

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

LUCAS NASCIMENTO DE LIMA

Influência da substituição de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas de cimento

São Paulo

2023

LUCAS NASCIMENTO DE LIMA

Influência da substituição de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas de cimento

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração Engenharia Civil

Orientador: Prof. Dr. Vanderley M. John

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.


Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de fevereiro de 2023

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



Catálogo-na-publicação

de Lima, Lucas

Influência da substituição de ligante por filler calcário na refletância de pastas de cimento / L. de Lima -- versão corr. -- São Paulo, 2023.
133 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1. Materiais de Construção 2. Conforto térmico 3. Impactos ambientais
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Nome: DE LIMA, Lucas Nascimento

Título: Influência da substituição de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas de cimento

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 12/12/2022

Banca Examinadora

Prof. Dr. Vanderley M. John

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Kelen Almeida Dornelles

Instituição: Instituto de Arquitetura e Urbanismo da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Ana Filipa Ferreira da Silva Cigarro Matos

Instituição: Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Não poderia ter concluído minha jornada sem a ajuda de diversos colegas e é uma honra lembrar deles nestas páginas.

Aos meus amigos Beatriz Rodrigues e Daniel Souza que me aconselharam durante os momentos em que o peso da pesquisa desabava sobre mim, por renderem as risadas mais sinceras e pelo planejamento de viagens que nunca aconteceram.

Ao Victor Keniti Sakano pela ajuda com a reologia das pastas e pela confecção das formas utilizadas na primeira etapa do trabalho. Gostaria de agradecer especialmente ao José Augusto Mesquita por toda ajuda e amizade durante todo o processo, seja com o auxílio no entendimento da trabalhabilidade das pastas, na confecção das centenas de amostras e nas longas conversas nas quais mal conseguíamos parar de gargalhar.

À minha querida amiga Liz Zanchetta pela ajuda com a confecção de pastilhas que salvaram meu mestrado e pela execução de microscopias que mais parecem obras de arte. Ao Marco Quattrone que me guiou pelos cálculos durante a noite, até ter certeza que eu havia entendido os conceitos, além das valiosas dicas para as publicações.

À Amanda Bastos, Natália Vieira, Ana Luiza Mendes e Luísa Baby, que ficaram até altas horas comigo no laboratório, auxiliando na confecção das amostras. À Daniele Pessutto pela ajuda com a termogravimetria. Ao Pedro Abrão e Fernanda Belizário por toda paciência e disponibilidade para auxiliarem e ensinarem um mestrando que por vezes estava completamente perdido no assunto.

A todos os meus amigos que faziam uma barreira contra os quero-queros, me protegendo quando eu precisava acessar o campo de exposição e que faziam piadas ao voltarmos sãos e salvos para a universidade.

Para a Alana Pacheco, Tatiane Hentges, Monique Lunardi e Jeferson Lima pelo apoio, incentivo e por tornarem a jornada acadêmica menos estressante. Aos excelentíssimos técnicos que me ensinaram e auxiliaram durante toda a jornada, Jéssica e Edvaldo.

Aos meus professores, Sérgio Ângulo, Antônio Coelho, Maria Alba, Antônio Figueiredo, Renata Montes, Luís Bitencourt, Rafael Pillegi, César Romano, Carmen Andrade, Daniela Angulo e Gibson Meira por todos os ensinamentos que transmitiram durante minha jornada na pós-graduação.

Ao professor Flávio Maranhão e ao meu colega Renan Andrade por contribuírem de forma solícita, cordial e solidária ao emprestarem a câmera termográfica.

Aos membros do CIB, CCP, ao diretor Reinaldo Giudici por terem colaborado para a realização de um sonho, tanto profissional quanto pessoal que foi a participação no World Building Congress 2022, na Austrália. Sem vocês não teria sido possível.

Um agradecimento especial aos meus dois orientadores e mentores, Vanderley John e Márcia Shirakawa, por toda a paciência e conselhos durante minha carreira acadêmica. Não seria metade do pesquisador que sou hoje sem sua ajuda.

Aos membros da minha banca de qualificação e defesa, Prof. Kelen Dornelles, Prof. Deivis Marinoski e Dr. Ana Silva por terem colaborado com meu trabalho de forma construtiva, me inspirando e instruindo a como melhorar meu trabalho.

E especialmente à minha família: minha avó, Valda, pelo orgulho que expressa ao falar comigo, minha tia Juliana, por me tratar como seu filho, por toda a paciência que teve comigo e por me mostrar ao mundo como se fosse a pedra mais preciosa do planeta e um agradecimento especial ao meu amor e melhor amigo, Bruno Oliveira, que além de me encher de alegria após concordar passar o resto da vida ao meu lado, me apoiou em todos os momentos em que eu fraquejei durante a pesquisa e me deu forças para continuar firme e forte até o fim.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

DE LIMA, Lucas Nascimento. **Influência da substituição de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas de cimento.** 2022. 133f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

O uso de teores cada vez mais altos de *filler* em peças cimentícias tem se tornado tendência mundial para diminuir a pegada de carbono associada à produção de cimento. Entretanto, a literatura não analisou o efeito da substituição de ligante por *filler* calcário no albedo de matrizes cimentícias. Este trabalho teve como objetivo avaliar como a substituição de cimento por *filler* calcário afeta a refletância solar de pastas cimentícias. Para tanto analisou-se 8 misturas de pasta de cimento, feitas com cimento cinza (CPV) e cimento branco com diferentes teores de *filler* (0%, 10%, 35% e 50%). Para as pastas de cimento cinza a substituição de cimento por 50% de *filler* foi responsável por aumentar a refletância das pastas em 33%, principalmente no infravermelho, já para as pastas de cimento branco houve pouco aumento da refletância (4%), entretanto, apresentaram queda acentuada na pegada de CO₂ (61,2%). As pastas de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler*, que apresentavam melhor resultado agregado de alta refletância e baixa pegada de carbono, foram expostas por 12 meses na cidade de São Paulo para análise da durabilidade após envelhecimento natural e após serem pré-condicionadas por carbonatação, aumento do tempo de molhado e a combinação de ambos, visando facilitar a degradação para que ocorresse de forma acelerada. Também foram expostas, como forma de comparação, amostras de pasta de cimento branco sem *filler* e sem carbonatação prévia. A degradação foi acompanhada por quatro quesitos: desempenho como superfícies frias, alteração estética, variação de superfície e avaliação microbiológica por microscopia óptica. Após 12 meses de exposição, as amostras sem *filler* foram as que mais perderam refletância (7,32%), em decorrência da deposição de material particulado e crescimento microbiano em fissuras de secagem e retração. Portanto, o uso de *filler* aparenta promover superfícies com manutenção da refletância. O pré-condicionamento das amostras por carbonatação e ampliação do tempo de molhado foi capaz de reduzir apenas 2,38% da refletância inicial.

Palavras-chave: refletância; pasta de cimento; *filler* calcário.

ABSTRACT

DE LIMA, Lucas Nascimento. **Influence of the replacement of binder by limestone filler on the reflectance of cement pastes**. 2022. 133p. Dissertation (Master's in Science and Civil Engineering) – Polytechnic School, University of São Paulo, São Paulo, 2022.

The use of increasingly high levels of limestone filler in cementitious pieces has become a worldwide trend to reduce the carbon footprint associated with cement production. However, the literature has not analyzed the effect of replacing binder with limestone filler on the albedo of cementitious matrices. This work aimed to evaluate how the replacement of cement by limestone filler affects the solar reflectance of cementitious pastes. For that, 8 mixtures of cement paste were analyzed, made with gray cement (CPV) and white cement with different filler contents (0%, 10%, 35% and 50%). For the gray cement pastes, the replacement of cement by 50% of filler was responsible for increasing the reflectance of the pastes by 33%, mainly in the infrared, while for the white cement pastes there was little increase in reflectance (4%), however, showed a sharp drop in CO₂ footprint (61.2%). The white cement pastes with 50% replacement of binder by filler, which presented the best aggregate result of high reflectance and low carbon footprint, were exposed for 12 months in the city of São Paulo for analysis of durability after natural aging and after being pre-conditioned by carbonation, increased wetting time and the combination of both, aiming to facilitate the degradation so that it occurred in an accelerated way. As a means of comparison, samples of white cement paste without filler and without previous carbonation were also exposed. The degradation was followed by four criteria: performance as cool surfaces, aesthetic alteration, surface variation and microbiological evaluation by optical microscopy. After 12 months of exposure, the samples without filler were the ones that lost the most reflectance (7.32%), due to the deposition of particulate material and microbial growth in drying and shrinkage cracks. Therefore, the use of filler appears to promote surfaces with maintenance of reflectance. The preconditioning of the samples by carbonation and extension of the wetting time was able to reduce only 2.38% of the initial reflectance.

Keywords: reflectance; cement paste; limestone filler.

Lista de ilustrações

Figura 1 - Misturas utilizadas no experimento, adquiridas pela substituição (em massa) de cimento branco e cimento Portland tipo V, por filler calcário. A imagem apresenta a nomenclatura atribuída a cada mistura.	19
Figura 2 - Microscopia digital das pastas de cimento cinza (coluna da esquerda) e cimento branco (coluna da direita) com 0% e 10% de substituição de cimento por filler calcário ...	25
Figura 3 - Variação de cor entre as coordenadas a) $L^* \times a^*$ e b) $a^* \times b^*$ para as amostras de cimento cinza e cimento branco com diferentes teores de filler calcário	26
Figura 4 - Variação da refletância em função do teor de filler para as pastas de cimento a) cinza e b) branco. Os valores descritos em porcentagem representam a parcela de substituição de ligante por filler calcário.....	27
Figura 5 - Comparação dos valores de refletância obtidos pela integração das curvas geradas pela espectrofotometria e os valores obtidos com o refletômetro portátil	30
Figura 6 - Valores de refletância obtidos pela análise das pastas de cimento cinza (CPV) e branco (CPB) com diferentes teores de filler avaliadas no presente trabalho, em comparação com os trabalhos de Marceau e VanGeen (2008) e Boriboonsomsin e Reza (2011), onde foram avaliados concretos com diferentes teores de cinza volante, escória de alto-forno e a combinação de cinza volante com escória de alto-forno.....	31
Figura 7 - Refletância do filler calcário, a) cimento cinza anidro, cimento cinza hidratado, b) cimento branco anidro e cimento branco hidratado.....	34
Figura 8 - Curvas de refletância estimadas para as misturas com 10%, 35% e 50% de substituição de ligante por filler calcário nas amostras feitas com a) cimento cinza e b) cimento branco. As curvas experimentais das misturas com 50% de filler foram adicionadas em ambos os casos para permitir comparação.....	35
Figura 9 - Correlação entre os valores estimados e medidos de refletância para as pastas feitas com cimento branco e cinza com diferentes teores de filler calcário	36
Figura 10 – Rugosidade (Surface Index) das pastas de cimento Portland cinza e branco em função da substituição do ligante por crescentes teores de filler.....	38
Figura 11 - Correlação entre Intensidade de Carbono da Refletância e teor de filler para as pastas de cimento branco e cinza.....	40

Figura 12 - Localização do campo de envelhecimento de São Paulo e detalhe do rack de exposição	53
Figura 13 – Características da cidade de São Paulo, durante o período de exposição das amostras, em a) dados meteorológicos e b) dados de material particulado na atmosfera. ...	54
Figura 14 - Mapeamentos dos locais utilizados na superfície das amostras para a aquisição de dados. Cada segmento da imagem indica a quantidade e local dos dados coletados na superfície das amostras e abaixo a identificação do ensaio.....	55
Figura 15 – Efeito do envelhecimento na refletância de pastas de cimento branco e filler. (a) é apresentada a variação da refletância em função do tempo de exposição das amostras e em b) a comparação entre a refletância inicial e refletância após 12 meses de envelhecimento. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.	62
Figura 16 - Refletância média nos espectros ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IV) das amostras não expostas e expostas após 12 meses em São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.	63
Figura 17 – Emitância térmica das amostras não expostas e expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.....	65
Figura 18 - SRI médio das amostras não expostas e expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado. O gráfico apresenta os valores mínimos a serem considerados para a pontuação no LEED para coberturas de baixa inclinação (BI ₀) e o respectivo valor	

mínimo após 12 meses de envelhecimento (BI ₁₂) estimado considerando uma degradação linear.	65
Figura 19 - Temperatura superficial das amostras alocadas no sítio de exposição. A imagem foi adquirida com uma câmera termográfica em um dia ensolarado com poucas nuvens. ..	66
Figura 20 - Avaliação da temperatura superficial das amostras durante 7 dias do mês de julho de 2022, ao fim da campanha de exposição em São Paulo. A temperatura do ar e umidade relativa são plotadas no gráfico, assim pcomo a temperatura superficial de uma amostra de pasta de cimento CPV, sem filler, como forma de comparação. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.	67
Figura 21 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo após chuva em 14 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.	68
Figura 22 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo durante a madrugada de 15 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.	68
Figura 23 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo durante o fim da manhã e começo da tarde de 17 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.	69
Figura 24 - Scanner representando uma amostra não exposta e a amostra considerada mais suja de cada lote após 12 meses de exposição em São Paulo. Para a classificação das amostras	

"0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado..... 70

Figura 25 - Variação de cor na coordenada L* (a), coordenada a* (b) e coordenada b* (c), antes e durante a exposição na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado..... 72

Figura 26 - Comparação entre a refletância das amostras após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo e a área superficial encoberta, calculada por tratamento de imagem no software Gimp2. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado..... 73

Figura 27 - Variação da rugosidade superficial das amostras não expostas e após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado..... 74

Figura 28 - Correlação entre os valores de refletância e rugosidade superficial das amostras expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado. 75

Figura 29 - Variação da rugosidade superficial causada pela lixiviação da pasta de cimento. Em a) vê-se a superfície de uma amostra com 50% de filler, carbonatada previamente e com isopor antes da exposição natural. Em b) é ilustrado a superfície de uma amostra do mesmo lote após 12 meses de exposição natural, onde a camada superficial de hidratos não se encontra presente e as partículas de filler calcário predominam. Na imagem b) pe possível observar também a presença de estruturas cocóides, possivelmente esporos de fungos..... 76

Figura 30 - Avaliação da presença de microrganismos e/ou material particulado nas amostras expostas em São Paulo por 12 meses. Para a classificação das amostras “50F” amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, “C” amostras carbonatadas previamente e “I” amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.	77
Figura 31 – Imagens adquiridas por microscopias eletrônica de varredura, com mapeamento por EDS da amostra de pasta de cimento branco (0F) considerada mais suja após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo. As imagens representadas por a), b), c), e d) ilustram diferentes pontos da mesma amostra	78
Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, submetida à carbonatação acelerada e conectada à uma placa de isopor para ampliação do tempo de molhado (50F + C + I) considerada a mais suja após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo.....	78
Figura 33 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco sem filler, sem isopor e sem carbonatação prévia (0F) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.	79
Figura 34 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, sem isopor e sem carbonatação prévia (50F) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.	80
Figura 35 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, sem isopor e com carbonatação prévia (50F + C) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.	80
Figura 36 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, com isopor e sem carbonatação prévia (50F + I) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.	81
Figura 37 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, com isopor e com carbonatação prévia (50F + C + I) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.....	81
Figura 38 - Colonização microbiana sobre uma amostra de fibrocimento pintada, exposta por 12 meses na cidade de São Paulo. Na superfície da amostra é possível ver a ramificação das colônias fúngicas devido a o aparecimento de hifas.....	82

Figura 39 - Avaliação da alcalinidade por fenolftaleína das amostras expostas por 12 meses em São Paulo. Em a) 0F, b) 50F, c) 50F+C, d) 50F +I e e) 50F + C + I. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco sem filler, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado. 83

Figura 40 - Variação da umidade das amostras em função do tempo de secagem. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco sem filler, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado..... 84

Lista de tabelas

Tabela 1 - Caracterização das matérias primas utilizadas para a confecção das amostras. Os valores cromáticos são representados por L* (branco = 100, preto = 0), a* (positivo = vermelho, negativo = verde) e b* (positivo = amarelo, negativo = azul).....	17
Tabela 2 – Composição química das matérias primas (%) adquirida por fluorescência de raios-x	17
Tabela 3 - Traços em massa das pastas de cimento cinza e cimento branco.....	20
Tabela 4 - Resultados de refletância solar, emitância térmica, Solar Reflectance Index (SRI), temperatura superficial e intensidade de carbono das amostras de pasta de cimento com diferentes teores de filler calcário.....	24
Tabela 5 - Arranjo experimental das amostras submetidas a envelhecimento natural em São Paulo por 12 meses. São apresentados os códigos de cada lote de amostras analisado. Os números entre parênteses indicam a quantidade de amostras por lote.	52
Tabela 6 - Classificação visual de crescimento microbiano proposta pela norma ASTM D5590-21	60
Tabela 7 - Variação de cor na escala cinza (ΔL^*), e nas coordenadas cromáticas de verde a vermelho (Δa^*) e de amarelo a azul (Δb^*), assim como a variação total de cor (ΔE). Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.	73

Lista de abreviaturas e siglas

ICU	Ilhas de calor urbanas
MCS	Material cimentício suplementar
CPV-ARI	Cimento Portland, tipo V, com alta resistência inicial
CPB	Cimento Portland Branco
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
MEV-EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura com análise de Espectroscopia por Energia Dispersiva
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier

Sumário

Sumário.....	18
1 Introdução.....	11
2 Influência da substituição parcial de ligante por <i>filler</i> calcário na refletância de pastas cimentícias.....	14
2.1 Introdução.....	14
2.2 Materiais e métodos.....	16
2.2.1 Preparo das amostras.....	18
2.2.2 Análise das amostras.....	21
2.2.2.1 Avaliação da variação estética por microscopia óptica em baixo aumento	21
2.2.2.2 Análise de cor por método instrumental.....	21
2.2.2.3 Refletância solar.....	22
2.2.2.4 Emitância térmica.....	22
2.2.2.5 Solar Reflectance Index (SRI).....	23
2.2.2.6 Rugosidade.....	23
2.2.2.7 Intensidade de carbono da refletância (ICr).....	23
2.3 Resultados e discussão.....	24
2.3.1 Avaliação da variação estética por microscopia digital em baixo aumento...	24
2.3.2 Análise de cor por método instrumental.....	25
2.3.3 Refletância solar.....	27
2.3.4 Emitância térmica.....	36

2.3.5	<i>Solar Reflectance Index (SRI)</i>	37
2.3.6	Rugosidade	38
2.3.7	Intensidade de Carbono da Refletância (ICr)	39
2.4	Conclusões do capítulo	40
3	Avaliação da refletância de pastas de cimento (com alto albedo e baixa pegada de CO ₂) após 12 meses de exposição natural em São Paulo.	42
3.1	Introdução	42
3.2	Materiais e Métodos	49
3.2.1	Amostras	49
3.2.2	Pré-condicionamento das amostras para promover degradação acelerada.....	50
3.2.2.1	Redução da alcalinidade.....	50
3.2.2.2	Aumento do tempo de molhado	51
3.2.3	Exposição	52
3.2.4	Coleta, secagem e devolução.....	54
3.2.5	Caracterização das amostras	55
3.2.5.1	Desempenho como superfícies frias.....	56
3.2.5.2	Alteração estética	57
3.2.5.3	Variação da superfície	57
3.2.5.4	Avaliação microbiológica	59
3.2.6	Análise estatística	60
3.3	Resultados e discussões	61
3.3.1	Desempenho como superfícies frias	61
3.3.2	Alteração estética.....	70
3.3.3	Alteração da superfície	74
3.3.4	Avaliação microbiológica.....	79

3.4	Conclusões do capítulo.....	87
4	Conclusões do trabalho.....	88
5	Referências	90
6	Apêndices	103
	Apêndice A – Caracterização das matérias primas	103
	Apêndice B – Granulometria das matérias primas	106
	Apêndice C – Termogravimetria das matérias primas	107
	Apêndice D – Resultados do espalhamento por mini- <i>slump</i> para as misturas de cimento branco e cinza com diferentes teores de aditivo superplastificante.....	108
	Apêndice E – Identificação das fases componentes da pasta através da microscopia eletrônica de varredura	109
	Apêndice F – Determinação da refletância em função do tempo de secagem	111
	Apêndice G – Análise estatística	114
	Apêndice H – Aparato para avaliação da temperatura superficial	119
	Apêndice I – Estudos preliminares de infravermelho por transformada de Fourier para detecção de microrganismos e material particulado.....	121

1 Introdução

O aumento da temperatura do ar nas cidades é um fenômeno estudado há muito tempo, com o primeiro registro reportado em 1833, por Luke Howard, que mediu a diferença de temperatura entre o meio urbano e o rural de Londres. Entretanto, apenas em 1960, com Gordon Manley, este fenômeno ganhou uma nomenclatura: Ilhas de Calor Urbanas (ICU) (SANTOS; AMORIM; DEREZYNSKI, 2017).

As ICU são decorrentes de fatores como a falta de vegetação, impermeabilização do solo, o uso de materiais de construção com alta absorção da radiação solar - materiais asfálticos e cimentícios em especial - além dos comumente usados para cobertura em edificações brasileiras (PRADO; FERREIRA, 2005) e é agravada pela emissão de poluentes dos automóveis (AKBARI; POMERANTZ; TAHA, 2001). Em países como os Estados Unidos, há uma considerável preocupação com as ICU pois elas são responsáveis pelo aumento crescente da demanda por energia utilizada em ar-condicionado (LÓPEZ-GUERRERO et al., 2022), e decorrente emissão de CO₂ para a geração de eletricidade, já que o sistema energético do país é baseado em combustível fóssil. Isto se repete em países da Europa e embora não seja um problema abordado no Brasil, já que a maior parte da energia gerada é renovável, as ICU promovem desconfortos térmicos tanto dentro quanto fora das edificações, como exemplo a ICU de São Paulo que apresenta variações de até 10°C na temperatura do ar em bairros do mesmo município (BARROS; LOMBARDO, 2016) colocando em risco as populações mais vulneráveis em decorrência de doenças relacionadas ao aumento da temperatura (BATTISTA; PASTORE, 2017; KEATINGE, 2003; SANTAMOURIS, 2014).

Visando mitigar os efeitos das ICU, algumas alternativas vêm sendo pensadas nas últimas décadas. Uma delas é aumentar o número de vegetação nas cidades e outra, com grande potencial para redução das ICU, são as superfícies frias (AKBARI; POMERANTZ; TAHA, 2001).

“Superfícies frias” é o nome dado a qualquer material que possua alta refletância solar, quando comparado a um material convencional de mesma cor, e alta emissividade, seja ele tinta, compósito cimentício, revestimento de telhados, etc.

Tanto a refletância (albedo) quanto a emissividade são relacionadas à forma com a qual a radiação solar interage com uma superfície, sendo que este fenômeno varia com a rugosidade da superfície (SANTOS et al., 2010), composição química do material, estado físico da matéria, entre outros (NOVO et al., 2014). Quando incidida sobre uma superfície a luz é dividida em 3 frações. A primeira é a parcela refletida, a segunda é a que atravessa o material (transmitida) e a terceira que é absorvida. Em superfícies opacas apenas as parcelas refletidas e absorvidas atuam no processo, sendo que a fração absorvida pelo material pode ou virar calor ou ser reemitida para o ambiente (emissividade). Tanto a refletância quanto a emissividade são caracterizadas por índices que vão de 0 a 1, sendo que para a refletância o 0 significa absorção total da luz e o 1 a reflexão total da luz (NOVO et al., 2014).

Portanto, essas propriedades são benéficas no esforço de mitigação das ICU pois proporcionam menos absorção da radiação solar por parte das edificações, diminuindo assim, as temperaturas internas dos edifícios, reduzindo os custos com resfriamento (ROSADO et al., 2014) e em larga escala diminuindo a temperatura das cidades (CAO et al., 2015), reduzindo o consumo de energia (POMERANTZ; ROSADO; LEVINSON, 2015), reduzindo a emissão de CO₂ decorrente da produção de eletricidade (GAO et al., 2014; GILBERT et al., 2019; POMERANTZ, 2018) e ajudando a mitigar o aquecimento global (ROSSI et al., 2013). Ademais, a melhoria do conforto térmico proporcionado pelo uso de superfícies frias também tem sido pesquisada no ramo alimentício, com avaliações reportadas para bezerreiros (FIORELLI et al., 2012) e aviários (CONCEIÇÃO et al., 2008) como forma de diminuir o estresse térmicos nos animais e em plantações, como forma de aumentar a produção (MANNI et al., 2020).

A alta refletância solar em geral se relaciona com superfícies de cores claras (AKBARI; POMERANTZ; TAHA, 2001), isso porque cerca de 44,7% da radiação solar, chega à Terra com comprimentos de onda correspondentes ao espectro visível (LEVINSON; AKBARI; BERDAHL, 2010). Entretanto, como o espectro infravermelho também contribui significativamente na composição da radiação solar (48,7%) o aumento da refletância nesses comprimentos de onda pode elevar o albedo total (PRADO; FERREIRA, 2005) e com este conhecimento foi possível desenvolver novos materiais com alta refletância a partir do uso de pigmentos coloridos frios (AKBARI et al., 2019; COSER et al., 2015; LEVINSON et al., 2010; PISELLO et al., 2013; ROSATI; FEDEL; ROSSI, 2020), que podem ser aplicados na formulação ou no acabamento de

diversos materiais, como telhas de concreto, fibrocimento e telhas asfálticas, permitindo maior versatilidade na arquitetura de um prédio que busque conforto térmico e eficiência energética (AKBARI et al., 2019; COSER et al., 2015; LEVINSON et al., 2010).

Além de revestimentos coloridos, estudos mostram o potencial de aumento da refletância em diversos outros materiais de construção, como pavimentos (CHEN; HU; CAO, 2019), revestimentos e coberturas, como telhas (PISELLO et al., 2013), membranas (PISELLO et al., 2017), caiação (WERLE; LOH; JOHN, 2014) e revestimentos autolimpantes (DANTAS; VITTORINO; LOH, 2019; TANG et al., 2021; WERLE, 2015) demonstrando a crescente demanda no desenvolvimento e pesquisa internacional de materiais que apresentem bom desempenho térmico.

Apesar do grande interesse pelo desenvolvimento de materiais frios coloridos, como dito anteriormente, grande parte do espectro solar chega à superfície terrestre em forma de radiação visível, e, portanto, superfícies claras como as promovidas pela substituição de cimento por *filler* calcário em peças cimentícias, podem apresentar mais refletância que superfícies cimentícias convencionais. Entretanto, não existem estudos na área avaliando a influência do uso de *filler* calcário na refletância de superfícies cimentícias.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar se a substituição de cimento por *filler* calcário altera a refletância de pastas cimentícias e acompanhar o desempenho de pastas de cimento com alta refletância envelhecidas por 12 meses na cidade São Paulo.

2 Influência da substituição parcial de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas cimentícias

2.1 Introdução

O constante avanço tecnológico na área de materiais torna o acompanhamento das propriedades ópticas de novas peças e componentes para telhados extremamente importante, visto que uma parcela majoritária dos materiais empregados para cobertura no Brasil possui baixo albedo (BORTOLI et al., 2016; PRADO; FERREIRA, 2005), e que, portanto, o uso disseminado pode acarretar na piora do efeito das ilhas de calor. Neste quesito, materiais cimentícios merecem cada vez mais atenção, já que telhas de concreto e fibrocimento correspondem a uma grande parcela das coberturas no país e levando em consideração que há uma tendência da indústria de modificar a composição dos cimentos para diminuir seu impacto ambiental.

O impacto ambiental da produção de cimento tem recebido grande atenção nas últimas décadas. Durante a fabricação do cimento ocorre o processo de descarbonatação do calcário (CaCO_3) para produção do clínquer Portland, que resulta na formação de CaO e CO_2 . Para que ocorra a descarbonatação e a reação do CaO com os compostos da argila, os fornos utilizados na produção de cimento chegam a cerca de 1500°C , produzidos pela queima de combustíveis fósseis. Com isso, a emissão de CO_2 na produção do ligante chega a $0,80 \text{ tCO}_2/\text{t}$ clínquer nos cimentos brasileiros (MILLER et al., 2018) e mundialmente representa de 5 a 7% de todo o CO_2 antropogênico anual (BENHELAL et al., 2013).

Como forma de mitigar as emissões de carbono do cimento, materiais cimentícios suplementares (MCS), como escória de alto-forno (TSAKIRIDIS et al., 2008; WANG; TRETTIN; RUDERT, 2005), cinzas volantes (DESCHNER et al., 2012), pozolanas (COBÎRZAN; BALOG; MOŞONYI, 2015) e *filler* calcário vêm sendo cada vez mais utilizados pela indústria.

Entretanto, existem limitantes para o emprego desses produtos como forma de mitigar as emissões de CO_2 . Em seu trabalho, John *et al.* (2018) descreve que o estoque de cinza volante e escória de alto-forno representará menos de 20% da produção de cimento em 2050 e que, portanto, não poderá suprir a demanda de MCS. O *filler*, ao contrário, tem potencial de escalabilidade, já que quase todas as rochas naturais inertes podem ser usadas para este propósito. Além disso, o *filler* calcário não somente pode ser utilizado na substituição de clínquer na fábrica, como também pode ser

empregado diretamente em peças de argamassa e concreto ao substituir o ligante, podendo chegar a teores de 70% sem interferir na resistência mecânica da peça, desde que haja a diminuição da relação água/cimento e melhora na reologia dos compósitos (JOHN et al., 2018).

Outros estudos demonstram ainda que o uso de *filler* tem efeitos positivos em matrizes cimentícias, já que é responsável por aumentar o empacotamento, dispersar os grãos de cimento aglomerados e diminuir a retração do compósito, além de promover a formação de poros menores e preencher a interface matriz-agregado deixando a mistura mais densa (LIU; YAN, 2010). O estudo proposto por Ramezaniapour *et al.* (2009) ainda ressalta que o uso de *filler* ajuda a diminuir a demanda por água e Berodier e Scrivener (2014) descrevem que a presença de *filler* durante a hidratação do cimento promove pontos de nucleação de C-S-H.

Quando considerada a disponibilidade, Scrivener, John e Gartner (2018) estimam que a produção de *filler* ultrapasse 6000Mt/ano, sendo que menos de 500Mt/ano são utilizados atualmente na produção de cimento. Já MCS's como escória de alto-forno e cinza volante representam menos de 1000Mt/ano, com cerca de 30% da produção em uso (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Portanto, o uso de *filler* apresenta escalabilidade e vantagem econômica, visto que sua produção exige apenas o uso de energia para moagem e não para calcinação (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Reis *et al.* (2021) complementam as vantagens do *filler* ao afirmar que o uso em argamassas apresenta taxas de carbonatação mais aceleradas quando comparadas a argamassas sem *filler*, acelerando, portanto, o sequestro e armazenamento de CO₂ da atmosfera.

Em seu review, John *et al.* (2018) apontam que pesquisas futuras utilizando o *filler* calcário em produtos cimentícios focarão na mineralogia, captura de carbono, durabilidade, estado fresco e resistência mecânica. Entretanto, a influência do *filler* na refletância de peças cimentícias não foi estudada e torna-se um assunto de extrema relevância quando consideradas as perspectivas do setor da construção para o uso deste tipo de material nas próximas décadas.

Como telhas de fibrocimento e de telhas de concreto são componentes de cobertura amplamente utilizados em casas de baixa renda de países em desenvolvimento (como Brasil, Índia e China), melhorar a refletância de componentes cimentícios pode ajudar a diminuir o desconforto térmico de grande parte da população mundial. Assim sendo, o objetivo deste capítulo é avaliar a influência da substituição de ligante por *filler* calcário na refletância de pastas cimentícias.

2.2 Materiais e métodos

Para avaliar como a refletância de pastas cimentícias se comporta mediante a substituição de ligante por *filler* calcário, o estudo analisou 8 formulações divididas em dois grupos: um feito com cimento comum e um feito com cimento branco, variando o teor de *filler* em 0%, 10%, 35% e 50%.

Nesta pesquisa, escolheu-se avaliar a refletância solar de pastas de cimento por constituírem a fração visível de matrizes cimentícias utilizadas como coberturas (telhas de concreto e fibrocimento, por exemplo). Desta forma, por ser a camada mais superficial dos compósitos, é também a camada responsável pela interação com a radiação solar.

Para a confecção das amostras utilizou-se 3 matérias primas: um cimento CPV-ARI da Holcim, daqui para frente chamado de “cimento cinza”, um cimento branco estrutural da Cemex e um filler calcário, composto principalmente de calcita, fornecido pela Brasilminas. As matérias primas foram caracterizadas por fluorescência de raios-X, granulometria, termogravimetria, densidade, área superficial específica, refletância e cor. Os métodos de análises dos métodos citados são descritos no Apêndice A – Caracterização das matérias primas e os principais resultados são apresentados na Tabela 1.

A densidade do cimento branco é menor do que a do cimento cinza, provavelmente pelos baixos teores de Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_3 , MnO e SrO em comparação ao CPV (ver Tabela 2). Entretanto, tanto a área superficial específica (Tabela 1), quanto a granulometria de ambos os cimentos (ver Apêndice B – Granulometria das matérias primas) indicam que eles têm o mesmo tamanho (maior parte das classes próxima a 0,02mm) e formato mais angular.

O *filler* calcário, comparado a ambos os cimentos, é menos denso, devido sua composição química majoritariamente composta por cal, com teores baixos de magnésio que o caracterizam como calcítico. Entretanto, a área superficial específica do *filler* indica que a matéria prima é mais esférica do que os grãos de cimento.

Quando comparadas as refletâncias, o *filler* calcário (0.94) e o cimento branco (0.86) são os mais refletivos, além de apresentarem alto valor no eixo da Luminância (L^*), avaliado pela colorimetria, indicando possuírem também alto grau de brancura (Tabela 1). O cimento cinza, entretanto, é

menos refletivo e mais escuro, com valores na coordenada b^* tendendo ao amarelo, que indicam a presença de óxidos de ferro e magnésio, confirmados pela fluorescência de raios-x (Tabela 2).

Tabela 1 - Caracterização das matérias primas utilizadas para a confecção das amostras. Os valores cromáticos são representados por L^ (branco = 100, preto = 0), a^* (positivo = vermelho, negativo = verde) e b^* (positivo = amarelo, negativo = azul).*

Produto	Densidade (g/cm³)	Área Superficial Específica (m²/g)	Refletância	L^*	a^*	b^*
Cimento branco	3,09	1,12	0,857 ± 0,00	90,24	-0,85	5,52
Cimento cinza	3,14	1,15	0,357 ± 0,01	59,52	0,17	9,34
<i>Filler</i> calcário	2,78	1,02	0,940 ± 0,00	96,86	0,20	0,79

Tabela 2 – Composição química das matérias primas (%) adquirida por fluorescência de raios-x

Óxido	Cimento cinza	Cimento branco	<i>Filler</i> calcário
<i>SiO₂</i>	15.00	21.76	2.36
<i>Al₂O₃</i>	3.64	4.32	0.37
<i>Fe₂O₃</i>	3.61	0.22	0.05
<i>CaO</i>	66.90	64.72	53.25
<i>MgO</i>	0.75	0.81	4.74
<i>SO₃</i>	2.98	4.55	0.02
<i>Na₂O</i>	0.41	0.02	0.05
<i>K₂O</i>	0.92	0.11	0.01
<i>TiO₂</i>	0.29	0.09	0.00
<i>P₂O₅</i>	0.17	0.04	0.02
<i>MnO</i>	0.06	0.00	0.00
<i>SrO</i>	0.55	0.03	0.01
<i>Perda ao fogo</i>	4.50	3.10	39.09
<i>Total</i>	99.78	99.77	98.09

Ao analisar a luminância (coordenada L^*) do cimento branco, conclui-se que o ligante atende às normas brasileiras (brancura maior que 78%) (ABNT, 2018) e condiz com os resultados apresentados por Carbone *et al.* (2009).

A termogravimetria dos cimentos (Apêndice C – Termogravimetria das matérias primas) apresenta picos de menos de 1% antes de 150°C, referentes à umidade e pré-hidratação que pode ser

considerada irrisória. Em 400°C ambos os cimentos apresentam perdas de massa de menos de 0,5% que podem estar relacionadas à decomposição de fases de aluminato (HOPPE FILHO, 2008) e próximos a 800°C ocorre uma considerável perda de massa tanto para o cimento branco (1,5%) quanto para o cimento cinza (4%). A perda de massa próxima aos 800°C está correlacionada com a descarbonatação de *filler* calcário adicionado ao cimento na fábrica e para ambos os casos são respeitados os requisitos da NBR 16697 (ABNT, 2018) relacionados aos teores máximos de substituição de ligante por MCS, sendo até 10% para o CPV e 25% para o cimento branco.

2.2.1 Preparo das amostras

Após caracterizadas, as matérias-primas foram empregadas na confecção de pastas com 0%, 10%, 35% e 50% de substituição de cimento por *filler* calcário. As substituições foram feitas em pastas usando cimento branco e cinza, resultando em 8 misturas que são apresentadas na Figura 1.

Após determinar a fração de ligante a ser substituída, calculou-se o teor de água de cada mistura utilizando o método proposto por Powers e Brownyard (1946). Para este cálculo manteve-se a porosidade capilar constante para os dois conjuntos de amostras (0,26 para as misturas feitas com cimento Portland cinza e 0,23 para as misturas feitas com cimento Portland branco). Esta porosidade foi adotada a fim de facilitar uma carbonatação induzida que foi utilizada na etapa seguinte do trabalho (ver item 3).

A primeira tentativa de confecção das amostras resultou em placas com defeitos de moldagem. Devido à grande relação água/cimento, as amostras sem *filler* apresentaram maior espalhamento pelo ensaio de *mini-slump*, enquanto as amostras com teores mais altos (35% e 50%, principalmente) apresentaram um comportamento semelhante ao de “goma de mascar”, tornando o espalhamento mais difícil.

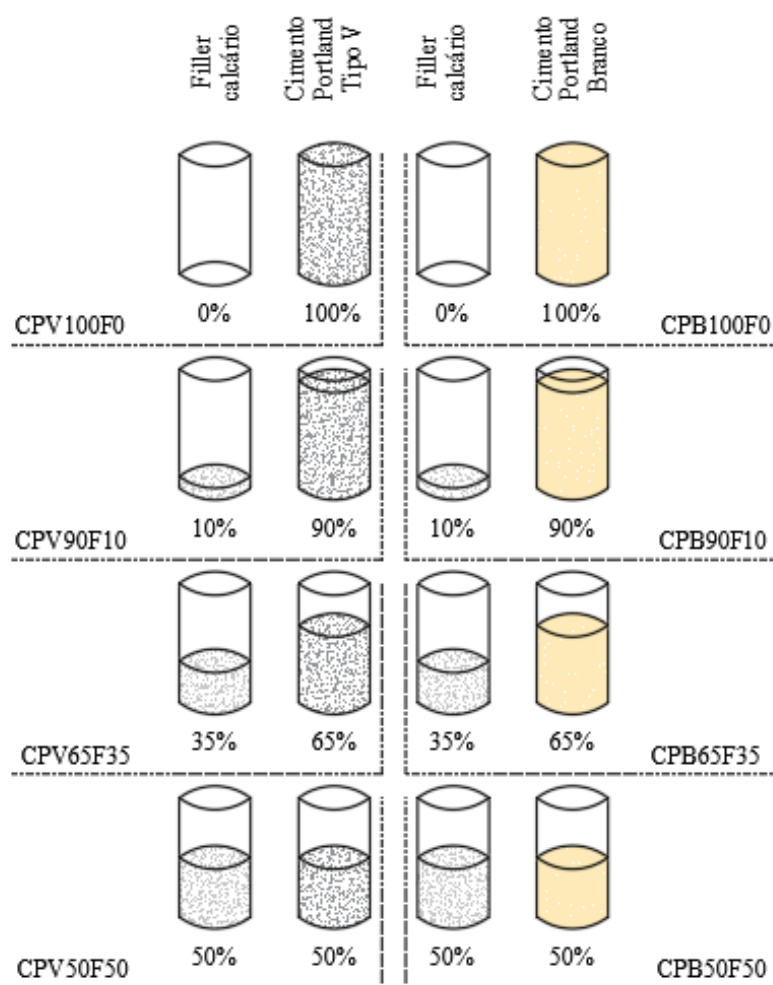


Figura 1 - Misturas utilizadas no experimento, adquiridas pela substituição (em massa) de cimento branco e cimento Portland tipo V, por filler calcário. A imagem apresenta a nomenclatura atribuída a cada mistura.

Para ajustar as propriedades reológicas das misturas, optou-se por utilizar um aditivo superplastificante (Melflux) com o intuito de gerar maior fluidez nas pastas com *filler*. Para isso, foram testados teores crescentes de superplastificante até que as misturas apresentassem espalhamento semelhante ao encontrado para o traço sem adição de *filler* (ver Apêndice D – Resultados do espalhamento por mini-slump para as misturas de cimento branco e cinza com diferentes teores de aditivo superplastificante). Ademais, para evitar a exsudação das pastas, utilizou-se 0,03g de um retentor de ar (Tylose MH 100001 P6) em todas as misturas. Como resultado, as pastas atingiram uma consistência padronizada facilmente moldável às formas e sem apresentar exsudação.

Com os parâmetros reológicos ajustados, foi estabelecida a proporção de materiais para cada mistura conforme mostrado na Tabela 3 e novas amostras puderam ser feitas.

Tabela 3 - Traços em massa das pastas de cimento cinza e cimento branco

Pastas de cimento Portland cinza (CPV)					
Pasta	Cimento (g)	Água (ml)	Filler (g)	Tylose (g)	Melflux (g)
CPV100F0	130,93	78,44	0,00	0,03	0,00
CPV90F10	120,75	76,11	13,59	0,03	0,03
CPV65F35	99,46	68,19	54,24	0,03	0,04
CPV50F50	84,50	61,62	85,59	0,03	0,13
Pastas de cimento Portland branco (CPB)					
Pasta	Cimento (g)	Água (ml)	Filler (g)	Tylose (g)	Melflux (g)
CPB100F0	135,20	76,39	0,00	0,03	0,00
CPB90F10	127,56	73,70	14,17	0,03	0,03
CPB65F35	104,42	65,87	56,23	0,03	0,15
CPB50F50	86,57	60,60	86,57	0,03	0,25

Com os traços definidos, a mistura foi conduzida da seguinte forma:

- 1 - O cimento, o *filler* e o superplastificante foram misturados em uma coqueteleira com uma espátula até ficarem homogêneos;
- 2 - Colocou-se água na coqueteleira e misturou-se aos pós com espátula por 50 segundos;
- 3 - Em seguida, as pastas foram misturadas por 90 segundos em um misturador de alta velocidade modificado Makita, com hélice *cawles* a 10.000rpm;
- 4 - O retentor de água foi então adicionado à pasta e misturado com um misturador de baixa velocidade (RW 20DZM.n, da IKA Labortechnik) para evitar um alto teor de incorporação de ar por 30 segundos.

As 8 pastas diferentes foram então colocadas em recipientes de 15 x 15 x 0,5 cm feitos com uma impressora 3D e colocados sobre ladrilhos de cerâmica planos para promover uma superfície lisa para as amostras. Os moldes foram colocados em sacos plásticos contendo recipientes com água deionizada e selados com fundição a quente, para promover uma atmosfera saturada para a hidratação. Após 24 horas de hidratação, realizou-se a desmoldagem das placas que foram

novamente seladas em sacos plásticos com recipientes com água deionizada. As amostras hidrataram até o 28º dia de cura e em seguida foram retiradas dos sacos e enviadas para uma câmara seca ($50 \pm 4\%$ de umidade relativa e 23 ± 2 °C de temperatura do ar) por 14 dias antes de iniciar as análises ópticas das superfícies.

As amostras, foram avaliadas após a sexta semana desde a confecção, período no qual a literatura indica que a variação da refletância decorrente da hidratação do cimento estabiliza (LEVINSON; AKBARI, 2002).

2.2.2 Análise das amostras

Após as amostras terem hidratado e secado, foram realizados os ensaios descritos nos itens 2.2.2.1 a 2.2.2.7 para análise das propriedades ópticas e indicativos de desempenho térmico e ambiental das misturas.

2.2.2.1 Avaliação da variação estética por microscopia óptica em baixo aumento

Para avaliar se o aumento do teor de *filler* nas pastas de cimento influencia visualmente em sua cor, utilizou-se um microscópio digital Hirox, modelo KH770, com lente MXG-2500REZ, realizando coleta de imagens em 3 pontos por amostra: no canto superior esquerdo, no centro e no canto inferior direito. As imagens foram coletadas em 50x de aumento com H-view equivalente a $6344,72\mu\text{m}$.

2.2.2.2 Análise de cor por método instrumental

A análise de cor das amostras foi realizada utilizando um BYK Gardner 45°/0° para a coleta de dados em cinco pontos de cada placa. O princípio da avaliação cromática do equipamento consiste em categorizar as cores com base na sua localização espacial dada por 3 coordenadas: L^* , que vai de 0 (preto) a 100 (branco), a^* que vai de valores negativos (verde) a valores positivos (vermelho) e b^* , que vai de valores negativos (azul) a valores positivos (amarelo).

Os resultados obtidos para as misturas com 10%, 35% e 50% de *filler* foram comparados com as formulações sem *filler* em função das variações nas coordenadas L^* (ΔL^*), a^* (Δa^*) e b^* (Δb^*),

assim como pela variação total de cor (ΔE), conforme a Equação 1, onde L^*_0 , a^*_0 e b^*_0 representam os valores obtidos para as misturas sem substituição de cimento por *filler* e L^*_m , a^*_m e b^*_m são variáveis que se atribuem os valores cromáticos das mistura com 10%, 35% e 50% de *filler*.

$$\Delta E = ((L^*_0 - L^*_m)^2 + (a^*_0 - a^*_m)^2 + (b^*_0 - b^*_m)^2)^{1/2} \quad (1)$$

2.2.2.3 Refletância solar

Para avaliar a refletância das pastas com diferentes teores de *filler*, foi utilizado um UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC, com base na ASTM E903 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020), para a realização de 4 medidas por amostra. Utilizou-se sulfato de bário ($BaSO_4$) como padrão de 100% de refletância para a calibração do equipamento e como configuração de aquisição de dados foi definida a coleta a cada 0.5nm (intervalo máximo de medição permitido pelo equipamento), indo dos comprimentos de onda 250nm a 2500nm, para a avaliação da refletância nos espectros ultravioleta, visível e infravermelho.

Os resultados obtidos foram comparados com um segundo método de ensaio, em que se utilizou um refletômetro portátil Solar Spectrum Reflectometer – modelo SSR – ER, Versão 6.4 da Devices and Services Company com base na ASTM 1549 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016). Para este procedimento foram realizadas 9 medidas por amostra em virtude da área dos corpos de prova.

2.2.2.4 Emitância térmica

A emitância térmica das amostras foi medida por meio de um emissômetro portátil modelo AE1 produzido pela D&S Devices and Services Company, com base na ASTM C 1371 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015), realizando medições em 4 áreas não sobrepostas de cada placa.

2.2.2.5 Solar Reflectance Index (SRI)

Visando descrever o comportamento térmico das amostras, utilizou-se o cálculo de *solar reflectance index*, seguindo as instruções descritas pela ASTM E1980 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2019), considerando como coeficiente de convecção $12 \text{ W/m}^2/\text{K}$, que representa uma condição de vento média.

2.2.2.6 Rugosidade

Para averiguar se a rugosidade das amostras foi afetada pelo teor de *filler*, utilizou-se um interferômetro NPFLEX – Bruker para realizar 5 medidas em cada placa. Os dados coletados foram tratados utilizando o programa *Vision64*, utilizando como parâmetro de rugosidade o *Surface Index* (SI), que representa a área altimétrica lida pelo equipamento, pela área plana analisada (5x5mm). Este parâmetro é descrito por alguns estudos (LOZ et al., 2021; SHIRAKAWA et al., 2020), sendo que os resultados de SI são sempre maiores que 1 (superfície completamente plana).

2.2.2.7 Intensidade de carbono da refletância (ICr)

Neste item, é proposto avaliar o impacto ambiental causado pela produção das diferentes formulações em função do seu desempenho refletivo.

A análise é limitada do berço ao portão e foi inspirada no trabalho de Damineli *et al.* (2010) em que os autores, com base em um benchmark da literatura, apresentam o cálculo de *carbon intensity*, caracterizado como a quantidade de CO_2 emitido por m^3 de concreto para entregar 1Mpa de resistência. Na abordagem do presente trabalho, o conceito foi adaptado para a quantidade de CO_2 emitido para cada cm^2 de amostra para entregar 0.01 de refletância, utilizando assim a refletância como unidade funcional, sendo o ICr definido por $\text{gCO}_2.\text{cm}^{-2}.\text{r}^{-1}$.

Foram considerados como fatores de emissão $0,86\text{gCO}_2/\text{g}$ para o cimento cinza e $0,008\text{gCO}_2/\text{g}$ para o *filler* calcário (MILLER et al., 2018). Já para o cimento branco foi adotado $1,1\text{gCO}_2/\text{g}$, como o declarado por duas fabricantes internacionais de cimento branco (AALBORG PORTLAND CEMENT HOLDINGS, 2018; ÇIMSAN ÇIMENTO SAN., 2015). Os fatores de emissão (FE) foram multiplicados pela quantidade (g) de matéria prima necessária para a produção

de 1 amostra (Q), dividido pela área das placas ($A = 225 \text{ cm}^2$) e em seguida dividido pela refletância média de cada mistura (r), como descrito pela Equação 2.

$$ICr = ((FE * Q)/A)/r \quad (2)$$

2.3 Resultados e discussão

Os principais resultados encontrados para as pastas de cimento branco e cinza com 0%, 10%, 35% e 50% de teor de substituição de ligante por *filler* calcário são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados de refletância solar, emitância térmica, Solar Reflectance Index (SRI), temperatura superficial e intensidade de carbono das amostras de pasta de cimento com diferentes teores de filler calcário

Cimento Portland Branco				
Teor de filler (%)	0	10	35	50
Refletância Solar	0.80 ± 0.02	0.83 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.83 ± 0.01
Refletância no espectro Ultravioleta	0.67 ± 0.04	0.69 ± 0.02	0.75 ± 0.01	0.69 ± 0.02
Refletância no espectro Visível	0.82 ± 0.02	0.85 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.83 ± 0.01
Refletância no espectro Infravermelho	0.79 ± 0.01	0.81 ± 0.01	0.85 ± 0.01	0.83 ± 0.01
Emitância térmica	0.90 ± 0.03	0.90 ± 0.01	0.89 ± 0.01	0.88 ± 0.00
SRI	97	99	104	102
Temperatura superficial (°C)*	45.7	45.1	43.2	43.8
Intensidade de carbono (gCO₂/cm²/r)	1.39	1.26	1.00	0.85
Cimento Portland tipo V (CPV)				
Teor de filler (%)	0	10	35	50
Refletância Solar	0.38 ± 0.03	0.46 ± 0.02	0.48 ± 0.01	0.50 ± 0.02
Refletância no espectro Ultravioleta	0.22 ± 0.05	0.21 ± 0.02	0.28 ± 0.01	0.31 ± 0.04
Refletância no espectro Visível	0.37 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.48 ± 0.02
Refletância no espectro Infravermelho	0.39 ± 0.03	0.48 ± 0.02	0.50 ± 0.01	0.53 ± 0.01
Emitância térmica	0.88 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.87 ± 0.01	0.87 ± 0.01
SRI	43	55	57	59
Temperatura superficial (°C)*	66.4	61.6	60.9	60
Intensidade de carbono (gCO₂/cm²/r)	2.71	2.06	1.62	1.32

*Estimada a partir do cálculo do Solar Reflectance Index

2.3.1 Avaliação da variação estética por microscopia digital em baixo aumento

A análise feita com a microscopia digital, indica que para as misturas feitas com cimento branco não existe diferença de cor visível entre as amostras, independente do teor de *filler* adicionado. Já

para as amostras de cimento cinza, há um branqueamento com a adição de 10% de *filler* em comparação com a pasta sem substituição, entretanto, teores maiores não promovem clareamento tão significativo da pasta (Figura 2).

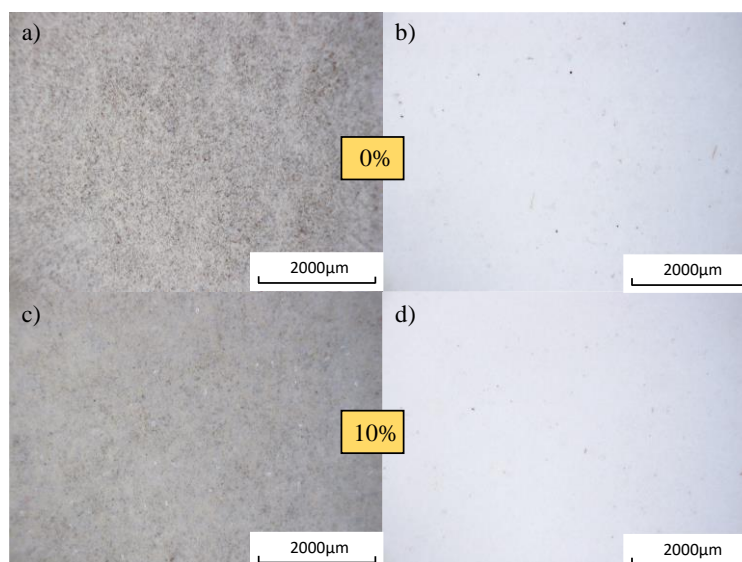


Figura 2 - Microscopia digital das pastas de cimento cinza (coluna da esquerda) e cimento branco (coluna da direita) com 0% e 10% de substituição de cimento por filler calcário

2.3.2 Análise de cor por método instrumental

Em concordância com o observado pela microscopia, os valores de cor adquiridos com o colorímetro descrevem pequenas alterações na cor em ambos os casos (Figura 3). As amostras feitas com cimento cinza tenderam ao vermelho e amarelo (Figura 3b). Para a coordenada de luminância (L^*), as amostras tiveram um aumento relacionado ao branqueamento da superfície ao comparar a mistura sem *filler* com a mistura com 10% de substituição, sendo o branqueamento das amostras o principal responsável pela variação total de cor (ΔE). Entretanto, maiores quantidades de *filler* calcário não foram responsáveis por tornar as amostras mais brancas (Figura 3a). Para as misturas de cimento branco, a cor foi mantida constante para todas as misturas nas três coordenadas, apresentando variação inferior a 3 unidades na escala de cor, também causada pela variação na coordenada de luminância. No entanto, um valor tão pequeno não pode ser considerado como um clareamento expressivo da amostra, uma vez que a coordenada varia de 0 a 100.

A pequena variação de cor, entretanto, pode ser um fator interessante na aplicação de compósitos com adição de *filler*, pois não causa estranhamento ou falta de confiança ao usuário, diminuindo a barreira cultural que pode interferir na implementação de novas tecnologias.

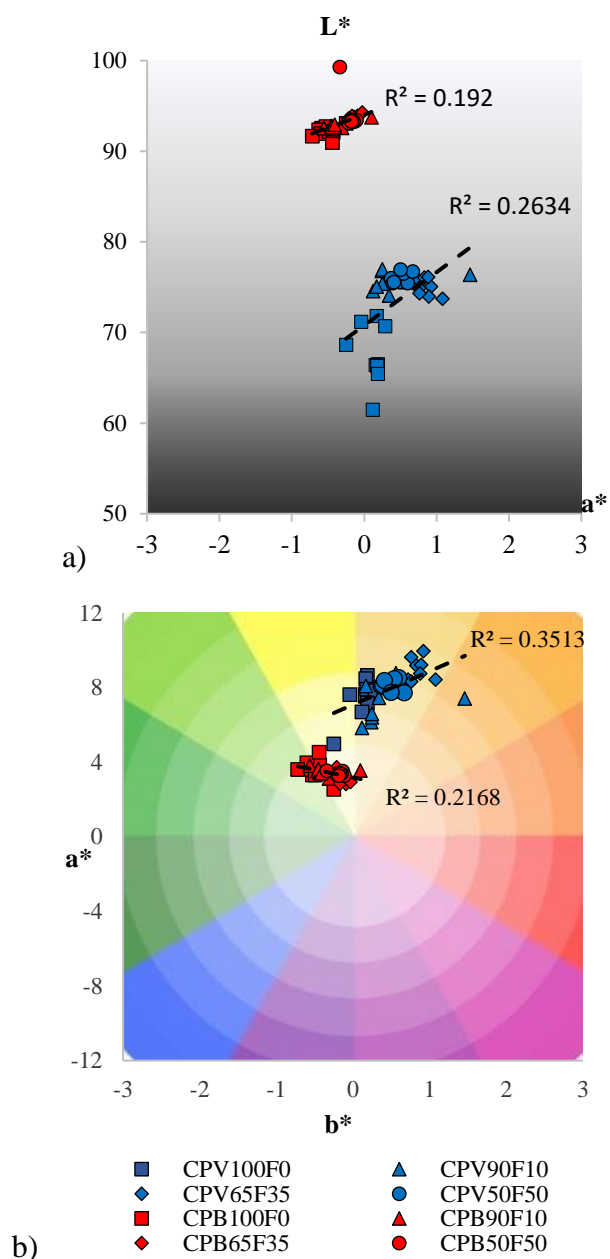


Figura 3 - Variação de cor entre as coordenadas a) $L^* \times a^*$ e b) $a^* \times b^*$ para as amostras de cimento cinza e cimento branco com diferentes teores de filler calcário

2.3.3 Refletância solar

As variações na refletância nas pastas foram analisadas nos espectros do ultravioleta, visível e infravermelho, que correspondem aos comprimentos de onda relativos à radiação solar (NOVO et al., 2014). A Figura 4 ilustra a variação da refletância em função do teor de *filler* para as pastas de cimento cinza e branco. Os valores das integrais das curvas são apresentados na Tabela 4.

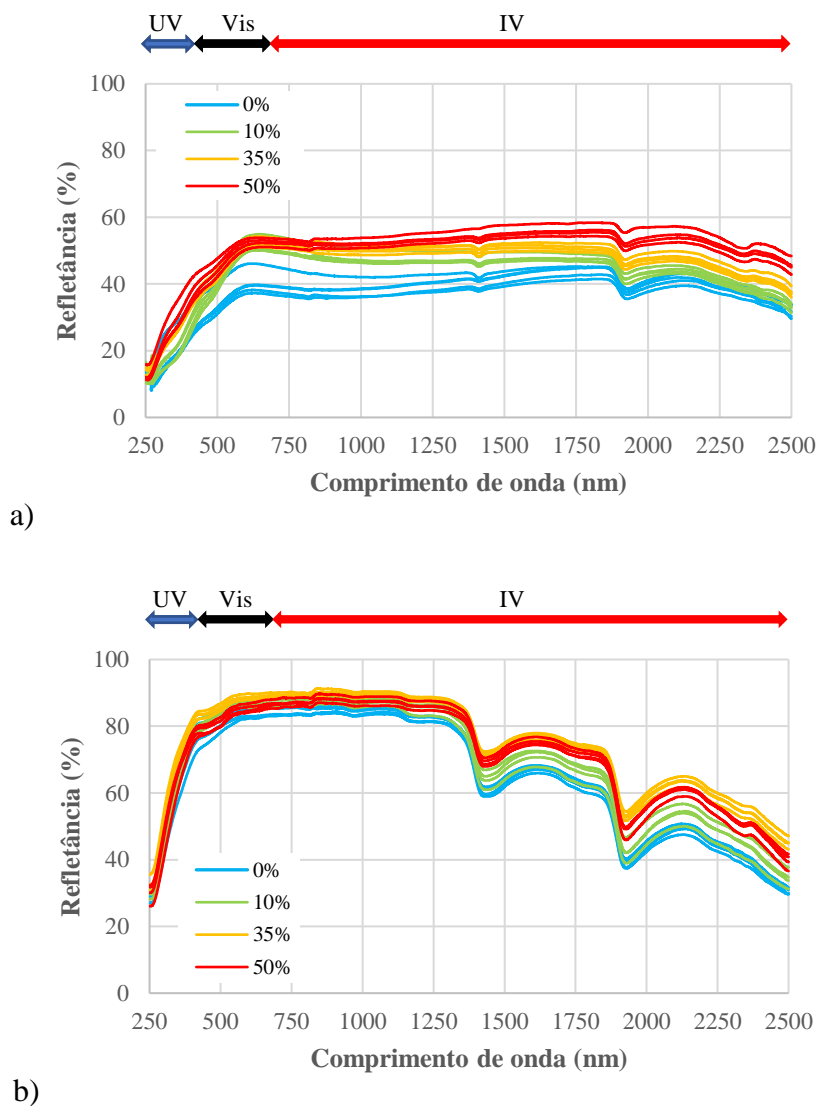


Figura 4 - Variação da refletância em função do teor de *filler* para as pastas de cimento a) cinza e b) branco. Os valores descritos em porcentagem representam a parcela de substituição de ligante por *filler* calcário.

Com base nos resultados, a refletância tende a aumentar à medida que o teor de *filler* aumenta. Para as amostras feitas com cimento Portland cinza, a refletância aumentou de 0.39 ± 0.02 para a amostra sem *filler* calcário, para 0.52 ± 0.01 para a formulação com 50% de *filler*, um ganho de refletância

de 33,45%. Entretanto, vê-se que adicionar de 35% a 50% de filler não promove o aumento da refletância de forma tão expressiva quanto o obtido com a adição de apenas 10%, desta forma, entende-se que teores maiores que 10% de filler geram uma “saturação” na refletância. Já as amostras com cimento Portland branco tiveram poucas alterações nos valores de refletância, aumentando constantemente de 0.78 ± 0.01 na amostra *sem* filler para 0.82 ± 0.01 na amostra com 50% de *filler* calcário.

Para as amostras com cimento Portland cinza (Figura 4a), a refletância aumenta constantemente no infravermelho, principalmente após 1250nm. Os resultados no espectro visível mostraram um aumento da refletância, das amostras *sem filler* para as amostras com 10% de substituição de cimento por *filler*, mas teores maiores de *filler* não parecem interferir na refletância deste espectro, o que pode ser correlacionado às análises de cor.

O albedo total acima de 0.50 encontrado para a mistura feita com cimento cinza e 50% de *filler* é superior aos valores encontrados para alguns materiais comumente utilizados para coberturas no Brasil, como o fibrocimento, algumas telhas coloridas de aço inoxidável, alumínio e cimento (PRADO; FERREIRA, 2005) e telhas cerâmicas e de concreto (MUNIZ-GÄAL et al., 2018).

Um efeito semelhante de aumento de refletância associado ao aumento dos teores de CaCO_3 foi encontrado por Tao *et al.* (2021), que analisaram 9 misturas de resina de PVC, com relações PVC/ CaCO_3 variando de 0% a 67%. A adição de calcita na resina foi responsável por aumentar a refletância das amostras de 0.18 (PVC sem CaCO_3) para 0.81 (67% de CaCO_3).

No entanto, conforme descrito pelo *Energy Star* (ENERGY STAR, 2020), uma “superfície fria” aplicada a um telhado de baixa inclinação é um material com requisito mínimo de refletância solar inicial de 0.65. No caso apresentado no presente estudo, embora as amostras com cimento Portland cinza tenham um aumento considerável na refletância, apenas as amostras de cimento Portland branco podem ser inicialmente consideradas como “superfícies frias” neste cenário. Apesar de não atenderem os requisitos mínimos para baixa inclinação, quando considerada a possibilidade da utilização de pastas com *filler* em telhas de fibrocimento (materiais aplicados com altas inclinações nas residências brasileiras) a mistura de cimento cinza com 50% de *filler* atenderia os requisitos do *Energy Star*.

As amostras com cimento Portland branco, mostraram similaridade entre a refletância em todos os comprimentos de onda, exceto para o infravermelho distante, principalmente em comprimentos de onda maiores que 1250nm, com aumentos de 0.20 de refletância em determinadas faixas do espectro. O aumento na refletância em comprimentos de onda superiores a 1250nm pode ser explicado pela alta taxa de refletância encontrada para o *filler* calcário nesta região do espectro infravermelho (ver Figura 7). Ademais, os perfis de refletância no espectro visível têm exatamente o mesmo padrão para todas as amostras, explicando porque não houve nenhuma mudança de cor (itens 2.3.1 e 2.3.2). Quando comparados ao trabalho de Prado e Ferreira (2005) que analisou 31 materiais comumente utilizados como coberturas no Brasil, os valores de albedo encontrados para as amostras confeccionadas com cimento Portland branco foram superiores a todos os materiais analisados pelos autores.

Para ambos os casos, a adição de calcário tem um efeito maior ao aumentar a refletância no espectro infravermelho, que é conhecido por gerar calor e por isso, é o espectro cujo aumento da refletância é mais desejado.

Os resultados apresentados nesta seção são importantes devido à sua utilidade no setor de construção. Ademais, o aumento marginal da refletância para as amostras de cimento branco e o aumento de 33% para as amostras de cimento cinza na prática teriam um impacto ambiental relevante, visto que o incremento de 0.01 de refletância em materiais de fachada é responsável por reduzir a emissão de 2,55 a 3,26 kgCO_{2eq}/m², segundo Rossi et al. (2022).

As medições também foram realizadas utilizando um refletômetro portátil. A comparação dos dois métodos é apresentada na Figura 5, que correlaciona os valores das integrais calculados a partir das curvas apresentadas na Figura 4 e o valor total fornecido pelo refletômetro portátil. Conforme apresentado na Figura 5, os valores encontrados para os dois métodos são concordantes.

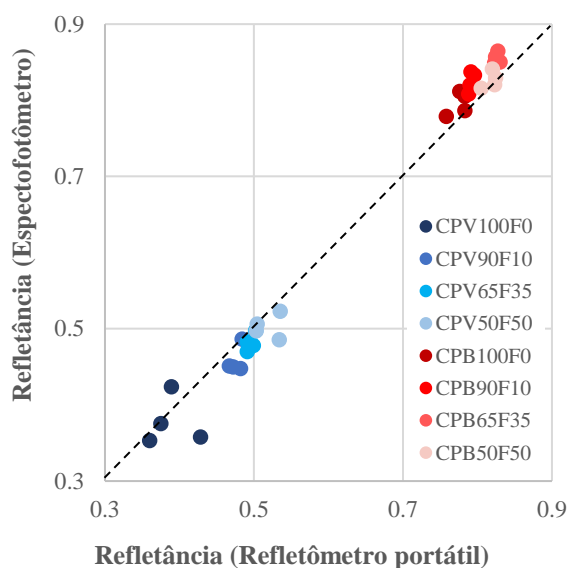


Figura 5 - Comparação dos valores de refletância obtidos pela integração das curvas geradas pela espectrofotometria e os valores obtidos com o refletômetro portátil

A literatura demonstra um efeito similar quando ocorre a substituição de cimento por outros materiais cimentícios suplementares, como por exemplo escória de alto-forno. No estudo de Marceau e VanGeem (2008) os autores confeccionaram 45 traços de concreto, variando o tipo de cimento (6 tipos, com refletância variando de 0.28 a 0.87), tipos de escória de alto-forno (3 matérias-primas com refletância entre 0.71 e 0.75), cinzas volantes (6 tipos com refletância variando entre 0.28 a 0.55), agregados miúdos (4 tipos com refletância variando entre 0.22 e 0.42) e dois agregados graúdos (refletância não catalogada). Um estudo semelhante foi apresentado por Boriboonsomsin e Reza (2007), onde os autores confeccionaram 11 traços de concreto com teores variáveis de escória de alto-forno, cinza volante e a combinação de ambos. Os resultados de refletância encontrados nos artigos mencionados anteriormente são apresentados na Figura 6 em comparação com os dados de refletância obtidos para as pastas de cimento com *filler* avaliadas no presente trabalho.

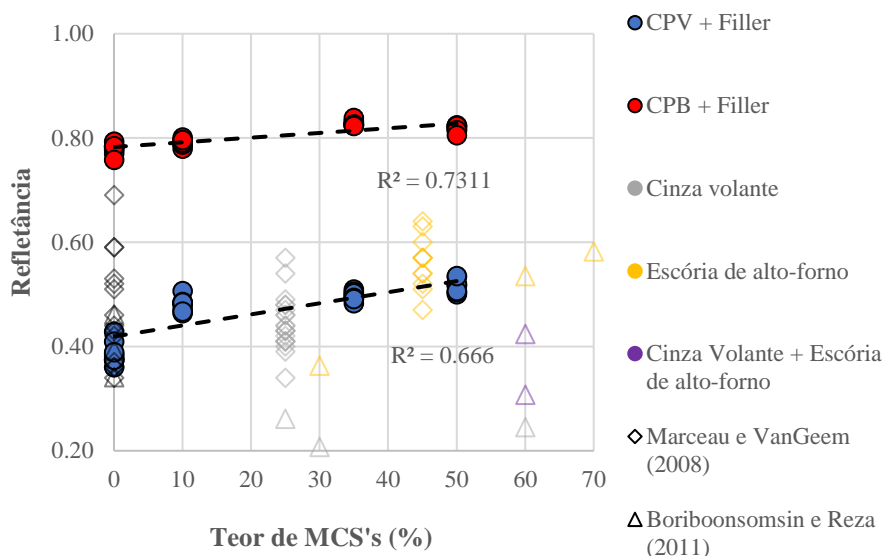


Figura 6 - Valores de refletância obtidos pela análise das pastas de cimento cinza (CPV) e branco (CPB) com diferentes teores de filler avaliadas no presente trabalho, em comparação com os trabalhos de Marceau e VanGeem (2008) e Boriboonsomsin e Reza (2011), onde foram avaliados concretos com diferentes teores de cinza volante, escória de alto-forno e a combinação de cinza volante com escória de alto-forno.

De acordo com os valores encontrados no presente trabalho e nos encontrados na literatura (BORIBOONSOMSIN; REZA, 2007; MARCEAU; VANGEEM, 2008), percebe-se que os valores da refletância da pasta de cimento sem adições (dados plotados em 0% de MCS's), variam consideravelmente de 0.30 a 0.80, provavelmente devido a composição química do material utilizado, visto que diferentes tipos de cimento apresentam diferentes teores de clínquer e diferentes MCS's. De acordo com os dados apresentados por Marceau e VanGeem (2008), substituir 45% de cimento por escória de alto-forno gerou resultados positivos de refletância, com valor médio de 0.56 ± 0.05 , enquanto que os traços em que houve a substituição de 40% de cimento por cinza volante apresentaram desempenho desfavorável, com refletância média de 0.45 ± 0.05 , indicando que o uso do *filler* (teores entre 10% e 50% de substituição) apresentam desempenho intermediário em comparação aos dois materiais cimentícios suplementares citados.

Os resultados encontrados no estudo de Boriboonsomsin e Reza (2007), são concordantes com os de Marceau e VanGeem (2008), com os traços em que houve substituição de cimento por cinza volante apresentando menor performance (refletância entre 0.21 e 0.26), enquanto os traços com escória de alto-forno, apesar de apresentarem valores menores que os de Boriboonsomsin e Reza (2007), atingirem 0.58 de refletância com 70% de substituição. Deve se atentar, que por ambos os

trabalhos utilizarem concreto como objeto de estudo, a refletância da pasta sofre influência do agregado miúdo utilizado, como discutido por (LEVINSON; AKBARI, 2002).

Outro ponto que permite discussão é a forma com que os materiais cimentícios suplementares interagem com a pasta. Enquanto o *filler* calcário afeta a refletância pela sua presença na superfície da amostra (Apêndice E) visto que é um material considerado inerte, o uso de cinza volante ou escória de alto-forno em matrizes cimentícias atuam ativamente na hidratação do ligante.

No estudo desenvolvido por Deschner *et al.* (2012), a influência da cinza volante na hidratação do cimento é analisada. Em idades iniciais (até 2 dias de hidratação), a cinza volante contribui para o aumento do período de indução através da químeosorção dos íons de cálcio, apresentando efeito *filler* entre 2 e 7 dias de reação e atividade pozolânica a partir de 7 dias de hidratação (DESCHNER *et al.*, 2012). Com o início da atividade pozolânica os silicatos reagem com a Portlandita para formar C-S-H com baixa relação Ca/Si (1.3 ± 0.2), comparado ao cimento puro (1.8 ± 0.2) (DESCHNER *et al.*, 2012). A baixa relação Ca/Si se deve pela liberação de silício pela cinza volante, formando cadeias mais longas de silicato (DESCHNER *et al.*, 2012). Ademais, a liberação de alumina que favorece a formação de monossulfato a partir da etringita, a formação de C-A-S-H e a possível precipitação de hidrogranada (DESCHNER *et al.*, 2012). Com base no trabalho de Marceau e VanGeem (2008), nota-se que o principal fator para a coloração escura da cinza volante é a presença de teores altos de óxido de ferro ($>7\%$) (DESCHNER *et al.*, 2012).

Já a escória de alto-forno apresenta mais divergências na literatura sobre como influência na hidratação do cimento. De acordo com Giergiczny (2019) a escória de alto-forno é um co-produto da produção de aço, se caracterizando por ser um material branco, composto principalmente de sílica, alumina, calcita e óxido de magnésio, que correspondem por aproximadamente 95% da sua composição. A porcentagem de Fe_2O_3 varia consideravelmente, com composições apresentando menos de 1% enquanto outras apresentam até 5% (BOUGARA; LYNSDALE; MILESTONE, 2010). A reatividade da escória é determinada em função da composição química, tamanho das partículas e teor vítreo e seu efeito na hidratação do cimento é caracterizado pela diminuição do calor de hidratação, formação de C-S-H com baixa relação Ca/Si, desaparecimento do monocarbonato, e formação de fases de hidrotalcita e AFm (incluindo stratlingita), com teores altos de substituição de cimento por escória colaborando para menores teores de etringita (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

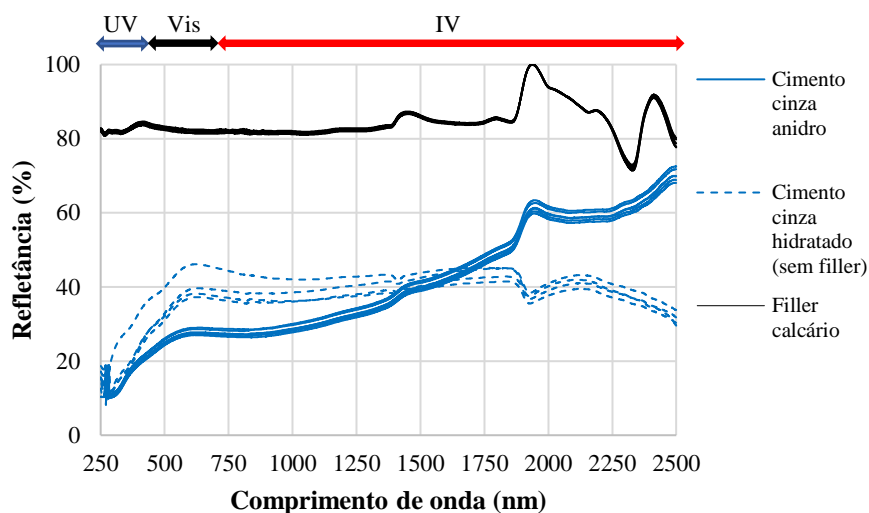
Portanto, este estudo esclarece que além de ser um material com capacidade de aumentar a refletância de pastas cimentícias, o mecanismo que explica o motivo pelo qual o *filler* calcário eleva o albedo de materiais cimentícios é diferente do responsável pela variação de refletância em pastas com escória de alto-forno e cinzas volantes.

O aumento da refletância ocasionado pela substituição de ligante por *filler* pode ser de grande interesse para a indústria cimenteira e produtores de concreto, que podem utilizá-lo como estratégia para mitigar as emissões de CO₂ direta e indiretamente. A aplicação poderia ser ainda mais adequada se a refletância final pudesse ser estimada.

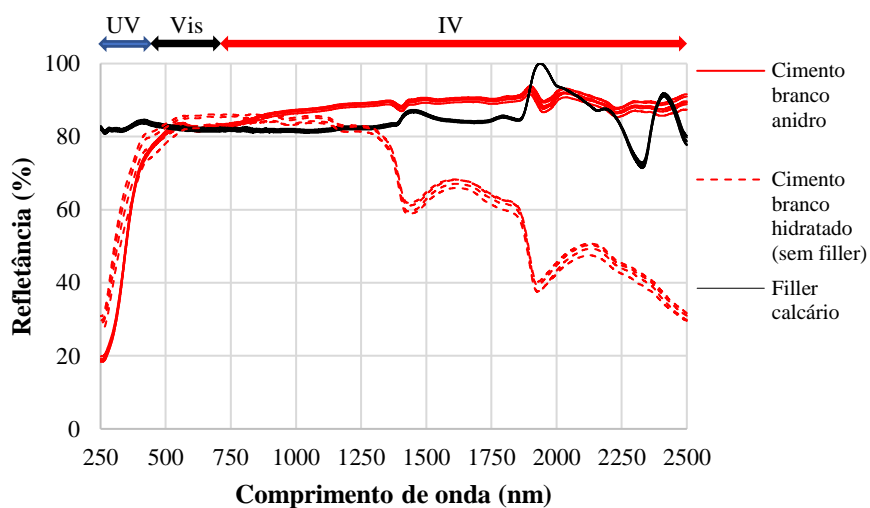
Para tanto, propomos um método de cálculo da refletância final utilizando a lei das misturas, que consiste na média ponderada da refletância do cimento e do *filler* com base no seu volume percentual na pasta. A primeira tentativa foi feita considerando o pó de cimento anidro, no entanto, os resultados não foram precisos. A principal causa disso foi uma mudança de refletância causada pelas reações químicas e produtos formados durante o processo de hidratação, o que resulta em diferentes padrões de refletância entre o cimento anidro e hidratado. Isso pode ser visto na Figura 7, onde a refletância das três matérias-primas utilizadas para este estudo é comparada com os valores de refletância dos cimentos hidratados.

A refletância do pó de cimento branco é superior a 80% no visível e no infravermelho, com valores decrescentes entre 400nm a 250nm. Após hidratar, o padrão de refletância se mantém o mesmo até 1000nm, com valores de comprimentos de onda superiores apresentando uma diminuição contínua até 2500nm, o que resulta em uma alta absorbância no espectro infravermelho para o cimento hidratado.

O pó de cimento cinza, entretanto, apresenta um pequeno aumento de refletância no espectro ultravioleta, visível e infravermelho próximo até 1250nm, com comprimentos de onda maiores apresentando diminuição da refletância até 2500nm, mesmo efeito observado na hidratação do cimento branco.



.a)

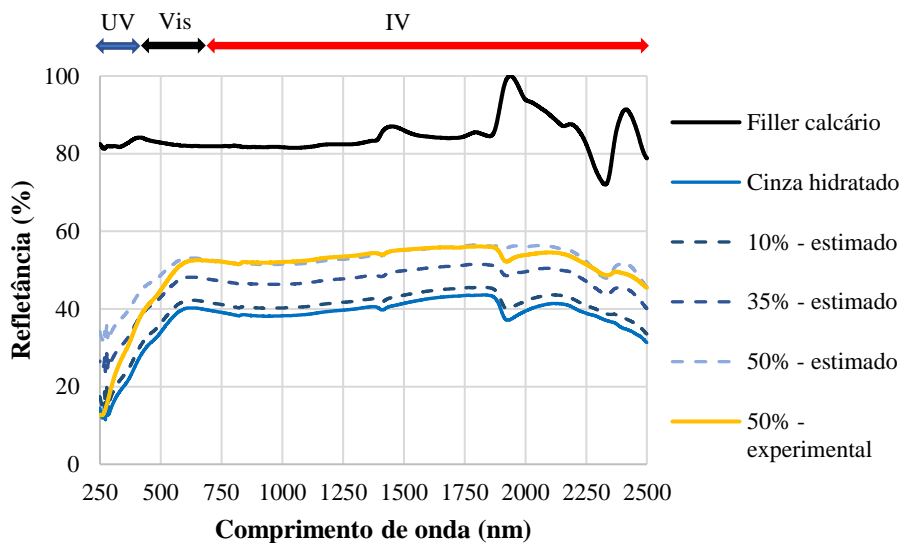


b)

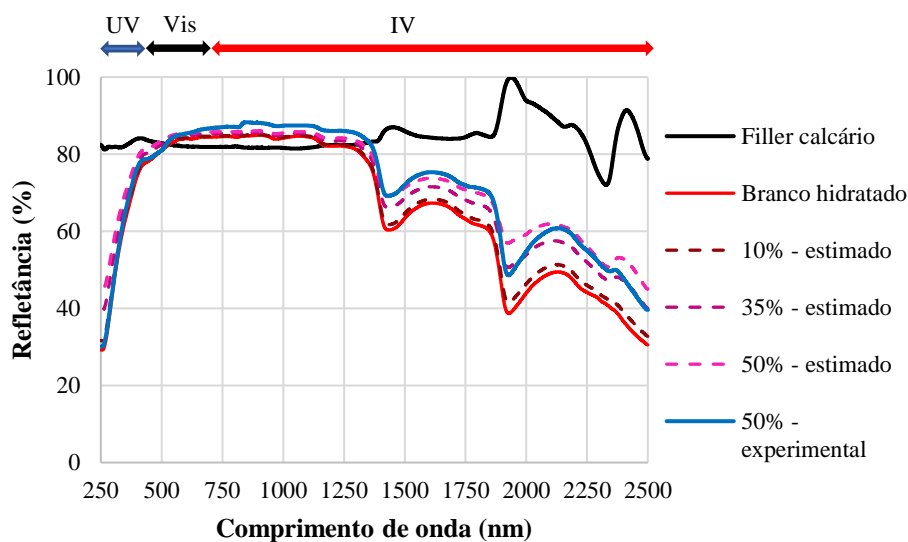
Figura 7 - Refletância do filler calcário, a) cimento cinza anidro, cimento cinza hidratado, b) cimento branco anidro e cimento branco hidratado

Uma vez que o *filler* calcário é tratado como uma partícula inerte, a influência da água ligada não foi acessada, pois seria nenhuma. No entanto, um fato peculiar pode ser verificado para o *filler*: valores de refletância acima de 100%. Como objetos com 100% de refletância são corpos teóricos perfeitos e o sulfato de bário é usado apenas como padrão, essa discrepância pode ser atribuída a valores de refletância próximos aos obtidos para o sulfato de bário, com alguns comprimentos de onda apresentando valores ainda maiores que o padrão, o que também foi observado por Tao *et al.* (2021). Portanto, para impedir que os dados fossem mal interpretados por descreverem um

comportamento físico impossível, as curvas de refletância para o *filler* calcário foram normalizadas em 100%.



a)



b)

Figura 8 - Curvas de refletância estimadas para as misturas com 10%, 35% e 50% de substituição de ligante por filler calcário nas amostras feitas com a) cimento cinza e b) cimento branco. As curvas experimentais das misturas com 50% de filler foram adicionadas em ambos os casos para permitir comparação

Após a observação do efeito da hidratação na refletância do cimento, foi aplicada mais uma vez a lei das misturas utilizando a refletância do *filler* e os valores de refletância medidos no cimento hidratado. Com isso foram estimados os valores de refletância das misturas com 10%, 35% e 50% de *filler*, que podem ser vistos na Figura 8.

Ao comparar os valores estimados e experimentais encontrados para misturas com 50% de substituição de cimento por *filler* calcário, em ambos os casos é possível observar que os valores estão próximos entre si, indicando ser possível estimar a refletância das pastas utilizando a lei das misturas. A correlação entre os valores estimados e medidos é apresentada na Figura 9 e mostra grande correlação para o cimento branco ($R^2 = 0,82$) e média correlação para o cimento cinza ($R^2 = 0,62$).

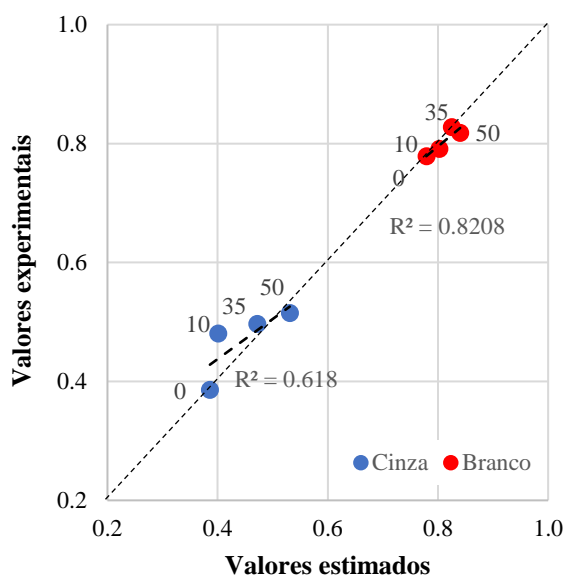


Figura 9 - Correlação entre os valores estimados e medidos de refletância para as pastas feitas com cimento branco e cinza com diferentes teores de filler calcário

2.3.4 Emitância térmica

Para os dois conjuntos de amostras analisados, conforme o teor de *filler* aumenta, a emitância térmica diminuiu, registrando $0,90 \pm 0,03$ para a amostra de cimento branco sem filler e $0,88 \pm 0,00$ para a amostra de cimento branco com 50% de filler (Tabela 4). Já para as amostras feitas com cimento cinza, a emitância térmica registrada decresceu de $0,88 \pm 0,01$ (amostra sem filler), para $0,87 \pm 0,01$ (amostra com 50% de filler) (Tabela 4). Resultados semelhantes foram relatados por Tao *et al.* (2021). Pode-se supor que quando o teor de produtos hidratados de cimento é substituído pelas partículas inertes de *filler* calcário, há uma modificação na constituição geral da pasta que passa a apresentar maiores *gaps* energéticos em sua estrutura atômica, o que dificulta a liberação do calor absorvido pela pasta. A relação entre *gap* energético e emitância térmica é explicada no estudo de Novo *et al.* (2014), que afirmam que quando um material é alvo de radiação

térmica, os elétrons da camada de valência absorvem energia e tendem a pular para uma camada energética mais elevada chamada “camada de condução”. Entre as duas camadas existe um *gap* energético pelo qual o elétron precisa atravessar. Se a energia absorvida pelo elétron for alta o suficiente para enviá-lo da camada de valência para a camada de condução, o elétron fez seu caminho através do *gap* e libera energia para o ambiente na forma de radiação térmica. Quanto menor o *gap*, mais fácil será para os elétrons pularem da valência para a camada de condução, e mais energia térmica será liberada, portanto o material apresentará alta emitância térmica (NOVO et al., 2014).

Embora o padrão seja evidente, a diminuição dos valores de emitância térmica (máximo de 0.02) pode ser considerada dentro do erro do equipamento e os altos valores encontrados, mesmo para pastas com 50% de substituição de cimento por *filler*, indicam que a pasta não superaquecerá, o que é uma tendência para materiais com alta refletância e baixa emitância, como telhados metálicos (MUSCIO, 2018).

2.3.5 Solar Reflectance Index (SRI)

Pode-se observar que o aumento do teor de *filler* é responsável pelo aumento do SRI (Tabela 4). Para as amostras feitas com cimento Portland branco o SRI passou de 97 (0% de *filler*) para 102 (50% de *filler*), e para as amostras feitas com cimento Portland cinza a variação foi ainda mais considerável, passando de 43 (0% de *filler*) a 59 (50% de *filler*).

As amostras de cimento branco obtiveram 2°C de redução na temperatura superficial (estimado pelo cálculo do SRI), enquanto as amostras de cimento cinza apresentam 6,5°C de redução na temperatura superficial (Tabela 4). Embora a diminuição da temperatura superficial não seja suficiente para trazer as amostras abaixo da temperatura do ar adotada para o cálculo (310°K ou 37°C), a aplicação de matrizes cimentícias com alto teor de *filler* ainda poderia ser adotada para amenizar o calor das cidades.

Muscio (2018) explica em seu trabalho que embora o SRI seja calculado em porcentagem, ainda é possível acessar resultados superiores a 100 e inferiores a 0. Esse seria o caso dos SRI's encontrados para as misturas de cimento branco com 35% e 50% de substituição de cimento por *filler* calcário (SRI's iguais a 104 e 102, respectivamente). Esses valores foram obtidos porque as propriedades

térmicas das pastas eram melhores do que as propriedades da superfície branca de referência considerada para o cálculo.

No estudo apresentado por Muscio (2018) também é feita uma análise relevante sobre alguns fatores que podem influenciar nos resultados do SRI. Já que o índice é um cálculo que leva em consideração a refletância solar - uma medida que pode ser feita com diferentes dispositivos, com base em diferentes padrões, considerando diferentes massas de ar e diferentes espectros - e emitância térmica - que pode ser feita com diferentes dispositivos e com base em padrões diferentes - a comparação entre os SRIs encontrados para diferentes estudos pode ser dificultosa. No entanto, esse parâmetro ainda pode funcionar bem como um indicador do comportamento térmico de um material e é amplamente aceito em todo o mundo.

2.3.6 Rugosidade

Conforme demonstrado por Dornelles (2008), quando superfícies pintadas com a mesma tinta apresentam diferença significativa em sua rugosidade, a refletância tende a diminuir, devido às inter-reflexões da luz na superfície irregular. Levinson *et al.* (2010) também observaram que variações na rugosidade geram variações na refletância. Entretanto, esse não foi o caso das amostras apresentadas neste estudo devida similaridade da rugosidade entre elas (Figura 10), indicando que a variação da refletância foi decorrente apenas das características ópticas do *filler* calcário presente na superfície e não de uma possível influência das partículas de *filler* na morfologia superficial das placas

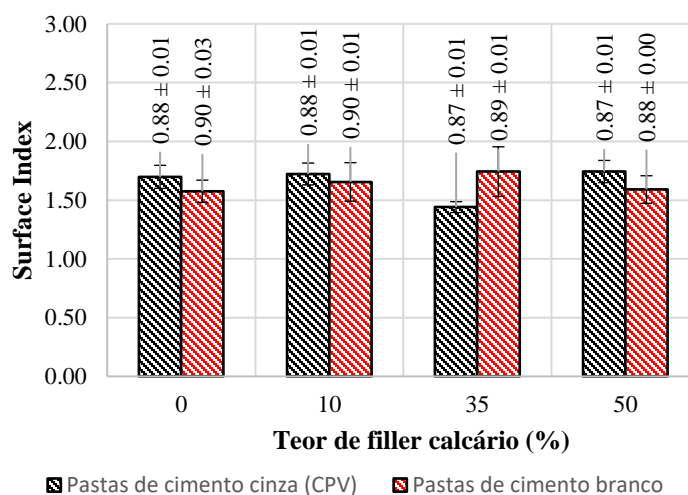


Figura 10 – Rugosidade (Surface Index) das pastas de cimento Portland cinza e branco em função da substituição do ligante por crescentes teores de filler

No estudo de Tao *et al.* (2021), o aumento do teor de *filler* calcário na matriz de PVC promoveu o aumento da rugosidade devido ao surgimento de partículas de calcita na superfície da resina, que também foram responsáveis por diminuir o brilho das amostras. Pelas microscopias apresentadas pelos autores, a resina de PVC tendeu a aderir nas partículas de *filler* seguindo o seu relevo, enquanto no caso das misturas analisadas no presente estudo, o cobrimento das partículas de *filler* e preenchimento dos vazios entre elas, promovido pela pasta de cimento, resultou em superfícies lisas e homogêneas.

2.3.7 Intensidade de Carbono da Refletância (ICr)

Embora materiais com alta refletância sejam uma forma adequada de reduzir as ilhas de calor urbanas e diminuir as emissões de CO₂ causadas pela produção de energia para condicionamento de ar, todo material tem um impacto ambiental. Neste trabalho é proposto um método que pode servir como indicador de impacto ambiental de materiais altamente refletivos, seja produtos cimentícios ou não: a Intensidade Carbono da Refletância.

Nas pastas feitas com cimento Portland cinza, a intensidade de carbono diminuiu de 0,66 gCO₂.cm⁻².r⁻¹ (amostra sem *filler*) para 0,33 gCO₂.cm⁻².r⁻¹ para a mistura com 50% de *filler* calcário. Isso corresponde a uma redução de 49,5% na emissão de carbono da pasta. Para pastas com cimento Portland branco, os resultados indicam que mesmo com um ganho marginal de refletância a substituição de ligante por *filler* foi responsável por diminuir em 61,2% os resultados de intensidade de carbono (valores podem ser vistos na Tabela 4), o que torna a pasta com 50% do *filler* igual em desempenho de refletância em comparação com a pasta sem *filler*, mas com menor impacto ambiental.

A correlação entre o teor de *filler* e ICr é superior a 90% para ambos os cimentos, como pode ser visto na Figura 11, o que pode ser atribuído ao fato do *filler* atuar como material cimentício suplementar na matriz, reduzindo o teor de clínquer, e como material refletivo, aumentando a refletância da matriz.

Embora não seja contemplado em nosso modelo, o uso de pastas de cimento com altos teores de *filler* calcário em materiais de cobertura e fachada também poderia diminuir a necessidade de pintura do envelope dos edifícios com tintas frias, o que diminui a necessidade de mais materiais

de revestimento e reduz os impactos ambientais associados à sua produção. Além disso, a substituição do revestimento por uma peça de construção com alta refletância inerente também pode reduzir os custos com repintura constante.

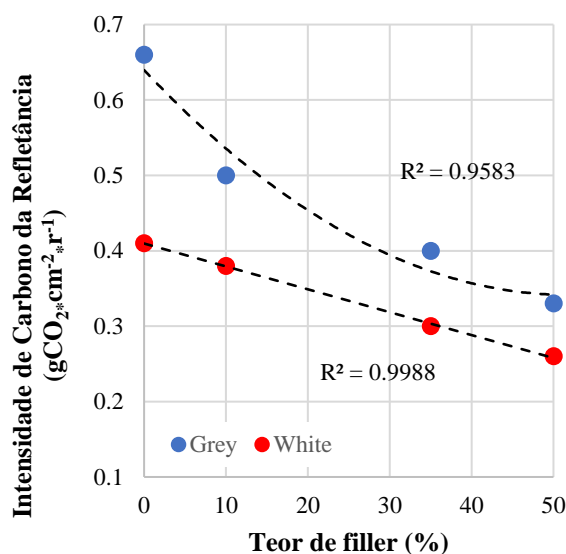


Figura 11 - Correlação entre Intensidade de Carbono da Refletância e teor de filler para as pastas de cimento branco e cinza

2.4 Conclusões do capítulo

Este capítulo buscou avaliar se a substituição de ligante por *filler* calcário influencia na refletância de pastas de cimento. Foram feitas amostras de oito misturas: quatro de cimento cinza (CPV) e quatro de cimento branco, com cada um dos grupos apresentando diferentes teores de *filler* (0%, 10%, 35% 50%). De acordo com os resultados, a refletância das pastas aumenta com o teor de *filler*, sendo mais significativa para as pastas de cimento cinza, que aumentaram de 0.38 ± 0.03 para a amostra de cimento puro, para 0.50 ± 0.02 (amostra com 50% de substituição), resultando em um acréscimo de refletância de 33.45%. Já as amostras de cimento branco variaram de 0.80 ± 0.02 (sem *filler*) a 0.83 ± 0.01 (50% de *filler*), representando um aumento de 4%. Utilizando a lei das misturas, foi possível calcular a refletância final da pasta com os dados de refletância do *filler* e do cimento hidratado, demonstrando que o albedo de peças e componentes que utilizem pasta de cimento com *filler* pode ser estimada, o que pode ser de grande interesse para a indústria.

A emitância térmica das misturas diminuiu com o aumento do teor de *filler*, entretanto, a redução, tanto para as amostras de cimento branco, quanto para as de cimento cinza, está dentro do erro do equipamento (0.02) e não apresenta relevância prática. A rugosidade das amostras não influenciou a refletância por apresentar valores muito próximos entre as diferentes misturas e a cor entre os lotes sofreu pouca variação, não havendo alteração para as amostras de cimento branco, mas com um aumento na coordenada de luminância (branqueamento) da amostra de cimento cinza com 10% de *filler* em relação à amostra sem *filler*. Entretanto, maiores teores de *filler* calcário não geraram mais branqueamento.

O *solar reflectance index* (SRI) aumentou em ambos os casos, indo de 97 para 102 para as amostras com cimento branco e de 43 para 59 nas amostras de cimento cinza, indicando que o uso de peças de cimento com alto teor de *filler* tem comportamento térmico mais eficiente, o que pode colaborar para a mitigação das ilhas de calor. Neste capítulo também foi proposto a avaliação da performance refletiva por um índice de impacto ambiental que correlaciona a emissão de carbono por unidade de refletância entregue: o “Índice de Carbono da Refletância”, ou ICr. De acordo com o ICr, as amostras de cimento cinza apresentavam $2,71 \text{ gCO}_2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{r}^{-1}$ (sem *filler*) e com o uso de *filler* passaram a emitir $1,32 \text{ gCO}_2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{r}^{-1}$ (50% de *filler*), representando uma redução de 50% no impacto ambiental, enquanto para as amostras de cimento branco houve uma redução de $1,39 \text{ gCO}_2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{r}^{-1}$ (sem *filler*) para $0,85 \text{ gCO}_2 \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{r}^{-1}$ (50% de *filler*), indicando uma redução de 61% e demonstrando que a amostra de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler* calcário é, dentre as misturas analisadas, a que apresenta o melhor desempenho térmico associado ao desempenho ambiental e, portanto, foi o objeto de estudo do capítulo seguinte, em que é avaliada a variação da refletância da pasta cimentícia quando submetida a envelhecimento natural.

3 Avaliação da refletância de pastas de cimento (com alto albedo e baixa pegada de CO₂) após 12 meses de exposição natural em São Paulo.

3.1 Introdução

Superfícies frias aplicadas como envelopes de edifícios tem sua durabilidade afetada pela exposição natural por conta da deposição e adesão de sujidades e crescimento microbiano. Com isso, a análise da perda de desempenho da refletância precisa ser averiguada com o passar do tempo e foi analisada por diferentes estudos na literatura, como descrito a seguir.

Mastrapostoli et al. (2016) analisaram a degradação de lajes pintadas com superfícies frias de duas escolas localizadas em Atenas, após 4 anos de envelhecimento. Seus estudos contaram com a análise da cobertura após o envelhecimento, após lavagem e após repintura, sendo que para a análise coletaram dados de refletância com um albedômetro, obtiveram imagens térmicas com uma câmera de infravermelho e extraíram partes do telhado para fazer DRX, MEV e testes de presença de cianobactéria e fungos filamentosos. Em seus resultados apontam que em uma das escolas a refletância caiu de 0.70 para 0.50 em 4 anos, subiu para 0.55 após lavagem e para 0.74 após repintar enquanto na segunda escola a refletância subiu de 0.54 após exposição para 0.71 após pintura. Através do DRX conseguiram identificar os óxidos que compunham o material particulado presente sobre a superfície, atribuindo a presença de quartzo e ilita a partículas poluentes da atmosfera e a cultura de microrganismos mostrando que em um dos prédios ocorreu a maior colonização de bactérias e fungos filamentosos.

Shi et al. (2019) conduziram testes de envelhecimento natural nas cidades de Chengdu e Xiamen (China) localizadas em regiões de verões quentes. Foram expostos 7 produtos, 2 em Xiamen e 5 em Chengdu, com refletâncias variando entre 0.56 e 0.90. As tintas aplicadas sobre telhas de concreto e alumínio de 10 x 10 x 0.1cm apresentavam médio ou alto brilho e foram analisadas através de espectrofotometria e emissividade. As amostras foram expostas a 1.1° e 36.4° de inclinação, faceando o sul (Linha do Equador), com análises realizadas a cada 3 meses, entre dezembro de 2014 e junho de 2016 (30 meses) para as expostas em Chengdu, e entre janeiro de 2015 e julho de 2016 (18 meses) para as de Xiamen. Os resultados destes autores mostraram que as amostras expostas em Chengdu obtiveram maiores níveis de deterioração relacionados à alta

concentração de poluentes na atmosfera, entretanto, mesmo as amostras expostas em Xiamen apresentaram quedas acentuadas no primeiro ano, com até 0.41 de redução de refletância para alguns corpos de prova. O alto índice de material particulado em Chengdu pode ser atribuído ao fato de ser uma cidade mais fria no inverno e conseqüentemente tem mais poluição gerada por mecanismos de aquecimento, além de apresentar menor velocidade de vento e menos precipitação, que facilitariam a limpeza das amostras. Em geral as tendências de redução de refletância em ambas as inclinações e ambos os substratos foram iguais, sendo que as variações que ocorreram se apresentaram principalmente nos espectros visível e infravermelho. Após 1 ano houve claros indícios de degradação física, como fissuras, bolhas e crescimento microbiano, que não afetaram a emitância.

Já Paolini et al., (2020) expuseram 14 membranas de telhado, 2 telhas de barro e 4 revestimentos de fachada durante 4 anos em Roma e Milão, analisando os materiais por meio de ensaios de refletância e emissividade. A maioria das membranas atingiram albedo estável entre 18 e 24 meses, com as maiores reduções não acontecendo necessariamente ao fim da campanha. Nas amostras expostas em Roma a variação da refletância chegou a 0.41 para uma das membranas e em Milão a maior redução de refletância registrada foi de 0.27, ocasionados, em geral, pela deposição de material particulado, com 3 produtos apresentando evidente crescimento microbiano devido o manchamento característico da superfície.

Estudos conduzidos nos Emirados Árabes Unidos avaliaram a performance de 3 produtos com alto *solar reflectance index* inicial (NUTAKKI; KAZIM, 2021). As amostras foram expostas a 5° e 45° (em relação ao solo) na cidade de Ras Al Khaimah, que representa uma situação extrema comum no Oriente Médio, com características que incluíam 8,375 MJ/m² de radiação solar anual média, temperatura máxima média de 43°C, 58% de umidade relativa e apenas 113 mm de média anual de precipitação. Os produtos foram analisados a cada 3 meses, sendo que 50% das amostras era lavada antes de cada uma das análises, que incluíam refletância, emissividade, análise de temperatura por câmara de infravermelho e variação de cor. Devido o alto teor de particulado (PM₁₀ mensal acima de 100µg/m³) e poucas chuvas, as amostras obtiveram refletância mínima de 0.53 (inicial >0.85), para o produto 3, exposto com baixa inclinação, com emitância mantida igual e temperatura superficial atingindo 10.2°C a mais do que as amostras não expostas. O menor valor de SRI do produto que mais degradou (64) foi 21% menor do que os valores obtidos para o mesmo produto

exposto nos Estados Unidos, o que comprova a necessidade de avaliação regional da refletância de diferentes materiais.

Tang et al. (2021), entretanto, relataram a manutenção da refletância de suas amostras após 2 anos de exposição em 3 cidades da Califórnia (Berkeley, Los Angeles e Fresno). A manutenção do albedo de suas amostras está associada à natureza dos materiais, compostos por duas membranas com atividades fotocatalíticas, que perderam no máximo 0.02 de refletância durante a campanha de exposição, valor que foi minorado nos meses de chuva, quando ocorria o pico de atividade fotocatalítica das amostras. Em compensação, uma amostra controle, composta de membrana convencional, que foi exposta junto as membranas autolimpantes, apresentou quedas de até 0.10. Os valores baixos de variação de refletância podem estar associados ao fato de as amostras terem sido expostas verticalmente, o que resulta em menor deposição de sujeira em comparação com outros estudos cuja metodologia inclui a exposição em racks inclinados para simular situações mais críticas.

Estudos realizados no Brasil também avaliaram a deterioração da refletância de materiais expostos ao ambiente. Dornelles, Caram e Sichieri (2015) produziram placas cerâmicas planas de 40mm x 40mm revestidas com 20 materiais para telhados – 8 sendo superfícies frias e 12 comuns – disponíveis no mercado brasileiro. As amostras foram expostas por 18 meses em São Carlos-SP e a refletância solar foi medida a cada 3 meses. Segundo os resultados apresentados pelos autores a perda de refletância foi mais significativa nas amostras mais claras, com a maior variação da refletância (-27,9%) ocorrendo em um revestimento branco. Um estudo mais recente (DORNELLES, 2021) avaliou 9 materiais de revestimento (3 tintas acrílicas comum e 6 tintas formuladas com microesferas cerâmicas que promovem aumento da refletância) em amostras de 80 x 80mm expostas em baixa inclinação (8°) na cidade de São Carlos-SP. As análises do estudo mencionado anteriormente incluíram espectrofotometria e emitância a cada 3 meses, durante uma campanha de exposição natural de 1 ano, e após lavagem das amostras. Os resultados apontam que todas as amostras perderam refletância principalmente nos espectros visível e infravermelho, recuperando pelo menos 90% das propriedades refletivas após a lavagem. O estudo indica que houve uma minoração mais acentuada na refletância ocorrendo nos primeiros 6 meses devido período de seca, já entre os meses 9 e 12 a refletância se manteve constante ou com pouca queda

devido as chuvas. No primeiro ano de exposição a refletância dos produtos caiu de 13% a 23%, com as amostras contendo microesferas acumulando mais sujeira por serem mais rugosas.

Outro estudo conduzido na cidade de São Carlos por Araújo e Dornelles (2022) expôs 28 telhas por 2 anos, monitorando constantemente a temperatura superficial do inferior das telhas e avaliando a absorptância ($\alpha = 1 - \text{refletância}$) aos 3, 6 e 24 meses. De acordo com os dados apresentado pelas autoras, as telhas de concreto e cerâmica tenderam a manter a refletância constante, enquanto as telhas esmaltadas com maior refletância inicial apresentaram redução da refletância após a exposição, com aproximadamente 0.15 de redução de refletância na amostra mais afetada (refletância inicial = 0.84).

Já Dantas, Vittorino e Loh (2019) produziram e expuseram na cidade de São Paulo – SP amostras de argamassa de cimento branco (1,20m x 1,20m x 0,01m) que foram revestidos com pasta de cimento branco com substituição de 1%, 5% e 10% de ligante por n-TiO₂. Duas amostras controle (argamassa e argamassa pintada) também foram expostas. Para a avaliação os autores mediram a refletância mensalmente por 3 anos, após lavarem por hidrojateamento aos 36 meses e após 41 meses de exposição. A caracterização das amostras também contou com a medição de cor inicialmente e após 41 meses para avaliação da variação total da cor. Após a exposição a amostra pintada apresentou os maiores valores de perda de refletância nos 12 primeiros meses (entre 0.65 e 0.80 – variações mensais em função do carregamento da sujeira pela ação da chuva). A atividade fotocatalítica, característica de materiais “autolimpantes” foi recuperada após a lavagem, promovendo aumento nos valores de refletância, mas não impedindo a queda de refletância, como foi observado por Tang *et al.* (2021). O trabalho também relatou que a quantidade de n-TiO₂ adicionada não interferiu nos resultados e que poucas mudanças de cor foram observadas, exceto na amostra pintada, que ficou amarelada devido a degradação do acrílico.

Shirakawa e colaboradores analisaram a perda de performance de uma tinta branca fosca, vendida no mercado brasileiro após 1 ano (SHIRAKAWA et al., 2018) e 2 anos de exposição (SHIRAKAWA et al., 2020) nas cidades de São Paulo, Pirassununga, Belém e São Sebastião. Os estudos contaram com a análise de refletância, por meio de refletômetro portátil e espectrofotometria, emissividade, cor e rugosidade. Segundo os dados apresentados pelos autores, após o segundo ano de exposição as amostras expostas em Pirassununga e Belém foram as mais afetadas, com perdas de até 0.49 de refletância decorrente da deposição de solo vermelho, comum

em Pirassununga, e crescimento microbiano nas amostras expostas em Belém, que também foram responsáveis por variações na cor e na rugosidade das amostras. Já no terceiro ano de exposição, os autores observaram um crescimento de cianobactérias nas amostras de Belém, responsáveis por diminuir em até 0.48 a refletância, em comparação com o valor inicial, além de promover escurecimento das amostras, destacamento da tinta e aumento da rugosidade (SHIRAKAWA et al., 2021).

Isto posto, é observada a necessidade de avaliar a durabilidade de superfícies frias simulando as condições de uso para saber se o material se comporta de forma adequada quando submetido a ações do ambiente.

Entretanto, a proposta de envelhecer produtos com alta refletância por 3 anos (U.S. GREEN BUILDING COUNCIL, 2022), apesar de apresentar resultados fidedignos, tem como principal problema um longo período de ensaios que limita o desenvolvimento de novos produtos para o mercado de materiais de construção. Buscando a aquisição de resultados mais rápidos, nos últimos anos diversos testes de deterioração acelerada, conduzidos em laboratório, vêm sendo propostos pela literatura.

Em pesquisa conduzida por Favez *et al.* (2006), os autores caracterizaram os principais agentes de deposição presentes na atmosfera, usando amostras de vidro expostas em Atenas (Grécia), Cracóvia (Polônia), Londres (Inglaterra), Montelibretti (Itália), Praga (República Checa) e Troyes (França). Após a exposição, realizaram a análise química dos agentes depositados sobre os vidros, encontrando diferentes proporções de partículas inorgânicas solúveis, partículas inorgânicas insolúveis, *black carbon* e matéria orgânica para cada estação de exposição.

Com base nos dados obtidos por Favez *et al.* (2006), Sleiman *et al.* (2014) propuseram um teste acelerado em laboratório que consiste na aspensão de uma mistura de particulados que simula sujidades e exposição das amostras em uma câmara de C-UV. O método avaliou 19 produtos para telhados e testou diversas concentrações da mistura, até achar uma cuja deterioração fosse equivalente à de amostras expostas em estações de envelhecimento localizadas nas cidades de Miami, Phoenix e Cleveland, onde os mesmos materiais haviam sido submetidos a campanhas de envelhecimento. Uma quarta mistura foi feita contendo partes iguais dos componentes. Em seguida, definiram um procedimento que inclui um ciclo de intemperismo, um de deposição da mistura e um segundo ciclo de intemperismo. O teste obteve resultados positivos comparado com

a exposição natural das estações de Phoenix e Cleveland, mas apresentou discrepâncias com os resultados de Miami, onde, devido as altas temperaturas e clima úmido, a deterioração foi mais afetada pelo crescimento microbiano. Apesar da discrepância encontrada para a cidade de Miami, a metodologia proposta por Sleiman *et al.* (2014) é considerada reprodutiva e por isso foi consagrada no formato da norma ASTM D7897 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018).

O teste proposto por Sleiman *et al.* (2014) sofreu algumas modificações por Paolini *et al.* (2020) para serem adaptadas às condições de deterioração de algumas cidades italianas. Paolini *et al.* (2020) compararam os resultados das amostras envelhecidas naturalmente em Milão e Roma com as que passaram pelo envelhecimento acelerado. Os resultados obtidos pelo ensaio, composto por 3 ciclos de intemperismo e 2 ciclos de deposição de sujeira, mimetizam os obtidos pelo envelhecimento natural tanto na refletância quanto na emitância. Entretanto, estes resultados não foram promissores em amostras menos rugosas, não conseguiram reproduzir a degradação promovida pela ação do gelo-degelo e principalmente não reproduzem a degradação promovida pelo crescimento microbiano.

Buscando avaliar o efeito biodeterioração na refletância de materiais de construção, a equipe de Santunione *et al.* (2019) propôs uma metodologia que avaliou 7 tipos diferentes de materiais poliméricos inclinados a 45° em uma câmara de vidro, inspirada no trabalho de Barberousse *et al.* (2007). Para o ensaio acelerado proposto, uma suspensão contendo meio líquido BBM (501) e esporos de *Chlorella mirabilis*, *Chlorella vulgaris*, *Klebsormidium flaccidum*, *Chlorormidium sp.* e *Sticho-coccus bacillaris* foi aspergida diariamente com 3 ciclos de 90 minutos. Duas lâmpadas neon, consideradas adequadas para o crescimento microbiano, também foram usadas no experimento. Os pesquisadores observaram perdas de refletância nas amostras, que variaram de acordo com o material (de 0.828 para 0.561 em uma membrana branca, e de 0.095 a 0.085 para uma membrana verde) e através de análise de imagem foi possível monitorar o aumento da área colonizada semanalmente. Apesar de induzirem o crescimento microbiano em um espaço relativamente curto de tempo (8 semanas), por se tratar de um experimento primário os autores planejam, futuramente, fazer ajustes no teste.

Apesar dos avanços com a criação e normatização dos ensaios, vê-se que o seu procedimento de execução visa proporcionar repetibilidade ao invés de fidedignidade. Ademais, como comentado

por Uemoto, Ikematsu e Agopyan (2005) após submeterem 8 tintas a uma campanha de envelhecimento natural e a dois testes acelerados conduzidos em laboratório e analisarem os resultados de mudança de brilho e cor, os autores concluíram que testes acelerados não apresentam correlação entre si e não levam em consideração diversos fatores presentes em uma campanha de exposição natural, principalmente ao tratar de biodeterioração, que é um processo complexo.

Para que ocorra o crescimento microbiano é preciso a conjuntura de diversas variáveis que evoluirão para a colonização em duas fases. A colonização primária decorre de uma interação complexa entre clima, disponibilidade de microrganismos locais e a bioreceptividade do material (FERRARI et al., 2015; GAYLARDE et al., 2011). A bioreceptividade, capacidade do material de promover condições favoráveis ao crescimento microbiano, é influenciada por fatores como a rugosidade e porosidade – que promovem maior área de ancoragem e armazenamento de água – ao pH, formulação e absorção de calor do material, etc (FERRARI et al., 2015). Caso as condições sejam favoráveis para o crescimento microbiano dá-se início à formação de uma camada “condicionante”, formada por extrapoliassacárides e microrganismos aderidos. Após a colonização primária, que modifica a superfície do substrato tornando-a mais habitável, começa a segunda colonização por organismos heterotróficos, culminando na formação de uma camada orgânica chamada “biofilme”.

Apesar de apresentar muitas variáveis, entende-se que os dois fatores que influenciam de forma mais ativa no favorecimento da bioreceptividade de materiais de construção são: (i) o pH, que em matrizes cimentícias pode ser reduzido através da carbonatação, e (ii) o tempo de molhado da superfície.

Com base na literatura, o tempo de molhado influencia de forma considerável na vida útil de fachadas de concreto, promovendo maior fixação de sujeira e material particulado, atuando em processos de degradação como ataque de cloretos e eflorescências, e alterando a aparência e estética de fachadas (KUNZEL, 2007; PEREIRA; HAMADYK; SILVA, 2020), o que está associado diretamente ao desenvolvimento rápido de biofilmes em materiais de construção. Dedesko e Siegel (2015) publicaram uma revisão bibliográfica sobre como a umidade age no crescimento fúngico sobre revestimentos internos de gesso. Segundo os autores, das três formas com que a umidade pode se apresentar (umidade do ar, umidade na superfície e umidade no material) a umidade da

superfície é considerada a mais importante para o crescimento microbiano (DEDESKO; SIEGEL, 2015).

Com base nos dados apresentados, vê-se que a avaliação da durabilidade através de exposição natural é essencial para a coleta de dados de desempenho de materiais para cobertura. Ademais, a literatura aponta que ao tornar o material menos alcalino, no caso de superfícies cimentícias através de carbonatação acelerada em laboratório, e ao aumentar o tempo de molhado superficial, seria possível favorecer a bioreceptividade do material e promover a degradação acelerada da refletância durante uma campanha de exposição natural, podendo assim coletar dados que só seriam atingidos em idades avançadas de envelhecimento, em menos tempo, substituindo ensaios acelerados de laboratório.

Desta forma, este capítulo tem como objetivo avaliar o desempenho de pastas de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler* calcário, expostas na cidade de São Paulo por 12 meses e avaliar se o pré-condicionamento por redução do pH e aumento do tempo de molhado promovem degradação acelerada.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Amostras

Visto que no capítulo anterior (item 2) concluiu-se que a formulação de pastas de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler* promove o melhor desempenho de refletância com menor pegada de CO₂, optou-se por avaliar a durabilidade dessas pastas nesta etapa do trabalho.

Para o preparo das amostras utilizou-se moldes de plástico com dimensões de 10 x 10 x 1 cm apoiados sobre placas de vidro revestidas com filme de laboratório, da marca *Parafilm* com dimensões de 4in x 125ft por rolo. As placas de vidro foram escolhidas como substrato para garantir maior planicidade às amostras e o filme de laboratório foi utilizado para facilitar a desmoldagem.

Devido as dimensões diferentes dos moldes, comparados aos que foram utilizados no item 2.2.1, foi necessário alterar as propriedades reológicas da pasta diminuindo o teor de aditivo superplastificante empregado. Com isso, os ajustes feitos definiram o seguinte traço: 69,25g de cimento, 69,25g de *filler* calcário, 48,48g de água deionizada, 0,03g de retentor de ar (Tylose) e

0,17g de superplastificante (Melflux). Após a adequação do traço, foram produzidas 84 placas, desmoldadas 24 horas após a moldagem e curadas em ambiente saturado até o 28º dia de hidratação.

Ao fim do processo de cura, metade das amostras foi levada à uma câmara seca (50 ± 4 % de umidade relativa e 23 ± 2 °C de temperatura do ar) e o restante foi levado à uma câmara de carbonatação, como parte da metodologia de pré-condicionamento das amostras para favorecer a bioreceptividade e acelerar a deterioração.

Dentre as 84 amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler* disponíveis, 13 quebraram ou tiveram pequenos lascamentos durante a desmoldagem, sendo descartadas do experimento. Dentre as 71 restante foram escolhidas 5 que apresentavam o melhor acabamento para a exposição.

3.2.2 Pré-condicionamento das amostras para promover degradação acelerada

Na tentativa de promover a formação acelerada de biofilme sobre as amostras expostas em campo, dois mecanismos foram investigados: a redução da alcalinidade e o aumento do tempo de molhado. Três condições foram analisadas: amostras somente carbonatadas, amostras somente com o aumento do tempo de molhado e amostras carbonatadas mais a ampliação do tempo de molhado.

3.2.2.1 Redução da alcalinidade

Para a redução do pH das amostras, 50% das placas produzidas foi submetida à uma câmara de carbonatação por dois meses ($\text{CO}_2 = 5\%$, umidade relativa = 65%, temperatura = 23°C). Após a retirada, o pH foi avaliado por meio de (i) fitas indicadoras de pH (MColorpHast) e (ii) aspersão de fenolftaleína, como descritos a seguir:

- (i) Para a avaliação com fitas indicadoras de pH utilizou-se uma amostra carbonatada em câmara e uma amostra não carbonatada, escolhidas aleatoriamente, nas quais gotejou-se água deionizada suficiente para promover a formação de poças nas superfícies. Após a retenção da água na face inferior das amostras foram colocadas três fitas de pH na solução de cada placa, e os resultados obtidos foram comparados com os padrões cromáticos com escala de pH descritos na embalagem. Após o fim do ensaio calculou-

se a média aritmética das três fitas, que resultaram em $\text{pH} = 8,0 \pm 0,0$ para a amostra carbonatada e $\text{pH} = 10,7 \pm 0,6$ para a amostra não carbonatada.

- (ii) Já o ensaio com aspersão de fenolftaleína utilizou outras duas amostras, uma carbonatada em câmara e uma não carbonatada, que foram quebradas por impacto e aspergidas com uma solução contendo 1% de fenolftaleína (Labsynth) em uma mistura de 49% água e 50% de álcool em massa. A amostra não carbonatada apresentou uma coloração rosa acentuada, que é obtida com a aplicação da solução em superfícies com $\text{pH} \geq 9$ (LO; LEE, 2002), enquanto a amostra carbonatada apresentou algumas áreas pontuais em rosa decorrente de presença de reservas alcalinas que não reagiram. O aspecto geral da amostra carbonatada indica que seu pH se encontra entre 0 e 9 resultados coerentes com os obtidos pelas fitas indicadoras de pH.

Dentre as amostras carbonatadas, 5 foram escolhidas para a avaliação do pré-condicionamento das amostras apenas por carbonatação.

3.2.2.2 Aumento do tempo de molhado

Na segunda etapa, para a ampliação do tempo de molhado utilizou-se 5 amostras não carbonatadas e 5 amostras previamente carbonatadas nas quais placas de isopor medindo de 10 x 9 x 0,9 cm foram coladas com cola para PVA e Isopor da marca Acrilex na superfície inferior da amostra (superfície não exposta). O intuito de usar as placas de isopor na face inferior das amostras é reduzir a área de evaporação, desta forma, em dias de chuva apenas uma face conseguiria promover a remoção da água por evaporação.

Para vias de comparação, 5 amostras sem adição de filler calcário e sem carbonatação prévia (0F) foram moldadas. O *set up* do experimento, contendo os código e número de amostras dos 5 lotes avaliados no estudo, é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Arranjo experimental das amostras submetidas a envelhecimento natural em São Paulo por 12 meses. São apresentados os códigos de cada lote de amostras analisado. Os números entre parênteses indicam a quantidade de amostras por lote.

Pastas de cimento sem substituição de ligante por filler calcário		
	<i>Sem isopor</i>	<i>Com isopor</i>
<i>Sem carbonatação prévia</i>	0F (5)	
<i>Com carbonatação prévia</i>		
Pastas de cimento com 50% de substituição de ligante por filler calcário		
	<i>Sem isopor</i>	<i>Com isopor</i>
<i>Sem carbonatação prévia</i>	50F (5)	50F + I (5)
<i>Com carbonatação prévia</i>	50F + C (5)	50F + C + I (5)

3.2.3 Exposição

Os 5 lotes de amostras foram expostos a 45° de inclinação faceando a Linha do Equador (norte) no dia 2 de junho de 2021. A inclinação das amostras é proposta por normas de deterioração de materiais não metálicos (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2013) e promove o aumento do grau de molhagem dos materiais em dias de chuva por ampliar a área susceptível a chuvas diretas e chuvas dirigidas pelo vento (KUNZEL, 2007). O campo de exposição encontra-se na cidade de São Paulo a menos de 100 metros de uma avenida movimentada e a 400 metros da Avenida Engenheiro Billings, parte do complexo viário da Marginal Pinheiros, uma das vias de maior tráfego da cidade. Ao redor do campo de exposição encontram-se a Raia Olímpica da USP (350 metros) e o Rio Pinheiros (450 metros) ao norte e nordeste, o campus da Universidade de São Paulo – Capital a leste e áreas urbanizadas ao sul e oeste. Os racks de exposição encontram-se em uma laje de concreto a cerca de 6 metros de altura em relação ao chão, posicionados no telhado da Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, distrito do Butantã (coordenadas geográficas: -23.55 -46.73), que é cercado por algumas árvores e edificações baixas.

A localização e os arredores do campo de exposição e o rack utilizado no estudo são ilustrados na Figura 12 onde a sede da ABCP é indicada pelo círculo vermelho.

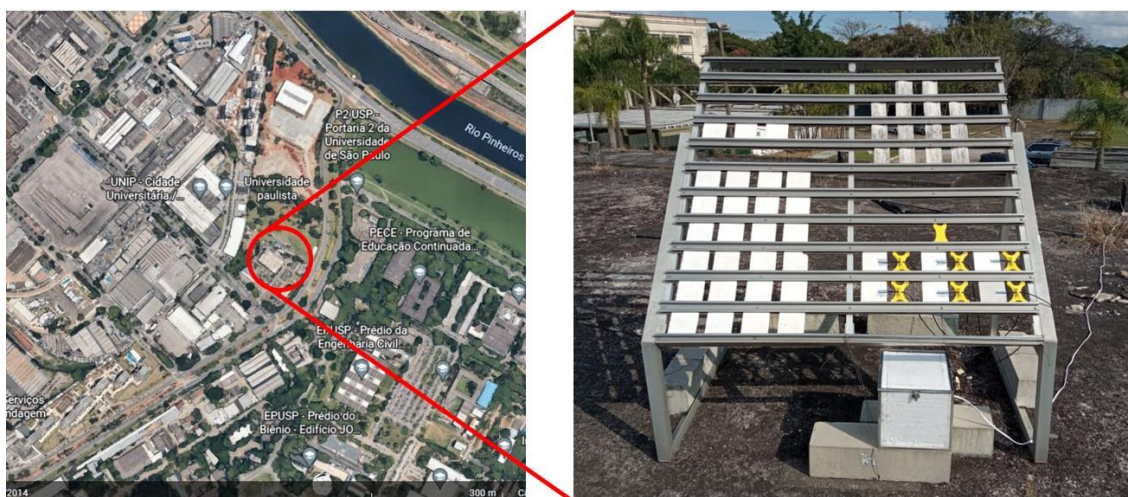


Figura 12 - Localização do campo de envelhecimento de São Paulo e detalhe do rack de exposição

A cidade de São Paulo, município em que se localiza o campo de exposição, encontra-se a cerca de 760 metros de altitude em relação ao nível do mar e é classificada na escala climática de Koppèn como “Cfb”, indicando uma região subtropical úmida (C), com clima oceânico sem temporada de seca (f) e com verão temperado (b) (ALVARES et al., 2013).

Os dados meteorológicos, adquiridos pelo banco de dados do INMET – Instituto Nacional de Meteorologia, e os dados de material particulado, coletados do banco de dados da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2021a, 2021b, 2021c, 2021d, 2021e, 2021f, 2022a, 2022b, 2022c, 2022d, 2022e, 2022f) são apresentados na Figura 13 e indicam que a cidade apresentou variação térmica geral de 5 a 35°C, com os períodos mais quentes coincidindo com os períodos mais chuvosos (entre janeiro e abril de 2022), decorrente do verão e outono. O nível de material particulado na atmosfera diminuiu entre setembro de 2021 e fevereiro de 2022, o que pode estar atrelado a diminuição da atividade econômica e deslocamento civil, devido a 3ª onda de COVID-19 a atingir a cidade (JOHN HOPKINS UNIVERSITY OF MEDICINE, 2022), semelhante ao ocorrido na Europa (KRÜGER et al., 2022) e China (ZHENG et al., 2021).

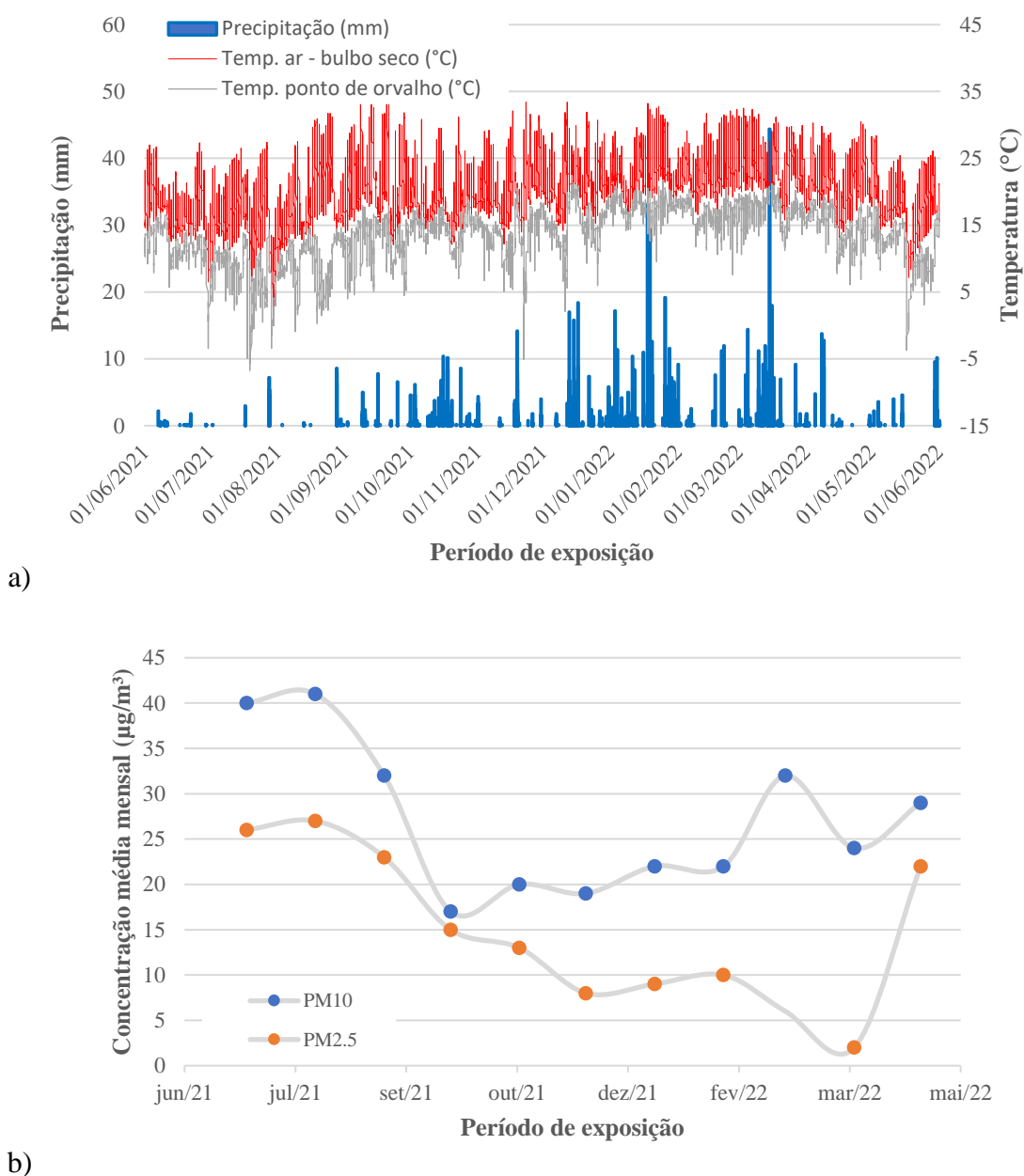


Figura 13 – Características da cidade de São Paulo, durante o período de exposição das amostras, em a) dados meteorológicos e b) dados de material particulado na atmosfera.

3.2.4 Coleta, secagem e devolução

Foram realizadas coletas a cada 3 meses até o 12º mês da campanha de envelhecimento. Em cada coleta 5 amostras de cada lote (0F, 50F, 50F + C, 50F + I e 50F + C + I) foram embaladas em sacos individuais de papel *kraft*, protegidos por sacos plásticos individuais. As amostras foram encaminhadas imediatamente para a Escola Politécnica da USP, onde foram secas por 2 dia em

câmara com temperatura e umidade controladas ($UR = 50 \pm 4\%$; $Temp. = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) antes de iniciar os ensaios. O período de secagem foi estabelecido com base no tempo necessário para que amostras saturadas atingissem valores de refletância estável, como descrito no Apêndice F – Determinação da refletância em função do tempo de secagem.

Após a realização dos ensaios descritos no item 3.2.5, as amostras foram embaladas novamente nos sacos utilizados durante a coleta e devolvidas ao campo de exposição.

3.2.5 Caracterização das amostras

Para avaliar a variação de desempenho das amostras ao longo do tempo foram realizados ensaios com base em quatro critérios: performance como superfície fria, alteração da aparência, variação de superfície e avaliação microbiológica. A performance como superfície fria foi avaliada através de medidas de refletância (refletômetro portátil e espectrofotometria), emitância térmica e temperatura superficial, já a alteração estética contou com uma análise qualitativa e uma quantitativa, baseadas na aquisição de imagens com scanner e variação de cor por método instrumental; a variação de superfície avaliou a rugosidade e composição química das amostras por meio de infravermelho por transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura e por fim a avaliação microbiológica avaliou a presença de biofilme após a exposição por meio de microscopia óptica de luz transmitida e coleta com fita adesiva seguida de microscopia óptica de luz refletida.

Os locais utilizados para a aquisição de dados e os respectivos ensaios é representado na Figura 14.

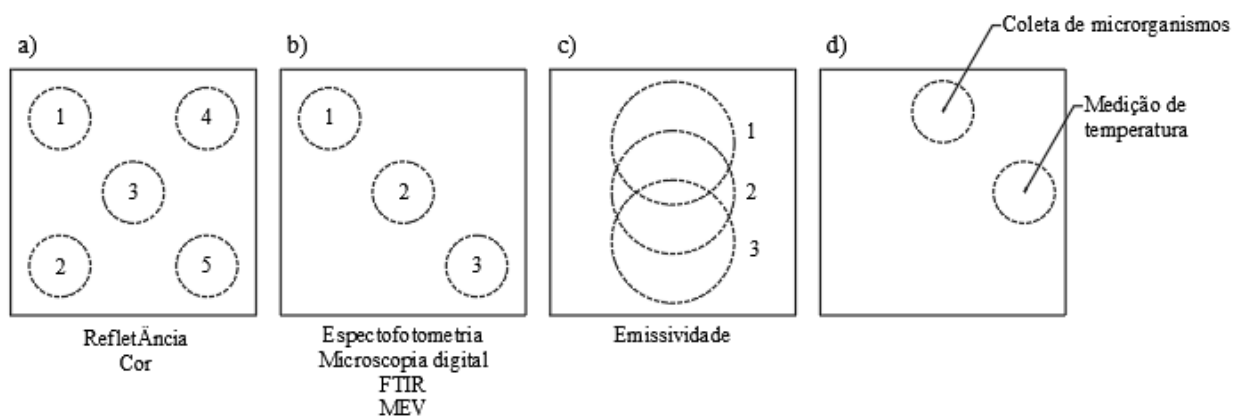


Figura 14 - Mapeamentos dos locais utilizados na superfície das amostras para a aquisição de dados. Cada segmento da imagem indica a quantidade e local dos dados coletados na superfície das amostras e abaixo a identificação do ensaio.

3.2.5.1 Desempenho como superfícies frias

Foi utilizado um refletômetro portátil Solar Spectrum Reflectometer – modelo SSR – ER, Versão 6.4 (Devices and Services Company) com base na ASTM 1549 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016) para a análise de 5 pontos por amostra, antes da exposição e a cada 3 meses de envelhecimento natural. A análise de refletância por espectro foi realizada inicialmente e após 1 ano de exposição em 3 pontos por amostra das 5 amostras de cada lote utilizado um UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC, com base na ASTM E903 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020). Os parâmetros adotados para o ensaio são os mesmos apresentados no item 2.2.2.3.

A emitância térmica foi medida em 3 áreas sobrepostas por amostra usando um emissômetro portátil modelo AE1 (D&S Devices and Services Company), com base na ASTM C 1371 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015). A análise foi conduzida antes da exposição e após 12 meses de envelhecimento. Para impedir o aquecimento da amostra durante a realização do ensaio as análises foram conduzidas em série, medindo o primeiro ponto de todas as 5 amostras de cada lote, depois o segundo ponto e por fim o terceiro ponto, dando tempo hábil para que a amostra resfriasse enquanto as outras eram analisadas.

Após a aquisição de dados de refletância e emissividade, calculou-se o *solar reflectance index* (SRI) médio para cada lote, antes e depois da exposição, conforme metodologia apresentada no item 2.2.2.5.

Para a coleta de dados de temperatura utilizou-se uma câmera termográfica FLIR One Gen 3 para aquisição de imagens das amostras em um dia ensolarado, com poucas nuvens, durante a exposição. Para corroborar com os dados adquiridos pela câmera, ao fim dos 12 meses de exposição uma amostra de cada lote foi selecionada para medidas de temperatura superficial em campo, conforme descrito no Apêndice H – Aparato para avaliação da temperatura superficial. A medição de temperatura superficial também contou com a coleta de dados em uma amostra de pasta de cimento cinza sem *filler*, como forma de comparar as amostras de cimento branco e cimento branco com *filler* com superfícies cimentícias convencionais.

3.2.5.2 Alteração estética

Mensalmente as amostras foram analisadas visualmente e por meio de fotografias para traçar um perfil de degradação. Após cada coleta, 4 amostras de cada lote foram escaneadas com um HP Scanjet G2710 para inspeção por imagem. As imagens adquiridas após o 12º mês de exposição foram utilizadas para realização de análise de imagem com o software Gimp2, com o intuito de calcular a área “suja”, aqui descrita como “área encoberta”, para comparação com os resultados de refletância, como forma de inferir se a variação do albedo era proporcional à formação de manchas superficiais nas amostras.

Para a análise de variação de cor, utilizou-se um BYK Gardner 45°/0° para realizar 5 medidas por amostra antes da exposição e a cada 3 meses de envelhecimento natural. Os valores obtidos experimentalmente para L^* , a^* e b^* foram usados para o cálculo da variação total de cor (ΔE), utilizando-se como parâmetro $\Delta E > 3$ como forma de definir se amostra apresentava variação de cor perceptível ao olho humano (SACCHI et al., 2022).

3.2.5.3 Variação da superfície

A rugosidade superficial das amostras foi avaliada para quantificar as alterações causadas pelo crescimento de biofilme e/ou deposição de material particulado durante a exposição. Para realizar o procedimento foi utilizado um NPFLEX – Bruker, para a coleta de dados em 3 pontos por amostra: uma no canto superior esquerdo, uma no centro e uma no canto inferior direito de cada placa. Os dados foram tratados com o software *Vision64*, utilizando como parâmetro o SI com as análises sendo conduzidas antes da exposição e após 1 ano de envelhecimento natural.

Para averiguar os prováveis agentes de degradação de forma rápida, utilizou-se infravermelho por transformada de Fourier para comparação da variação dos picos com perfis característicos retirados da literatura (*black carbon*, argila e alguns microrganismos). O uso do FTIR para averiguar os agentes de degradação foi adotado com base em ensaios realizados nas amostras de Shirakawa *et al.* (2021), como descrito no Apêndice I – Estudos preliminares de infravermelho por transformada de Fourier para detecção de microrganismos e material particulado. Para isso, foi utilizado um IRTracer-100 (Shimadzu), com ATR cujos parâmetros da aquisição de dados incluíam a representação dos valores por transmitância (%), apodização pelo método de Happ-Genzel, utilizando 45 scans, com 8 de resolução e amplitude indo de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A coleta de

dados foi feita pelo programa *IP Instrument* e o tratamento com o Microsoft Excel. Para a análise foram feitas medições nas amostras com *filler* não expostas e em amostras expostas, tanto carbonatadas quanto não carbonatadas. A cada coleta foi escolhida a amostra visualmente mais suja de cada lote para medição em 3 pontos (superior esquerdo, central e inferior direito). Visto que o contato entre a amostra e o detector pode permitir a presença de uma fina camada de ar entre ambos, e conseqüentemente os dados apresentarem interferências, os gráficos obtidos foram tratados suprimindo os picos de CO₂ da atmosfera.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar os agentes de degradação que se depositaram durante a exposição e a distribuição das partículas de *filler* dentro da pasta. Antes da exposição as amostras foram avaliadas com um microscópio eletrônico de varredura, da marca Thermo Fisher Scientific (antiga FEI), modelo Quanta 650 FEG, para microanálise por EDS, em modo de operação de alto vácuo, com detector de elétrons retro espalhados, utilizando alta voltagem – 15kV. Após a exposição foram escolhidas duas placas, de diferentes lotes, que representassem a deterioração dos dois lotes que atingiram a menor refletância. Para a avaliação superficial foi utilizado o mesmo equipamento descrito anteriormente, em modo de baixo vácuo. As amostras expostas não receberam nenhum tratamento, apenas foram acopladas ao suporte de amostras e avaliadas em 3 áreas diferentes.

O preparo das amostras para avaliação da secção polida se deu com o uso de dois painéis (um carbonatado previamente e outro não carbonatado) que foram serrados a úmido em cubos de 1 x 1 x 1 cm e secos com álcool isopropílico. O processo de secagem consistiu em submergir as amostras em álcool, que foi trocado depois de 24h, 48 e 96h. Em seguida as amostras foram levadas para um dessecador e deixadas em vácuo por 24h para retirada do álcool.

Após serem secas as amostras foram impregnadas em resina Epofix (Struers) e polidas em uma Politriz modelo RotoPol-15, marca Struers. A ordem de polimento consistiu em três etapas: a primeira utilizando uma lixa 1200 com querosene desodorizado por 45 segundos, aplicando 10N no pistão e com rotação de 200rpm, em seguida trocou-se a base de polimento para uma MD-Dur, utilizando querosene desodorizado e pó de diamante de 6-12µm por 15 minutos, com pressão de 15N e rotação de 300rpm. Por fim o polimento foi concluído utilizando como base MD-Dur, querosene desodorizado com pó de diamante de 3-6µm num ciclo de 30 minutos com 20N no pistão e prato rotacionando a 300rpm. Ao fim do processo as amostras foram levadas para a análise no

microscópio óptico de luz refletida, marca Zeiss, modelo Axioplan2, com software Zen, também da Zeiss, para localizar pontos de interesse para a análise de microscopia eletrônica de varredura.

A avaliação da secção polida utilizou o mesmo equipamento mencionado anteriormente, em modo de alto vácuo e alta voltagem – 15kV.

3.2.5.4 Avaliação microbiológica

Antes de iniciar os ensaios de caracterização, as amostras foram classificadas de acordo com a norma D5590 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2021) que propõe um método de avaliação visual do crescimento microbiano. Esta metodologia também foi aplicada por Parracha et al. (2022) ao avaliarem 6 categorias de sistemas de isolamento térmico, que foram expostos por 2 anos em ambiente marítimo e urbano de Caparica e Lisboa, respectivamente. A metodologia propõe uma escala com base no grau de crescimento microbiano na superfície analisada, conforme apresentado na Tabela 6.

Em seguida, a amostra considerada mais “suja” de cada grupo foi selecionada para análise microscópica, utilizando um microscópio óptico de luz refletida da marca Hirox, modelo KH770, com lente MXG-2500REZ, nos aumentos 50x, 100x, 200x e 400x. Após o 12º mês de exposição, imagens adicionais nos aumentos 1000x e 2000x foram feitas para avaliação de prováveis colônias. As análises foram conduzidas em 3 pontos: superior esquerdo, central e inferior direito.

Paralelamente, as amostras que foram submetidas ao ensaio de medição de temperatura foram utilizadas para coleta de microrganismos com o auxílio de uma fita adesiva esterilizada. Dentre as duas fitas coletadas em cada ponto, uma foi utilizada para observação das estruturas sem incubação e uma com incubação. Para a realização da coleta, a fita durex autoclavada foi posicionada na superfície da amostra e com o auxílio de uma pinça foi aderida a superfície, sendo retirada logo em seguida. As fitas utilizadas para observação das estruturas sem incubação foram aderidas em lâminas de microscopia, condicionadas em placas de Petri, já as fitas utilizadas para incubação foram aderidas em meio sólido de Knop modificado (GAYLARDE; GAYLARDE, 2005). O procedimento de coleta utilizando fita adesiva já foi reportado na literatura como um ensaio não destrutivo para a avaliação microbiológica (SHIRAKAWA et al., 2012).

Tabela 6 - Classificação visual de crescimento microbiano proposta pela norma ASTM D5590-21

Escala de degradação	Porcentagem de crescimento microbiano	Descrição do crescimento microbiano
0	0%	Sem vestígios de crescimento
1	<10%	Traços de crescimento
2	10 – 30%	Pouco crescimento
3	30 – 60%	Crescimento moderado
4	>60%	Crescimento acentuado

As placas Petri com meio Knop foram isoladas usando fita *parafilm* e acondicionadas em estantes próximas a uma janela com luz solar natural para promover o crescimento microbiano por 33 dias. Após 33 dias as fitas que não foram inoculadas e as inoculadas foram avaliadas com luz transmitida por microscópio óptico Axiocam 208 color (Zeiss) em diferentes aumentos.

3.2.6 Análise estatística

A Análise estatística foi realizada utilizando o *software* Jamovi 2.2.5. Para a análise dos valores de refletância foram feitas 3 análises: (i) Anova e Teste de Tukey ao comparar os valores iniciais e após 12 meses de exposição de cada lote; (ii) regressão linear simples da refletância de cada lote em função do tempo; e (iii) comparando a refletância ao fim da exposição de todos os lotes com o Teste de Kruskal-Wallis, separando os grupos por teor de *filler*, uso de isopor e carbonatação prévia. Não foi utilizada regressão linear múltipla para a análise estatística visto que os resultados de refletância após 12 meses de exposição não apresentaram a condição mandatória de se enquadrarem em uma distribuição normal (ver adiante neste capítulo). Os resultados da análise estatística são apresentados no Apêndice G – Análise estatística.

Para os demais parâmetros (cor, emitância térmica e rugosidade) foi realizada análise de variância seguida de Teste de Tukey, comparando os resultados antes e depois de 12 meses de exposição.

3.3 Resultados e discussões

3.3.1 Desempenho como superfícies frias

Como esperado, todas as amostras apresentaram valores superiores a 0.65 de refletância inicial pelo método do refletômetro portátil. Para as amostras 0F o valor médio registrado para a refletância antes da exposição foi de 0.82 ± 0.01 , enquanto para as amostras com *filler* há um pequeno incremento de refletância, como visto no item 2.3.3, com as não carbonatadas registrando refletância aproximada de 0.85 ± 0.01 e as carbonatadas com 0.84 ± 0.01 . Levinson e Akbari (2002) discutem que a carbonatação pode ser um fator que contribua para o aumento do albedo de concretos feitos com cimento Portland, já que o carbonato de cálcio precipitado durante o consumo da Portlandita é um material mais claro. Não foi observado o aumento de refletância para as amostras analisadas no presente estudo, visto que o carbonato provavelmente tem luminosidade (coordenada L*) semelhante ao cimento branco hidratado.

Os altos valores de refletância inicial das amostras de cimento branco e cimento branco com *filler* podem influenciar positivamente no desempenho energético de edifícios, como apontado por Rawat e Singh (2021). Na revisão feita pelos autores citados anteriormente, foi avaliado o impacto da refletância no consumo de eletricidade de prédios em vários lugares do mundo. Como resultados, analisam que a média de energia poupada varia de 15% a 35.7% dependendo da zona climática e material de fachada aplicado, com reduções de temperatura do ar interna indo de 1.4°C a 4.7°C. Resultados similares obtidos para estudos de caso específicos também foram detalhados por outros autores (COSTANZO; EVOLA; MARLETTA, 2013; KOLOKOTRONI; GOWREESUNKER; GIRIDHARAN, 2013).

Após 3 meses de exposição os cinco lotes apresentaram redução na refletância, com os lotes 50F, 50F + C e 50F + I apresentando o melhor desempenho durante o período de exposição (Figura 15a). Aos 6 e 9 meses de exposição os três lotes mencionados anteriormente e o lote 50F + C + I apresentaram a recuperação da refletância, coincidindo com o período de maior precipitação diária (3.2.3) que é responsável pelo carreamento das partículas nas superfícies das amostras, como discutido por Berdahl *et al.* (2008), Dantas, Vittorino e Loh (2019), Dornelles (2021) e Tang *et al.* (2021).

As amostras 0F (cimento branco sem *filler* e sem carbonatação prévia) mantiveram a perda de refletância de forma contínua até o 12º mês de exposição, atingindo o menor valor de refletância da campanha de envelhecimento entre todos os lotes (0.76 ± 0.02), seguido do lote com 50% de *filler* que teve a bioreceptividade favorecida pela carbonatação e aumento do tempo de molhado (50F + C + I) que registrou 0.82 ± 0.01 ao fim da exposição.

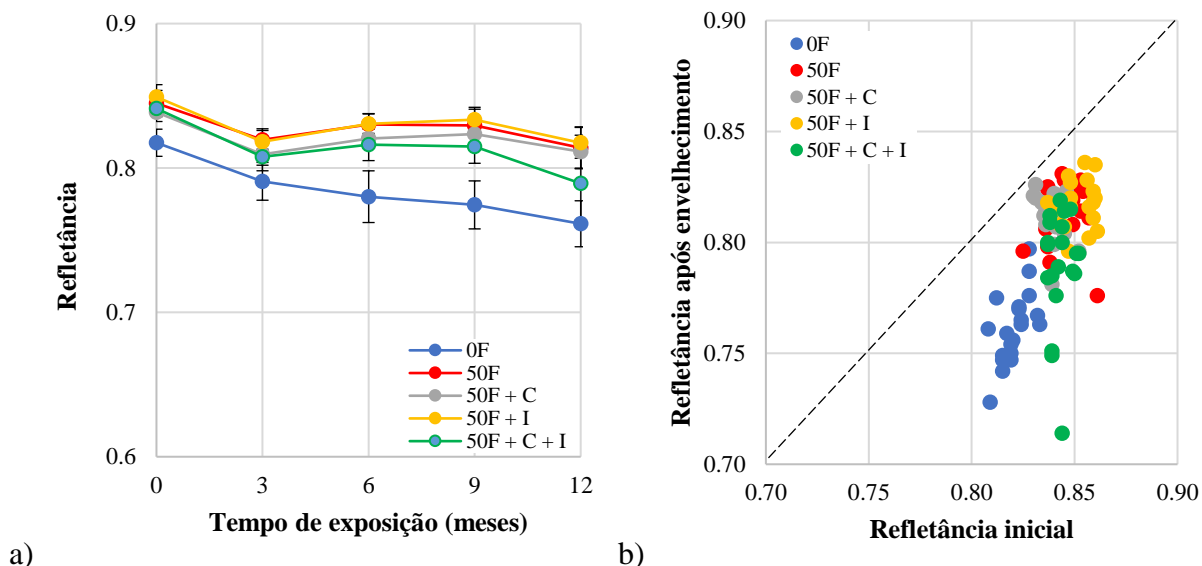
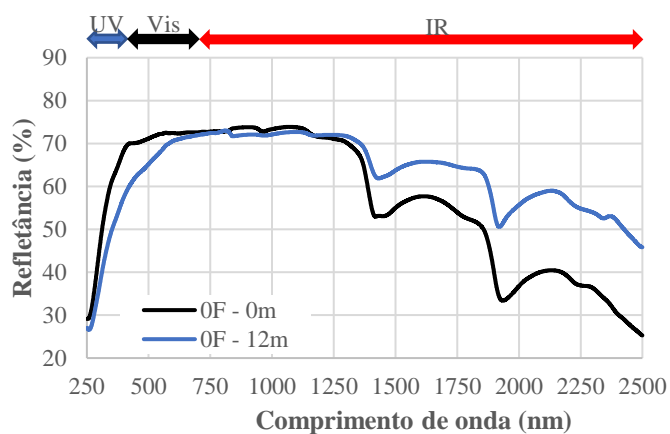
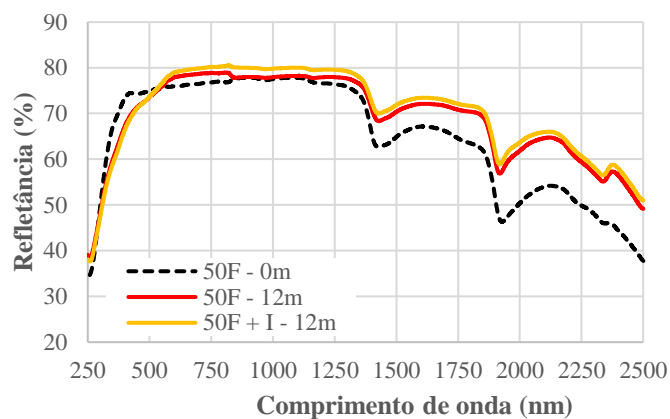


Figura 15 – Efeito do envelhecimento na refletância de pastas de cimento branco e filler. (a) é apresentada a variação da refletância em função do tempo de exposição das amostras e em b) a comparação entre a refletância inicial e refletância após 12 meses de envelhecimento. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

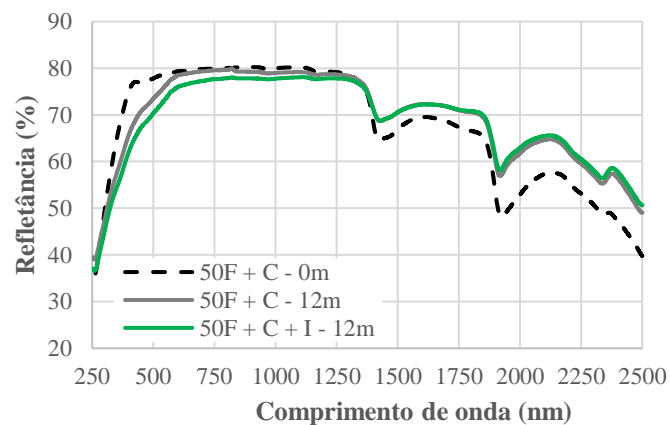
Ao comparar os valores iniciais de refletância com os valores após a exposição através da Anova, todos os lotes apresentaram variação significativa da refletância (Apêndice G – Análise estatística). Ao comparar os valores de refletância entre os lotes após 12 meses de exposição, a análise estatística concluiu que a refletância das amostras 0F (sem *filler*) é significativamente diferente de todos os outros lotes, o que implica que o uso de *filler* nas pastas de cimento induz à manutenção da refletância. A Figura 15b apresenta a redução de performance dos lotes, corroborando o argumento que as amostras 0F e as amostras 50F + C + I foram as que mais deterioram, visto que os resultados estão mais longe da linha da igualdade. Entretanto, a diferença de refletância entre o lote com 50% de *filler*, sem carbonatação e sem isopor, é apenas 0.02 mais refletiva que o lote com 50% de *filler* carbonatado e com isopor, o que infere que apesar de promover a redução da refletância, o uso de carbonatação e aumento de tempo de molhado para as amostras estudadas não é eficiente após 12 meses.



a)



b)



c)

Figura 16 - Refletância média nos espectros ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IV) das amostras não expostas e expostas após 12 meses em São Paulo. Para a classificação das amostras "OF" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Quando avaliada a refletância nos espectros ultravioleta, visível e infravermelho com o uso do espectrofotômetro (Figura 16) é possível avaliar que para todos os casos apresentados há a redução

da refletância no espectro visível e o aumento no infravermelho, indicando haver variação de cor nas amostras e diminuição da temperatura superficial, respectivamente. Uma provável causa para este efeito é a deposição de poeira. No estudo de Sleiman et al. (2014), ao produzir um método acelerado de degradação os autores apresentam a refletância nos 3 espectros para uma membrana branca antes e após a aspersão de sais, poeira, ácido húmico e *black carbon*. Baseado nos dados dos autores é possível inferir que a poeira é capaz de gerar um padrão de refletância semelhante sobre as amostras avaliadas neste estudo, visto que há queda de refletância até 500nm e refletância próxima de 60% entre 1500 e 2250nm.

Com relação à emitância térmica (Figura 17), todos os grupos apresentaram valores iniciais altos, com o grupo 0F registrando 0.90 ± 0.01 e as amostras não carbonatadas e as amostras carbonatadas com 50% de *filler* com 0.89 ± 0.01 . Alta emitância é característica para a maioria dos materiais de construção civil. Krelling et al. (2018) avaliaram a emitância de 16 telhas vendidas no mercado brasileiro e encontraram emitância baixa ($e < 0.80$) para apenas duas: uma telha metálica ($e = 0.189$) e uma telha feita com material reciclado, conhecida como Tetra Pak ($e = 0.054$), resultados semelhantes com os apresentados por Bortoli et al. (2016). Após 12 meses de exposição neste estudo os resultados sofreram variação máxima de 2,77%, estando de acordo com a literatura (MUSCIO, 2018; NUTAKKI; KAZIM, 2021; PAOLINI et al., 2020; SHI et al., 2019; SHIRAKAWA et al., 2014). Apesar da análise estatística indicar que há variação significativa entre os valores iniciais e após exposição para os lotes 0F, 50F + C e 50F + C + I, em termos de engenharia os resultados podem ser considerados irrelevantes, visto que ao calcular o SRI (Figura 18) a variação da refletância influencia mais no comportamento térmico das amostras.

Ao comparar o SRI inicial dos 5 lotes com os requerimentos mínimos do LEED (U.S. GREEN BUILDING COUNCIL, 2022) para mitigação de ilhas de calor urbana (Figura 18), observa-se que todas as amostras cumprem os requisitos. Para avaliar se a degradação torna os materiais analisados inviáveis para aplicação como mitigador de ICU, utilizou-se como base o SRI mínimo requerido após 3 anos de exposição (baixa inclinação = 64). Considerando uma degradação linear, apenas como método de comparação, estimou-se que o SRI mínimo requerido após 12 meses de envelhecimento seria de 76 para materiais aplicados como cobertura de baixa inclinação, como lajes de concreto, por exemplo.

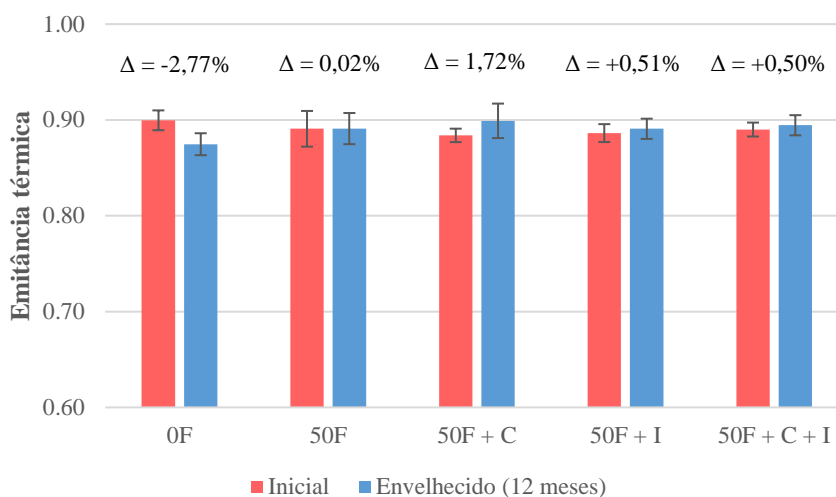


Figura 17 – Emitância térmica das amostras não expostas e expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

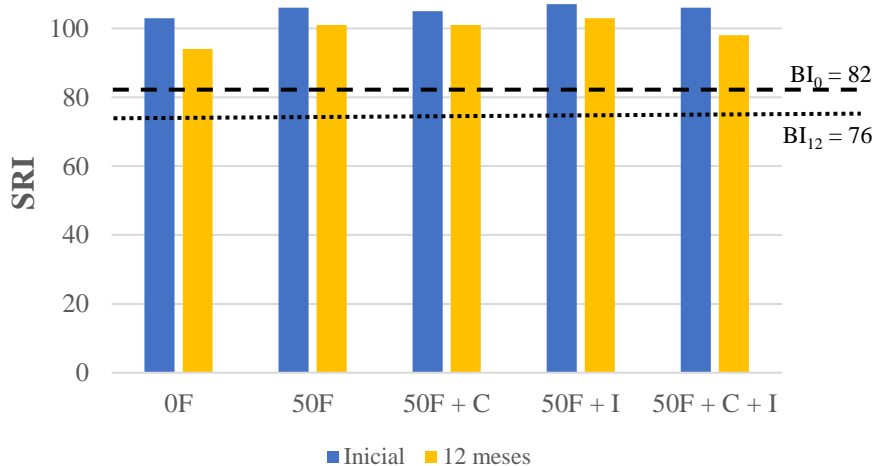


Figura 18 - SRI médio das amostras não expostas e expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado. O gráfico apresenta os valores mínimos a serem considerados para a pontuação no LEED para coberturas de baixa inclinação (BI_0) e o respectivo valor mínimo após 12 meses de envelhecimento (BI_{12}) estimado considerando uma degradação linear.

Mesmo com a exposição nota-se que os materiais apresentam bom desempenho, entretanto é necessário avaliar que os requerimentos do LEED são inspirados nas necessidades construtivas dos Estados Unidos, país cujas edificações geralmente apresentam telhados asfálticos e, portanto, menos eficientes na reflexão da radiação solar que fibrocimento e telhas cerâmicas. Além disso, grande área do Brasil recebe mais radiação solar que os estados ao sul dos Estados Unidos, de

forma que a aplicação de valores baixos de SRI como forma de promover a construção sustentável no Brasil deve ser revista para garantir melhor eficiência ao cenário brasileiro.

Com os resultados de refletância, emissividade e SRI é possível considerar que as amostras deste estudo absorvam menos calor do ambiente do que superfícies cimentícias convencionais, fato que é ilustrado na Figura 19, obtida com uma câmera termográfica, demonstrando que todas as amostras de cimento branco são mais frias do que a laje de concreto convencional envelhecida na qual o sítio de exposição está alocado.

Este fato foi confirmado com a aquisição da temperatura superficial de uma amostra de cada lote, utilizando termopares (Figura 20). De acordo com a Figura 20, a temperatura superficial das amostras e a temperatura do ar variou de acordo com a umidade relativa, com variação térmica indo de 10 a 40°C. Com base na análise do perfil térmico, três recortes foram feitos para avaliar o comportamento das amostras durante períodos distintos, sendo eles (i) período de secagem após chuva, (ii) noite mais fria da semana e (iii) dia mais quente da semana.

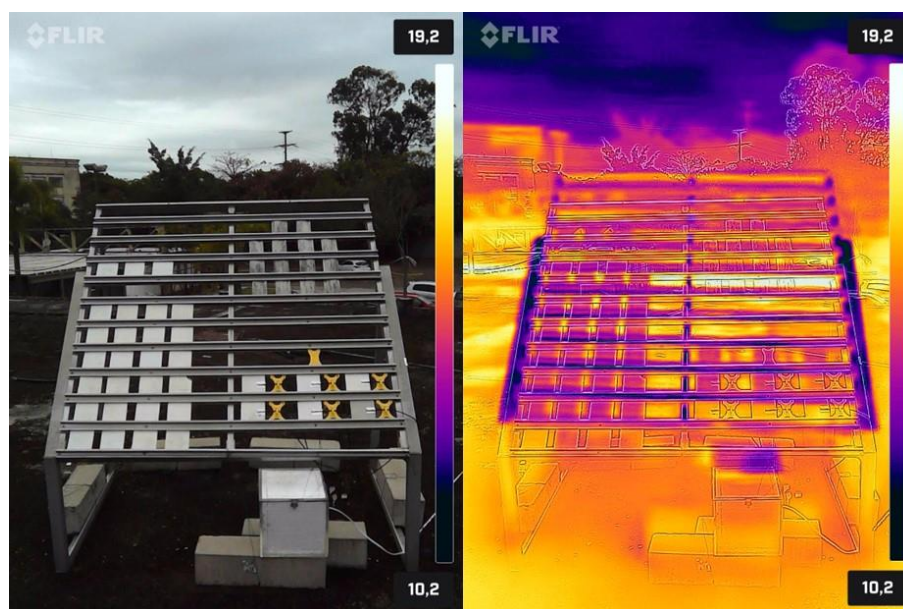


Figura 19 - Temperatura superficial das amostras alocadas no sítio de exposição. A imagem foi adquirida com uma câmera termográfica em um dia ensolarado com poucas nuvens.

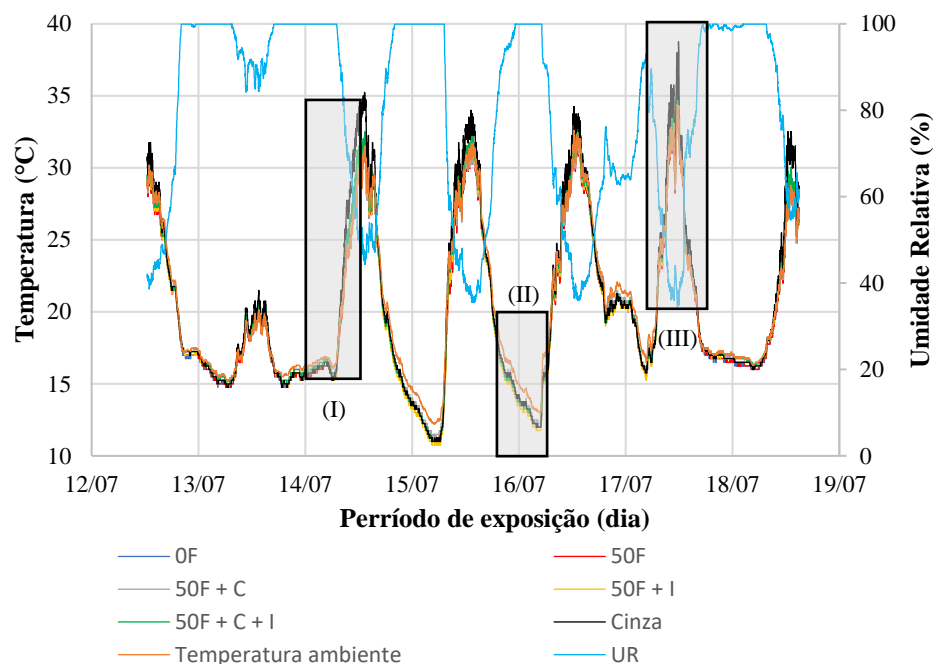


Figura 20 - Avaliação da temperatura superficial das amostras durante 7 dias do mês de julho de 2022, ao fim da campanha de exposição em São Paulo. A temperatura do ar e umidade relativa são plotadas no gráfico, assim pcomo a temperatura superficial de uma amostra de pasta de cimento CPV, sem filler, como forma de comparação. Para a classificação das amostras "OF" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Esperava-se que após eventos de chuva as amostras com isopor ficassem molhadas por mais tempo e que por isso a sua temperatura se mantivesse menor comparada aos outros lotes, entretanto, este experimento não foi capaz de detectar este fato, como observado na Figura 21, onde após um evento de chuva os 5 lotes tiveram aumento de temperatura semelhante, com a amostra de pasta de cimento CPV elevando mais a temperatura e de forma mais rápida. Durante a tarde e noite mais frias do ensaio, todas as amostras perderam calor para o ambiente de forma igual (Figura 22). E por fim, a avaliação do dia mais quente do experimento (Figura 23) demonstrou que as amostras que continham isopor ficaram mais quentes durante o pico de calor.

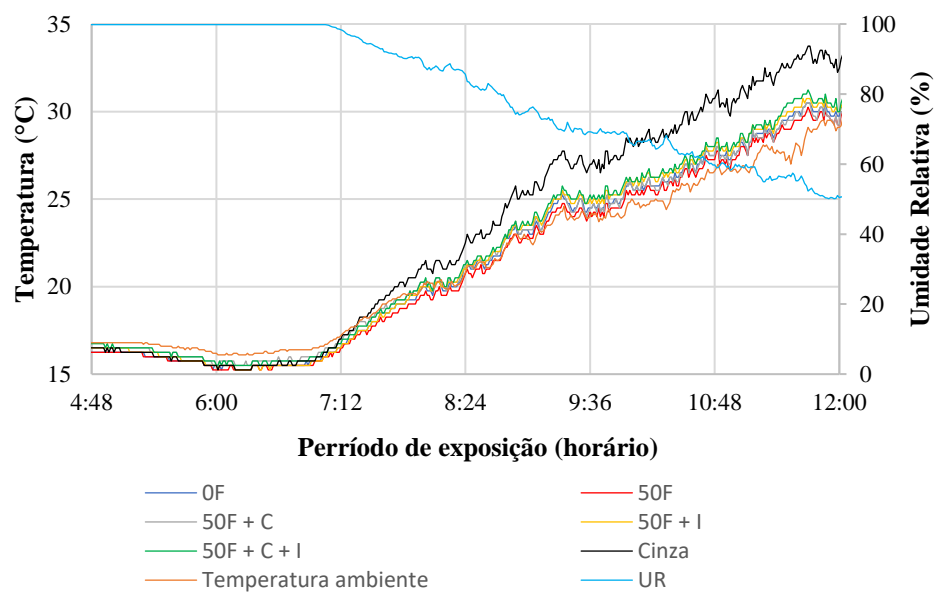


Figura 21 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo após chuva em 14 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.

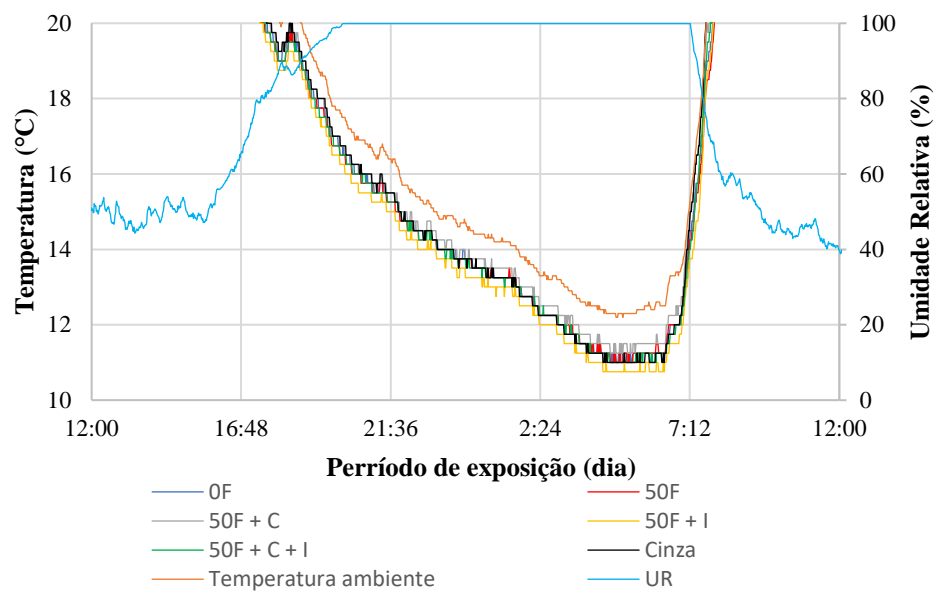


Figura 22 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo durante a madrugada de 15 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.

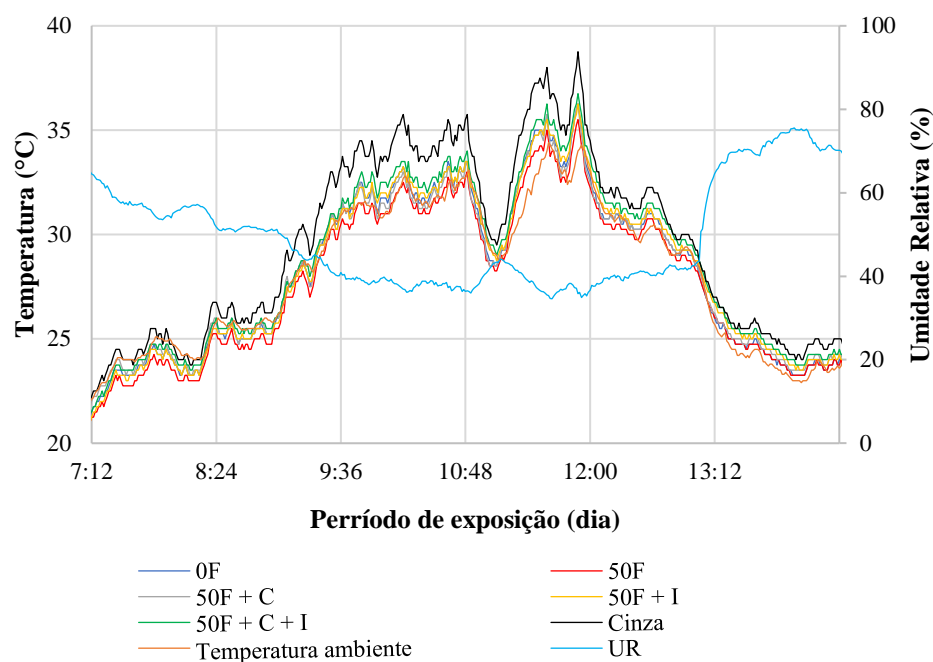


Figura 23 - Avaliação da temperatura superficial das amostras expostas em São Paulo durante o fim da manhã e começo da tarde de 17 de julho de 2022. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente, "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado e "Cinza" define uma amostra de pasta de cimento CPV utilizada como comparação.

Um fato curioso sobre os dados apresentados na Figura 23 é o aumento da temperatura para as amostras carbonatadas quando comparadas com as amostras não carbonatadas (50F comparada com 50F + C e 50F + I comparada com 50F + C + I). A variação da temperatura entre as amostras carbonatadas com não carbonatadas apresentou significância estatística pelo teste de Tukey, entretanto, ainda foram menores do que os valores de temperatura medido na amostra de cimento cinza, que se caracterizou como estatisticamente diferente das outras 5 amostras. Ademais, tanto as amostras 0F, quanto as amostras com *filler* ficaram próximas da temperatura ambiente em todas as situações, devido a quantidade de calor sensível irradiado para o ambiente ser menor em comparação à amostra de cimento cinza (PAOLINI et al., 2016), indicando que estas absorvem menos calor e que, portanto, podem contribuir com a redução do desconforto térmico causado por superfícies cimentícias convencionais.

3.3.2 Alteração estética

A deposição de material particulado influenciou não apenas nas propriedades térmicas como também na aparência das amostras. A Figura 24 apresenta a aparência superficial das amostras consideradas as mais sujas de cada lote após o 12º mês de exposição. A figura apresenta também uma amostra não exposta do lote 50F + C, que pode ser considerada igual em aparência que as amostras dos demais lotes quando não expostas.

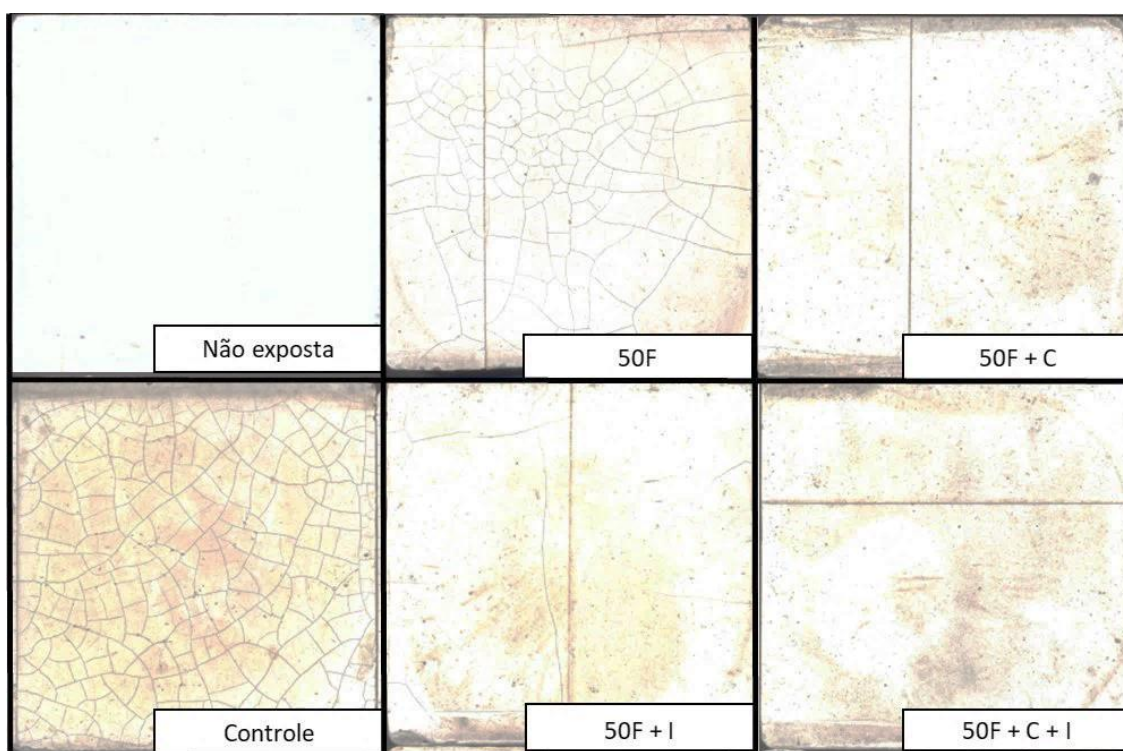


Figura 24 - Scanner representando uma amostra não exposta e a amostra considerada mais suja de cada lote após 12 meses de exposição em São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Durante os primeiros meses de exposição foi possível avaliar mudanças visíveis na aparência das amostras, ocorrendo inicialmente com o aparecimento de fissuras no lote 0F, com fissuras posteriores, no 6º mês de exposição, aparecendo nas amostras com *filler* não carbonatadas (50F e 50F + I). O aparecimento das fissuras está atrelado, provavelmente com a retração por secagem. A retração por secagem ocorre, pois, a distribuição da umidade nos poros da pasta é desigual, o que gera tensões diferenciais na superfície causando a fissuração (KIM; LEE, 1998). Como as amostras com *filler* calcário apresentam poros menores em comparação às amostras 0F (retendo menos umidade), e como a partícula de calcário não retrai, fissuras não foram comuns nos lotes de

amostras com *filler* e não apareceram nas amostras com *filler* que foram carbonatadas, resultados coerentes com os encontrados por Varhen et al. (2016), que analisaram a retração por secagem em microconcretos com diferentes teores de *filler*.

Outro fenômeno que pode ter agido nas amostras é a fissuração por gradiente térmico, como proposto por Ferreira et al. (2021), que avaliaram vida útil, preço de manutenção, índice de eficiência e número de intervenções necessárias para 4 diferentes componentes de fachada: cerâmica, pedra natural, sistema externo de isolamento térmico e fachadas de concreto. Nesse artigo, a vida útil das 4 categorias de fachadas foi avaliada em quatro cenários diferentes: sem agente de degradação, baixa umidade e alta umidade, distância do mar e orientação geográfica da fachada. De acordo com o trabalho apresentado por Ferreira et al. (2021), as fachadas de concreto faceando o sul (sul português equivalente ao norte brasileiro, condição no qual as amostras do presente estudo foram expostas) tem menor vida útil, visto que a incidência de radiação solar tem um impacto significativo na durabilidade de revestimentos cimentícios, provavelmente por promover gradientes de temperatura capazes de ultrapassar a resistência à tração de materiais frágeis, como superfícies cimentícias. Um trabalho publicado na mesma área, focando em fachadas de concreto concluiu após avaliar 320 fachadas em Portugal (PEREIRA; HAMADYK; SILVA, 2020) que a orientação da fachada (Equador) e exposição à umidade reduz em até 18 anos a vida útil de fachadas de concreto.

Ao fim do terceiro mês de exposição, foi observada com a inspeção visual que as amostras se encontravam claramente mais escuras e um pouco alaranjadas, fato que foi confirmado pelas imagens adquiridas pelo scanner após a coleta e colorimetria (ver a frente no texto). O escurecimento da superfície das placas, provavelmente está atrelado à deposição de particulado de uma obra em andamento a cerca de 20 metros do campo de exposição, que junto com a baixa quantidade de chuvas e alta concentração de partículas na atmosfera acabaram acumulando sobre as amostras. Nos meses seguintes, com o fim da obra e início do período de chuvas a cor foi mantida constante, com o 12º mês apresentando mais variação perceptível visualmente.

As observações sobre a variação de cor superficial foram confirmadas pelas imagens de scanner e pela colorimetria que identificou escurecimento das amostras (Figura 25a), e a mudança de cor das superfícies que tenderam ao vermelho e amarelo para todos os lotes (Figura 25b e c). Embora as coordenadas a^* e b^* sejam limitadas ao valor absoluto de 60 na prática (BECK et al., 2016), a

variação máxima de cor para ambas as coordenadas não passou de -0.96 ± 0.14 em a^* (0F) e -4.17 ± 0.83 em b^* (50F + C + I), indicando que as variações de tonalidade não foram acentuadas. O olho humano é capaz de identificar variações de cor apenas com $\Delta E > 3$ (SACCHI et al., 2022; SANMARTÍN; POZO-ANTONIO, 2020), portanto, a variação conjunta nas três coordenadas (Tabela 7) torna perceptível tanto o escurecimento quanto a variação da tonalidade, tendendo ao vermelho e amarelo, na superfície das amostras.

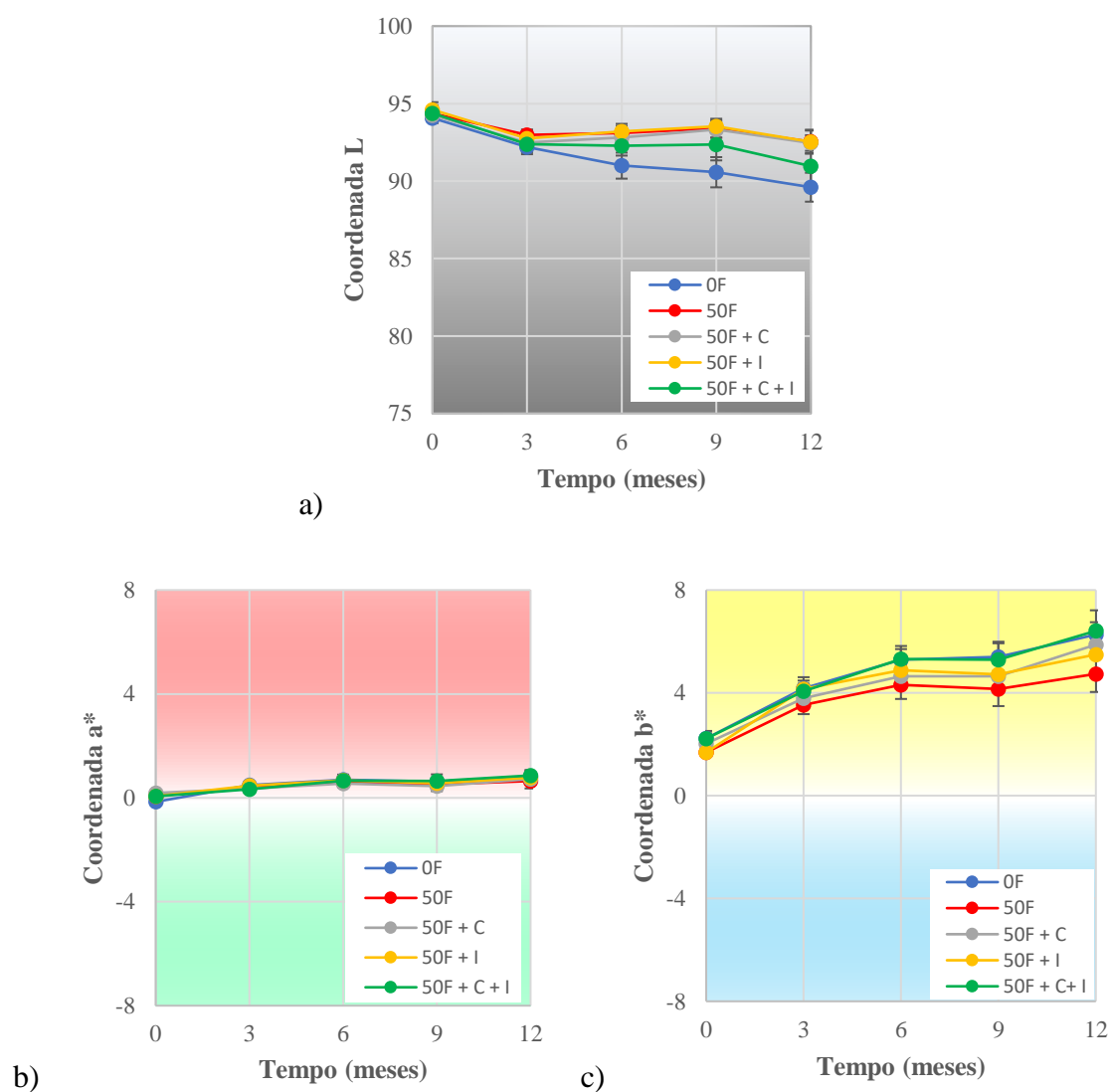


Figura 25 - Variação de cor na coordenada L* (a), coordenada a* (b) e coordenada b* (c), antes e durante a exposição na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Tabela 7 - Variação de cor na escala cinza (ΔL^*), e nas coordenadas cromáticas de verde a vermelho (Δa^*) e de amarelo a azul (Δb^*), assim como a variação total de cor (ΔE). Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Grupo	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
0F	4.55 ± 0.87	-0.96 ± 0.14	-4.13 ± 0.43	6.24 ± 0.82
50 F	1.82 ± 0.83	-0.59 ± 0.34	-3.03 ± 0.74	3.61 ± 1.06
50F + C	1.86 ± 0.66	-0.52 ± 0.21	-3.82 ± 0.46	4.31 ± 0.63
50 F + I	2.09 ± 0.98	-0.68 ± 0.31	-3.82 ± 0.75	4.44 ± 1.10
50F + C + I	3.47 ± 1.45	-0.81 ± 0.29	-4.17 ± 0.83	5.54 ± 1.49

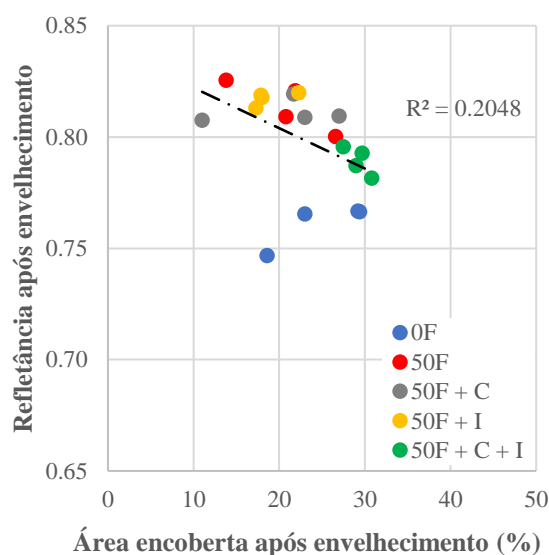


Figura 26 - Comparação entre a refletância das amostras após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo e a área superficial encoberta, calculada por tratamento de imagem no software Gimp2. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Ao comparar a estimativa da área suja, feita por análise de imagem, com os valores de refletância, não foi encontrada nenhuma tendência que os correlacionasse (Figura 26). Santunione *et al.* (2019) avaliaram o crescimento microbiano induzido em diferentes materiais de fachada e correlacionaram a área das amostras que foi encoberta por biofilme com a refletância dos materiais, encontrando boa correlação. A diferença entre o estudo de Santunione *et al.* (2019) e o desenvolvido nesse trabalho está no agente de degradação, visto que microrganismos absorvem radiação no infravermelho e poeira reflete (LEVINSON *et al.*, 2005). Portanto, a variação visual das amostras nem sempre traduz o seu comportamento refletivo, visto que o olho humano só é capaz de enxergar o espectro visível. O mesmo foi apontado por Pereira *et al.* (2017), ao discutir o

uso de um espectrômetro Alta II, que coleta dados de refletância em 11 comprimentos de onda diferentes, sendo 7 na região do espectro visível, e compará-los com os dados obtidos por um Espectrofotômetro Lambda 1050, confirmando que o comportamento visual das superfícies traduz apenas parcialmente o comportamento térmico, frente à radiação solar, da superfície.

3.3.3 Alteração da superfície

Além da variação de cor e da performance térmica derivada da deposição de material particulado, houve também um aumento da rugosidade superficial, como ilustrado na Figura 27.

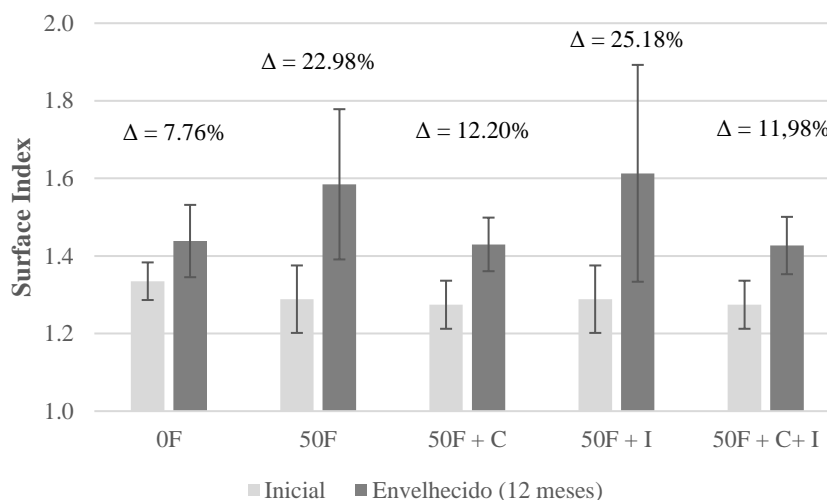


Figura 27 - Variação da rugosidade superficial das amostras não expostas e após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Apesar de todos os lotes terem apresentado aumento da rugosidade, a morfologia da superfície não foi diretamente proporcional à queda de refletância (Figura 28). O mesmo efeito já foi relatado por Shirakawa et al. (2021) ao comparar a queda de refletância entre São Paulo e Belém. Há dois motivos atribuídos para este fenômeno. O primeiro é a escala agente de degradação responsável pela queda de refletância. No estudo apresentado por Shirakawa et al. (2021), as amostras expostas em Belém apresentaram alteração de refletância atrelada à formação de uma camada espessa de biofilme com organismo fototrófico filamentosos e descamação do filme de tinta com exposição do

fibrocimento, já a alteração da refletância em São Paulo decorreu da deposição de *black carbon* e crescimento de fungos.

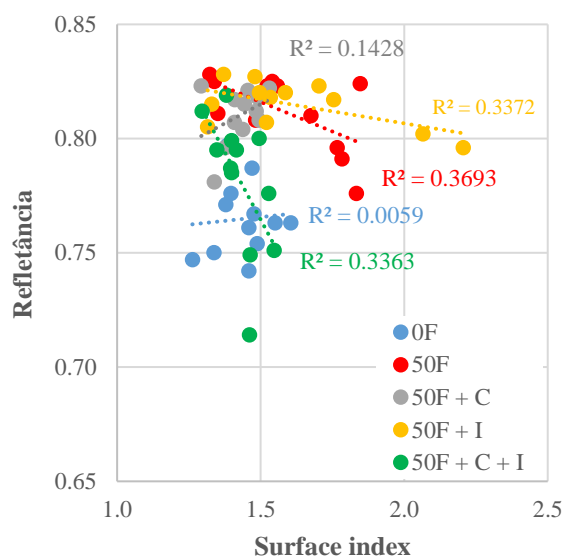


Figura 28 - Correlação entre os valores de refletância e rugosidade superficial das amostras expostas por 12 meses na cidade de São Paulo. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

O segundo motivo atribuído à variação de rugosidade sem a interferência na refletância é a lixiviação da pasta de cimento, com consequente aparição das partículas angulosas de *filler*, como foi comprovado pela microscopia eletrônica de varredura, exemplificada na Figura 29. A lixiviação provavelmente também foi responsável pelo aumento da refletância no espectro infravermelho (item 2.3.3), visto que o *filler*, que se tornou mais presente na superfície após a exposição, possui alta refletância neste espectro, ao contrário do cimento branco hidratado.

A provável deposição de *black carbon* também pode ser avaliada pela análise por FTIR (Figura 30), que demonstrou, após a exposição, a aparição de picos próximos a 3440 e 1118 cm^{-4} , compatíveis com a vibração de esticamento do grupo OH conectado ao *black carbon* após a oxidação e o alongamento do grupo C-O, respectivamente (ZAPPIELO et al., 2016). Como em nenhuma das amostras apresentadas foi observado os picos relativos à presença de ácidos graxos, amidos e polissacáridos (GUPTA et al., 2011) entende-se que nesta etapa do envelhecimento a

variação superficial foi predominantemente afetada pela deposição de material particulado do que crescimento de microrganismos.

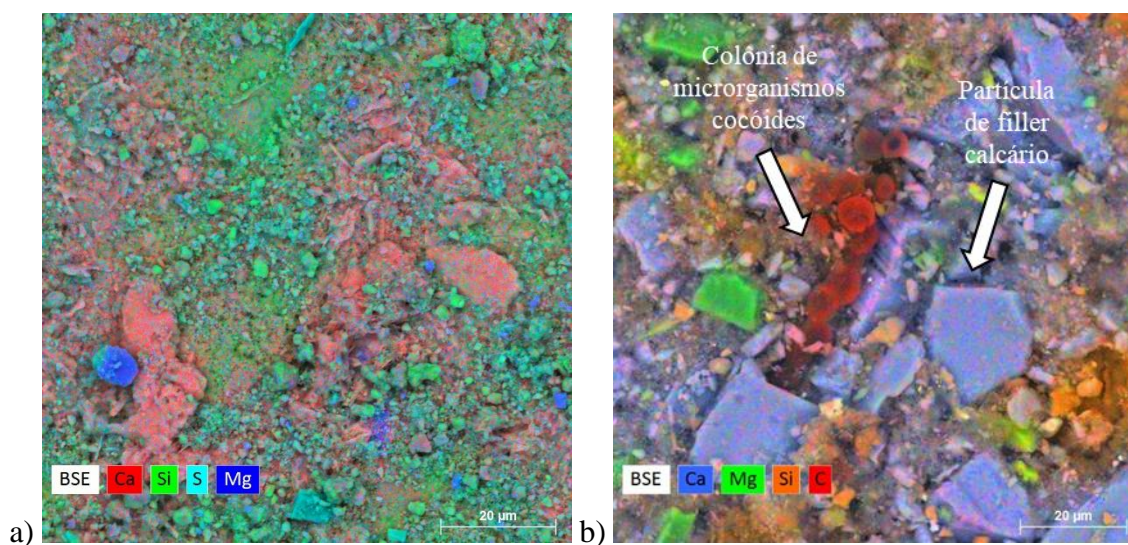
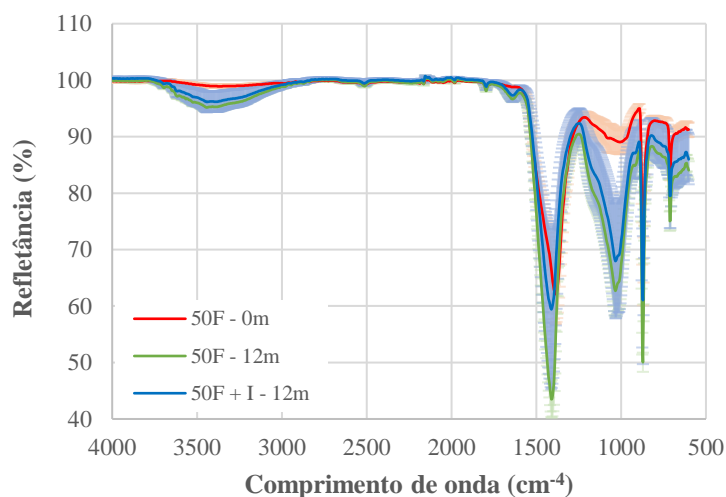
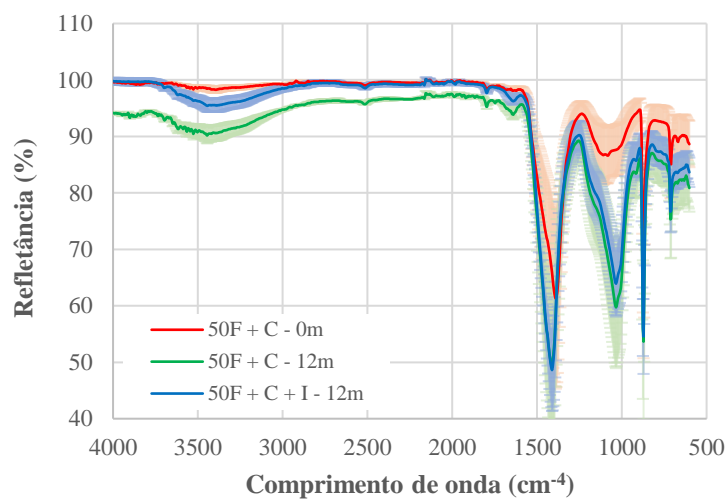


Figura 29 - Variação da rugosidade superficial causada pela lixiviação da pasta de cimento. Em a) vê-se a superfície de uma amostra com 50% de filler, carbonatada previamente e com isopor antes da exposição natural. Em b) é ilustrado a superfície de uma amostra do mesmo lote após 12 meses de exposição natural, onde a camada superficial de hidratos não se encontra presente e as partículas de filler calcário predominam. Na imagem b) pe possível observar também a presença de estruturas cocóides, possivelmente esporos de fungos.

Através do uso de microscopia eletrônica de varredura, com o uso de elétrons retroespalhados verificou-se que apesar de não ter ocorrido a formação de biofilme, algumas colônias começaram a se proliferar na superfície das amostras (Figura 31 e Figura 32), principalmente em defeitos de moldagem e fissuras. O mesmo fenômeno foi observado por Gladis e Schumann (2011), em telhas cerâmicas. No artigo mencionado anteriormente, os autores discutem que o crescimento de biofilme nas fissuras decorreu da retenção de água nas aberturas e o aumento de pontos de fixação para os microrganismos, com resultados semelhantes observados por Shirakawa *et al.* (2004) em alvenarias de fachada.



a)



b)

Figura 30 - Avaliação da presença de microrganismos e/ou material particulado nas amostras expostas em São Paulo por 12 meses. Para a classificação das amostras “50F” amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, “C” amostras carbonatadas previamente e “I” amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Para a amostra 0F analisada, é possível observar o desenvolvimento de ramificações semelhantes a hifas, estrutura cilíndricas ramificadas em fungos filamentosos multicelulares que se estende e invade o substrato com o objetivo de maximizar a eficiência de absorção e assimilação de nutrientes, além de minimizar a competição por nutrientes da colônia (KISS et al., 2019).

Já na amostra do lote 50F + C + I, a formação de colônias não apresentou hifas, mas ocorreu com estruturas cocóides, provavelmente esporos de fungos ou leveduras (Figura 32).

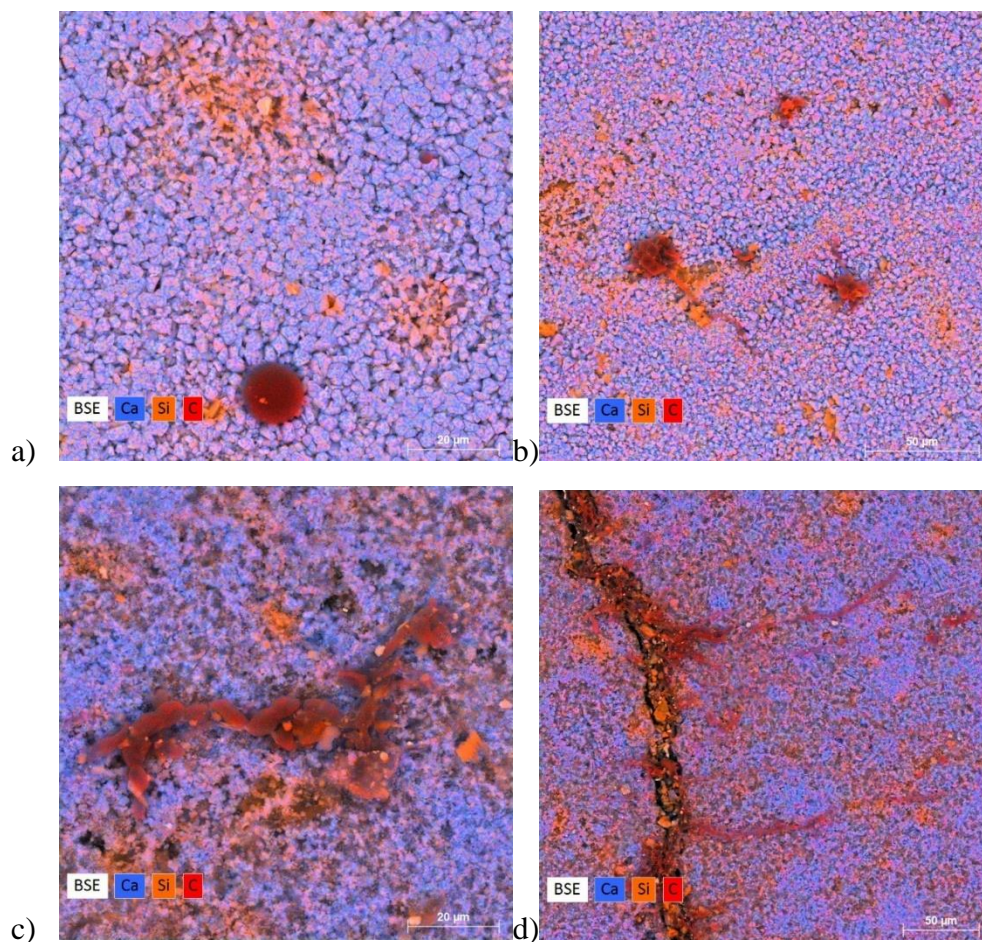


Figura 31 – Imagens adquiridas por microscopias eletrônica de varredura, com mapeamento por EDS da amostra de pasta de cimento branco (0F) considerada mais suja após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo. As imagens representadas por a), b), c), e d) ilustram diferentes pontos da mesma amostra

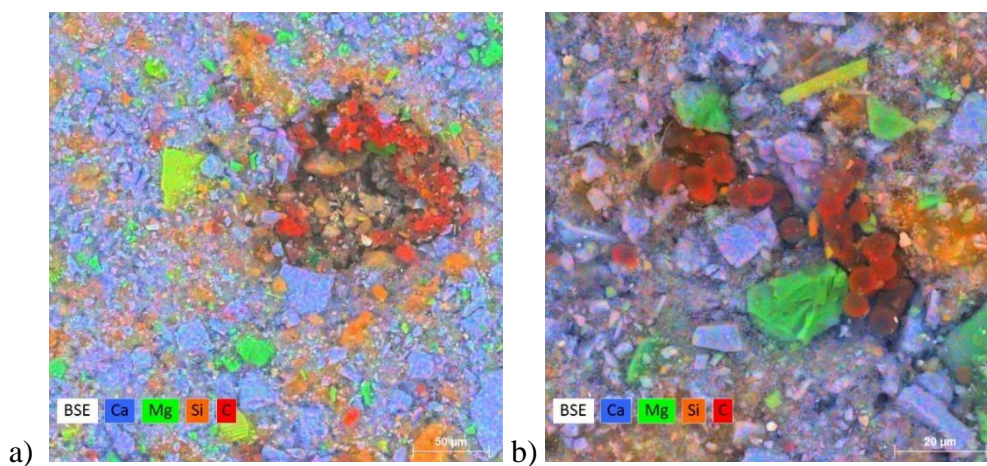


Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, submetida à carbonatação acelerada e conectada à uma placa de isopor para ampliação do tempo de molhado (50F + C + I) considerada a mais suja após 12 meses de exposição na cidade de São Paulo.

3.3.4 Avaliação microbiológica

A avaliação por microscopia digital apresentou resultados semelhantes a microscopia eletrônica de varredura. De acordo com a classificação da norma ASTM D5590 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2021), as amostras do lote 0F e 50F + C + I foram as mais colonizadas, apresentando classificação 1, que corresponde a traços de crescimento microbiano em menos de 10% de área da amostra. Já os lotes 50F, 50F + C e 50F + I não apresentaram formação visível de biofilme, sendo classificados na escala 0. É necessário ressaltar que a norma proposta para a avaliação visual do crescimento microbiano é destinada à ensaios acelerados conduzidos em laboratório, tendo como objeto de estudo tintas e focando em fungos, entretanto, já foi utilizada como parâmetro em campanhas de envelhecimento natural para outros materiais de construção (PARRACHA et al., 2022) e como a colonização de materiais em São Paulo costuma se dar por fungos, o uso da norma para o cenário apresentado pode ser considerado como parâmetro de comparação quando levadas em conta as ressalvas apresentadas.

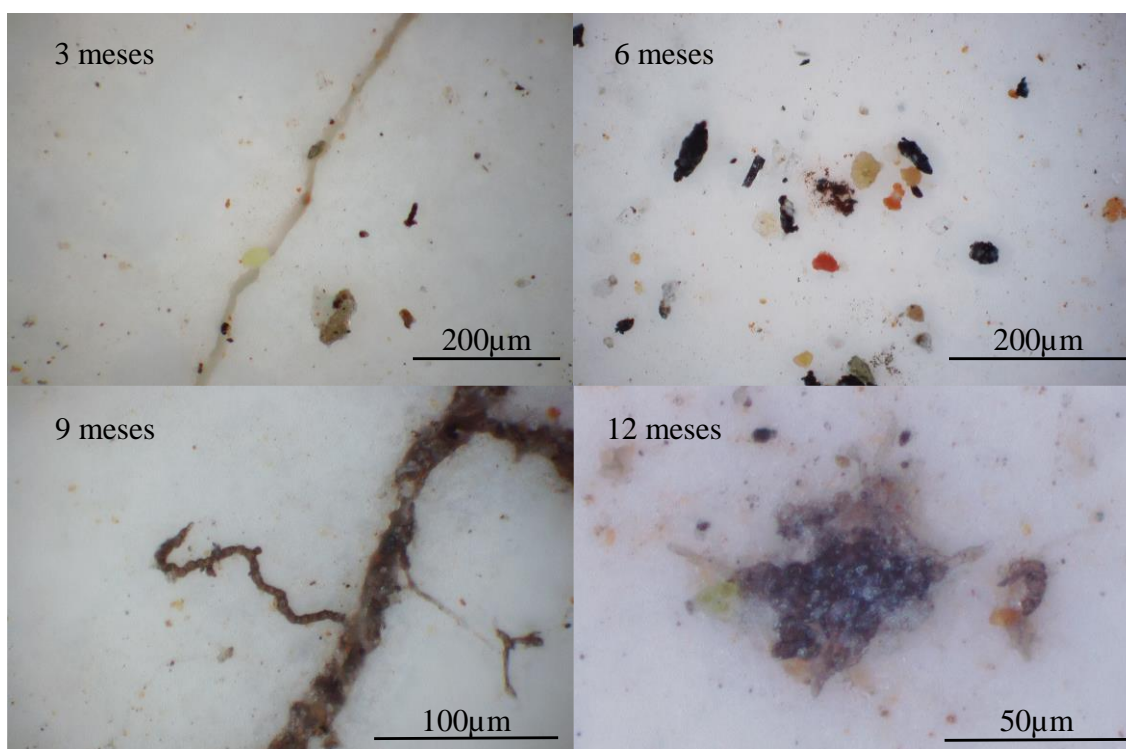


Figura 33 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco sem filler, sem isopor e sem carbonatação prévia (0F) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.

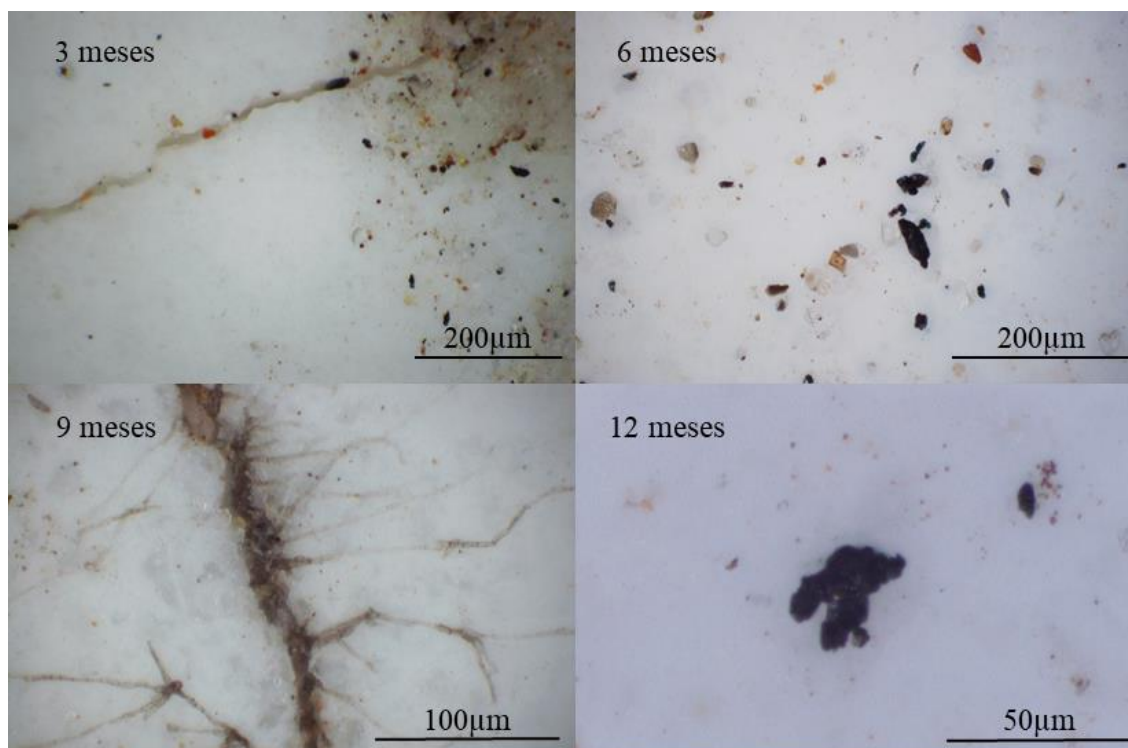


Figura 34 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, sem isopor e sem carbonatação prévia (50F) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.

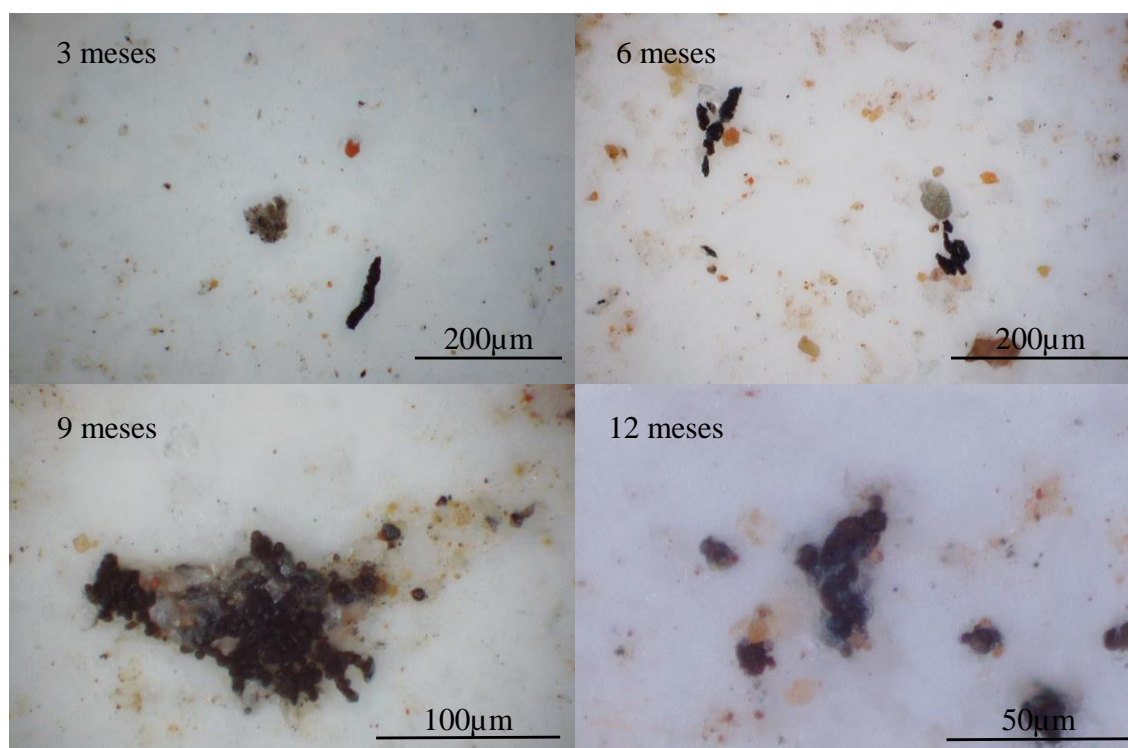


Figura 35 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, sem isopor e com carbonatação prévia (50F + C) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.

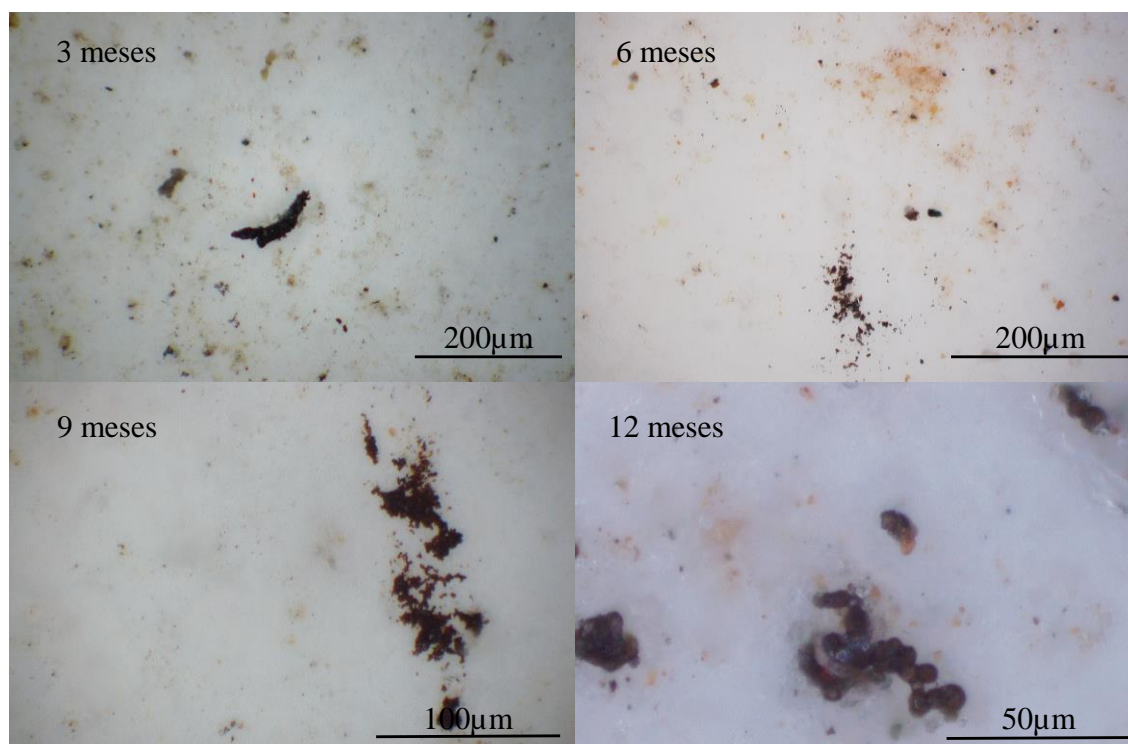


Figura 36 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, com isopor e sem carbonatação prévia (50F + I) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.

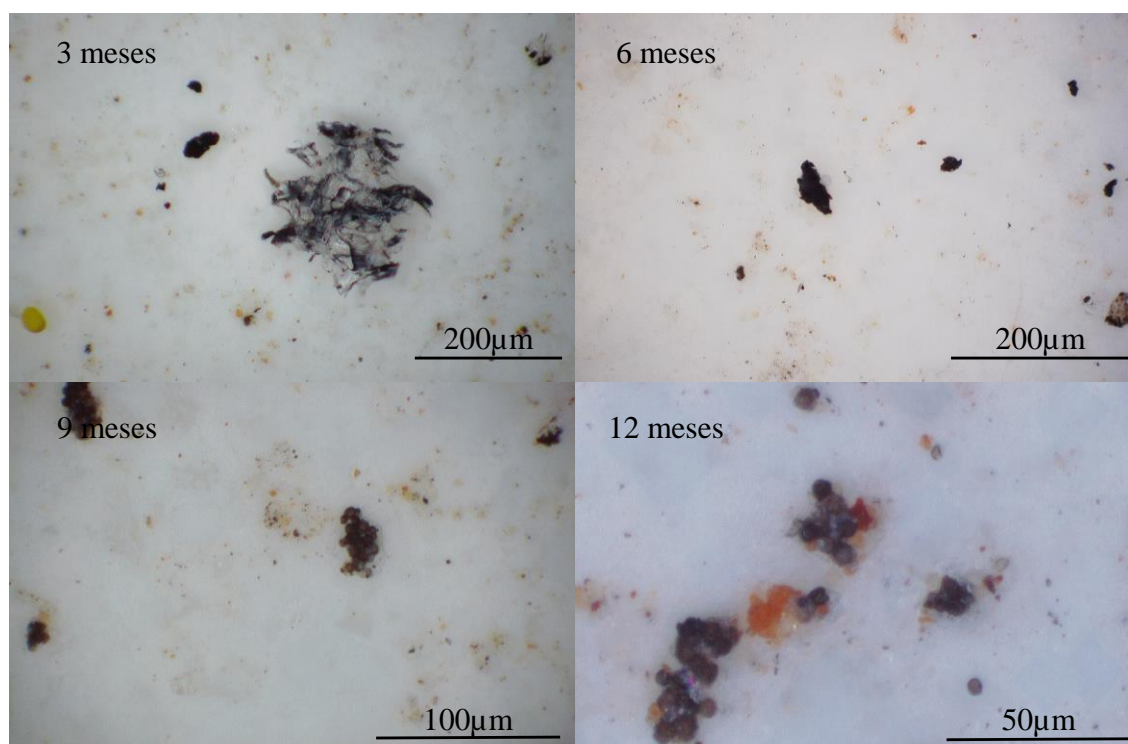


Figura 37 - Microscopia da superfície de uma amostra de cimento branco com 50% de filler, com isopor e com carbonatação prévia (50F + C + I) em função do tempo de exposição na cidade de São Paulo.

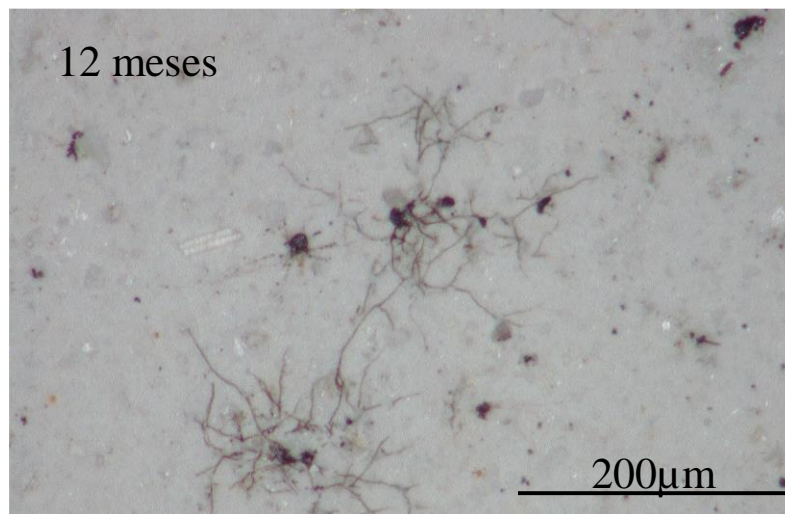


Figura 38 - Colonização microbiana sobre uma amostra de fibrocimento pintada, exposta por 12 meses na cidade de São Paulo. Na superfície da amostra é possível ver a ramificação das colônias fúngicas devido a o aparecimento de hifas.

Com base na microscopia digital, vê-se que o crescimento de hifas foi predominante na amostra 0F, com o surgimento das estruturas a partir do nono mês de exposição. Já nas amostras com *filler* o crescimento microbiano ocorreu majoritariamente com colônias cocóides, com crescimento de hifas ocorrendo pontualmente (Figura 33 a Figura 37).

A Figura 38 apresenta uma microscopia digital de uma tinta imobiliária exposta por um ano em São Paulo, representando a condição historicamente encontrada na cidade, em que fungos filamentosos se aderem à superfície e formam colônias com hifas, em estruturas que se assemelham a raízes de árvores. A falta de hifas nas amostras avaliadas neste trabalho indica que os fungos não encontraram condições de proliferar nas pastas com *filler*, e que os esporos que se depositaram na superfície tiveram o desenvolvimento parcialmente inibido.

Dentre os fatores que podem explicar o motivo pelo qual os esporos depositados não conseguiram desenvolver hifas como ocorrido com as amostras de tinta da Figura 38 encontra-se (i) o pH inicial elevado da amostra, que é um fator dominante na capacidade de um material cimentício de prover condições desfavoráveis para o crescimento microbiano (SHIRAKAWA et al., 2003), (ii) o tempo de molhado e (iii) escassez de nutrientes orgânicos mais abundante na tinta acrílica. Para investigar se o pH influenciou na formação de hifas, as amostras utilizadas para a coleta microbiana foram rompidas e aspergidas com fenolftaleína para verificar a profundidade de carbonatação (Figura 39). Já para avaliação do tempo de molhado, uma amostra de cada lote foi submersa em água deionizada

por 20 minutos e pesada a cada hora, por 8 horas, para avaliação da umidade (Figura 40). As amostras carbonatadas em câmara de carbonatação previamente à exposição não obtiveram variação de cor (fenolftaleína incolor, com pH abaixo de 9). As amostras não carbonatadas previamente à exposição, após 12 meses de exposição carbonataram de $1,91 \pm 0,49$ mm a $2,57 \pm 0,60$ mm (Figura 39).

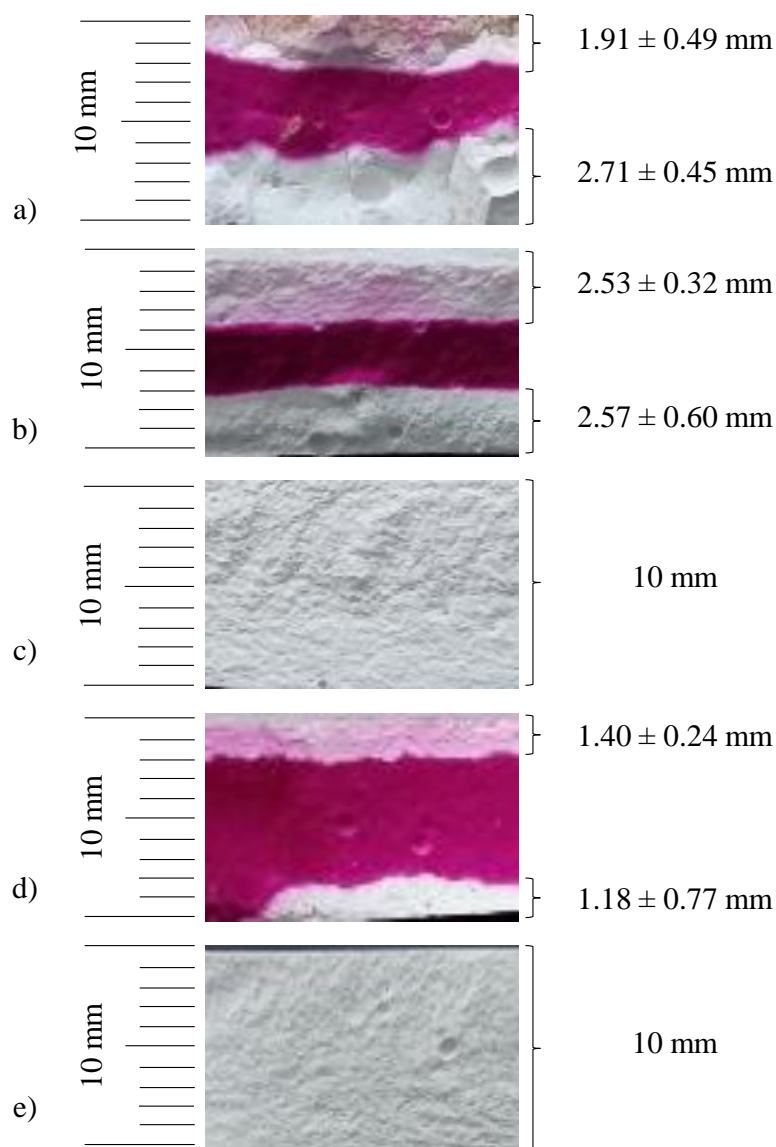


Figura 39 - Avaliação da alcalinidade por fenolftaleína das amostras expostas por 12 meses em São Paulo. Em a) 0F, b) 50F, c) 50F+C, d) 50F+I e e) 50F+C+I. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco sem filler, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

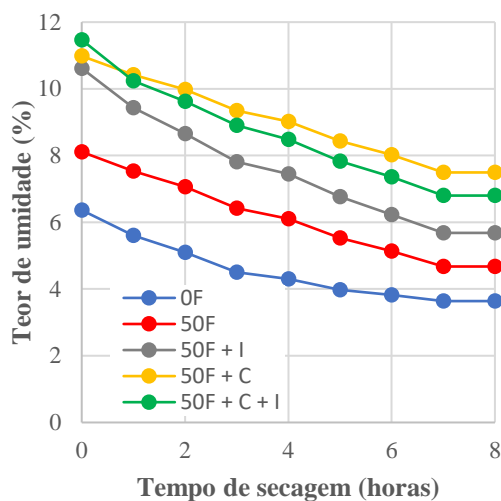


Figura 40 - Variação da umidade das amostras em função do tempo de secagem. Para a classificação das amostras "0F" define amostras de cimento branco sem filler, "50F" amostras de cimento branco com 50% de substituição de ligante por filler calcário, "C" amostras carbonatadas previamente e "I" amostras com placa de isopor conectadas para aumento do tempo de molhado.

Para o lote 50F + I, o uso de isopor impediu a propagação da carbonatação na superfície inferior (Figura 39d), e a profundidade de carbonatação da superfície superior (exposta) foi a menor entre os lotes ($1,40 \pm 0,24$ mm), de forma que o transporte de carga alcalina ocasionado por ciclos de molhagem/secagem que foram ampliados pelo uso de isopor (Figura 40), provavelmente foi maior neste lote, inibindo o desenvolvimento de hifas.

Já o lote 0F teve a carbonatação da superfície superior apresentando ondulações, decorrente da carbonatação lateral nas fissuras na amostra. Com isso, a propagação de fissuras não só promoveu mais pontos de ancoragem de esporos de fungos e material particulado na amostra, quanto permitiu maior desenvolvimento de hifas no entorno das fissuras por maior contato com o CO_2 atmosférico nestes microambientes. Complementarmente, por mais que a umidade do lote 0F seja menor que todos os outros lotes (Figura 40), é possível supor que os esporos fúngicos depositados nestas amostras permaneciam úmidos por mais tempo, visto que as fissuras continuavam molhadas, mesmo com a secagem progredindo da superfície para o centro do substrato. As amostras do lote 50F + C + I, além de estarem carbonatadas, ainda apresentaram a maior umidade após o período de secagem. Visto que uma das faces da amostra estava estancada pelo isopor, o fluxo de vapor d'água após episódios de chuva provavelmente foi direcionado para a superfície exposta das placas. Após 33 dias de incubação das fitas adesivas, constatou-se que o pH realmente foi responsável pela

inibição do crescimento microbiano nas amostras do lote 50F + I, já que não houve o crescimento relevante de fungos e fototróficos.

A falta de crescimento após incubação é associada ao transporte de um agente inibitório da amostra para o meio de cultura, neste caso carga alcalina das amostras não carbonatadas artificialmente. Por outro lado, as amostras 50F + C e 50F + C + I apresentaram o crescimento de diversas colônias com hifas e o aparecimento de uma colônia de cianobactéria. Entretanto, o crescimento de hifas após 33 dias de incubação no Knopp provê aos microrganismos condições melhores de crescimento do que na amostra, e ao contrário da amostra 0F, as amostras dos lotes 50F, 50F + C, 50F + I e 50F + C + I não apresentaram hifas na superfície das amostras, o que leva a supor que outro agente inibitório participou do processo de inibição.

Segundo a revisão apresentada por Jiang et al. (2022), a presença do *filler* nas amostras pode ter influenciado pois a concentração de íons livres de cálcio na superfície decresce. De acordo com o estudo, fungos precisam de concentrações altas de cálcio na ponta da hifa e concentrações menores em outras organelas, sendo capazes de equilibrar essa concentração com o transporte de íons extracelulares, presentes no ambiente. Quando o gradiente é obtido, os fungos conseguem promover o desenvolvimento de hifas (JIANG et al., 2022). Portanto, o uso de *filler* calcário seria responsável por diminuir a quantidade de íons livres e inibir o crescimento fúngico, hipótese que foi reportada por Rosato, Sota e Prunell (2013) ao estudarem a colonização fúngica de 7 argamassas, uma controle e 6 com teores crescentes de substituição de cimento por *filler* calcário (5%, 10% e 20%) ou pozolona (15%, 20% e 25%). Os resultados apresentados por Rosato, Sota e Prunell (2013) após submeter as amostras a um ensaio acelerado de biodeterioração indicam que teores crescentes de *filler* são capazes de reduzir o crescimento microbiano, e os resultados presentes nesta dissertação confirmam os dados obtidos em laboratório, gerando dados relevantes.

Apesar do teor de íons de cálcio livres seja apontado pela literatura, nenhum ensaio foi feito no presente trabalho para atestar sua influência e, portanto, o teor de cálcio livre é apresentado apenas como uma hipótese e futuras pesquisas devem ser feitas para verificar como teores de íons livres afetam na biodeterioração de materiais de construção.

Uma terceira hipótese a ser levantada é a relação água/cimento, neste caso a relação água/sólidos. Em um artigo publicado por Giannantonio *et al.* (2009) os autores examinaram a resistência de 19 formulações de argamassa à biodeterioração, cujos traços variaram em tipo de cimento, relação

água/cimento, MCSs, acabamento superficial e uso de materiais fotocatalíticos. Segundo o estudo (GIANNANTONIO et al., 2009) o uso de diferentes cimentos, MCSs e acabamentos superficiais não influenciou na taxa de deterioração, já a relação água/cimento apresentou relação linear, com coeficiente de determinação variando de 0,65 a 0,98. No presente estudo as pastas 0F (cimento branco sem *filler*), apresentaram relação água/cimento de 0,57, enquanto as amostras com 50% de *filler* apresentaram $a/c = 0,70$. Quando considerada a relação água/sólidos, entretanto, as amostras com *filler* apresentam $a/s = 0,35$, visto que há uma diminuição da quantidade de água e aumento do volume de sólidos, com a substituição de cimento por *filler*, para manter uma porosidade capilar constante. A porosidade total estimada, entretanto, diminui de 0,44 para a amostra sem *filler*, para 0,38 nas amostras com 50% de substituição de ligante por *filler*, de acordo com o modelo de Powers. Segundo Giannantonio *et al.* (2009) a relação entre a/c e formação de biofilme pode estar atrelada ao aumento da porosidade, que proporciona maior área específica para fixação e maior permeabilidade, o que é condizente com os resultados apresentados neste estudo.

Ao correlacionar os quatro fatores (pH, tempo de molhado, teor de *filler* e porosidade) vê-se que há sinergia entre os três, de forma que a presença da frente de carbonatação na superfície exposta, teor de umidade no centro das amostras influenciando a umidade das fissuras, baixo teor de *filler* e alta porosidade afetam positivamente na biodeterioração (0F), enquanto profundidades de carbonatação menores, alta concentração de água promovendo transporte de carga alcalina, alto teor de *filler* e baixa porosidade retardam a colonização (50F + I).

Apesar da inibição do crescimento microbiano nas amostras, foi possível observar estruturas cuja morfologia se assemelha a de fungos do gênero *Epicoccun*, *Alternaria*, *Cladosporium* e, principalmente, *Aureobasidium* e uma única colônia de alga verde do gênero *Chlorella*. Os gêneros de fungos citados são historicamente presentes em biofilmes de materiais de construção em São Paulo (SHIRAKAWA et al., 2002, 2004, 2012, 2020; TANACA et al., 2011) e encontrados inclusive em outros continentes (PARRACHA et al., 2022), visto que são considerados microrganismos cosmopolitas, isto é, são encontrados em praticamente toda superfície terrestre. Apesar do aparente efeito do *filler* como agente inibitório, estudos futuros serão feitos para avaliar se o crescimento microbiano deixa de ser inibido após períodos mais longos de exposição (2 e 3 anos de envelhecimento).

3.4 Conclusões do capítulo

Materiais com alto albedo desenvolvidos para envelopes de edifícios sofrem perda de desempenho decorrente da deposição de material particulado e crescimento microbiano. Este capítulo buscou avaliar a refletância de pastas de cimento com alto albedo e baixa pegada de CO₂ expostas por 12 meses em São Paulo.

Amostras de pasta de cimento branco com 50% de *filler* (50F) foram expostas naturalmente por 12 meses na cidade de São Paulo e caracterizadas através do seu desempenho como superfície fria, alteração estética, alteração da superfície e avaliação microbiológica. Amostras de cimento branco sem *filler* (0F), foram expostas como forma de comparação. Paralelamente, amostras de cimento branco com 50% de *filler* foram submetidas a pré-condicionamento para favorecer a bioreceptividade, com o intuito de acelerar a degradação. O pré-condicionamento consistiu em carbonatação prévia dos espécimes (50F + C), uso de isopor para ampliação do tempo de molhado (50F + I) e combinação de carbonatação prévia e uso de isopor para ampliação do tempo de molhado (50F + C + I).

Após 12 meses de exposição, as amostras sem substituição de ligante por *filler* calcário foram as mais afetadas pela exposição natural, apresentando 7,32% de redução em relação à refletância inicial, indo de 0.82 ± 0.01 a 0.76 ± 0.02 ao fim do período de exposição, com alterações principalmente nos espectros visível e infravermelho. O segundo conjunto de amostras mais afetadas pela exposição foi o submetido ao pré-condicionamento que combinou carbonatação prévia das amostras e uso de isopor, registrando 0.84 ± 0.01 de refletância inicial e 0.82 ± 0.01 de refletância após 12 meses de exposição, uma perda de 2,38% de desempenho. Portanto, a carbonatação prévia mais o uso de isopor é capaz de acelerar a perda de refletância, entretanto, não de forma eficiente.

A emitância térmica das amostras não teve variações significativas para quesitos de engenharia e a variação estética ocorreu principalmente pela deposição de material particulado e fissuras nas amostras com menor estabilidade dimensional (sem *filler* e/ou sem carbonatação prévia).

Houve aumento da rugosidade das pastas devido a deposição de material particulado e lixiviação da camada mais superficial de produtos hidratados. Embora a análise por FTIR e microscopia tenham indicado que a redução do desempenho não decorreu da formação de biofilme foi possível

observar crescimento microbiano principalmente nas fissuras das amostras sem *filler* e na superfície das amostras com 50% de *filler* que foi previamente carbonatadas com isopor.

4 Conclusões do trabalho

O constante desenvolvimento de materiais para construção civil, resulta na necessidade permanente do estudo das propriedades térmicas de matérias-primas e compósitos, que possam influenciar negativamente na absorção e retenção de calor dos edifícios e no agravamento das ilhas de calor urbanas. Nos últimos anos, houve um aumento do interesse da comunidade científica e da indústria para a aplicação de teores cada vez mais altos de *filler* calcário em matrizes cimentícias, como forma de reduzir a emissão de CO₂ decorrente da produção de cimento. Entretanto, a literatura não investigou o potencial do *filler* como forma de aumentar a refletância de peças cimentícias, o que pode resultar em uma mitigação indireta de emissões de CO₂ por diminuir a absorção de calor pelos edifícios e como consequência diminuir o uso de ar-condicionado.

Este trabalho avaliou as propriedades de 8 misturas de pasta de cimento, feitas com cimento cinza (CPV) e cimento branco (CPB) com diferentes teores de *filler* calcário (0%, 10%, 35%, 50%). As pastas foram analisadas através de refletância, emitância térmica, microscopia digital, cor, rugosidade e por meio de dois índices: *Solar reflectance index* (SRI) e um proposto pelo grupo, o Índice de Carbono da Refletância (ICr).

Os resultados apontam que a substituição de ligante por 50% de *filler* gera um aumento de 31% na refletância de pastas de cimento cinza em comparação à pasta sem *filler*, e 4% em na pasta de cimento branco em comparação com as amostras sem *filler*. Uma forma de análise proposta pelo grupo indica que a refletância das pastas com diferentes substituições de cimento por *filler* podem ser estimadas com base na refletância do pó de *filler* calcário e do cimento hidratado. Outros resultados adquiridos na pesquisa apontam que a adição de *filler* tem pouco efeito na cor da pasta e em sua emissividade, enquanto a pegada de CO₂ é reduzida e o SRI aumentado.

Como a deterioração de materiais para cobertura tem alto impacto em sua viabilidade de aplicação, a segunda parte do trabalho avaliou a performance em função do tempo, para pastas de cimento branco com 50% de substituição de ligante por *filler* calcário. Apesar de apresentarem apenas 4% de aumento de refletância em relação à formulação sem *filler* calcário, o uso de 50% de *filler*

calcário em substituição do cimento branco apresenta os melhores resultados agregados de alta refletância solar e baixa pegada de CO₂. Ademais, como campanhas de envelhecimento exigem longos períodos de exposição e ensaios acelerados não reproduzem resultados fidedignos, objetivou-se também avaliar se o pré-condicionamento das amostras por carbonatação em câmara, o uso de isopor para promover o aumento do tempo de molhado e a combinação de ambas as técnicas é capaz de acelerar a colonização superficial. Como forma de comparação, amostras sem *filler*, sem carbonatação prévia e sem isopor foram adicionadas ao estudo.

A caracterização das amostras durante a campanha de exposição se deu por quatro quesitos: desempenho como superfícies frias, alteração estética, alteração de superfície e avaliação microbiológica. Ao fim de 12 meses de exposição, as amostras sem *filler* foram as que mais perderam eficiência, indo de 0.82 ± 0.01 de refletância inicial para 0.76 ± 0.02 após exposição, promovendo perda de 7,32% de refletância. A variação de refletância foi ocasionada pela deposição de material particulado e crescimento microbiano em fissuras que apareceram ao fim do 1º mês de exposição devido retração por secagem e dilatação térmica. O segundo lote de amostras mais afetado foi o submetido ao pré-condicionamento que combinava carbonatação prévia com uso de isopor para ampliação do tempo de molhado, entretanto, este não se mostrou eficiente, visto que a perda de refletância após 12 meses foi de apenas 2,38%.

A variação estética decorreu do escurecimento e mudança de tonalidade (tendendo ao vermelho e amarelo) das amostras devido deposição de material particulado e fissuras. A rugosidade aumentou devido a lixiviação das pastas e deposição de material particulado.

Apesar de focar em coberturas, os autores acreditam que as formulações propostas podem ser aplicadas a outros componentes, como fachadas e pavimentos, que poderiam influenciar de forma positiva na mitigação das ilhas de calor urbanas.

5 Referências

AALBORG PORTLAND CEMENT HOLDINGS. Environmental Product Declaration In accordance with ISO 14025 for: AALBORG WHITE® cement CEM I 52.5 R – SR5 (EA) Aalborg Portland A/S. Global: [s.n.]. Disponível em: <<https://portal.environdec.com/api/api/v1/EPDLibrary/Files/b5f72046-b04f-41f2-b944-26850a9c643a/Data>>.

ABNT. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. . 3 jul. 2018, p. 16.

AKBARI, H. et al. Cool Color Roofing Materials. 16 maio 2019.

AKBARI, H.; POMERANTZ, M.; TAHA, H. Cool surfaces and shade trees to reduce energy use and improve air quality in urban areas. *Solar Energy, Urban Environment*. v. 70, n. 3, p. 295–310, 1 jan. 2001.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, p. 711–728, 1 dez. 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E903 - Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. . 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. G7/G7M-13. ASTM G7/G7M – 13 -Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials. . 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1371 - Standard Test Method for Determination of Emittance of Materials Near Room Temperature Using Portable Emissometers. . 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C1549 - Standard Test Method for Determination of Solar Reflectance Near Ambient Temperature Using a Portable Solar Reflectometer. . 2016.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E1980 - Standard Practice for Calculating Solar Reflectance Index of Horizontal and Low-Sloped Opaque Surfaces. . 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5590-17. ASTM D5590 - Standard Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay. . 2021.

ARAÚJO, A. C. H.; DORNELLES, K. A. Estação de envelhecimento natural para análise de degradação da absorvância de telhas e monitoramento de temperaturas superficiais. *Ambiente Construído*, v. 22, p. 247–267, 1 abr. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14656:2001 - Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio. . 2001, p. 6.

BARBEROUSSE, H. et al. An assessment of façade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria. *Building and Environment*, v. 42, n. 7, p. 2555–2561, 1 jul. 2007.

BARROS, H. R.; LOMBARDO, M. A. A ilha de calor urbana e o uso e cobertura do solo no município de São Paulo-SP. *GEOUSP: Espaço e Tempo (Online)*, v. 20, n. 1, p. 160–177, 10 maio 2016.

BATTISTA, G.; PASTORE, E. M. Using Cool Pavements to Mitigate Urban Temperatures in a Case Study of Rome (Italy). *Energy Procedia, International Scientific Conference “Environmental and Climate Technologies”, CONECT 2016, 12-14 October 2016, Riga, Latvia*. v. 113, p. 98–103, 1 maio 2017.

BECK, K. et al. Non-destructive diagnosis by colorimetry of building stone subjected to high temperatures. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, v. 20, n. 6, p. 643–655, 2 jul. 2016.

BEL HADJLTAIEF, H. et al. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science*, v. 152, p. 148–157, 1 fev. 2018.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production*, v. 51, p. 142–161, 15 jul. 2013.

BERDAHL, P. et al. Weathering of roofing materials – An overview. *Construction and Building Materials*, v. 22, n. 4, p. 423–433, 1 abr. 2008.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, 2014.

BORIBOONSOMSIN, K.; REZA, F. Mix Design and Benefit Evaluation of High Solar Reflectance Concrete for Pavements. *Transportation Research Record*, v. 2011, n. 1, p. 11–20, 1 jan. 2007.

BORTOLI, L. et al. Determinação do Índice de Reflectância Solar de Telhas Comercializadas na Região do Médio Vale do Itajaí – SC. *Periodikos*, v. 21, 2016.

BOUGARA, A.; LYNSDALE, C.; MILESTONE, N. B. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 4, p. 319–324, 1 abr. 2010.

CAO, M. et al. Cool Roofs in Guangzhou, China: Outdoor Air Temperature Reductions during Heat Waves and Typical Summer Conditions. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 24, p. 14672–14679, 15 dez. 2015.

CARBONE, C. et al. A influência das características do cimento branco no comportamento de pastas e argamassas de projeção. . In: VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. Curitiba-R: 19 maio 2009. . Acesso em: 22 jun. 2020

CHEN, Y.; HU, K.; CAO, S. Thermal Performance of Novel Multilayer Cool Coatings for Asphalt Pavements. *Materials (Basel, Switzerland)*, v. 12, n. 12, p. E1903, 13 jun. 2019.

ÇIMSA ÇIMENTO SAN. Environmental product Declaration as per ISO 14025 and EN 15804. [s.l.] Institut Bauen and Umwelt e.V. (IBU), 3 nov. 2015. Disponível em: <<https://portal.environdec.com/api/api/v1/EPDLibrary/Files/c2f32b2e-83e0-44b8-a541-c4a4c6d7017d/Data>>.

COBÎRZAN, N.; BALOG, A.-A.; MOȘONYI, E. Investigation of the Natural Pozzolans for Usage in Cement Industry. *Procedia Technology*, 8th International Conference Interdisciplinarity in Engineering, INTER-ENG 2014, 9-10 October 2014, Tirgu Mures, Romania. v. 19, p. 506–511, 1 jan. 2015.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 7. [s.l.] CETESB, jul. 2021a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 8. [s.l.] CETESB, ago. 2021b.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 9. [s.l.] CETESB, set. 2021c.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 10. [s.l.] CETESB, out. 2021d.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 11. [s.l.] CETESB, nov. 2021e.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo - Nº 12. [s.l.] CETESB, dez. 2021f.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 1. [s.l.] CETESB, jan. 2022a.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 2. [s.l.] CETESB, fev. 2022b.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 3. [s.l.] CETESB, mar. 2022c.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 4. [s.l.] CETESB, abr. 2022d.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 5. [s.l.] CETESB, maio 2022e.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Boletim Mensal da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo – Ano 3 – Nº 6. [s.l.] CETESB, jun. 2022f.

CONCEIÇÃO, M. N. DA et al. Desempenho de telhas de escória de alto forno e fibras vegetais em protótipos de galpões. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 12, p. 536–539, out. 2008.

COSER, E. et al. Development of paints with infrared radiation reflective properties. Polímeros, v. 25, p. 305–310, jun. 2015.

COSTANZO, V.; EVOLA, G.; MARLETTA, L. Cool roofs for passive cooling: performance in different climates and for different insulation levels in Italy. *Advances in Building Energy Research*, v. 7, n. 2, p. 155–169, 1 out. 2013.

DAMINELLI, B. L. et al. Measuring the eco-efficiency of cement use. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 8, p. 555–562, 1 set. 2010.

DANTAS, S. R. A.; VITTORINO, F.; LOH, K. Photocatalytic Performance of White Cement Mortars Exposed in Urban Atmosphere. *Global Journal of Research In Engineering*, 9 out. 2019.

DESCHNER, F. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 10, p. 1389–1400, 1 out. 2012.

DORNELLES, K. ABSORTÂNCIA SOLAR DE SUPERFÍCIES OPACAS: MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO E BASE DE DADOS PARA TINTAS LÁTEX ACRÍLICA E PVA. Campinas: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2008.

DORNELLES, K. A. Effect of Aging on Solar Reflectance of White Cool Roof Coatings: Natural Weathering and the Influence on Building Energy Needs for Different Climate Conditions in Brazil. *Journal of Architectural Environment & Structural Engineering Research*, v. 4, n. 2, 28 abr. 2021.

DORNELLES, K.; CARAM, R.; SICHIERI, E. Natural Weathering of Cool Coatings and its Effect on Solar Reflectance of Roof Surfaces. *Energy Procedia*, 6th International Building Physics Conference, IBPC 2015. v. 78, p. 1587–1592, 1 nov. 2015.

ENERGY STAR | The Simple Choice for Energy Efficiency. Disponível em: <<https://www.energystar.gov/>>. Acesso em: 23 jan. 2020.

FERREIRA, C. et al. Impact of Environmental Exposure Conditions on the Maintenance of Facades' Claddings. *Buildings*, v. 11, n. 4, p. 138, abr. 2021.

FIORELLI, J. et al. Eficiência térmica de telhas onduladas de fibrocimento aplicadas em abrigos individuais para bezerras expostos ao sol e à sombra. *Ciência Rural*, v. 42, n. 1, p. 64–67, 2012.

GAO, Y. et al. Cool roofs in China: Policy review, building simulations, and proof-of-concept experiments. *Energy Policy*, v. 74, p. 190–214, 1 nov. 2014.

GAYLARDE, C. C.; GAYLARDE, P. M. A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 55, n. 2, p. 131–139, 1 mar. 2005.

GIANNANTONIO, D. J. et al. Effects of concrete properties and nutrients on fungal colonization and fouling. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, n. 3, p. 252–259, 1 abr. 2009.

GIERGICZNY, Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*, v. 124, p. 105826, 1 out. 2019.

GILBERT, H. et al. Heat Island Mitigation Assessment and Policy Development for the Kansas City Region. 1 out. 2019.

GLADIS, F.; SCHUMANN, R. Influence of material properties and photocatalysis on phototrophic growth in multi-year roof weathering. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, n. 1, p. 36–44, 1 jan. 2011.

GUPTA, B. S. et al. Characterization of Wood Mould Fungi by FTIR – A Valuable Step for Prediction of Initiation of Decay. [s.l: s.n.].

HOPPE FILHO, J. Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 25 abr. 2008.

JIANG, L. et al. A critical review of the physiological, ecological, physical and chemical factors influencing the microbial degradation of concrete by fungi. *Building and Environment*, v. 214, p. 108925, 15 abr. 2022.

JOHN HOPKINS UNIVERSITY OF MEDICINE. Brazil - COVID-19 Overview - Johns Hopkins. Disponível em: <<https://coronavirus.jhu.edu/region/brazil>>. Acesso em: 4 ago. 2022.

JOHN, V. M. et al. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. *Cement and Concrete Research, Report of UNEP SBCI WORKING GROUP ON LOW-CO2 ECO-EFFICIENT CEMENT-BASED MATERIALS*. v. 114, p. 65–78, 1 dez. 2018.

KEATINGE, W. R. Death in heat waves. *BMJ : British Medical Journal*, v. 327, n. 7414, p. 512–513, 6 set. 2003.

KISS, E. et al. Comparative genomics reveals the origin of fungal hyphae and multicellularity. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 4080, 9 set. 2019.

KOLOKOTRONI, M.; GOWREESUNKER, B. L.; GIRIDHARAN, R. Cool roof technology in London: An experimental and modelling study. *Energy and Buildings*, v. 67, p. 658–667, 1 dez. 2013.

KRELLING, A. F. et al. Análise Laboratorial de Propriedades Ópticas e Térmicas de Dezesesseis Amostras de Telhas Disponíveis no Mercado Brasileiro. . In: XVII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO (ENTAC). Foz do Iguaçu: nov. 2018.

KRÜGER, O. O. et al. Black carbon aerosol reductions during COVID-19 confinement quantified by aircraft measurements over Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 22, n. 13, p. 8683–8699, 6 jul. 2022.

KUNZEL, H. Factors Determining Surface Moisture on External Walls. *Buildings X*, 2007.

LEVINSON, R. et al. Effects of soiling and cleaning on the reflectance and solar heat gain of a light-colored roofing membrane. *Atmospheric Environment*, v. 39, n. 40, p. 7807–7824, 1 dez. 2005.

LEVINSON, R. et al. A novel technique for the production of cool colored concrete tile and asphalt shingle roofing products. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 94, n. 6, p. 946–954, 1 jun. 2010.

LEVINSON, R.; AKBARI, H. Effects of composition and exposure on the solar reflectance of portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 11, p. 1679–1698, 1 nov. 2002.

LEVINSON, R.; AKBARI, H.; BERDAHL, P. Measuring solar reflectance—Part I: Defining a metric that accurately predicts solar heat gain. *Solar Energy*, v. 84, n. 9, p. 1717–1744, 1 set. 2010.

LIU, S.; YAN, P. Effect of limestone powder on microstructure of concrete. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, v. 25, n. 2, p. 328–331, 1 abr. 2010.

LO, Y.; LEE, H. M. Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and Fourier-transform infrared spectroscopy. *Building and Environment*, v. 37, n. 5, p. 507–514, 1 maio 2002.

LÓPEZ-GUERRERO, R. E. et al. How do urban heat islands affect the thermo-energy performance of buildings? *Journal of Cleaner Production*, v. 373, p. 133713, 1 nov. 2022.

LOTTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling*, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 1 dez. 2011.

LOZ, P. H. F. et al. Roughness of natural aggregates by interferometry and its microstructure. *Construction and Building Materials*, v. 297, p. 123646, 23 ago. 2021.

MANNI, M. et al. High-reflective Mulching Membrane for a Sustainable Development: Monitoring Campaign. *E3S Web of Conferences*, v. 197, p. 08012, 2020.

MARCEAU, M.; VANGEEM, M. Solar Reflectance Values of Concrete. *Concrete International*, p. 9, ago. 2008.

MASTRAPOSTOLI, E. et al. On the ageing of cool roofs: Measure of the optical degradation, chemical and biological analysis and assessment of the energy impact. *Energy and Buildings, SI: Countermeasures to Urban Heat Island*. v. 114, p. 191–199, 15 fev. 2016.

MILLER, S. A. et al. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. *Cement and Concrete Research, Report of UNEP SBCI WORKING GROUP ON LOW-CO2 ECO-EFFICIENT CEMENT-BASED MATERIALS*. v. 114, p. 115–124, 1 dez. 2018.

MUNIZ-GÄAL, L. P. et al. Eficiência térmica de materiais de cobertura. *Ambiente Construído*, v. 18, n. 1, p. 503–518, 2018.

MUSCIO, A. The Solar Reflectance Index as a Tool to Forecast the Heat Released to the Urban Environment: Potentiality and Assessment Issues. *Climate*, v. 6, n. 1, p. 12, mar. 2018.

NOVO, M. M. M. et al. Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade. *Cerâmica*, v. 60, n. 353, p. 22–33, mar. 2014.

NUTAKKI, T. U. K.; KAZIM, W. U. Effects of Natural Weathering on the Performance of High Solar Reflective Index Paint Surfaces Exposed in Harsh Climatic Conditions of United Arab Emirates. 7 jun. 2021.

PAOLINI, R. et al. TiO₂ alterations with natural aging: Unveiling the role of nitric acid on NIR reflectance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 157, p. 791–797, 1 dez. 2016.

PAOLINI, R. et al. Effects of soiling and weathering on the albedo of building envelope materials: lessons learned from natural exposure in two European cities and tuning of a laboratory simulation practice. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 205, p. 110264, 1 fev. 2020.

PARRACHA, J. L. et al. Durability assessment of external thermal insulation composite systems in urban and maritime environments. *Science of The Total Environment*, p. 157828, 4 ago. 2022.

PEREIRA, C. D. et al. Avaliação experimental do espectrômetro Alta II e sua aplicação na normatização brasileira. *Ambiente Construído*, v. 17, p. 197–213, dez. 2017.

PEREIRA, C.; HAMADYK, E.; SILVA, A. Probabilistic analysis of the durability of architectural concrete surfaces. *Applied Mathematical Modelling*, v. 77, p. 199–215, 1 jan. 2020.

PISELLO, A. L. et al. Development of Clay Tile Coatings for Steep-Sloped Cool Roofs. *Energies*, v. 6, n. 8, p. 3637–3653, ago. 2013.

PISELLO, A. L. et al. PCM for improving polyurethane-based cool roof membranes durability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 160, p. 34–42, 1 fev. 2017.

POMERANTZ, M. Are cooler surfaces a cost-effect mitigation of urban heat islands? *Urban Climate*, v. 24, p. 393–397, 1 jun. 2018.

POMERANTZ, M.; ROSADO, P. J.; LEVINSON, R. A simple tool for estimating city-wide annual electrical energy savings from cooler surfaces. *Urban Climate, Cooling Heat Islands*. v. 14, p. 315–325, 1 dez. 2015.

POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal Proceedings*, v. 43, n. 9, p. 101–132, 1 set. 1946.

PRADO, R. T. A.; FERREIRA, F. L. Measurement of albedo and analysis of its influence the surface temperature of building roof materials. *Energy and Buildings*, v. 37, n. 4, p. 295–300, 1 abr. 2005.

RAMEZANIANPOUR, A. A. et al. Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement and Concrete Composites*, v. 31, n. 10, p. 715–720, 1 nov. 2009.

- RAWAT, M.; SINGH, R. N. A study on the comparative review of cool roof thermal performance in various regions. *Energy and Built Environment*, 23 mar. 2021.
- REIS, D. C. et al. Potential CO₂ reduction and uptake due to industrialization and efficient cement use in Brazil by 2050. *Journal of Industrial Ecology*, v. 25, n. 2, p. 344–358, 2021.
- ROSADO, P. J. et al. Measured temperature reductions and energy savings from a cool tile roof on a central California home. *Energy and Buildings*, v. 80, p. 57–71, 1 set. 2014.
- ROSATI, A.; FEDEL, M.; ROSSI, S. NIR reflective pigments to mitigate the urban heat islands effect (UHIE). *E3S Web of Conferences*, v. 172, p. 03006, 2020.
- ROSATO, V.; SOTA, J.; PRUNELL, S. Influence of cement materials' composition on microbiological colonization of dams. 2013.
- ROSSI, F. et al. Cool roofs as a strategy to tackle global warming: economical and technical opportunities. *Advances in Building Energy Research*, v. 7, n. 2, p. 254–268, 2013.
- ROSSI, F. et al. A Novel Measurement-Based Method for Assessing Global Warming Mitigation via High-Albedo Solutions. *Energies*, v. 15, n. 15, p. 5695, jan. 2022.
- SACCHI, B. et al. Assessment of Water Repellent Treatments for the Stone of the Matera Cathedral Facade (Italy). *International Journal of Architectural Heritage*, v. 16, n. 3, p. 365–373, 4 mar. 2022.
- SANMARTÍN, P.; POZO-ANTONIO, J. S. Weathering of graffiti spray paint on building stones exposed to different types of UV radiation. *Construction and Building Materials*, v. 236, p. 117736, 10 mar. 2020.
- SANTAMOURIS, M. On the energy impact of urban heat island and global warming on buildings. *Energy and Buildings*, v. 82, p. 100–113, 1 out. 2014.
- SANTOS, A. A. M.; AMORIM, H. S.; DEREZYNSKI, C. P. Investigation into urban heat island effect through Arduino board and an official meteorological site. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 39, n. 1, 2017.
- SANTOS, E. et al. INFLUÊNCIA DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL SOBRE OS VALORES DA ABSORTÂNCIA SOLAR DETERMINADOS COM O ESPECTRÔMETRO PORTÁTIL ALTA II. ENCAC, 2010.

SANTUNIONE, G. et al. Accelerated biological ageing of solar reflective and aesthetically relevant building materials. *Advances in Building Energy Research*, v. 13, n. 2, p. 264–281, 3 jul. 2019.

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research, Report of UNEP SBCI WORKING GROUP ON LOW-CO₂ ECO-EFFICIENT CEMENT-BASED MATERIALS*. v. 114, p. 2–26, 1 dez. 2018.

SHI, D. et al. Effects of natural soiling and weathering on cool roof energy savings for dormitory buildings in Chinese cities with hot summers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 200, p. 110016, 15 set. 2019.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Fungal colonization and succession on newly painted buildings and the effect of biocide. *FEMS microbiology ecology*, v. 39, n. 2, p. 165–173, 1 fev. 2002.

SHIRAKAWA, M. A. et al. The development of a method to evaluate bioreceptivity of indoor mortar plastering to fungal growth. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 51, n. 2, p. 83–92, 1 mar. 2003.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Mould and phototroph growth on masonry façades after repainting. *Materials and Structures*, v. 37, n. 7, p. 472–479, 1 ago. 2004.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Resistance of Cyanobacterial Fouling on Architectural Paint Films to Cleaning by Water Jet. *Current Microbiology*, v. 64, n. 4, p. 312–316, 1 abr. 2012.

SHIRAKAWA, M. A. et al. Fungal and phototroph growth on fiber cement roofs and its influence on solar reflectance in a tropical climate. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 95, p. 332–337, 1 nov. 2014.

SHIRAKAWA, M. A. et al. SUPERFÍCIES FRIAS - AVALIAÇÃO DA REFLETÂNCIA EM QUATRO CIDADES BRASILEIRAS APÓS UM ANO DE ENVELHECIMENTO NATURAL. . In: XVII ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Foz do Iguaçu: 12 nov. 2018.

SHIRAKAWA, M. A. et al. EFFECTS OF NATURAL AGEING ON THE PROPERTIES OF A COOL SURFACE EXPOSED IN DIFFERENT BRAZILIAN ENVIRONMENTS. *Energy and Buildings*, p. 110031, 11 abr. 2020.

SHIRAKAWA, M. A. et al. The influence of environment and carbonation of fiber cement tiles on the reflectance of a cool surface exposed in four Brazilian cities. *Energy and Buildings*, p. 111550, 12 out. 2021.

SLEIMAN, M. et al. Soiling of building envelope surfaces and its effect on solar reflectance – Part II: Development of an accelerated aging method for roofing materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 122, p. 271–281, 1 mar. 2014.

TANACA, H. K. et al. Discoloration and fungal growth on three fiber cement formulations exposed in urban, rural and coastal zones. *Building and Environment*, v. 46, n. 2, p. 324–330, 1 fev. 2011.

TANG, X. et al. Self-cleaning and de-pollution efficacies of photocatalytic architectural membranes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 281, p. 119260, 1 fev. 2021.

TAO, Y. et al. CaCO₃ as a new member of high solar-reflective filler on the cooling property in polymer composites. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, v. 27, n. 2, p. 275–287, 2021.

TSAKIRIDIS, P. E. et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 2, p. 805–811, 1 abr. 2008.

UEMOTO, K. L.; IKEMATSU, P.; AGOPYAN, V. Comparative Evaluation Between Accelerated and Outdoor Ageing of Brazilian Paints - Part one. . In: 10DBMC INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS. Lyon, França: abr. 2005.

U.S. GREEN BUILDING COUNCIL. Heat island reduction | U.S. Green Building Council. Disponível em: <<https://www.usgbc.org/credits/neighborhood-development-plan-neighborhood-development/v4-draft/gibc-9>>. Acesso em: 4 ago. 2022.

WANG, P. Z.; TRETTIN, R.; RUDERT, V. Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems. *Advances in Cement Research*, v. 17, n. 4, p. 161–167, 1 out. 2005.

WERLE, A. P. Vida útil de revestimento frio e autolimpante. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 15 dez. 2015.

WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M. Lime painting as an alternative of cool coating. *Ambiente Construído*, v. 14, n. 3, p. 149–157, set. 2014.

ZAPPIELO, C. D. et al. Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, p. 1715–1726, out. 2016.

ZHENG, B. et al. Changes in China's anthropogenic emissions and air quality during the COVID-19 pandemic in 2020. *Earth System Science Data*, v. 13, n. 6, p. 2895–2907, 17 jun. 2021.

6 Apêndices

Apêndice A – Caracterização das matérias primas

Espectrometria de Raio-X

Com o intuito de analisar a composição química das matérias primas foi feita uma análise semiquantitativa utilizando 100g de cada pó através de espectrometria de raios-X, com base na NBR 14656:2011 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001). Os ensaios foram realizados pela Associação Brasileira de Cimento Portland, parceira da Escola Politécnica.

Granulometria à laser

O ensaio de granulometria a laser foi realizado utilizando o método de análise de imagem em um granulômetro Helos – SympaTec, com range de $0,05\mu\text{m}$ a $355\mu\text{m}$. Para a realização do ensaio 150 mg de cada uma das três matérias primas foram dispersas em 100ml de água deionizada com o auxílio de um misturador mecânico IKA RW 20DZM.n da Labortechnik a 1000rpm. Em seguida a suspensão foi levada ao granulômetro e a análise foi feita por via úmida, culminando na perda das amostras ao fim do ensaio.

Termogravimetria

Para a realização da termogravimetria cerca de 50mg de cada matéria prima foi alocada em um cadinho de alumina aberto dentro de uma termobalança Netzsch T209 F1 Libra. A termobalança utilizada realiza o ensaio em uma atmosfera inerte de N_2 e aquece os pós a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir a temperatura de 1000°C , quantificando as perdas de massa geradas pelas transformações térmicas. Antes da realização de cada ensaio, o equipamento foi estabilizado por 15 minutos.

Picnometria de gás hélio

Para a análise de densidade, 50g de cada cimento foram condicionadas a 40°C por 24h em uma estufa. O mesmo procedimento foi feito para o *filler* calcário, mas a uma temperatura de 60°C . Após esfriarem à temperatura ambiente os pós foram pesados com uma balança analítica com base na quantidade necessária para preencher o compartimento de amostras do equipamento. Em seguida, utilizou-se um picnômetro de gás hélio, Quantachrome, modelo MVP 5DC para a determinação do volume real das amostras, realizando 5 medidas para cada pó. Após a coleta de

dados calculou-se a densidade das matérias primas dividindo a massa de pó utilizada para a realização do ensaio pelo volume real adquirido pelo equipamento.

Área superficial específica pelo método de BET

O ensaio de área superficial específica foi realizado através da adsorção de N₂ pelo método de BET em um BelShop Max, Bel Japan. Antes de irem ao equipamento, as amostras foram pré-tratadas utilizando um BELPREP-vacll, Bel Japan, com o objetivo de purgar a umidade ou outros gases adsorvidos na superfície dos pós que pudessem interferir nos resultados dos ensaios. O procedimento de pré-tratamento consistiu em aplicação de vácuo a 10-2 µmHg por 8 horas a uma temperatura de 110°C para o *filler* calcário e aplicação de vácuo de 10-2 µmHg por 16 horas a 40°C para os cimentos. A diferença entre os métodos é necessária pois ao aplicar temperaturas acima de 40°C ao cimento ocorre a desidratação da gipsita presente em sua composição.

Refletância

Para a análise de refletância foram preparadas 6 pastilhas circulares (2 para cada matéria prima) de 4cm de diâmetro por 0.5cm de espessura (Figura A1), utilizando uma prensa hidráulica e 3g de KBr como ligante e 5g de ácido bórico como base (Figura A2). Para a confecção das pastilhas os pós foram previamente condicionados por 5 dias em uma estufa a 40°C, seguido por 24h em um dessecador, sendo analisadas imediatamente após a confecção para evitar interferências.

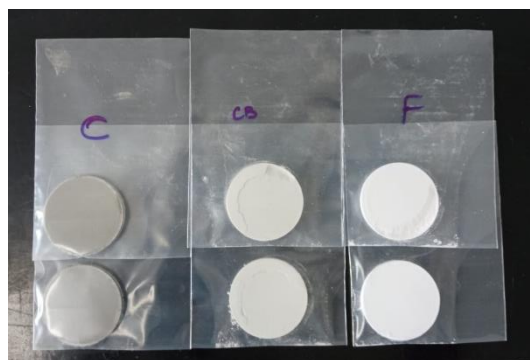


Figura A1 - Pastilhas de pó prensado utilizadas na análise de refletância. Na imagem as matérias primas estão indicadas como "C" para CPV, "CB" para cimento branco e "F" par filler calcário.

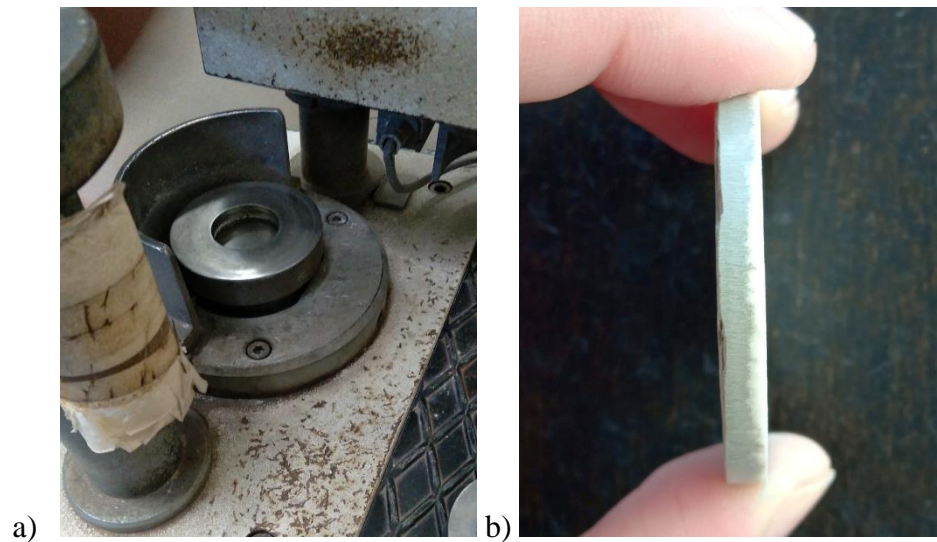


Figura A2- a) Molde utilizado para a confecção das pastilhas com prensa hidráulica e b) perfil da pastilha composta por duas fases: cimento (parte cinza) e KBr (parte branca)

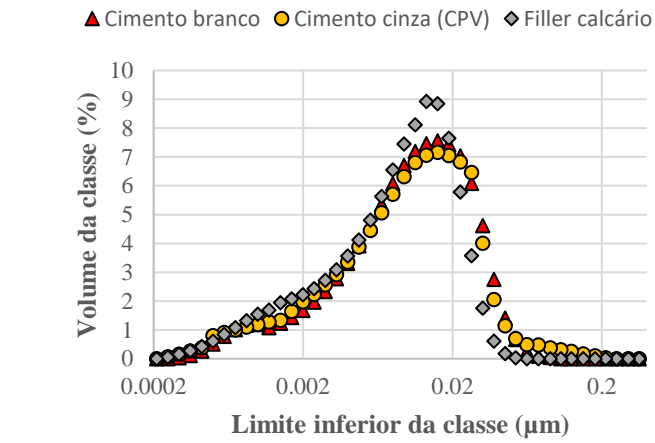
A análise da refletância foi conduzida utilizando um UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC, com base no procedimento descrito pela ASTM E903 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2020), realizando 3 ensaios por pastilha em lugares diferentes das amostras. A coleta de dados foi feita a cada 0.5nm entre os comprimentos de onda 250nm a 2500nm, analisando os espectros ultravioleta (250 a 400nm), visível (400 a 700nm) e infravermelho (700 a 2500nm). Para a calibração do ensaio utilizou-se um padrão de sulfato de bário (BaSO_4) como referência de 100% de refletância.

Com o intuito de verificar a acurácia do método, os valores da integral das curvas obtidas pela espectrofotometria foram comparados com os valores adquiridos utilizando um refletômetro portátil Solar Spectrum Reflectometer – modelo SSR – ER, Versão 6.4 (Devices and Services Company), com base na norma ASTM C 1549 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016), realizando 3 medidas por amostra.

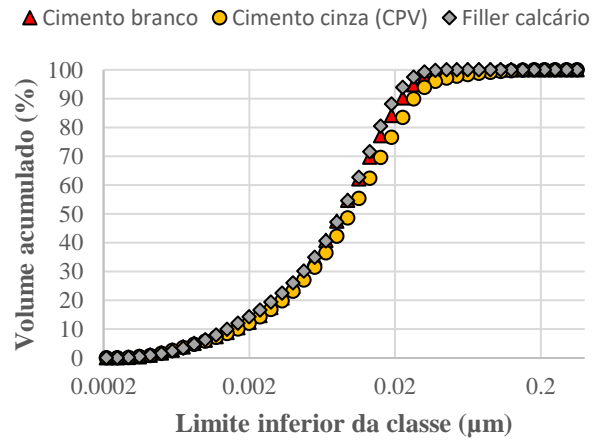
Análise de cor por método instrumental

A análise de cor foi realizada utilizando um BYK Gardner 45°/0° para fazer 3 medições em cada uma das amostras descritas no item acima.

Apêndice B – Granulometria das matérias primas



a)



b)

Figura B1 – Distribuição granulométrica das matérias primas utilizadas na pesquisa. Em a) vê-se a distribuição por volume de classes e em b) a distribuição por volume acumulado

Apêndice C – Termogravimetria das matérias primas

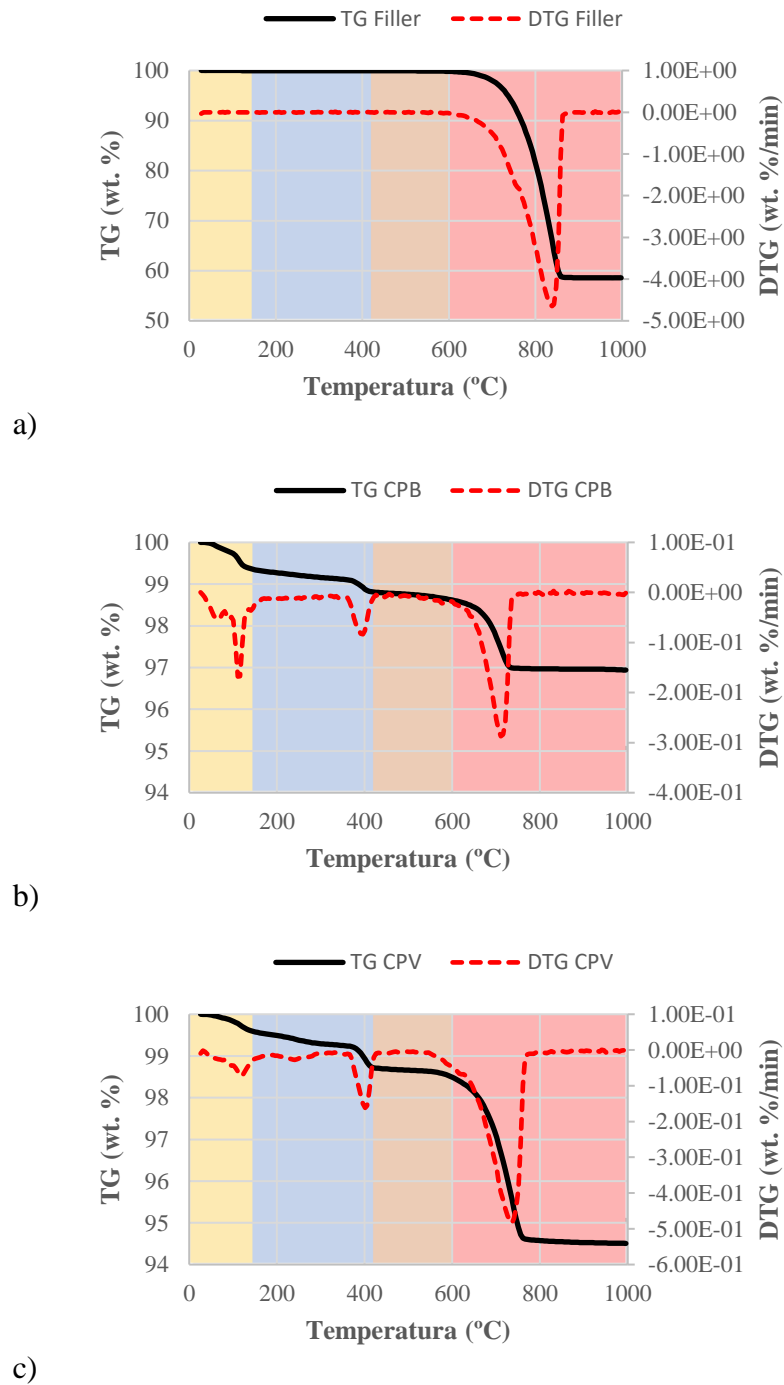


Figura C1 – Decomposição de fases obtida por termogravimetria do a) filler calcário, b) cimento branco e c) cimento cinza utilizados na pesquisa

Apêndice D – Resultados do espalhamento por mini-slump para as misturas de cimento branco e cinza com diferentes teores de aditivo superplastificante

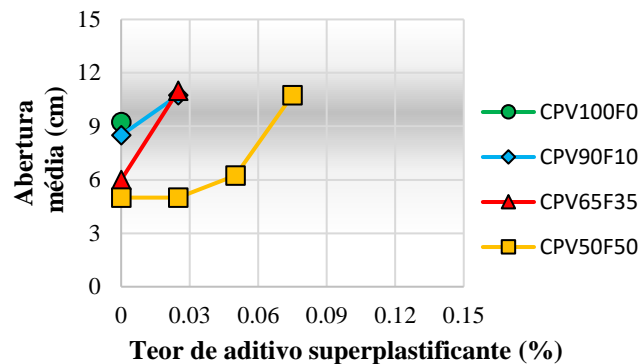


Figura D1 – Curvas de espalhamento obtidas para os traços de cimento cinza

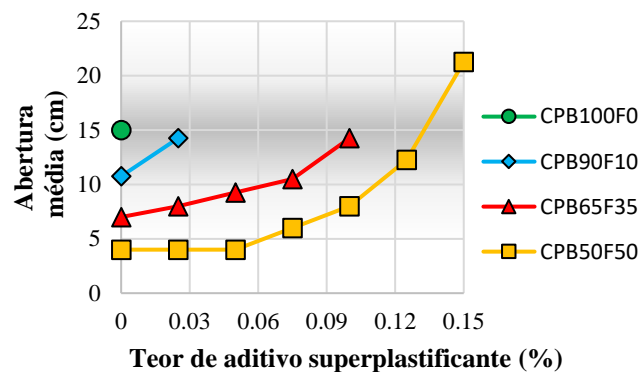


Figura D2 – Curvas de espalhamento obtidas para os traços de cimento branco

Apêndice E – Identificação das fases componentes da pasta através da microscopia eletrônica de varredura

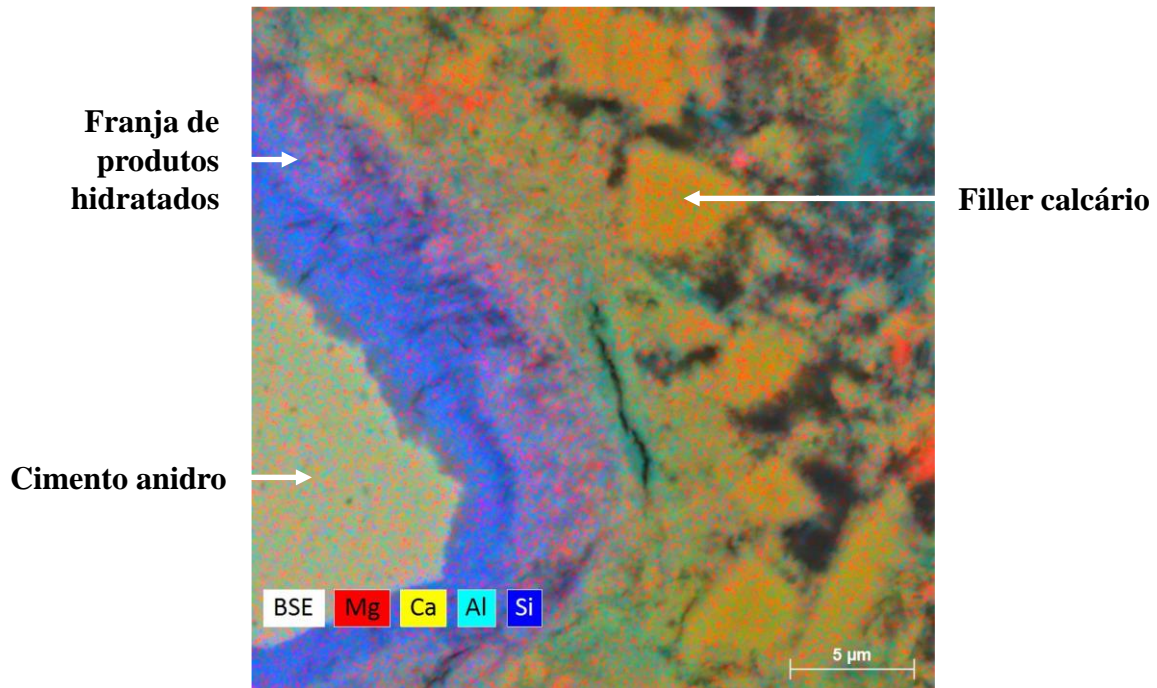


Figura E1 – Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS ilustrando uma partícula de cimento anidro, franja de produtos hidratados e partículas de filler calcário

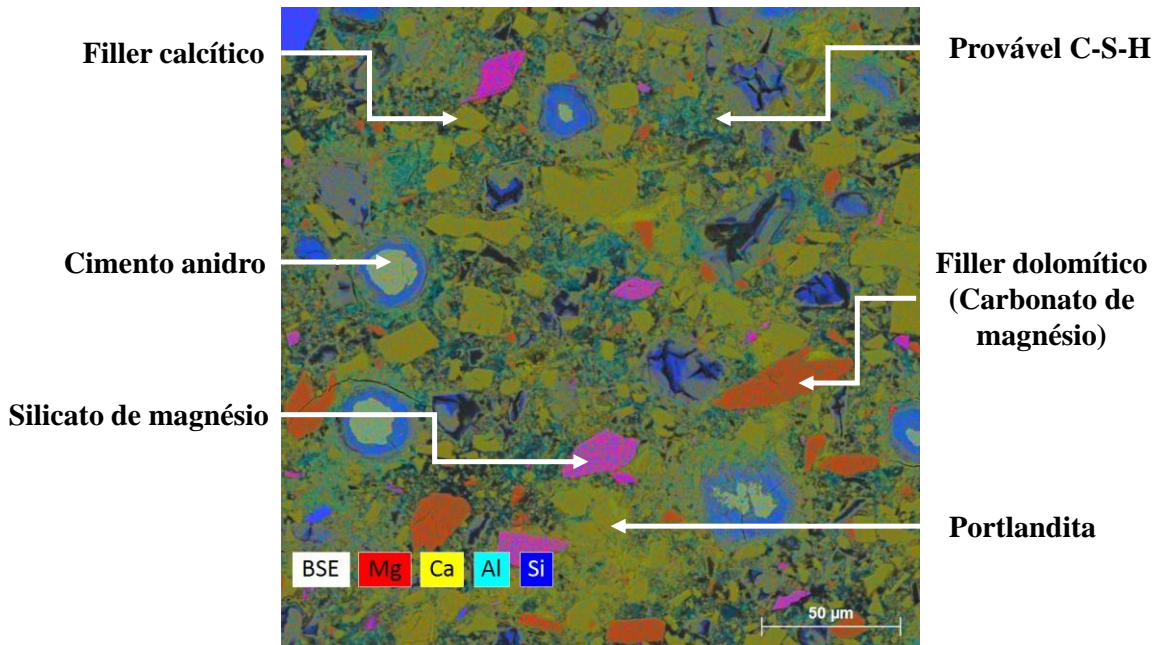


Figura E2 – Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS ilustrando os componentes da pasta de cimento Portland branco hidratado

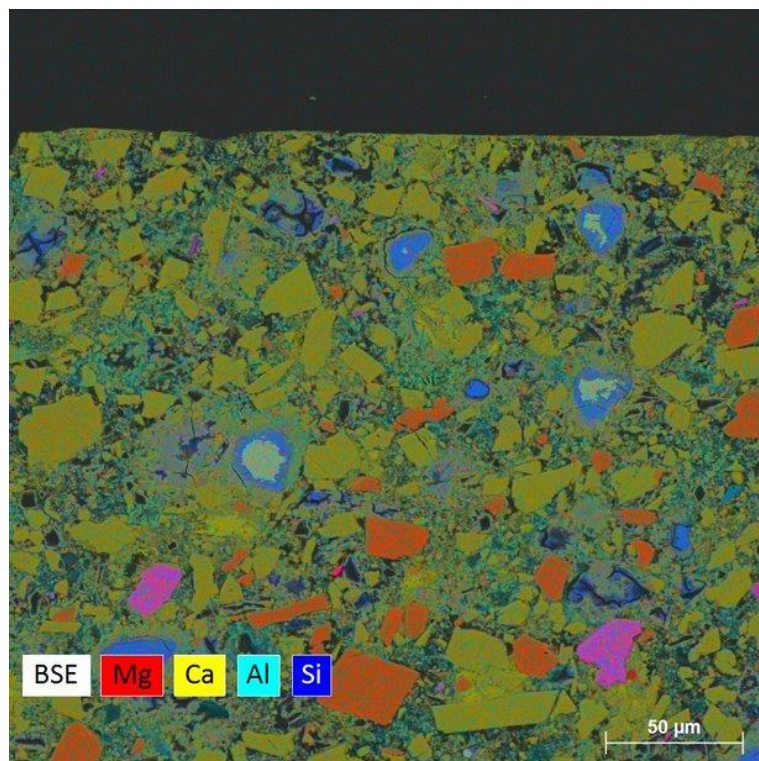


Figura E3 – Microscopia eletrônica de varredura com análise por EDS ilustrando a superfície da pasta de cimento Portland branco hidratado

Apêndice F – Determinação da refletância em função do tempo de secagem

Metodologia

Para determinar o tempo de secagem, 3 amostras carbonatadas em câmara e 3 não carbonatadas, ambas não expostas, foram submersas em um recipiente com água deionizada (lâmina d'água com as amostras submersas = 2,5 cm) por 20 minutos. As amostras foram pesadas antes da realização do ensaio, após serem submersas e após 1h, 3h, 24h, 48h, 72h e 96h de secagem em câmara seca. Após cada uma das pesagens foi realizado o ensaio de refletância, utilizando um Solar Spectrum Reflectometer – modelo SSR – ER, Versão 6.4 (Devices and Services Company) com base na ASTM 1549 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2016) em 5 pontos de cada amostra.

Resultados

A Figura F1 mostra a variação da refletância após as amostras serem submersas e em diferentes estágios da secagem. Depois de serem submersas, as amostras perderam cerca de 0.15 de refletância, recuperando o albedo inicial após 24h na câmara seca. De acordo com a análise de variância e teste de Tukey, tanto para as amostras não carbonatadas quanto para as carbonatadas os valores de refletância encontrados para 48h, 72h e 96h de secagem são estatisticamente idênticos aos de 24h, indicando que períodos mais longos que 1 dia de secagem não afetam a refletância das amostras.

Com relação à umidade viu-se que os valores continuam a cair mesmo após a refletância estabilizar (Figura F2), de forma que valores menores que 5% não são responsáveis por diminuir as propriedades refletivas das placas.

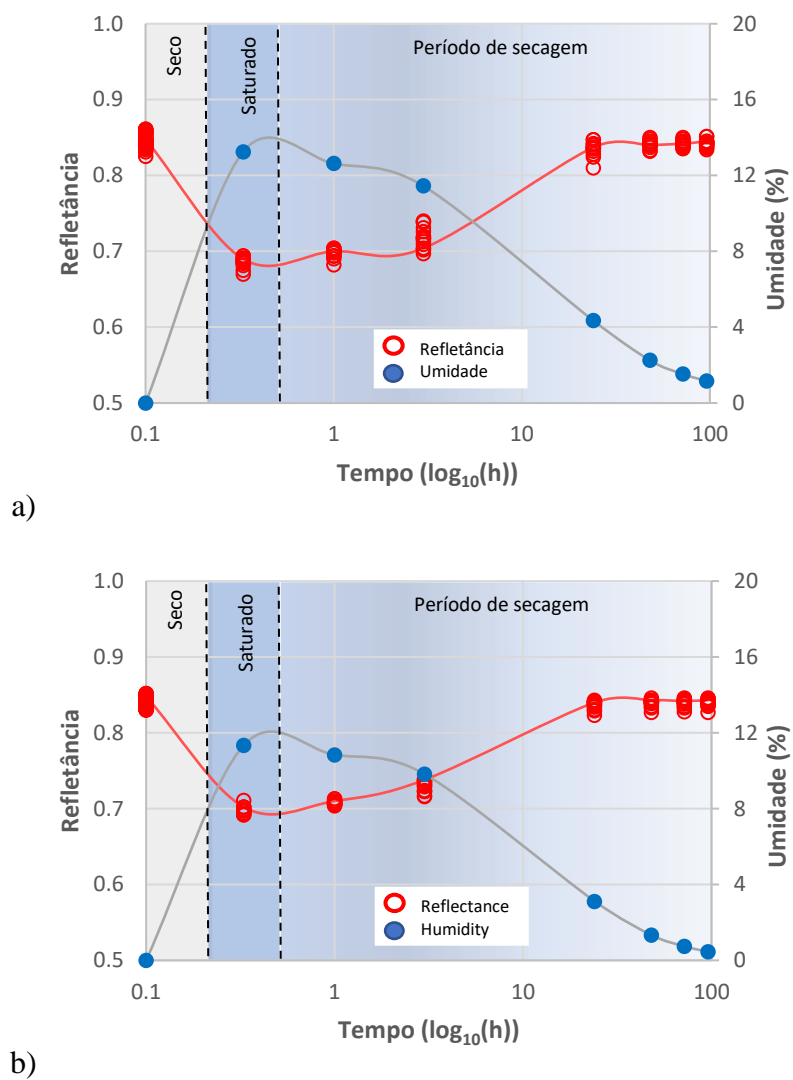


Figura F1 – Variação da refletância em função do tempo de secagem para as amostras de a) cimento Portland branco e b) cimento Portland branco previamente carbonatado

Assim sendo, padronizou-se que os ensaios possam ser feitos após 24 horas de secagem ou caso as amostras apresentem menos de 5% de umidade após a coleta.

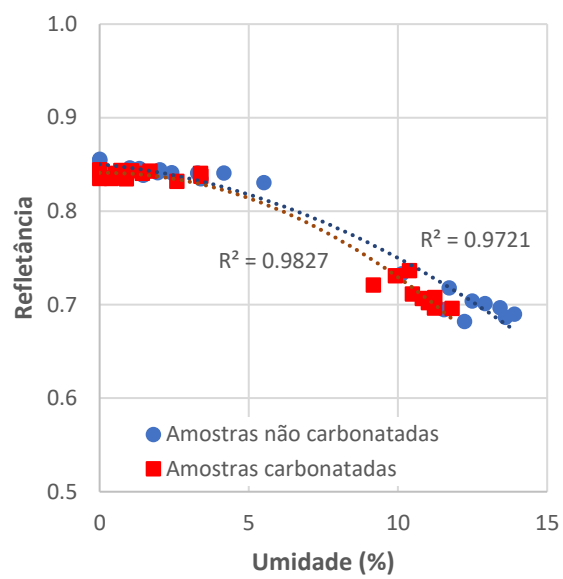


Figura F2 – Variação da refletância em função da umidade

Apêndice G – Análise estatística

Análise de variância comparando os valores de refletância antes e depois de 12 meses de exposição:

Lote	Valor p (anova)	Valor p (Tukey's test)
0F	2.07E-18	1.10E-12
50F	9.89E-11	9.97E-11
50F + C	5.44E-13	1.66E-12
50F + I	1.06E-13	9.31E-13
50F + C + I	1.90E-12	3.02E-12

O uso do teste de Kruskal-Wallis, como forma de comparar os valores de refletância encontrados após 1 ano de exposição se fez necessário visto que o teste de normalidade (considerando 3 variáveis: Teor de *filler* (0-50%), Carbonatação prévia (sim e não) e uso de isopor (sim e não) indicou que os valores não apresentavam distribuição normal, tornando inviável a aplicação da regressão linear múltipla ao caso analisado. Os dados do teste de normalidade Shapiro-Wilk são apresentados a seguir:

	Teor de <i>filler</i>	Refletância	Carbonatação prévia	Refletância	Isopor	Refletância
N	0	20	Sim	60	Sim	60
	50	80	Não	40	Não	40
Média	0	0.761	Sim	0.798	Sim	0.796
	50	0.808	Não	0.8	Não	0.803
Shapiro-Wilk W	0	0.986	Sim	0.897	Sim	0.896
	50	0.841	Não	0.822	Não	0.859
Shapiro-Wilk p	0	0.989	Sim	<.001	Sim	<.001
	50	<.001	Não	<.001	Não	<.001
1° quartil	0	0.75	Sim	0.771	Sim	0.771
	50	0.799	Não	0.794	Não	0.795
Mediana	0	0.762	Sim	0.808	Sim	0.806
	50	0.814	Não	0.807	Não	0.808
3° quartil	0	0.77	Sim	0.821	Sim	0.819
	50	0.82	Não	0.815	Não	0.818

Os valores de p para o teste Kruskal-Wallis são representados a seguir e indicam que o teor de *filler* foi o maior responsável pela variação da refletância entre as amostras, fato que pode ser observado pelos gráficos box-plot a seguir. O teste de comparação múltipla (Dwass-Steel-Critchlow-Fligner) indica que há diferença significativa entre os valores de refletância para as amostras sem *filler* e com 50% de *filler*.

Kruskal-Wallis

	χ^2	df	p
Refletância x teor de <i>filler</i>	39.4	1	<0.01
Refletância x carbonatação prévia	0.15	1	0.699
Refletância x isopor	1.01	1	0.316

Dwass-Steel-Critchlow-Fligner

	W	p
Teor de filler		
0 50	8.87	<.001
Carbonatação prévia		
Sim Não	-0.547	0.699
Uso de isopor		
Sim Não	1.42	0.316

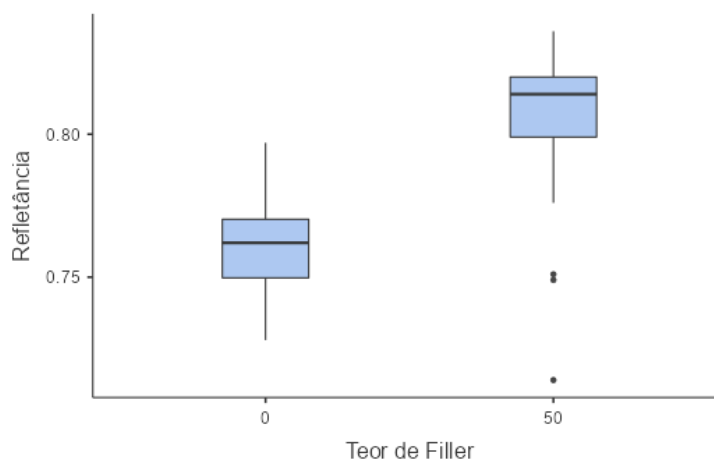


Figura G1 – Boxplot com intervalo de 95% de confiança correlacionando a variação de refletância com o teor de filler calcário

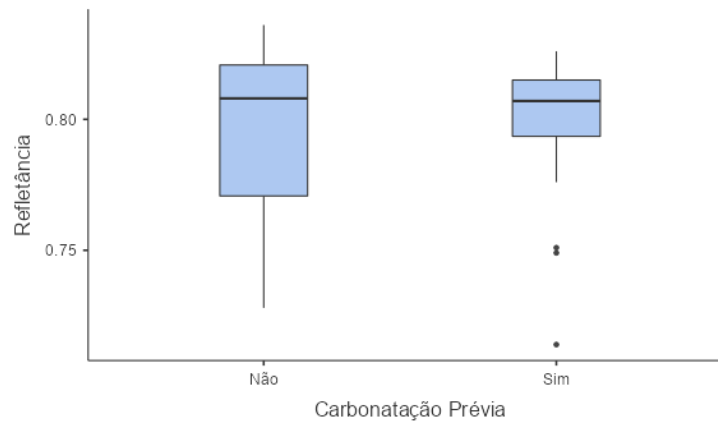


Figura G2 – Boxplot com intervalo de 95% de confiança correlacionando a variação de refletância com carbonatação prévia

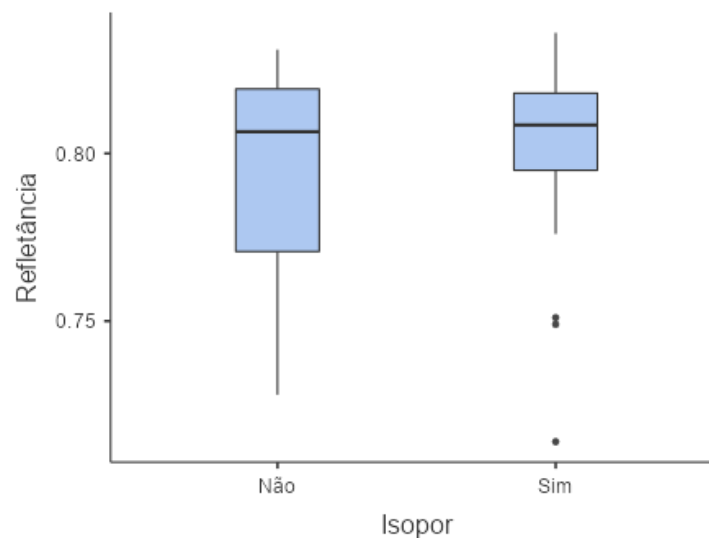


Figure G3 – Boxplot com intervalo de 95% de confiança correlacionando a variação de refletância com o uso de isopor para aumento do tempo de molhado

Para avaliar se o tempo de exposição foi um fator relevante na degradação das amostras analisadas, utilizou-se a regressão linear simples para cada um dos lotes individualmente (0F, 50F, 50F+C, 50F+I e 50F+C+I).

Para avaliar se há correlação entre as variáveis (tempo de exposição e refletância) foi realizado o Teste de Pearson. De acordo com o valor-p, é possível afirmar que o tempo de exposição explica a de forma estatisticamente confiante a variação de refletância das amostras (valor-p <0,05), sendo que a análise dos valores r indica haver correlação inversa (mais tempo de exposição igual a menos refletância) variando de moderada (-0,422) a forte (-0,758).

		Refletância		Tempo de exposição
0F	Refletância	Pearson's r	-	
		Valor p	-	
	Tempo de exposição	Pearson's r	-0.758	-
		Valor p	<0.001	-
		Refletância		Tempo de exposição
50F	Refletância	Pearson's r	-	
		Valor p	-	
	Tempo de exposição	Pearson's r	-0.514	-
		Valor p	<0.001	-
		Refletância		Tempo de exposição
50F+C	Refletância	Pearson's r	-	
		Valor p	-	
	Tempo de exposição	Pearson's r	-0.422	-
		Valor p	<0.001	-
		Refletância		Tempo de exposição
50F+I	Refletância	Pearson's r	-	
		Valor p	-	
	Tempo de exposição	Pearson's r	-0.455	-
		Valor p	<0.001	-
		Refletância		Tempo de exposição
50F+C+I	Refletância	Pearson's r	-	
		Valor p	-	
	Tempo de exposição	Pearson's r	-0.616	-
		Valor p	<0.001	-

Para averiguar se há uma distribuição normal entre os resíduos, foi realizado o teste de normalidade, que é um pré-requisito para o uso da regressão linear. De acordo com os valores encontrados, a análise só pôde ser feita para as amostras do lote 0f ($p=0,739$) e 50F ($p=0,426$).

Teste de normalidade

Lote	Estatística	Valor p
0F	0.992	0.739
50F	0.988	0.426
50F+C	0.971	0.01
50F+I	0.977	0.036
50F+C+I	0.93	<0.001

Para os lotes 0F e 50F, foi realizada a regressão linear simples que indicou que o tempo de exposição é um bom preditor para os valores de refletância ($p < 0,05$), com o Teste F indicando o tempo de exposição como um fator que consegue explicar de forma significativa a variação dos valores de refletância ($p < 0,05$).

Lote	R	R ²	Teste geral do modelo			
			F	df1	df2	p
0F	0.758	0.574	159	1	118	<0.001
50F	0.514	0.264	40.6	1	113	<0.001
50F+C	0.422	0.178	25.6	1	118	<0.001
50F+I	0.455	0.207	30.8	1	118	<0.001
50F+C+I	0.616	0.8	72.2	1	118	<0.001

Modelos dos coeficientes – Refletância

Lote	Preditor	Estimado	SE	t	p
0F	Intercepto	0.8105	0.00243	333.8	<0.001
	Tempo de exposição	-0.00432	3.43E-04	-12.6	<0.001
50F	Intercepto	0.83836	0.00201	416.92	<0.001
	Tempo de exposição	-0.00178	2.79E-04	-6.37	<0.001
50F+C	Intercepto	0.82868	0.00186	445.2	<0.001
	Tempo de exposição	-0.00133	2.63E-04	-5.05	<0.001
50F+I	Intercepto	0.83928	0.002	419.91	<0.001
	Tempo de exposição	-0.00156	2.82E-04	-5.55	<0.001
50F+C+I	Intercepto	0.83295	0.00262	317.81	<0.001
	Tempo de exposição	-0.00314	3.70E-04	-8.5	<0.001

Apêndice H – Aparato para avaliação da temperatura superficial

Para avaliar a temperatura superficial das amostras, criou-se um aparato responsável por coletar e armazenar os dados durante o período de uma semana. Para realizar a montagem do aparato foram necessários 6 termopares PT1000, uma placa de Arduíno UNO, uma protoboard, um sensor de temperatura e umidade (DHT11), um módulo de cartão Micro SD, um cartão de memória e um led. O aparato foi acondicionado em uma caixa de acrílico (30 x 30x 30 cm) para impedir a ação das intempéries sobre os dispositivos. Previamente à montagem, a caixa foi revestida internamente com placas de isopor de 2 cm de espessura, para prevenir que a exposição ao ambiente causasse danos referentes à variação de temperatura exterior aos componentes digitais. Como forma de impedir a movimentação dos componentes dentro da caixa de acrílico uma placa confeccionada com uma impressora 3D foi fabricada e os dispositivos foram parafusados a ela. Para impedir a entrada de água na caixa de acrílico, vedou-se a abertura lateral por onde saíam os cabos dos termopares e por onde chegava a alimentação elétrica com pasta de silicone.

Para proteger o sensor de umidade e temperatura do ar e para impedir a torção dos cabos dos termopares, suportes de plástico foram confeccionados com uma impressora 3D. O aparato é ilustrado na Figura H1 e o processo de aquisição de dados consiste em: a cada minuto o programa do Arduíno comanda que sejam coletados dados pelos 7 sensores (6 termopares mais o sensor de temperatura e umidade do ar); os dados coletados são então armazenados em um cartão de memória; o led acende por 30 segundos para indicar o fim do processo.

A fixação dos termopares às amostras foi feita utilizando pasta térmica e fita metalizada de baixa emissividade, como proposto por Araújo e Dornelles (2022) e ilustrado na Figura H2.

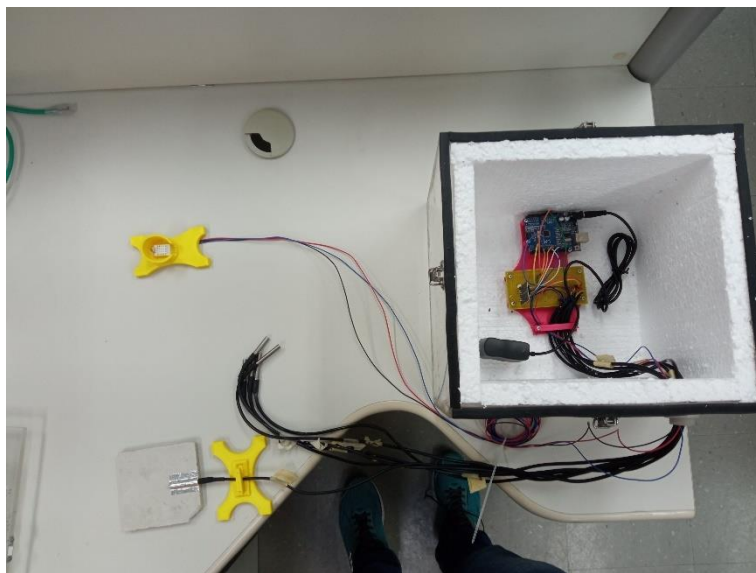


Figura H1 – Dispositivo de coleta de temperatura superficial



Figura H2 – Detalhe da fixação dos termopares nas amostras expostas em São Paulo

Apêndice I – Estudos preliminares de infravermelho por transformada de Fourier para detecção de microrganismos e material particulado

A detecção de microrganismos e material particulado por FTIR foi avaliada de forma preliminar nas amostras utilizadas no estudo de Shirakawa *et al.* (2021). No estudo citado, foram expostas amostras de fibrocimento pintado com tinta fria nas cidades de São Paulo, Pirassununga, Belém e São Sebastião. Após o fim da campanha de exposição, verificou-se que os fatores responsáveis pela redução da refletância entre as cidades foram diferentes, com as amostras expostas em Pirassununga e Belém representando os cenários mais críticos e divergentes entre si. Nas amostras expostas em Pirassununga, a queda de refletância foi influenciada majoritariamente pela deposição de solo argiloso. Já nas amostras expostas em Belém, ao fim da campanha de exposição um denso biofilme se desenvolveu sobre as amostras.

Como forma de avaliar se o FTIR poderia ser um método eficiente para aferir qual agente de degradação é responsável pela redução da refletância, 5 medidas foram feitas na superfície de uma amostra não exposta, de uma amostra exposta em Belém e 5 em uma amostra exposta em Pirassununga. Os resultados são apresentados na Figura II.

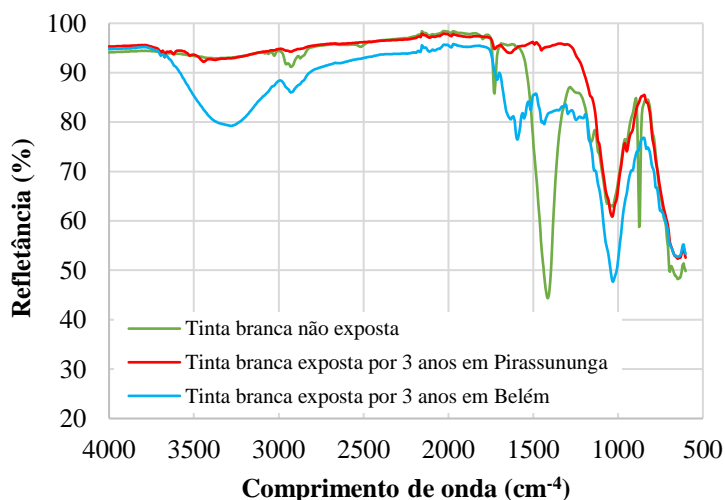
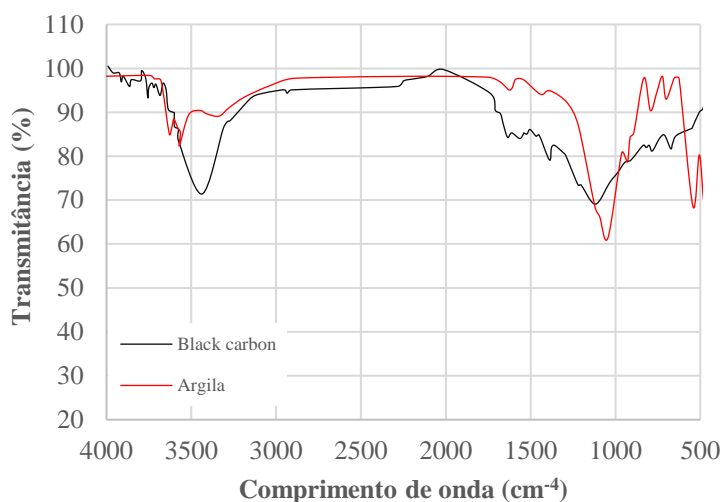


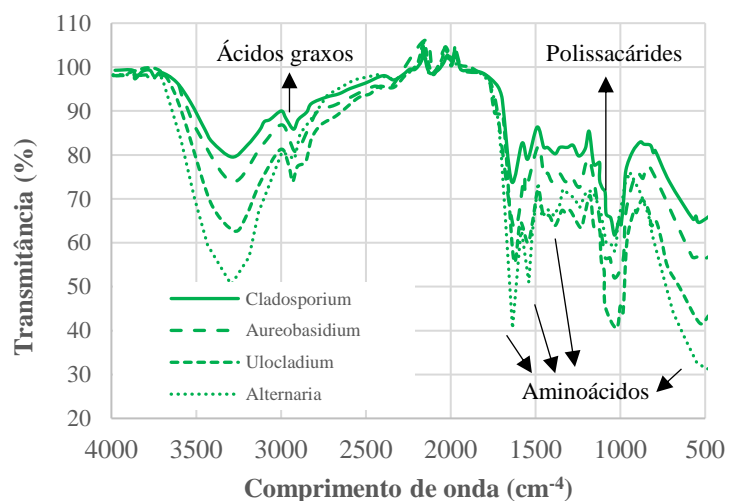
Figura II – Ensaios preliminares conduzidos nas amostras do estudo de Shirakawa *et al.* (2021)

Notou-se a partir dos resultados adquiridos, que as três condições apresentavam perfis diferentes. Quando comparados com perfis de *black carbon*, argila e diferentes microrganismos (agentes

comumente associados à queda de refletância de superfícies frias) provenientes da literatura (BEL HADJLTAIEF et al., 2018; GUPTA et al., 2011; ZAPPIELO et al., 2016), conforme figura I2, nota-se que os resultados aparentam ser concordantes. Para a amostra de Pirassununga, picos próximos a 1000 e 500 cm^{-4} , são condizentes com solos argilosos, comum em Pirassununga. Já nas amostras expostas em Belém, picos próximos a 3300 e entre 1700-600 cm^{-4} , decorrentes da presença de ácidos graxos, polissacarídeos e aminoácidos foram encontrados, concordando com os dados de Gupta et al. (2011).



a)



b)

Figura I2 – Perfis de transmitância adquiridos na literatura (BEL HADJLTAIEF et al., 2018; GUPTA et al., 2011; ZAPPIELO et al., 2016) pela avaliação de argila, black carbon e microrganismos por meio de Infravermelho por Transformada de Fourier

Com base nestas observações, considerou-se o ensaio de FTIR como uma boa alternativa para a detecção de agentes de degradação e optou-se por utilizá-lo na metodologia do presente estudo.