

PAVIMENTOS RODOVIÁRIOS TERMOSENSITIVOS: FUNCIONALIZAÇÃO COM TERMOCÁPSULAS PARA MITIGAÇÃO DOS EFEITOS DE ILHA DE CALOR

Orlando Lima Jr.¹, Pedro Cardoso², Iran Rocha Segundo^{1,3}, Elisabete Freitas¹, Heriberto Nascimento⁴, Cátia Afonso³, Salmon Landi Jr.⁵, Joaquim Carneiro³

¹ ISISE, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

email: orlandojunior.jr@hotmail.com <https://www.isise.net>

² Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

³ Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), Campus de Azurém, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal

⁴ Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Lagoa Nova, 59078-970 Natal RN, Brasil

⁵ Instituto Federal Goiano, 75901-970 Rio Verde, Brasil

Sumário

A coloração preta dos pavimentos rodoviários acentua a absorção de energia em forma de calor e contribui para o fenómeno de ilha de calor, que possui impactos relacionados com o ambiente, o consumo de energia e a saúde. Através da concessão de novas habilidades (funcionalização) por aspersão superficial de um revestimento contendo uma solução com corante e partículas termocromáticas (termocápsulas), cuja mudança de cor é sensível a variações de temperatura, foi possível alterar reversivelmente a cor da superfície do pavimento a partir de 30 °C e apresentar uma solução capaz de ajudar a reduzir a temperatura em meio urbano.

Palavras-chave: termocromismo; pavimentos betuminosos inteligentes; nanotecnologia; termocápsulas.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais inteligentes (MI) representam uma ampla classe de materiais, que podem modificar as suas propriedades físicas quando submetidos a estímulos externos, tais como: temperatura, pH ou composição química [1,2]. Os materiais cromogénicos fazem parte dos MI e podem reversivelmente mudar de cor [3] dando um maior grau de retorno que os tradicionais. Eles podem ser agrupados em várias categorias dependendo da fonte de modificação, por exemplo: termocrómicos (temperatura), fotocromicos (luz visível ou UV), electrocrómicos (campo eléctrico), piezocrómicos (pressão), e quimicromicos (composição química) [1].

Os materiais termocromáticos (MT) apresentam alterações de cor nas suas propriedades ópticas visíveis devido a alterações de temperatura e sofrem o processo de alteração a uma determinada temperatura de transição (TT) como resultado de um núcleo cromogénico. MT podem ser classificados em dois grupos relativos aos mecanismos de exibição do comportamento termocrómico: (i) à base de corantes, e (ii) não tingidos. O primeiro grupo funciona através da transferência de protões de corantes embutidos numa matriz de polímeros ou através de reações de transferência de protões em corantes Leuco, conforme a Figura 1. O segundo grupo apresenta um mecanismo de mudança de cor associado aos efeitos de escala nanométrica ou originado a partir dos rearranjos moleculares por mudança de temperatura [4].

Os sistemas termocromáticos de corante Leuco (Figura 1) são capazes de passar do estado incolor para o estado colorido através da mudança de temperatura e consistem em três componentes: formador de cor (corante Leuco), revelador de cor, e co-solvente. Esses sistemas possuem uma TT consistente com o sector da construção e um

baixo custo de produção [5]. O ponto de fusão do co-solvente determina a temperatura a que ocorre a mudança de cor, uma vez que o material é colorido abaixo do seu ponto de fusão e torna-se incolor acima deste [4,6–8].

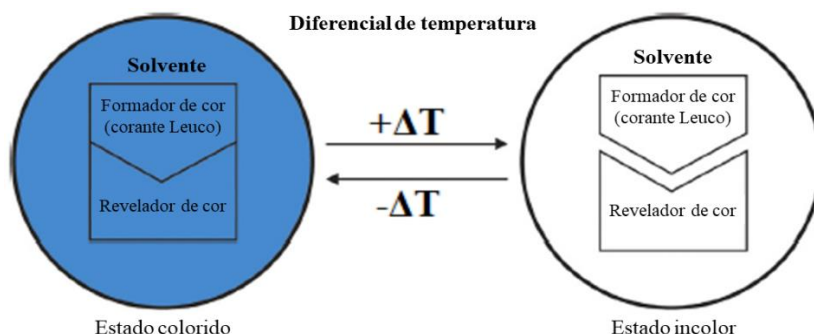


Fig.1. Funcionamento do sistema de pigmento termocrómico microencapsulado [4]

A principal desvantagem na aplicação prática de revestimentos e materiais termocromáticos à base de corantes é o seu rápido envelhecimento [4,9], uma vez que o mecanismo primário de degradação que diminui a conversão termocrómica é a radiação ultravioleta [10]. Por esta razão, a microencapsulação é uma estratégia para manter todo o sistema termocrómico unido, protegendo-o do ambiente circundante, reduzindo a sua volatilidade, e melhorando a sua estabilidade [11].

Os MT asseguram várias aplicações possíveis e proporcionam uma maior simplicidade de implementação [1] tendo potencial aplicação nos campos aeroespacial, militar, têxtil e da construção, com funções relacionadas com janelas inteligentes, sensores, revestimentos funcionais (tintas e impressão), e tecnologia anti-falsificação [12]. Na literatura são relatadas algumas experiências com a utilização de MT, como é o caso do uso de cristal líquido para a medição exata da distribuição da temperatura da superfície metálica das palhetas de turbinas [13]; da utilização de pigmentos termocrómicos em ligante polimérico para produzir tintas inteligentes para revestimentos e decorações exteriores, bem como para a sua durabilidade [1]; da aplicação de pós termocromáticos com microcápsulas de corante Leuco e diferentes concentrações de TiO_2 em base acrílica para utilização em fachadas com o objectivo de poupar energia [5]; dos pós termocrómicos aplicados em reboco de cimento para controlar o efeito a radiação solar nas temperaturas de superfície [14,15]; das microcápsulas aplicadas para o desenvolvimento de um revestimento termocrómico e reversível de madeira à base de água [11]; e da utilização de pós termocrómicos para desenvolver têxteis de camuflagem para uso militar, tais como: uniformes, sapatos, tendas e mochilas [16].

Na pavimentação asfáltica, a funcionalização com MT encontra-se ainda em um estágio embrionário, com alguns estudos desenvolvidos no sentido do controlo da variação de temperatura e da redução da absorção de energia pelo pavimento, uma vez que as altas temperaturas no pavimento podem ter impactos negativos na durabilidade do mesmo, como no caso da aceleração do processo de deformação permanente. Pelo contrário, as baixas temperaturas podem estar associadas ao fendilhamento e formação de gelo sobre o mesmo [17–20].

Para além da influência das altas temperaturas nas características mecânicas das misturas betuminosas, estas relacionam-se com o efeito das Ilhas de Calor nos centros urbanos. Este fenómeno tem como principais causas a substituição da vegetação por infra-estruturas (edifícios e pavimentos rodoviários), com elevada absorção solar, impermeabilidade do solo, armazenamento de energia e libertação de calor, representando um elevado impacto no ambiente, na necessidade de energia e na saúde humana. Nas estações mais quentes, alguns desses fatores e problemas de saúde são ainda mais intensificados, bem como o consumo de eletricidade e combustível aumenta devido aos meios utilizados para tentar manter o conforto [21].

Tendo em conta que a reflectividade das misturas asfálticas muda com a introdução de MT devido à variação de cor com a temperatura, e assim pode refletir mais energia solar [18], este trabalho objetiva desenvolver uma solução capaz de reduzir a absorção de energia em forma de calor pelos pavimentos betuminosos, e, conseqüentemente, reduzir os efeitos das ilhas de calor. Para isso, procedeu-se à funcionalização de um pavimento betuminoso através da aspersão de um revestimento de superfície contendo uma solução com corante e partículas termocromáticas (termocápsulas), cuja sensibilidade à temperatura leva à mudança de cor.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesta investigação foram: termocápsulas comerciais (*Chromazone – Colour changing, heat sensitive*), corante amarelo, resina, ligante betuminoso Styrelf 13/60 (PMB 45/80-60) e mistura betuminosa asfáltica AC10.

O ligante e a mistura betuminosa foram funcionalizados pela aspersão superficial de soluções contendo termocápsulas e corante em concentrações recomendadas pelos fornecedores e previamente indicadas na literatura. A primeira é uma solução aquosa de termocápsulas (3% m/V) e corante (0,5% m/V). A segunda é constituída por resina (20 mL), termocápsulas (3% m/V) e corante (0,5% m/V), afim de melhorar a imobilização das partículas ao substrato. A inserção do corante na solução deve-se ao facto de que, quando esta é sujeita a um gradiente térmico, passando para temperaturas elevadas (acima de 30 °C), as termocápsulas, de cor inicialmente escura, tornam-se incolores. Com efeito, a cor que vai ser percebida pelo utilizador é a cor do corante utilizado. Caso se tivesse optado pela não inserção do corante, a cor que se veria seria a cor escura da mistura betuminosa.

Para a caracterização do betume asfáltico Styrelf 13/60, após a funcionalização, foram realizados os seguintes ensaios: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) para obter informação sobre as ligações químicas dos materiais, e ensaio de Diferencial Térmico para proceder à análise macroscópica da ativação térmica e reversibilidade da solução termocromática, usando-se lamelas de vidro sobre as quais foi depositado o betume.

Para a caracterização da mistura betuminosa asfáltica AC10, após a posterior adsorção de solução termocromática à superfície, foi realizada a análise das características morfológicas superficiais através do *Scanning Electron Microscopy* (SEM), a análise semi-quantitativa ou qualitativa da composição química através do *Energy-Dispersive X-ray Spectrometer* (EDS), a análise da resistência à degradação ambiental acelerada através do *Quick Ultraviolet Accelerated Weathering Test* (QUV) com análise da colorimetria através da medição de coordenadas de cor para os tempos de permanência no ensaio de QUV iguais a 0, 24 e 48 horas. As coordenadas de cor foram medidas através do equipamento *Minolta CM-2600d portable Spectrophotometer*, conseguindo-se ter uma percepção dos valores da cor das amostras ao fim dos referidos intervalos de tempo, em termos espaciais L^* , a^* e b^* , definidas pela *Comissione Internationale de l'Éclairage* (CIE), bem como o ΔE^* , que funciona como um fator de perceptibilidade e indica o valor da diferença de cor, porém não a direção [22]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Com efeito, L^* representa a variação do preto ($L^* = 0$) até branco ($L^* = 100$), a^* a alteração de vermelho (+) até verde (-) e b^* a variação de amarelo (+) até azul (-).

Foi estudada também a resistência ao desgaste produzido pela passagem do tráfego sob condições de funcionamento agressivas, através de uma adaptação do ensaio de polimento acelerado (ASTM D3319-97). O comportamento do revestimento ao longo da vida útil do pavimento fica desta forma aferido em termos laboratoriais.

A Figura 2 apresenta o esquema metodológico adotado para o presente estudo.

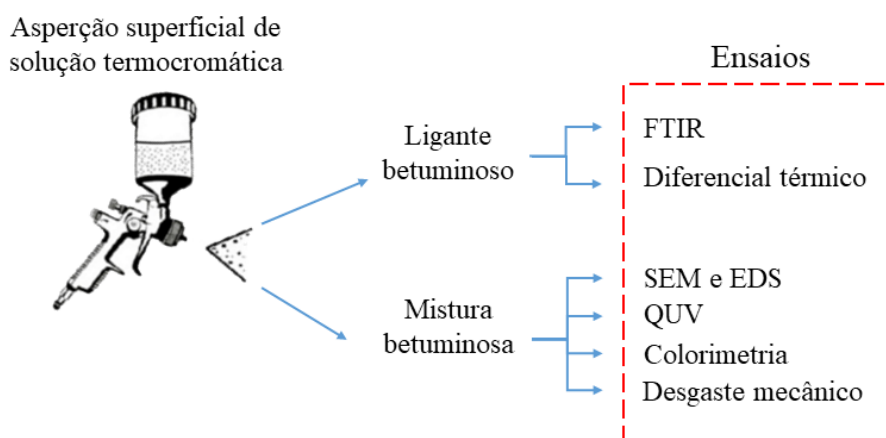


Fig.2. Metodologia do estudo

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*

As diversas combinações de soluções foram sujeitas ao ensaio de FTIR, de onde se obteve os seguintes espectros apresentados na Figura 3. A legenda diz respeito às seguintes amostras analisadas:

- B+T+C+R - Lamela de vidro com betume, aspergida com a solução de termocápsulas, corante e resina;
- B+C - Lamela de vidro com betume, aspergida com a solução aquosa contendo apenas corante;
- B+T - Lamela de vidro com betume aspergida com a solução aquosa, contendo apenas termocápsulas;
- B - Lamela de vidro apenas com o betume;
- B+R - Lamela de vidro com betume aspergida com a solução que contém apenas resina.

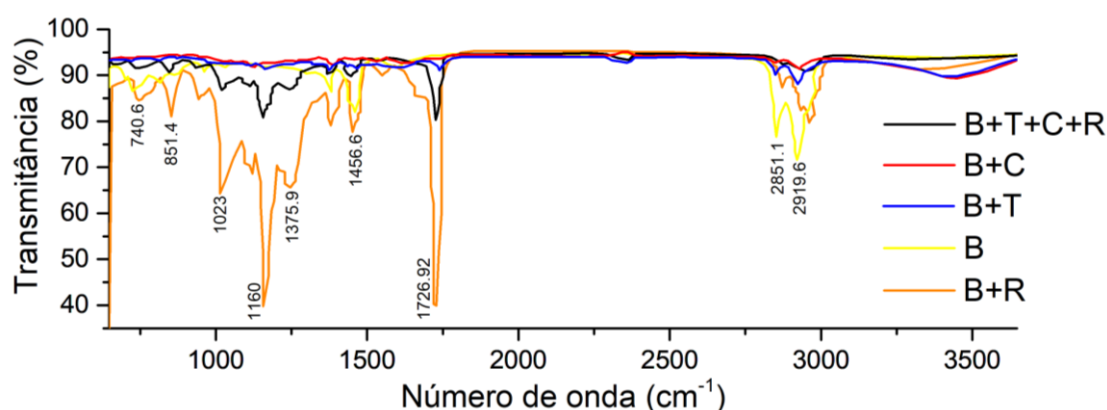


Fig.3. Espectro de transmitância proveniente do ensaio FTIR

Os espectros permitem distinguir vários picos de transmitância e associá-los aos modos de vibração das ligações moleculares. Entre os principais picos identificados estão:

- 748.56 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações C-H₂.
- 851,4 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações dos grupos epoxídicos.
- 1375.85 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações C-H₃.
- 1456.60 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações C-H.
- 2851.05 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações de hidrocarbonetos.
- 2919.60 cm^{-1} : Correspondente às vibrações características das ligações de hidrocarbonetos.

A análise espectral permite observar que as ligações correspondentes aos números de onda 1160 cm^{-1} e 851,4 cm^{-1} estão presentes nas amostras (B+R) e (B+T+C+R), mas não estão presentes na amostra (B). Como tal, pode-se inferir que a existência destes picos deve-se à inserção da resina na superfície amostra.

É possível ainda observar que são identificadas bandas intensas a aproximadamente 2920 e 2851 cm^{-1} , correspondentes a modos de vibração de alongamento dos hidrocarbonetos. Estes picos estão presentes em todas as amostras analisadas. Todavia, é nas amostras (B) e (B+R) que os picos apresentam maior intensidade, indicando uma menor interferência da espessura da camada de funcionalização sobre os picos das respectivas ligações características do betume.

Esta técnica permitiu comprovar a presença da solução que combina resina, termocápsulas e corante, na superfície do substrato betuminoso, e, por isso garantiu-se a funcionalização da superfície do betume.

3.2 Diferencial térmico

Foram testadas as seguintes combinações de soluções sobre uma amostra do betume respeitando o esquema de aplicação da Figura 4. A legenda diz respeito às seguintes amostras analisadas:

- B+T+C+R - Solução diluída em resina com termocápsulas e corante sobre betume;
- B+T+C - Solução aquosa com termocápsulas e corante sobre betume;
- B+T - Solução aquosa com termocápsulas sobre betume;
- B+C - Solução aquosa contendo corante sobre betume.

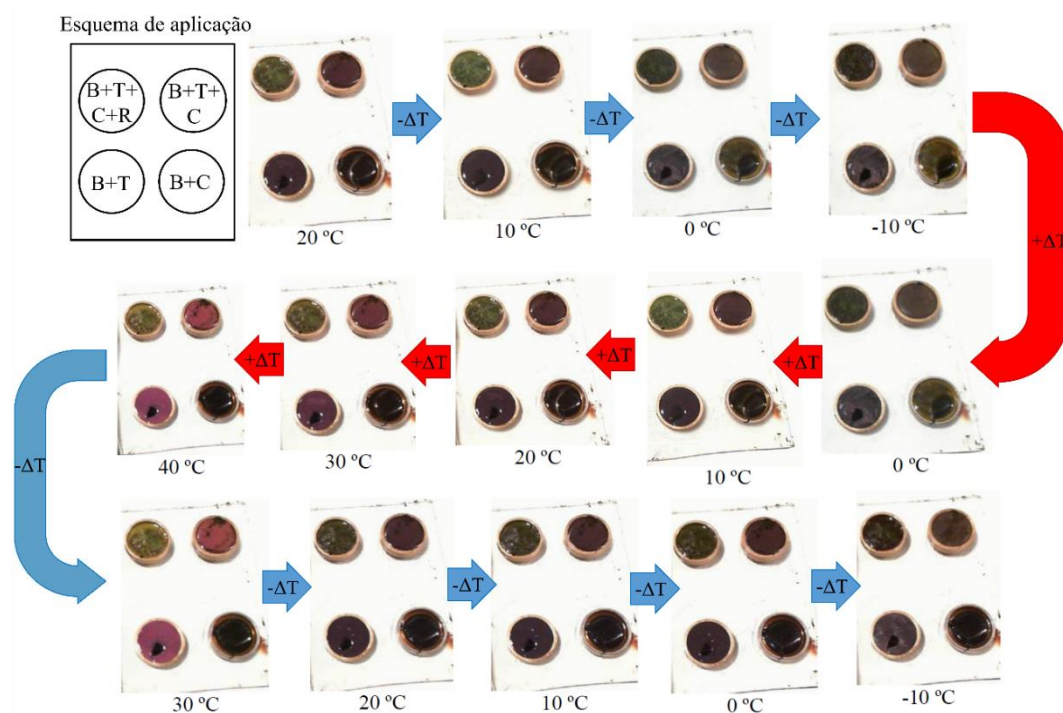


Fig.4. Ensaio de variação térmica

A análise macroscópica do fenómeno que ocorre da aplicação do gradiente térmico a que são sujeitas as soluções permite verificar que existe uma mudança de coloração. Face a uma temperatura negativa de -10 °C, até sensivelmente a uma temperatura de 10 °C, nas situações (B+T+C+R), (B+T+C) e (B+T), a cor observada é predominantemente escura. A partir de 20 °C e até aos 40 °C, as soluções (B+T+C+R) e (B+T+C) apresentam grandes diferenças de coloração, tornando-se mais claras. Este mecanismo deve-se à capacidade das termocápsulas camuflarem o corante quando sujeitas a uma temperatura baixa, e de perderem a cor, com a consequente visualização do corante quando sujeitas a temperaturas elevadas. A situação (B+T) apenas demonstra ser suscetível a mudanças de coloração para temperaturas superiores a 30 °C, fazendo, consequentemente, com que a cor desapareça a temperaturas inferiores. A situação (B+C) manteve a mesma coloração durante toda a transição térmica devido a ausência de termocápsulas. Após atingir 40 °C, reduziu-se novamente a temperatura até -10 °C, verificando-se a existência de reversibilidade da cor.

3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) e Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

As amostras de mistura betuminosa asfáltica (AC10) com as respetivas soluções termocromáticas aspergidas sobre sua superfície foram submetidas aos ensaios de SEM e EDS. As representações micrográficas de SEM e os espectros de EDS estão apresentadas na Figura 5. A legenda diz respeito às seguintes amostras analisadas:

- AC10 - Mistura betuminosa asfáltica sem nenhum tipo de aspersão;
- AC10+T+C - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com a solução aquosa de termocápsulas e corante;

- AC10+T+C+R - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com a solução de termocápsulas, corante e resina.

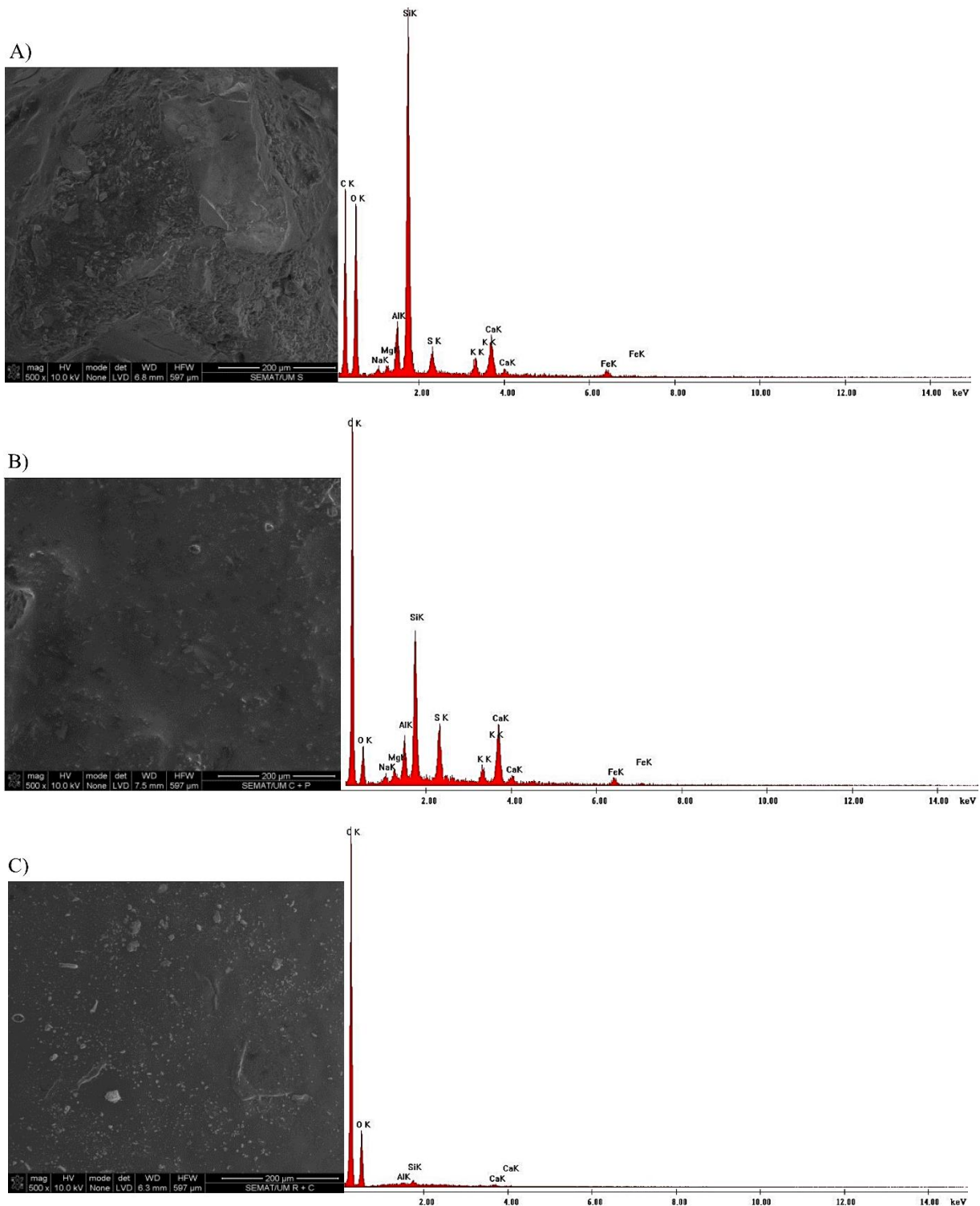


Fig.5. Representação da micrografia de SEM (esquerda) e do espectro de EDS (direita) referente às amostras A) AC10, B) AC10+T+C e C) AC10+T+C+R

Comparando-se as imagens do substrato betuminoso AC10 com os demais substratos com solução termocromática AC10+T+C e AC10+T+C+R, percebe-se a existência da solução sobre o mesmo. O resultado é corroborado

através da análise dos respetivos espectros EDS, onde se deteta variação da quantidade de silício (SI) e carbono (C). Na amostras AC10, o SI encontra-se em maiores quantidades comparativamente à AC10+T+C e à AC10+T+C+R. O oposto ocorre com a quantidade de carbono, sendo superior nas amostras com solução termocromática.

As alterações micrográficas e espectrais relativas à amostra AC10+T+C+R revelam-se muito pronunciadas. Nota-se que, à exceção do SI e o cálcio (Ca), ambos elementos pertencentes à constituição dos agregados, a maior parte dos elementos químicos presentes no espectro do substrato betuminoso não estão evidenciados no espectro da amostra com termocapsulas, corante e resina. Tal facto pode ser corroborado analisando as imagens provenientes do SEM, onde, morfologicamente, tal diferença pode ser constatada com a presença das soluções em questão sobre a superfície do substrato betuminoso.

3.4 Quick Ultraviolet Accelerated Weathering Test (QUV) e colorimetria

As amostras foram submetidas a um período intercalado de 24 e 48 horas no ensaio QUV. Seguidamente, através do ensaio de medição de coordenadas de cor, recolheram-se os valores de L^* , a^* e b^* (ver eq. 1) para tempos de permanência no ensaio de QUV para os tempos de 0, 24 e 48 horas. Os resultados da medição das coordenadas de cor constam na Tabela 1. A legenda diz respeito às seguintes amostras analisadas:

- AC10+T - Mistura betuminosa asfáltica, aspergida com a solução aquosa de termocápsulas
- AC10+T+C - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com a solução aquosa de termocápsulas e corante.
- AC10+T+C+R - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com a solução aquosa de termocápsulas, corante e resina.
- AC10+C - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com solução aquosa de corante.
- AC10+C+R - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com solução aquosa de corante e resina.
- AC10+T+R - Mistura betuminosa asfáltica aspergida com solução aquosa de termocápsulas e resina.

Tabela 1. Resultados do ensaio de medição de coordenadas de cor

| | AC10+T | AC10+T+C | AC10+T+C+R | AC10+C | AC10+C+R | AC10+T+R |
|--------------|--------|----------|------------|--------|----------|----------|
| ΔL^* | 0.58 | 1.54 | 4.69 | -2.33 | -10.93 | -3.29 |
| Δa^* | -2.12 | -0.51 | 1.62 | 0.25 | 0.11 | -2.09 |
| Δb^* | 0.50 | 0.17 | 4.50 | -1.55 | -3.24 | 3.09 |
| ΔE^* | 1.20 | 1.54 | 8.66 | 2.36 | 10.93 | 7.26 |

Os resultados para a amostra AC10+T apresentaram os menores valores de ΔE^* , o que já era expectável, uma vez que as termocápsulas apresentam cor escura à temperatura ambiente assim como também a superfície onde estão depositadas (mistura betuminosa). Logo, havendo degradação das termocápsulas, o fenómeno não poderá ser aferido através desta análise já que o valor de ΔL^* é relativamente baixo (próximo de 0), devido à cor igualmente escura das termocápsulas e do betume.

Para a amostra AC10+T+C há um pequeno aumento do parâmetro ΔL^* , o que se deve à degradação parcial das termocápsulas e, por conseguinte, à parcial exposição do corante. Quanto à amostra AC10+T+C+R, observa-se um considerável aumento do parâmetro ΔL^* , bem como um dos maiores fatores de perceptibilidade, ΔE^* . Esta amostra distingue-se da anterior apenas pela inclusão de resina. A adição de resina contribuiu para uma maior degradação das termocápsulas e, consequentemente, maior exposição do corante. Contudo, a amostra AC10+C, que contém apenas corante sobre a superfície do betume asfáltico, apresenta uma significativa diminuição do parâmetro ΔL^* , indicando que o ensaio QUV promove, também, a degradação do corante. As amostras AC10+C+R e AC10+T+R apresentam maior diminuição do parâmetro ΔL^* , podendo significar que o ensaio QUV pode despoletar reações fotoquímicas entre a resina e os demais componentes e, por consequência, contribuir para a degradação destes.

3.5 Desgaste mecânico

Após a deposição por aspersão da solução diluída em resina, contendo termocápsulas e corante, quatro provetes foram sujeitos a um período de imersão em água durante 3 dias a 40 °C. Após este tempo, no equipamento de polimento acelerado, foram submetidos a 3 ciclos com duração de uma hora cada, com 300 rpm. Na figura 6, apresentam-se as imagens captadas no início e no fim de cada ciclo.

No final do ensaio, observam-se vestígios da solução superficialmente empregue. É possível verificar macroscopicamente que a cor emergente da superfície do betume é uma cor amarelada proveniente do corante. Deste modo, pode-se aferir que a sua resistência ao desgaste foi assegurada. Por outro lado, o ensaio foi desenvolvido a uma temperatura ambiente de aproximadamente 30 °C, que corresponde à temperatura de ativação das termocápsulas. Logo, nenhuma ilação pode ser retirada concernente ao desgaste das termocápsulas.

Algumas amostras da mistura betuminosa asfáltica, ao final do ensaio, estavam parcialmente desagregadas, resultante das vibrações provocadas nas passagens entre os provetes, o que não é relevante ao fim deste estudo.

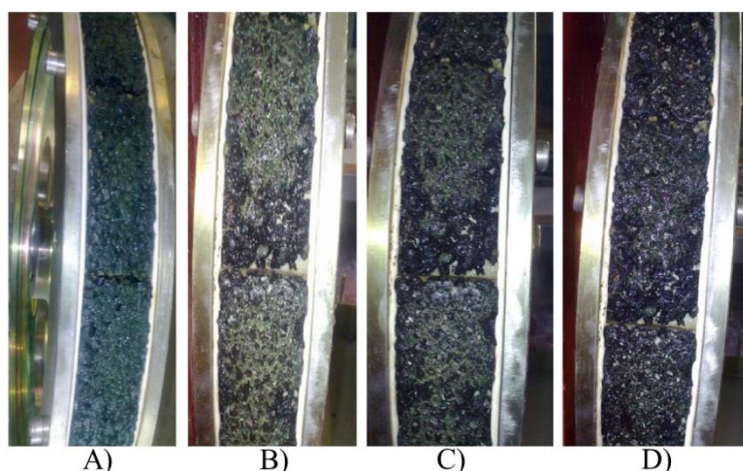


Fig. 6. Provetes côncavos com a solução de termocápsulas aquando o ensaio de polimento acelerado passado t (horas): A) t = 0, B) t = 1, C) t = 2 e D) t = 3

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, substratos betuminosos foram superficialmente modificados através da aspersão de soluções termocromáticas, compostas pela combinação de termocápsulas, corante, resina. Posteriormente, foram submetidos a diversos ensaios para análise de ligações químicas dos materiais, ativação térmica e reversibilidade crômica da solução, morfologia superficial, composição química, resistência à degradação ambiental seguida de colorimetria e, por fim, a resistência ao desgaste produzido pela passagem do tráfego das amostras funcionalizadas. As seguintes conclusões foram obtidas:

- A partir da técnica de FTIR e da análise do espectro de transmitância, verificou-se que alguns dos picos de transmitância presentes na amostra que contém apenas betume asfáltico não ocorrem, ou ocorrem com menor intensidade nas amostras aspergidas com a solução de termocápsulas, resina e corante. Este comportamento aponta para a funcionalização e presença da solução termocromática na superfície betuminosa.
- O ensaio de diferencial térmico (ciclagem térmica) permitiu confirmar que a temperatura de ativação da solução com termocápsulas (temperatura de transição) é de aproximadamente 30 °C, e que, para uma temperatura entre 20 °C a 25 °C, ocorre a sua desativação. Avaliou-se, também, a reversibilidade do efeito termocromático da solução preparada, e a mesma foi assegurada.
- As micrografias de SEM obtidas mostraram que a aspersão superficial das soluções termocromáticas sobre os substratos betuminosos provocou uma evidente alteração morfológica da superfície betuminosa. Esta situação foi corroborada através do espectro de EDS, na medida em que, para além dos elementos químicos referentes ao substrato betuminoso, foram identificados outros provenientes da pulverização com as referidas soluções, indicando a permanência destas sobre a superfície betuminosa.

- Para avaliar a resistência à degradação ambiental acelerada, recorreu-se à técnica de QUV e, posteriormente, à medição das coordenadas de cor das amostras aspergidas com solução. Algumas ilações podem ser enfatizadas: as amostras que continham aspergidas soluções com termocápsulas, corante e resina apresentaram valores elevados de ΔE^* (fator de perceptibilidade que quantifica a diferença de cor), e os maiores aumentos de ΔL^* (variação da coordenada de cor que indica os valores do preto ao branco), apontando para maiores resultados de luminosidade, o que é pretendido para a mitigação dos efeitos de ilha de calor. O desempenho da amostra que contém apenas corante sobre a superfície do betume asfáltico indica de que o ensaio QUV promove, também, a degradação do corante.
- Atendendo ao facto de que os pavimentos rodoviários estão sujeitos à ação de desgaste proveniente do tráfego e de intempéries, os substratos betuminosos aspergidos com a solução termocromática foram submetidos a um ensaio de desgaste hídrico e mecânico. A solução estudada resiste parcialmente ao desgaste a que foi sujeito. Verificou-se, também, que existem vestígios de corante na superfície das misturas betuminosas no fim de todos os ciclos. Contudo, não se pode aferir, de forma conclusiva, se as termocápsulas resistiram ao desgaste, uma vez que o ensaio foi realizado a uma temperatura próxima da temperatura de transição (aproximadamente 30 °C). Deste modo, a subsistência da capacidade termocromática, após desgaste, não é conclusiva.

Resumidamente, as amostras betuminosas com soluções termocromáticas aspergidas superficialmente mostraram que, morfológicamente, esta solução está empregue na sua superfície; que há capacidade termocromática e de reversibilidade das amostras funcionalizadas; que, após a simulação da degradação ambiental, as amostras funcionalizadas com termocápsulas e corante apresentam maior luminosidade; e, após o desgaste, a permanência dos componentes da solução termocromática é, parcialmente, conclusiva e satisfatória. Logo, conclui-se que a funcionalização tem potencial para contribuir para a redução da absorção da energia em forma de calor pelos pavimentos betuminosos, mitigando-se, assim, o efeito da ilha de calor. Entretanto, uma melhor imobilização da solução sobre o substrato betuminoso necessita ser estudada, bem como a análise da permanência do efeito termocromático da solução para temperaturas acima da TT no caso do ensaio de desgaste.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), NanoAir PTDC/FISMAC/6606/2020, UIDB/04650/2020 e UIDB/04029/2020.

6 REFERÊNCIAS

1. Rossi, S.; Simeoni, M.; Quaranta, A. Behavior of chromogenic pigments and influence of binder in organic smart coatings. *Dye. Pigment.* **2021**, *184*, 108879, doi:10.1016/j.dyepig.2020.108879.
2. Stuart, M.A.C.; Huck, W.T.S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G.B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113, doi:10.1038/nmat2614.
3. Ferrara, M.; Bengisu, M. Materials that change color. In *Materials that Change Color*; Springer, 2014; pp. 9–60.
4. Garshasbi, S.; Santamouris, M. Using advanced thermochromic technologies in the built environment: Recent development and potential to decrease the energy consumption and fight urban overheating. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *191*, 21–32, doi:https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.10.023.
5. Berardi, U.; Garai, M.; Morselli, T. Preparation and assessment of the potential energy savings of thermochromic and cool coatings considering inter-building effects. *Sol. Energy* **2020**, *209*, 493–504, doi:10.1016/j.solener.2020.09.015.
6. Seeboth, A.; Klukowska, A.; Ruhmann, R.; Löttsch, D. Thermochromic polymer materials. *Chinese J. Polym. Sci.* **2007**, *25*, 123–135.
7. Sabnis, R.W. *Handbook of acid-base indicators*; CRC Press, 2007; ISBN 0429189044.
8. De Bastiani, M.; Saidaminov, M.I.; Dursun, I.; Sinatra, L.; Peng, W.; Buttner, U.; Mohammed, O.F.; Bakr, O.M. Thermochromic Perovskite Inks for Reversible Smart Window Applications. *Chem. Mater.* **2017**,

- 29, 3367–3370, doi:10.1021/acs.chemmater.6b05112.
9. Morini, E.; Castellani, B.; Nicolini, A.; Rossi, F.; Berardi, U. Effects of aging on retro-reflective materials for building applications. *Energy Build.* **2018**, *179*, 121–132, doi:https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.09.013.
 10. Karlessi, T.; Santamouris, M.; Apostolakis, K.; Synnefa, A.; Livada, I. Development and testing of thermochromic coatings for buildings and urban structures. *Sol. Energy* **2009**, *83*, 538–551, doi:https://doi.org/10.1016/j.solener.2008.10.005.
 11. Yan; Chang; Qian Effect of the Concentration of Pigment Slurry on the Film Performances of Waterborne Wood Coatings. **2019**, 1–11.
 12. Cheng, Y.; Zhang, X.; Fang, C.; Chen, J.; Wang, Z. Discoloration mechanism, structures and recent applications of thermochromic materials via different methods: A review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2018**, *34*, 2225–2234, doi:10.1016/j.jmst.2018.05.016.
 13. Luque, S.; Povey, T. A novel technique for assessing turbine cooling system performance. *J. Turbomach.* **2011**, *133*, 1–9, doi:10.1115/1.4001232.
 14. Shahrzad, S.; Umberto, B. Cementitious plasters for façade finishing with phase change materials and thermochromic pigments. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *609*.
 15. Soudian, S.; Berardi, U.; Laschuk, N. Development and thermal-optical characterization of a cementitious plaster with phase change materials and thermochromic paint. *Sol. Energy* **2020**, *205*, 282–291, doi:10.1016/j.solener.2020.05.015.
 16. Mao, Z.; Wang, W.; Liu, Y.; Zhang, L.; Xu, H.; Zhong, Y. Infrared stealth property based on semiconductor (M) -to-metallic (R) phase transition characteristics of W-doped VO 2 thin films coated on cotton fabrics. *Thin Solid Films* **2014**, *558*, 208–214, doi:10.1016/j.tsf.2014.02.055.
 17. Segundo, I.R.; Freitas, E.; Branco, V.T.F.C.; Landi, S.; Costa, M.F.; Carneiro, J.O. Review and analysis of advances in functionalized, smart, and multifunctional asphalt mixtures. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2021**, *151*, 111552, doi:10.1016/j.rser.2021.111552.
 18. Hu, J.; Yu, X. (Bill) Innovative thermochromic asphalt coating: characterisation and thermal performance. *Road Mater. Pavement Des.* **2016**, *17*, 187–202, doi:10.1080/14680629.2015.1068215.
 19. Yu, B.; Peng, W.; Liu, J.; Zhang, J.; Li, W.; Hong, Q. Research on the performance of temperature responsive asphalt mixture with thermochromic material. *Road Mater. Pavement Des.* **2022**, *23*, 713–724, doi:10.1080/14680629.2020.1842792.
 20. Chen, Z.; Zhang, H.; Duan, H.; Shi, C. Improvement of thermal and optical responses of short-term aged thermochromic asphalt binder by warm-mix asphalt technology. *J. Clean. Prod.* **2021**, *279*, 123675, doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123675.
 21. Shahmohamadi, P.; Che-Ani, A.I.; Etesam, I.; Maulud, K.N.A.; Tawil, N.M. Healthy environment: The need to mitigate urban heat island effects on human health. *Procedia Eng.* **2011**, *20*, 61–70, doi:10.1016/j.proeng.2011.11.139.
 22. Robertson, A.R. The CIE 1976 color-difference formulae. *Color Res. Appl.* **1977**, *2*, 7–11.