

Desenvolvimento de Formulações Cerâmicas com Capacidade de Regular a Umidade do Ambiente

M.P. Gómez-Tena^{a*}, M.A. Bengochea^b, E. Sánchez^a, L. Guaita^b, C. Machi^a

^aInstituto de Tecnologia Cerâmica – ITC, Associação de Pesquisa das Indústrias Cerâmicas – AICE, Universidade Jaume I, Castellón, Espanha

^bGrupo Keraben S.A., Nules, Espanha

*e-mail: pilar.gomez@itc.uji.es

Resumo: Neste trabalho são apresentados resultados experimentais do desenvolvimento de formulações cerâmicas com capacidade de regular a umidade e, portanto, destinadas a melhorar a qualidade do ar em ambientes controlados, a partir de matérias-primas absorventes. O objetivo foi obter uma peça cerâmica com capacidade reguladora de umidade superior a 140 g/m² em ciclos de 24 h. As matérias-primas analisadas foram aluminossilicatos naturais (atapulgitas, bentonitas, sepiolitas ou terras diatomáceas), semielaboradas (gibbsita) e sintéticas (sílica precipitada e aluminossilicato sintético absorvente). As matérias-primas e as formulações foram caracterizadas quanto a sua superfície específica, distribuição de tamanho de poros, isotermas de adsorção de água, ensaios em câmara climática e resistência mecânica à flexão. A sepiolita e o aluminossilicato sintético foram os que apresentaram as melhores características para serem utilizados em formulações cerâmicas, sendo 900 °C a temperatura ótima de queima para se obter o máximo de regulação de umidade com resistência mecânica adequada. Foi obtida uma composição que pode proporcionar as características desejadas.

Palavras-chave: conforto ambiental, regulação de umidade, aluminossilicatos, sepiolita.

1. Introdução

Atualmente, conta-se com um grande número de “comodidades tecnológicas” nas sociedades desenvolvidas. Estas comodidades têm suas vantagens (bem-estar), mas também seus inconvenientes (elevado consumo de energia). A sociedade, consciente da necessidade de conservar o meio ambiente, exige das empresas o desenvolvimento de produtos sustentáveis, que não ponham em risco o estado de bem-estar alcançado. Neste sentido, a União Europeia (UE) comprometeu-se a reduzir o consumo de energia em 20% (em comparação com os níveis projetados) para o ano 2020¹.

O desenvolvimento de moradias isoladas termicamente e que objetivam reduzir o consumo energético originou um novo problema, a regulação do clima interno, em particular a umidade e a qualidade do ar. Pode-se encontrar no mercado aparelhos de ar condicionado, umidificadores, desumidificadores, ionizadores, desodorizadores, entre outros equipamentos, que aumentaram o consumo energético das moradias. Neste ponto, convém reconsiderar a condição atual e apostar no desenvolvimento de processos sustentáveis e seguros.

Na Europa em 2005 foram refrigerados 1,5 bilhão de m² e espera-se que este valor suba a 2,3 bilhões de m² para 2015². Nesta cifra, Itália (25%) e Espanha (24%) são os países que possuem o maior percentual de m² refrigerados em edifícios. Segundo o instituto nacional de estatística da Espanha, 35,5% das residências espanholas dispunham de um aparelho de ar condicionado em 2008, sendo as regiões de Murcia, Extremadura, Andaluzia e a Comunidade Valenciana as que mais equipamentos possuíam, com aparelhos em mais de 50% das residências³. Com relação à calefação, 73,3% dos lares espanhóis possuem tal sistema, e La Rioja, Aragón, Navarra e Castilla León são as comunidades onde mais de 90% dos lares possuem calefação.

O uso de aparelhos que regulam a umidade como condicionadores de ar ou umidificadores não diminuiu o percentual de danos nas moradias espanholas causados pela umidade nem o número de pessoas com doenças alérgicas (síndrome da “moradia doente”). Porém, o gasto energético aumentou enormemente na Espanha, apesar do desenvolvimento de aparelhos com baixo consumo de

energia. Considera-se que a faixa de umidade na qual uma pessoa se sente cômoda está entre 40 e 70%. Estudos mostram que quando a umidade encontra-se neste intervalo diminui a reprodução das fontes de alergia como ácaros ou bactérias. Além disto, este intervalo de umidade é eficaz para controlar a reprodução de vírus e o acúmulo de eletricidade estática^{4,5}.

A solução para este problema, do ponto de vista do desenvolvimento sustentável, é a autorregulação do clima interno (particularmente a umidade) pelos próprios materiais de construção. A capacidade reguladora da umidade de um material é definida pela equação de Kelvin. Esta equação relaciona o tamanho do poro de um material com a umidade relativa na qual ocorre a condensação capilar⁶. desta forma, é desejável a obtenção de materiais com elevada porosidade e pequeno tamanho de poro.

Atualmente, há muitas formas possíveis de sintetizar materiais porosos⁷. No entanto, estes métodos de síntese não são sustentáveis, pois utilizam o petróleo como matéria-prima. Por esta razão, neste trabalho foram selecionados minerais argilosos como materiais de partida. Os materiais argilosos contêm microporos, sendo eficazes para se obter materiais de construção com capacidade reguladora de umidade⁸. A seleção de minerais argilosos adequados permite o projeto de microestruturas específicas, com as propriedades necessárias de adsorção/dessorção da umidade ambiental, o que é difícil de se obter com outros materiais de construção como madeira, plástico ou gesso.

No Japão existem alguns produtos com tais capacidades que utilizam matérias-primas naturais de origem vulcânica⁹. Apresentam as seguintes características: capacidade reguladora de umidade de 80 g/m² (em ciclos de 8 horas) ou de 140 g/m² (em ciclos de 24 h) em umidades relativas entre 50 a 90%⁹. A patente deste material indica que a temperatura de queima deste produto é de 800 °C, mas não especifica sua resistência mecânica, declarando que a porosidade é elevada. Outros autores descrevem a utilização de hidróxido de alumínio ou sílica gel, com boas propriedades de adsorção, mas com baixa resistência à flexão (50 kgf/cm²)¹⁰.

Uma forma inteligente de se utilizar os recursos naturais é o uso de materiais argilosos ou naturais, disponíveis na Europa, para a produção de materiais reguladores de umidade e que sejam capazes de proporcionar conforto em ambientes domésticos e de trabalho. Este foi o principal objetivo deste trabalho, embora materiais sintéticos tenham sido pesquisados para efeito de comparação.

2. Experimental

2.1. Caracterização dos materiais

Os materiais estudados deveriam possuir elevada capacidade reversível de absorção de umidade, com valores máximos na zona de conforto ambiental. A adsorção de umidade está relacionada com a superfície específica da amostra e com sua natureza estrutural, composição mineralógica e tamanho de poro. Os ensaios realizados foram: determinação das isotermas de adsorção de água e da superfície específica em função da temperatura de tratamento térmico.

2.1.1. Materiais

Foram selecionados diversos materiais naturais e sintéticos com objetivo de determinar sua adequação para formulação de composições cerâmicas que pudessem regular a umidade ambiental, Tabela 1. Os materiais foram divididos em dois grandes grupos em função de sua estrutura: aluminossilicatos e óxidos e hidróxidos. Os aluminossilicatos foram separados em argilosos e não argilosos. Foi incluído um material sintetizado no próprio ITC (aluminossilicato sintético de natureza amorfa, denominado SiAl_{am}) por rota hidrotérmica e que exibiu excelentes propriedades adsorventes.

2.1.2. Isotermas de adsorção/dessorção de água

Uma isoterma de adsorção (também chamada isoterma de sorção) descreve o equilíbrio da adsorção de um material sobre uma superfície (de modo mais geral, sobre uma superfície limite) a uma temperatura constante. Os ensaios de adsorção de água foram realizados por termogravimetria (Aquadyne, Quantachrome), medindo-se a quantidade de água adsorvida a temperatura constante. A massa da amostra foi monitorada, registrando-se a variação de umidade relativa de uma mistura de gás seco sob uma corrente de gás saturado.

2.1.3. Superfície específica (BET)

As curvas de adsorção/dessorção, necessárias para determinar a superfície específica, foram ensaiadas de acordo com a norma ISO 9277:1995 usando nitrogênio como gás adsorvente (TriStar 3000, Micromeritics). Antes da realização do ensaio as amostras foram secas

em estufa a 110 °C durante 2 horas e em seguida foram submetidas à degaseificação em corrente de nitrogênio a 300 °C.

2.2. Preparação e caracterização das composições

2.2.1. Preparação das composições

As matérias-primas utilizadas nas composições foram homogeneizadas em um moinho planetário, em jarro de 310 mL, com bolas de alumina e acetona como meio líquido. O tempo de moagem foi de 20 min a 230 rpm. Após a descarga do moinho, cada composição foi seca sob lâmpadas de infravermelho e posteriormente peneirada a 400 µm. A Tabela 2 mostra a composição padrão (% em peso) sobre a qual as matérias-primas com capacidade de adsorção de umidade foram adicionadas.

A rota de preparação foi diferente, dependendo da tipologia do material adsorvente:

a) Matérias-primas naturais

Para cada uma das composições a umidade foi corrigida para 0,055 $\text{kg}_{\text{água}}/\text{kg}_{\text{sólido seco}}$ e foram prensadas amostras com $2 \times 8 \text{ cm}^2$ a uma pressão específica de 250 kgf/cm^2 . As amostras prensadas foram secas em estufa de laboratório por no mínimo 2 horas e foram então queimadas nas máximas temperaturas de trabalho. O ciclo térmico consistiu de um rápido aquecimento até 500 °C, de 500 °C até a máxima temperatura de trabalho com taxa de 25 °C/min, permanência de 6 minutos na máxima temperatura, resfriamento rápido até a transformação do quartzo, taxa de 5 °C/min de 590 até 540 °C e, finalmente, resfriamento rápido até temperatura ambiente. Com as amostras queimadas foram realizados os ensaios de caracterização mencionados.

b) Matérias-primas sintéticas

Com objetivo de minimizar a quantidade de material adsorvente, foi realizada uma mistura a seco deste material com pó atomizado. A prensagem e queima foi análoga ao procedimento anterior.

2.2.2. Distribuição de tamanho de poro das peças tratadas termicamente

As distribuições de tamanhos de poros de cada uma das peças tratadas termicamente foram determinadas por porosimetria de mercúrio (AutoPore IV 9500, Micromeritics). Com esta técnica registra-se a variação de volume de intrusão de mercúrio na amostra ensaiada em função da pressão aplicada sobre a mesma. As pressões aplicadas são transformadas em valores de diâmetros de poros de acordo com a Equação 1, obtendo-se uma representação gráfica do volume de intrusão acumulado em função do diâmetro médio de poro analisado.

$$D = - \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

Onde D é o diâmetro característico do poro, P é a pressão aplicada, γ é a tensão superficial do mercúrio e θ é seu ângulo de contato. Antes da realização do ensaio as amostras foram secas em estufa a 110 °C durante duas horas.

2.2.3. Resistência mecânica à flexão

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos a uma velocidade de deformação constante de 5 mm/min. O dispositivo para medir flexão em três pontos consiste de duas barras cilíndricas inferiores de apoio (suportes) sobre as quais se situa a amostra e um apoio superior, também cilíndrico, no qual se aplica a carga. A resistência mecânica à tração de uma peça submetida a um ensaio de flexão em três pontos de apoio é dada pela Equação 2:

Tabela 1. Materiais ensaiados: aluminossilicatos (de natureza argilosa, não argilosa e sintética), silicatos naturais (diatomáceas), óxidos e hidróxidos.

Tipologia	Subtipo	Mineral
Aluminossilicatos	Argilosos	Bentonita
		Atapulgita
		Sepiolita
		Nano argila
	Não argilosos	Diatomácea
		Zeólita natural
	Sintéticos	SiAl_{am}
Óxidos		Sílica precipitada
		Alumina γ
Hidróxidos		Gibbsita

Tabela 2. Percentual (em peso) da composição mineralógica da formulação padrão.

Quartzo	Caulinita	Feldspato potássico	Calcita	Ilita/mica	Albita	Hematita	Outros
38	20	10	14	14	3	<1	1

$$\sigma = \frac{3F_{\max}L}{2be^2} \quad (2)$$

onde σ é a resistência mecânica após a queima (kgf/cm^2), $F_{\max}$ é a força máxima antes da ruptura ou carga de ruptura (kgf), L é a distância entre os apoios (cm), b é a largura da amostra (cm) e e é a espessura da amostra (cm).

2.2.4. Determinação da capacidade de regulação de umidade (CRU)

Com as composições selecionadas foram realizados ensaios de avaliação da capacidade de regulação de umidade de interiores. Para tal foram preparadas amostras de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ por prensagem unidirecional usando-se o pó de cada composição preparado segundo a metodologia descrita anteriormente e avaliou-se sua capacidade reguladora de umidade em uma câmara climática segundo o procedimento descrito a seguir.

Para medir-se a capacidade de adsorção a peça cerâmica é inserida no interior da câmara, fixando-se as condições de temperatura ambiente e umidade relativa de 50%. Uma vez seja alcançado o equilíbrio, ou seja, quando a peça cerâmica atingir massa constante P_1 , é fixada uma umidade relativa de 90%. Após um determinado período de tempo (8 ou 12 horas), a peça é pesada, obtendo-se o valor P_2 , Figura 1. A quantidade de água adsorvida após o período de tempo será a diferença $P_2 - P_1$.

A capacidade de liberar vapor de água ao ambiente é medida de forma inversa. A peça cerâmica é inserida no equipamento de medição e fixa-se uma umidade relativa de 90%. Uma vez seja alcançado o equilíbrio, ou seja, quando a peça cerâmica atingir massa constante P_3 , é fixada uma umidade relativa de 50%. Após um determinado período de tempo (8 ou 12 horas), a peça é pesada, obtendo-se o valor P_4 , Figura 1. A quantidade de vapor de água liberado após o período de tempo será a diferença $P_2 - P_1$.

A propriedade ou capacidade reguladora de umidade (CRU) de um revestimento é dada pela Equação 3:

$$\text{capacidade reguladora de umidade (CRU)} = \frac{(P_2 - P_1) + (P_3 - P_4)}{2} \quad (3)$$

3. Resultados

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Superfície específica

Para o desenvolvimento do trabalho foram selecionados materiais naturais e sintéticos que possuem uma elevada superfície específica

e que podem servir como base para a formulação de composições cerâmicas com capacidade de regular a umidade. Como estes materiais seriam incorporados a composições cerâmicas e seriam submetidos a um processo de queima foi estudada a variação da superfície específica com a temperatura.

Como se podem ver pelos resultados obtidos, Tabelas 3 e 4, os aluminossilicatos atapulgita e sepiolita e o material sintético apresentam as maiores superfícies específicas a cru. Apesar da sílica precipitada e do hidróxido de alumínio apresentarem menor superfície específica, esta é menos alterada com o aumento da temperatura. Isto ocorre devido a que, quando os aluminossilicatos de natureza argilosa são tratados termicamente estes perdem sua estrutura em camadas, que lhes dá as condições necessárias para apresentarem propriedades adsorventes de umidade.

Além disso, no processo de adsorção de umidade não só a superfície específica da amostra é importante, mas também são importantes outros fatores como a estrutura porosa destes materiais. Por este motivo foi realizada a caracterização das isotermas de adsorção/dessorção de água.

3.1.2. Isotermas de adsorção/dessorção de água

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de água para os materiais crus utilizados e a Figura 3 mostra as isotermas para os mesmos materiais tratados termicamente a 900°C .

Dos resultados obtidos, pode-se perceber que há várias formas de curvas de adsorção, sendo a zeólita e, sobretudo, o aluminossilicato sintético amorfo os que possuem curvas de adsorção mais diferentes. A diferença consiste em que são capazes de adsorver água e chegar à sua máxima capacidade de adsorção de água em percentuais de umidade relativa baixos. Isto é muito interessante do ponto de vista tecnológico, pois os valores de umidade médios típicos dos edifícios encontram-se entre 40 e 70%.

Dentre os materiais de natureza argilosa, a sepiolita é o material que possui uma maior capacidade de adsorção de água, mesmo a temperaturas de tratamento térmico de 900°C , capaz de adsorver um máximo de 7% de sua massa em água. Materiais com um enorme potencial são as nano argilas, com adsorção máxima a cru de 30%, porém, sendo mais reativas perdem sua estrutura mais rapidamente que os demais materiais estudados, e assim perdem suas propriedades adsorventes.

Entre os óxidos e hidróxidos há um bom comportamento tanto da sílica precipitada (material sintético) quanto da gibbsita (hidróxido de alumínio). Contudo, a gibbsita, apesar de manter sua superfície específica e seu máximo de adsorção de água, apresenta uma elevada histerese da curva de dessorção. Isto é uma limitação, pois, apesar de adsorver facilmente a umidade, não é capaz de liberá-la com

Tabela 3. Resultados da variação de superfície específica com a temperatura do silicato natural e dos aluminossilicatos ensaiados.

BET (m^2/g)	De natureza argilosa			Não argilosos			Sintético
	Bentonita	Atapulgita	Sepiolita	Nano argila	Diatomácea	Zeólita natural	
Cru	65	291	340	73	14	37	303
800°C	12	100	110	2,6	5	20	180
900°C	7	85	72	0,2	3	5	130
1000°C	3	31	20	0,2	1	2	62

Tabela 4. Resultados da variação de superfície dos óxidos e hidróxidos ensaiados.

BET (m^2/g)	Óxidos		Hidróxido
	Sílica precipitada	Alumina γ	Gibbsita
Cru	199	37	115
800°C	196	20	113
900°C	191	5	106
1000°C	188	2	91

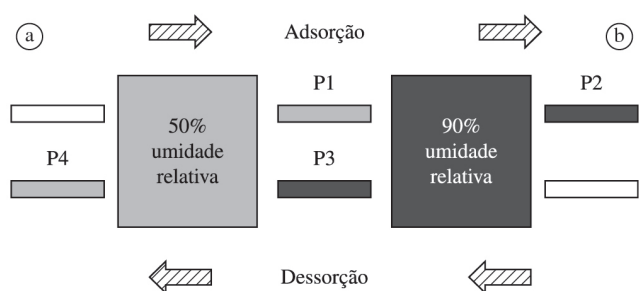


Figura 1. Gráfico do procedimento de medição da capacidade de adsorção (a) e da capacidade de dessorção (b) de um revestimento cerâmico.

a mesma facilidade. Como não há uma diminuição significativa de sua superfície específica ao ser tratada termicamente, suas propriedades de adsorção de umidade são afetadas provavelmente devido a sua transformação de hidróxido de alumínio a óxido de alumínio amorfo em torno de 400 °C. Este material pode manter sua superfície específica até 900 °C, mas a maiores temperaturas ocorre sua transformação a coríndon.

Para a preparação das composições foram escolhidos três materiais, um de origem natural e os outros dois sintéticos, com boas propriedades de adsorção/dessorção. Foi selecionada a sepiolita como matéria-prima natural e o aluminossilicato e a sílica precipitada como matérias-primas sintéticas.

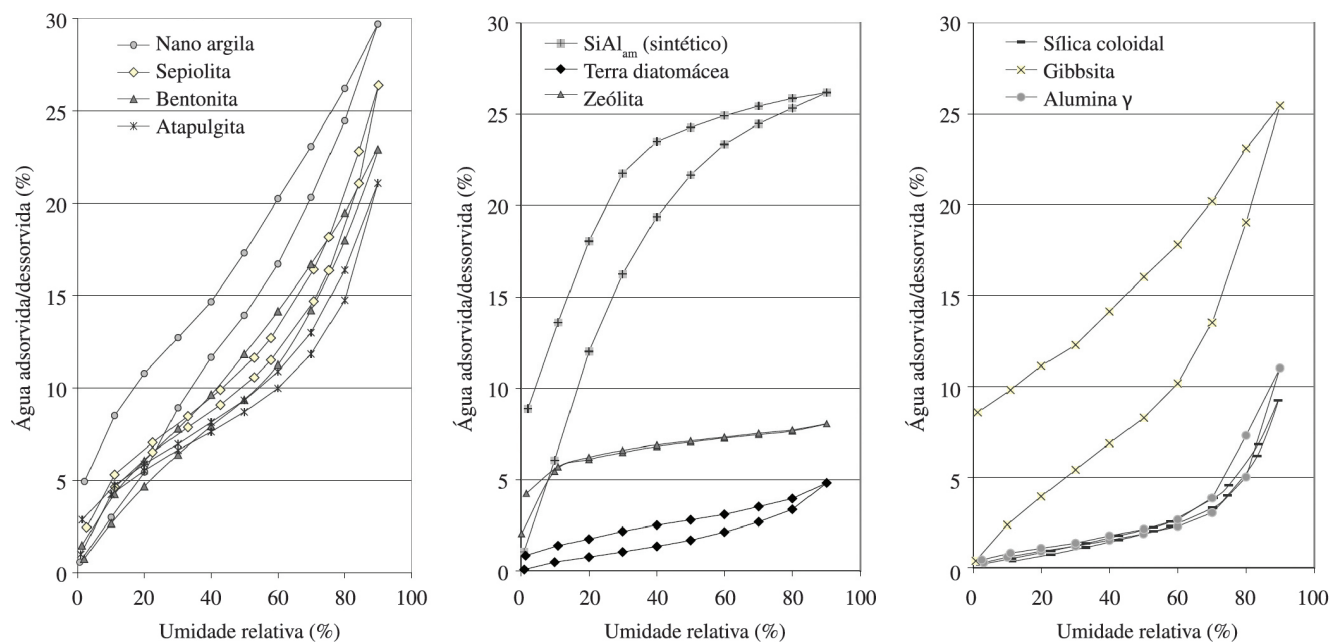


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de água para os materiais crus.

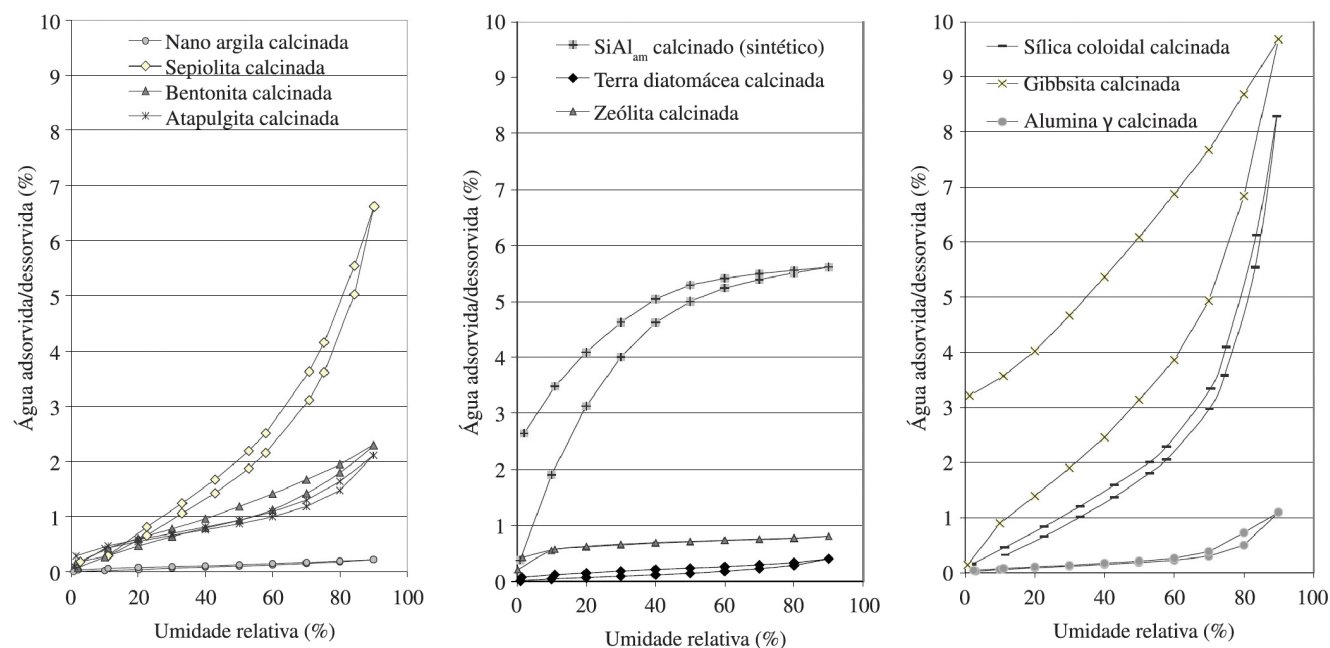


Figura 3. Isotermas de adsorção/dessorção de água para os materiais queimados a 900 °C.

Tabela 5. Características das peças queimadas a 1100 °C da composição de base.

Densidade aparente (g/cm ³)	Diâmetro médio de poro (μm)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Porosidade aberta (%)	Resistência à flexão (kgf/cm ²)	CRU (g/m ²) em 24 h
1,745	1,20	0,190	33	175	<5

Tabela 6. Percentual em massa dos componentes das várias composições ensaiadas usando-se sepiolita.

	Composição 1	Composição 2	Composição 3	Composição 4
Composição de base (%)	95	90	80	75
Sepiolita (%)	5	10	20	25

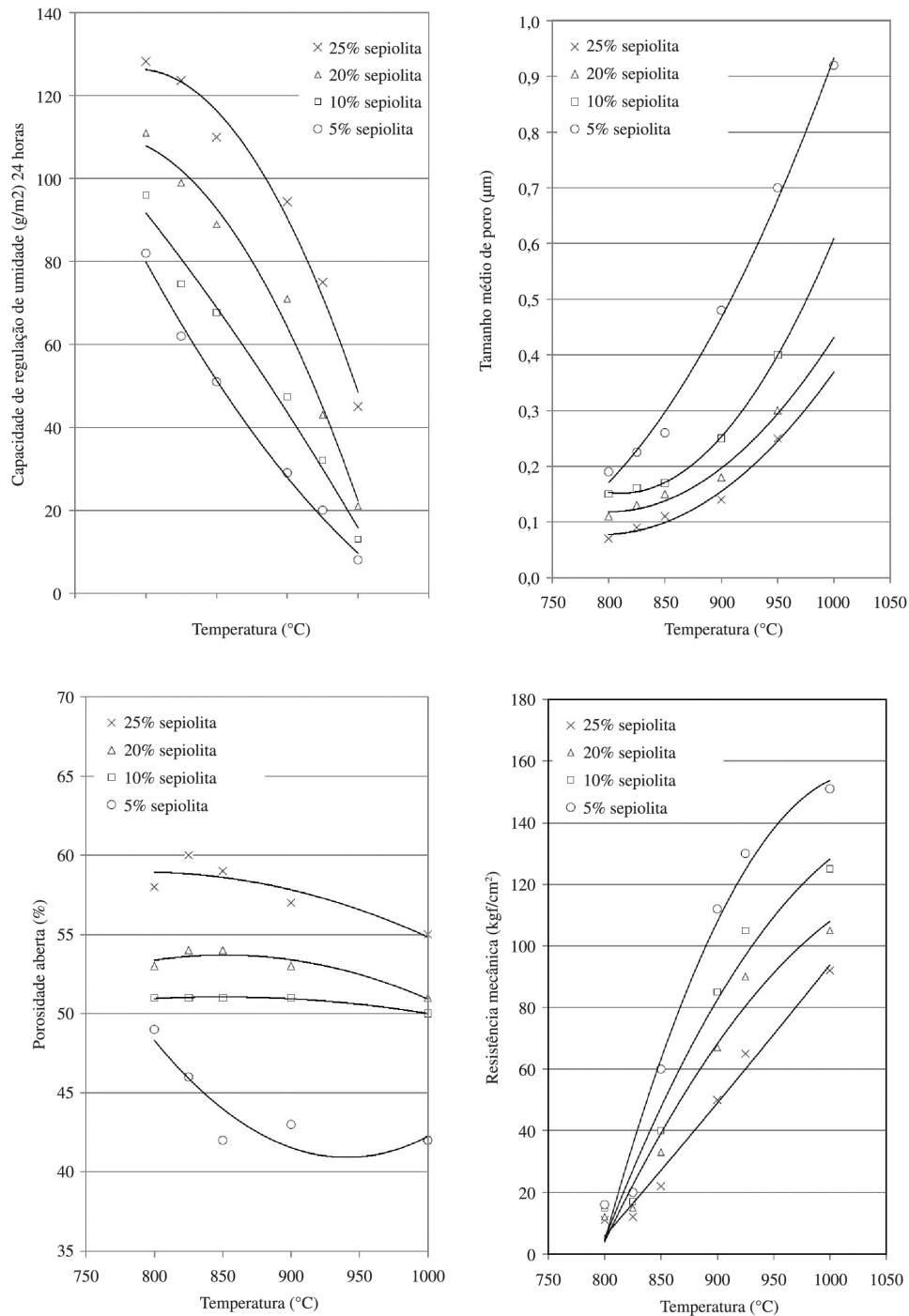


Figura 4. Variação da capacidade de regulação de umidade, do tamanho médio de poro, da porosidade média e da resistência mecânica das composições de sepiolita com a temperatura máxima de queima.

Tabela 7. Percentual em massa dos componentes das várias composições ensaiadas usando-se matérias-primas sintéticas.

	Composição 5	Composição 6
Composição de base (%)	99	95
Agente adsorvente (%)	SiAl _{am} sintético: 1	Sílica precipitada: 5

Tabela 8. Resistência à flexão e capacidade de regulação de umidade das amostras obtidas com as composições formadas com matérias-primas sintéticas queimadas a 900 °C.

	Composição 5	Composição 6
Resistência à flexão (kgf/cm ²)	124	59
CRU (g/m ²) 24 h	32	119

3.2. Formulação e caracterização das composições

3.2.1. Composição de base

A Tabela 5 indica as características das peças queimadas a partir da composição base utilizada para a realização dos ensaios

3.2.2. Composições com matéria-prima natural (sepiolita)

A Tabela 6 mostra as composições ensaiadas utilizando-se sepiolita como matérias-primas.

Foram realizadas queimas em diferentes temperaturas de queima para determinar a variação dos parâmetros de interesse com a temperatura: capacidade reguladora de umidade, resistência mecânica à flexão, tamanho médio de poro e porosidade. A Figura 4 mostra estes parâmetros em função da temperatura de queima.

Dos resultados obtidos, percebe-se que, para qualquer percentual de sepiolita, ao se aumentar a temperatura de queima há uma diminuição da capacidade de regulação de umidade e da porosidade, mas um aumento da resistência mecânica e do tamanho médio de poro. Para qualquer temperatura de queima, ao se aumentar o percentual de sepiolita há uma aumento da capacidade de regulação de umidade e uma diminuição da resistência mecânica e do tamanho médio de poro. Desta forma, parece existir uma íntima relação entre a capacidade de regulação de umidade e o tamanho médio de poro.

Da mesma forma observa-se, como era de se esperar, que o aumento da porosidade, ou pela diminuição da temperatura de queima ou pela adição de sepiolita, produz uma diminuição da resistência mecânica da peça, embora este não seja o único fator de influência, pois a resistência mecânica também depende das fases cristalinas/amorfas que são produzidas durante o tratamento térmico.

Uma composição com 20% de sepiolita tratada termicamente a 900 °C possui uma capacidade de regulação de umidade de 95 g/m², com tamanho médio de poro de 0,13 µm, densidade de 1,19 g/cm³ e porosidade de 57%, mas a resistência mecânica à flexão é baixa, 71 kgf/cm². Para corrigir este inconveniente foi adicionado à composição um aditivo fundente à baixa temperatura em percentual inferior a 1%, que aumenta a resistência mecânica a 100 kgf/cm² sem alterar sua capacidade de regulação de umidade.

3.2.3. Composições com matéria-prima sintética (aluminossilicato e sílica precipitada)

A Tabela 7 mostra as composições das misturas feitas a partir das matérias-primas sintéticas aluminossilicato e sílica precipitada. Por razões econômicas, o percentual limite usado para estas matérias-primas não foi superior a 5% em massa no total da composição. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos a partir das composições.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 8 observa-se que a composição 5 aumenta a resistência mecânica em detrimento da capacidade de regulação de umidade, mas na composição 6 observa-se justamente o oposto, uma boa capacidade de regulação de umidade e uma baixa resistência mecânica.

A pesquisa ainda está em andamento, com objetivo de melhorar ambas as composições, otimizando tanto as condições de

processamento quanto de composição, com adição de aditivos para se obter a máxima capacidade de regulação de umidade com resistências mecânicas aceitáveis.

4. Conclusões

Foi estudada a possibilidade de se obter composições cerâmicas para se fabricar placas com capacidade de regulação de umidade.

Para isto foram estudadas diversas matérias-primas que poderiam apresentar boas características de capacidade de regulação de umidade, tanto naturais quanto sintéticas. Comprovou-se que, embora a superfície específica do material influa sobre a capacidade de água adsorvida, não existe uma relação clara entre a superfície específica e a capacidade de adsorção de umidade do material. Materiais com valores de superfícies específicas similares apresentam curvas de adsorção/dessorção muito diferentes, o que mostra que o fenômeno de capacidade de regulação de umidade está intimamente relacionado com a estrutura porosa do material. Das matérias-primas estudadas as que apresentam as melhores propriedades são a sepiolita, como matéria-prima natural, e a sílica precipitada, como matéria-prima sintética.

Com relação à formulação das composições, foi obtida uma composição incorporando sepiolita (20%) com uma boa capacidade de regulação de umidade (95 g/m²) e resistência mecânica aceitável (100 kgf/cm²). A utilização de compostos sintéticos em composições reguladoras de umidade deve ser otimizada.

Agradecimentos

O presente trabalho é resultado do projeto TECNOCAI (Tecnologias eficientes e inteligentes orientadas à saúde e ao conforto em ambientes internos) CEN 20091010, patrocinado pelo Centro para o Desenvolvimento Tecnológico e Industrial (CDTI), parte do programa CENIT-E.

Referências

1. EUROPEAN COMMISSION. **Consumption of energy**. Disponível em: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Consumption_of_energy>.
2. ENERGY EFFICIENCY AND CERTIFICATION OF CENTRAL AIR CONDITIONERS – EECCAC. **Final Report**. EECCAC, abr. 2003.
3. INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA - INE. Encuesta de Hogares y Medio Ambiente. Año 2008. **Notas de prensa**, 22 abr. 2009. Disponível em: <<http://www.ine.es/prensa/np547.pdf>>.
4. ONODERA, Y. et al. Bactericidal allophanic materials prepared from allophane soil I: Preparation and characterization of silver/phosphorus-silver loaded allophanic specimens. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 123-134, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00038-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00038-7)
5. ONODERA, Y. et al. Bactericidal allophanic materials prepared from allophane soil II: Bactericidal activities of silver/phosphorus-silver-loaded allophanic specimens. **Applied Clay Science**, v. 18, p. 135-144, 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00039-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00039-9)
6. ISHIDA, E. H. Canalización de las fuerzas de la naturaleza: los materiales

- conscientes del ser humano y de la tierra pueden crear nuevas olas. In: QUALICER, 2004, Castellón. **Anales...** Castellón, 2004. v. 1, p. Con3-Con24.
7. GARVEY, C. E. **Process of making superabsorbent polyurethane foam**. US Patent 4.731.391, 1988.
 8. KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual de mineralogía I: basado en la obra de J. Dana**. 4. ed. Barcelona: Reverté, 2002.
 9. KOTAMA, M. et al. **Moisture control construction material**. US 6472061-B2, 29 oct. 2002.
 10. WATANABE, O.; FUKUMIZU, H.; ISHIDA, E. H. Desarrollo de un material de construcción con control autónomo de la humedad mediante mesoporos. In: QUALICER, 2008, Castellón. **Anales...** Castellón, 2008. v. 2, p. P.BB19-P.BB29.