sendo o seu crescimento justificado pela necessidade de adoção de novas técnicas de construção mais sustentáveis, que contribuam de um modo ativo na redução da necessidade de manutenção destes sistemas.

## 5.2 Desenvolvimentos futuros

Esta dissertação visa estudar o comportamento de três produtos com características de autolimpeza quando aplicados na solução ETICS. No entanto, é necessário dar continuidade à investigação, sugerindo-se, deste modo, um conjunto de tópicos para desenvolvimento futuro:

- O tempo de exposição quer à radiação UV quer solar é um fator preponderante nos resultados obtidos. Em estudos anteriores foram realizados ensaios por períodos consideravelmente superiores aos aqui enunciados. Deste modo, sugere-se o aumento do tempo de exposição que poderá resultar, por exemplo, em resultados mais evidentes para corantes como o *graffiti* ou a otimização do efeito fotocatalítico com lâmpadas UV.
- É redutor afirmar que o único estímulo que afeta as fachadas dos edifícios é a radiação. Outro fator preponderante poderia ser a humidade, que também podia ter sido considerado de uma forma mais inclusive neste trabalho. Para além disso, para esta análise da humidade colocar os provetes na vertical ou numa posição inclinada, para que a água colocada não forme uma película.
- Além disso, sugere-se a adoção de práticas mais rigorosas que consigam simular aquilo que são os estímulos do meio ambiente, para além da radiação, bem como o uso de poluentes atmosféricos para avaliar a eficácia de autolimpeza.
- Sujeitar os provetes com os produtos em análise a um ensaio de envelhecimento acelerado e avaliar o comportamento dos produtos quando estão sujeitos a condições ambientais extremas.
- Aplicar os produtos em condições reais de obra e monitorizar o comportamento destes durante um longo período e avaliar o seu desempenho em condições reais.

## Referências bibliográficas

- [1] S. Varela Luján, C. Viñas Arrebola, A. Rodríguez Sánchez, P. Aguilera Benito, and M. González Cortina, “Experimental comparative study of the thermal performance of the façade of a building refurbished using ETICS, and quantification of improvements”, *Sustain. Cities Soc.*, vol. 51, June, 101713, 2019, doi: 10.1016/j.scs.2019.101713.
- [2] V. Sulakatko, I. Lill, E. Soekov, R. Arhipova, E. Witt, and E. Liisma, “Towards Nearly Zero-energy Buildings through Analyzing Reasons for Degradation of Facades”, *Procedia Econ. Financ.*, vol. 18, September, 592–600, 2014, doi: 10.1016/s2212-5671(14)00980-0.
- [3] APFAC, “Manual ETICS”, 1–48, 2018, [Online]. Available: <https://www.apfac.pt/uploads/documentos/APFAC-MANUAL-ETICS-2018.pdf>.
- [4] Y. Ren, W. Li, Z. Cao, Y. Jiao, J. Xu, P. Liu, S. Li, and X. Li, “Robust TiO<sub>2</sub> nanorods-SiO<sub>2</sub> core-shell coating with high-performance self-cleaning properties under visible light”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 509, January, 145377, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145377.
- [5] J. D. Cohen, G. Sierra-Gallego, and J. I. Tobón, “Evaluation of photocatalytic properties of Portland cement blended with titanium oxynitride (TiO<sub>2-x</sub> Ny ) nanoparticles”, *Coatings*, vol. 5, 3, 465–476, 2015, doi: 10.3390/coatings5030465.
- [6] E. Ovodok, H. Maltanova, S. Poznyak, M. Ivanovskaya, V. Shendyukov, V. Scharnagl, F. Maia, and J. Tedim, “Rhodamine-loaded TiO<sub>2</sub> particles for detection of polymer coating UV degradation”, *Mater. Today Proc.*, vol. 20, 320–328, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2019.10.069.
- [7] J. K. Ratan and A. Saini, “Enhancement of photocatalytic activity of self-cleaning cement”, *Mater. Lett.*, vol. 244, 178–181, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.065.
- [8] V. Pereira, P. Sequeira, J. Barreto, and L. Silva, “O sistema ETICS como técnica de excelência na reabilitação de edifícios na segunda metade do século XX”, *Congr. APFAC*, 10, 2007.
- [9] Parlamento Europeu e do Conselho, “Diretiva 2018/844 DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 30 de maio de 2018 que altera a Diretiva 2010/31/UE relativa ao desempenho energético dos edifícios e a Diretiva 2012/27/UE sobre a eficiência energética”, *J. Of. da União Eur.*, vol. L156, 75–91, 2018, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L0844&from=EN>.
- [10] V. Sulakatko, I. Lill, and E. Witt, “Methodological Framework to Assess the Significance of External Thermal Insulation Composite System (ETICS) on-site Activities”, *Energy Procedia*, vol. 96, October, 446–454, 2016, doi: 10.1016/j.egypro.2016.09.176.
- [11] C. Fernandes, and J. de Brito, “Soluções para integração arquitetónica do sistema ETICS em reabilitação”.
- [12] J. Ślusarek, B. Orlik-Koźdoń, J. Bochen, and T. Muzyczuk, “Impact of the imperfection of thermal insulation on structural changes of thin-layer façade claddings in ETICS”, *J. Build. Eng.*, vol. 32,

January, 2020, doi: 10.1016/j.jobe.2020.101487.

- [13] A. Zurich and S. R. Date, "Performance Assessment of Cardano", 1–84, 2019.
- [14] J. Tavares, A. Silva, and J. de Brito, "Computational models applied to the service life prediction of External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS)", *J. Build. Eng.*, vol. 27, September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jobe.2019.100944.
- [15] M. do R. Veiga and S. Malanho, "Sistemas compósitos de isolamento térmico pelo exterior (ETICS): Comportamento global e influência dos componentes", *3.º Congr. Port. Argamassas Construção*, 2010.
- [16] B. Amaro, D. Saraiva, J. de Brito, and I. Flores-Colen, "Sistema de inspeção e diagnóstico de ETICS em paredes", *4º Congr. Port. Argamassas e ETICS*, CD, 2012.
- [17] EOTA (European Organisation for Technical Approvals), "ETAG 004: External thermal insulation composite systems (ETICS) with rendering", *Guidel. Eur. Tech. Approv.*, 1–229, 2013.
- [18] S. Malanho and R. Veiga, "Performance of External Thermal Insulation Composite Systems ( ETICS ) with finishing ceramic tiles", *12DBMC - 12th Int. Conf. Durab. Build. Mater. components*, 1–6, 2011.
- [19] A. Collina and G. P. Lignola, "The External Thermal Insulation Composite System (ETICS): More than Comfort and Energy Saving", *3º Congr. Port. Argamassas Construção*, 2010, [Online]. Available: [http://www.apfac.pt/congresso2010/comunicacoes/Paper\\_09\\_2010.pdf](http://www.apfac.pt/congresso2010/comunicacoes/Paper_09_2010.pdf).
- [20] V. Sulakatko, I. Lill, and E. Liisma, "Analysis of On-site Construction Processes for Effective External Thermal Insulation Composite System (ETICS) Installation", *Procedia Econ. Financ.*, vol. 21, 15, 297–305, 2015, doi: 10.1016/s2212-5671(15)00180-x.
- [21] E. Edis and N. Türkeri, "Durability of external thermal insulation composite systems in Istanbul Turkey", *A/Z ITU J. Fac. Archit.*, vol. 9, 1, 134–138, 2012.
- [22] B. Amaro, D. Saraiva, J. De Brito, and I. Flores-Colen, "Statistical survey of the pathology, diagnosis and rehabilitation of ETICS in walls", *J. Civ. Eng. Manag.*, vol. 20, 4, 511–526, 2014, doi: 10.3846/13923730.2013.801923.
- [23] V. P. Freitas, S. M. Alves, "Parede Exterior – Deficiente Configuração dos Peitoris, Manchas de sujidade em fachadas sob os peitoris", 20, PATORREB.
- [24] E. Barreira and V. P. de Freitas, "Experimental study of the hygrothermal behaviour of External Thermal Insulation Composite Systems (ETICS)", *Build. Environ.*, vol. 63, 31–39, 2013, doi: 10.1016/j.buildenv.2013.02.001.
- [25] R. Norvaišienė, G. Gričiūtė, R. Bliudžius, and J. Ramanauskas, "The changes of moisture absorption properties during the service life of external thermal insulation composite system", *Medžiagotyra*, vol. 19, 1, 103–107, 2013, doi: 10.5755/j01.ms.19.1.3834.

- [26] H. Künzel, H. M. Künzel, and K. Sedlbauer, "Long Term effect of Ext Insulation.pdf (application/pdf Object)", vol. 5, 1, 11–24, 2006, [Online]. Available: [https://www.ibp.fraunhofer.de/content/dam/ibp/de/documents/FZ\\_eng\\_4\\_tcm45-30936.pdf%0Ahttp://www.viking-house.ie/downloads/Long Term effect of Ext Insulation.pdf](https://www.ibp.fraunhofer.de/content/dam/ibp/de/documents/FZ_eng_4_tcm45-30936.pdf%0Ahttp://www.viking-house.ie/downloads/Long%20Term%20effect%20of%20Ext%20Insulation.pdf).
- [27] A. M. Freitas, Vasco Peixoto de; Miranda, "Patologias de sistemas de isolamento térmico pelo exterior do tipo ETICS", 37, 2014, [Online]. Available: <http://www.apfac.pt/patologias/LFC-IC-282A-2014.pdf>.
- [28] M. do R. Veiga, "Patologia das Argamassas de Alvenaria", 3.º Encontro sobre Patol. e Reabil. Edifícios - PATORREB 2009, 2009, ISBN 978-972-752-109-8, pág. 41, 41, 2009, [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5867386>.
- [29] P. Ragesh, V. Anand Ganesh, S. V. Nair, and A. S. Nair, "A review on 'self-cleaning and multifunctional materials'", *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, 36, 14773–14797, 2014, doi: 10.1039/c4ta02542c.
- [30] S. P. Dalawai, M. A. S. Aly, S. S. Latthe, R. Xing, R. S. Sutar, S. Nagappan, C. S. Ha, K. K. Sadasivuni, and S. Liu, "Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review", *Prog. Org. Coatings*, vol. 138, September 2019, 105381, 2020, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105381.
- [31] A. Folli, C. Pade, T. B. Hansen, T. De Marco, and D. E. MacPhee, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry", *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, 3, 539–548, 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.12.001.
- [32] P. A. Bourgeois, E. Puzenat, L. Peruchon, F. Simonet, D. Chevalier, E. Deflin, C. Brochier, and C. Guillard, "Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air", *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 128, 171–178, 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2012.03.033.
- [33] S. R. Saad, N. Mahmed, M. M. A. B. Abdullah, and A. V. Sandu, "Self-Cleaning Technology in Fabric: A Review", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 133, 1, 2016, doi: 10.1088/1757-899X/133/1/012028.
- [34] S. B. Rosenthal, "Changing the Wetting Properties of Titanium Dioxide Surfaces with Visible and Near Infrared Light", 155, 2016, [Online]. Available: <https://jscholarship.library.jhu.edu/bitstream/handle/1774.2/40401/ROSENTHAL-DISSERTATION-2016.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [35] J. Li, L. Li, L. Zheng, Y. Xian, and L. Jin, "Photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B using Ti/TiO<sub>2</sub> electrode prepared by laser calcination method", *Electrochim. Acta*, vol. 51, 23, 4942–4949, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.01.037.
- [36] S. S. Lucas, V. M. Ferreira, and J. L. B. De Aguiar, "Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars - Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity", *Cem. Concr. Res.*, vol. 43, 1, 112–120, 2013, doi:

10.1016/j.cemconres.2012.09.007.

- [37] R. Cai, G. M. Van, P. K. Aw, and K. Itoh, "Solar-driven self-cleaning coating for a painted surface", *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, 5–6, 829–835, 2006, doi: 10.1016/j.crci.2005.04.007.
- [38] J. Feltrin, M. N. Sartor, A. D. N. Jr., A. M. Bernardin, D. Hotza, and J. A. Labrincha, "Parte I : Síntese , estrutura e fotoatividade", vol. 59, 620–632, 2013.
- [39] A. Maury and N. de Belie, "State of the art of TiO<sub>2</sub> containing cementitious materials: Self-cleaning properties", *Mater. Constr.*, vol. 60, 298, 33–50, 2010, doi: 10.3989/mc.2010.48408.
- [40] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, 1–2, 33–177, 2004, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [41] A. Folli, U. H. Jakobsen, G. L. Guerrini, and D. E. Macphee, "Rhodamine B discolouration on TiO<sub>2</sub> in the cement environment: A look at fundamental aspects of the self-cleaning effect in concretes", *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 12, 1, 126–133, 2009, doi: 10.1515/jaots-2009-0116.
- [42] A. R. A. Scharnberg, A. C. Loreto, T. B. Wermuth, A. K. Alves, S. Arcaro, P. A. M. Santos, and A. A. L. Rodriguez, "Porous ceramic supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation", *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, 1–9, 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.12.001.
- [43] A. Chabas, S. Alfaro, T. Lombardo, A. V. Carron, E. D. Silva, S. Triquet, H. Cachier, and E. Leroy, "Long term exposure of self-cleaning and reference glass in an urban environment: A comparative assessment", *Build. Environ.*, vol. 79, 57–65, 2014, doi: 10.1016/j.buildenv.2014.05.002.
- [44] P. Krishnan, M. H. Zhang, L. Yu, and H. Feng, "Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO<sub>2</sub>-containing silicate coating and mortar", *Constr. Build. Mater.*, vol. 44, 309–316, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.009.
- [45] M. Z. Guo, A. Maury-Ramirez, and C. S. Poon, "Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application", *J. Clean. Prod.*, vol. 112, 3583–3588, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.10.079.
- [46] B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, and L. Bonafous, "TiO<sub>2</sub>-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test", *Sol. Energy*, vol. 83, 10, 1794–1801, 2009, doi: 10.1016/j.solener.2009.05.017.
- [47] P. Castanho, V. Silva, and P. Faria, "Assessment of Photocatalytic Capacity of a Hydraulic Mortar", *41st IAHS WORLD Congr. Innov. Futur.*, September, 1–16, 2016.
- [48] C. Xu, G. P. Rangaiah, and X. S. Zhao, "Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, 38, 14641–14649, 2014, doi: 10.1021/ie502367x.

- [49] Tintas e vernizes; Determinação da massa volúmica; Parte 1: Método do picnómetro, ISO 2811-1, 2016.
- [50] Ficha de ensaio para revestimentos de paredes-Ensaio de avaliação de características mecânicas por ultrassons, Lisboa: LNEC/NRI, Fe Pa 43, 2010.
- [51] S. Malanho, M. R. Veiga, A. L. Velosa, “Ensaio de ultrassons para análise do comportamento de juntas de argamassa de juntas de argamassa de revestimentos de ladrilhos cerâmicos aplicados em ETICS”, 4º Congreso de patología y rehabilitación de edificios, PATORREB, 2012.
- [52] Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness, ASTM D2240, ASTM International, 2015, West Conshohocken, 2015
- [53] B.M.F. Nunes, Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iónica: Estudo da molhabilidade, Instituto Superior Técnico, 2008.
- [54] Standard Practice for Determination of Graffiti Resistance, ASTM D6578-00, ASTM International, West Conshohocken, 2000.
- [55] W.S. Mokrzycki, M. Tatol (2011). Color difference Delta E - A survey, *Machine Graphics and Vision* 20(4):383-411.
- [56] Determinazione dell’attività fotocatalitica di leganti idraulici – Metodo della rodamina, UNI 11259, Italia, 2008.
- [57] T. Rivas, S. Pozo, M. P. Fiorucci, A. J. López, and A. Ramil, “Nd:YVO 4 laser removal of graffiti from granite. Influence of paint and rock properties on cleaning efficacy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, 563–572, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.110.
- [58] M. P. Fiorucci, J. Lamas, A. J. López, T. Rivas, and A. Ramil, “Laser cleaning of graffiti in Rosa Porriño granite”, *Int. Conf. Appl. Opt. Photonics*, vol. 8001, 80014A, 2011, doi: 10.1117/12.892158.
- [59] Instituto Português do Mar e da Atmosfera. IPMA. [Online] Disponível em: <http://www.ipma.pt/>
- [60] Y. L. Zhang, H. Xia, E. Kim, and H. B. Sun, “Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties”, *Soft Matter*, vol. 8, 44, 11217–11231, 2012, doi: 10.1039/c2sm26517f.
- [61] J.R.R.Costa, Tratamentos com nanopartículas para aplicação sobre revestimentos antigos – autolimpeza e consolidação, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2017.
- [62] W. Jiang, X. Jin, H. Li, S. Zhang, T. Zhou, and H. Xie, “Modification of nano-hybrid silicon acrylic resin with anticorrosion and hydrophobic properties”, *Polym. Test.*, vol. 82, December 2019, 106287, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.106287.
- [63] L. Graziani and M. D’Orazio, “Biofouling prevention of ancient brick surfaces by TiO<sub>2</sub>-based

- nano-coatings”, *Coatings*, vol. 5, 3, 357–365, 2015, doi: 10.3390/coatings5030357.
- [64] F. Fragata, C. Amorim, and A. Ordine, “Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade”, in *Corrosão e Protecção de Materiais*, vol. 29, 3, 2010, 91–98.
- [65] T. Lu, E. Solis-Ramos, Y. Yi, and M. Kumosa, “UV degradation model for polymers and polymer matrix composites”, *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 154, 203–210, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004.
- [66] A. Saini, I. Arora, and J. K. Ratan, “Photo-induced hydrophilicity of microsized-TiO<sub>2</sub> based self-cleaning cement”, *Mater. Lett.*, vol. 260, 126888, 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126888.
- [67] A.M.Rodrigues, *Humidades em edifícios – Fenómenos de condensação*, Instituto Superior Técnico.
- [68] *Paints and varnishes - Artificial weathering and exposure to artificial radiation - Exposure to filteres xenon-arc radiation*, ISO 11341,2004.

# ANEXOS

## ANEXO I – Valores individuais dos ensaios realizados

Tabela A.I.1 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação das ondas ultrassônicas no estado inicial para os provetes em estudo: P0 a P3

Provetes	Valores individuais do ensaio de ultrassons										
	Dist.(m)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
P0.1	T média (us)	6,33	12,30	16,07	20,73	25,27	29,30	35,53	39,57	46,37	51,03
	Vel.(m/s)	2045,37									
P0.2	T média (us)	5,47	9,77	15,57	21,60	25,50	34,13	36,57	40,00	46,77	50,20
	Vel.(m/s)	1970,64									
P0.3	T média (us)	5,47	11,17	16,47	20,90	25,17	29,83	35,63	40,37	45,43	50,33
	Vel.(m/s)	2031,94									
P1.1	T média (us)	7,00	12,50	17,30	21,40	25,97	29,97	34,40	38,67	44,20	48,63
	Vel.(m/s)	2210,53									
P1.2	T média (us)	7,50	12,37	17,07	21,83	27,73	30,27	36,87	42,27	46,33	52,50
	Vel.(m/s)	2021,06									
P1.3	T média (us)	6,47	10,43	16,43	21,43	24,50	29,77	34,97	38,73	42,60	49,37
	Vel.(m/s)	2146,66									
P2.1	T média (us)	6,90	11,63	16,70	21,93	25,73	30,93	36,60	40,70	44,70	50,57
	Vel.(m/s)	2078,96									
P2.2	T média (us)	6,27	12,90	17,60	20,87	25,60	30,53	35,40	40,10	44,10	50,10
	Vel.(m/s)	2131,97									
P2.3	T média (us)	6,97	12,80	16,03	21,63	27,57	31,23	35,57	40,43	45,17	49,57
	Vel.(m/s)	2122,38									
P3.1	T média (us)	7,17	11,43	17,40	20,73	25,17	33,30	35,17	39,20	44,73	49,13
	Vel.(m/s)	2139,45									
P3.2	T média (us)	7,37	12,83	17,23	22,07	27,13	32,10	35,80	42,13	46,20	50,50
	Vel.(m/s)	2082,21									
P3.3	T média (us)	6,47	11,80	16,47	21,23	26,50	32,30	35,70	41,37	45,23	49,83
	Vel.(m/s)	2067,57									

Legenda: Dist (distância entre os pontos da régua utilizada no ensaio); T média (média das três repetições dos tempos medidos no ensaio) e Vel. (velocidade de propagação das ondas ultrassônicas).

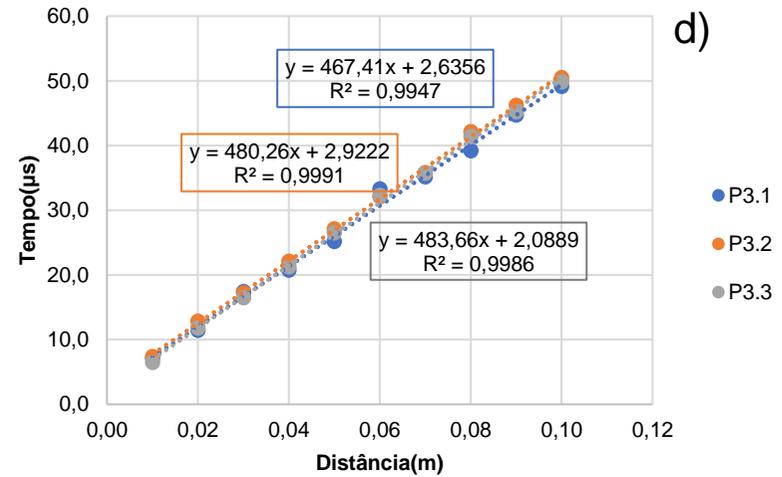
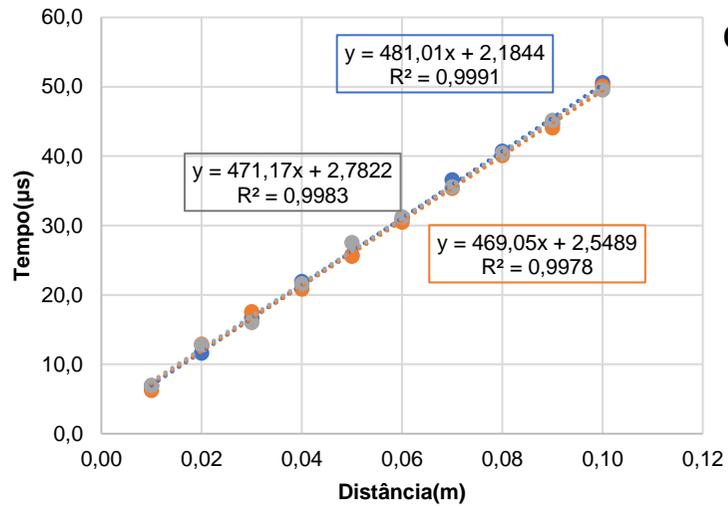
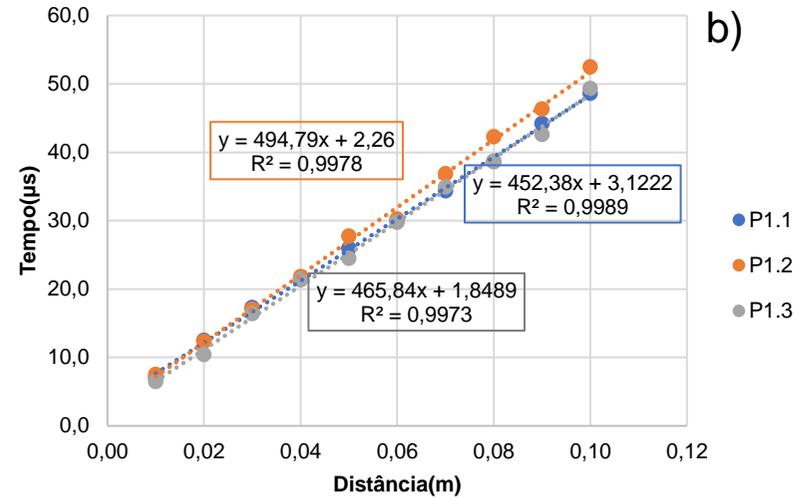
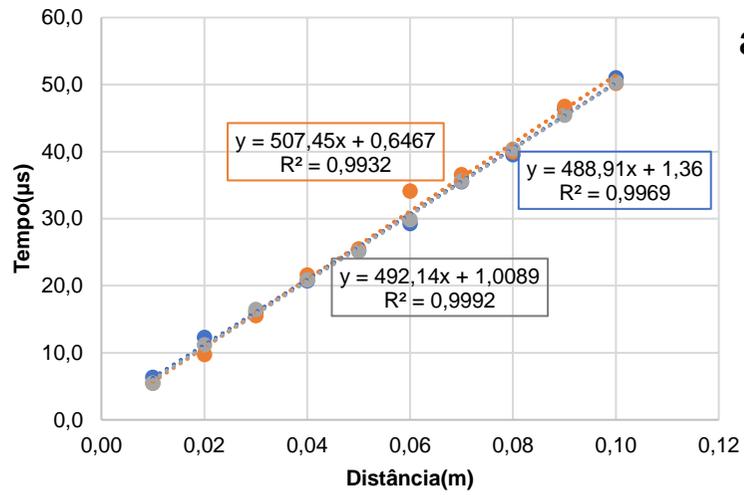


Figura A.I.1 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respectivo declive e R<sup>2</sup> dos provetes no estado inicial: a) dos três provetes de P0, b) dos três provetes de P1, c) dos três provetes de P2 e d) dos três provetes de P3.

Tabela A.I.2 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação após a exposição solar para os provetes: P0 a P3

Provetes	Valores após a exposição solar										
	Dist.(m)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
P0.4	T média (us)	4,00	9,73	13,30	20,87	22,90	27,63	32,30	36,50	41,77	46,03
	Vel.(m/s)	2178,03									
P0.5	T média (us)	3,90	9,80	13,83	18,73	22,27	26,40	31,70	35,67	40,47	44,90
	Vel.(m/s)	2242,25									
P0.6	T média (us)	4,60	9,23	13,53	19,97	21,93	27,10	30,70	36,23	40,53	45,73
	Vel.(m/s)	2229,21									
P1.4	T média (us)	5,50	10,13	15,27	18,83	24,60	30,17	34,10	38,07	42,67	48,00
	Vel.(m/s)	2127,39									
P1.5	T média (us)	6,60	11,87	16,70	22,57	27,73	31,43	35,40	41,00	43,30	48,63
	Vel.(m/s)	2165,25									
P1.6	T média (us)	4,60	9,40	14,80	19,17	24,33	28,97	32,60	38,17	42,77	49,27
	Vel.(m/s)	2069,41									
P2.4	T média (us)	4,77	9,73	14,20	21,57	24,07	29,43	33,37	39,67	43,90	49,93
	Vel.(m/s)	2027,62									
P2.5	T média (us)	3,70	9,03	13,37	17,33	21,90	26,33	29,97	35,30	39,90	44,97
	Vel.(m/s)	2231,35									
P2.6	T média (us)	5,13	9,97	15,40	19,33	28,30	30,23	33,23	37,57	43,33	46,73
	Vel.(m/s)	2164,13									
P3.4	T média (us)	4,97	9,27	14,63	19,90	25,50	27,87	32,90	38,27	41,77	46,87
	Vel.(m/s)	2159,31									
P3.5	T média (us)	4,77	9,37	14,97	18,70	23,07	28,07	32,87	36,67	41,37	46,07
	Vel.(m/s)	2195									
P3.6	T média (us)	5,07	10,40	15,27	19,70	24,63	28,07	32,03	37,53	41,10	45,00
	Vel.(m/s)	2272,52									

Legenda: Dist (distância entre os pontos da régua utilizada no ensaio); T média (média das três repetições dos tempos medidos no ensaio) e Vel. (velocidade de propagação das ondas ultrassónicas).

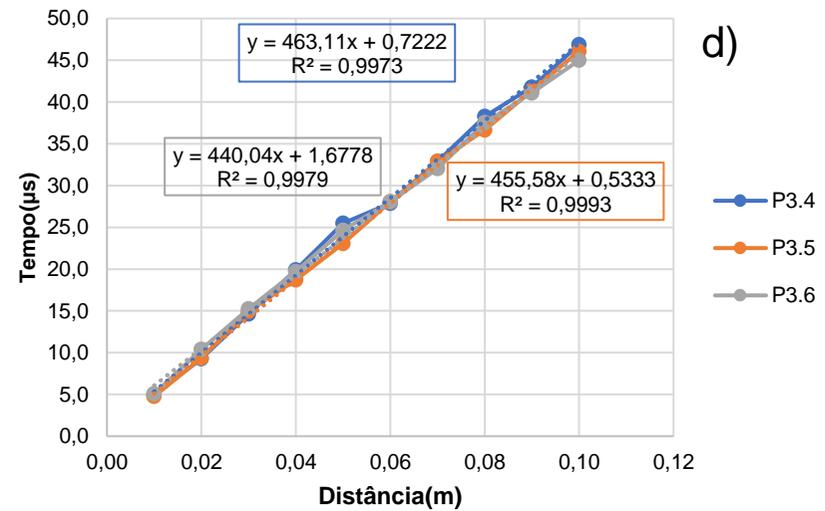
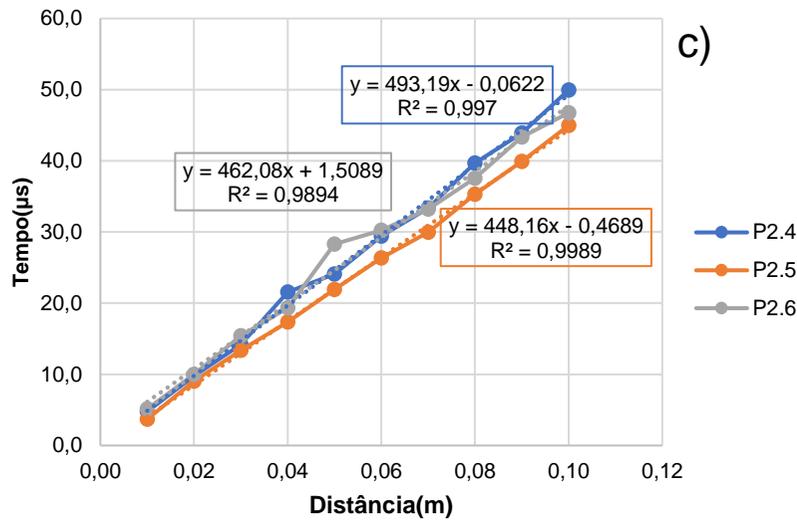
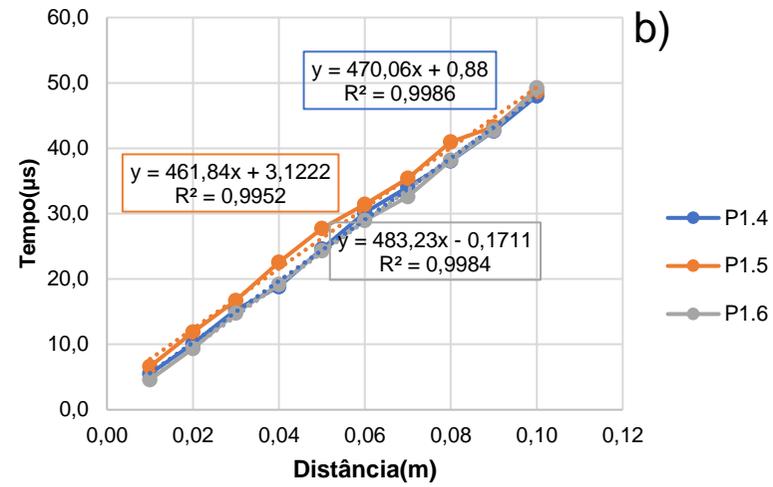
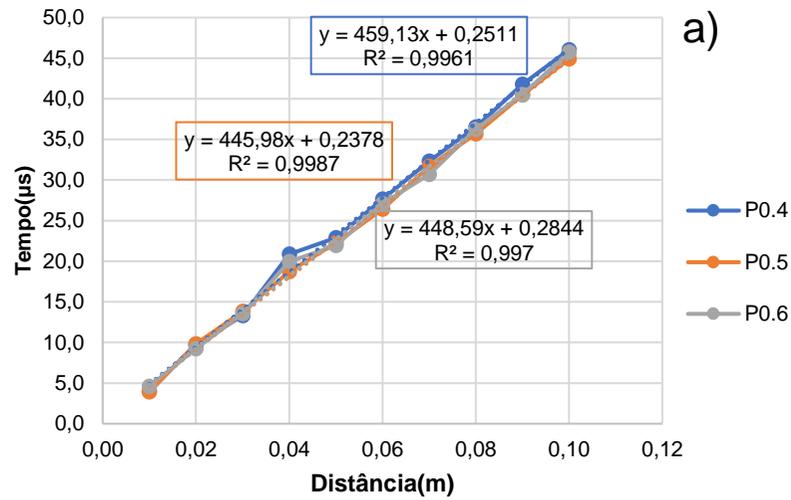


Figura A.1.2 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respetivo declive e  $R^2$  após a exposição solar dos provetes em estudo: a) os três provetes de P0, b) os três provetes de P1, c) os três provetes de P2 e c) os três provetes de P3.

Tabela A.I.3 - Valores individuais do ensaio de ultrassons e a velocidade de propagação após a exposição à radiação UV para os provetes: P0 a P3.

Provetes	Valores após a exposição à radiação UV										
	Dist.(m)	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,1
P0.7	T média (us)	4,33	11,73	14,57	17,93	20,00	24,30	28,83	33,37	37,63	42,57
	Vel.(m/s)	2513,7									
P0.8	T média (us)	4,63	10,80	14,10	18,07	23,43	26,70	31,23	34,93	39,63	44,33
	Vel.(m/s)	2336,89									
P0.9	T média (us)	4,17	9,47	14,43	18,53	22,10	25,97	31,27	35,20	38,93	43,40
	Vel.(m/s)	2339,56									
P1.7	T média (us)	5,30	9,87	14,33	18,37	22,47	27,00	32,20	35,73	41,67	45,97
	Vel.(m/s)	2224,84									
P1.8	T média (us)	5,07	13,07	17,13	21,80	25,93	30,40	35,43	39,00	43,07	48,00
	Vel.(m/s)	2196,79									
P1.9	T média (us)	5,17	10,70	14,90	19,57	23,10	27,87	31,70	37,77	41,60	47,27
	Vel.(m/s)	2197,95									
P2.7	T média (us)	4,50	9,77	14,27	19,23	23,43	30,57	34,23	40,73	41,50	45,33
	Vel.(m/s)	2131,51									
P2.8	T média (us)	4,63	9,63	14,17	19,23	23,30	27,43	31,23	35,47	40,23	48,33
	Vel.(m/s)	2187,94									
P2.9	T média (us)	4,50	10,07	14,50	19,70	22,60	27,13	32,73	36,63	43,03	44,83
	Vel.(m/s)	2205,7									
P3.7	T média (us)	4,73	9,63	14,83	21,37	23,73	30,37	34,83	38,23	44,13	50,13
	Vel.(m/s)	2026,71									
P3.8	T média (us)	5,00	10,90	14,30	18,67	22,50	26,83	32,17	35,67	41,10	43,93
	Vel.(m/s)	2312,67									
P3.9	T média (us)	5,07	10,00	13,80	19,17	22,50	31,03	32,17	37,30	41,30	44,60
	Vel.(m/s)	2229,95									

Legenda: Dist (distância entre os pontos da régua utilizada no ensaio); T média (média das três repetições dos tempos medidos no ensaio) e Vel. (velocidade de propagação das ondas ultrassônicas).

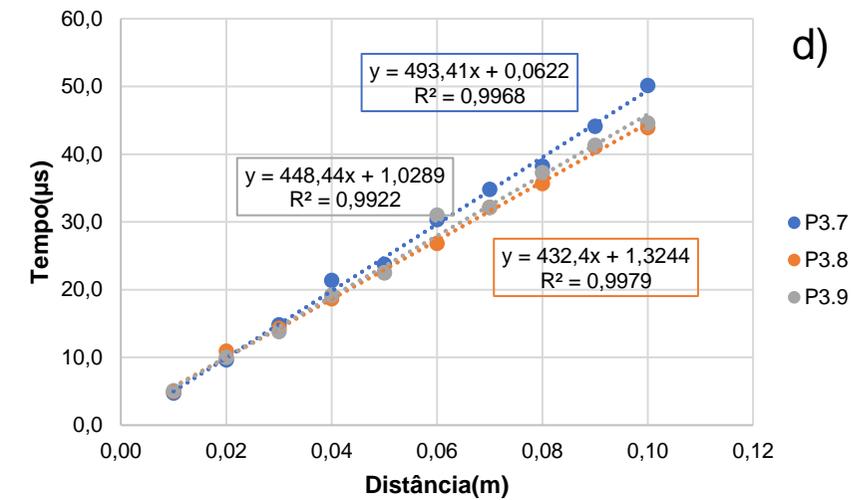
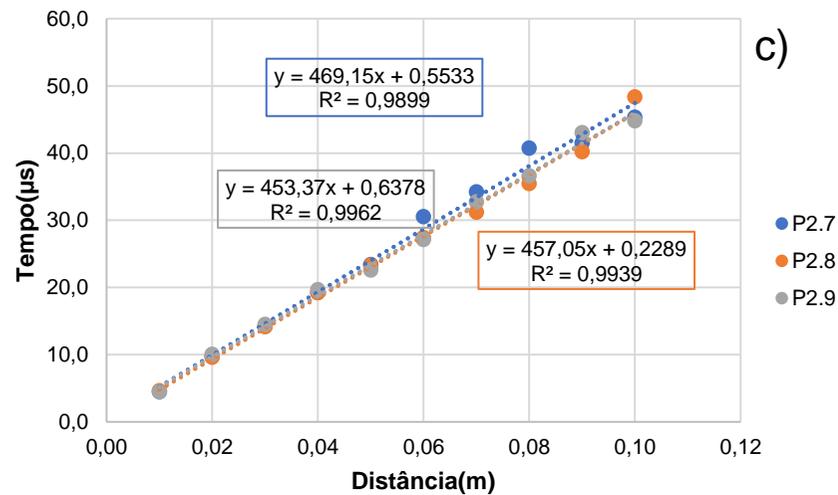
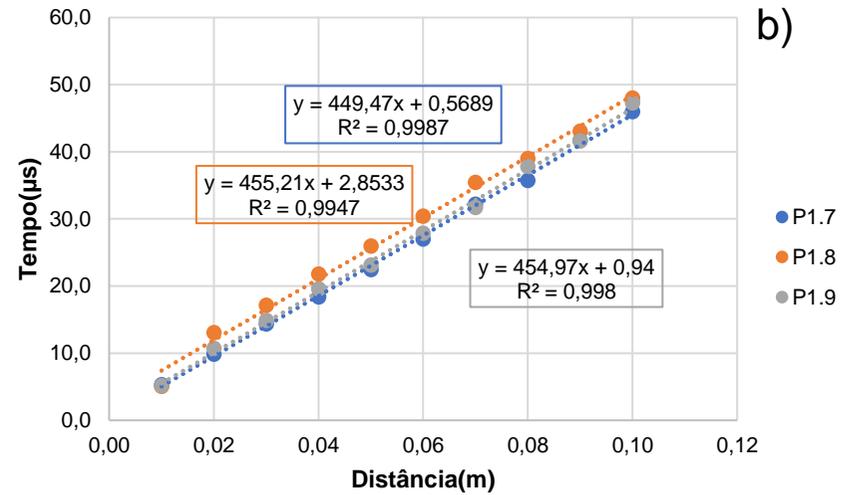
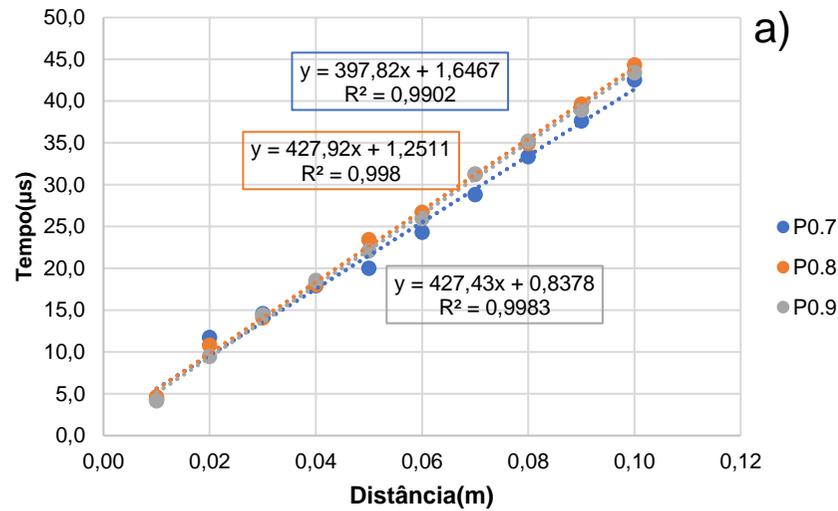


Figura A.1.3 - Regressão linear dos valores obtidos do ensaio de ultrassons com o respetivo declive e  $R^2$  após a exposição à radiação UV dos provetes em estudo: a) os três provetes de P0, b) os três provetes de P1, c) os três provetes de P2 e d) os três provetes P2

Tabela A.I.4 - Resultados individuais das medições da dureza superficial dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3.

	Provetes	Medições da dureza superficial no provete (3 na zona superior, 3 no centro, 3 na zona inferior)								
Estado inicial	P0.1	90,00	91,00	88,00	87,00	77,00	77,00	80,00	83,00	86,00
	P0.2	90,00	88,00	77,00	77,00	82,00	82,00	73,00	88,00	86,00
	P0.3	82,00	65,00	74,00	72,00	61,00	65,00	62,00	80,00	70,00
	P1.1	87,00	84,00	80,00	90,00	88,00	85,00	90,00	85,00	90,00
	P1.2	71,00	90,00	86,00	81,00	65,00	86,00	91,00	73,00	85,00
	P1.3	65,00	86,00	84,00	70,00	61,00	72,00	81,00	81,00	72,00
	P2.1	89,00	92,00	93,00	80,00	81,00	91,00	75,00	85,00	70,00
	P2.2	92,00	80,00	90,00	90,00	88,00	82,00	71,00	89,00	86,00
	P2.3	89,00	90,00	90,00	91,00	76,00	66,00	86,00	90,00	68,00
Após exposição solar	P3.1	86,00	85,00	88,00	88,00	67,00	62,00	79,00	87,00	84,00
	P3.2	89,00	80,00	82,00	85,00	66,00	78,00	88,00	89,00	78,00
	P3.3	95,00	74,00	85,00	89,00	86,00	88,00	91,00	86,00	89,00
	P0.4	88,00	87,00	57,00	85,00	89,00	88,00	83,00	84,00	61,00
	P0.5	75,00	72,00	85,00	76,00	66,00	78,00	78,00	87,00	75,00
	P0.6	89,00	79,00	93,00	85,00	86,00	87,00	88,00	71,00	92,00
	P1.4	61,00	62,00	65,00	85,00	92,00	82,00	93,00	90,00	86,00
	P1.5	88,00	70,00	83,00	70,00	92,00	86,00	67,00	80,00	93,00
	P1.6	87,00	83,00	92,00	86,00	80,00	93,00	85,00	91,00	95,00
Após exposição UV	P2.4	70,00	88,00	95,00	83,00	93,00	85,00	70,00	93,00	60,00
	P2.5	69,00	81,00	86,00	88,00	81,00	66,00	86,00	64,00	91,00
	P2.6	89,00	82,00	96,00	63,00	88,00	60,00	90,00	90,00	74,00
	P3.4	65,00	79,00	82,00	61,00	86,00	66,00	90,00	90,00	73,00
	P3.5	85,00	91,00	85,00	76,00	89,00	92,00	85,00	83,00	76,00
	P3.6	73,00	95,00	67,00	90,00	89,00	70,00	87,00	89,00	76,00
	P0.7	78,00	91,00	92,00	71,00	79,00	90,00	65,00	72,00	83,00
	P0.8	70,00	83,00	75,00	72,00	91,00	66,00	82,00	91,00	74,00
	P0.9	85,00	94,00	72,00	80,00	64,00	81,00	81,00	87,00	94,00
Após exposição UV	P1.7	86,00	82,00	84,00	89,00	87,00	75,00	87,00	82,00	82,00
	P1.8	84,00	75,00	93,00	84,00	87,00	87,00	75,00	61,00	85,00
	P1.9	61,00	90,00	87,00	70,00	92,00	83,00	92,00	86,00	90,00
	P2.7	94,00	70,00	69,00	86,00	86,00	76,00	67,00	86,00	86,00
	P2.8	90,00	90,00	75,00	86,00	91,00	78,00	72,00	86,00	86,00
	P2.9	90,00	76,00	83,00	71,00	88,00	87,00	85,00	86,00	80,00
	P3.7	86,00	78,00	85,00	93,00	61,00	87,00	93,00	71,00	86,00
	P3.8	80,00	90,00	86,00	80,00	71,00	90,00	65,00	72,00	89,00
	P3.9	82,00	71,00	91,00	88,00	83,00	91,00	63,00	88,00	91,00

Tabela A.I.5 - Resultados individuais das medições do brilho da superfície dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3.

	Provetes	Medições de brilho da superfície do provete (3 na zona superior, 3 no centro, 3 na zona inferior)								
Estado inicial	P0.1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,6	1,3	1,3	1,3
	P0.2	1,3	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3	1,2	1,3	1,2
	P0.3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,2	1,2	1,3	1,3
	P1.1	1,9	1,6	1,9	1,8	1,8	1,7	1,9	1,9	1,9
	P1.2	1,7	1,9	1,6	1,6	1,8	1,7	2,1	1,8	1,7
	P1.3	1,6	1,6	1,6	2,1	1,5	1,7	1,7	1,6	1,6
	P2.1	1,9	1,5	1,7	1,7	1,9	1,6	1,8	1,7	1,9
	P2.2	1,5	1,7	1,6	1,7	1,6	1,5	1,4	1,5	1,6
	P2.3	1,7	1,9	1,9	1,7	1,6	1,8	1,9	1,7	1,7
	P3.1	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,7	1,8	1,7	1,7
	P3.2	1,8	1,7	1,6	1,7	1,9	1,7	1,4	1,9	1,8
	P3.3	1,6	1,4	1,7	1,8	1,6	1,7	1,6	1,8	1,7
Após a exposição solar	P0.4	1,3	1,3	1,6	1,3	1,3	1,8	1,3	1,4	1,4
	P0.5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,5	1,3	1,4	1,4
	P0.6	1,4	1,3	1,3	1,3	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4
	P1.4	1,6	2	1,8	2	2	2	1,8	1,7	2
	P1.5	1,6	1,9	1,7	1,5	1,5	1,9	1,7	2	1,7
	P1.6	1,6	1,9	1,7	1,6	1,6	1,8	1,5	2	2
	P2.4	1,7	1,6	1,4	1,6	1,7	1,5	1,7	1,5	1,6
	P2.5	1,8	1,8	1,7	1,8	1,8	1,7	1,8	1,9	1,8
	P2.6	1,5	1,5	1,5	1,8	1,6	1,6	1,8	1,8	1,7
	P3.4	1,5	1,6	1,6	1,5	1,4	1,5	1,4	1,6	1,6
	P3.5	1,4	1,7	1,8	1,5	1,7	1,6	1,7	1,8	2
	P3.6	1,6	1,6	1,6	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,7
Após a exposição UV	P0.7	1,2	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2	1,3	1,2
	P0.8	1,4	1,3	1,3	1,2	1,3	1,2	1,4	1,2	1,2
	P0.9	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,3
	P1.7	1,8	1,6	1,8	1,6	1,7	1,6	1,6	1,8	1,9
	P1.8	1,4	1,5	1,7	1,4	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7
	P1.9	1,8	1,7	1,7	1,8	1,7	1,8	1,6	2,1	1,6
	P2.7	1,5	1,7	1,9	1,4	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5
	P2.8	1,7	1,6	1,7	1,5	1,8	1,8	1,6	1,6	1,8
	P2.9	1,6	1,7	1,9	1,8	1,8	1,6	1,5	1,5	1,6
	P3.7	1,4	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,4	1,6	1,5
	P3.8	1,4	1,6	1,7	1,6	1,5	1,5	1,6	1,5	1,5
	P3.9	1,8	1,4	1,6	1,8	1,4	1,8	1,4	1,4	1,8

Tabela A.I.6 - Resultados individuais das medições da rugosidade da superfície dos três provetes de cada amostra em estudo: P0(solução ETICS sem produto); P1; P2 e P3.

	Provetes	Medição da rugosidade da superfície do provete (3 medições na zona superior, 3 no centro, 3 na zona inferior)								
Estado inicial	P0.1	0,58	0,5	0,373	0,4	1,059	0,477	0,48	1,156	0,417
	P0.2	0,839	1,122	1,098	0,291	0,91	1,045	0,799	0,213	0,578
	P0.3	0,72	0,846	1,185	1,274	0,601	0,974	1,103	0,919	0,939
	P1.1	0,811	0,449	0,848	1,074	1,158	0,846	0,496	0,575	0,383
	P1.2	1,066	0,341	0,593	0,48	0,716	0,47	0,385	0,903	0,856
	P1.3	0,633	0,549	0,951	0,74	1,054	0,48	0,605	0,405	0,776
	P2.1	0,435	0,224	0,342	0,769	1,019	0,358	0,433	0,705	1,137
	P2.2	0,611	0,572	0,56	0,55	0,9	0,386	0,365	0,354	0,375
	P2.3	0,482	0,449	0,443	0,389	0,998	0,701	1,039	0,502	0,36
	P3.1	0,523	0,492	0,578	0,58	0,493	1,014	0,765	0,811	0,431
	P3.2	0,9	0,717	0,564	0,695	0,48	0,804	0,439	0,513	0,951
	P3.3	0,379	0,957	0,865	0,502	0,997	0,414	0,936	0,493	0,457
Após a exposição solar	P0.4	0,856	0,505	0,97	0,8	0,395	0,487	0,433	0,81	0,663
	P0.5	1,095	0,866	0,66	0,941	0,962	0,994	0,9	0,556	0,813
	P0.6	0,387	0,519	0,949	0,497	0,484	0,787	0,628	0,428	0,433
	P1.4	0,249	0,932	0,943	0,488	0,61	0,535	0,526	0,712	1,087
	P1.5	0,749	0,835	0,968	0,826	0,318	0,343	0,873	0,259	0,366
	P1.6	0,466	0,35	0,541	0,924	0,418	0,342	0,618	0,862	0,832
	P2.4	0,501	0,695	0,746	0,841	0,72	0,869	0,31	0,453	1,011
	P2.5	0,356	0,408	1,077	0,462	0,735	0,358	0,435	0,343	0,29
	P2.6	0,31	0,74	0,25	0,163	0,223	1,06	0,972	0,27	0,187
	P3.4	0,68	1,008	0,426	0,557	0,893	0,866	0,609	0,648	0,678
	P3.5	0,807	0,855	0,419	0,937	1,099	0,501	1,079	1,07	0,329
	P3.6	0,966	0,205	0,851	0,795	0,335	0,45	0,409	0,45	0,85
Após a exposição UV	P0.7	0,482	0,296	1,015	0,306	0,563	0,432	1,05	0,921	0,689
	P0.8	0,943	0,699	0,905	0,197	0,32	0,914	0,452	0,425	0,937
	P0.9	0,486	0,192	0,508	0,95	1,073	0,709	0,854	0,493	0,212
	P1.7	0,678	1,062	0,306	0,23	0,43	0,32	0,353	0,253	0,357
	P1.8	0,316	0,396	0,965	0,359	0,316	0,412	1,292	1,049	0,365
	P1.9	1,204	0,434	0,546	0,489	0,349	0,54	0,602	0,437	0,286
	P2.7	0,402	0,283	1,03	0,37	1,121	0,168	0,802	1,096	0,472
	P2.8	0,361	0,37	0,663	0,944	0,451	0,637	0,542	0,26	0,9
	P2.9	0,303	1,029	0,752	0,837	0,565	0,475	0,401	0,275	0,332
	P3.7	0,732	1,211	0,663	0,507	0,674	0,932	0,375	0,483	0,443
	P3.8	0,795	0,365	0,958	0,409	1,088	0,358	0,988	0,286	0,609
	P3.9	0,27	1,02	1,063	0,902	0,374	0,288	1,085	0,432	0,53

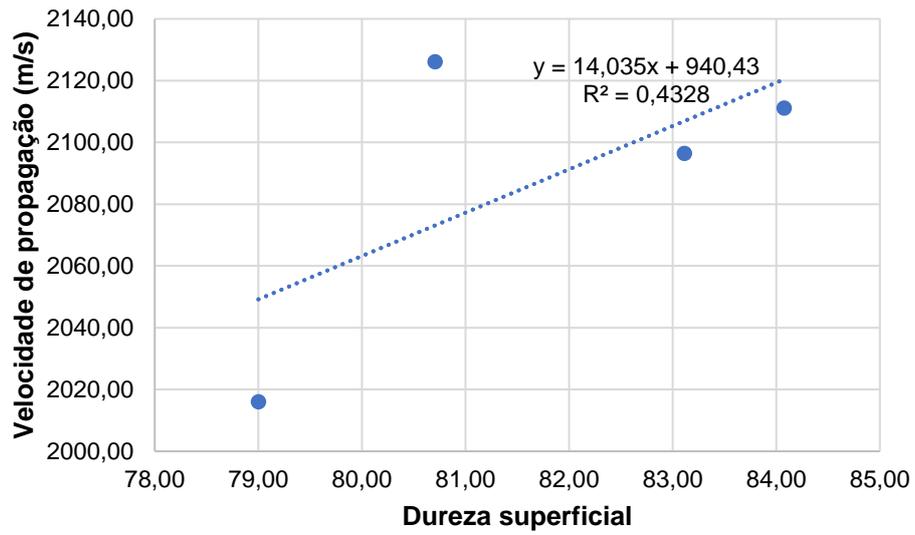


Figura A.I.4 - Relação entre a velocidade de propagação da sondas ultrassónicas e a dureza superficial.

Tabela A.I.7 - Valores médios do ângulo de contacto e o respetivo desvio padrão.

Provetes	Ângulo de contacto (°)	Desvio padrão
P0	56,30	5,40
P1	36,65	1,69
P2	31,71	4,66
P3	62,75	1,92

## ANEXO II – Registo visual dos provetes durante a exposição solar e luz UV

Tabela A.II.1 - Registo fotográfico dos provetes em exposição solar durante o ensaio de autolimpeza.

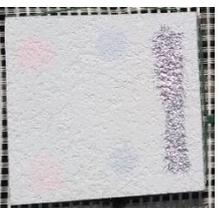
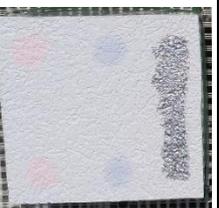
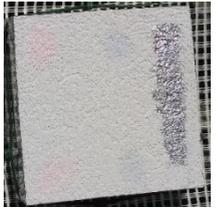
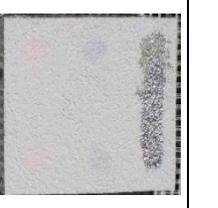
Tempo de exposição	Provetes	Produtos			
		P0	P1	P2	P3
0 h	4				
	5				
	6				
48 h	4				
	5				
	6				

Tabela A.II.2 - Registo fotográfico dos provetes em exposição solar durante o ensaio de autolimpeza  
(continuação).

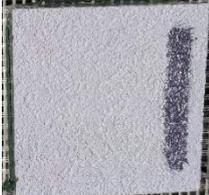
Tempo de exposição	Provetes	Produtos			
		P0	P1	P2	P3
120 h	4				
	5				
	6				
168 h	4				
	5				
	6				

Tabela A.II.3 - Registo fotográfico dos provetes em exposição à radiação UV.

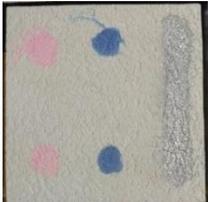
Tempo de exposição	Provetes	Produtos			
		P0	P1	P2	P3
0h	7				
	8				
	9				
60h	7				
	8				
	9				

Tabela A.II.4 - Registo visual dos provetes em exposição à radiação UV (continuação).

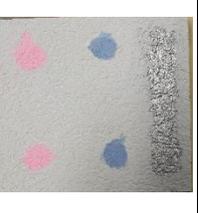
Tempo de exposição	Provetes	Produtos			
		P0	P1	P2	P3
110 h	7				
	8				
	9				
180 h	7				
	8				
	9				

Tabela A.II.5 - Registo fotográfico dos provetes à radiação UV (continuação).

Tempo de exposição	Provetes	Produtos			
		P0	P1	P2	P3
360 h	7				
	8				
	9				

### ANEXO III – Resultados individuais do ensaio de autolimpeza

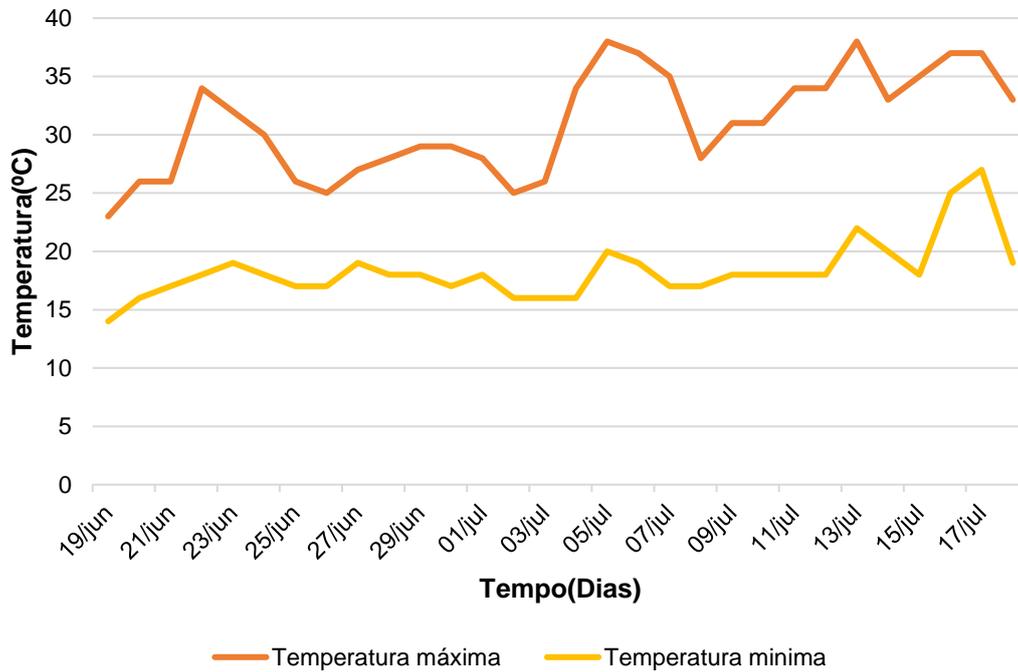


Figura A.III.1 - Valores da temperatura máxima e mínima do ambiente exterior durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza.

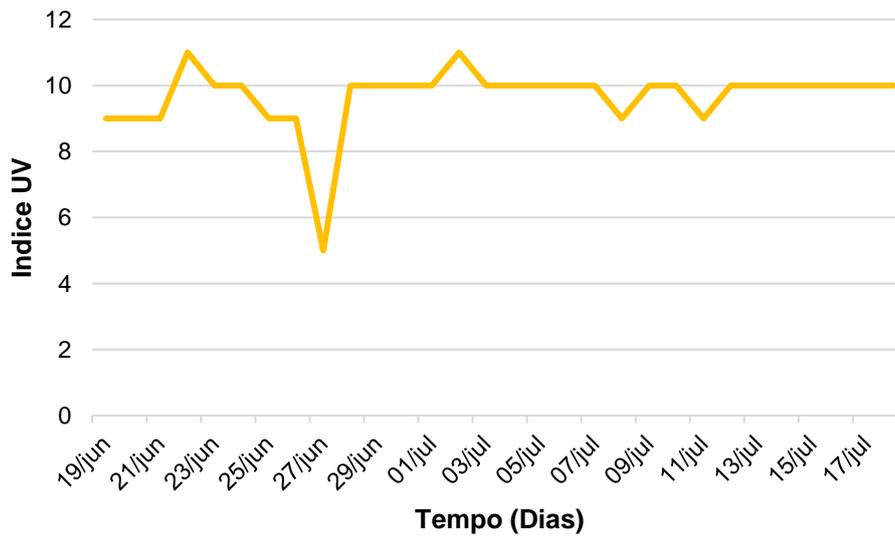


Figura A.III.2 - Valores individuais do índice ultravioleta (UV) durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza no exterior.

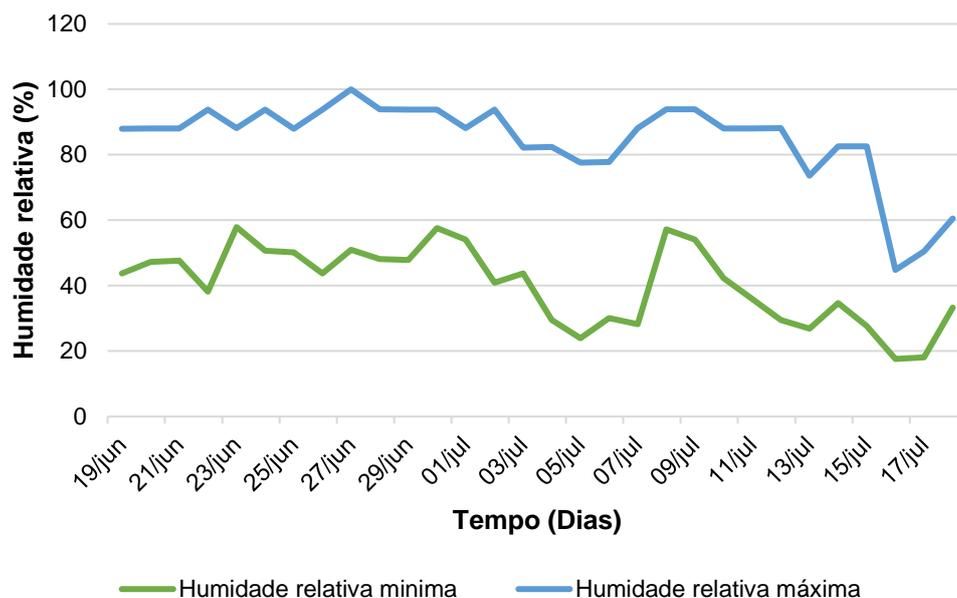


Figura A.III.3 - Valores da humidade relativa máxima e mínima do ambiente exterior durante os 30 dias do ensaio de autolimpeza.

Tabela A.III.1 - Valores médios e o desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro do estado inicial, após a exposição sola e após a radiação UV da cor da superfície dos provetes: P0 a P3.

Fase	Provetes	L*	Dp L*	a*	Dp a*	b*	Dp b*	C*	Dp C*
Estado inicial	P0	88,05	0,29	-0,07	0,03	2,93	0,23	2,93	0,23
	P1	93,06	0,21	-0,29	0,01	0,93	0,10	0,97	0,09
	P2	92,56	0,39	-0,37	0,02	0,34	0,07	0,50	0,05
	P3	92,00	0,19	-0,38	0,03	0,52	0,08	0,65	0,06
Após a exposição solar	P0	86,86	0,04	0,05	0,02	3,90	0,08	3,90	0,08
	P1	92,13	0,07	-0,20	0,01	1,76	0,09	1,77	0,09
	P2	91,24	0,48	-0,29	0,04	1,24	0,14	1,27	0,13
	P3	90,76	0,45	-0,25	0,04	1,35	0,20	1,38	0,19
Após a exposição UV	P0	87,88	0,41	-0,15	0,02	3,24	0,27	3,24	0,27
	P1	92,11	0,70	-0,37	0,07	1,48	0,01	1,53	0,00
	P2	91,78	0,04	-0,38	0,00	0,85	0,09	0,94	0,08
	P3	91,08	0,36	-0,43	0,04	1,11	0,13	1,20	0,12

Tabela A.III.2 - Valores médios e desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro de todas as manchas no estado inicial e após a exposição solar nos provetes: P0 a P3.

Provetes	Nódoas	Estado inicial								Após a exposição solar							
		L*	Dp L*	a*	Dp a*	b*	Dp b*	C*	Dp C*	L*	Dp L*	a*	Dp a*	b*	Dp b*	C*	Dp C*
P0	Rodamina B	86,11	0,27	10,34	0,73	2,37	0,04	10,61	0,71	86,59	0,23	0,15	0,03	4,18	0,07	4,18	0,07
	Azul de metileno	80,04	0,84	0,25	0,24	-4,67	0,71	4,68	0,69	86,76	0,04	0,04	0,02	3,86	0,17	3,86	0,17
	Graffiti	84,23	0,46	-0,19	0,01	1	0,29	1,02	0,28	83,4	0,43	-0,12	0,01	2,16	0,07	2,16	0,07
P1	Rodamina B	91,5	0,2	15,38	0,84	1,14	0,08	15,43	0,84	92,02	0,24	-0,08	0,02	1,89	0,16	1,89	0,16
	Azul de metileno	84,62	0,21	-1,89	0,19	-8,37	0,31	8,58	0,33	91,92	0,12	-0,22	0,02	1,79	0,1	1,81	0,09
	Graffiti	88,34	0,11	-0,22	0,01	-0,23	0,07	0,33	0,04	87,69	0,33	-0,21	0,01	1,03	0,14	1,05	0,13
P2	Rodamina B	90,7	0,59	14,04	0,54	0,31	0,02	14,04	0,54	91,25	0,63	-0,07	0,06	1,37	0,14	1,37	0,14
	Azul de metileno	84,62	0,62	-1,89	0,07	-8,37	0,15	8,58	0,16	90,85	0,69	-0,28	0,05	1,14	0,19	1,18	0,17
	Graffiti	87,67	0,54	-0,25	0,01	-0,37	0,05	0,46	0,03	87,11	0,49	-0,25	0,02	0,79	0,13	0,83	0,12
P3	Rodamina B	90,95	0,41	10	1,14	0,52	0,19	10,02	1,15	90,77	0,35	-0,13	0,03	1,45	0,21	1,46	0,2
	Azul de metileno	85,87	1,18	-0,62	0,25	-5,89	0,63	5,92	0,64	90,66	0,44	-0,26	0,03	1,23	0,13	1,25	0,13
	Graffiti	87,1	1,1	-0,29	0,04	-0,26	0,04	0,4	0,03	85,66	0,91	-0,27	0,04	1,18	0,55	1,22	0,55

Tabela A.III.3 - Valores médios e desvio padrão (Dp) dos resultados do colorímetro de todas as manchas no estado inicial e após a exposição à radiação UV nos provetes: P0 a P3.

Provetes	Nódoas	Estado inicial								Após a exposição à radiação UV							
		L*	Dp L*	a*	Dp a*	b*	Dp b*	C*	Dp C*	L*	Dp L*	a*	Dp a*	b*	Dp b*	C*	Dp C*
P0	Rodamina B	86,58	0,39	8,35	1,52	2,39	0,17	8,72	1,42	85,01	0,29	12,99	2,36	1,69	0,67	13,14	2,25
	Azul de metileno	78,91	0,33	0,21	0,13	-5,35	0,51	5,35	0,51	78,99	0,55	-1,38	0,20	-5,52	0,81	5,69	0,82
	Graffiti	82,69	0,25	-0,18	0,01	0,91	0,03	0,93	0,03	81,64	0,25	-0,24	0,02	1,50	0,05	1,52	0,05
P1	Rodamina B	91,19	0,38	16,37	1,23	1,08	0,13	16,41	1,23	90,58	0,32	16,53	1,24	1,85	0,15	16,63	1,22
	Azul de metileno	85,18	0,35	-1,58	0,09	-6,92	0,19	7,10	0,21	85,86	0,72	-1,78	0,27	-5,54	0,89	5,82	0,93
	Graffiti	87,60	0,18	-0,26	0,01	-0,33	0,15	0,47	0,07	85,94	0,28	-0,48	0,10	0,11	0,33	0,90	0,41
P2	Rodamina B	90,61	0,13	14,01	0,64	0,35	0,03	14,02	0,64	89,06	0,14	17,69	0,80	0,51	0,10	17,70	0,80
	Azul de metileno	85,30	0,43	-1,76	0,16	-7,52	0,43	7,72	0,46	85,63	0,12	-2,02	0,06	-6,23	0,18	6,55	0,16
	Graffiti	84,63	2,35	-0,25	0,01	-0,48	0,18	0,55	0,16	83,10	2,28	-0,46	0,08	0,48	0,19	0,69	0,18
P3	Rodamina B	90,85	0,17	9,92	0,40	0,45	0,04	9,93	0,39	89,59	0,45	13,72	1,59	0,90	0,13	13,75	1,58
	Azul de metileno	85,49	0,17	-0,53	0,16	-5,73	0,30	5,76	0,31	84,97	0,22	-1,78	0,04	-6,08	0,15	6,33	0,13
	Graffiti	87,73	0,09	-0,24	0,01	-0,31	0,11	0,40	0,07	85,68	0,34	-0,35	0,04	0,46	0,13	0,59	0,12