A INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA NA REFLETÂNCIA SOLAR E EMITÂNCIA TÉRMICA DOS MATERIAIS FRIOS

Marcela Macedo de Andrade (1); Kelen Almeida Dornelles (2)
(1) Mestre, Arquiteta e urbanista, marcelamand@usp.br, Universidade de São Paulo (USP)
(2) PhD, Professora Doutora, kelend@usp.br, Universidade de São Paulo (USP)

RESUMO
Os materiais frios possuem maiores valores de refletância solar e menores, apesar de elevados, de emitância térmica comparados aos revestimentos convencionais, desta forma, aquecem menos suas superfícies. Contudo, os fabricantes erroneamente os denominam de isolantes térmicos, pois apesar da baixa condutividade térmica dos componentes das tintas, a sua espessura é muito fina, o que não excede poucos milímetros, e não é suficiente para impedir a transferência de calor por condução. Portanto, os fenômenos físicos responsáveis pela redução na temperatura superficial destes materiais são as propriedades radiativas superficiais (refletância solar e emitância térmica), as quais não são disponibilizadas pelos fabricantes. Desta forma, objetiva-se identificar os elementos químicos presentes nas superfícies frias que influenciam na refletância solar e emitância térmica. Para isso, foram medidas a refletância espectral e emitância térmica com métodos e equipamentos normatizados pelo *Cool Roof Rating Council* (CRRC) de 23 materiais frios elastoméricos selecionados do mercado brasileiro e analisadas as micrografias das superfícies com EDS (detector de energia dispersiva de raios-x) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo. Os resultados indicaram que superfícies com acabamento superficial fosco são mais refletivas do que as de semibrilho e estas mais que as de alto brilho por causa das menores quantidades de carbono e maiores em oxigênio confirmado pela forte correlação estatística a 0,1% de probabilidade e visualizado nas diferenças das micrografias. Portanto, maiores concentrações do pigmento de dióxido de titânio, mais refletivos ao espectro infravermelho, não alcançaram maiores refletâncias. Além do mais, a presença do elemento metálico (titânio) em maiores quantidades nas superfícies não foi determinante para menores valores de emitância térmica.

Palavras-chave: materiais frios, propriedades radiativas, composição química.

ABSTRACT
Cool materials have higher values of solar reflectance and lower, although high, thermal emittance as compared with conventional coatings, thus heat less their surfaces. However, manufacturers mistakenly denominate them insulating, because despite low thermal conductivity of paint constituents, their thickness is very thin, which does not exceed a few millimeters, and is not enough to prevent heat transference by conduction. Therefore, physical phenomena responsible for surface temperature reduction in these materials are the superficial radiative properties (solar reflectance and thermal emittance), which are not available by manufacturers. Therefore, it aims to identify chemical elements present on cool surfaces that influence solar reflectance and thermal emittance. For this, spectral reflectance and thermal emittance were measured with methods and equipment standardized by Cool Roof Rating Council (CRRC) of 23 cool elastomeric materials selected from Brazilian market and surfaces' micrographs were analyzed with EDS (dispersive energy x-ray detector) coupled to field emission scanning electron microscope. Results indicated that surfaces with matte surface finish are more reflective than semi-gloss ones and these more than high-gloss ones because of lower amounts of carbon and higher of oxygen, which was demonstrated by strong statistical correlation at 0.1% probability and visualized micrographs differences. Therefore, higher concentrations of titanium dioxide pigment, more reflective to infrared spectrum, did not reach higher reflectance. Furthermore, metallic element (titanium) presence in greater amounts on surfaces was not determinant for lower thermal emittance values.

Keywords: cool materials, radiative properties, chemical composition.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ou revestimentos frios possuem baixa absortância (alta refletância) da radiação solar, ou seja, aquecem menos que uma superfície convencional com o mesmo acabamento de acordo com o Consórcio Brasileiro de Superfícies Frias (CSILLAG, 2015). Além disto, eles possuem também altos valores para a propriedade da emitância térmica, a qual refere-se a taxa da perda do calor absorvido pela superfície, na forma de radiação infravermelha, em relação a um corpo negro.

O principal mecanismo responsável pelo resfriamento destas superfícies frias de acordo com Lim (2020) é a dispersão da luz. Desta forma, partículas esféricas, como os pigmentos, que possuem tamanho mínimo de 0,3 μm e preferencialmente entre 0,5 μm e 2 μm espalham de forma mais efetiva os comprimentos de onda da radiação solar (LIM, 2020). O experimento de Levinson Berdahl e Akbari (2005) determinou as características espectrais de absorção e do retroespalhamento da luz para diversos pigmentos por meio de coeficientes. Os autores constataram que a absortância (ou refletância) solar têm maior impacto para o balanço térmico das superfícies do que o espalhamento decorrente do fenômeno da dispersão da luz.

Nesse caso, são utilizados os pigmentos inorgânicos de dimensões nanométricas, pois refletem mais no espectro infravermelho próximo, onde concentra-se a maior parte da energia solar, também espalham melhor a radiação por causa dos seus maiores índices de refração e têm maior poder de opacidade do que os orgânicos (LADCHUMANANANDASIVAM, 2007). Como exemplo, citam-se os óxidos metálicos como o dióxido de titânio (TiO_2), o qual é um pigmento branco, estável, inerte, não tóxico, barato e extremamente popular. Ele possui características espectrais de forte dispersão e fraca absorção, seja na região visível por causa da sua coloração, mas especialmente no infravermelho próximo (LEVINSON; BERDAHL; AKBARI, 2005).

Então, superfícies frias, em decorrência da adição destes pigmentos refletivos à radiação infravermelha próxima, obtêm aumentos na refletância solar, sendo os maiores ganhos de refletância em materiais frios de cores mais escuras, em relação aos convencionais e, portanto, reduz-se a sua temperatura superficial. Os componentes mais refletivos no infravermelho próximo dos materiais frios retêm mais calor de acordo com Zinzi (2016) e Dornelles, Caram e Sichieri (2014), o que dificulta a sua liberação na forma de radiação infravermelha de onda média, isto é, como radiação térmica. Portanto, eles possuem menores valores de emitância térmica, apesar de elevados, no que se refere aos materiais convencionais.

Dos benefícios da aplicação dos materiais frios na envoltória das edificações, destaca-se a redução energética para resfriamento em edificações que possuem sistema de ar-condicionado, sendo mais acentuada naqueles com baixos níveis de isolamento térmico e maior área superficial do telhado, em comparação com outras superfícies, assim como para condições climáticas quentes de acordo com Synnefa e Santamouris (2012). Apesar disso, o potencial em fachadas frias, demonstrado por Revel et al. (2014b) em simulações computacionais, não pode ser negligenciado especialmente para edifícios altos, por causa da maior proporção da superfície vertical. Para Pisello, Rossi e Cotana (2014), o telhado frio é efetivo em condições com alta variabilidade térmica sazonal, isto é, entre o verão e inverno, como no clima temperado na região central da Itália, o qual é mais quente do que em alguns locais no Mediterrâneo.

Logo, em virtude da diversidade de contextos climáticos no Brasil e da utilização de técnicas construtivas tradicionais sem isolamento térmico nos edifícios, os usuários beneficiar-se-iam da utilização dos revestimentos frios. Entretanto, os dados acerca da refletância solar e emitância térmica fornecidos pelos fabricantes dos materias frios comercializados no Brasil não são concludentes, porque não apresentam os equipamentos e/ou métodos utilizados ou as informações são incompletas. Dessa forma, pretende-se avaliar estas propriedades e identificar os componentes químicos que estão relacionados aos aumentos de refletância solar e reduções de emitância térmica inerentes aos materiais frios.

2. OBJETIVO

O objetivo do artigo é investigar a composição química dos materiais refletivos para identificar os componentes que interferem nas suas propriedades radiativas superficiais (refletância solar e emitância térmica).

3. MÉTODO

Com o intuito em avaliar as propriedades superficiais radiantes e da composição química dos materiais frios para aplicação no envelope construtivo, a metodologia foi dividida em três etapas com as medições (i) da refletância espectral com espectrofotômetro; (ii) da emitância térmica com emissômetro portátil e (iii) da microanálise do espectro composicional das amostras com EDS (detector de energia dispersiva de raios-x) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo.

3.1. Materiais analisados

A seleção dos materiais frios foi realizada com os revestimentos da construção civil no mercado nacional, os quais indicaram nas suas especificações técnicas apresentarem altos valores de refletância solar e emitância térmica. Além do mais, possuem na sua nomenclatura as designações "térmica" ou "refletiva" com menção à redução de temperatura ou cita-se a redução de gastos com equipamentos de refrigeração ao utilizá-los.

O aditivo em pó branco (A-01), o material refletivo selecionado, foi incorporado, de acordo com as instruções do seu fabricante, a tintas acrílicas à base de água de quatro colorações diferentes com acabamento semibrilho para aplicação em cobertura e fachada. Nas quatro primeiras amostras foram aplicadas duas demãos das tintas aditivadas e na terceira e última demão aplicou-se a tinta convencional (sem aditivo) correspondente em cor, porque de acordo com o fabricante do pó aditivo, assim obtém-se um acabamento liso como revestimento da superfície. Todavia, a propriedade da refletância solar sofre alteração em razão do acabamento, portanto, as últimas quatro amostras de tintas aditivadas foram produzidas com as três demãos somente das aditivadas. Então, em razão da diferença perceptível ao olho humano no acabamento superficial delas, estas são designadas de acabamento rugoso.

Então, as mantas líquidas impermeabilizantes (sigla ML), tintas térmicas (sigla T) e tintas aditivadas (sigla A), após a adição do pó, as quais totalizam 23 amostras, apresentadas na Tabela 1 foram aplicadas em uma placa cimentícia para *steel frame* com superfície plana e impermeabilizada cortada em quadrados na dimensão de 10 cm de lado.

Tabela 1 – Materiais de revestimentos (mantas líquidas, tintas refletivas e aditivadas) avaliados.

Cor	Sigla	Local de aplicação	Fabricante	Cor	Sigla	Local de aplicação	Fabricante	Cor	Sigla	Acabamento	Fabricante
	ML-01	C	-[1]		**T-03**	C/F	A		**A-01-B**	liso	C (+ A-01)
	ML-02	C	A		**T-04**	C/F	A		**A-01-P**	liso	C (+ A-01)
	ML-03	C/F	B		**T-05**	C/F	-[1]		**A-01-C**	liso	C (+ A-01)
	T-01	C	A		**T-06**	C/F	B		**A-01-V**	liso	C (+ A-01)
	T-02-B	C	C		**T-07**	C/F	**-[1]**		**A-01-B-2**	rugoso	C (+ A-01)
	T-02-P	C	C		**T-08**	C/F	**-[1]**		**A-01-P-2**	rugoso	C (+ A-01)
	T-02-C	C	C		**T-09**	C/F	**-[1]**		**A-01-C-2**	rugoso	C (+ A-01)
	T-02-V	C	C						**A-01-V-2**	rugoso	C (+ A-01)

Legenda - C: cobertura e **C/F:** cobertura e fachada.
-[1]refere-se aos fabricantes com apenas 1 material frio analisado na pesquisa, os quais não foram tipificados por letras.

3.2. Refletância solar

As medições foram realizadas com o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, com esfera integradora de 150 mm de diâmetro da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), que fornece as curvas espectrais de refletância solar seguindo as recomendações da norma ASTM E903-20 (ASTM, 2020a). Os valores absolutos medidos no equipamento foram ajustados ao espectro solar padrão da norma ASTM G173-03 (ASTM, 2020b) de acordo com o procedimento adotado em Dornelles (2008).

3.3. Emitância térmica

A emitância térmica foi medida pelo emissômetro portátil, modelo AE1, da Devices & Services pertencente ao Laboratório de Eficiência Energética em Edificações (LabEEE), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) conforme recomendação da norma ASTM C1371-15 (ASTM, 2015).

3.4. Composição química e micrografia superficial

A superfície das amostras foi visualizada em alta resolução através do Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo (MEV-FEG), marca JEOL e modelo JSM 7200F do Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Acoplado ao microscópio, o detector de energia dispersiva de raios-x (EDS), da marca BRUKER modelo XFLASH 6-60 foi utilizado para emitir feixe de elétrons, com potência aplicada em 20 kV, e logo após a sua interação com a superfície das amostras, os sinais emitidos por elas na forma de elétrons secundários (SEM) foram coletados. Este sistema de microanálise foi realizado em três diferentes pontos das amostras, o qual identifica os elementos químicos presentes através de um espectro composicional e quantificá-los em porcentagem (%) com uma margem de erro no software EDX Esprit 2.3. da BRUKER.

Contudo, para realizar o encaixe adequado no equipamento foram produzidas novas amostras dos materiais analisados com dimensão de 8 mm de lado, utilizando-se uma placa de MDF cortada a laser de 3 mm de espessura como substrato. Foram excluídas da análise as seis tintas aditivadas, todas coloridas, porque priorizou-se no início a observação especialmente do elemento químico titânio, proveniente do pigmento presente nos materiais brancos.

3.5. Análise estatística

A análise de correlação de Pearson foi realizada para avaliar o grau de dependência entre as variáveis, a qual foi efetuada com os scripts disponíveis no software livre RBio (BHERING, 2017). Portanto, foi averiguado a influência dos principais elementos químicos distribuídos e presentes na superfície de todas as amostras, especialmente o titânio (Ti) nas propriedades de refletância solar (além da averiguação apenas no espectro infravermelho próximo) e da emitância térmica.

4. RESULTADOS

4.1. Refletância solar

Os valores de refletância medidos no espectrofotômetro e posteriormente ajustados ao espectro solar padrão nas três sub-regiões regiões: ultravioleta (300 a 380 nm), visível (380 a 780 nm) e infravermelho próximo (780 a 2.000 nm) e na solar (300 a 2.500 nm) para os materiais frios estão apresentados na Tabela 2. Os resultados estão apresentados com três casas decimais conforme indicação nos manuais dos programas de classificação dos produtos de telhados frios (CRRC, 2022a) e fachadas frias (CCRC, 2022b) do *Cool Roof Rating Council*.

Tabela 2 - Refletância espectral e solar dos materiais frios.

Cor	Sigla	Refletância espectral			Solar	Cor	Sigla	Refletância espectral			Solar
		UV	VIS	IV				UV	VIS	IV	
	ML-01	0.073	0.884	0.787	0.822		**T-07**	0.085	0.852	0.798	0.810
	ML-02	0.077	0.807	0.704	0.744		**T-08**	0.137	0.949	0.927	0.921
	ML-03	0.089	0.791	0.693	0.731		**T-09**	0.094	0.924	0.867	0.880
	T-01	0.098	0.820	0.722	0.759		**A-01-B**	0.106	0.877	0.780	0.815
	T-02-B	0.095	0.876	0.758	0.805		**A-01-P**	0.140	0.729	0.731	0.716
	T-02-P	0.094	0.660	0.644	0.640		**A-01-C**	0.129	0.291	0.196	0.244
	T-02-C	0.078	0.108	0.113	0.110		**A-01-V**	0.083	0.305	0.588	0.428
	T-02-V	0.061	0.273	0.476	0.360		**A-01-B-2**	0.146	0.901	0.805	0.841
	T-03	0.061	0.794	0.686	0.729		**A-01-P-2**	0.088	0.735	0.754	0.729
	T-04	0.097	0.825	0.714	0.758		**A-01-C-2**	0.082	0.296	0.201	0.248
	T-05	0.165	0.877	0.856	0.851		**A-01-V-2**	0.072	0.325	0.592	0.440
	T-06	0.084	0.859	0.779	0.805						

As curvas de refletância espectral obtidas nas medições espectrofotométricas detalham o comportamento refletivo das amostras a cada comprimento de onda. Com o intuito em realizar uma análise comparativa, optou-se em separá-las por grupos de mesmo fabricante, sendo o A (Figura 1), B (Figura 2) e C (Figura 3), considerando-se a utilização do mesmo processo de produção e/ou matéria prima entre elas, e o restante dos materiais brancos foi agrupado junto (Figura 4), sendo todos de fabricantes diferentes entre si.

Todas as curvas espectrais dos materiais líquidos dos fabricantes A e B têm comportamentos similares (Figuras 1 e 2). As curvas das tintas brancas T-01 e T-04 estão muito próximas entre si e superior às demais, por causa disto seus valores de refletância são muito próximos e maiores do que às outras curvas (Figura 1). A tinta T-03, dentre os materiais do fabricante A, tem o pior desempenho refletivo desde o ultravioleta, no visível, sendo a única inferior a 80% de refletância, e no infravermelho, a qual é seguida pela manta líquida ML-02 (Tabela 2). De acordo com o fabricante A, a tinta T-03 com a designação “Extreme” é uma versão aprimorada da capacidade refletiva da tinta T-01, porém não foi verificado nos resultados.

A manta ML-03 tem maior refletância no ultravioleta e menor no visível e infravermelho próximo do que o outro material do fabricante B, a tinta T-06, que possui também maior refletância solar (Tabela 2). Da maneira que as curvas entre os materiais do fabricante B estão mais afastadas (Figura 2), verifica-se maiores diferenças entre elas de 4,8% de refletância no infravermelho e 7,4% na solar enquanto a variação para os materiais do fabricante A (Figura 1) está apenas entre 3% e 3,7% na refletância espectral e solar dentre todos.

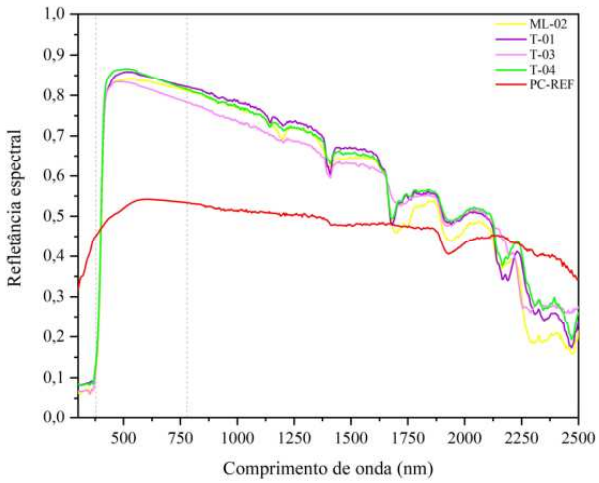


Figura 1 – Curvas espectrais de refletância dos materiais do fabricante A

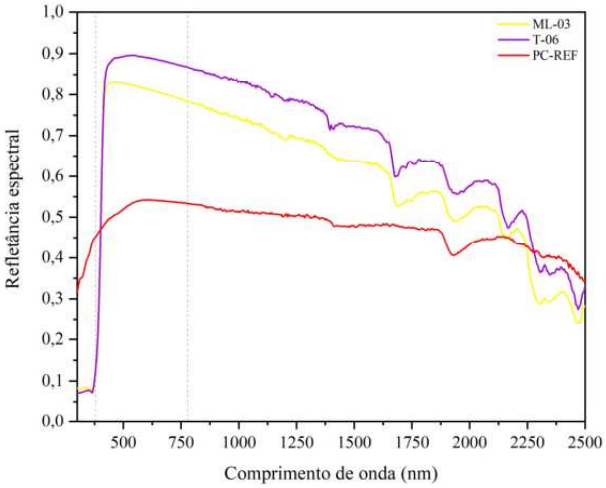


Figura 2 – Curvas espectrais de refletância dos materiais do fabricante B

As tintas branca (T-02-B) e bege (T-02-P) para aplicação em cobertura são as de maiores refletâncias, nesta ordem, entre os materiais do fabricante C e possuem comportamento espectral semelhante e aspecto descendente desde 600 nm na região visível (Figura 3). A tinta vermelha (T-02-V) apesar de menor refletância no visível, por causa da sua tonalidade escura, apresenta aumento na região infravermelha próxima, aproximando-se da branca e bege no comprimento de onda em cerca de 1.650 nm ao passo que a tinta cinza (T-02-C) se mantém quase constante e sempre abaixo de 15% no valor de refletância (Figura 3).

Entre as mantas e tintas brancas de fabricantes diferentes não foram verificados padrões similares entre as curvas, especialmente no infravermelho próximo (Figura 4). A manta ML-01 possui boa reflexão no visível (88,4%), contudo, sua curva decai significativamente, sendo o pior desempenho refletivo no infravermelho próximo (78,7%), neste grupo de materiais analisados, acompanhada pela tinta T-07 (79,8%), a qual possui também os piores valores de refletância no visível (85,2%) e para o solar (81,0%).A tinta T-08 é a mais refletiva, exceto no ultravioleta, no visível (94,9%) e a única que possui valores de refletância acima de 90% no infravermelho (92,7%) e solar total (92,1%), dentre todos as amostras analisadas, a qual é seguida pelas tintas T-09 e T-05, nesta ordem.

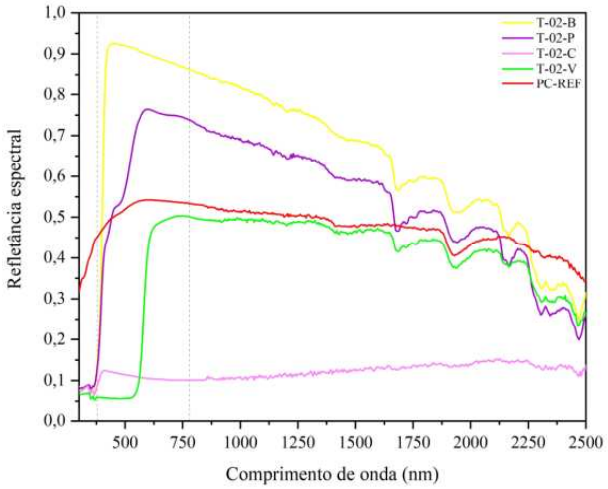


Figura 3 – Curvas espectrais de refletância dos materiais do fabricante C

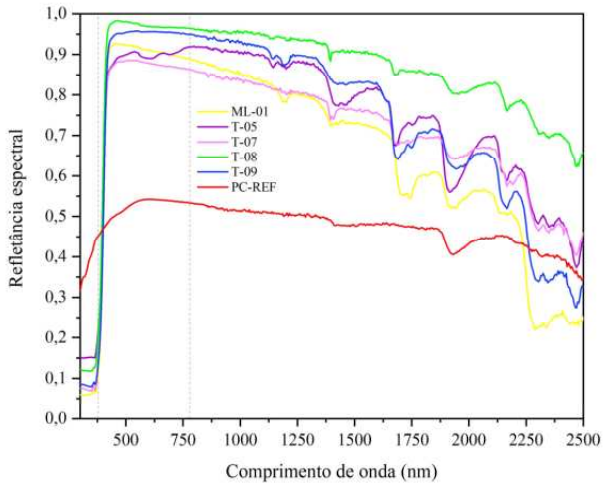


Figura 4 – Curvas espectrais de refletância dos materiais brancos de fabricantes diferentes

A diferença entre as curvas refletivas das tintas aditivadas e suas respectivas referências de mesma cor é muito pequena (Figuras 5 e 6). As maiores amplitudes são observadas para as tintas aditivadas de acabamento liso da cor bege (A-01-P-2) e vermelha (A-01-V-2) em relação às suas convencionais (Figura 5). A tinta bege possui maior diferença refletiva no espectro infravermelho ($\Delta\rho_{IV}$ = 5,1%) e total ($\Delta\rho_{solar}$ = 3,1%) do que no

observado para a vermelha ($\Delta\rho_{IV}$ = 3,8%) ($\Delta\rho_{solar}$ = 2,9%). Contudo, as maiores variações no espectro visível são de 2,4% e 1,6% para a vermelha e bege, respectivamente.

Entre as brancas, verifica-se as curvas das tintas de referência (T-01-B-REF) e aditivada com acabamento liso (A-01-B-2) sobrepostas no espectro visível até cerca de 975 nm no infravermelho, quando a aditivada a ultrapassa discretamente (Figura 6). Portanto, elas possuem o mesmo valor de refletância no visível e a diferença no infravermelho próximo ($\Delta\rho_{IV}$ = 1,1%) e total ($\Delta\rho_{solar}$ = 0,6%) entre elas são pequenas, sendo a aditivada (A-01-B-2) a de melhor desempenho refletivo enquanto a de acabamento rugoso (A-01-B) a de pior.

O afastamento das curvas no espectro visível e infravermelho próximo entre as tintas cinzas é ainda menor do que o observado nas brancas (Figura 6). A variação dos valores de refletância entre a aditivada com acabamento liso (A-01-C-2) é de 0,3% no visível, 1,0% no infravermelho próximo e 0,6% na solar em relação à de referência (T-01-C-REF), sendo a menor contribuição do aditivo refletivo para a reflexão solar, a qual é seguida pela branca.

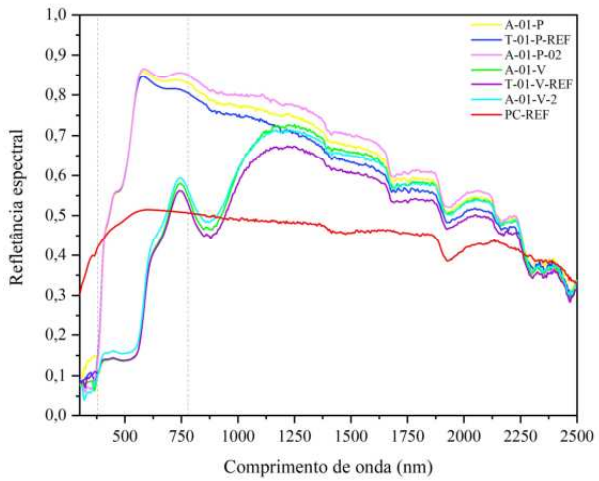


Figura 5 – Curvas espectrais de refletância das tintas beges e vermelhas aditivadas e suas respectivas referências

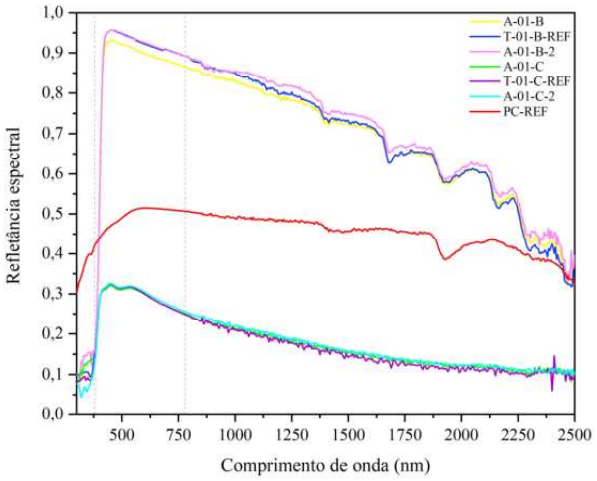


Figura 6 – Curvas espectrais de refletância das tintas brancas e cinzas aditivadas e suas respectivas referências

4.2. Emitância térmica

O valor da média aritmética da emitância térmica medida em três pontos na superfície das amostras pelo emissômetro portátil para os materiais frios avaliados está apresentado na Tabela 3. O valor numérico está em unidade adimensional e representado com duas casas decimais como determinado pelos manuais do *Cool Roof Rating Council* (CRRC, 2022a) (CRRC, 2022b).

Tabela 3 - Emitância térmica dos materiais frios.

Cor	Sigla	ε	Cor	Sigla	ε	Cor	Sigla	ε
	ML-01	0.91		**T-03**	0.88		**A-01-B**	0.86
	ML-02	0.91		**T-04**	0.88		**A-01-P**	0.87
	ML-03	0.88		**T-05**	0.90		**A-01-C**	0.87
	T-01	0.88		**T-06**	0.88		**A-01-V**	0.87
	T-02-B	0.86		**T-07**	0.87		**A-01-B-2**	0.86
	T-02-P	0.87		**T-08**	0.87		**A-01-P-2**	0.87
	T-02-C	0.87		**T-09**	0.89		**A-01-C-2**	0.88
	T-02-V	0.87					**A-01-V-2**	0.87

Todos os materiais líquidos foram aplicados sobre a placa cimentícia de referência PC-REF (ε = 0,88) e, portanto, apresentam o mesmo tipo de composição superficial para o substrato.

Apenas as mantas líquidas 01 (ML-01) e 02 (ML-02) possuem valores acima de 0,90 (ε = 0,91) enquanto a 03 (ML-03) um pouco menor (ε = 0,88) e, portanto, com uma diferença de ± 0,03. Entre o grupo de tintas frias (de 0,86 a 0,90), a variação na emitância térmica é de 0,04 absoluto, a mesma encontrada nos revestimentos frios brancos estudados por Synnefa, Santamouris e Livada (2006), porém estes possuem valores ligeiramente maiores (de 0,89 a 0,93).

A demão final não se mostrou um aspecto relevante tendo em vista que todas as tintas aditivadas, apesar da diferença no acabamento, apresentaram valor de emitância +0,01 do que as suas respectivas tintas de referência. A maior variação de +0,02 ocorreu apenas nas cinzas devido ao aumento gradativo do valor de emitância (ε = 0,88) para a amostra com acabamento rugoso (A-01-C-2) em relação ao valor em 0,86 para a tinta de referência cinza (T-01-C-REF).

Desta forma, a variação da propriedade de emitância térmica entre as tintas frias em relação às convencionais correspondentes em cores está em consonância com o encontrado em Synnefa, Santamouris, Apostolakis (2007), Revel et al. (2014a), Zinzi (2016) e Silva (2017). Contudo, estas alterações são consideradas irrisórias pelos autores em decorrência do uso dos pigmentos refletivos no infravermelho como também a incerteza na medição relacionada ao equipamento possui margem de erro de ± 0,01.

Portanto, na literatura, as tintas refletivas apesar de possuírem alta emitância térmica, seus valores tendem a ser menores do que as convencionais, o que difere dos resultados encontrados com os maiores valores, apesar de sutis, observados nas tintas incorporadas com o pó aditivo refletivo.

4.3. Composição química

A seguir, estão identificados apenas os cinco elementos químicos detectados pelo EDS, por ordem crescente de número atômico, presentes em todos os materiais avaliados e a sua margem de erro (Tabela 4). Então, por causa da condição inerente aos preceitos da análise de correlação, estão apresentados os elementos carbono (C), oxigênio (O), silício (Si), cálcio (Ca) e titânio (Ti), os quais juntos totalizam aproximadamente 90% da constituição química destas amostras. Os valores e a margem de erro são correspondentes à média aritmética dos três pontos coletados pelo feixe do EDS em cada amostra.

Tabela 4 - Porcentagem (%) dos cinco elementos químicos presentes na superfície de todas as amostras analisadas por MEV/EDS.

	Elemento químico (número atômico) e margem de erro em porcentagem (%)									
Sigla	**C (06)**	**Erro (±)**	**O (08)**	**Erro (±)**	**Si (14)**	**Erro (±)**	**Ca (20)**	**Erro (±)**	**Ti (22)**	**Erro (±)**
REF-00	60.46	8.67	39.54	6.15	-	-	-	-	-	-
ML-01	37.02	5.95	36.22	6.15	1.00	0.15	16.69	1.52	6.75	0.70
ML-02	60.66	10.08	25.62	4.53	2.33	0.31	3.24	0.33	4.82	0.51
ML-03	62.67	10.56	23.69	4.71	0.13	0.04	5.31	0.55	5.59	0.61
T-01	53.70	9.43	24.91	4.45	6.88	0.96	0.08	0.04	5.52	0.62
T-02-B	59.29	9.88	22.25	4.12	0.47	0.08	0.15	0.04	17.05	1.71
T-02-P	57.05	9.33	22.98	4.11	1.02	0.15	0.16	0.04	16.69	1.61
T-02-C	73.17	10.45	17.54	2.87	0.26	0.04	0.05	0.02	8.47	0.80
T-02-V	81.82	11.47	15.00	2.47	0.15	0.03	0.12	0.03	1.18	0.14
T-03	47.31	8.25	31.94	5.60	6.42	0.90	1.01	0.13	4.70	0.52
T-04	59.20	10.58	22.26	4.18	4.06	0.60	3.35	0.38	5.29	0.59
T-05	42.81	7.20	36.14	5.95	15.93	2.04	0.35	0.07	3.80	0.41
T-06	46.29	8.18	28.49	5.23	3.82	0.55	3.11	0.34	13.63	1.41
T-07	44.04	7.62	29.94	5.22	5.11	0.71	0.22	0.06	10.48	1.05
T-08	26.09	4.11	38.86	6.32	2.27	0.30	21.00	1.86	8.70	0.82
T-09	39.60	6.17	31.97	5.37	0.45	0.08	10.46	0.95	16.04	1.46
A-01-B	42.94	7.18	29.20	5.14	2.78	0.38	2.17	0.23	19.89	1.91
T-01-B-REF	44.53	7.04	28.39	4.74	2.29	0.30	2.12	0.21	19.72	1.76
A-01-B-2	40.99	6.78	29.34	5.07	3.79	0.50	2.20	0.23	20.05	1.89

O substrato utilizado para a aplicação dos materiais líquidos é de MDF (REF-00), uma placa de fibra de madeira de média densidade; portanto, composta apenas de material orgânico, carbono e oxigênio. Logo, a profundidade de penetração do feixe do raio-X é cerca de 2 μm, isto é, inferior à espessura total dos materiais pintados, após a secagem. Então, a quantificação dos elementos orgânicos carbono (C) e oxigênio (O) são referentes apenas à composição químicas das tintas, em maior parte à resina. Além do mais, o oxigênio também está relacionado aos óxidos metálicos, já que são compostos binários constituídos de dois elementos químicos, o oxigênio ligado a outro elemento, geralmente inorgânico.

A detectação do cálcio (Ca) está relacionada ao carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ou calcita, um pó branco fino utilizado como pigmento (conforme especificado na ficha técnica da tinta T-08) ou seu subproduto, o óxido de cálcio (CaO), conhecido como cal virgem, o qual também é utilizado nos processos de pintura. Além dele, o titânio (Ti) e o silício (Si) são elementos químicos inorgânicos que juntamente ao oxigênio formam os dióxidos de titânio (TiO_2) e silício (SiO_2), ou apenas sílica, que são pigmentos adicionados às tintas.

4.4. Análise estatística

A relação entre a refletância solar e emitância térmica com a concentração dos elementos químicos identificados na superfície das amostras foi realizada para todas as amostras avaliadas na técnica de microscopia eletrônica, exceto a referência REF-00 (MDF). Desta forma, os valores médios da refletância no infravermelho próximo (ρ_{IV}) e solar (ρ_{SOLAR}) além da emitância térmica (ε) foram correlacionados com a concentração média (em %) dos cinco elementos químicos presentes em todas as amostras e que constituem de forma predominante a composição química delas (Tabela 5).

Tabela 5 - Matriz de correlação entre as propriedades radiantes com os elementos químicos presentes nos materiais.

		ρ_{IV}		ρ_{SOLAR}		ε		**Níveis de significância pelo teste t:**
	ρ_{IV}	1,000						ns: não significativo;
	ρ_{SOLAR}	0,984	***	1,000				°: significativo a 10%,
	ε	0,051	ns	0,064	ns	1,000		*: significativo a 5%;
Elementos Químicos	**C**	**- 0,792**	***	**- 0,805**	***	0,017	ns	**: significativo a 1%;
	O	**0,749**	***	**0,748**	***	0,210	ns	***: significativo a 0,1%
	Si	0,320	ns	0,308	ns	**0,229**	°	
	Ca	**0,414**	°	0,387	ns	0,213	ns	
	Ti	0,271	ns	0,314	ns	**- 0,605**	***	

Desta forma, não foi encontrada para os materiais avaliados relação estatística significativa entre a concentração dos elementos químicos titânio (Ti) e silício (Si), os quais estão presentes nos óxidos metálicos que constituem os pigmentos, com a refletância. Contudo, Levinson, Berdahl e Akbari (2005) constataram para o dióxido de titânio (TiO_2) características espectrais de fraca absorção e forte retroespalhamento da radiação ao infravermelho próximo e por causa disto é denominado como pigmento frio.

A refletância no infravermelho próximo e solar apresentou correlação forte negativa e positiva, respectivamente, para os elementos químicos carbono (C) e oxigênio (O), e significativa a 0,1% de probabilidade. Portanto, à medida que a proporção de carbono diminui e a de oxigênio aumenta, verifica-se o aumento da refletância no infravermelho próximo e solar.

Neste sentido, a tinta branca T-08 possui a menor quantidade de carbono (26,09%) e a maior em oxigênio também (38,86%) detectados pelo EDS, a qual dentre todas as amostras analisadas é a que possui a maior refletância no infravermelho próximo (92,7%) e solar (92,1%). De relação inversa, as tintas com maior quantidade de carbono e menor em oxigênio são verificadas para as amostras de tintas coloridas para aplicação em telhas cinza (T-02-C) e vermelha (T-02-V). Neste caso, elas possuem as menores refletâncias solares (11% e 36%), respectivamente, mas o que também é influenciado pela região visível tendo em vista que elas não são amostras de cores claras.

Para ilustrar as diferenças na proporção entre carbono e oxigênio, estão apresentadas as micrografias da tinta branca (T-08), cuja superfície é rugosa de forma uniforme em toda imagem enquanto as coloridas cinza (T-02-C) e vermelha (T-02-V) são as mais lisas observadas dentre todas as amostras analisadas (Figura 7).

Então, de forma a associar os elementos químicos à composição dos materiais, nota-se que o carbono, elemento orgânico, compõe predominante a resina e o oxigênio, também elemento químico orgânico, está incorporado na fórmula química dos óxidos metálicos inorgânicos como óxido de cálcio (CaO), dióxido de titânio (TiO_2) e silício (SiO_2), por exemplo. Logo, apesar de não ter sido verificada relação direta dos elementos químicos inorgânicos, titânio e silício, com a refletância solar, constata-se a associação da maior quantidade de oxigênio, que também está presente nos pigmentos, com o aumento da refletância.

Esta relação quantitativa entre os elementos carbono e oxigênio presentes nas tintas pode explicar as observações feitas em Dornelles (2008). Nesta pesquisa, tintas acrílicas de acabamento semibrilho apresentaram absortância maior, isto é, menor refletância solar do que as tintas de mesmas cores do mesmo fabricante com acabamento fosco, sendo as maiores diferenças observadas no infravermelho próximo. Desta forma, também foram comparadas as tintas brancas do mesmo fabricante C, sendo a tinta T-02-B para

aplicação em telhas de alto brilho e a de referência T-01-B-REF com acabamento semibrilho. A branca semibrilho tem maior refletância no infravermelho próximo (ρ_{IV} = 79,4%) e solar (ρ_{SOLAR} = 83,5%) e possui menor quantidade de carbono e maior de oxigênio em relação à de alto brilho (ρ_{IV} = 75,8% e ρ_{SOLAR} = 80,5%), o que é coerente com os resultados estatísticos encontrados. Portanto, assim como o verificado por Dornelles (2008) as tintas analisadas com acabamento alto brilho não refletem mais radiação solar do que as de semibrilho e estas não refletem mais do que as foscas.

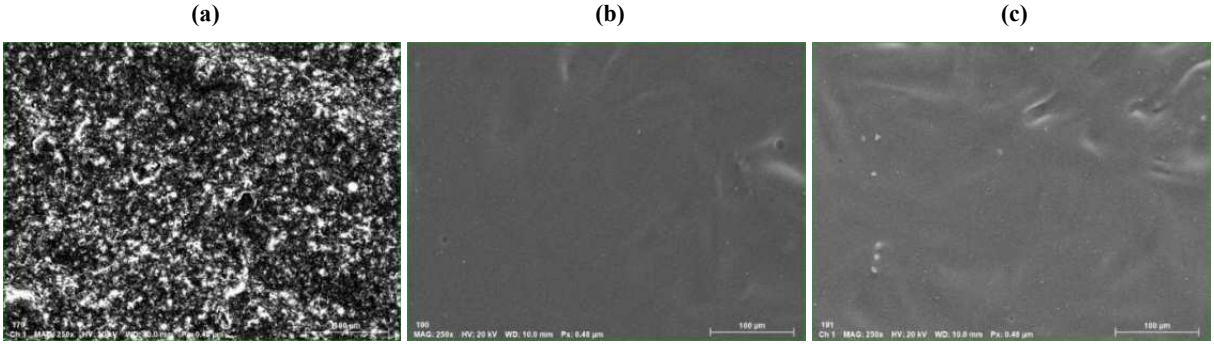


Figura 7 – Imagens microscópicas (ampliação 250x) para as amostras de tintas **(a)** T-08; **(b)** T-02-C e **(c)** T-02-V

Já a emitância térmica apresentou correlação negativa e de força moderada com o elemento químico titânio (-0,605), um metal de transição, e significativa a 0,1%. Esse resultado indica que quanto menor o conteúdo de titânio no material, a emitância térmica aumenta e vice-versa. Cita-se a tinta T-05, como exemplo, a qual possui o menor percentual de titânio (3,80%) entre os materiais brancos e apresenta um dos mais elevados valores de emitância térmica (ε = 0,90). Contudo, a mesma análise não pode ser estendida às mantas líquidas 01 (ML-01) e 02 (ML-02), pois esta correlação não esclarece os seus maiores valores de emitância térmica (ε = 0,91) dentre todas as amostras analisadas.

Além do mais, a tinta branca T-02-B do fabricante D possui maior quantidade de titânio (17,05%) e valor de emitância térmica um pouco menor (ε = 0,86) do que as outras tintas coloridas da mesma linha e fabricante (ε = 0,87). Mesmo com a diminuição gradual e considerável do percentual de titânio presente na superfície das tintas nas cores bege T-02-P (16,09%), cinza T-02-C (8,47%) até a vermelha T-02-V (1,18%), o valor de emitância térmica mantém-se o mesmo (ε = 0,87). Então, é um indicativo que mesmo com a redução drástica na quantidade de elemento químico metálico, a propriedade térmica não é afetada pela concentração destes pigmentos.

5. CONCLUSÕES

Os materiais frios analisados são maioritariamente brancos, e por causa disto, possuem alta refletância solar em consequência das maiores refletâncias no espectro visível. Apesar da diferença significante no visível (15,8%), destaca-se a maior variação entre eles na região infravermelha próxima (24,1%). Enquanto os coloridos mais escuros (como os cinzas e vermelhos) refletem mais no infravermelho próximo do que na região visível, contudo não auxilia tanto na melhoria da refletância solar.

Após a adição do pó branco refletivo, os maiores ganhos de refletância solar foram nesta ordem, nas tintas bege e vermelha, sendo a mais escura dentre todas, estando em concordância com os aumentos de refletância mais significantes para os revestimentos frios mais escuros como o preto em Synnefa, Santamouris e Apostolakis (2007), nas tintas cinza escura e preta de Dornelles, Caram e Sichieri (2014) e preta de Cozza et al. (2015), porém não se estende à tinta aditivada cinza, seguida pela branca, com os piores ganhos.

As tintas térmicas nacionais avaliadas possuem menores emitâncias térmicas do que as da literatura internacional. Enquanto as tintas aditivadas, em relação às suas referências de tinta convencional, apresentaram maiores valores na propriedade em até +0,02. Contudo, as variações são muito pequenas e todos estes materiais possuem elevada emitância térmica, isto é, são bons emissores de calor na forma de radiação térmica, mesmo detectada concentração de elementos químicos metálicos como titânio e silício pelo EDS.

As maiores concentrações de titânio ou silício, que são elementos químicos inorgânicos que compõem os pigmentos, não implicaram maiores refletâncias no infravermelho próximo ou solar de acordo com as análises de correlação tendo em vista que não apresentaram nível de significância estatística. Constatou-se então que tintas com menos carbono, isto é, menor conteúdo de resina orgânica e maior quantidade de oxigênio, elemento incorporado também aos óxidos metálicos, são mais refletivas. Portanto, as maiores refletâncias estão relacionadas com a menor proporção de resina para a de pigmentos, referente ao acabamento superficial das tintas, isto é, a fosca, cuja micrografia apresentou-se rugosa reflete mais do que as brilhantes, de imagens mais

lisas. Apesar da correlação estatística significante a 0,1% de probabilidade, mas apenas de força moderada e sinal negativo, não implicou que materiais com maior quantidade de titânio possuam menores emitâncias térmicas por causa da presença do elemento metálico. Portanto, não se pode concluir que a concentração de elementos químicos metálicos nos materiais elastoméricos analisados é um aspecto determinante para a emitância térmica. Desta forma, outras características como a rugosidade, oxidação, temperatura, dentre outros, como afirma Perin (2009) devem ser analisadas para compreender qual fator apresenta maior influência no comportamento radiativo dos materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1371-15:** Standard test method for determination of emittance of materials near room temperature using portable emissometers. West Conshohocken: ASTM, 2015.

____. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E903-20:** Standard test method for solar absorptance, reflectance and transmittance of materials using integrating spheres. West Conshohocken: ASTM, 2020a.

____. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **G173-03:** Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37º tilted surface. West Conshohocken: ASTM, 2020b.

BHERING, L.L. RBio: a tool for biometric and statistical analysis using The R platform. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, Viçosa, v. 17, p. 187-190, jun. 2017.

COZZA, E. S.; ALLOISIO, M.; COMITE, A.; TANNA, G.; VICINI, S. NIR-reflecting properties of new paints for energy-efficient buildings. **Solar Energy**, Amsterdã, v. 116, p. 108–116, 2015.

CRRC. COOL ROOF RATING COUNCIL. **CRRC-1 Roof product rating program manual**. Portland: CRRC, 2022a.

_____. COOL ROOF RATING COUNCIL. **CRRC-2 Wall product rating program manual**. Portland: CRRC, 2022b.

CSILLAG, D. Consórcio brasileiro de superfícies frias e desempenho termoenergético de edificações com coberturas de alta refletância solar. **CICS (Centro de Inovação em Construção Sustentável)**, São Paulo, p. 01-05, 2015.

DORNELLES, K. A. **Absortância solar de superfícies opacas:** métodos de determinação e base de dados para tintas látex acrílica e PVA. Orientador: Dr. Maurício Roriz. 2008. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DORNELLES, K. A.; CARAM, R. M.; SICHIERI, E. P. Absortância solar e desempenho térmico de tintas frias para uso no envelope construtivo. **Paranoá: cadernos de arquitetura e urbanismo**. Brasília, n. 12, p. 55–64, 2014.

LADCHUMANANANDASIVAM, R. A natureza da luz e a sua interação com a matéria. In: LADCHUMANANANDASIVAM, R. **Processos Químicos Têxteis - Ciência da Cor**. 2 ed. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007. p. 1–34.

LEVINSON, R.; BERDAHL, P.; AKBARI, H. Solar spectral optical properties of pigments - part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Amsterdã, v. 89, n. 4, p. 319–349, 2005.

LIM, Y.-F. Novel materials and concepts for regulating infra-red radiation: radiative cooling and cool paint. In: DALAPATI, G. K.; SHARMA, M. (ed.). **Energy Saving Coating Materials**. Amsterdã: Elsevier, 2020. p. 113-131.

PERIN, A. L**. Desenvolvimento de um equipamento para medição de emissividade**. Orientador: Arno Krenzinger. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PISELLO, A. L.; ROSSI, F.; COTANA, F. Summer and winter effect of innovative cool roof tiles on the dynamic thermal behavior of buildings. **Energies**, Basiléia, v. 7, n. 4, p. 2343–2361, 2014.

REVEL, G. M.; MARTARELLI, M.; EMILIANI, M.; GOZALBO, A.; ORTS, M. J.; BENGOCHEA, M. A.; DELGADO, L. G.; GAKI, A.; KATSIAPI, A.; TAXIARCHOU, M.; ARABATZIS, I.; FASAKI, I.; HERMANNS, S. Cool products for building envelope - part I: development and lab scale testing. **Solar Energy**, Amsterdã, v. 105, p. 770–779, 2014a.

REVEL, G. M.; MARTARELLI, M.; EMILIANI, M.; CELOTTI, L.; NADALINI, R.; FERRARI, A.; HERMANNS, S.; BECKERS, E. Cool products for building envelope - part II: experimental and numerical evaluation of thermal performances. **Solar Energy**, Amsterdã, v. 105, p. 780–791, 2014b.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M. White or light colored cool roofing materials. In: KOLOKOTSA, D.; SANTAMOURIS, M.; AKBARI, H. (org.). **Advances in the development of cool materials for the built environment**. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2012. p. 33–71.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; APOSTOLAKIS, K. On the development, optical properties and thermal performance of cool colored coatings for the urban environment. **Solar Energy**, Amsterdã, v. 81, n. 4, p. 488 497, 2007.

SYNNEFA, A.; SANTAMOURIS, M.; LIVADA, I. A study of the thermal performance of reflective coatings for the urban environment. **Solar Energy**, Amsterdã, v. 80, n. 8, p. 968–981, 2006.

SILVA, I. L. M. **Estudo de durabilidade de pinturas "frias" e convencionais expostas ao envelhecimento natural**. Orientadora: Kai Loh. 2017. 170 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

ZINZI, M. Characterisation and assessment of near infrared reflective paintings for building facade applications. **Energy and Buildings**, Amsterdã, v. 114, p. 206–213, 2016.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de mestrado (Processo n° 2019/20050-9). As opiniões expressas neste material são de responsabilidade das autoras e não necessariamente refletem a visão da FAPESP. Ao professor Deivis Marinoski, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela contribuição nas medições de refletância solar e emitância térmica.