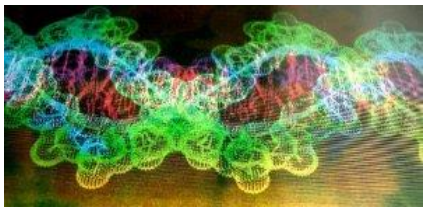
TÉCNICO LISBOA

CERENA

CENTRO DE PETROLOGIA E GEOQUÍMICA
INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Nanomateriais na conservação da pedra natural

Amélia Dionísio

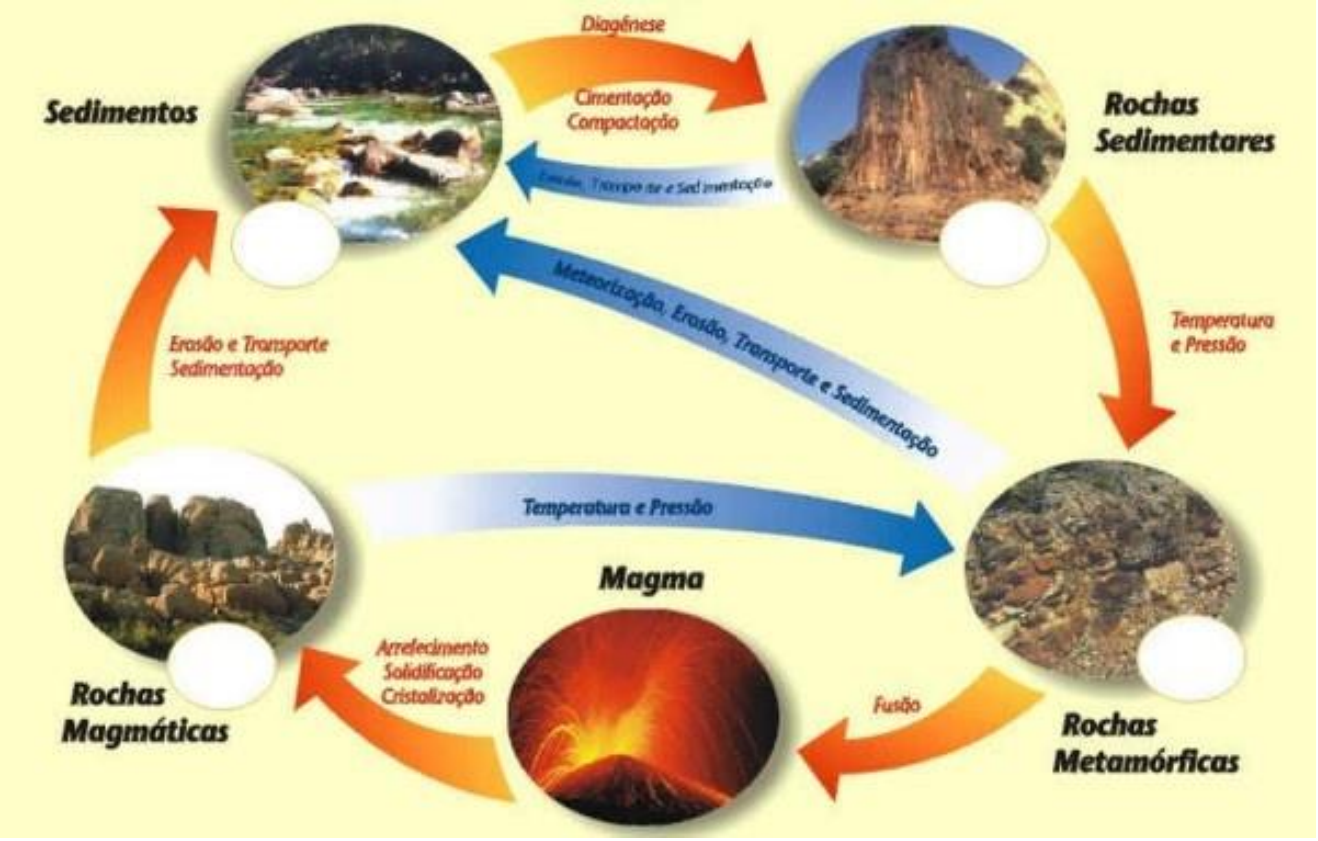


Workshop **A NANOTECNOLOGIA NOS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO**

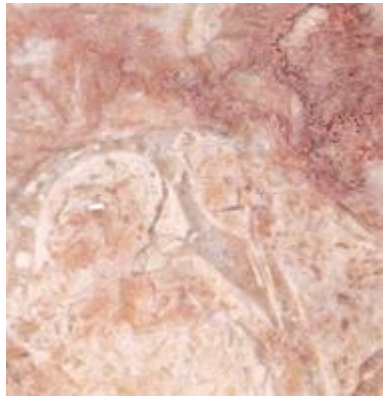
ORDEM DOS ENGENHEIROS

27 de fevereiro de 2014

As rochas são sistemas físico-químicos **polifásicos** constituídas por **fases sólidas** e **fases fluidas**, resultantes do equilíbrio termodinâmico atingido pelas suas fases constituintes em determinados ambientes geológicos.



São diferentes as **condições físico-químicas** que presidiram à formação, por exemplo, de um granito, de um calcário ou de um mármore. São ainda muito diferentes as condições dos **ambientes onde hoje exploramos** estas rochas em relação àquelas em que se formaram, no que respeita às condições termodinâmicas (P e T) ambientes.

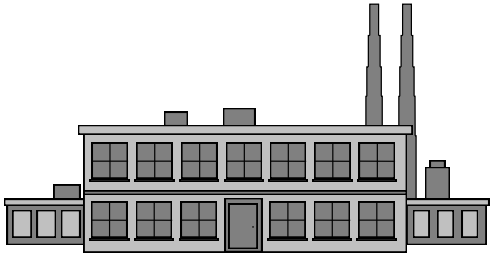


Rocha como agregado policristalino de um ou vários minerais

Pedra

Património Arquitectónico

Património Artístico



Actividade industrial

Sistemas de transporte

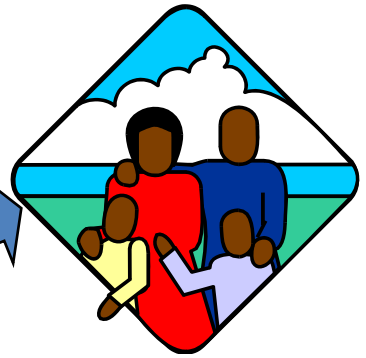
Acidificação da atmosfera

Sistemas aquecimento doméstico

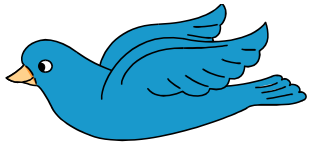
DEGRADAÇÃO

Pedra

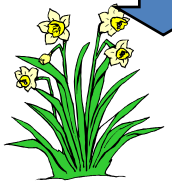
PATRIMÓNIO



Actos de vandalismo e incultura das pessoas

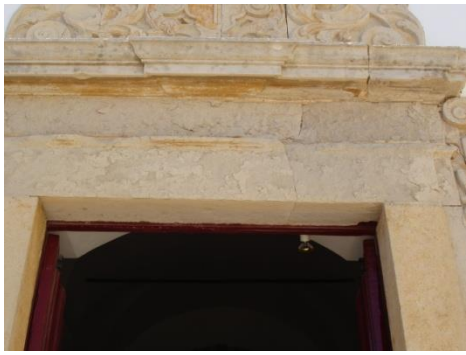


Acção das aves: bicadas, unhadas, dejectos,etc

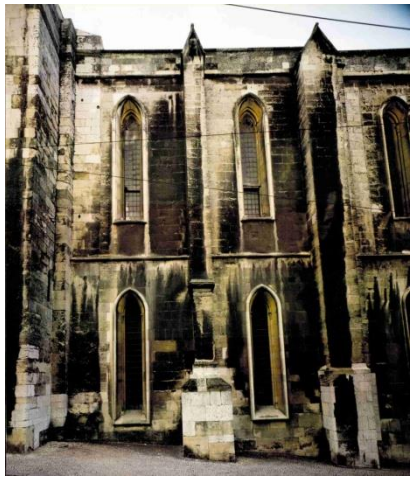


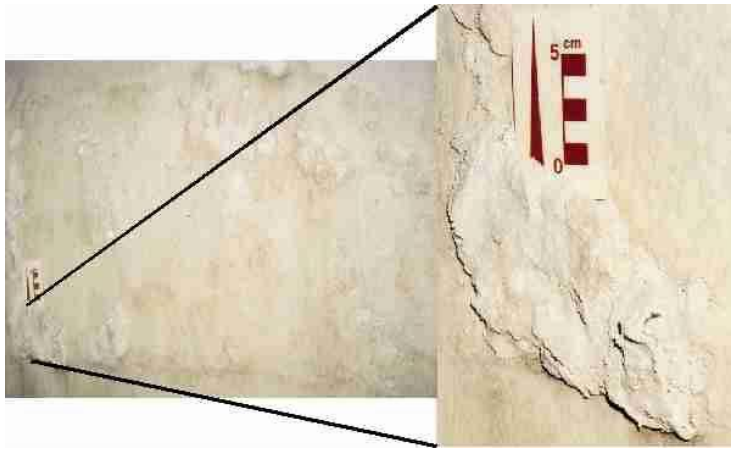
Acção de microorganismos e plantas superiores

Ausência/Inadequação de acções de manutenção e conservação



Formas de Degradação





Limpeza

Consolidação

Protecção

Conservação Preventiva

Substituição

Reintegração

Manutenção

Etapas de intervenção no património cultural construído em pedra

Tendências actuais de investigação em Conservação e Restauro (área Pedra)

- Impacto das mudanças climáticas
- Eventos esporádicos versus degradação corrente
- Uso de voluntários nas avaliações de conservação
- Internet (Acesso à investigação e comentário)
- Superfícies biomiméticas
- Nanotecnologia

Doehene and Price, (2010)- Stone conservation : an overview of current research. Getty Conservation Institute

Etapa: LIMPEZA

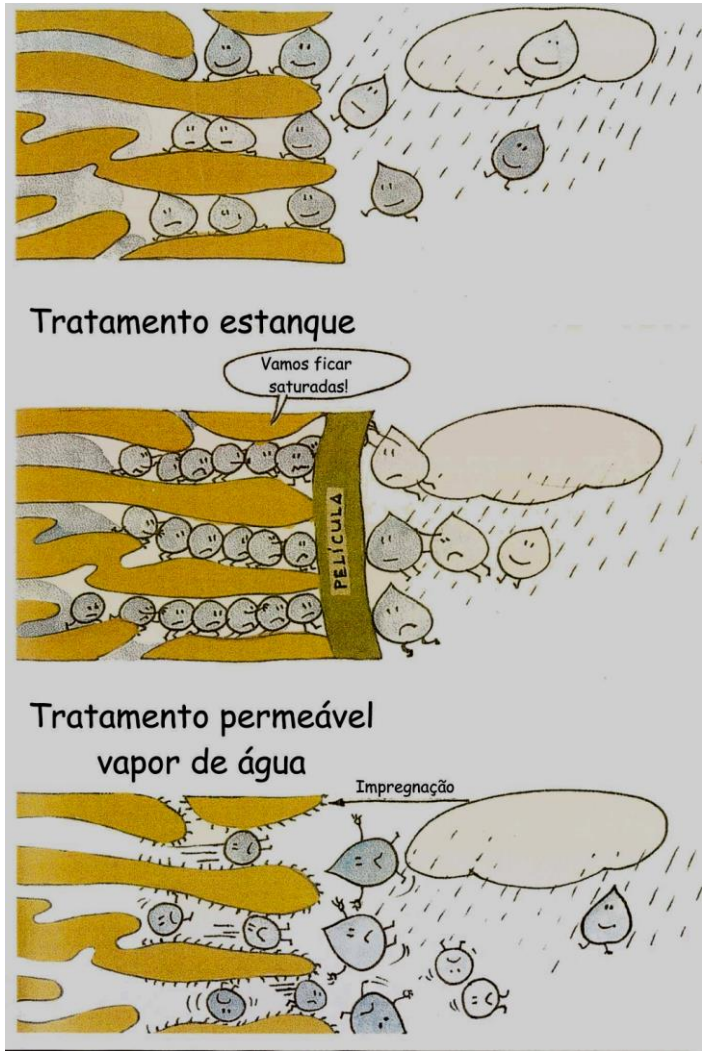
- Eliminar de dada superfície pétrea, a sujidade bem como os produtos de alteração nocivos que se encontram depositados, isto é, aqueles que funcionam como catalisadores do decaimento do material pétreo.
- Etapa necessária não só por razões estéticas mas também por forma a assegurar a preservação dos materiais.

Etapa: CONSOLIDAÇÃO

Tem como objetivo aumentar a coesão e adesão dos constituintes da pedra, modificando em simultâneo a sua estrutura porosa ⇒ material consolidado deverá resultar mais resistente às agressões ambientais, sejam elas de natureza física, mecânica ou química.

Etapa: PROTECÇÃO

Água principal agente de deterioração da pedra, seja pela sua presença, seus movimentos ou mudanças de estado (com a formação de gelo, cristalização de sais, etc.)



Protecção da pedra pela aplicação de produtos hidrófugos com o objectivo de reduzir ao mínimo, tanto em extensão como no tempo, o contacto da pedra com a água

Quagliarini et al (2012)- Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO2 nanoparticles for limestone. Construction and Building Materials 37 : 51–57.

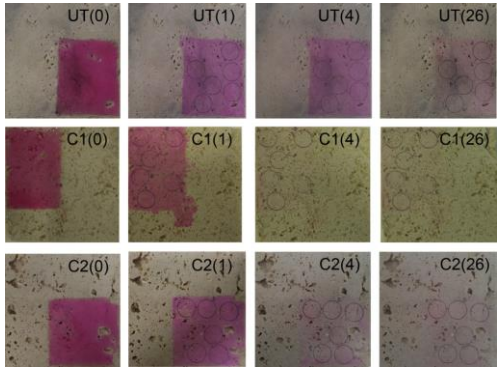
Suspensão baseada em **TiO2** aplicada por spray num **calcário** poroso num única camada ou em 3 camadas.

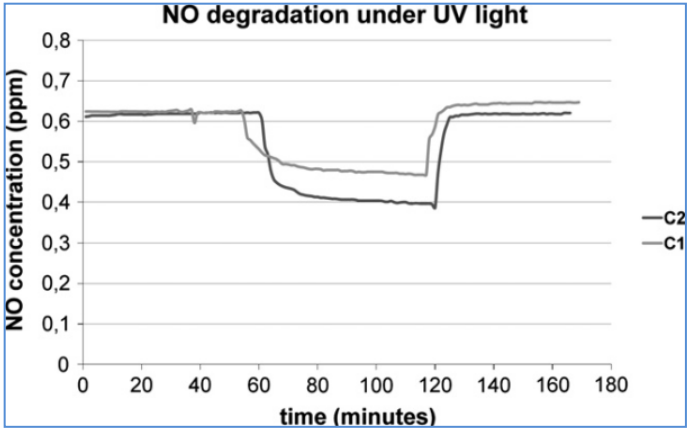
•Revestimentos transparentes (**sem alterar cor ou brilho**), **sem alterar a absorção de água** (mesmo com exposição UV), **sem alteração da molhabilidade**.

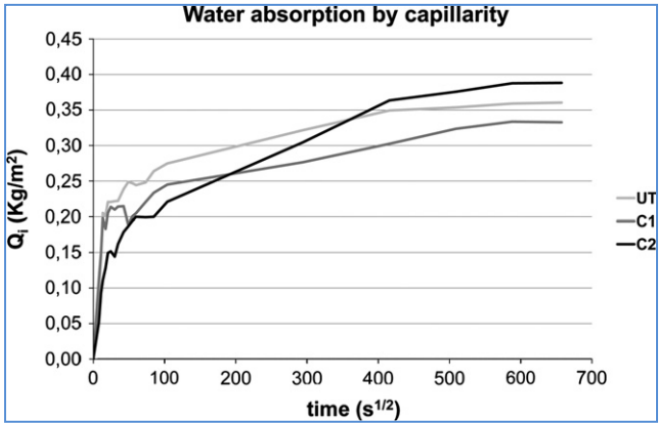
• A **presença de TiO2 promoveu a aceleração da descoloração da mancha e a degradação do poluentes**

• O **aumento da quantidade depositada de TiO2 não parece afectar as propredades fotocatalíticas.**

•Necessidade de efectuar **ensaios de desempenho a longo prazo**, seja em laboratório, seja em ambiente exterior urbano.

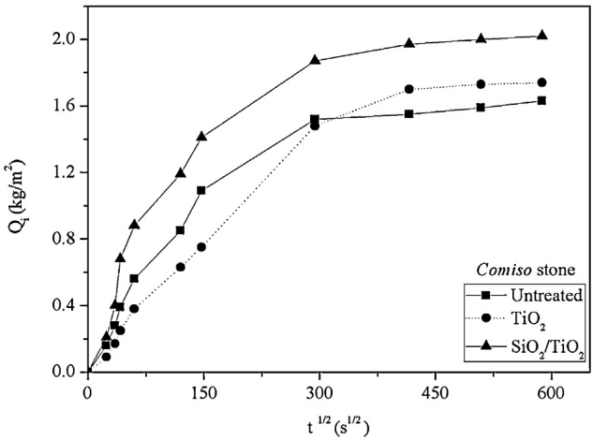




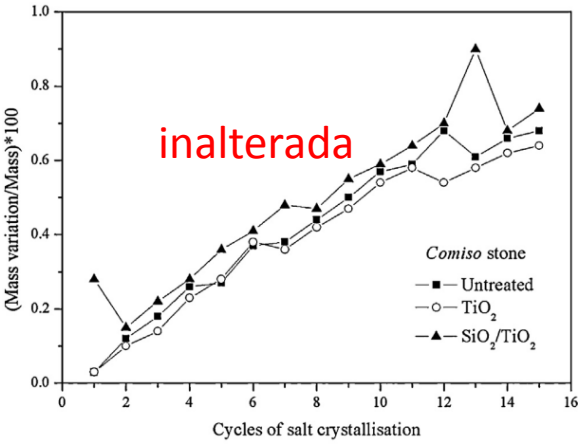


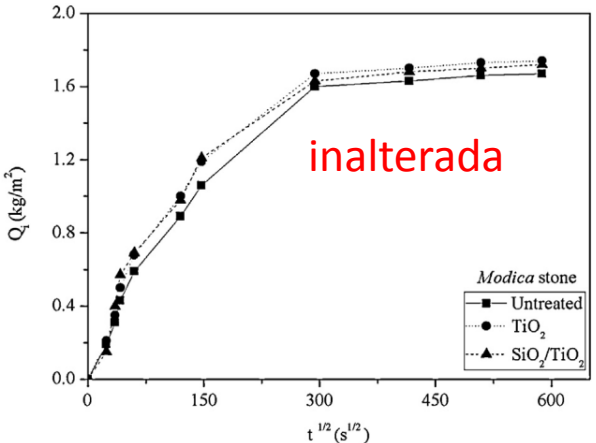
Bergamonti et al (2013)- Nanocrystalline TiO2 by sol–gel: Characterisation and photocatalytic activity on Modica and Comiso stones. Applied Surface Science 282: 165–173.

Um filme produzido por processo sol-gel, baseado em nanopartículas de **TiO2** (anatase com brookite a≈12%). Aplicado em **calcários e calcarenitos**. Aplicado **directamente na superfícies** ou **após uma camada intermédia de SiO2**.

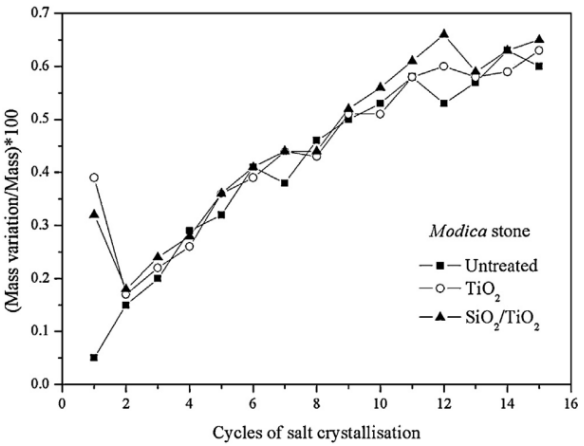


Modica				Comiso			
Uncoated							
L^*	a^*	b^*		L^*	a^*	b^*	
84.86	0.76	6.41		83.54	0.72	5.84	
TiO_2 coated							
L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
80.17	1.35	7.13	4.78	80.15	1.29	6.8	3.57
SiO_2/TiO_2 coated							
L^*	a^*	b^*	ΔE	L^*	a^*	b^*	ΔE
81.07	0.8	7.40	3.92	81.96	1.22	8.26	2.93





Bom resultado fotocatalítico avaliado com lâmpada de UV após aplicação nas superfícies do corante laranja de metilo (conc. variáveis)



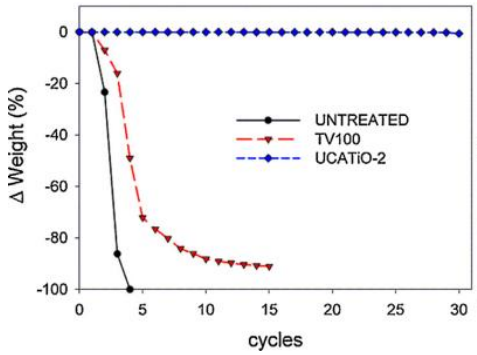
Pinho et al (2013)- A novel TiO2–SiO2 nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. Applied Surface Science 275: 389– 396.

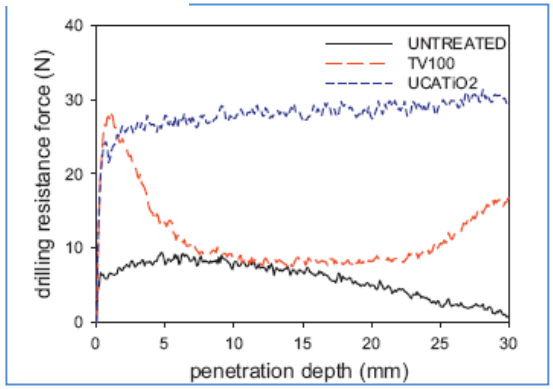
Aplicação de um sol (por spray) contendo partículas de **TiO2** (~21 nm) e um **oligómero de sílica**, numa **dolomia** muito friável e com extremo baixo grau de compactação. Comparação dos resultados com **TEOS** (consolidação) e com **E503,Nanocer**(auto-limpeza).

Product	Untreated	TV100	E503	UCATiO2
Uptake (%w/w)	–	0.53 ± 0.01	0.40 ± 0.06	0.44 ± 0.20
Dry matter (%w/w)	–	0.30 ± 0.04	0.12 ± 0.11	0.30 ± 0.15
Material removed by peeling (mg)	34.5 ± 14.9	1.9 ± 1.1	15.9 ± 1.4	2.3 ± 0.1
Vickers hardness (kP/mm^2)	49.33 ± 15.21	54.17 ± 3.37	–	62.72 ± 5.32
ΔE^*	–	16.00 ± 3.39	1.05 ± 0.79	6.96 ± 0.69

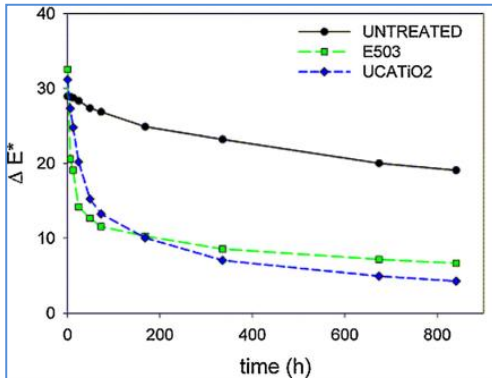
Data correspond to average values. Standard deviations are also included.

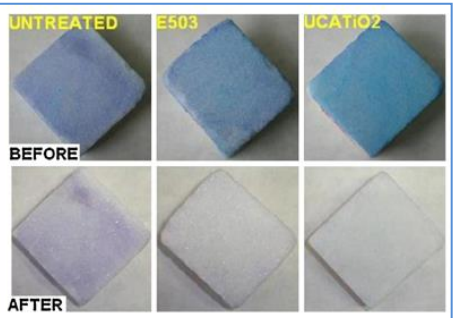
- **Aumento significativo da resistencia mecanica**
- **Alteração aceitável cor**





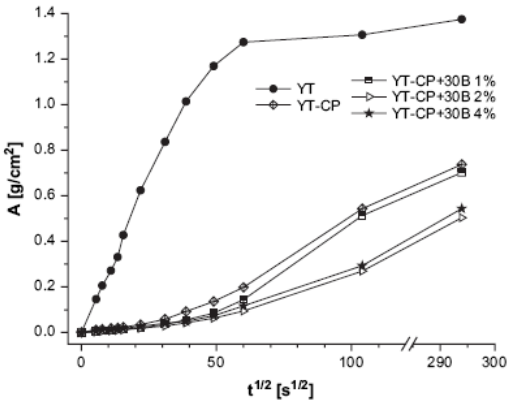
- **Aumento resistência cristalização sais**
- Criação de um **revestimento aderente à pedra**, com **ausência de microfissuras**, e que assegura **propriedades de auto-limpeza** às superfícies.





D'Arienzo et al (2008)- New polymeric nanocomposites for improving the protective and consolidating efficiency of tuff stone. Journal of Cultural Heritage 9: 253-260

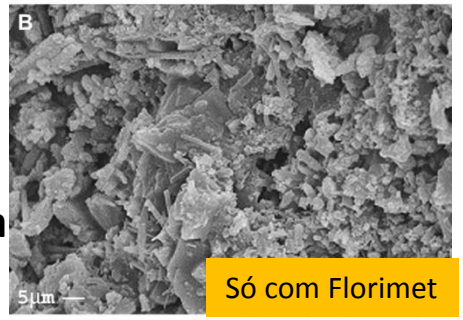
Sistemas nanocompósitos baseados no **polímero comercial** Fluormet CP, com quantidades variáveis de uma **argila** (montmorilonite) **organicamente modificada** Cloisite 30B (1, 2 e 4 wt%) testados num tufo para avaliação função de **consolidação** e **protecção**.

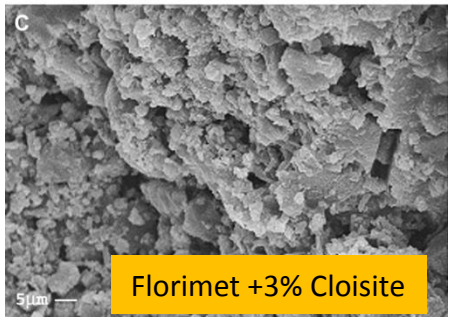


Samples	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
YT	0	0	0	0
YT + CP	−1.94	0.50	1.27	2
YT + CP-30B 1%	−0.81	0.30	0.84	1
YT + CP-30B 2%	1.04	0.05	0.67	1
YT + CP-30B 4%	1.80	-0.03	0.64	2

Water absorption of neat Fluormet CP and of the systems Fluormet CP/different content of nanoparticles

Samples	Water absorption [%]
CP	3.65
CP-C30B 1%	2.73
CP-C30B 2%	2.25
CP-C30B 4%	2.30





- **Redução da absorção de água e da permeabilidade ao vapor de água**
- **Incremento da resistência mecânica e resistência à abrasão**
- **Sem alteração da aparência** e sem alteração considerável das propriedades de reversibilidade da matrix polimérica original.

A **dispersão à escala nano de reduzidas quantidades de Cloisite** 30B na matrix polimérica **favorece a acção consolidante e protectora** do Fluormet CP.

Calia et al (2012)- The evaluation of nanosilica performance for consolidation treatment of an highly porous calcarenite. 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone.

Aplicação em rocha muito porosa (**calcarenito** ~30%porosidade aberta) de um produto comercial (PARNASOS® ZG00009) baseado em **nanosilica** (concentração 30 % w/w). Produto já testado nos mármores degradados da Torre de Pisa

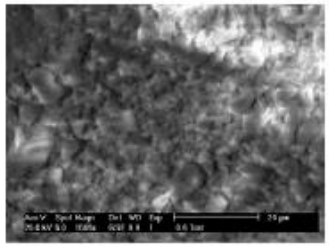


Figure 2. Untreated stone surface

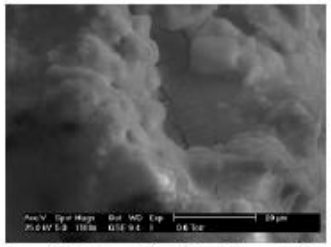


Figure 3. Treatment A. Morphology of the sample surface

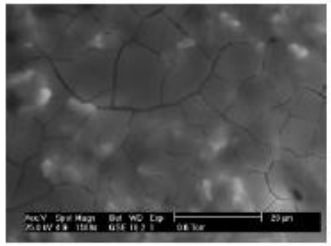


Figure 4. Treatment B. Morphology of the sample surface

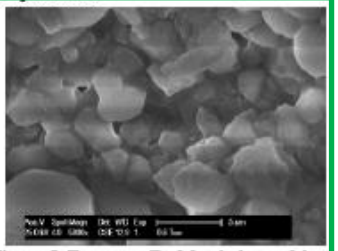
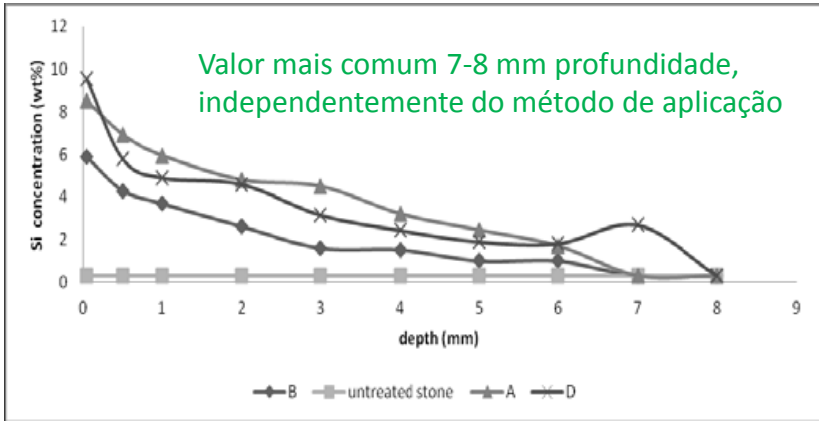


Figure 5. Treatment D. Morphology of the sample surface

Treatment	Application method	Amount of applied solution	Amount of nanosilica
		(mg/cm^2)	
A	Capillarity	280	84
B	Brush, continuous applications up to the stone refuse	200	60
C	Brush, four time lapsed steps of appl. up to the stone refuse	36	11
D	Brush, consecutive applications without stone refuse	100	30

Sem alteração da morfologia superficial do grão

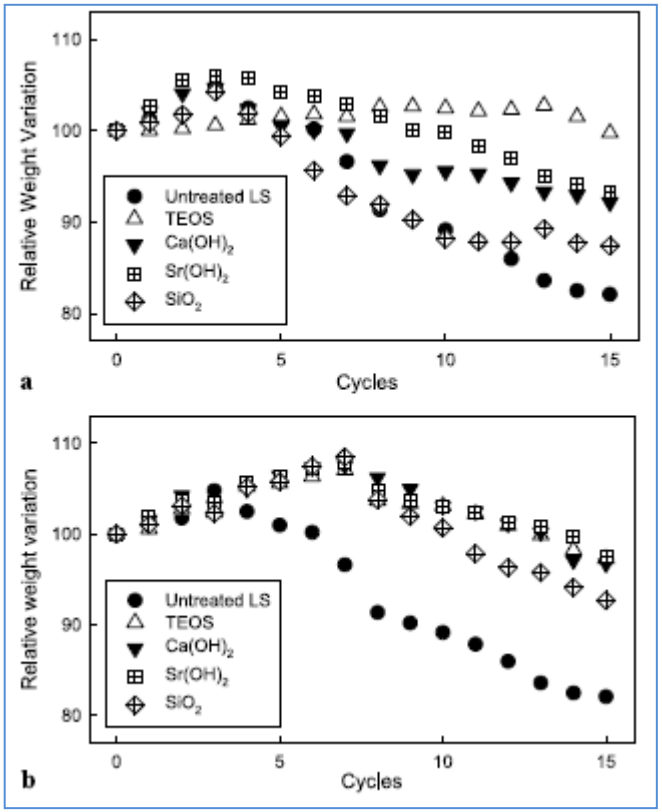
- Sem alteração significativa de cor
- Aumento resistência superficial 7% (teste abrasão)
- Sem alteração da absorção de água por capilaridade, face a NT, após algumas horas



Licchelli et al (2013)- Nanoparticles for conservation of bio-calcarenite stone. Appl Phys A DOI 10.1007/s00339-013-7973-z

Consolidação de algumas dispersões inorgânicas de **nanopartículas de silica** (Nano ESTEL), **hidróxido de cálcio** e **hidróxido de estrôncio** (preparadas em laboratório) num biocalcarenito muito poroso (pedra de Lecce, Itália, com porosidade >30%) e comparam com um agente já testado (**TEOS**- ESTEL 1000).

Nanopartículas de sílica ~15-20 nm; Nanopartículas de Ca(OH)2 ~ 60–150 nm; Nanopartículoas de Sr(OH)2 ~100-200 nm

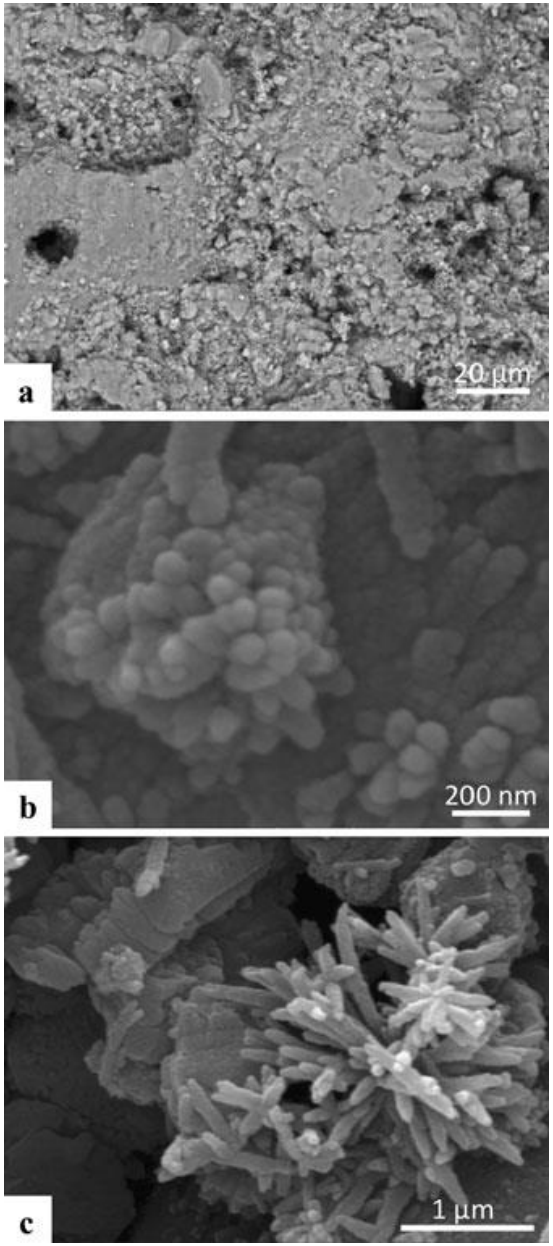


Treatment	Permeability (g/m² 24 h)		ΔE^*	
	Brushing	Capillarity	Brushing	Capillarity
Untreated LS	243 (±9)	212 (±18)	–	–
$Ca(OH)_2$	202 (±17)	163 (±5)	1.6 ± 0.5	0.3 ± 0.2
$Sr(OH)_2$	208 (±15)	154 (±34)	1.2 ± 0.3	0.8 ± 0.1
Silica	195 (±10)	201 (±6)	1.1 ± 0.5	0.6 ± 0.2
TEOS	140 (±9)	122 (±9)	3.9 ± 0.7	5.0 ± 0.6

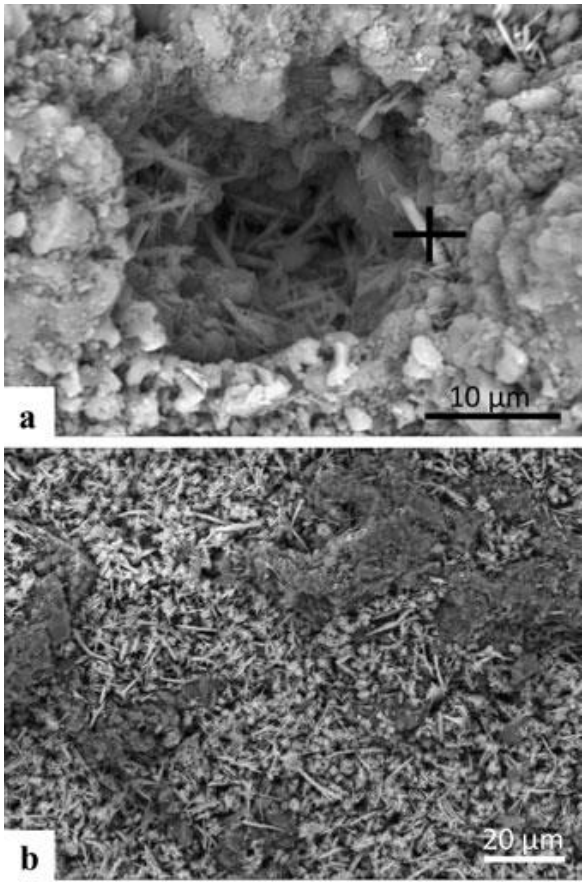
	Treatment by capillary absorption			Treatment by brushing		
	CA / mg cm^{-2} s$^{-1/2}$	Q_f / mg cm^{-2}	ICr	CA / mg cm^{-2} s$^{-1/2}$	Q_f / mg cm^{-2}	ICr
Untreated	5.2 (±0.3)	422 (±14)		4.7 (±0.9)	413 (±16)	
$Ca(OH)_2$	4.6 (±0.2)	400 (±8)	0.87 (±0.01)	4.4 (±0.2)	406 (±15)	0.86 (±0.01)
$Sr(OH)_2$	4.7 (±0.3)	429 (±37)	0.88 (±0.03)	4.3 (±0.1)	407 (±27)	0.88 (±0.00)
Silica	4.8 (±0.3)	414 (±8)	0.89 (±0.01)	4.6 (±0.3)	413 (±9)	0.83 (±0.01)
TEOS	0.1 (±0.0)	142 (±19)	0.42 (±0.03)	0.1 (±0.0)	80 (±4)	0.41 (±0.02)

- O **desempenho** das dispersões de nano partículas são afectadas pelo **método de aplicação**.
- Ca(OH)2 e Sr(OH)2 : **aplicação por pincelagem** induz **penetração mais profunda** e homogénea dos carbonatos gerados na pedra.
- Resultados **menos satisfatórios** com a **sílica**.

Ca(OH)2 por pincelagem

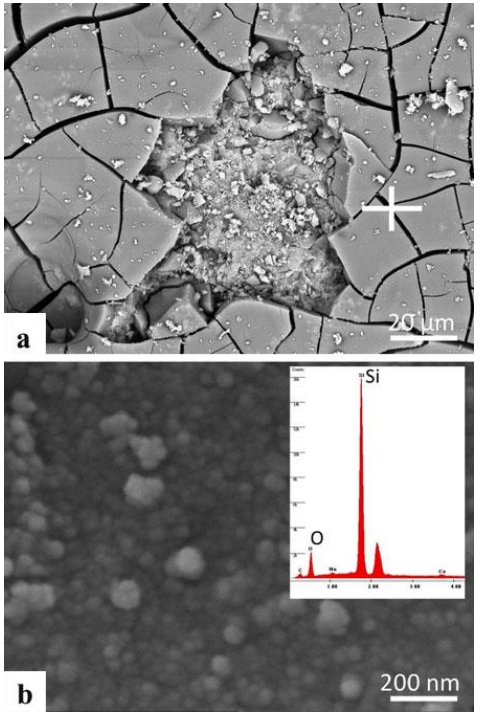


Sr(OH)2 por capilaridade



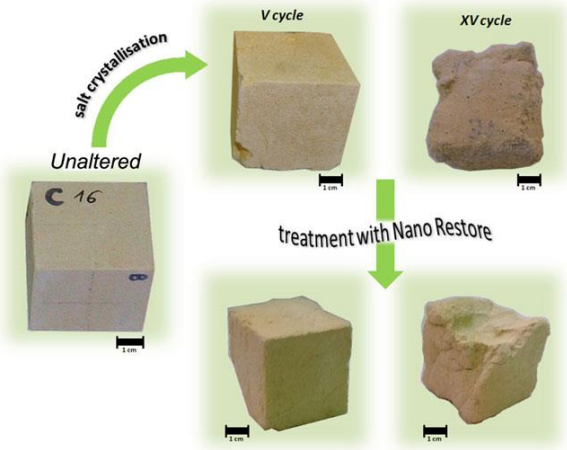
Sr(OH)2 por pincelagem

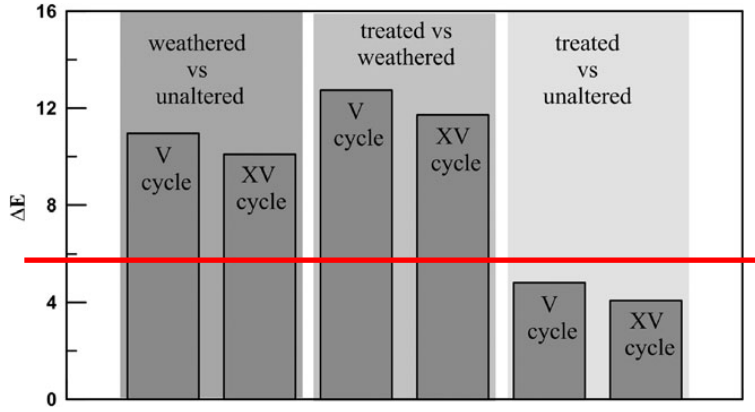
SiO2 por pincelagem



Silvestro et al (2013)- Efficacy of nanolime in restoration procedures of salt weathered limestone rock. Appl Phys A DOI 10.1007/s00339-013-7982-y

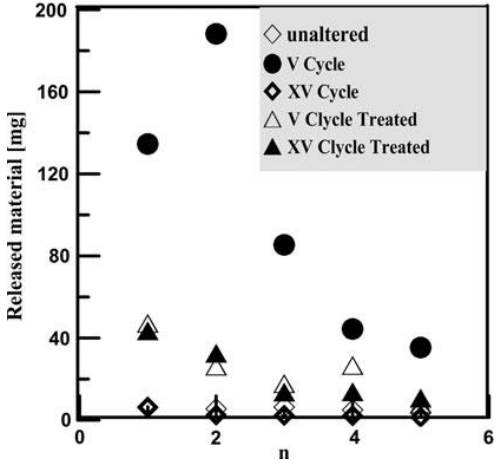
Avaliação da consolidação com **nano-cal comercial** (NanoRestore®), aplicado por imersão total, em um calcário afectado por degradação salina.



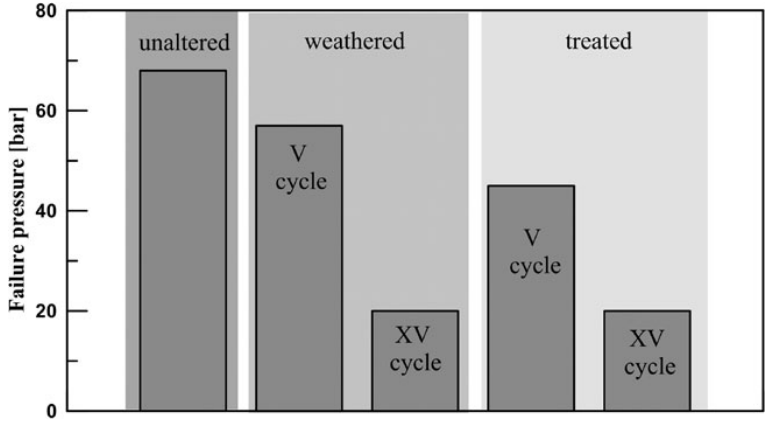


Alterações de cor aceitáveis

Scotch tape test



Point load test



Tratamentos conduziram ao aumento da coesão superficial, ainda que em termos globais o mesmo não se faça sentir.

STONECORE
Home | Impressum | Sitemap | Disclaimer
HOME
ABOUT US
WORK PACKAGES
PARTNER
CONTACT US
NEWS
INTERN
COOPERATION
ABOUT US
Stone Conservation for the Refurbishment of Buildings Project funded in the 7. Framework Programme of the European Commission Grant Agreement No: NMP-SE-2008-213651
STONECORE deals with the development and application of nano-materials for the conservation of natural and artificial stone. Materials shall be developed that are compatible with components originally used during the construction of buildings and monuments. A second main objective of STONECORE is the advancement of non-destructive assessment methods for stone.
COOPERATION
In detail, STONECORE combines the following principle subjects:
Development of methods of synthesis for nano-materials that are compatible with natural and artificial stone,
Development and evaluation of technologies suitable for the application of nano-materials for the strengthening of stone and mortar and the removal of microbiological growth,
Development of new non-destructive assessment methods for stone based on ultrasonics as well as geophysical measurements,
Treatment of different stones with the materials developed and the characterisation of any effects obtained.

(2008 a 2011)

Daniele and Taglieri (2012).Synthesis of Ca(OH)2 nanoparticles with the addition of Triton X-100. Protective treatments on natural stones: Preliminary results. Journal of Cultural Heritage 13: 40–46

Hidróxido de cálcio nanométrico foi produzido adicionando, em quantidades variáveis, nas soluções iniciais um **surfactante** (Triton X-100) o que contribui para a redução no tempo necessário para a sua preparação. Foi também avaliada a sua influência na dimensão das partículas produzidas e no processo de carbonatação.

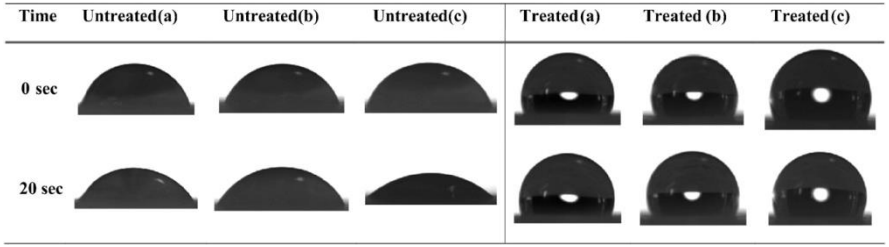
A introdução de **concentrações crescentes de surfactante** conduz a uma **diminuição do tamanho das nanopartículas** de Ca(OH)2 produzidas alcançando-se valores na ordem de 20 nm (em todas as situações testadas as partículas apresentavam dmensões nferiores a 200nm).

A comparação de suspensões de nano cal obtidas sem e com a adição de agente surfactante permitiu verificar que estas últimas têm desempenho igual ou melhor em termos de dimensão das partículas, cristalinidade e reactividade.

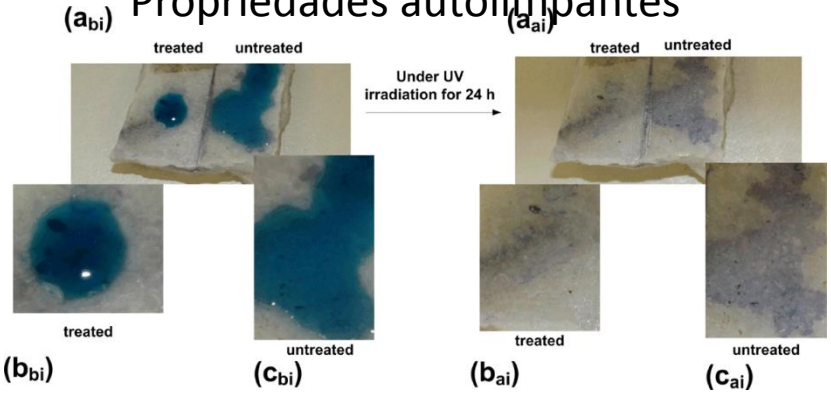
Kapridaki and Maravelaki-Kalaitzaki (2013)- TiO2–SiO2–PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. Progress in Organic Coatings 76: 400– 410

O material híbrido foi preparado usando tetraethylorthosilicate (TEOS), titanium tetraisopropoxide (TTIP) and hydroxyl-terminated polythimethylsiloxane por um processo sol–gel. Aplicaram-no em mármores gregos (Dionysos e Thassos) por pincelagem. Verificaram que o revestimento não se apresentava fissurado, era incolor e apresentava cristalitos com 5nm.

Superfícies hidrofóbicas



Propriedades autolimpantes

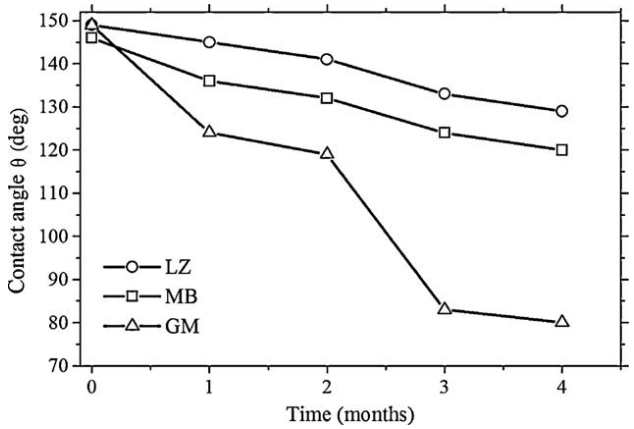


Sample	Product quantity ($mg\,cm^{-2}\,s^{-1/2}$)	WCA ($mg\,cm^{-2}\,h^{-1}$)	WVP	Contact angles		Chromatic parameters				
				0 min	20 min		L^*	a^*	b^*	ΔE^*
Untreated	–	0.1067 (±0.0088) $N=5$	0.140 (±0.044) $N=4$	72.62° (±2.93)	59.93° (±1.80)	$M1_{unt}$	83.81	0.03	3.28	
						$M2_{unt}$	84.14	1.34	5.91	
						$M3_{unt}$	82.36	1.52	8.50	
						$M4_{unt}$	85.32	1.29	8.76	3.14 (±0.36)
Treated	0.658 (± 0.138) $N=5$	0.0132 (±0.0067) $N=5$	0.093 (±0.017) $N=4$	114.84° (±0.40)	111.34° (±1.59)	$M1_t$	80.98	0.37	3.42	
						$M2_t$	81.60	1.58	7.86	
						$M3_t$	80.30	1.86	11.5	
						$M4_t$	87.55	0.99	5.76	
% Change (treated – untreated)		–88 (±6)	–34 (±5)	+37 (±2)	+46 (±2)					

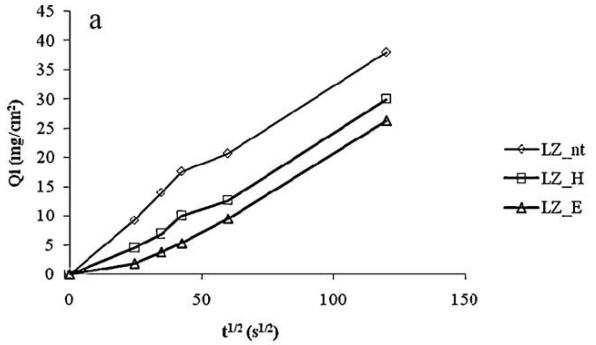
- Redução do coef. de capilaridade
- Redução da permeabilidade vapor água
- Sem alteração da cor

Ferri et al (2011)- Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. Journal of Cultural Heritage 12: 356–363.

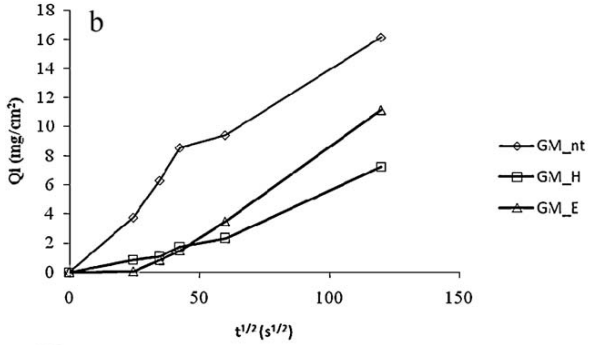
Modificaram **polisiloxanos comerciais** pela **adição** de **nanopartículas de sílica** (diâmetro 14 nm), em concentração variiável para aumentar a eficiência de protecção das superfícies pétreas. Aplicaram-nos em calcário, grés e granito.

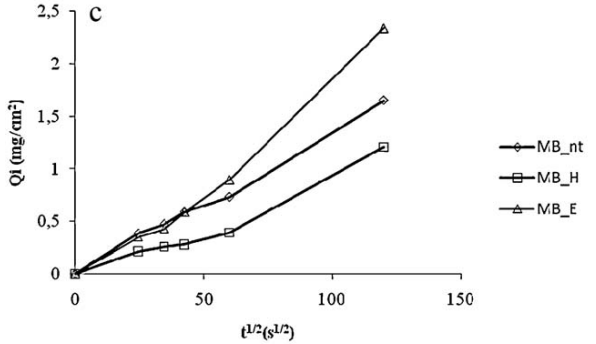


Superfícies de elevada hidrofobicidade



Apenas para o granito se verificou redução da absorção de água por caplardade, nos outros litótipos essa absorção é mais elevada nas superfícies tratadas .





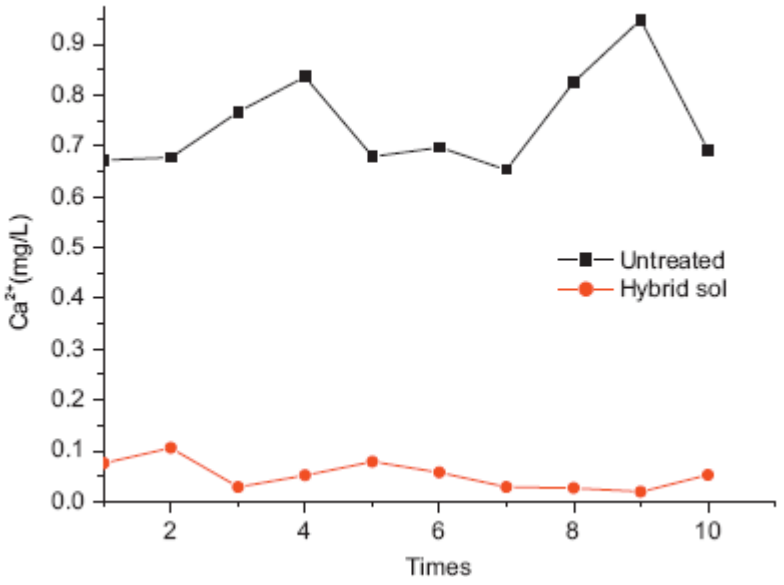
		L*	a*	b*	ΔE*	ΔC*	ΔH*
LZ	nt	62,1	−1,1	0,2			
	H	59,8	−1,3	0,2	2,3	0,2	0,0
	E	59,8	−1,1	−0,3	2,3	0,0	0,5
MB	nt	82,6	1,7	5,9			
	H	82,6	1,4	5	1	−1,0	0,0
	E	81,6	2,1	6,4	1,2	0,6	0,3
GM	nt	75,7	0,1	1,7			
	H	74,5	0,1	1,1	1,3	−0,6	0,0
	E	76,4	0,2	1,9	0,7	0,2	0,1

Não conduzem a alterações relevantes na cor

Li et al (2013)- The effect of adding PDMS-OH and silica nanoparticles on sol–gel properties and effectiveness in stone protection. Applied Surface Science 266: 368– 374.

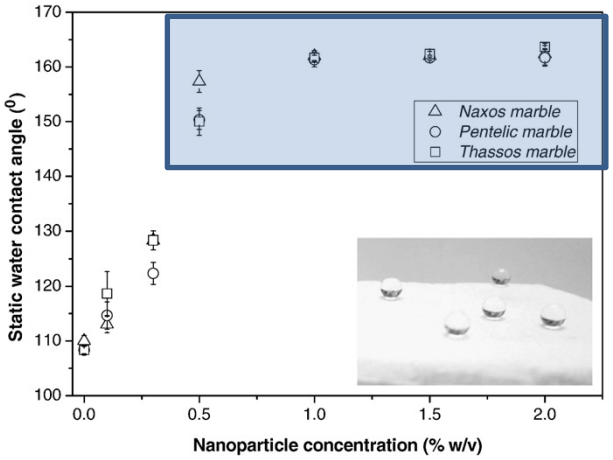
Xerogels **híbridos inorgânico-orgânicos** foram obtidos usando di-n-butyltin dilaurate (DBTL) como catalisador contendo tetraethoxyorthosilicate (TEOS) e hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH) como um aditivo. Foram também adicionadas **nanopartículas de sílica** (0.1% w/v e com 15 nm).

Foram aplicados por **pulverização** em dois tipos de **calcário** e verificada a resistência a chuvas ácidas (simuladas por uma solução de H2SO4 com pH 4.0).

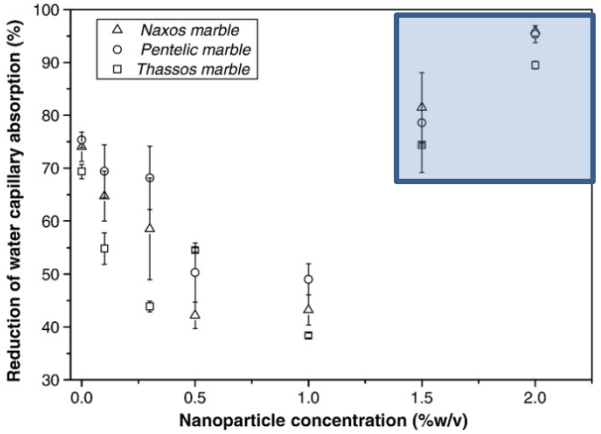


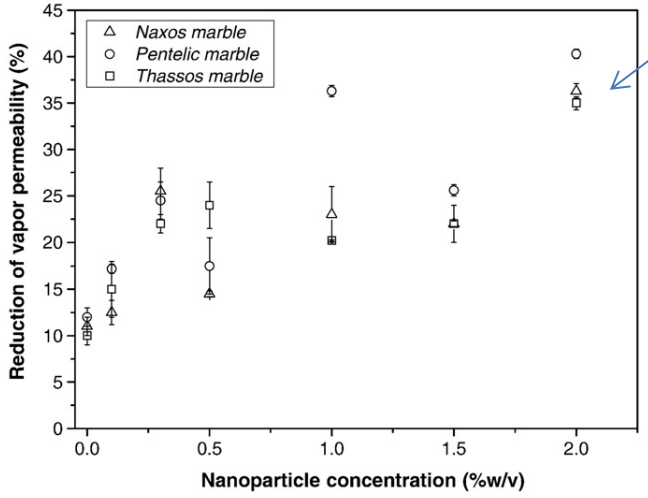
Manoudis et al (2009)- Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. Surface & Coatings Technology 203:1322–1328

Modificaram um **siloxano comercial** pela adição de **nanopartículas de sílica** (diâmetro nominal 7 nm) para aumentar a eficiência de protecção das superfícies pétreas. Aplicaram-no em mármores gregos (Naxos, Pentelic e Thassos).

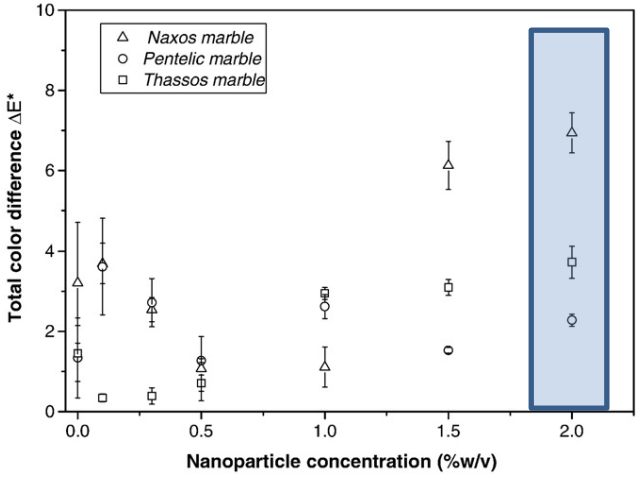


Desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas não assegura obrigatoriamente optima protecção contra a penetração da água.





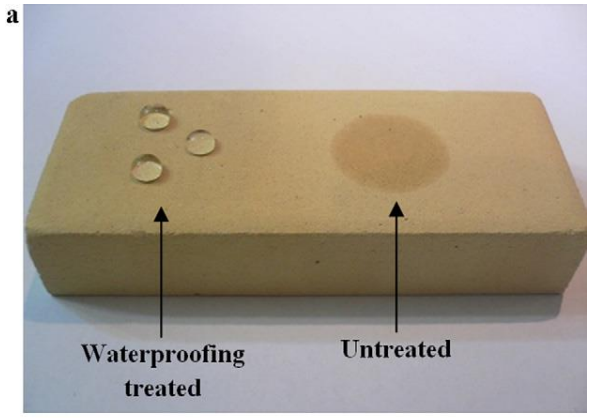
Redução não negligenciável da permeabilidade, mas menor que a alcançada quando da aplicação de copolímeros acrílicos fluoretados.



Valores semelhates aos obtidos quando aplicados vários polímeros puros nos mesmos mármores

Bamoharrama et al (2013)- Synthesis of a nano organo-silicon compound for building materials waterproofing, using heteropolyacids as a green and eco-friendly catalyst. Progress in Organic Coatings 76:384– 387.

Efectuaram a síntese de um **nanocomposto organo-silicico** em presença de três tipos de heteropoliácidos como catalisadores. O composto é homogéneo e apresenta dimensão média 60–70 nm.



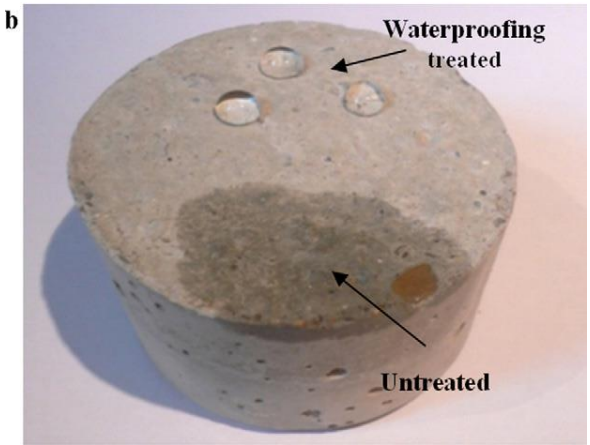
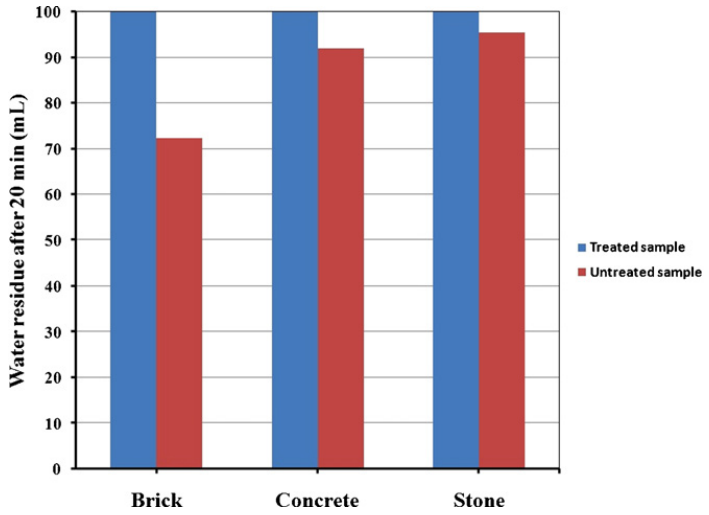


Table 1
Comparison of water uptake by treated and untreated building materials.

Building materials	Water uptake (%)	
	Untreated	Treated
Brick	23.61	0.95
Concrete	11	0.8
Stone	19	0.19

- Cerâmico, Betão e Pedra
- Bons resultados em termos de hidrofobicidade

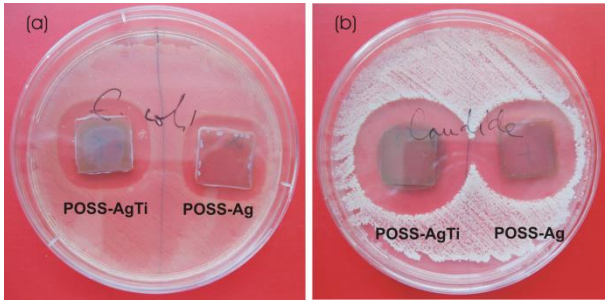


BIODETERIORAÇÃO

Alflori et al (2013): Silsesquioxane-based hybrid nanocomposites with methacrylate units containing titania and/or silver nanoparticles as antibacterial/antifungal coatings for monumental stones. Materials Science and Engineering B 178:1339– 1346 .

Este trabalho corresponde à 1ª aplicação de **nanopartículas de prata** em **filmes antibacterianos** especificamente desenvolvidos para rochas em património. Tal estará possivelmente relacionado com o facto de os compostos sintetizados conterem uma elevada concentração de iões Pb que poderia conduzir a uma aglomeração de Pb na superfície pétrea e assim a uma forte alteração da cor da pedra.

Foi avaliada a eficácia de dois nanocompósitos híbridos sintetizados baseados em silsesquioxano com unidades de metacrilato **contendo nanopartículas de titânio e/ou prata**, aplicados por pincelagem em superfícies calcárias relativamente à colonização por uma bactéria (E. coli ATCC 25922) e um fungo (C. albicans ATCC 10231).



O **nano composito contendo nanopartículas de titânio** evidenciou **melhor desempenho relativamente a prevenção de colonização biológica**.

Pinna et al (2012)- Monitoring the performance of innovative and traditional biocides mixed with consolidants and water-repellents for the prevention of biological growth on stone. Science of the Total Environment 423 (2012) 132–141

Estudaram a eficácia de aplicação de misturas de consolidantes ou hidrofugantes com biocidas.

Onde? Complexo arqueológico de Fiesole (Florença, Itália), que apresentava forte colonização liquénica

Novidade? Adição em alguns casos de **nanopartículas de Cu**

Resultados:

1) As misturas de consolidantes ou hidrorrepelentes com biocidas foram eficazes na prevenção da colonização bológica, seja em substratos com baixa boreceptividade (plaster), ou elevada bioreceptividade (mármore).
2) **A adição inovativa de nanopartículas de Cu mostrou bons resultados em termos de prevenção da colonização biológica, sem aparaentemente afectar a cor dos substratos.**
3) **Necessidade de controlar no longo-prazo os efeitos**

Table 3
Products' consumption related to the selected areas of the three substrates.

	Product	Area (cm^2)	Consumption (g)	Consumption (g/m^2)
Plaster	Bioestel (BIO)	9×15	1.42	105
	Acrilico 30+nano-Cu (AC)	8.5×15	1.77	139
	Estel 1000+nano-Cu (TEOS)	10.5×15	1.61	102
Marble	Bioestel (Bio)	8.5×16	0.86	63
	Silo 111+nano-Cu (SILO)	9.5×16	0.69	45
	Estel 1000+nano-Cu (TEOS)	9.5×16	0.78	51
Sandstone	Bioestel (Bio)	8×22.5	1.33	74
	Silo 111+nano-Cu (SILO)	7.5×24	1.71	95
	Estel 1000+nano-Cu (TEOS)	7.5×23.5	2.23	124

Gomez-Ortiz et al (2013): Antifungal coatings based on Ca(OH)2 mixed with ZnO/TiO2 nanomaterials for protection of limestone monuments. ACS Appl Mater Interfaces. 5(5):1556-1565.

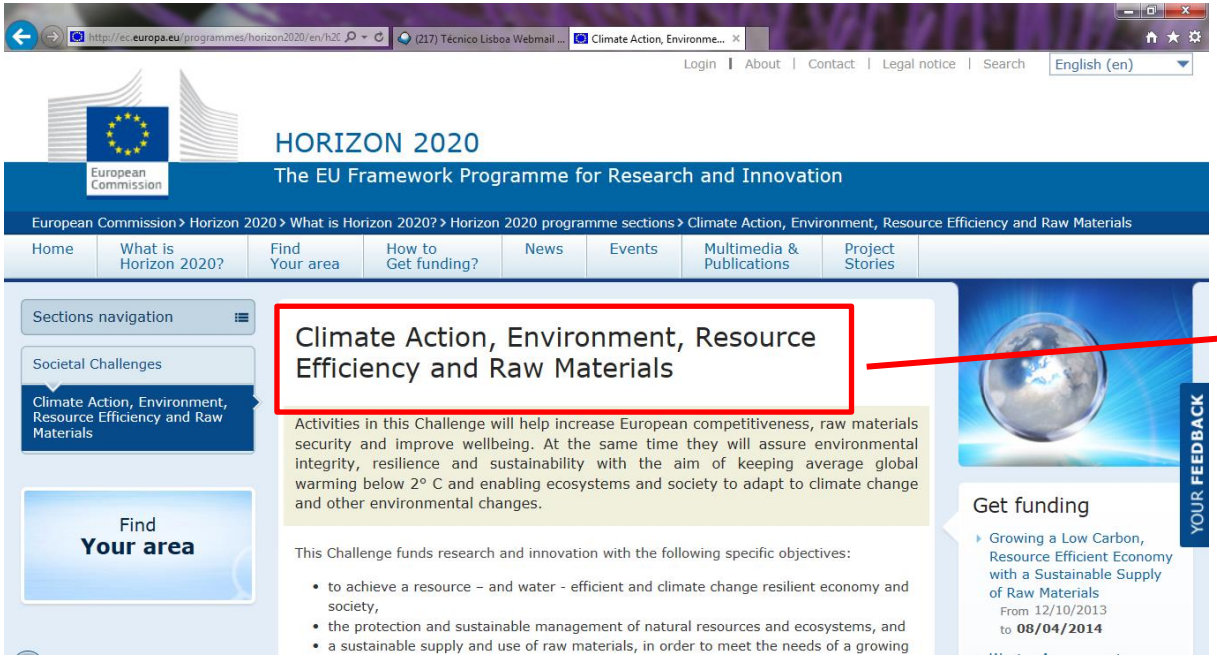
Suspensões de partículas **de Ca(OH)2** misturadas com **nanopartículas de ZnO ou TiO2** foram testadas em laboratório em dois tipos de **calcário colonizados** com Penicillium oxalicum e Aspergillus niger.
Quer os materiais Ca(OH)2-ZnO e Ca(OH)2-TiO2 evidenciaram actividade antifúngica:

Os sistemas baseados em **ZnO mostram-se mais efectivos**, seja em condições luz do dia, seja em ambiente escuro.

Os **filmes baseados em TiO2 mostraram actividade antifúngica apenas em condições de existência de iluminação**.

Os **filmes baseados apenas em Ca(OH)2 foram rapidamente colonizados por ambos os fungos.**

Conclusão: **Os filmes baseados em nanopartículas de Ca(OH)2-50%ZnO e de zincite pura parecem ser promissores em rochas calcárias de baixa porosidade, evidenciando boas propriedades antifúngicas no que se refere a P. oxalicum and A. niger para as condições de exposição a radiação solar simuladas.**

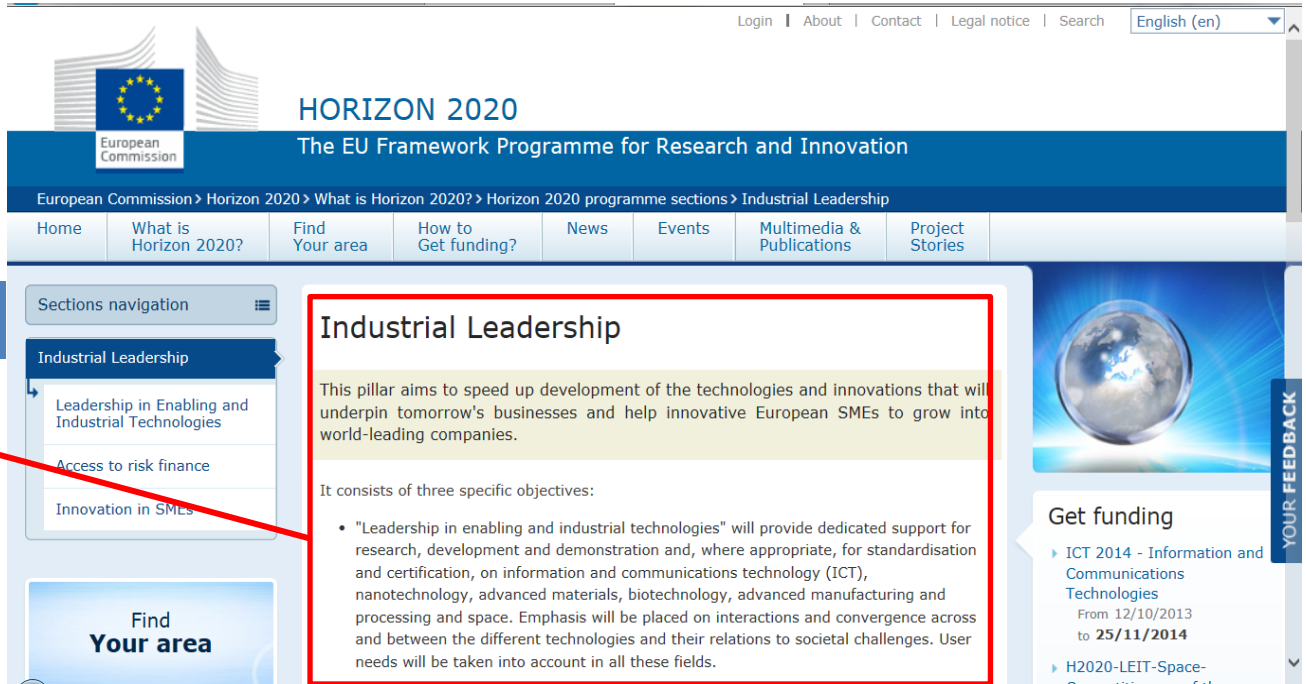


DESAFIOS SOCIETAIS

Património Cultural

LIDERANÇA INDUSTRIAL

Nanotecnologia e nanomateriais



Muito obrigado pela vossa atenção!