



## **Alexandre Nunes de Oliveira**

Licenciado em Engenharia Civil e Mestre em Economia

### **Biotratamento e bioformulação ecoeficientes de tijolo cerâmico e argamassa de cal aérea**

Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Civil na especialidade em Ciências da Construção

Orientadora: Professora Doutora Paulina Faria,  
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade NOVA de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Alice S. Pereira,  
Professora Associada, Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Paulo da Costa Luís da Fonseca Pinto

Arguentes: Professora Doutora Ana Margarida Armada Brás

Professora Doutora Inês dos Santos Flores Barbosa Colen

Vogais: Professora Doutora Maria do Rosário da Silva Veiga

Professor Doutor Paulo Alexandre da Costa Lemos

Professor Doutor Luís Gonçalo Correia Baltazar

Professora Doutora Maria Paulina Santos Forte de Faria Rodrigues



**Setembro 2021**



## **Biotratamento e bioformulação ecoeficientes de tijolo cerâmico e argamassa de cal aérea**

© Copyright Alexandre Nunes de Oliveira, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa e Universidade NOVA de Lisboa. Todos os direitos reservados.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, à Deus, que esteve comigo em todos os momentos de minha vida e sempre me guiou pelos melhores caminhos.

À minha esposa Tatiana Oliveira, amiga e companheira de todas as horas, que esteve comigo em Portugal e sempre me apoiou. Além disso, agradeço ao meu filho Theo Oliveira, hoje com quase 2 anos de idade, que proporciona tantas alegrias e coragem para realizar minhas metas.

Aos meus queridos pais, Agnelo Oliveira e Almira Oliveira, que sempre me apoiaram e me incentivaram, sendo responsáveis pela minha formação pessoal e profissional, a quem devo tudo em minha vida.

Aos meus irmãos, Ângelo Oliveira e Allena Oliveira, pela amizade e visita realizada enquanto estive em Portugal, que me ajudou a diminuir a saudade da família.

Às minhas orientadoras, Prof.<sup>a</sup> Doutora Paulina Faria e Prof.<sup>a</sup> Doutora Alice Pereira, que compartilhando seus conhecimentos, muito contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço pela disponibilidade e por todas as orientações ao longo destes últimos quatro anos.

Ao Eng.<sup>o</sup> Vitor Silva, gostaria de agradecer a ajuda por muitos trabalhos realizados que contribuíram para realização desta tese e todo o conhecimento compartilhado nos momentos de muitos ensaios laboratoriais.

Aos Profs. Doutores Luís Baltazar e Fernando Henriques, pelo compartilhamento de seus conhecimentos nas áreas de reologia e estatística (método Taguchi).

Ao Prof. Doutor Paulo Lemos, meu especial agradecimento, por todo apoio e contribuição com inúmeras sugestões de melhoria para a minha tese.

À Prof.<sup>a</sup> Doutora Inês Coutinho, do Departamento de Conservação e Restauro, pela disponibilização do produto Paraloid – B72 e compartilhamento de informações.

Ao Prof. Miguel Fonseca, do Departamento da Matemática, pelos ensinamentos de estatística (ANOVA) e de utilização do programa SPSS.

Ao Prof. Doutor António Candeias, da Universidade de Évora, pela disponibilidade para realização dos meus ensaios de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Aos meus amigos de doutorado, em especial Hugo Rebelo, David Henriques, Guilherme Coelho, David Manta, Gustavo Câmara, Tânia Santos, Joana Almeida, João Jacinto e João Guerra, pela recepção, convívio amigável e compartilhamento de informações.

Ao meu amigo Dr. Samuel Castelo e família pela amizade, companheirismo e incentivo durante toda a jornada deste trabalho.

Ao Tribunal de Contas do Estado do Ceará que me concedeu a oportunidade de realizar este doutorado em Portugal, contribuindo para minha formação intelectual e profissional.



## Resumo

Os materiais de construção estão propensos a processos de degradação que, sob certas condições ou após algum tempo, causam danos. Bioformulação e biotratamento com produtos ecoeficientes são técnicas inovadoras que despertaram o interesse para otimização e proteção dos materiais de construção. Neste estudo atribui-se o termo bioformulação quando um bioproduto é utilizado na formulação e produção de novos materiais de construção, por exemplo argamassas. Já o biotratamento é uma técnica em que um bioproduto é aplicado na superfície de materiais porosos ou em áreas localizadas, tais como fissuras. Estes efeitos refletem-se na proteção do material, atuando como um revestimento que reduz a absorção de água da chuva, e que, desde que não interfiram significativamente na secagem, aumentam a durabilidade. Essas biotecnologias baseiam-se nas atividades biológicas de enzimas ou células e frequentemente envolvem a precipitação de compostos químicos derivados do metabolismo bacteriano.

Estas técnicas têm sido aplicadas recentemente em diferentes materiais, desde solos a materiais cimentícios. Os biotratamentos podem ser mais ecológicos e compatíveis com materiais de construção antigos em comparação com outros tratamentos de superfície sintéticos disponíveis no mercado.

Neste trabalho, utilizaram-se bioprodutos inovadores de dois grupos: um com base em culturas de *Escherichia coli* suplementadas com ferro e outro com base em culturas microbianas mistas, cultivadas com produtos secundários industriais ou resíduos florestais. Estes bioprodutos foram utilizados em bioformulações de argamassas de cal aérea, para a otimização de algumas das suas características, e em biotratamentos realizados *in situ*, em tijolos expostos em parede, e em laboratório em provetes de tijolo cerâmico maciço e de argamassa de cal, para simular uma alvenaria de tijolo à vista e melhorar suas propriedades superficiais. Para além da aplicação dos bioprodutos diretamente após produção e após período de congelação, estes também foram utilizados liofilizados (em pó), tendo em vista a facilidade de transporte, armazenamento e preparo em obra (bastando resuspender em água da torneira). Foram estudadas sete técnicas de aplicação: por gotejamento com e sem alimentação, por pulverização, por contato com gaze umedecida, por pincelagem, por capilaridade e por imersão.

Os resultados obtidos com os biotratamentos indicam que os bioprodutos utilizados foram eficientes, tendo reduzido substancialmente a capacidade de absorção de água, quando comparado com os controles (provetes não tratados), e que melhores resultados desta redução foram obtidos quando o bioproduto foi aplicado por meio de gotejamento e por imersão, este último até ao primeiro mês após aplicação. Observou-se também que visualmente não foram detectadas alterações cromáticas. Por fim, os resultados mostraram ainda que as argamassas bioformuladas apresentam melhores características de redução de absorção de água.

Palavras-chave: Tratamento superficial, argamassa de cal aérea, *Escherichia coli* com ferro, resíduos de glicerol e de pinheiro, alvenarias de tijolo cerâmico, juntas de argamassa.





## Abstract

Building materials are prone to degradation processes which, under certain conditions or with time, cause damage. Bioformulation and biotreatment with eco-efficient products are innovative techniques that have awakened interest for optimization and protection of building materials. In this study, the term bioformulation is assigned when a bioproduct is used in the formulation and production of new building materials, such as mortars. Biotreatment is a technique where a bioproduct is applied at the surface of a porous materials or cracked areas. These effects are reflected in the material's protection, acting as a coating that reduces rainwater absorption and, if without significantly interfering with drying, increases durability. These biotechnologies are based on the biological activities of enzymes or bacterial cells, and frequently involve precipitation of chemical compounds derived from bacterial metabolism.

These techniques have been recently applied to different materials, from soils to cementitious materials. Biotreatments can be more ecological and compatible with old construction materials in comparison with other synthetic available surface treatments on the market.

In this work, the bioproducts used are divided into two groups: one based on cultures of *Escherichia coli* supplemented with iron and another based on mixed microbial cultures, grown with industrial by-products or forest residues. These bioproducts were used in air lime mortar bioformulations, to optimize some of their characteristics, and, as biotreatments, *in situ* on exposed bricks and in laboratory samples of solid ceramic bricks and lime mortars, to simulate unrendered brick masonry with exposed joints, and to improve their surface properties. Bioproducts were used after being produced but also after being freeze-dried. Lyophilized bioproducts (powder) were also used, in view of the ease of transport, storage and preparation on site (just resuspending in tap water). Seven application techniques were studied: dropping without and with feeding, spraying, poultice by impregnated gauze, brushing, capillarity and immersion.

The results obtained with the biotreatments indicate that the bioproducts used were efficient, having substantially reduced water absorption capacity when compared to controls (untreated samples), and that better results of this reduction were obtained when the bioproduct was applied by dropping and by immersion, the latter until the first month after application. It was also observed that visually no chromatic alterations were detected. Finally, the results also showed that the bioformulated mortars reduce the water absorption.

Keywords: Surface treatment, air lime mortar, *Escherichia coli* with iron, glycerol and pine residues, ceramic brick masonry, mortar joints.



## Índice de texto

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>V</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TEXTO</b> .....	<b>XI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>XV</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>XIX</b>
<b>ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b> .....	<b>XXIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS E MOTIVAÇÕES .....	1
1.2. OBJETIVOS E METODOLOGIA.....	2
1.3. ESTRUTURA DA TESE.....	3
<b>2. DEGRADAÇÃO DE ALVENARIAS E METODOLOGIAS DE INTERVENÇÃO</b> .....	<b>5</b>
2.1. DEGRADAÇÃO DE ALVENARIA DE TIJOLOS APARENTES COM JUNTAS DE ARGAMASSAS DE CAL AÉREA .....	5
2.1.1. Considerações iniciais.....	5
2.1.2. Degradação dos tijolos cerâmicos.....	6
2.1.3. Degradação das juntas de argamassas de cal aérea .....	10
2.2. METODOLOGIAS DE INTERVENÇÃO.....	11
2.2.1. Considerações iniciais.....	11
2.2.2. Tratamentos superficiais .....	15
2.2.2.1. Utilização de produtos não biológicos .....	15
2.2.2.2. Tratamentos com produtos biológicos (biotratamentos).....	18
2.2.3. Formulações de argamassas .....	21
<b>3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>25</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOPRODUTOS .....	25
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS TIJOLOS CERÂMICOS, DOS MATERIAIS UTILIZADOS E DA ARGAMASSA DE CAL AÉREA A SER BIOTRATADA.....	29
3.3 PRODUÇÃO DAS ARGAMASSAS BIOFORMULADAS, CURA E CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO FRESCO .....	31
3.4 CAMPANHAS EXPERIMENTAIS.....	31
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS MÉTODOS DE APLICAÇÃO.....	36
3.5.1 Gotejamento com ou sem alimentação .....	37
3.5.2 Pulverização.....	37
3.5.3 Gaze umedecida .....	37
3.5.4 Por pincelagem.....	37
3.5.5 Por capilaridade.....	38
3.5.6 Por imersão .....	38

3.6	PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DOS BIOTRATAMENTOS .....	38
3.6.1	Observação visual da estética .....	40
3.6.2	Variação da massa.....	40
3.6.3	Absorção da gota de água por gravidade .....	40
3.6.4	Absorção de água sob baixa pressão.....	41
3.6.5	Absorção de água por imersão .....	41
3.6.6	Secagem .....	42
3.6.7	Dureza superficial .....	43
3.6.8	Análise SEM/EDS.....	43
3.6.9	Análise XRD .....	43
3.7	PROCEDIMENTOS DE ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DAS ARGAMASSAS BIOFORMULADAS NO ESTADO ENDURECIDO .....	43
3.7.1	Observação visual da retração e da estética .....	44
3.7.2	Condutibilidade térmica .....	44
3.7.3	Massa volúmica .....	45
3.7.4	Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	45
3.7.5	Absorção da gota de água .....	45
3.7.6	Absorção de água por capilaridade .....	45
3.7.7	Secagem .....	46
3.7.8	Absorção de água por imersão .....	46
3.7.9	Dureza superficial .....	46
3.7.10	Resistência à compressão.....	47
3.8	METODOLOGIA DE TRATAMENTO DE DADOS .....	47
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>49</b>
4.1	AVALIAR O EFEITO DE DIFERENTES TIPOS DE BIOPRODUTOS PARA TRATAMENTO SUPERFICIAL EM TIJOLOS CERÂMICOS E ARGAMASSAS DE CAL AÉREA .....	49
4.1.1.	Observação visual da estética .....	49
4.1.2.	Absorção da gota de água .....	50
4.1.3.	Dureza superficial.....	57
4.1.4.	Variação da massa e secagem.....	58
4.2	AVALIAR A INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE APLICAÇÃO DOS BIOPRODUTOS.....	60
4.2.1.	Observação visual da estética .....	60
4.2.2.	Absorção da gota de água.....	60
4.2.3.	Absorção de água por imersão.....	64
4.2.4.	Dureza superficial.....	65
4.2.5.	Análise SEM/EDS e XRD .....	66
4.3	AVALIAR O EFEITO DA EXPOSIÇÃO (EM LABORATÓRIO E EM EXPOSIÇÃO NATURAL DE PROVETES, E DE TIJOLO IN SITU) APÓS O BIOTRATAMENTO .....	70
4.3.1.	Observação visual da estética .....	71
4.3.2.	Absorção da gota de água.....	71
4.3.3.	Tubos de Karsten e dureza superficial.....	76
4.4	AVALIAR A INFLUÊNCIA DE DOIS BIOPRODUTOS UTILIZADOS NA FORMULAÇÃO DE ARGAMASSAS DE CAL AÉREA NO ESTADO FRESCO E ENDURECIDO.....	80

4.4.1.	Caracterização das argamassas no estado fresco .....	80
4.4.2.	Caracterização das argamassas no estado endurecido.....	81
4.4.2.1.	Observação visual da retração e da estética .....	81
4.4.2.2.	Massa volúmica.....	82
4.4.2.3.	Porosimetria por intrusão de mercúrio - MIP.....	82
4.4.2.4.	Condutibilidade térmica.....	84
4.4.2.5.	Absorção da gota de água, absorção de água por capilaridade e por imersão e secagem .....	85
4.4.2.6.	Dureza superficial .....	87
4.4.2.7.	Resistência à compressão.....	88
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>91</b>
5.1.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	91
5.2.	PROPÓSITOS PARA DESENVOLVER EM TRABALHOS FUTUROS .....	94
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>
	ANEXO I – TABELAS COM RESULTADOS INDIVIDUAIS DOS ENSAIOS .....	107
	ANEXO II – APRESENTAÇÃO GRÁFICA COMPLEMENTAR DE RESULTADOS .....	131
	ANEXO III – ESTUDOS ESTATÍSTICOS – ANÁLISE DE VARIÂNCIA BIDIRECIONAL (ANOVA) E ENSAIO POST HOC DE TURKEY-KRAMER COM NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA ESTABELECIDO EM $P < 0,05$ .....	137



## Índice de figuras

Figura 2.1. Exemplos de teto abobadado no Castelo de São Jorge, Lisboa (a), parede com tijolos cerâmicos aparente interior (b) e exterior (c).....	5
Figura 2.2. Manchas de umidade e eflorescências na estrutura de tijolos da Praça da Espanha, Sevilla .....	7
Figura 2.3. Canais de Veneza que provocam a umidade nas paredes dos edifícios históricos venezianos .....	8
Figura 2.4. Eflorescências salina com esfoliações e fragmentações de tijolos em edificação em Veneza.....	9
Figura 2.5. Eflorescências salina com desagregação de tijolos nas Docas em Lisboa .....	9
Figura 3.1. Divisão dos grupos de bioprodutos utilizados neste trabalho .....	25
Figura 3.2. Cor da suspensão de seis bioprodutos (da esquerda para a direita, MMC_B_S-L, MMC_G_S-L, MMC_G_S-L+, EC+Fe_L-W e EC+Fe_L-W+) após preparação .....	27
Figura 3.3. Viscosidade aparente em função da taxa de corte após 24 h da preparação de dois bioprodutos (EC+Fe_L-W e MMC_G_S-L) .....	28
Figura 3.4. Provetes biotratados com diferentes bioprodutos expostos na cobertura do DEC, com uma proteção sobreelevada de vidro durante a primeira semana de tratamento.....	33
Figura 3.5. Provetes biotratados com EC+Fe_L-W e MMC_G_S-L, além dos tratados com Paraloid e os sem tratamentos (controles), situados no exterior expostos a Sul (a) e a Norte (b) .....	35
Figura 3.6. Localização dos tratamentos na parede: com alimentação/ reaplicação (letras em preto) e sem alimentação/ reaplicação (letras em roxo).....	36
Figura 3.7. Aplicação dos bioprodutos por: (a) gotejamento, (b) pulverização, (c) gaze umedecida, (d) pincelagem, (e) capilaridade e (f) imersão.....	38
Figura 3.8. Ensaio de absorção da gota de água em provetes de tijolo (a) e de argamassa (b) .....	41
Figura 3.9. Ensaio de absorção de água sob baixa pressão com tubos de Kasten na parede exterior em que foram realizados os biotratamentos in situ em tijolos cerâmicos maciços deteriorados .....	41
Figura 3.10. Representação esquemática do programa de ensaios de cada argamassa e provetes utilizados.....	44
Figura 3.11. Ensaio de condutibilidade térmica de um provete de argamassa .....	44
Figura 3.12. Esquema de medição da dureza superficial (a) e ensaio em provete (b).....	46
Figura 3.13. Ensaio de resistência à compressão, visualizando-se peça de madeira utilizada para garantir o posicionamento alinhado das peças que garantiam a área de compressão .....	47
Figura 4.1. Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito de diferentes bioprodutos no tratamento superficial de tijolo e argamassa de cal .....	49
Figura 4.2. Provetes de tijolo biotratados com MMC_B_S-L com leves manchas de cor marrom .....	50
Figura 4.3. Tempo da absorção de água de provetes de tijolo biotratados por gotejamento sem alimentação utilizando sete bioprodutos, com base em EC+Fe e MMC com base em glicerol, e para os controles (tratados com água e não tratados) .....	51

Figura 4.4. Tempo da absorção de água de provetes de tijolo biotratados por gotejamento sem alimentação utilizando outros quatro bioprodutos, com base em EC+Fe e MMC com base em glicerol e em bio-óleo de pinheiro, e para o controle (não tratado).....	52
Figura 4.5. Médias e desvio padrão do tempo de absorção de gota de água após 1 semana em provetes de tijolo em laboratório e tratados por gotejamento com EC+Fe_L-W, MMC_G_S-L e Paraloid.....	54
Figura 4.6. Tempo de absorção de gota de água de quatro bioprodutos aplicados por gotejamento e por imersão em provetes de argamassa.....	55
Figura 4.7. Média e desvio padrão da dureza superficial dos provetes de tijolo biotratados após 15 meses.....	58
Figura 4.8. Resultados da 1ª fase de secagem: curvas de secagem em função do tempo (a) e taxas de secagem (b) dos provetes de tijolo tratados superficialmente e do controle.....	59
Figura 4.9. Resultados da 2ª fase de secagem: curvas de secagem em função do tempo (a) e taxas de secagem (b) dos provetes de tijolo tratados superficialmente e do controle.....	59
Figura 4.10. Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito dos diferentes métodos de aplicação.....	60
Figura 4.11. Tempo de absorção de água de tijolo biotratado com EC+Fe_L-W utilizando cinco métodos de aplicação.....	61
Figura 4.12. Tempo de absorção de água de tijolo biotratado com EC+Fe_L-W utilizando outros três métodos de aplicação.....	61
Figura 4.13. Médias e desvio padrão da dureza superficial dos provetes de tijolo biotratados com EC+Fe_L-W por diferentes métodos de aplicação.....	65
Figura 4.14. Fotomicrografias SEM de provetes de tijolo 2 dias após biotratamento (A) com ampliação de 500x, representando distribuição heterogênea e fissura do biofilme, e (B) com ampliação de 6900x com fissuras e células de bastonete.....	66
Figura 4.15. Micrografias SEM de provetes de controle de tijolo não tratado (A) e após 13 meses de biotratamento (B-H) em diferentes ampliações e regiões da superfície do tijolo (Pereira et al. 2021).....	67
Figura 4.16. Comparação de espectros SEM/EDS do tijolo controle não tratado (A), após 2 dias (B) e após 13 meses (C) de biotratamento por gotejamento.....	69
Figura 4.17. Difractogramas de XRD de controle de tijolo não tratado (acima) e após 16 meses de biotratamento por gotejamento (abaixo). Fases mineralógicas cristalinas detectadas: quartzo (●), hematita (*), mulita (▽) e feldspatos (+).....	70
Figura 4.18. Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito da exposição após o biotratamento em tijolos.....	70
Figura 4.19. Provetes de tijolo biotratados e expostos em laboratório (a), na cobertura do DEC (b) e in situ (c).....	71



Figura 4.20. Provetes de tijolo biotratados por EC+Fe_L-W e MMC_G_S-L (a e b, sendo “a” expostos em laboratório e “b” no exterior) e por Paraloid B72 (c e d, sendo “c” expostos em laboratório e “d” no exterior).....	71
Figura 4.21. Dados climáticos de Lisboa durante período de 6 meses iniciais da 1ª campanha experimental (fonte: W2).....	72
Figura 4.22. Tempo de absorção de água de quatro biotratamentos em provetes de tijolo expostos na cobertura do DEC em posição exposta a Sul.....	72
Figura 4.23. Dados climáticos de Lisboa durante o período de 6 meses iniciais da 2ª campanha experimental (Fonte: W2).....	75
Figura 4.24. Tempo de absorção de água de dois biotratamentos em provetes de tijolo expostos na cobertura do DEC: a Sul e a Norte, ampliada (abaixo) e normal (acima).....	75
Figura 4.25. Dados climáticos de Lisboa durante o período da limpeza do muro (antes da aplicação) até ao quarto mês após o tratamento (Fonte: W2).....	77
Figura 4.26. Médias e desvio padrão da quantidade de água absorvida no tempo de 15 minutos do ensaio de tubos de Karsten realizado nos tijolos biotratados na parede exposta a Sul, para as quatro campanhas de ensaios com bioprodutos aplicados sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo).....	77
Figura 4.27. Percentagem da redução de absorção de água em relação ao ensaio prévio de tubos de Karsten realizado nos tijolos biotratados na parede exposta a Sul, para as três campanhas de ensaios após o biotratamento sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo).....	78
Figura 4.28. Médias e desvio padrão da dureza superficial realizada nos tijolos em parede exposta a Sul, biotratados sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo).....	80
Figura 4.29. Distribuição do tamanho dos poros das argamassas bioformuladas e do controle.....	83
Figura 4.30. Média e desvio padrão da condutibilidade térmica realizada antes (à esquerda) e depois (à direita) dos ensaios de água.....	84
Figura 4.31. Curvas médias de absorção de água por capilaridade de cada argamassa.....	86
Figura 4.32. Curvas médias de secagem, para calcular a primeira (a) e a segunda (b) taxas de secagem de cada argamassa.....	87
Figura 4.33. Média e desvio padrão da dureza superficial das argamassas, antes (à esquerda) e após (à direita) ensaios com água.....	88
Figura 4.34. Média e desvio padrão da resistência à compressão, antes (à esquerda) e após (à direita) ensaios com água.....	88
Figura A.1. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle, para os sete diferentes bioprodutos, para as sete campanhas de ensaio, em provetes de tijolo cerâmico.....	131

Figura A.2. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle, para os cinco diferentes bioprodutos, para as cinco campanhas de ensaio, em provetes de tijolo cerâmico .....	131
Figura A.3. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos quatro tipos bioprodutos aplicados por gotejamento e por imersão e para as cinco campanhas de ensaio em provetes de argamassa .....	132
Figura A.4. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle de cinco métodos diferentes de aplicação do biotratamento e para as sete campanhas de ensaio.....	132
Figura A.5. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos outros três métodos diferentes de aplicação do biotratamento e para as cinco campanhas de ensaio.....	133
Figura A.6. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos diferentes provetes biotratados e expostos no exterior e para as cinco campanhas de ensaio.....	133
Figura A.7. Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe_L-W (à esquerda) e MMC_G_S-L (à direita) na 1ª semana após o biotratamento.....	134
Figura A.8. Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe_L-W (à esquerda) e MMC_G_S-L (à direita) no 1º mês após o biotratamento.....	134
Figura A.9. Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe_L-W (à esquerda) e MMC_G_S-L (à direita) no 3º mês após o biotratamento.....	135
Figura A.10. Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe_L-W (à esquerda) e MMC_G_S-L (à direita) no 6º mês após o biotratamento.....	135

## Índice de tabelas

Tabela 2.1. Efeito de alguns produtos inorgânicos em diferentes materiais de construção em comparação com seus provetes de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso) .....	16
Tabela 2.2. Efeito de alguns biotratamentos por MICP em diferentes materiais de construção em comparação com seus provetes de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso) .....	19
Tabela 2.3. Efeito de alguns bioprodutos em argamassas de cal aérea em comparação com argamassas de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso).....	22
Tabela 3.1. Códigos e descrições dos bioprodutos com base em EC+Fe.....	25
Tabela 3.2. Códigos e descrições dos bioprodutos com base em MMC .....	26
Tabela 3.3. Caracterização dos tijolos cerâmicos maciços utilizados no laboratório.....	29
Tabela 3.4. Distribuição do tamanho de partícula das areias .....	30
Tabela 3.5. Campanhas experimentais realizadas por objetivos específicos.....	32
Tabela 3.6. Diferenças entre o estudo comparativo de bioprodutos liofilizados em água com o Paraloid realizado em laboratório e no exterior .....	34
Tabela 3.7. Número de provetes analisados com cada biotratamento por tipo de material e ensaio realizado na globalidade e por objetivo .....	39
Tabela 4.1. Valor da massa de 2 mL para cada produto, média, desvio padrão (D.P.) e coeficiente de variação (C.V.) da massa acrescida nos provetes de tijolo tratados logo após aplicação dos tratamentos e as suas respectivas taxas de transmissão .....	58
Tabela 4.2. Relação líquido de amassadura/ligante e consistência por espalhamento das argamassas .....	81
Tabela 4.3. Média e desvio padrão da massa volúmica por método geométrico .....	82
Tabela 4.4. Propriedades de absorção de água e de secagem (valores da média e do desvio padrão). .....	85
Tabela A.1. Dimensão dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento.....	107
Tabela A.2. Absorção de água após 24 h de imersão dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento .....	108
Tabela A.3. Massa volúmica dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento.....	108
Tabela A.4. Baridade da areia e da cal aérea utilizadas nas argamassas .....	109
Tabela A.5. Espalhamento da argamassa produzida para os provetes a serem biotratados.....	109
Tabela A.6. Massa volúmica da argamassa de cal aérea para os provetes a serem biotratados .....	109
Tabela A.7. Retração linear dos provetes de argamassa de cal aérea a ser biotratada.....	110
Tabela A. 8. Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos estudos estatísticos (ANOVA) realizados com o software IBM SPSS Statistics (versão 24) por período em cada objetivo, para determinar as	

diferenças entre os métodos de aplicação / tipos de bioprodutos para o mesmo período de ensaio.	
Resultado para nível de significância de 95 % ( $P < 0,05$ ) .....	110
Tabela A. 9. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos, o tratado com água e o controle, para as sete campanhas de ensaios em tijolos .....	111
Tabela A. 10. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos e o novo controle, para as cinco campanhas de ensaios em tijolos .....	111
Tabela A. 11. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para o comparativo entre 2 bioprodutos liofilizados com o Paraloid, para única campanha de ensaio em tijolos.....	111
Tabela A. 12. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes tratamentos e controle, para as cinco campanhas de ensaios em argamassas de cal aérea .....	112
Tabela A. 13. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os cinco diferentes métodos de aplicação e controle, para as sete campanhas de ensaios .....	112
Tabela A. 14. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os outros três diferentes métodos de aplicação e controle, para as cinco campanhas de ensaios .....	112
Tabela A. 15. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos, o tratado com água e o controle, todos expostos no exterior, para as cinco campanhas de ensaios .....	113
Tabela A. 16. Tempo de absorção (Ab.t. $\pm$ d.p., média $\pm$ desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para o comparativo entre 2 bioprodutos liofilizados com o Paraloid e expostos na cobertura do DEC em duas posições: ao Norte e ao Sul, para as quatro campanhas de ensaios em tijolos .....	113
Tabela A.17. Dureza superficial por durômetro após 15 meses do biotratamento dos provetes de tijolo cerâmico referente à 1ª campanha experimental do 1º objetivo .....	114
Tabela A.18. Variação da massa logo após aplicação dos provetes biotratados de tijolo cerâmico e comparados aos tratados com Paraloid B-72 referente à 3ª campanha experimental do 1º objetivo.....	115
Tabela A.19. Secagem dos provetes biotratados de tijolo cerâmico e comparados aos tratados com Paraloid B-72 referente à 3ª campanha experimental do 1º objetivo.....	116
Tabela A.20. Absorção de água por imersão após 1 mês para avaliar o biotratamento em provetes de tijolo por imersão referente à 2ª campanha experimental do 2º objetivo.....	117
Tabela A.21. Dureza superficial por durômetro após 13 meses para avaliar os métodos de aplicação referente ao 2º objetivo .....	117

Tabela A.22. Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo.....	118
Tabela A.23. Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 semana após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	118
Tabela A.24. Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 mês após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	119
Tabela A.25. Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 4 meses após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	119
Tabela A.26. Dureza superficial 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	120
Tabela A.27. Dureza superficial 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	120
Tabela A.28. Dureza superficial 1 semana após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	121
Tabela A.29. Dureza superficial 1 semana após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	121
Tabela A.30. Dureza superficial 1 mês após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	122
Tabela A.31. Dureza superficial 1 mês após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	122
Tabela A.32. Dureza superficial 4 meses após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	123
Tabela A.33. Dureza superficial 4 meses após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo .....	123
Tabela A. 34. Espaçamentos interplanares, dhkl (para quartzo) e intensidades relativas dos picos de XRD de amostras de controle e de tijolo biotratado com 16 meses de idade .....	124
Tabela A.35. Massa volúmica das argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	125
Tabela A.36. Dados do MIP para as argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	126
Tabela A.37. Dados da condutibilidade térmica realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	127
Tabela A.38. Absorção da gota de água após 90 dias para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas – sem e com exclusão de dados pelo Z-score, referente ao 4º objetivo .....	127
Tabela A.39. Absorção de água por capilaridade para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	128

Tabela A.40. Absorção de água após 48 h de imersão para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	129
Tabela A.41. Secagem para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	129
Tabela A.42. Dureza superficial realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	130
Tabela A.43. Resistência à compressão realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo .....	130

## Abreviaturas, siglas e símbolos

C – Provetes sem tratamento (controle)

CaCl<sub>2</sub> – Cloreto de cálcio

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

Ca(OH)<sub>2</sub> – Hidróxido de cálcio

DAP - Hidrogenofosfato de diamónio

DEC – Departamento de Engenharia Civil

EC+Fe – Bioproducto produzido a partir de cultura de células frescas de *E. coli* suplementadas com ferro (Fe) com concentração de 0,7 g/L

EC+Fe-20 – Bioproducto produzido a partir de cultura de células de *E. coli* suplementadas com Fe, a uma concentração de 0,7 g/L, armazenado após congelação a -20 °C durante 1 semana

EC+Fe\_L-LB – Bioproducto produzido a partir de cultura de células de *E. coli* suplementadas com Fe após liofilização e ressuspensão em meio *Luria Broth* (LB) com concentração de 0,7 g/L

EC+Fe\_L-W – Bioproducto produzido a partir de culturas de *E. coli* suplementadas com Fe após liofilização e ressuspensão em água com concentração de 0,7 g/L

EC+Fe\_L-W+ – Bioproducto produzido a partir de culturas de *E. coli* suplementadas com Fe após liofilização e ressuspensão em água com concentração de 2 g/L

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Ext – Provetes de tijolos biotratados e expostos no exterior

HAP - Hidroxiapatita (fosfato de cálcio)

LB – *Luria Broth*

MICP – Precipitação de carbonato de cálcio induzida por microrganismos

MIP – Porosimetria por intrusão de mercúrio

MMC – Culturas microbianas mistas

MMC\_B\_S-L – Bioproducto produzido por culturas de células microbianas mistas a partir de bio-óleo de resíduos de pinheiro, após liofilização e ressuspensão em água com concentração de 2,8 g/L

MMC\_G\_S – Bioproducto produzido a partir de culturas de células microbianas mistas frescas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspensão em água, após lise celular com concentração de 2 g/L

MMC\_G\_S-20 – Bioproducto produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspensão em água, após lise celular, e após congelação a -20 °C durante 1 semana com concentração de 2 g/L

MMC\_G\_S-L- – Bioproducto produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspensão em água, após lise celular, após liofilização e nova ressuspensão em água com concentração de 0,7 g/L

MMC\_G\_S-L – Bioproducto produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspensa em água, após lise celular, após liofilização e nova ressuspensa em água com concentração de 2 g/L

MMC\_G\_S-L+ – Bioproducto produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspensa em água, após lise celular, após liofilização e nova ressuspensa em água com concentração de 4 g/L

NB – Meio de nutrientes

NBU - Meio nutriente de cloreto de cálcio

OptU - Meio nutritivo otimizado para produção de urease

PMHS - Polimetil-hidrosiloxano

RA - Agregados reciclados

RAC - Agregados reciclados de concreto

RGB – Cores aditivas formado pelas iniciais das cores em inglês: Red, Green e Blue

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

SiO<sub>2</sub> - Sílica

TEOS – Silicato de etilo, também conhecido como ortossilicato de tetraetilo

UCO – Óleo de cozinha usado

UR – Umidade relativa

XRD – Difração de raios X

W – Tratamento superficial utilizando apenas água



# 1. Introdução

## 1.1. Considerações iniciais e motivações

As superfícies expostas das construções são feitas de diferentes materiais e, com o envelhecimento, podem apresentar diferentes estados de degradação. Portanto, uma parte significativa dos materiais e elementos de construção expostos no patrimônio construído requer intervenções de reparação e proteção. Este tipo de intervenção é indubitavelmente preferível à substituição de materiais desgastados pelo tempo, por questões econômicas, ecológicas e técnicas, garantindo a preservação da identidade cultural. A proteção e reparação de antigos tijolos cerâmicos e de juntas de alvenaria com base em cal aérea representa um problema mundial para a preservação do patrimônio arquitetônico, onde alvenaria e decorações de tijolo cozido eram comumente usadas em construções históricas (Franzoni *et al.* 2014).

Isto posto, é necessário encontrar metodologias que permitam tratar *in situ* estes materiais. Existem no mercado diversos produtos para tratamentos superficiais, mas produto para biotratamento são raros e geralmente à base da mineralização de cálcio, como exemplo, o KBYO, que tem grandes constrangimentos de aplicação (elevado número de aplicações e só protegidas da luz). Assim há necessidade de encontrar produtos alternativos que tenham um custo reduzido e menor impacto ambiental, se possível contribuindo para a economia circular.

Para casos em que não seja possível proceder à reparação dos materiais antigos existentes e expostos nas construções e que seja imprescindível proceder à sua substituição, e em casos em que se pretendam materiais de construção com capacidades otimizadas, a utilização dos bioprodutos na própria formulação dos materiais pode ser explorada.

Bioformulação e biotratamento ecoeficientes são técnicas utilizadas recentemente em diferentes materiais (tijolos cerâmicos, concreto, argamassas: de terra, de cal e de cimento, etc.) e que melhoram a proteção dos materiais de construção. Estas biotecnologias baseiam-se nas atividades biológicas de células ou enzimas e frequentemente envolvem a precipitação de compostos químicos devido ao metabolismo das culturas bacterianas. No entanto, poucos estudos têm focado em materiais de construção de edifícios antigos.

Nesta tese atribui-se o termo biotratamento quando um bioproduto é utilizado na superfície de materiais porosos ou em áreas localizadas, por exemplo em fissuras, no intuito de alcançar uma estabilização da degradação com a melhoria de algumas características perdidas. Já a bioformulação é uma técnica de tratamento utilizada na formulação e produção de novos materiais de construção, por exemplo argamassas. Estas técnicas baseiam-se no uso de sistemas biológicos, como culturas bacterianas suplementadas com nutrientes, para a produção dos bioprodutos. Os efeitos destas técnicas resultam na proteção do material, atuando como um revestimento compatível e eficiente, reduzindo a absorção de água e aumentando sua durabilidade. Os biotratamentos podem ser mais ecológicos, sustentáveis e compatíveis com materiais de construção antigos em comparação com os tratamentos superficiais sintéticos disponíveis, como por exemplo tintas látex. Portanto,

eles podem ser escolhidos como uma técnica correta que pode trazer excelentes resultados de um ponto de vista de ecoeficiência.

Na presente tese é analisado o efeito da aplicação dos bioprodutos em provetes de tijolo cerâmico maciço e de argamassa de cal aérea, com o biotratamento ecoeficiente de paredes antigas de alvenaria aparente de tijolos maciços com juntas de argamassas de cal aérea, para a melhoria das suas propriedades superficiais. Além disso, avalia-se a utilização de bioprodutos como um componente na formulação de argamassas de cal aérea (bioformulação), para a otimização de algumas das suas características.

Neste estudo, os bioprodutos utilizados estão divididos em dois grupos: um com base em culturas de *Escherichia (E.) coli* suplementadas com ferro e outro com base em culturas microbianas mistas. Sete métodos de aplicação foram estudados: por gotejamento com e sem alimentação, por pulverização, por aplicação de gaze umedecida, por pincelagem, por capilaridade e por imersão.

Por fim, registra-se que as anomalias que serão aprofundadas nesta tese são as de natureza não estrutural, ou seja, as relacionadas maioritariamente com os aspectos estéticos, físicos e químicos, sem consequências estruturais, das alvenarias de tijolo cerâmico aparente com juntas de argamassas de cal aérea.

Ressalva-se que esta tese é escrita em português do Brasil, contudo obedecendo ao novo acordo ortográfico de 1990.

## **1.2. Objetivos e metodologia**

A presente tese visa avaliar o efeito de tratamentos biológicos, tendo por base a ação de culturas de *E. coli* suplementadas com ferro e de alguns biopolímeros, obtidos a partir de resíduos industriais ou florestais, que possam vir a ser aplicados na proteção de alvenarias históricas de tijolos aparentes com juntas de argamassas de cal aérea, tendo em vista a grande importância e necessidade da proteção do patrimônio cultural construído. Estes tratamentos são ecológicos (não são tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente) e sustentáveis (biodegradáveis), além de poderem ser ambientalmente rentáveis (podem reduzir a quantidade de resíduos que deve ser tratada), alcançando, portanto, economia nos custos e no meio ambiente. A metodologia para atingir os objetivos específicos desta tese foi:

- 1) Avaliar o efeito de diferentes tipos de bioprodutos, mais ecológicos (com base em culturas de *E. coli* suplementadas com ferro e com base em culturas microbianas mistas) face a outros comerciais, na proteção superficial em tijolos cerâmicos e argamassas de cal aérea, para inferir a viabilidade de futura aplicação em obra.
- 2) Avaliar a influência de distintos métodos de aplicação dos bioprodutos (gotejamento com ou sem alimentação, pulverização, gaze umedecida, pincelagem, capilaridade e imersão), para analisar possíveis diferenças de eficiência do biotratamento.

- 3) Avaliar o efeito da exposição (provetes em laboratório, provetes em exposição natural e *in situ* em parede de tijolo à vista) após o biotratamento de tijolo, para conhecer a aplicabilidade dos bioprodutos em diferentes ambientes.
- 4) Avaliar a influência de dois bioprodutos utilizados na formulação de argamassas de cal aérea no estado fresco e endurecido, para analisar a possibilidade de substituição de juntas de argamassas de alvenarias de tijolos aparentes com características compatíveis com as existentes, em casos em que sua recuperação seja inviável.

A análise da idade dos biotratamentos foi um fator fundamental em grande parte das avaliações realizadas e serviu de comparativo entre os tratamentos superficiais e os métodos de aplicação. Os ensaios realizados foram escolhidos para avaliar a eficácia dos biotratamentos e das bioformulações com os bioprodutos ecoeficientes. Entre os ensaios realizados para avaliar a eficácia destes tratamentos/formulações estão: observação visual de alteração da estética, dureza superficial por durômetro, absorção de água (por gotejamento e por imersão) e secagem. Entre os ensaios realizados apenas nos biotratamentos (não realizados nas bioformulações) estão: absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten), análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios X (XRD) e variação da massa. Já os ensaios de massa volúmica por método geométrico, absorção de água por capilaridade, porosimetria por intrusão de mercúrio, condutibilidade térmica e resistência à compressão foram realizados somente na caracterização das argamassas de cal aérea bioformuladas.

Para alcançar os objetivos traçados, foram realizadas campanhas experimentais, as quais serão detalhadas na subsecção 3.4 desta tese.

### **1.3. Estrutura da tese**

Esta tese está organizada em 5 capítulos. No primeiro capítulo, são apresentadas as considerações iniciais e motivações e definem-se os objetivos e a metodologia, além da estrutura neste momento abordada. No segundo capítulo, apresenta-se o estado do conhecimento na área de investigação, incluindo neste a degradação das alvenarias de tijolo cerâmico à vista e as metodologias de intervenção. No terceiro capítulo, descreve-se, de forma detalhada, os materiais e procedimentos experimentais, abordando: as caracterizações dos bioprodutos e dos materiais de construção utilizados; a produção dos provetes, a cura e a caracterização das argamassas bioformuladas no estado fresco; as campanhas experimentais; a caracterização dos métodos de aplicação; os procedimentos de ensaios realizados para avaliação dos biotratamentos e das bioformulações ecoeficientes; e a metodologia de tratamentos de dados. No quarto capítulo, constam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados para cada objetivo específico desta tese e suas discussões. No quinto capítulo, são apresentados as considerações finais e o propósito para desenvolver em trabalhos futuros. Seguem-se as referências bibliográficas mencionadas ao longo deste trabalho. Por último, estão os anexos, os quais constam as tabelas de resultados obtidos em cada ensaio, bem como informações complementares necessárias para comprovação dos resultados alcançados.



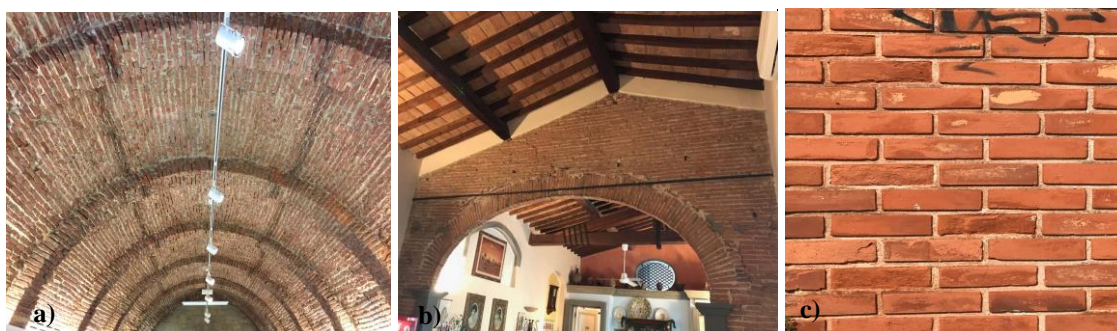
## 2. Degradação de alvenarias e metodologias de intervenção

### 2.1. Degradação de alvenaria de tijolos aparentes com juntas de argamassas de cal aérea

#### 2.1.1. Considerações iniciais

Os materiais de construção estão propensos a processos de degradação em diferentes graus, que, sob certas condições ou após certo tempo, causam danos. van Hees *et al.* (2004) definem “degradação” como aumento gradual dos danos, e conseqüentemente diminuição da qualidade, e “dano” como modo de degradação do material de construção, que se torna visível em um determinado momento, podendo ser uma questão estética ou funcional. Por exemplo: estética – quando ocorre a descoloração do tijolo cerâmico da alvenaria devido à radiação solar; e funcional – quando ocorre o destacamento das juntas de argamassas da alvenaria devido a perda de coesão, eventualmente provocada por cristalização de sais solúveis.

O presente estudo está relacionado com a proteção e manutenção de alvenarias históricas de tijolos aparentes com juntas de argamassas de cal aérea (Figura 2.1). Estas paredes sofrem uma maior degradação em relação às paredes tradicionais (revestidas), devido a não possuírem rebocos, ou seja, não terem proteção em relação às ações agressivas de natureza química, como água com sais, e mecânicas, como ação abrasiva dos ventos com partículas em suspensão. Sathiparan e Rumeshkumar (2018) mencionam que a alvenaria de tijolos foi bastante utilizada como material de construção principalmente antes que outros materiais, como concreto e aço, fossem difundidos na construção, e que estas alvenarias continuam bastante populares, notadamente nos países em desenvolvimento, devido a seu fácil manuseamento, boa estética, baixos custos de construção e alta resistência ao fogo. Na mesma linha de pensamento, Elert *et al.* (2003) afirmam que a alvenaria de tijolo representa uma parte significativa dos materiais de construção encontrados em edifícios históricos. Estas construções históricas, no decorrer do tempo, estão sujeitas a anomalias de diversos tipos. Consideram-se anomalias os sintomas que aparecem na edificação decorrentes de várias causas que geram degradação dos materiais que compõem as construções. As causas das anomalias devem ser conhecidas para que se possam combater os danos ao patrimônio edificado (Trevisan, 2004).



**Figura 2.1.** Exemplos de teto abobadado no Castelo de São Jorge, Lisboa (a), parede com tijolos cerâmicos aparente interior (b) e exterior (c)

Segundo Coelho (2004) e Trevisan (2004) os materiais envelhecem e apresentam anomalias ocasionadas por três agentes causadores da degradação das edificações, sendo o primeiro o Homem, através de atos de vanda-

lismos, ausência de planejamento (manutenção), além da indevida intervenção de proteção devido à incompatibilidade com as características do edifício a ser tratado. Como segundo, surgem as causas imprevistas, como guerras, furacões, sismos e tsunamis. O terceiro resulta do próprio meio ambiente em que a edificação está inserida, sendo este último considerado o mais comum e fundamental no tempo de vida útil dos materiais de construção. Trevisan (2004) afirma que as condições ambientais (temperatura, umidade, água, sais higroscópicos, ventos fortes com partículas em suspensão) são elementos que interferem direta ou indiretamente nos materiais, resultando em danos muitas vezes irrecuperáveis.

### **2.1.2. Degradação dos tijolos cerâmicos**

Hansen *et al.* (2003) e Fernandes (2016) afirmam que a água é, geralmente, considerada o mais importante ativador de processos de deterioração a longo prazo. Sarda *et al.* (2009) e van Hees *et al.* (2004) entendem que a deterioração de tijolos cerâmicos no patrimônio construído ocorre principalmente devido à entrada de umidade por absorção de água através de estrutura cerâmica porosa. O assunto é tratado também por Henriques (1995) que confirma que a umidade em paredes constitui uma das ações mais preocupantes e simultaneamente mais frequentes que afetam os edifícios, originando condições de insalubridade e que contribui para uma deterioração acelerada dos materiais de construção. No mesmo entendimento, Sathiparan e Rumeskumar (2018) relatam que a presença de umidade desempenha um papel importante na deterioração do estado das estruturas de alvenaria.

No que diz respeito à manifestação de umidade, Henriques (1995) classifica em seis grupos distintos: de construção, do terreno, de precipitação, de condensação, devido a fenômenos de higroscopicidade e devida a causas fortuitas. O pesquisador atenta ainda que dois ou mais tipos de umidade podem aparecer associados. Henriques (1995) explica, em resumo, que: umidade de construção é oriunda da quantidade de água introduzida na fase de construção de um edifício e que pode, a curto prazo, ocasionar manchas de umidade; umidade do terreno ocorre devido à existência de áreas das paredes (com materiais com elevada capilaridade e sem barreiras estanques) em contato com a água do solo e que resulta no aparecimento de manchas de umidade, podendo ser acompanhadas pela formação de eflorescências (popularmente conhecida como salitre) ou de subflorescências, além de manchas de bolor ou vegetação parasitária; umidade de precipitação é originária da chuva associada com ventos que umedecem as paredes e as anomalias podem manifestar-se também através do aparecimento de manchas de umidade, bolores e eflorescências (Figura 2.2); umidade de condensação ocorre quando a temperatura superficial das paredes é menor do que a temperatura do ar ambiente, dando origem ao aumento de umidade relativa da camada de ar que, em contato com as paredes, provoca condensação na respectiva superfície, e propicia o desenvolvimento de bolores; umidade devida a fenômenos de higroscopicidade acontecem, em função das variações de temperatura e umidade relativa, quando as paredes adsorvem vapor de água e que posteriormente migram até às superfícies, transportando sais dissolvidos (cloretos, carbonatos, sulfatos e nitratos), onde cristalizarão e poderão formar as eflorescências.



**Figura 2.2.** Manchas de umidade e eflorações na estrutura de tijolos da Praça da Espanha, Sevilla

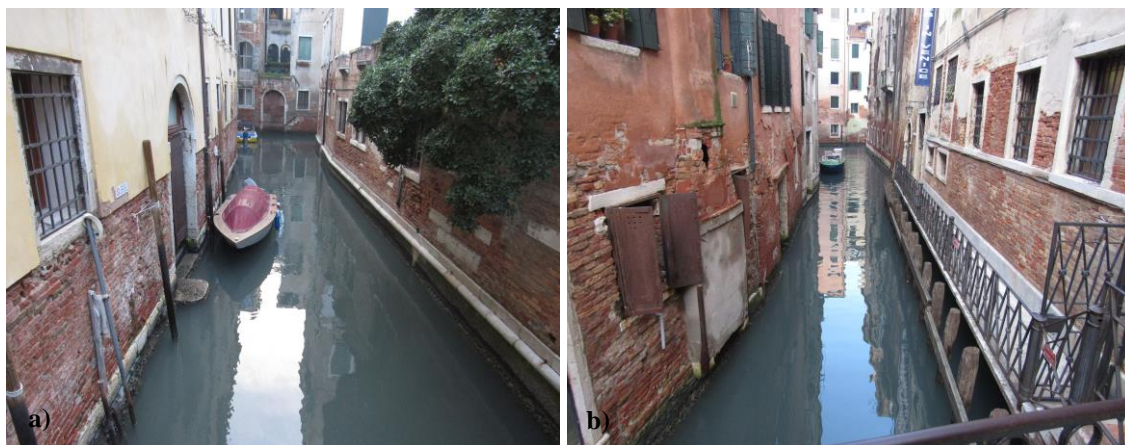
No tocante à umidade de precipitação, Sathiparan e Rumeshkumar (2018) entendem que, quando conduzida por ventos fortes, existem grandes possibilidades de penetração da água na parede de alvenaria, principalmente através das juntas de argamassa. Appleton (2011) afirma que as paredes exteriores de edifícios antigos à base de tijolos maciços facilitam a umidificação resultante do contato da água da chuva, permanecendo úmidos durante todo o período chuvoso. Lerma *et al.* (2014) relatam que grande parte dos danos causados aos materiais de construção deve-se ao efeito da água da chuva. O fato de os materiais cerâmicos geralmente conterem elevado volume total de vazios (poros), contribui para que sejam parcialmente ou totalmente preenchidos com água. Conseqüentemente, as alvenarias de tijolo expostas estão sujeitas a umidade durante toda a sua vida útil.

Sathiparan e Rumeshkumar (2018) explicam que a umidade ascendente ocorre quando a água subterrânea flui para a base de uma construção, sendo permitida a subida através da estrutura de poros. Trevisan (2004) define umidade ascendente como a oriunda do solo que atinge a alvenaria por capilaridade. Menciona ainda que a altura que a água pode alcançar é variável, sendo que em alguns casos podem atingir mais de cinco metros. Já Fabbri (2016) defende que esta altura geralmente não é superior a três metros. Appleton (2011) afirma que a existência de níveis elevados dos lençóis freáticos, ou o surgimento de bolsas de acumulação de águas infiltradas, constituem situações em que a água poderá exercer pressões sobre os materiais de construção, favorecendo os fenômenos migratórios (por capilaridade) deste líquido no interior das paredes. Henriques (1995) destaca que a ascensão da água nas paredes poderá atingir alturas significativas, dependendo de três fatores: (1) da porosimetria dos materiais constituintes, haja vista que quanto menor o diâmetro dos poros, maior será a altura teórica que a água poderá atingir; (2) da quantidade de água em contato com a parede; e (3) das condições de evaporação da água. Além destes fatores, Henriques (1995) acrescenta também a espessura da parede, a época de construção e a orientação da parede, haja vista que as paredes viradas ao Norte são mais afetadas do que as orientadas ao Sul. Rodrigues e Gonçalves (2005) acrescentam que a ascensão de água por capilaridade é uma situação comum que implica em problemas derivados da cristalização de sais.

Um famoso exemplo de casos com problemas de umidade com cristalização de sais em paredes de alvenaria de tijolos cerâmicos é o que acontece em muitos edifícios históricos venezianos (Figura 2.3), sendo este fato,



segundo Fassina et al. (2002), bastante prejudicial do ponto de vista da proteção, haja vista que a água que migra dentro da parede está transportando sais solúveis da lagoa.



**Figura 2.3.** Canais de Veneza que provocam a umidade nas paredes dos edifícios históricos venezianos

Appleton (2011) atenta que as umidades infiltradas nas paredes procuram e encontram os pontos fracos da construção (fissuras, fendas e vazios), resultando em caminhos preferenciais no interior das paredes, geralmente através das juntas de argamassa entre os tijolos. Neste trajeto, a água dissolve os sais solúveis das argamassas e dos próprios tijolos, alterando a estrutura da parede, uma vez que, à medida que a água continua o seu caminho, vai acumulando mais sais dissolvidos, até que as condições de temperatura e umidade do ambiente ocasionem a evaporação da água e conseqüentemente a deposição dos sais previamente dissolvidos. Rodrigues e Gonçalves (2005) entendem que a presença de sais solúveis nas construções na maioria das vezes demonstra sinais de degradação dos materiais.

Neste contexto, os sais solúveis representam uma das principais causas de deterioração em alvenarias de tijolo cerâmico com juntas de argamassa de cal aérea, sendo uma das principais formas de contaminação através dos sais levados pelo vento e pela água. Conforme Veiga (2017) os sais solúveis (sulfatos, cloretos, nitratos, etc.) dissolvidos e transportados pela água infiltrada através da estrutura porosa das argamassas quando atingem o seu limite de saturação, cristalizam e precipitam. Este fato geralmente acontece devido à evaporação da água ou quando a umidade relativa do ambiente cai até atingir a umidade de equilíbrio da solução saturada de sal. Trevisan (2004) cita, dentre outros motivos para o aparecimento de sais nas paredes, os sais próprios constituintes dos materiais, a contaminação causada dos sais de degelo e a migração de sais dissolvidos no solo ou no lençol freático. Doehne e Price (2010) e Trevisan (2004) atentam que a cristalização dos sais aumenta bastante o seu volume, conseqüentemente desenvolve uma pressão de dentro para fora das paredes que tende a romper as alvenarias de tijolo e as juntas de argamassa, sendo a intensidade da cristalização dependente, dentre outros fatores, da temperatura, que ocasiona a evaporação ou congelamento das soluções salinas. Henriques (1995) acrescenta que o fenômeno da cristalização dos sais ocasiona uma progressiva colmatagem dos poros e, por conseqüência, uma redução da permeabilidade ao vapor de água dos materiais de construção. Além disso, esta deposição de sais junto à superfície pode provocar a formação de eflorescências (Alvarez *et al.* 2021). Brocken e Nijland (2004) confirmam que a eflorescência aparece quando as pare-



des úmidas secam e os sais dissolvidos nas soluções de poros se acumulam perto da superfície. Dessa forma, a água infiltrada na alvenaria possui um importante papel de dissolução de componentes do sal eflorescente, bem como para seu transporte entre os tijolos cerâmicos, juntas de argamassa e chegando a atingir a superfície de alvenaria.

Foraboschi e Vanin, (2014) e Brocken e Nijland (2004) esclarecem que, dependendo da sua intensidade, a eflorescência prejudica a aparência do edifício, tendo em vista causar uma variação da coloração superficial dos tijolos e da fachada como um todo, além de incrustar cristais de sal na superfície da alvenaria (Figura 2.4 e Figura 2.5). Brocken e Nijland (2004) ressaltam que, em alguns casos, a eflorescência aparece logo após a construção, e em outros casos, a eflorescência começa a aparecer depois de alguns anos.



**Figura 2.4.** Eflorescências salina com esfoliações e fragmentações de tijolos em edificação em Veneza



**Figura 2.5.** Eflorescências salina com desagregação de tijolos nas Docas em Lisboa

Neste contexto, Granneman *et al.* (2018) resumiram que a ocorrência de danos causados pelos sais está relacionada com a localização da cristalização no material, ou seja, quando os sais cristalizam na superfície do

material (eflorescências), tornam-se esteticamente desagradáveis, mas inofensivos; diferentemente, a cristalização de sais dentro dos poros de tijolos cerâmicos (subflorescências) pode levar a danos gravíssimos, como por exemplo: desintegração, esfoliação e fragmentação. Com o mesmo entendimento, Rodrigues e Gonçalves (2005) relatam que as eflorescências repercutem negativamente na estética das alvenarias, já as subflorescências podem causar sérios problemas de perda de massa, que podem provocar a completa destruição das superfícies afetadas.

Outra ação frequente de degradação de tijolo à vista é a ação do gelo após períodos de chuva. Nesse período o tijolo absorve água e esta, ao congelar, aumenta de volume. Se esse efeito suceder ciclicamente, muitas vezes ao longo da vida útil do tijolo, pode também provocar delaminação e falta de coesão superficial (Balksten e Bruijn 2021). Stryzewska e Kaňka (2019) explicam também que a porosidade dos tijolos é essencial para ação do processo de congelamento da água, o qual começa nos poros maiores e à medida que a temperatura diminui, atinge os poros com diâmetros menores.

### **2.1.3. Degradação das juntas de argamassas de cal aérea**

As juntas de argamassas de cal aérea no assentamento de alvenarias de tijolo cerâmico sofrem com as degradações, como: erosão, fissuras e destacamentos. Um dos fatores para estas degradações é a exposição destas juntas de argamassas às ações climáticas (temperatura, umidade, vento e chuva). Taglieri *et al.* (2017) e Veiga e Faria (2018) afirmam que os fatores químicos (ambientes poluídos com sulfatação, ações de limpeza com ácidos e elevada exposição aos agentes climáticos), físicos (ciclos de congelamento-descongelamento e cristalização de sais solúveis), biológicos (degradação por agentes bacterianos, fungos, plantas e insetos) e mecânicos (erosão e tensões estruturais) são processos prejudiciais que afetam as argamassas antigas de cal aérea e que podem estar inter-relacionados. Taglieri *et al.* (2017) relatam que a água danifica constituintes das argamassas, dissolvem sais e promovem seu movimento através da própria argamassa, além de facilitar a formação da colonização biológica. De acordo com Veiga (2017) o congelar-descongelar ocorre quando a argamassa, estando próxima da saturação, absorve a água e com uma rápida diminuição da temperatura (até valores negativos) forma-se gelo, ocasionando aumento de volume, produzindo pressão nos poros e, conseqüentemente, a perda de coesão do material poroso. Veiga e Faria (2018) destacam que este tipo de degradação pode ser potencializado com as alterações climáticas, quando ocorre a variabilidade da temperatura e umidade relativa em um curto período de tempo. Na mesma linha de entendimento, Rodrigues e Gonçalves (2005) e Balksten (2007) acrescentam que o aumento em volume que a água sofre quando congela é de cerca de 10 % e que em certas condições a congelamento da água nos poros dos materiais pode conduzir à sua desagregação.

As soluções para a reparação das juntas de argamassas de cal em edifícios antigos são frequentemente incompatíveis com os materiais preexistentes e inadequadas para a situação específica, chegando a produzir uma nova anomalia. No tocante a este assunto, van Hees *et al.* (2004) explicam que a negligência do diagnóstico do dano é uma das causas desta incompatibilidade. Veiga e Faria (2018) acrescentam que a utilização de argamassas em algumas juntas que sejam mais impermeáveis do que as pré-existentes, interferem no flu-

xo da água da chuva, fazendo com que a percolação passe a ocorrer preferencialmente através das argamassas ou dos tijolos antigos, ocasionando uma aceleração da degradação destes elementos. Veiga *et al.* (2010) entendem que a escolha de materiais adequados, a formulação e as condições de cura da argamassa de substituição tornam-se cruciais para o sucesso da intervenção de conservação do conjunto da alvenaria. Acrescentam ainda que o conhecimento insuficiente sobre técnicas de conservação e a ausência de manutenção podem provocar grandes deteriorações, podendo chegar à decisão de substituição parcial ou total se ocorrer a degradação generalizada ou destacamento severo das juntas de argamassas de cal das paredes antigas.

## **2.2. Metodologias de intervenção**

### **2.2.1. Considerações iniciais**

Veiga *et al.* (2010) ressaltam que os procedimentos de conservação são sempre a melhor opção a considerar em casos em que a degradação afeta paredes antigas, em detrimento da substituição de materiais de construção. A deterioração das alvenarias de tijolo cerâmico pode ser minimizada, ou até evitada, quando estão sujeitas a ações periódicas de conservação.

A conservação de alvenarias históricas constituídas por tijolos cerâmicos com juntas de argamassas de cal aérea deve ser realizada tendo em consideração quatro critérios relevantes: a reversibilidade, a compatibilidade, a intervenção mínima e o resultado visual da intervenção. Reversibilidade é definida como a possibilidade de reverter a intervenção. Este critério foi considerado relevante pelos conservadores por muito tempo e diz que nenhum tratamento deve ser usado a menos que possa ser removido em alguma data futura (Doehne e Price 2010, p. 55), caso venha a demonstrar-se desadequado. Atualmente, os tratamentos superficiais são considerados ações irreversíveis (Pinto e Rodrigues 2007, Sierra-Fernandez *et al.* 2017) e, portanto, considerados arriscados devido à probabilidade de causar efeitos permanentes indesejáveis. Veiga e Faria (2018) mencionam que a reversibilidade é importante para garantir que a intervenção realizada possa ser removida, em casos de sua inadequabilidade, sem causar danos irreversíveis à parede antiga. Dentre os critérios acima mencionados, van Hees *et al.* (2016) e van Hees e Lubelli (2016) destacam que a compatibilidade é o requisito mais importante e que inclui outros requisitos mais específicos (técnicos e estéticos). Contudo, van Hees e Lubelli (2016) entendem que um tratamento compatível é aquele que nunca deve causar ou acelerar danos ao material tratado e que garanta que a intervenção seja a mais durável possível. Veiga e Faria (2018) ressaltam que a compatibilidade deve ser sempre cumprida, sendo este critério uma exigência de durabilidade e sustentabilidade da proteção dos edifícios. O critério de “intervenção mínima” é definido pela menor alteração possível para que uma construção mantenha suas características originais. O resultado visual da intervenção não deve alterar significativamente a estética do material de construção a ser tratado. Mudanças na cor e no brilho são um motivo relevante para desencorajar a aplicação de um tratamento (Sierra-Fernandez *et al.* 2017).

Em último caso, o grau de degradação de alvenarias de tijolo históricas pode estar demasiado avançado, de forma que os tijolos não possam ser recuperados e tenham de ser substituídos. Neste caso, existem estudos (Elert *et al.* 2003) que relatam que a escolha de materiais compatíveis para a substituição de tijolos originais

é importante para evitar danos à estrutura histórica. Elert *et al.* (2003) entendem que grande parte das propriedades mecânicas e físicas dos tijolos cerâmicos pode ser controlada com a variação da composição da matéria-prima argilosa e da temperatura de cozedura, de forma a ser possível produzir tijolos de substituição de acordo com as necessidades específicas. Para isso, necessita-se de conhecer as características dos tijolos históricos existentes *in situ*, as quais podem ser determinadas por técnicas não destrutivas, tal como o ensaio ultrassônico. De referir ainda que o tijolo substituto deve possuir comportamento hídrico e porosidade similares aos tijolos históricos a substituir, pois caso contrário os novos tijolos podem contribuir para uma deterioração acelerada da estrutura histórica.

Com relação às argamassas de substituição, Veiga *et al.* (2010) destacam que devem possuir características físicas, mecânicas e químicas semelhantes às originais. Muitos pesquisadores (Fang *et al.* 2015, Silva *et al.* 2015, Botas *et al.* 2015, Liu *et al.* 2018, Veiga e Faria 2018) já relataram que as argamassas de cal são amplamente utilizadas na conservação de edifícios antigos devido à sua compatibilidade com materiais de construção antigos. Rossi-Doria (1986) e Damas *et al.* (2018) enfatizam que, para garantir essa compatibilidade, é essencial determinar as características dos materiais existentes e que, conseqüentemente, uma matriz de conhecimento adequadamente fundamentada pode ser projetada para auxiliar futuras intervenções de conservação.

As argamassas antigas apresentam menor resistência mecânica, maior deformabilidade, bem como maior absorção capilar e permeabilidade ao vapor de água comparativamente a uma argamassa corrente. Portanto, para cumprir o princípio da compatibilidade, Rossi-Doria (1986) e van Hees *et al.* (2004) entendem que as argamassas para conservação e restauro devem ser argamassas de baixa resistência mecânica com características tão semelhantes quanto possível às argamassas antigas. Já Veiga *et al.* (2010) relatam que, para garantir o princípio da compatibilidade, as argamassas de reposição também devem atender aos requisitos estéticos e funcionais, mantendo a durabilidade e a integridade dos edifícios históricos. Além disso, van Hees *et al.* (2004) ressaltam ainda duas exigências: a) obtenção de um bom contato entre a argamassa de substituição e a antiga, para promover o transporte de umidade e de sal solúvel para o exterior (secagem da construção e transporte de sais para a superfície) e b) obtenção de uma baixa adesão da argamassa de substituição ao tijolo, de modo que no caso da cristalização de sal, a nova argamassa possa ser empurrada para fora, sem causar danos ao tijolo cerâmico da alvenaria.

Veiga (2017) relata a importância que as argamassas de cal aérea possuem em controlar os mecanismos de degradação nas primeiras idades, com finalidade de superar a fase inicial de fragilidade e resistência mecânica suficiente para uma evolução favorável a longo prazo. Portanto, uma produção e aplicação cuidadosas são indispensáveis para evitar fissuras e para criar condições para uma carbonatação inicial rápida e profunda.

As argamassas de cal aérea podem apresentar características vantajosas, como alta deformabilidade, permeabilidade ao vapor de água e capacidade de secagem. Por outro lado, também podem ter muitas limitações para aplicação devido às suas características intrínsecas, como alta retração de secagem, resistência mecânica relativamente baixa, elevada absorção de água e porosidade (Fang *et al.* 2015, Liu *et al.* 2016).

As propriedades das argamassas de cal aérea podem ser melhoradas pela bioformulação. Argamassas vernículas bioformuladas foram produzidas com produtos orgânicos, de origem vegetal ou animal, como gordura animal e óleos vegetais (Nunes e Slížková 2014). As bioformulações podem ter um efeito profundo nos compósitos finais, uma vez que os bioprodutos incluídos na preparação desses produtos de construção contribuem fortemente para definir suas características. Esses efeitos podem se refletir na durabilidade dos produtos de construção, ao contribuir para a redução da absorção de água.

Sobre os sais solúveis, Rodrigues e Gonçalves (2005) afirmam que a sua eliminação não é uma das atividades mais fáceis de se realizar, pois antes de sua remoção deve-se eliminar a sua “fonte” que, permanente ou intermitentemente, lhe está fornecendo esses sais ou a água para que estes alterem o seu estado (dissolvido ou cristalizado). O assunto é tratado também por Granneman *et al.* (2018) que destacam três soluções típicas para casos de danos com cristalização de sais em argamassas: a) modificação das propriedades de transporte de umidade e de sais do material, b) remoção dos sais e da sua fonte, e/ou c) aumento da resistência do material. Ainda sobre o tema, Granneman *et al.* (2018) e Granneman *et al.* (2019) estudaram a adição de ferrocianeto de sódio e borato de sódio em argamassas de cal durante a amassadura para mitigar os danos da cristalização de sais em alvenarias históricas. Concluíram que estes aditivos não obtiveram efeitos relevantes nas propriedades da argamassa fresca e endurecida; contudo alcançaram uma durabilidade consideravelmente maior em comparação à argamassa não aditivada, devido à alteração na morfologia do crescimento dos cristais de sal dentro dos poros das argamassas. O efeito negativo e positivo, ao mesmo tempo, destes aditivos é que ocasionaram o aumento da formação de eflorescências, principalmente ao utilizar ferrocianeto de sódio, indicando um aumento do transporte de sais para a superfície e resultando em danos apenas estéticos. Em suma, estes produtos promoveram a formação de eflorescências em vez de subflorescências.

Henriques (1995) e Granneman *et al.* (2018) alertam para o fato de uma possível solução de reparação de uma anomalia poder agravar outra que eventualmente coexista ou até mesmo gerar uma nova anomalia mais gravosa do que existia inicialmente. Com relação à eficiência das soluções de reparação de anomalias provocadas pela umidade do terreno, Henriques (1995) entende que em casos que seja necessário impedir o acesso de águas superficiais às paredes as soluções mais eficientes seriam: a secagem da fonte de alimentação (como exemplo, conserto de roturas de coletores de água ou de esgotos) e a drenagem do terreno, através de uma rede de tubagens porosas e/ou de valas periféricas. Já em casos de águas freáticas, a melhor solução seria o rebaixamento do nível freático. Veiga e Faria (2018) acrescentam a ventilação da base da parede e da fundação, como método de reduzir ou de evitar a ascensão capilar.

Quanto às anomalias provocadas por umidade de precipitação, van Hees e Lubelli (2016) afirmam que para impedir ou reduzir a penetração de água em alvenaria podem ser utilizados hidrófugos. No entanto, o processo de secagem nestas alvenarias ficará comprometido, tendo em vista que estes produtos também impedem ou retardam ao máximo a secagem. Consequentemente os sais que poderiam ser transportados para o exterior, cristalizam e se acumulam logo abaixo da camada tratada, ocasionando a fragmentação da zona tratada. Já Henriques (1995) cita dentre outros métodos de solução às anomalias provocadas por umidade de precipitação a aplicação de hidrófugos de superfície (tipos: siliconatos, silicones e organo-metálicos), os quais são

produtos incolores, impermeáveis à água, mas permeáveis ao vapor de água. Em relação à reparação de anomalias provocadas por umidade de condensação superficial nas paredes de alvenaria de tijolos cerâmicos à vista, Henriques (1995) registra dois tipos de soluções: a) reforço da ventilação dos espaços, com intuito de diminuir a umidade relativa do ar, minorando o risco de condensações superficiais; e b) aumentar a temperatura superficial da parede.

No que diz respeito à umidade, segundo Appleton (2011) e Trevisan (2004), a melhor forma de evitar problemas é, sempre que possível, impedir o contato da água com a estrutura do edifício, ou minimizar o tempo deste contato, quando sua eliminação é inviável. Estes pesquisadores afirmam ainda que a possibilidade de ascensão da umidade por capilaridade através da alvenaria da fundação e da parede sobrejacente poderá ser impedida com a construção de uma barreira horizontal impermeável na própria parede. Contudo, a construção desta barreira não é tarefa simples e é pouco viável, tendo em vista às características habituais das alvenarias das paredes exteriores dos edifícios antigos. Em casos em que as paredes são de alvenaria de tijolo maciço, assente em fiadas com juntas horizontais contínuas de argamassa, é possível realizar a inserção de uma membrana impermeabilizante, removendo a fiada inferior do tijolo, colocando uma tela de impermeabilização e por fim recolocando os materiais removidos. Outra solução para criação de uma barreira à passagem de água seria a injeção sob pressão de uma calda de um produto químico repelente da água. Estas duas soluções também são corroboradas com o entendimento de Rodrigues e Gonçalves (2005), que classifica a primeira solução mencionada do tipo mecânico e a segunda do tipo químico.

No tocante à reparação de anomalias em alvenarias de tijolo cerâmico aparente provocadas por umidade devida aos fenômenos de higroscopicidade, Henriques (1995) enumera duas soluções: a) remoção de sais higroscópicos, como exemplo, através de compressas de algodão embebidas em água destilada colocadas sobre as zonas afetadas; e b) controle da umidade relativa do ar através de dispositivos mecânicos de umidificação/desumidificação.

Com relação a eflorescências em tijolos cerâmicos, Brocken e Nijland (2004) afirmam que na maioria dos casos provou ser bastante persistente e de difícil remoção. No tocante ao assunto, Trevisan (2004) descreve uma solução de três passos: (1) secagem; (2) escovagem; e (3) reparação da superfície, quando pulverulento. Quanto ao surgimento de bolores, Trevisan (2004) relata que a solução é mais rápida, em apenas dois passos: (1) lavagem com uma solução de hipoclorito (lixívia); e (2) reparação da superfície, quando pulverulento. Contudo a solução definitiva seria resolver os problemas de umidade na parede.

A pintura pode ser considerada uma medida protetiva para alvenaria de tijolo cerâmico que minimiza os efeitos da erosão dos ventos e da umidade de precipitação. No entanto, Appleton (2011) alerta que a utilização de sistemas modernos de pintura em edifícios antigos, em particular as tintas pouco permeáveis à água e ao vapor de água, geralmente, resultam alguns pontos negativos que caracterizam a aplicação destes produtos. Após aplicação destas pinturas (pouco permeáveis), interrompe-se ou altera-se substancialmente o ciclo de permeabilidade e secagem da parede, muitas vezes secular. Nestas condições, a água ficará por um período

maior a umidificar a parede, provocando perda de características térmicas e agravando as condições de salubridade dos espaços interiores do edifício.

Alguns pesquisadores (Wang *et al.* 2018a, Sarda *et al.* 2009) relatam a necessidade de encontrar produtos para tratamentos superficiais com preços menores, com menor impacto ambiental, menos tóxicos e, se possível, contribuindo para a economia circular. Embora extensivamente estudado, o processo de precipitação de carbonato de cálcio induzida por microrganismos (MICP), também conhecida como biocalcificação, apresenta algumas desvantagens (Ivanov e Stabnikov 2016): i) o processo produz amônia, composto químico que é tóxico para os seres humanos e para o meio ambiente; ii) o elevado valor de pH pode promover a corrosão de alguns materiais de construção; e iii) o biomineral de cálcio responsável pela proteção e cicatrização é frágil, rompendo com o tempo. Assim, novos tipos de bioprodutos e biotratamentos necessitam de ser utilizados para superar os problemas associados ao MICP (Sanchez *et al.* 2018). A utilização de bioprodutos criados a partir de resíduos ou subprodutos de diferentes processos implementados (industrial, florestal, doméstico) pode ser econômica e ambientalmente rentável. Ao reduzir a quantidade de resíduos que deve ser tratada, pode-se economizar nos custos e no meio ambiente. Além disso, o uso de bioprodutos na proteção de edifícios históricos aumentará a durabilidade dos materiais, haja vista o efeito na redução da capacidade de absorção de água. Problemas relacionados ao esgotamento dos recursos naturais são minimizados e o impacto dos resíduos no meio ambiente é reduzido. Portanto, o efeito dos tratamentos biológicos na proteção e reparo de materiais de construção expostos no patrimônio construído pode ter um grande potencial.

Os diferentes métodos de tratamento superficial e as bioformulações serão detalhadas nas subsecções a seguir.

### **2.2.2. Tratamentos superficiais**

Alguns tratamentos superficiais que têm vindo a ser objeto de investigação face à ação da água e compatibilidade mecânica foram divididos em dois grupos: com base em produtos não biológicos (inorgânicos) e biológicos (biotratamentos). Abaixo são apresentados nessa ordem.

#### **2.2.2.1. Utilização de produtos não biológicos**

Vários estudos foram recentemente realizados sobre o tratamento superficial de materiais de construção (Sanchez *et al.* 2018), nomeadamente com produtos inorgânicos, como o hidrogenofosfato de diamónio (DAP) (Wang *et al.* 2018a, Weththimuni *et al.* 2018, Franzoni *et al.* 2015), fosfato de alumínio (Scherer e Sassoni 2016), nanocais (Taglieri *et al.* 2018, Otero *et al.* 2018), dimetilcarbonatos (Amidi e Wang 2015), nanossílica (Li *et al.* 2018a, Gu *et al.* 2018) e silicatos de etilo, também conhecido como ortossilicato de tetraetilo - TEOS (Martinez *et al.* 2016). A aplicação do produto comercial TEOS - Estel 1000<sup>®</sup> foi também reportada (Franzoni *et al.* 2014, García-Vera *et al.* 2020).

A Tabela 2.1 resume os efeitos de alguns desses estudos realizados na última década com tratamentos superficiais utilizando diferentes produtos inorgânicos e métodos de aplicação.



**Tabela 2.1.** Efeito de alguns produtos inorgânicos em diferentes materiais de construção em comparação com seus provetes de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso)

Produto inorgânico	Material ou produto tratado	Aplicação	Duração dos tratamentos (dias)	Dimensões dos provetes (cm x cm x cm)	Observação da estética	Absorção capilar (%)	Água absorvida por imersão (%)	Outros resultados encontrados	Referência
Dimetilcarbonatos (DMC)	Bloco de concreto	Imersão única	3, 7, 14, 24 e 42	9 x 4,5 x 4,5	Branqueamento	-	-20	Aumento na resistência à compressão	Amidi e Wang (2015)
		Imersão múltipla	20 a 56				-40		
Fosfato de alumínio	Calcário	Imersão	1	5 x 5 x 1	-	-	-	Aumento do módulo de elasticidade dinâmico	Scherer e Sassoni (2016)
Hidrogenofosfato de diamônio (DAP)	Calcário	Pincelagem	2	5 x 5 x 5 e 7 x 7 x 2,5	-	-	-	Aumento das propriedades mecânicas sem alterações significativas microestruturais	Franzoni <i>et al.</i> (2015)
		Contato com gaze umedecida						Aumento das propriedades mecânicas com alterações significativas microestruturais	
		Imersão							
	Calcário	Pincelagem	1	5 x 5 x 2 e 5 x 5 x 1	Sem alteração		-	Maior coesão superficial e resistência à deterioração da cristalização de sal	Weththimuni <i>et al.</i> (2018)
	Bloco de concreto com agregados reciclados	Imersão única	2, 4, 8 e 15	24 x 11,5 x 5,3	Leve branqueamento	-	-	-14	-
Imersão múltipla		8 a 64	Maior branqueamento		-57				
Nanocais	Calcário	Pincelagem	< 1	3 x 3 x 3	Branqueamento	Até -48	-	Aumento na coesão superficial	Taglieri <i>et al.</i> (2018)
	Argamassa de cal	Pincelagem	20	4 x 4 x 4	Branqueamento	Até -42	-	Redução na porosidade de até 26 % e aumento da coesão superficial cerca de 90 %	Otero <i>et al.</i> 2018
Nanossilica	Argamassa de cimento	Imersão	1/48	4 x 4 x 16	-	Até -86	-	Redução na porosidade de até 27 %	Li <i>et al.</i> (2018a)
	Argamassa de cimento	Imersão	10/24	4 x 4 x 2	-	Até -31	-	-	Gu <i>et al.</i> (2018)
Silicatos de etilo (TEOS)	Tijolo cerâmico	Pincelagem	< 1	4 x 4 x 4	Sem alteração	-	-30	Redução do volume de vazios e do tamanho médio dos poros; aumento da resistência à compressão	Franzoni <i>et al.</i> (2014)
		Imersão	1				-38		
	Tijolo cerâmico	Imersão	1/24	4 x 4 x 16 e 5 x 5 x 5	Leve variação de cor	~ -28	-	Aumento da resistência mecânica e redução na porosidade aberta	Martinez <i>et al.</i> (2016)
	Argamassa de terra	Por nebulizador	< 1	4 x 4 x 16 e 0,1 x 12 x 24	Branqueamento	Até ~ -47	-	Redução no volume total dos poros, e aumento da coesão superficial	García-Vera <i>et al.</i> (2020)



Da Tabela 2.1 verifica-se que diferentes materiais ou produtos da construção já foram tratados superficialmente por produtos inorgânicos, nomeadamente diferentes pedras calcárias, argamassas de cal e de cimento, blocos de concreto e tijolo cerâmico. Os métodos de aplicação mais utilizados parecem ser por pincelagem e por imersão. A duração dos tratamentos realizados sugere ser de alguns minutos, podendo chegar a 64 dias, em casos de tratamentos por imersões múltiplas. A dimensão dos provetes utilizados também tem sido variável, sendo os menores de 4 cm x 4 cm x 2 cm.

A maior parte dos estudos registraram a alteração de cor (branqueamento) na superfície dos provetes; alguns não comentaram sobre o assunto. A análise da absorção de água por imersão e por capilaridade, além das propriedades mecânicas, surgem como as mais utilizadas para constatar os efeitos destes tratamentos. A maioria dos produtos inorgânicos parece diminuir a capacidade de absorção de água e o volume de poros, e aumentar a resistência mecânica.

Os estudos de Wang *et al.* (2018a), de Weththimuni *et al.* (2018) e de Franzoni *et al.* (2015), analisaram tratamentos superficiais através da produção de hidroxiapatita (fosfato de cálcio - HAP) utilizando DAP com íons de cálcio no primeiro estudo, com nanocais no segundo estudo, e com uma solução saturada de água calcária no terceiro estudo. Wang *et al.* (2018a) e Amidi e Wang (2015) analisaram dois métodos de aplicação (imersão única e múltipla) em blocos de concreto e concluíram, em ambos os estudos, que, tal como expectável, o método de tratamento múltiplo era mais eficaz do que o método de tratamento único para reduzir a absorção de água por imersão, sendo explicada pela maior quantidade de precipitados (calcita –  $\text{CaCO}_3$ ) produzidos nos provetes que utilizaram mais ciclos de tratamento. Franzoni *et al.* (2015) estudaram três métodos de aplicação (pincelagem, contato com gaze umedecida e imersão) em pedras calcárias. Os resultados deste estudo mostraram que a pincelagem indicou ser o método de aplicação mais apropriado, tendo alcançado melhorias nas propriedades mecânica (em termos de módulo de elasticidade, resistência à flexão e resistência à abrasão) e físicas (em termos de ângulo de contato), sem ocasionar grandes alterações microestruturais (distribuição do tamanho dos poros e nas propriedades de transporte de água por capilaridade). Os métodos de aplicação por gaze umedecida e imersão, apesar de terem resultado em aumento das propriedades mecânicas, alteraram significativamente a microestrutura dos provetes. Portanto, Franzoni *et al.* (2015) concluíram que os benefícios alcançados nestes dois métodos em termos de proteção e distribuição de HAP na superfície não foram melhores do que a pincelagem.

Taglieri *et al.* (2018) e Otero *et al.* (2018) utilizaram nanocais para tratamento superficial por pincelagem em provetes de calcário no primeiro estudo, e de argamassa de cal no segundo estudo. Em ambos os estudos, foram alcançadas reduções de absorção de água por capilaridade e aumento da coesão superficial devido aos cristais de calcita. No entanto, as curvas de secagem e as taxas de secagem nas fases 1 e 2 (EN 16322, 2013) mostraram que os provetes tratados com nanocais levam muito mais tempo (mais de 72 h) para secar do que os de controle (secas após 50 h) (Otero *et al.* 2018). Li *et al.* (2018a) e Gu *et al.* (2018) estudaram o tratamento superficial por imersão de provetes de argamassa de cimento em nanossílica, alcançando significativas reduções de absorção de água capilar.

Martinez *et al.* (2016) e Franzoni *et al.* (2014) avaliaram tratamentos superficiais com TEOS em tijolos cerâmicos. No primeiro estudo o tratamento foi aplicado por imersão, e no segundo utilizou-se além deste método, a pincelagem. As melhorias alcançadas na redução da absorção de água foram justificadas, em ambos os estudos, pela redução da porosidade. Franzoni *et al.* (2014) concluíram ainda que as técnicas de aplicação estudadas apresentaram bons resultados, mas os resultados obtidos com provetes tratados por imersão foram superiores aos tratados por pincelagem.

A comparação da eficácia de proteção do tratamento superficial de pedras calcárias por três produtos comerciais usando diferentes métodos de aplicação (imersão, pincelagem e capilaridade) foi relatada por Pinto e Rodrigues (2011). Os pesquisadores concluíram que: (1) os diferentes métodos de aplicação determinam a quantidade de produto absorvido e, conseqüentemente, o grau de tratamento; (2) o tratamento por capilaridade foi o procedimento mais confiável; e (3) o tempo de imersão foi um parâmetro importante, pois tem forte influência na quantidade total de produto retido no interior da pedra.

#### **2.2.2.2. Tratamentos com produtos biológicos (biotratamentos)**

Estudos sobre o biotratamento (tratamento superficial com produtos de origem biológica) de materiais de construção estão se tornando cada vez mais comuns, principalmente devido à sua importância no cenário atual para a proteção de construções históricas. Os biotratamentos foram estudados por serem ecológicos (geralmente pouco ou não tóxicos) e por terem um significativo efeito na redução da capacidade de absorção de água, o que, conseqüentemente, aumenta a durabilidade dos materiais expostos e das construções como um todo, evitando a necessidade de substituição de materiais. Além disso, os biotratamentos têm mostrado ser compatíveis com o patrimônio histórico e reversíveis (Rozenbaum *et al.* 2014, Parracha *et al.* 2019). Os biotratamentos por MICP foram significativamente estudados principalmente para a proteção de materiais históricos, como blocos de terra (Stabnikov *et al.* 2016), estuques de gesso (Jroundi *et al.* 2014), telhas (Liu *et al.* 2020), pedras calcárias (Rozenbaum *et al.* 2014, Perito *et al.* 2014, Micallef *et al.* 2016), mas também mais correntes como agregados reciclados mistos e cerâmicos (García-González *et al.* 2017), argamassas de cimento (Choi *et al.* 2017, Snoeck *et al.* 2018; Li *et al.* 2018b) e concretos (Kim *et al.* 2013, Wiktor e Jonkers 2015).

A Tabela 2.2 sumariza os efeitos de alguns desses estudos realizados recentemente com biotratamentos por MICP em diferentes materiais de construção e utilizando diferentes métodos de aplicação.

**Tabela 2.2.** Efeito de alguns biotratamentos por MICP em diferentes materiais de construção em comparação com seus provetes de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso)

Material	Bioproduto	Aplicação	Duração dos tratamentos (dias)	Dimensões dos provetes (em cm)	Observação da estética	Absorção capilar (%)	Água absorvida por imersão (%)	Outros resultados encontrados	Referência
Agregados reciclados mistos e cerâmicos	<i>Bacillus (B.) sphaericus</i>	Imersão	5	-	Branqueamento	-	Até -18	Preenchimento da parte externa do agregado e de alguns poros superficiais	García-González et al. (2017)
Argamassa de cimento	<i>Sporosarcina (S.) pasteurii</i>	Imersão	1, 7, 14 e 21	Cilíndrica (d = 5 e h = 4)	-	-	-	Redução na permeabilidade à água e aumento a resistência à ruptura	Choi et al. (2017)
	<i>B. sphaericus</i>	Pulverização	1	Cilíndrica (d = 7,5 e h = 15)	Branqueamento	-	-	Aumento de até 50 % na resistência à compressão	Snoeck et al. (2018)
	<i>Acinetobacter sphaericus</i>	Pulverização	10	5 x 5 x 5	-	-42	-	Aumento de até 32 % na resistência à compressão	Li et al. (2018b)
Blocos de terra	<i>Yaniella sphaericus</i>	Pulverização	19	36 x 26 x 5,5	Coloração marrom	-	-	Redução na percolação de água	Stabnikov et al. (2016)
Calcário	<i>B. cereus</i>	Pulverização	3	Cilíndrica (d = 3 e h = 6)	-	-	-	Redução na absorção capilar de água sem interferir no transporte do vapor de água	Rozenbaum et al. (2014)
	<i>B. subtilis</i>	Pulverização	3	10 x 10 x 4	Insignificante alteração de cor	-	-	Redução de 17% na absorção de água pelo método da esponja e leve aumento da coesão superficial	Perito et al. (2014)
	<i>B. subtilis</i>	Pulverização e pincelagem	3	7,5 x 7,5 x 7,5	Branqueamento	-	-	A aplicação de <i>B. subtilis</i> aumentou a resistência superficial à perfuração em até 67 %, sendo considerada o mais eficiente em termos mecânicos	Micallef et al. (2016)
	<i>S. pasteurii</i>								
	<i>Lysinibacillus sphaericus</i>								
Concreto	<i>S. pasteurii</i>	Imersão	14	Cilíndrica (d = 10 e h = 10)	Branqueamento	~ -24	-	Precipitação de cristais de CaCO <sub>3</sub> mais densos nos provetes biotratados com <i>B. sphaericus</i>	Kim et al. (2013)
	<i>B. sphaericus</i>					~ -34			
	<i>B. alkalinitrilicus</i>	Pulverização	< 1	Superfície do pavimento (200 x 50)	-	-	-	Redução da permeabilidade à água e diminuição do tamanho das fissuras	Wiktor e Jonkers (2015)
Estuques de gesso	<i>Myxococcus xanthus</i>	Pulverização	6	5 x 4 x 2	Sem alteração	-	-	Consolidação superficial e em profundidade, sem bloqueio dos poros	Jroundi et al. (2014)
Telha	<i>S. pasteurii</i>	Pincelagem	18/24	Cilíndrica (d = 5 e h = 1)	Alteração de cor	Até ~ -85	-	Redução de até 90 % na absorção de água por tubo de Karsten	Liu et al. (2020)

**Tabela 2.2.** Efeito de alguns tratamentos por MICP em diferentes materiais de construção em comparação com seus provetes de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso)

(cont.)

Material	Bioproduto	Aplicação	Duração dos tratamentos (dias)	Dimensões dos provetes (em cm)	Observação da estética	Absorção capilar (%)	Água absorvida por imersão (%)	Outros resultados encontrados	Referência
Tijolo cerâmico	<i>S. pasteurii</i>	Imersão	29	-	Branqueamento	-	Até -45	-	Sarda <i>et al.</i> (2009)
	<i>S. pasteurii</i>	Imersão	7, 14, 21 e 28	22 x 10 x 7	-	-	Até -49	Aumento de 84 % na resistência à compressão.	Raut <i>et al.</i> (2014)
Tijolo cerâmico com cinza de casca de arroz	<i>B. megaterium</i>	Imersão	32	23 x 11 x 17	Branqueamento	-	-46	Aumento de 24 % na resistência à compressão.	Dhami <i>et al.</i> (2012)
Tijolo cerâmico com cinzas volantes						-	-44	Aumento de 22 % na resistência à compressão.	

Diferentes bactérias foram usadas como bioprodutos no método MICP; porém as mais utilizadas parecem ser *Sporosarcina (S.) pasteurii* e *Bacillus (B.) sphaericus*. O método de aplicação mais usual indica ser a pulverização. Contudo em tijolos cerâmicos, todas as aplicações foram por imersão, metodologia que pode ser efetuada nalgumas obras de arte, mas que é de difícil implementação na construção. A duração dos tratamentos realizados sugere ser entre algumas horas e 32 dias, dependendo do material tratado. Por exemplo, em materiais cerâmicos o período mínimo foi de 18 horas e o máximo de 32 dias. A dimensão dos provetes indica ser bastante distinta.

A maioria dos estudos de biotratamentos por MICP registraram o efeito negativo de branqueamento ocasionado pela formação de carbonato de cálcio na superfície dos provetes. Alguns desses estudos não referiram o assunto. A absorção de água por imersão e por capilaridade, além da resistência à compressão, sugerem ser os ensaios mais utilizados para observar os efeitos do MICP. A grande parte dos bioprodutos parece diminuir a capacidade de absorção de água e aumentar a resistência mecânica.

Embora o biotratamento de material cerâmico de barro vermelho (tijolos, ladrilhos ou telhas) ainda seja limitado, existem alguns trabalhos disponíveis. Sarda *et al.* (2009) e Raut *et al.* (2014) utilizaram a MICP para melhorar as propriedades de tijolos com culturas de *S. pasteurii*. Esta cultura tem sido usada como produtora de urease e é capaz de precipitar calcita na presença de ureia em condições alcalinas. No primeiro estudo (Sarda *et al.* 2009), os tijolos secos foram imersos em uma cultura bacteriana por 24 h, e em seguida uma solução de ureia-CaCl<sub>2</sub> foi adicionada assepticamente. Quatro semanas mais tarde os tijolos foram removidos da imersão, secos à temperatura ambiente, pesados e ensaiados quanto à capacidade de absorção de água por imersão. Os pesquisadores concluíram que a MICP foi eficaz na redução da absorção de água. Raut *et al.* (2014) usaram a mesma cultura bacteriana cultivada em meio nutriente otimizado para produção de ureia (OptU), a fim de melhorar o ciclo de vida dos tijolos. A imersão de tijolos na cultura bacteriana OptU resultou em biocalcificação, melhorando a capacidade de redução de absorção de água quando comparada aos tijolos de controle que tinham sido imersos em água potável. Dhami *et al.* (2012), utilizando o *B. megaterium*, investigaram o potencial da MICP para melhorar as propriedades de dois tijolos cerâmicos diferentes,

produzidos com a adição de cinza de casca de arroz ou cinzas volantes. Os tijolos foram submersos em cultura bacteriana de *B. megaterium* em ureia e meio nutriente de cloreto de cálcio (NBU). Após quatro dias, os tijolos foram removidos, pulverizados com meio NBU e incubados por mais quatro semanas. Com este tratamento microbiano a capacidade de absorção de água por imersão diminuiu bastante em ambos os tijolos, quando comparado aos tijolos de controle.

Estudos de biotratamentos que não tenham sido realizados pelo método do MICP são raros. Dentre estes, existem dois estudos de biotratamentos utilizando bioprodutos produzidos por culturas de *E. coli* suplementadas com ferro (EC+Fe). O primeiro realizado por Parracha *et al.* (2019), em que investigaram a eficácia de biotratamentos com este bioproduto em argamassa de terra, utilizando ensaios de absorção da gota de água, coesão e dureza superficial. Estes pesquisadores concluíram que estes bioprodutos aumentaram significativamente a capacidade de resistência à água da argamassa de terra, atuando como agentes redutores de absorção de água, e revelaram-se compatíveis com o material tratado, não alterando a cor da superfície tratada nem a dureza superficial. Além disto, Parracha *et al.* (2019) encontraram um aumento na coesão superficial. O segundo estudo foi realizado por García-González *et al.* (2020), ao analisarem biotratamentos em diversos materiais de construção, entre eles blocos de terra, tijolo cerâmico, pedra calcária, argamassas de cal aérea e de cimento. Neste caso, para além de EC+Fe, o efeito de um bioproduto sustentável inovador preparado a partir de culturas microbianas mistas (MMC) cultivadas com glicerol bruto de um resíduo industrial (produção de biodiesel) também foi explorado. O efeito dos biotratamentos relatados por García-González *et al.* (2020) foi um aumento no tempo de absorção de água pelos diferentes materiais. Portanto, foi demonstrada a eficácia de ambos os tipos de bioprodutos (EC+Fe e MMC) como agentes redutores de absorção de água.

### **2.2.3. Formulações de argamassas**

As argamassas são produtos da construção compósitos, produzidos por mistura de constituintes no estado fresco. A sua formulação de base é constituída por um ligante, um agregado e água de amassadura. Para além destes constituintes podem ser incorporados diversos constituintes, como ligantes complementares, pozolanas, agregados complementares em granulometria de areia ou de filler, fibras ou adjuvantes. Para além da adição de muitos produtos inorgânicos, como as pozolanas, naturais ou artificiais, principalmente em argamassas de cais (Faria Rodrigues, 2009; Gameiro *et al.*, 2014; Grilo *et al.*, 2014), existem alguns estudos recentemente realizados sobre a formulação de argamassas com adição de outros produtos inorgânicos, por exemplo: argamassas de cal hidráulica natural formuladas com a introdução de isobutil trietoxissilano e sílica de fumo, como substituto parcial (20 % em massa) da cal utilizada (Xu *et al.* 2018); argamassas e pastas de cimento com nano-MgO (com 2,5 %, 5,0 % e 7,5 % em massa) como adição (Polat *et al.* 2017). Contudo, nesta subsecção, o foco serão os estudos realizados envolvendo argamassas formuladas com constituintes orgânicos (bioformuladas).

Atualmente, as técnicas de bioformulações inovadoras foram aplicadas recentemente em diferentes materiais, como argamassa de cimento (Lors *et al.* 2017, Joshi *et al.* 2018, Luo *et al.* 2018, Son *et al.* 2018, Schwantes-Cezario *et al.* 2020) e concreto (Zhang *et al.* 2017, Joshi *et al.* 2018, Vashisht *et al.* 2018, Seifan

*et al.* 2018, Wang *et al.* 2018b, Jena *et al.* 2020), argamassa de terra (Aguilar *et al.* 2016, Dove *et al.* 2016, Parracha *et al.* 2021) e argamassa de cal (Nunes e Slížková 2014, Gour *et al.* 2018, Fang *et al.* 2015, Pahlavan *et al.* 2018, Ventolà *et al.* 2011, Molina *et al.* 2014, Liu *et al.* 2016, Izaguirre *et al.* 2011, Cizer *et al.* 2016). Soluções semelhantes foram também aplicadas na biocimentação de solos e areias (Ivanov *et al.* 2014, Naeimi *et al.* 2016, Stabnikov e Ivanov 2016, Nakamatsu *et al.* 2017, Omoregie *et al.* 2017, Keykha *et al.* 2017, Cardoso *et al.* 2020).

Essas técnicas são uma tendência crescente com vista à preservação de construções históricas. Considerando bioformulações de argamassa de cal aérea, alguns estudos têm sido conduzidos com o objetivo de reproduzir práticas antigas, com adição de óleos, produtos vegetais e animais. A Tabela 2.3 resume alguns desses estudos realizados na última década com bioformulações de argamassas de cal aérea calcítica, tanto hidratada em pó ou como em pasta.

**Tabela 2.3.** Efeito de alguns bioprodutos em argamassas de cal aérea em comparação com argamassas de controle (a cor vermelha indica um resultado desvantajoso, a cor verde indica um resultado vantajoso)

Bioproduto	Uso do bioproduto	Tipo de cal aérea	Razão cal:areia (vol.)	Dimensões dos provetes (cm x cm x cm)	Tempo de cura (dias)	Massa volúmica (%)	Porosidade (%)	Coefficiente de capilaridade (%)	Absorção capilar (%)	Resistência à compressão (%)	Referência	
Nopal em pó	Adicionado à água de amassadura	Pó	1:3	5 x 5 x 5	28		-14 *			46	Ventolà <i>et al.</i> (2011)	
Nopal como mucilagem							-24 *			6		
Cola animal							-38 *			92		
Caseína							-17 *			68		
Azeite							-52 *			53		
Hidroxipropilmetil celulose	Adicionado ao material seco		1:1	4 x 4 x 16	91		-5.4	11	16		-8	Izaguirre <i>et al.</i> (2011)
Derivado de goma de guar							-5.4	5	-17		-15	
Óleo de linhaça	Adicionado ao material seco		1:3	4 x 4 x 16	180			16	-98	-77	-17	Nunes e Slížková (2014)
Sangue de porco	Substituição de água de amassadura		-	5 x 5 x 1	28				-98			Fang <i>et al.</i> (2015)
Carboximetil celulose	Adicionado ao material seco		1:2	5 x 5 x 5	28			10			~ 91	Liu <i>et al.</i> (2016)
Noz de areca (5%)	Adicionado à água de amassadura	1:3	5 x 5 x 5	90	2				-46	22	Gour <i>et al.</i> (2018)	
Mucilagem de cacto	Substituição de água de amassadura	-	5 x 5 x 5	45			-0.4	-5	-14	~ 14	Molina <i>et al.</i> (2014)	
Enzima anidrase carbônica	Adicionado à cal	1:3	4 x 4 x 16	90						~ 14	Cizer <i>et al.</i> (2017)	
Óleo de cozinha usado (UCO)	Adicionado à cal	1:3	4 x 4 x 4 4 x 4 x 2 4 x 4 x 1	240			18	-96	~ -75	~ -47	Pahlavan <i>et al.</i> (2018)	
Albumina							32	-5.5	~ =	~ -38		
UCO + albumina							23	-96	~ -70	~ -76		

\* Comparação do volume de poro (cm<sup>3</sup>/g) da argamassa bioformulada em relação à argamassa controle

Alguns estudos não definiram as proporções da argamassa de cal:areia (em volume ou massa), mas a maioria das argamassas analisadas tinham proporções volumétricas cal aérea:areia de 1:3. Algumas das argamassas foram ensaiadas após apenas 28 dias de idade, o que, pelo menos para provetes com volume significativo, pode ser breve para garantir carbonatação avançada da matriz de cal aérea. A estrutura porosa das argamassas (em termos de porosidade ou massa volúmica aparente) e a resistência à compressão parecem ser as propriedades mais ensaiadas das argamassas bioformuladas com cal aérea. Enquanto a maioria dos bioprodutos aplicados diminuiu o coeficiente de capilaridade das argamassas, a sua influência na porosidade e resistência à compressão é variada. No entanto, parece comum um aumento da porosidade (ou diminuição da massa volúmica), que justifica uma diminuição da resistência à compressão.

Os estudos de Nunes e Slížková (2014) para avaliar o efeito hidrofóbico do óleo de linhaça, de Pahlavan *et al.* (2018) com óleo de cozinha usado (UCO) e albumina (proteína), de Molina *et al.* (2014) com mucilagem de cacto e de Gour *et al.* (2018) com noz de areca (semente da palmeira de areca) mostraram que as argamassas bioformuladas apresentaram menor absorção capilar de água e, conseqüentemente, melhoria significativa na durabilidade das argamassas. Essas melhorias foram explicadas pelo revestimento das superfícies dos poros com uma camada de ácidos gordos, nos dois primeiros estudos, pela formação de cristais *whewellita* e *weddelita* que preenchem os poros da argamassa, no terceiro estudo, e pela natureza hidrofóbica do polímero utilizado no quarto.

A ligeira redução na resistência mecânica observada por Nunes e Slížková (2014) foi atribuída ao menor grau de carbonatação quando comparado ao controle. Já os estudos de Ventolà *et al.* (2011) com três aditivos orgânicos (polissacarídeos - nopal usado em pó ou como mucilagem; proteínas - cola animal e caseína; e ácidos gordos - azeite), de Cizer *et al.* (2016) com enzima anidrase carbônica extraída de eritrócitos de sangue bovino e de Shanmugavel *et al.* (2020) com um polímero natural obtido de uma planta (extrato de Bilwa), alcançaram maior resistência à compressão, justificada pela menor porosidade aberta, no primeiro estudo, pelo aumento na precipitação de carbonato de cálcio e uma modificação significativa na morfologia dos cristais de calcita devido à atividade enzimática, no segundo estudo, e pela ação adesiva do polímero utilizado, resultando em uma microestrutura mais compacta, no último estudo.

Poucos estudos de argamassas bioformuladas com bioprodutos baseados em culturas bacterianas foram relatados. Recentemente, dois estudos investigaram a eficácia da bioformulação, sendo o primeiro de uma argamassa de terra com bioproduto produzido por culturas de *E. coli* suplementadas com ferro (EC+Fe) (Parracha *et al.* 2021), e o segundo de uma argamassa de cimento com bioproduto com base em culturas microbianas mistas (MMC) (García-González *et al.* 2021). Esses bioprodutos aumentaram significativamente a capacidade de resistência à água das argamassas, atuando como impermeabilizante leve e compatível, sendo, portanto, suas eficácias demonstradas. As bioformulações utilizando os bioprodutos acima mencionados podem ter grande potencial, nomeadamente para argamassas de conservação arquitetônica.



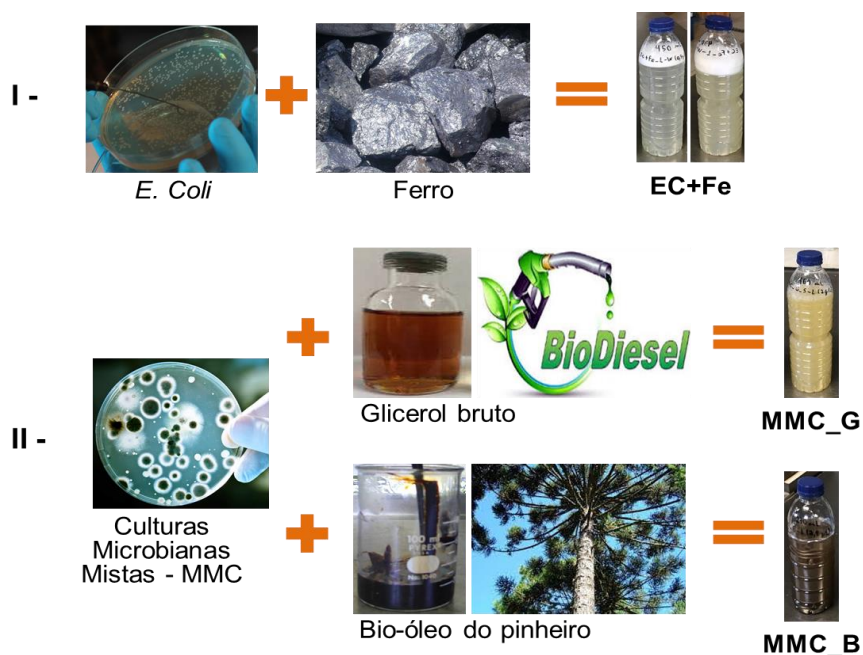


### 3. Materiais e procedimentos experimentais

Dentre os trabalhos desenvolvidos estão:

#### 3.1 Caracterização dos bioprodutos

Os bioprodutos utilizados neste trabalho foram produzidos no Departamento de Química da FCT NOVA e disponibilizados ao autor. Estão divididos em dois grupos: I - com base em culturas de *E. coli* suplementadas com ferro (EC+Fe) e II - com base em culturas microbianas mistas (MMC), conforme ilustrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Divisão dos grupos de bioprodutos utilizados neste trabalho

Os códigos dos bioprodutos com base em EC+Fe utilizados neste trabalho com suas respectivas descrições estão apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Códigos e descrições dos bioprodutos com base em EC+Fe

Código	Descrição dos bioprodutos
EC+Fe	Produzido a partir de cultura de células frescas de <i>E. coli</i> suplementadas com ferro (Fe) com concentração de 0,7 g/L
EC+Fe-20	Produzido a partir de cultura de células de <i>E. coli</i> suplementadas com Fe, a uma concentração de 0,7 g/L, armazenado após congelação a -20 °C durante 1 semana
EC+Fe_L-LB	Produzido a partir de cultura de células de <i>E. coli</i> suplementadas com Fe após liofilização e res-suspensão em meio <i>Luria Broth</i> (LB) com concentração de 0,7 g/L
EC+Fe_L-W	Produzido a partir de culturas de <i>E. coli</i> suplementadas com Fe após liofilização e res-suspensão em água com concentração de 0,7 g/L
EC+Fe_L-W+	Idêntico ao anterior, mas com concentração de 2 g/L

Os bioprodutos do grupo de culturas de *E. coli* suplementadas com Fe foram produzidos utilizando células de *E. coli* BL21 (DE3) adquiridas da NZYTech (Lisboa, Portugal). A *E. coli* BL21 (DE3) é uma bactéria anaeróbia facultativa Gram-negativa, não-esporulante e não patogênica (ficha de dados de segurança do fornecedor, de acordo com o Regulamento (CE) 453/2010) e, portanto, é segura de manipular usando práticas microbiológicas padrão (fonte CDC: W1), sendo este o motivo de sua utilização. A cultura bacteriana, cultivada como descrito por Parracha *et al.* (2019), foi centrifugada a 8000xg por 15 min, a 4 °C para coletar células e remover o meio de cultura. O ferro foi adicionado à *E. coli* para explorar o efeito deste metal, através da precipitação do óxido de ferro, e diferenciar de estudos anteriores realizados por mineralização de cálcio. Além disto, a vida útil dos minerais de ferro é maior do que a dos cristais de calcita (Parracha *et al.* 2021). Anteriormente ao presente trabalho, González *et al.* (2020) observaram que, ao adicionar o ferro à cultura de *E. coli* em tratamento superficiais de diferentes materiais, os resultados de redução à absorção de água foram melhores do que quando este metal não foi adicionado.

Os códigos dos bioprodutos com base em MMC utilizados neste trabalho, com suas respectivas descrições, estão apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Códigos e descrições dos bioprodutos com base em MMC

<b>Código</b>	<b>Descrição dos bioprodutos</b>
MMC_G_S	Produzido a partir de culturas de células microbianas mistas frescas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspendidas em água, após lise celular com concentração de 2 g/L
MMC_G_S-20	Produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspendidas em água, após lise celular, e após congelamento a -20 °C durante 1 semana com concentração de 2 g/L
MMC_G_S-L-	Produzido a partir de culturas de células microbianas mistas cultivadas com glicerol bruto como substrato, ressuspendidas em água, após lise celular, após liofilização e nova ressuspensão em água com concentração de 0,7 g/L
MMC_G_S-L	Idêntico ao anterior, mas com concentração de 2 g/L
MMC_G_S-L+	Idêntico aos dois anteriores, mas com concentração de 4 g/L
MMC_B_S-L	Produzido por culturas de células microbianas mistas a partir de bio-óleo de resíduos de pinheiro, após liofilização e ressuspensão em água com concentração de 2,8 g/L

As culturas MMC contêm diversos tipos de culturas microbianas. Em geral, as bactérias apresentam equilíbrio entre dois ou três tipos dominantes e um maior número de outras, mas em baixa proporção. Na prática, as células foram selecionadas pelas condições operacionais impostas ao reator e são os organismos mais resistentes que sobrevivem. Os bioprodutos do grupo MMC consistem em células lisadas após sonicação para desintegrar as membranas e paredes celulares. Portanto, estes bioprodutos sonicados contêm resíduos celulares, bem como o conteúdo intracelular exposto, nomeadamente proteínas, ácidos nucleicos, lípidos e polihidroxicarboxilatos (García-González *et al.* 2021).

Algumas suspensões de bioprodutos foram liofilizadas para remover a fase aquosa e armazenadas à temperatura ambiente em tubos Falcon selados e protegidos da luz, simulando condições de fácil transporte e manuseio em um canteiro de obras. Os bioprodutos liofilizados tinham uma aparência de pó sedoso. Eles foram ressuspensos em água da torneira a uma concentração predefinida antes do uso, podendo, novamente, ser facilmente realizado em local de trabalho. Portanto, o armazenamento e a preparação para uso são facilitados.

Realizou-se ainda tratamento superficial utilizando apenas água, neste caso o código é W. Já os provetes sem tratamento possuem código C.

Os dois grupos de bioprodutos (com base em EC+Fe e em MMC) encontram abordagens diferentes para sua produção. O grupo EC+Fe depende do crescimento de uma cultura microbiana pura, enquanto o grupo MMC utiliza uma composição microbiana diversa. Esses bioprodutos apresentam alguns custos de produção, maiores no caso dos bioprodutos de *E. coli* devido ao uso de meios de culturas comerciais (meio *Luria Broth* - LB) e à necessidade de esterilização dos meios de crescimento no processo. A utilização de um resíduo/subproduto como substrato no caso do MMC\_G, o glicerol bruto resultante da produção do biodiesel, e no caso do MMC\_B, o bio-óleo de resíduos de pinheiro, também contribui para um menor custo de produção e para a sustentabilidade de todo o processo. No caso dos bioprodutos com base em *E. coli*, o ferro utilizado no processo pode ser proveniente de um resíduo industrial ou doméstico, contribuindo também para a sustentabilidade e economia circular.

A cor da suspensão de cinco bioprodutos (MMC\_B\_S-L, MMC\_G\_S-L, MMC\_G\_S-L+, EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+) após sua preparação foi determinada (Figura 3.2) por comparação com a tabela de cores RGB utilizando o *software* Adobe Photoshop.



**Figura 3.2.** Cor da suspensão de seis bioprodutos (da esquerda para a direita, MMC\_B\_S-L, MMC\_G\_S-L, MMC\_G\_S-L+, EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+) após preparação

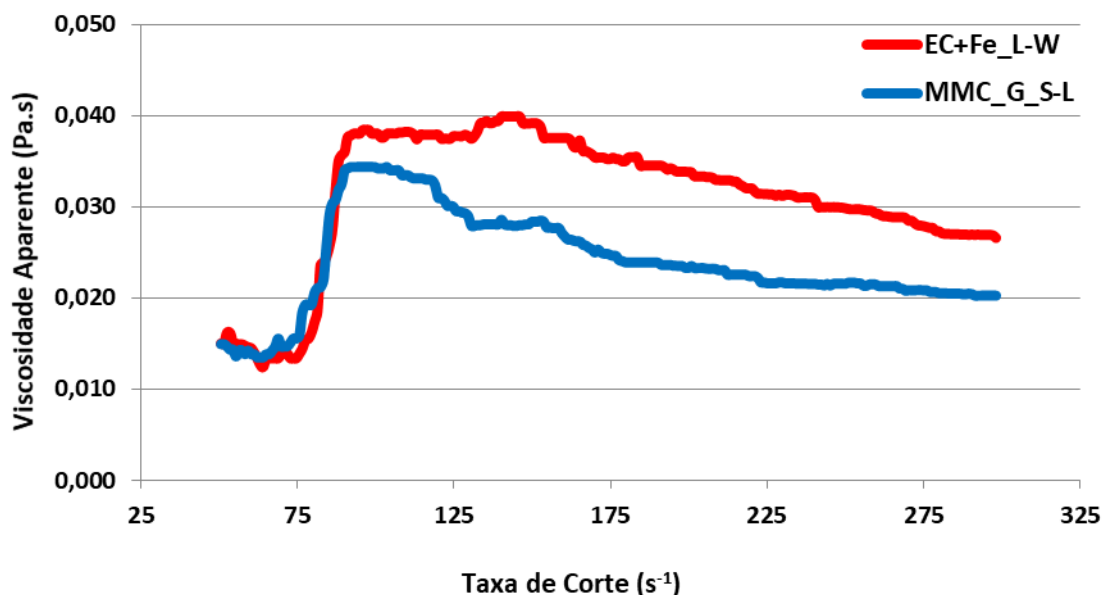
A suspensão do bioproduto do grupo MMC com bio-óleo de resíduos de pinheiro (MMC\_B\_S-L) exibiu uma cor marrom escura (RGB 85, 70, 51 – Pantone 462C). Já a suspensão dos bioprodutos com glicerol (produtos MMC\_G\_S-L) mostraram uma cor dourada (RGB 195, 170, 76 – Pantone 7562C), independente de sua concentração. A suspensão dos bioprodutos do grupo EC+Fe liofilizados em água (produtos

EC+Fe\_L-W) apresentou uma cor cinza claro (RGB 179, 182, 175 – Pantone 413C), com exceção do EC+Fe\_L-W+ que apresentou uma cor cáqui claro (RGB 178, 172, 150 – Pantone 7535C), por estar mais concentrado.

A Figura 3.2 também mostra que os bioprodutos do grupo EC+Fe apresentam mais espuma em comparação aos bioprodutos do grupo MMC, atribuído à desnaturação de moléculas biológicas (principalmente peptídeos e proteínas) devido a agitação vigorosa do bioproduto para homogeneizar antes da aplicação. Observa-se ainda que o EC+Fe\_L-W+ produziu mais espuma do que os demais do grupo EC+Fe devido a sua maior concentração (2 g/L).

A viscosidade da suspensão de dois bioprodutos (EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L) também foi analisada após 24 h da preparação. A curva da viscosidade aparente em função da taxa de corte foi obtida utilizando um reômetro rotacional (Bohlin Gemini HRnano) com geometria de placas paralelas (diâmetro de 20 mm e distância entre as placas de 500  $\mu\text{m}$ ), aplicando uma rampa ascendente entre 50 e 300  $\text{s}^{-1}$ , e mantendo a temperatura constante do prato fixo inferior a 5  $^{\circ}\text{C}$ , tendo em vista que os bioprodutos estiveram armazenados a esta temperatura em frigorífico antes do ensaio. Uma armadilha de solvente foi usada para minimizar a evaporação. As condições ambientais do laboratório foram à temperatura de  $20 \pm 2$   $^{\circ}\text{C}$  e  $62 \pm 5$  % de umidade relativa (UR).

As curvas da viscosidade aparente de ambos os bioprodutos em função da taxa de corte (Figura 3.3) exibiram duas fases distintas e uma de transição. Esse comportamento é semelhante às relatadas anteriormente para culturas móveis de *E. coli* (Gachelin *et al.*, 2013; López *et al.*, 2015).



**Figura 3.3.** Viscosidade aparente em função da taxa de corte após 24 h da preparação de dois bioprodutos (EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L)

Em baixas taxas de corte, um platô foi detectado, seguido por um aumento da viscosidade (comportamento de fluido dilatante) até  $\sim 0,035$  Pa.s e  $\sim 0,040$  Pa.s, respectivamente, para MMC\_G\_S-L e EC+Fe\_L-W. De acordo com López *et al.* (2015) esse comportamento é observado para suspensões celulares diluídas. A vis-

cosidade máxima foi obtida a uma taxa de corte em torno de  $90 \text{ s}^{-1}$  para ambos os bioprodutos. Para taxas de corte superiores a  $120 \text{ s}^{-1}$  e  $150 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente, para MMC\_G\_S-L e EC+Fe\_L-W, a viscosidade diminuiu com a taxa de corte aplicada (comportamento de fluido pseudoplástico). Assim, as suspensões dos bioprodutos ensaiadas nesta tese podem ser classificadas como fluidos não newtonianos com viscosidade inferior a  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , adequada para aplicações como agente de tratamento de superfície.

Embora a viscosidade dos fluidos seja dependente de muitos parâmetros, como reômetro utilizado, taxa de corte e temperatura aplicadas, a densidade celular e um possível vazamento de componentes intracelulares (nomeadamente DNA, proteínas e lipídios) também podem afetar a viscosidade de suspensões ativas (Saintillan, 2018). A bactéria *E. coli* possui flagelos (filamentos finos, longos e flexíveis) organizados em um feixe preso na parte traseira da bactéria, que ocasionam movimentos de batimento planar ou na forma de rotações helicoidais impulsionando o fluido (Berg 2004, Lauga 2016, Gachelin *et al.* 2013, Saintillan 2018). A perturbação ocasionada pelos flagelos da *E. coli* aumenta o fluxo aplicado, reduzindo a viscosidade aparente e apresentando valores de viscosidade próximos ao da água (Gachelin *et al.* 2013, Saintillan 2018).

### 3.2 Caracterização dos tijolos cerâmicos, dos materiais utilizados e da argamassa de cal aérea a ser biotratada

Perante a dificuldade em conseguir um número significativo de tijolos antigos semelhantes, utilizaram-se para o estudo tijolos cerâmicos maciços produzidos pela Cerâmica Torreense Ltda. Têm dimensões de  $222 \text{ mm} \times 106 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$  e são classificados na categoria II, HD, da norma EN 772-1 (2015). Os provetes ensaiados ( $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$ ) foram obtidos por corte dos tijolos maciços com serra com lâmina de diamante resfriada a água. A Tabela 3.3 apresenta alguns parâmetros de caracterização e as informações da ficha técnica do fabricante (Cerâmica Torreense, 2009). A ficha técnica refere-se à norma EN 771-1 (2015), que contém as referências normativas que devem ser seguidas para realizar os ensaios de caracterização dos tijolos cerâmicos.

**Tabela 3.3.** Caracterização dos tijolos cerâmicos maciços utilizados no laboratório

<b>Tijolos cerâmicos de alvenaria - Categoria II, HD</b>			
<b>Características</b>	<b>Norma</b>	<b>Ficha técnica (versão Jan/2009)</b>	<b>Dados experimentais</b>
Dimensões (mm)	EN 772-16 (2011)	222 x 106 x 70	$40 \pm 0,9 \times 40 \pm 1,0 \times 22 \pm 3,3$
Absorção de água por imersão (%)	EN 772-21 (2011)	8,70	$6,95 \pm 1,30$
Massa volúmica seca ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	EN 772-13 (2000)	2030	$2143 \pm 64$
Resistência à compressão ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	EN 772-1 (2015)	32,2	-

A diferença entre os resultados experimentais obtidos e os da Ficha Técnica deve-se provavelmente à Ficha Técnica apresentar resultados com os tijolos inteiros e a campanha experimental de caracterização do tijolo ter sido efetuada já com os tijolos cortados (provetes). Além disso, alterações da temperatura de queima dos

tijolos, ocorridas na fábrica ao longo dos anos, e alguma variabilidade das características técnicas dos lotes de argila anualmente utilizados na produção (de acordo com informação do fabricante) podem também justificar algumas diferenças entre os dados da ficha técnica e os dados experimentais obtidos. Pelos provetes apresentarem dimensões muito inferiores às dos tijolos, a resistência à compressão não foi realizada para os tijolos cortados.

Quatro provetes de tijolo foram preparados para cada tipo de tratamento e de aplicação estudado, incluindo provetes a tratar com água (referência 1) ou a não serem tratadas (referência 0). Os provetes de tijolo cerâmico foram colocados em placas de Petri, nivelados e fixados com plasticina na superfície inferior antes do biotratamento, quando necessário, para evitar o escorregamento do tratamento superficial com a ligeira inclinação de alguns provetes.

As argamassas de cal aérea foram produzidas com cal aérea CL90-S da Lusical, Grupo Lhoist, classificada de acordo com a EN 459-1 (2015) e areia de rio siliciosa do mesmo lote da utilizada por García-González *et al.* (2020). A composição química de cal aérea do mesmo produtor foi avaliada por Gameiro *et al.* (2014). A cal aérea e a areia foram avaliadas pelo ensaio de baridade com base na norma NP EN 1097-3 (2002). A cal aérea apresentou uma baridade de 0,391 kg/dm<sup>3</sup> e a areia de rio uma baridade de 1,539 kg/dm<sup>3</sup>. Como expectável, a baridade da areia foi muito superior à da cal. A distribuição granulométrica da areia foi determinada de acordo com a EN 1015-1/A1 (1998/2006) e é apresentada na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4.** Distribuição do tamanho de partícula das areias

Número da Peneira	3/8"	4	8	16	30	50	100	200
Malha (mm)	9,50	4,75	2,36	1,19	0,600	0,300	0,150	0,075
Passagem (%)	100,0	99,3	92,8	72,1	40,6	12,0	2,7	0,7

Para ser biotratada, foi produzida uma única argamassa com um traço volumétrico (cal:areia) de 1:3. A partir das baridades de cada material seco, o traço em volume foi transformado no traço em massa de 1:11,8 (cal aérea:areia) e a argamassa foi produzida. A relação água da torneira/ligante utilizada foi de 2,5. A caracterização desta argamassa foi avaliada no estado fresco pelo ensaio de consistência por mesa de espalhamento, com base na norma EN 1015-3 (1999), e massa volúmica fresca em conformidade com a norma EN 1015-6 (1999). Obteve-se uma consistência de 175 mm (Tabela A.5 - Anexo I) e a massa volúmica de 1,88 kg/dm<sup>3</sup> (Tabela A.6 - Anexo I).

Posteriormente, essa argamassa foi colocada dentro de moldes metálicos, com dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm, que foram compactados mecanicamente em duas camadas, cada uma com 20 pancadas da mesa de compactação, e a superfície rasada. Ao fim de cinco dias, foram desmoldados e realizou-se o ensaio de retração linear de secagem da argamassa a utilizar no biotratamento para caracterizar no seu estado endurecido em conformidade com a DIN 18947 (2013) e o descrito por Santos *et al.* (2017). Para a determinação da retração linear, utilizaram-se 12 provetes prismáticos. O resultado da retração linear, obtido pela diferença de comprimento face ao comprimento do molde, foi de  $0,12 \pm 0,04$  % (Tabela A.7 - Anexo I). Os provetes foram colocados em condição de cura, com a base sobrelevada, até atingirem 8 meses em condições climáticas

de temperatura de  $22 \pm 3$  °C e de UR igual a  $60 \pm 5$  %, idade em que se considerou já ter atingido um nível de carbonatação elevado. Então, cada amostra de argamassa foi cortada em 5 provetes similares de 40 mm x 40 mm x 30 mm.

### **3.3 Produção das argamassas bioformuladas, cura e caracterização no estado fresco**

O descrito nesta subsecção foi publicado em Oliveira *et al.* (2020). As argamassas bioformuladas foram produzidas com a mesma cal aérea e areia de rio da argamassa dos provetes utilizados para o biotratamento, referidas na subsecção anterior. Assim sendo, três lotes idênticos de argamassa foram produzidos com uma razão volumétrica cal:areia também de 1:3, cuja proporção de massa foi de 1:11,8. A mesma massa dos componentes secos (cal hidratada em pó e areia) foi utilizada para todas as argamassas. Uma argamassa de controle (C) foi preparada com água da torneira. Nas argamassas bioformuladas, a água da amassadura foi substituída pelas suspensões líquidas de dois bioprodutos. Uma foi produzida com EC+Fe\_L-W+ e a outra com MMC\_G\_S-L. O teor de líquido de amassadura (água ou suspensão de bioproducto) foi decidido como aquele que permitia a um técnico experiente produzir argamassas de cal aérea trabalháveis, que pudessem ser aplicadas *in loco* como junta de alvenaria. A quantidade de água utilizada para a argamassa Controle foi de 185 mL e a quantidade de suspensão de bioproducto para as argamassas bioformuladas foi de 175 mL e 200 mL, respectivamente para EC+Fe\_L-W+ e MMC\_G\_S-L. Para validar a sua influência nas argamassas, a consistência no estado fresco foi avaliada por mesa de espalhamento (EN 1015-3, 1999). Também foi decidido não fixar a consistência porque a comunidade científica que pesquisa em argamassas de cal está a discutir a validade deste ensaio, nomeadamente no âmbito do RILEM TC 277 - LHS: *Specifications for testing and evaluation of lime-based repair materials for historic Structures*.

Os provetes de argamassa foram produzidos enchendo manualmente moldes cilíndricos de PVC com altura de 2 cm e diâmetro de 6,8 cm. Os provetes apresentavam uma superfície de fundo bastante regular resultante da superfície metálica onde foram moldados e uma superfície menos regular no topo, resultante da regularização com espátula. A desmoldagem ocorreu 60 dias após a produção por meio do corte dos moldes de PVC. A cura dos provetes continuou então com a base elevada para garantir a carbonatação também pela superfície inferior, por mais 30 dias a uma temperatura de  $22 \pm 2$  °C e UR de  $65 \pm 5$  %. Foram produzidos seis provetes de cada argamassa. No entanto, um dos provetes de controle foi quebrado quando desmoldado.

### **3.4 Campanhas experimentais**

A Tabela 3.5 apresenta o resumo das campanhas experimentais para cada objetivo específico deste trabalho, indicando: o tipo de tratamento efetuado, os materiais tratados, os bioprodutos e métodos de aplicação utilizados, a exposição dos provetes e os ensaios realizados.



**Tabela 3.5.** Campanhas experimentais realizadas por objetivos específicos

Objetivos	Campanhas Experimentais	Tipo de tratamento	Materiais	Bioprodutos	Métodos de aplicação	Exposição	Ensaios
1°	1ª	Biotratamento	Tijolos cerâmicos	EC+Fe EC+Fe-20 EC+Fe_L-LB EC+Fe_L-W MMC_G_S MMC_G_S-20 MMC_G_S-L	Gotejamento sem alimentação	Laboratório	Visual Gota de água Dureza superficial
	3ª		Tijolos cerâmicos	EC+Fe_L-W EC+Fe_L-W+ MMC_G_S-L MMC_B_S-L			Gotejamento sem alimentação e imersão
			Argamassa de cal aérea	EC+Fe_L-W EC+Fe_L-W+ MMC_G_S-L MMC_G_S-L+	Gotejamento sem alimentação		
	4ª		Tijolos cerâmicos	EC+Fe_L-W MMC_G_S-L Paraloid			
2°	2ª	Biotratamento	Tijolos cerâmicos	EC+Fe_L-W	Gotejamento sem alimentação Pulverização Cataplasma Pincelagem Capilaridade	Laboratório	Visual Gota de água Dureza superficial Análise SEM/EDS Análise XRD
	3ª				Gotejamento com e sem alimentação Imersão		Visual Gota de água Imersão
3°	1ª	Biotratamento	Tijolos cerâmicos	EC+Fe EC+Fe-20 EC+Fe_L-LB EC+Fe_L-W	Gotejamento sem alimentação	Exterior (cobertura do DEC - exposta a sul)	Visual Gota de água
	4ª			EC+Fe_L-W+ MMC_G_S-L Paraloid	Pincelagem		
	5ª			EC+Fe_L-W EC+Fe_L-W+ MMC_G_S-L MMC_G_S-L	Pulverização com e sem alimentação/ reaplicação	Parede de um edifício exposta a sul	Visual Tubos de Karsten Dureza superficial
4°	6ª	Bioformulação	Argamassa de cal aérea	EC+Fe_L-W+ MMC_G_S-L	-	Laboratório	Visual Massa volúmica MIP Condutibilidade térmica Gota de água Capilaridade Imersão Secagem Dureza superficial Resistência à compressão



Em suma, esta tese foi dividida em seis campanhas experimentais, no intuito de alcançar os objetivos específicos. A primeira campanha foi relativa ao biotratamento de provetes de tijolo cerâmico utilizando sete bioprodutos, resultantes de diferentes preparações/acondicionamentos: em estados fresco, congelado e liofilizado. Os diferentes acondicionamentos procuraram aferir a viabilidade de futura aplicação em obra. Nesta campanha, os provetes de tijolo cerâmico foram colocados em placas de Petri, mas não nivelados antes do biotratamento, e algum escorrimento do tratamento superficial ocorreu com a ligeira inclinação de alguns provetes. Esses provetes, depois de biotratados em aplicação única (sem alimentação) por gotejamento, foram acondicionados em laboratório e outros no exterior (cobertura do Departamento de Engenharia Civil – DEC - da FCT NOVA, sob condições ambientais de exposição natural a Sul, no hemisfério Norte) após 18 h do final de aplicação, para avaliar o efeito de duas distintas exposições. Os provetes foram colocados sobre ripas plásticas para impedir ascensão capilar a partir de uma base de madeira, com a superfície tratada na horizontal. Durante a primeira semana de exposição, para que não estivessem sujeitos a eventual chuva incidente, foi colocada sobre eles uma cobertura de vidro a uma distância de 10 cm dos provetes como se fosse um telheiro (Figura 3.4), mas sem bloquear a incidência da luz na parte superior dos provetes e não criando efeito “estufa”. Nos dias de realização de ensaios, os provetes eram retirados da cobertura do DEC 4,5 h antes e colocados no ambiente laboratorial para equilíbrio. Após os ensaios, os provetes retornavam para o ambiente exterior. Os provetes de tijolo biotratados e expostos na cobertura do DEC receberam a mesma codificação dos bioprodutos com a adição de \_Ext no final. A presente campanha abrangeu o 1º e o 3º objetivos específicos desta tese: avaliação do efeito de diferentes tipos de bioprodutos para tratamentos superficiais em provetes de tijolo cerâmico e avaliação do efeito da exposição após o biotratamento, respectivamente.



**Figura 3.4.** Provetes biotratados com diferentes bioprodutos expostos na cobertura do DEC, com uma proteção sobrelevada de vidro durante a primeira semana de tratamento

Na segunda campanha experimental foi escolhido um tipo de bioproduto (liofilizado) preparado de forma a poder ser aplicado *in situ* e, de forma semelhante, avaliada a eficácia e a durabilidade de cinco diferentes métodos de aplicação (gotejamento sem alimentação, pulverização, gaze umedecida, pincelagem e capilaridade) monitorados por cerca de um ano, abrangendo o 2º objetivo específico: avaliação da influência do método de aplicação dos bioprodutos. A escolha do bioproduto EC+Fe\_L-W decorreu de os resultados apresentados

terem sido semelhantes aos bioprodutos frescos (no momento do planejamento da campanha) e por ser de fácil armazenamento, transporte e preparação em caso de utilização em obras (bastando ressuspender em água da torneira).

Na terceira campanha experimental analisa-se o efeito de biotratamentos em provetes de tijolo cerâmico, utilizando dois novos bioprodutos e repetindo outros dois (EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L) para efeito comparativo e reprodutivo. Esta campanha abrange ainda o biotratamento em provetes de argamassas de cal aérea com quatro bioprodutos liofilizados. Três métodos de aplicação foram realizados: gotejamento em aplicação repetida (com alimentação) e única (sem alimentação), além da imersão. Em todos os biotratamentos realizados neste estudo, com exceção da imersão, o volume de bioproduto aplicado por área superficial do provete é igual a 0,125 mL por cm<sup>2</sup>. Os provetes biotratados por imersão foram imersos em 90 mL do bioproduto. Esta campanha abrangeu o 1º e o 2º objetivos específicos.

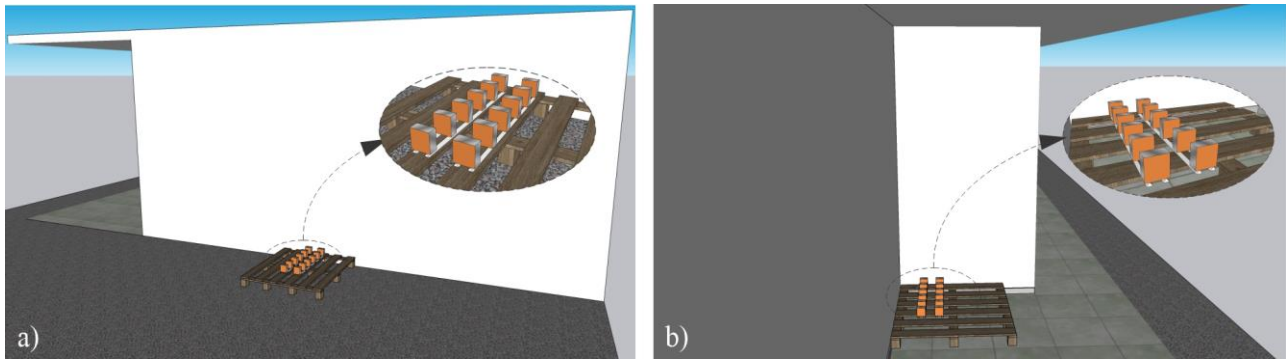
A quarta campanha experimental se refere ao estudo comparativo de dois bioprodutos estudados com um consolidante vendido no mercado (Paraloid B72), este último disponibilizado pela Professora Inês Coutinho do Departamento de Conservação e Restauro da FCT NOVA, sendo expostos em laboratório e na cobertura do DEC. Porém existem algumas diferenças, as quais estão apresentadas na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6.** Diferenças entre o estudo comparativo de bioprodutos liofilizados em água com o Paraloid realizado em laboratório e no exterior

Comparativo	Laboratório	Exterior
Bioproduto	EC+Fe_L-W	EC+Fe_L-W+
Aplicação	Gotejamento	Pincelagem
Posição da superfície biotratada	Horizontal	Vertical

As justificativas destas alterações foram: a) o bioproduto EC+Fe\_L-W foi substituído por EC+Fe\_L-W+, tendo em vista seus melhores resultados em laboratório; b) a aplicação *in loco* por pincelagem, para que fosse reprodutível em obra; e c) os provetes foram colocados na posição vertical com o objetivo de melhor simular a aplicação em uma parede. Além destas alterações, as faces laterais e traseira dos provetes foram isoladas com fita adesiva laminada para uma melhor simulação de uma parede.

Para simular condições de aplicação *in situ* no exterior, 6 h antes da aplicação os provetes a avaliar no exterior foram colocados na cobertura do DEC, divididos em dois locais: expostos ao Sul (com incidência direta do sol – Figura 3.5a) e expostos ao Norte (abaixo de uma laje, sem incidência direta do sol – Figura 3.5b), em dia ensolarado e com condições climáticas de temperatura de  $19 \pm 4$  °C e de UR igual a  $45 \pm 10$  %. Esta campanha abrangeu também o 1º e o 3º objetivos específicos: avaliação do efeito de diferentes tipos de bioprodutos para tratamentos superficiais em provetes de tijolo cerâmico e avaliação do efeito da exposição após o biotratamento, respectivamente.



**Figura 3.5.** Provetes biotratados com EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L, além dos tratados com Paraloid e os sem tratamentos (controles), situados no exterior expostos a Sul (a) e a Norte (b)

A quinta campanha experimental se refere ao biotratamento *in situ*, em tijolos cerâmicos maciços deteriorados existentes numa parede de um edifício em posição frontal exposta a Sul, utilizando quatro bioprodutos diferentes (EC+Fe\_L-W, EC+Fe\_L-W+, MMC\_G\_S-L- e MMC\_G\_S-L). Neste caso, as aplicações destes bioprodutos ocorreram de forma única (sem alimentação/reaplicação) e repetida (com alimentação/ reaplicação) por pulverização. O método foi escolhido com base nos resultados obtidos na análise dos diferentes métodos de aplicação e ser bastante prático na sua utilização em obra. Para realizar o estudo *in situ*, inicialmente, realizou-se a decapagem do terreno próximo à parede, para que a vegetação presente não interferisse na aplicação dos bioprodutos e nos ensaios a serem realizados. Em seguida, analisou-se visualmente a degradação dos tijolos da parede, para que fossem selecionados os mais semelhantes possíveis para realização de ensaios prévios. O referido ensaio prévio à aplicação foi realizado utilizando apenas o *spray* (borrifador com capacidade de 90 mL), que seria utilizado para aplicação dos bioprodutos, com água para obtenção de dados, como por exemplo: escozimento, distância entre o jato e os tijolos, e abrangência do jato. Assim sendo, constatou-se que os tijolos em geral suportavam até 15 jatos de água por vez, que após esta quantidade começava o escozimento, que a distância adequada era entre 8 a 10 cm e que cada jato cobria um terço da dimensão do tijolo exposta em comprimento (24 cm x 7 cm). Outros procedimentos prévios antes das aplicações dos bioprodutos também foram executados, como: escovagem da parede um dia antes com escova de pelos finos e macios, com o intuito de limpar a superfície a ser biotratada, e realização uma semana antes dos ensaios de dureza superficial (utilizando o durômetro) e absorção de água sob baixa pressão (tubos de Kars-ten), para poder avaliar a evolução de cada tratamento. Posteriormente, os tijolos foram selecionados e numerados por tratamento, levando em consideração o comportamento de absorção de água mais parecido, e a localização dos tijolos, tentando sempre escolher os tijolos próximos para facilitar no momento da aplicação e para evitar distinção dos resultados por distanciamento entre eles, conforme apresentado na Figura 3.6.



Nota: As siglas EC, EC+, MMC e MMC- se referem aos biotratamentos com EC+Fe<sub>L</sub>-W, EC+Fe<sub>L</sub>-W+, MMC<sub>G</sub>-S-L e MMC<sub>G</sub>-S-L-, respectivamente

**Figura 3.6.** Localização dos tratamentos na parede: com alimentação/ reaplicação (letras em preto) e sem alimentação/ reaplicação (letras em roxo)

Em relação aos biotratamentos realizados *in situ*, efetuou-se também, em alguns tijolos, duas alimentações com meio LB (em tijolos biotratados com EC+Fe<sub>L</sub>-W ou EC+Fe<sub>L</sub>-W+, devido ao fato de o LB ser o meio de crescimento das bactérias de *E. coli*) ou duas reaplicações com MMC<sub>G</sub>-S-L- ou MMC<sub>G</sub>-S-L, em todos os casos com intervalos de 24 h, após o biotratamento. O dia da aplicação foi ensolarado e com condições climáticas de temperatura igual a  $19 \pm 6$  °C e de UR igual a  $57 \pm 14$  %, durante as 5 h de aplicação. O dia da primeira alimentação/reaplicação foi nublado, porém sem chuva, com temperatura igual a  $19 \pm 3$  °C e de UR igual a  $58 \pm 6$  % durante as 2 h de trabalho. Já o dia da segunda alimentação/reaplicação voltou a ser ensolarado, com temperatura igual a  $17 \pm 2$  °C e de UR igual a  $57 \pm 3$  % durante outras 2 h de trabalho.

Por último, a sexta campanha experimental se refere ao 4º objetivo específico, ou seja, à bioformulação de argamassas de cal aérea com dois bioprodutos liofilizados, ressuspensos em água e utilizados como líquido de amassadura, para avaliação da melhoria de algumas propriedades (como a redução da absorção de água), mas mantendo a compatibilidade com materiais históricos e, por isso, sem alterar significativamente outras características físico-mecânicas.

### 3.5 Caracterização dos métodos de aplicação

Diferentes métodos de aplicação foram estudados e comparados com provetes não tratados: gotejamento (com ou sem alimentação), pulverização (*spray*), gaze umedecida, pincelagem, capilaridade e imersão. Os métodos por gotejamento, por capilaridade e por imersão foram selecionados, uma vez que são facilmente aplicados em condições laboratoriais controladas e, embora difíceis de aplicar em canteiros de obras, podem ser utilizados para a proteção de obras-de-arte. O método de gaze umedecida é usado atualmente por conser-

vadores para tratar obras de arte (como por exemplo esculturas) e outros elementos do patrimônio cultural semelhantes. Tanto a pulverização quanto a pincelagem são facilmente aplicadas no local da edificação a ser tratada. A pulverização é particularmente útil quando se utilizam bioprodutos de baixa viscosidade, sendo um método rápido e viável, para tratar todos os tipos de superfícies, verticais ou horizontais, facilitando a aceitação pelos conservadores e demais profissionais da construção civil. Comparado com a pulverização, a pincelagem é mais demorada, e quando a superfície a tratar tem baixa coesão, as partículas podem ser arrastadas.

### **3.5.1 Gotejamento com ou sem alimentação**

A aplicação gota a gota de até 2 mL do bioproduto foi realizada de acordo com a Figura 3.7a, usando uma micropipeta na superfície de ensaio de corte horizontal de cada provete, seguindo um esquema em grelha de 9 pontos com duas aplicações sequenciais ( $\approx 111 \mu\text{L}$  por cada gota). No gotejamento com alimentação ocorreram duas alimentações com meio LB (em provetes biotratados com EC+Fe\_L-W, devido ao fato de o LB ser o meio de crescimento das bactérias de *E. coli*), com intervalos de 24 h após o biotratamento.

### **3.5.2 Pulverização**

Dois mL de bioproduto foram transferidos para um recipiente de *spray*. Em laboratório, a superfície do provete foi colocada horizontalmente e a pulverização ocorreu perpendicularmente à superfície; a extremidade de pulverização foi mantida a uma distância de 8 a 10 cm da superfície do provete. Um total de 15 jatos foram pulverizados para aplicar os 2 mL de bioproduto, também com duas aplicações sequenciais (a primeira com 8 jatos e a segunda, após absorção, com 7 jatos), cada um deles cobrindo totalmente a superfície de corte do provete (Figura 3.7b).

### **3.5.3 Gaze umedecida**

Um quadrado de gaze médica de algodão (200 mm x 200 mm, dobrado no tamanho de 40 mm x 40 mm) foi colocado em uma placa de Petri e impregnado gota a gota com uma micropipeta seguindo a grade de 9 pontos com 2 mL de bioproduto. Em seguida, a placa de Petri com a gaze foi colocada sobre a superfície de corte de ensaio do provete e mantida em contato direto por 8 h (Figura 3.7c).

### **3.5.4 Por pincelagem**

Antes da primeira aplicação, uma escova seca com cerdas brancas macias (tamanho das cerdas 20 mm com largura total de 10 mm) foi embebida no bioproduto. Em seguida, 2 mL do bioproduto foram aplicados por pincelagem contínua da superfície de corte dos provetes até a saturação, umedecendo a escova no bioproduto entre cada pincelada. Posteriormente, após absorção, aplicou-se da mesma forma o restante dos 2 mL. (Figura 3.7d).

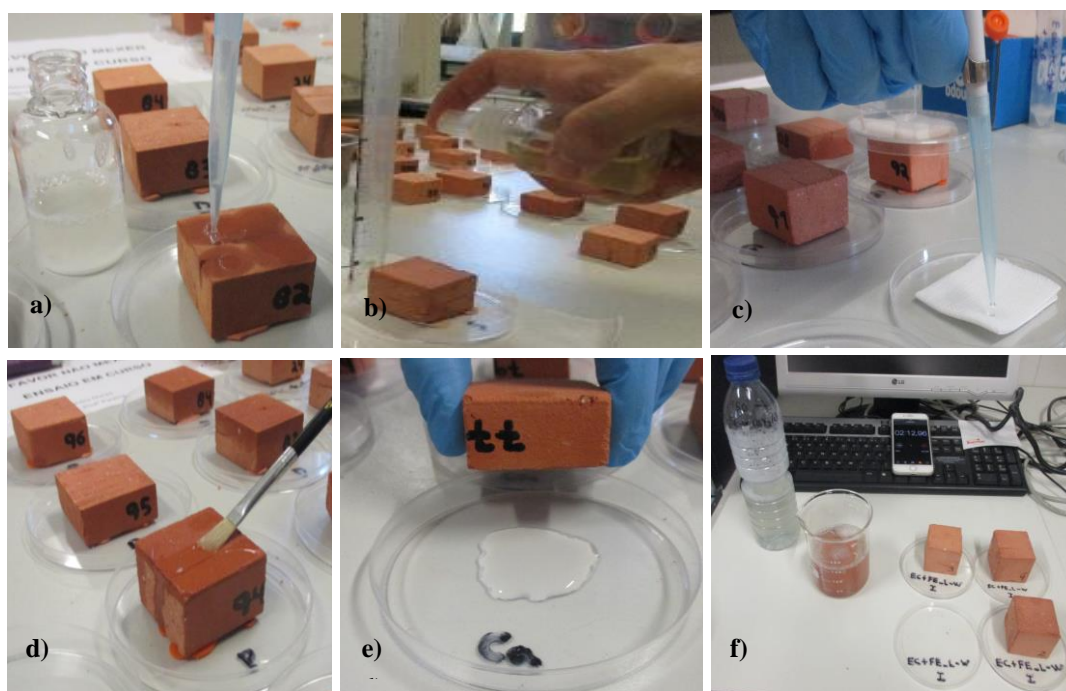


### 3.5.5 Por capilaridade

Dois mL do bioproducto foram transferidos para uma placa de Petri e o provete de tijolo foi colocado no topo, com a superfície de corte de ensaio a ser biotratada exposta para baixo. Após 8 h, o provete foi virado ao contrário, com a superfície tratada exposta para cima (Figura 3.7e).

### 3.5.6 Por imersão

O provete foi colocado dentro de um copo com diâmetro de 7 cm, sem a base sobrelevada. Encheu-se o recipiente com bioproducto até atingir aproximadamente 0,5 cm acima do topo do provete. Este procedimento foi repetido para o segundo provete, aproveitando o bioproducto utilizado no primeiro tratamento. A cada duas imersões, deitava-se fora o conteúdo e colocava-se outro novo. O tempo de imersão de cada provete foi de 15 minutos, período no qual, que ao realizar uma simulação de tratamento com água em um provete de tijolo cerâmico, as bolhas de ar desapareceram do provete (Figura 3.7f).



**Figura 3.7.** Aplicação dos bioprodutos por: (a) gotejamento, (b) pulverização, (c) gaze umedecida, (d) pincelagem, (e) capilaridade e (f) imersão

## 3.6 Procedimentos de ensaios para avaliação dos biotratamentos

Nesta subsecção são apresentados os ensaios realizados após os biotratamentos em provetes. Sintetiza-se na Tabela 3.7 o número de provetes utilizados por ensaio.

**Tabela 3.7.** Número de provetes analisados com cada biotratamento por tipo de material e ensaio realizado na globalidade e por objetivo

Ensaio	Material	Bioproducto	Nº de provetes /ensaio	Nº de provetes/ 1º objetivo	Nº de provetes/ 2º objetivo	Nº de provetes/ 3º objetivo
Observação visual	Tijolo	EC+Fe	8	4	0	4
		EC+Fe-20	8	4	0	4
		EC+Fe_L-LB	8	4	0	4
		EC+Fe_L-W	47	11	32	4
		EC+Fe_L-W+	10	4	0	6
		MMC_G_S	4	4	0	0
		MMC_G_S-20	4	4	0	0
		MMC_G_S-L-	0	0	0	0
		MMC_G_S-L	17	11	0	6
		MMC_B_S-L	4	4	0	0
	Paraloid	9	3	0	6	
	Argamassa	EC+Fe_L-W	4	4	0	0
		EC+Fe_L-W+	4	4	0	0
		MMC_G_S-L	4	4	0	0
MMC_G_S-L+		4	4	0	0	
Variação da massa	Tijolo	EC+Fe_L-W	3	3	0	0
		MMC_G_S-L	3	3	0	0
		Paraloid	3	3	0	0
Absorção da gota de água por gravidade	Tijolo	EC+Fe	8	4	0	4
		EC+Fe-20	8	4	0	4
		EC+Fe_L-LB	8	4	0	4
		EC+Fe_L-W	47	11	32	4
		EC+Fe_L-W+	10	4	0	6
		MMC_G_S	4	4	0	0
		MMC_G_S-20	4	4	0	0
		MMC_G_S-L-	0	0	0	0
		MMC_G_S-L	17	11	0	6
		MMC_B_S-L	4	4	0	0
		Paraloid	9	3	0	6
		W	8	4	0	4
		C	29	11	8	10
Absorção da gota de água por gravidade	Argamassa	EC+Fe_L-W	4	4	0	0
		EC+Fe_L-W+	4	4	0	0
		MMC_G_S-L	4	4	0	0
		MMC_G_S-L+	4	4	0	0
		C	4	4	0	0
Absorção de água por imersão	Tijolo	EC+Fe_L-W	4	0	4	0
		C	4	0	4	0
Secagem	Tijolo	EC+Fe_L-W	3	3	0	0
		MMC_G_S-L	3	3	0	0
		Paraloid	3	3	0	0
		C	3	3	0	0

**Tabela 3.7.** Número de provetes analisados com cada biotratamento por tipo de material e ensaio realizado na globalidade e por objetivo (Cont.)

Ensaio	Material	Bioproduto	Nº de provetes /ensaio	Nº de provetes/ 1º objetivo	Nº de provetes/ 2º objetivo	Nº de provetes/ 3º objetivo
Dureza superficial	Tijolo	EC+Fe	4	4	0	0
		EC+Fe-20	4	4	0	0
		EC+Fe_L-LB	4	4	0	0
		EC+Fe_L-W	28	4	24	0
		EC+Fe_L-W+	0	0	0	0
		MMC_G_S	4	4	0	0
		MMC_G_S-20	4	4	0	0
		MMC_G_S-L-	0	0	0	0
		MMC_G_S-L	4	4	0	0
		W	4	4	0	0
C	8	4	4	0		
Análise SEM/EDS	Tijolo	EC+Fe_L-W	2	0	2	0
		C	1	0	1	0
Análise XRD	Tijolo	EC+Fe_L-W	1	0	1	0

### 3.6.1 Observação visual da estética

Uma das características mais importantes de um produto a ser usado para proteção de materiais de construção antigos e obras de arte é a não interferência significativa na estética do material a ser tratado (Franzoni *et al.* 2014). Portanto, o topo das superfícies dos provetes dos materiais estudados foi visualmente observado após as aplicações dos bioprodutos e secagem (após 24 h) com escala de cores Kodak®. Ao longo de toda a campanha avaliou-se a estética das superfícies tratadas.

### 3.6.2 Variação da massa

Este ensaio foi realizado pesando 2 mL de cada bioproduto (os quais seriam aplicados), além dos provetes de tijolo antes e logo após os tratamentos superficiais, ainda umedecidos, para conhecer a taxa de transmissão do volume de bioproduto aplicado nos provetes. A taxa de transmissão (Tx) foi calculado pela equação 3.1:

$$T_x = \left( \frac{m_s - m_d}{m_b} \right) \times 100 (\%) \quad (\text{eq. 3.1})$$

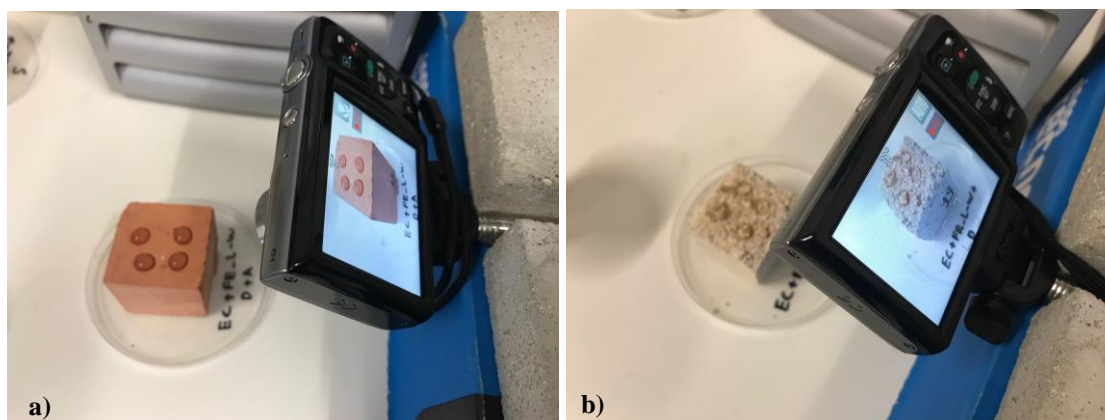
onde  $m_s$  é a massa do provete (kg) após o tratamento,  $m_d$  é a massa (kg) antes do tratamento e  $m_b$  é a massa (kg) de 2 mL do bioproduto.

### 3.6.3 Absorção da gota de água por gravidade

A eficácia dos biotratamentos propostos foi avaliada medindo o tempo para uma gota de água ser absorvida pela superfície de corte tratada dos provetes de tijolo e de argamassa. O ensaio de absorção da gota de água foi realizado com base no descrito por RILEM II 8b (1980) e Parracha *et al.* (2019). Este ensaio consistiu em liberar uma gota de água (0,1 mL) em cada canto da superfície biotratada, com uma distância fixa de 1,5-2,0



cm entre a extremidade da micropipeta e a superfície ensaiada, e registrar o tempo até cada gota de água ser completamente absorvida. Uma câmera de vídeo foi usada para gravar o ensaio, a fim de determinar o tempo de absorção com mais precisão (Figura 3.8).



**Figura 3.8.** Ensaio de absorção da gota de água em provetes de tijolo (a) e de argamassa (b)

### 3.6.4 Absorção de água sob baixa pressão

O ensaio de absorção de água sob baixa pressão foi realizado apenas na superfície de tijolos em parede, tendo por base a norma EN 16302 (2013), utilizando tubos de Karsten (Figura 3.9), com uma escala graduada de 0,0 a 4,0 mL, plasticina para selar a toda a volta os tubos no tijolo e garantindo uma área de contato central. No momento em que se colocaram os 4 mL de água no tubo de Karsten ativou-se o cronômetro para se ter um controle do tempo das medições do nível de absorção de água dos tijolos, e efetuaram-se as medições dos níveis de absorção no intervalo de tempo de 15 minutos. Sempre que a absorção de água do provete foi maior que 4 mL nesse período, preencheu-se novamente os 4 mL no tubo. Os resultados da quantidade total de água absorvida por cada tratamento superficial foram encontrados através da média entre os 3 tijolos biotratados com o mesmo bioproduto.



**Figura 3.9.** Ensaio de absorção de água sob baixa pressão com tubos de Kasten na parede exterior em que foram realizados os biotratamentos *in situ* em tijolos cerâmicos maciços deteriorados

### 3.6.5 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão em provetes de tijolo foi realizado com base na norma EN 772-21 (2011). Os provetes não foram secos em estufa, devido à existência de componentes orgânicos; foram estabi-

lizados em sala condicionada sob condições higrotérmicas controladas ( $20 \pm 2$  °C e UR de  $55 \pm 5$  %), durante 24 h. Os provetes foram pesados em balança com precisão de 0,001 g, sendo registradas suas massas secas ( $m_d$ ) e, posteriormente, colocados sobre uma fina rede de plástico dentro de uma caixa de plástico fechada, onde ficaram imersos em água a uma profundidade de 10 mm (lâmina de água acima do provete). A altura de água acima dos provetes foi medida com uma régua e mantida durante todo o ensaio. Após 48 h, os provetes foram retirados da água e, com pano úmido, o excesso superficial de água foi retirado, sendo imediatamente pesados ( $m_s$ , em g). Após este processo, a absorção de água ( $W$ ) foi determinada pela equação 3.2:

$$W = \frac{m_s - m_d}{m_d} \times 100 \text{ (\%)} \quad (\text{eq. 3.2})$$

### 3.6.6 Secagem

O ensaio de secagem foi realizado em provetes de tijolo e determinado de acordo com a EN 16322 (2013). As superfícies laterais dos provetes foram impermeabilizadas com fita adesiva metálica e impermeável. As superfícies das bases (não tratadas) dos provetes de tijolo foram colocadas 48 h em contato total com uma película de água de 2 mm (sobreelevadas), dentro de uma caixa fechada onde previamente se criou ambiente saturado em UR. Após esse período os provetes foram retirados da caixa e colocados sobre superfície plana e metálica (bloqueando a secagem por essa superfície) na mesma posição: a superfície não tratada, antes em contato com a água, foi colocada em contato com a bancada, ocorrendo a secagem pela superfície tratada. As condições higrotérmicas durante o ensaio foram de temperatura  $20 \pm 2$  °C e UR de  $55 \pm 5$  %. A primeira leitura da massa (quando  $t = 0$ ) ocorreu com os provetes ainda completamente saturados de água, correspondendo à pesagem do provete após as 48 h em contato com água. Na primeira hora de ensaio, os provetes foram pesados a cada 10 minutos. Após a primeira hora, as pesagens ocorreram a cada hora durante 7 h. As pesagens subsequentes foram então realizadas de 4 em 4 h entre 20 h e 32 h e entre 44 h e 56 h. A partir do terceiro dia, as pesagens subsequentes foram realizadas uma vez por dia durante os seguintes 9 dias, encerrando o ensaio ao atingir 1 % de diferença de massa entre duas pesagens consecutivas.

A quantidade residual de água presente no provete por unidade de área  $M_i$  após o tempo definido de secagem é calculada pela equação 3.3:

$$M_i = \frac{m_i - m_f}{A} \text{ (Kg/m}^2\text{)} \quad (\text{eq. 3.3})$$

onde  $m_i$  (kg) é a massa do provete no tempo  $t_i$ ,  $m_f$  (kg) é a massa do provete no final do ensaio e  $A$  ( $m^2$ ) é a área de secagem. São determinadas as curvas de secagem, por tempo e por raiz quadrada do tempo em abscissas, de cada provete e calculadas as taxas de secagem médias, na 1ª e 2ª fases de secagem, para cada tijolo. A taxa de secagem dos tijolos da 1ª fase de secagem foi determinada pelo declive do segmento reto definido pelas massas iniciais da curva de secagem em função do tempo, enquanto que a da 2ª fase de secagem é obtida pelo declive do segmento reto em um período intermédio da curva de secagem em função da raiz quadrada do tempo.

### **3.6.7 Dureza superficial**

A dureza superficial foi determinada nos provetes de tijolo, de acordo com ASTM D2240 (2000), utilizando um durômetro PCE Shore A (PCE Instruments), com uma escala entre 0 e 100. A dureza superficial foi avaliada na face superior do provete em 12 pontos distintos ao longo da superfície do provete. O valor final da dureza superficial foi calculado como o valor médio.

### **3.6.8 Análise SEM/EDS**

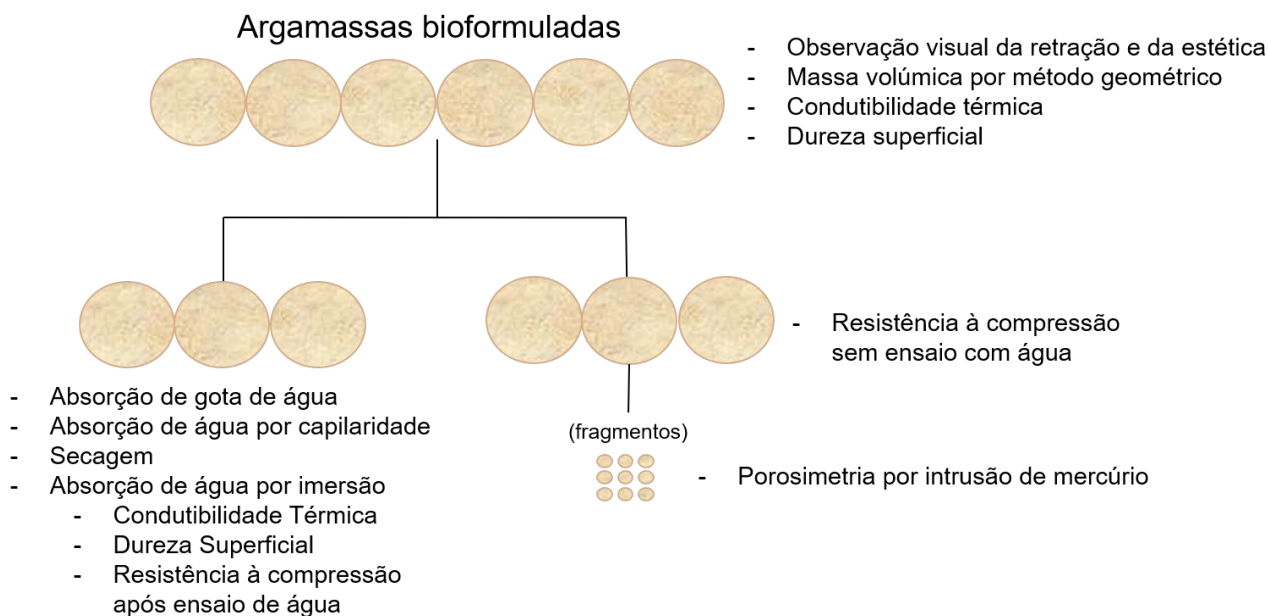
O estudo micrográfico da superfície dos provetes de tijolo biotratados com EC+Fe<sub>L</sub>-W por gotejamento, 2 dias e 13 meses de aplicação, além do provete de controle, foi realizado no Laboratório Hércules (Universidade de Évora) para investigar a superfície biotratada. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varrimento (SEM) JEOL JSM-6400 complementado com um detector Oxford EDS, modelo Inca X-Sight, operando em equipamento HITACHI 3700N de baixo e alto vácuo, acoplado a um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva de energia SDD BRUKER X flash 5010 operado a 20 kV em alto vácuo e no modo de elétrons secundários. Utilizou-se ainda o SEM/EDS da Thermo Fisher, modelo Phenom Pro X para obtenção de imagens dos precipitados com maior resolução.

### **3.6.9 Análise XRD**

A composição mineralógica dos provetes de tijolo, que foram analisados pelo SEM/EDS, também foi analisada por XRD, após 16 meses de aplicação, no Laboratório Associado de Química Verde REQUIMTE – Rede de Química e Tecnologia. Usou-se um difratômetro de raios X RIGAKU MiniFlex II de bancada com radiação Cu K (alfa) operando a 30 kV e 15 mA, comprimento de onda de 1.5406 Å e varredura de 20 ° a 80 ° 2 $\theta$ . Neste ensaio, as amostras não foram previamente secas em estufa, devido à presença de elementos orgânicos.

## **3.7 Procedimentos de ensaios para avaliação das argamassas bioformuladas no estado endurecido**

A caracterização dos provetes de argamassas bioformuladas no estado endurecido foi realizada após 90 dias da sua produção (Oliveira et al., 2020). Alguns ensaios, como condutibilidade térmica, dureza da superfície por durômetro e resistência à compressão, foram realizados diretamente ou após ensaios em que os provetes foram colocados em contato com a água e subsequente secagem, para simular intemperismo acelerado. Portanto, como pode ser visto na Figura 3.10, alguns ensaios foram realizados apenas em três provetes para cada argamassa, enquanto outros foram realizados em seis provetes por argamassa.



**Figura 3.10.** Representação esquemática do programa de ensaios de cada argamassa e provetes utilizados

### 3.7.1 Observação visual da retração e da estética

A retração na secagem foi avaliada visualmente pela diferença dos provetes em relação aos moldes, antes da desmoldagem. A superfície superior de todos os provetes foi visualmente observada antes da desmoldagem com escala de cores Kodak®.

### 3.7.2 Condutibilidade térmica

A condutibilidade térmica das argamassas foi determinada antes e após o ensaio de imersão em água, com um equipamento Analisador de Transferência de Calor ISOMET 2104, com uma sonda de contato com diâmetro de 60 mm API 210412 aplicada na superfície circular moldada dos provetes. Os provetes foram previamente estabilizados em uma sala condicionada a uma temperatura de  $21 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $54 \pm 6 \%$  de UR e colocados sobre uma placa de cortiça, para isolamento em relação à bancada de trabalho (Figura 3.11). Este ensaio foi realizado para provetes que passaram e não passaram por ensaios de água. Durante os ensaios, os provetes estavam a uma temperatura de  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $57 \pm 1 \%$  de UR (antes dos ensaios de água) e a uma temperatura de  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $62 \pm 1 \%$  de UR (após ensaios de água).



**Figura 3.11.** Ensaio de condutibilidade térmica de um provete de argamassa

### 3.7.3 Massa volúmica

A análise da massa volúmica aparente pelo método geométrico foi realizada de acordo com a EN 1015-10/A1 (1999/2006). Para este ensaio, o diâmetro e a altura de cada provete foram medidos com paquímetro digital com precisão de 0,01 mm e a massa foi determinada em balança de precisão de 0,001 g. A massa volúmica média (kg/dm<sup>3</sup>) foi calculada a partir da relação entre a massa (kg) e o volume de cada provete de argamassa (dm<sup>3</sup>).

### 3.7.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A distribuição porosimétrica de cada argamassa foi determinada pelo ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) com um equipamento Micromeritics AutoPore IV. Foram preparadas amostras a partir de um provete de cada argamassa, com dimensão semelhante a uma beata de cigarro. As amostras não foram previamente secas em estufa, devido à presença de elementos orgânicos, sendo equilibradas a uma temperatura de  $21 \pm 3$  °C e  $54 \pm 6$  % de UR. O ensaio começou com análises de baixa pressão (variação entre 0 e 25 psi) e logo após alta pressão (faixa entre 30 e 30.000 psi).

### 3.7.5 Absorção da gota de água

A absorção de gota de água foi realizada conforme descrito na subsecção 3.6.3.

### 3.7.6 Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade foi determinada colocando a superfície tratada dos provetes em contato com a água, com base na EN 15801 (2009), com superfícies laterais não impermeabilizadas. Os provetes foram equilibrados em uma sala condicionada em condições higrotérmicas de temperatura  $20 \pm 2$  °C e UR de  $55 \pm 5$  %. Os provetes foram inicialmente pesados em balança de precisão de 0,001 g e colocados sobre uma rede de plástico que as sobreelevava, de forma que as superfícies do fundo ficassem em contato total com uma película de água de 2 mm, dentro de uma caixa fechada com UR saturada. As massas dos provetes foram medidas a cada minuto durante os primeiros 5 minutos e, em seguida, aos 7 e 10 minutos. Posteriormente, o peso foi avaliado a cada 5 min até 45 minutos e a cada hora até um total de 5 h de ensaio. Os provetes também foram pesados após 24 e 48 h. A altura da água foi mantida constante durante todo o ensaio. Antes de cada pesagem, o excesso de água da superfície inferior foi removido por contato rápido com um tecido úmido.

A quantidade de água absorvida após cada período de tempo definido de contato com a água ( $Q_i$ ) é calculada pela equação 3.4:

$$Q_i = \frac{m_1 - m_0}{A_s} \text{ (Kg/m}^2\text{)} \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde  $m_1$  (kg) é a massa do provete no final do tempo  $t$ ,  $m_0$  (kg) é a massa do provete seca e  $A_s$  (m<sup>2</sup>) é a área do fundo do provete em contato com a água. A curva capilar, com  $Q$  em ordenadas e raiz quadrada do tempo

em abscissas, para cada provete permitiu calcular o coeficiente de absorção capilar e a massa total de água absorvida por capilaridade por unidade de área, e respetivos desvios-padrão para cada argamassa. O coeficiente de capilaridade das argamassas foi calculado pela inclinação do segmento reto mais representativo, definido pelas pesagens iniciais. A massa total de água absorvida por capilaridade por unidade de área foi determinada pelo valor assintótico das curvas capilares.

### 3.7.7 Secagem

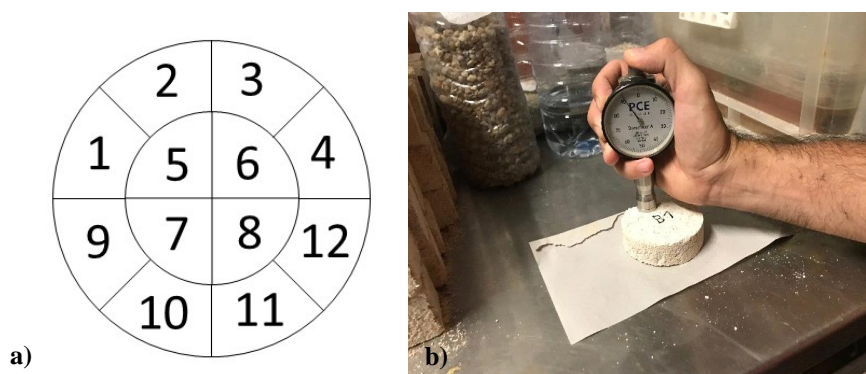
O ensaio de secagem foi determinado conforme descrito na subsecção 3.6.6. mas sem que os provetes tivessem as laterais impermeabilizadas. Por isso a área de secagem incluía não só a superfície exposta (que antes tinha estado em contato com a água) mas também a área lateral. Este ensaio foi realizado após o ensaio de absorção de água por capilaridade (com os provetes ainda completamente saturados de água), nas mesmas condições higrotérmicas dos ensaios anteriores. A primeira leitura da massa (quando  $t = 0$ ) corresponde à última pesagem do provete no ensaio capilar (massa máxima). Neste ensaio, após a pesagem ao fim de 24 h, realizou-se outra ao fim de 32 h e a última leitura foi realizada ao fim de 48 h. Para além do cálculo das taxas de secagem nas fases 1 e 2, o índice de secagem para cada provete também foi calculado utilizando a integral da curva de secagem em função da quantidade máxima de água em relação à duração do ensaio, de acordo com a EN 16322 (2013).

### 3.7.8 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção de água por imersão foi realizado em conformidade com o descrito na subsecção 3.6.5, contudo com duas diferenças: a primeira foi que os provetes foram imersos em água dentro do dessecador fechado, não sendo colocados sobre uma rede de plástico dentro de uma caixa; e a segunda foi que, desta vez, a superfície lateral dos provetes ficaram em contato com o fundo do dessecador.

### 3.7.9 Dureza superficial

A análise da dureza superficial foi realizada conforme descrito na subsecção 3.6.7, utilizando o mesmo durômetro PCE Shore A. A dureza superficial foi avaliada antes e após os ensaios com água em 12 pontos diferentes (Figura 3.12, a) ao longo da superfície moldada de cada provete (Figura 3.12, b). Este ensaio foi realizado para provetes que passaram e não passaram por ensaios de água.



**Figura 3.12.** Esquema de medição da dureza superficial (a) e ensaio em provete (b)



### 3.7.10 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos provetes de argamassa foi determinada de acordo com a EN 1015-11 (1999) usando um equipamento Zwick Rowell Z050 com uma célula de carga de 50 kN e velocidade de ensaio de 0,7 mm/min. O equipamento utilizado fornece apenas a força que causa a ruptura no provete, sendo necessário calcular a resistência à compressão ( $R_c$ ), em MPa, pelo quociente entre a força máxima compressiva ( $F_c$ ) que causa a ruptura, expressa em N, e a área da superfície comprimida ( $A$ ) em mm<sup>2</sup>. A área de compressão foi de 40 mm x 40 mm e foi garantida por duas peças de basalto muito duro, uma colocada acima e outra abaixo do provete de argamassa (Figura 3.13). O ensaio foi realizado para provetes que passaram e não passaram por ensaios de água.



**Figura 3.13.** Ensaio de resistência à compressão, visualizando-se peça de madeira utilizada para garantir o posicionamento alinhado das peças que garantiam a área de compressão

### 3.8 Metodologia de tratamento de dados

A capacidade de absorção de água pode diferir em diferentes áreas da mesma superfície ensaiada, devido às características naturais de heterogeneidade e de porosidade dos tijolos cerâmicos e da argamassa de cal aérea, mas também em decorrência dos biotratamentos, eventualmente apresentando áreas com formação de biofilme/ camada de bioproduto. A heterogeneidade dos tijolos cerâmicos também foi relatada na literatura (Franzoni *et al.* 2014 e Barnat-Hunek e Smarzewski 2015).

Portanto, o método estatístico Z-escore foi utilizado para reduzir a dispersão dos dados apresentados no ensaio de absorção de gotas de água e para excluir dados que se desviaram do valor médio. O Z-escore para cada conjunto de pontos de dados para um provete foi determinado de acordo com a equação 3.5:

$$Z = \frac{(x - \bar{x})}{D.P.} \quad (\text{eq. 3.5})$$

onde  $x$  é o tempo de absorção de uma gota de água (uma das quatro medições por provete),  $\bar{x}$  é o valor médio para as quatro réplicas biotratadas ( $4 \times 4$  pontos de dados experimentais) e D.P. é o desvio padrão dos pontos de dados experimentais das quatro repetições de cada biotratamento.

Para a análise dos dados, utilizou-se uma pontuação Z de 1,2 (ou 120 %) do desvio padrão, que de acordo com as tabelas Z (“Acumulado da média”, “Cumulativo” e “Complementar cumulativo”) representa 77 % dos dados e de fato resultou na inclusão de 75 % dos dados experimentais (no máximo 4 pontos foram excluídos).

Para cada campanha foi calculado o coeficiente de variação (C.V.), também conhecido como desvio padrão relativo (RS), definido como a razão entre o desvio padrão (D.P.) e o valor médio ( $\bar{x}$ ).

O tempo incremental (ou tempo de atraso) relativo ao controle ( $t^*$ ) para cada campanha/método de aplicação foi definido como a diferença entre o tempo médio ( $\bar{t}$ ) de absorção das gotas de água (para cada método de aplicação, 4 provetes replicados x 4 ensaios de gota de água, em um total de 16 pontos de dados experimentais) e o tempo médio ( $\bar{t}_c$ ) de absorção de água no controle amostral, dividido pelo tempo médio para absorção de água no controle do provete (em porcentagem), de acordo com a equação 3.6:

$$t^* = \frac{(\bar{t} - \bar{t}_c)}{\bar{t}_c} \times 100 \quad (\text{eq. 3.6})$$

Na avaliação dos biotratamentos (em ambientes interiores e exteriores) e métodos de aplicação (incluindo, portanto, os 3 primeiros objetivos desta tese – vide subsecção 1.2), após o método estatístico Z-score, os resultados experimentais do ensaio da gota de água foram analisados usando o software de análise estatística IBM SPSS *Statistics* (versão 24) para determinar as diferenças entre os tipos de biotratamentos e os métodos de aplicação para o mesmo período de ensaio. Análise de variância bidirecional (ANOVA) e ensaio post hoc de Tukey-Kramer foram realizados (Apêndice A). O nível de significância foi estabelecido em  $P < 0,05$ . Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) estão apresentados na Tabela A.8 (Anexo I).

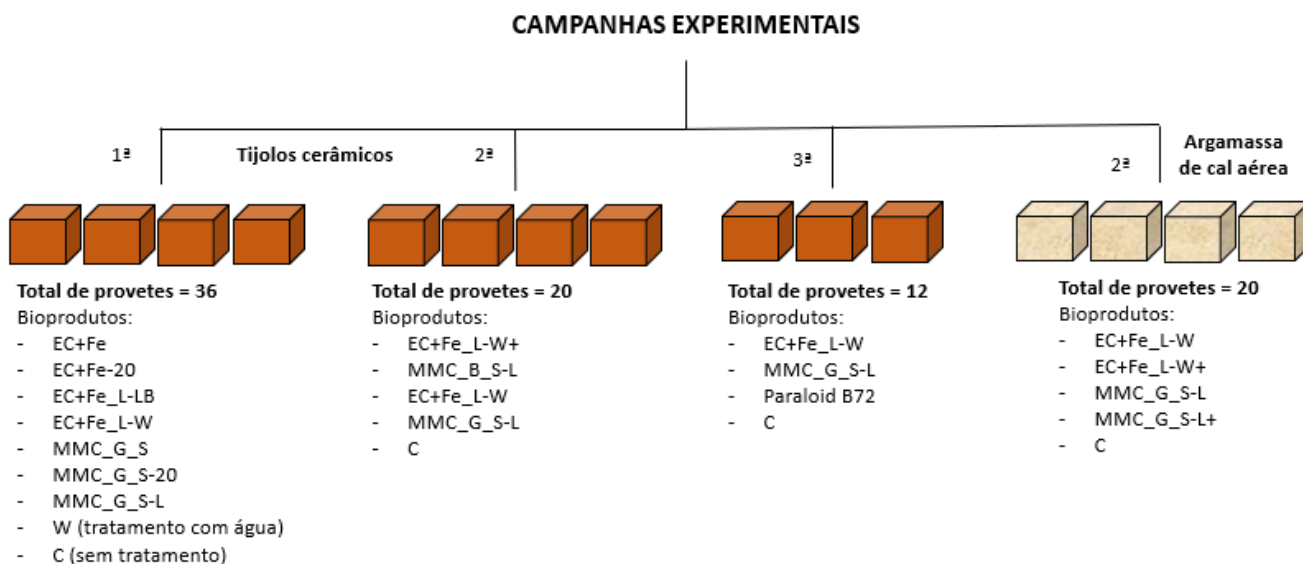


## 4. Resultados e discussões

Os resultados dos ensaios estão estruturados pelas campanhas experimentais relacionadas com os objetivos específicos delineados anteriormente neste trabalho e são apresentados a seguir.

### 4.1 Avaliar o efeito de diferentes tipos de bioprodutos para tratamento superficial em tijolos cerâmicos e argamassas de cal aérea

O presente objetivo foi estudar o efeito protetivo em tijolos cerâmicos e argamassas de cal aérea de dois grupos de bioprodutos preparados em diferentes condições. Em alguns casos, os tipos de bioprodutos se diferenciam apenas pela concentração e, portanto, o efeito da sua concentração também será avaliado. Estudou-se também a compatibilidade dos bioprodutos com os materiais tratados, a taxa de transmissão do bioproduto ao proвете e a eficiência em relação à redução da absorção de água. Para este objetivo foram realizadas três campanhas experimentais, sumariadas na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito de diferentes bioprodutos no tratamento superficial de tijolo e argamassa de cal

Os resultados dos ensaios listados na Tabela 3.5 (subsecção 3.4) para o presente objetivo estão apresentados a seguir.

#### 4.1.1. Observação visual da estética

Em relação à estética dos provetes de tijolo biotratados e expostos em laboratório, constatou-se que visualmente não foram detectadas alterações cromáticas após o biotratamento em quase todos os provetes de tijolo, com uma única exceção: aqueles biotratados com MMC\_B\_S-L, com base em bio-óleo de pinheiro, nos quais apareceu um leve escurecimento, de cor marrom, na superfície dos provetes de tijolo devido à deposição superficial de partículas do bioproduto (Figura 4.2).



**Figura 4.2.** Provetes de tijolo biotratados com MMC\_B\_S-L com leves manchas de cor marrom

Martinez *et al.* (2016), quando estudaram a eficácia do tratamento superficial de tijolos cerâmicos utilizando o TEOS, referiram que a mudança de cor pode ocorrer após tratamentos superficiais e que esta alteração pode ser importante e negativa em alguns edifícios históricos, pois poderá indicar incompatibilidade visual.

Com relação à estética dos provetes de argamassa, nenhuma alteração na cor ou brilho foi registrado, independentemente do bioproduto ou método de aplicação (gotejamento ou imersão).

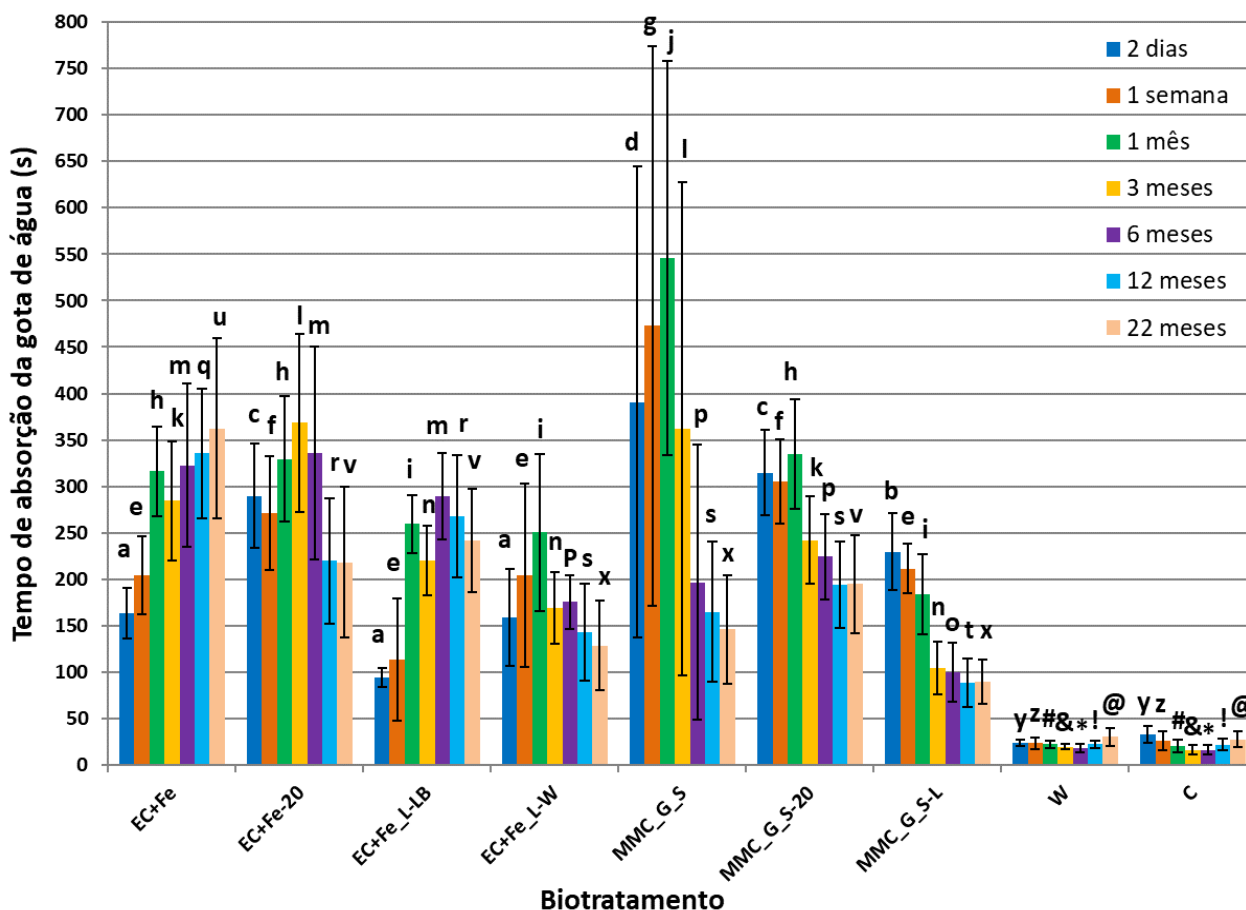
O fato de não ocorrer esta desvantagem dos bioprodutos deve ser justificado pela cor avermelhada do tijolo e pela cor bege da areia do rio utilizada, que representa a maior porção da composição da argamassa de cal, compatível com as cores dourada, cinza e cáqui dos bioprodutos. Este efeito positivo também foi encontrado por García-González *et al.* (2020), quando estudaram o biotratamento de vários materiais de construção, dentre eles tijolos e argamassas de cal aérea, com outros bioprodutos do grupo EC+Fe e MMC. Em sentido oposto, Stabnikov *et al.* (2016) observaram que o tratamento de areia com cultura de *Yaniella sphaericus* suplementada com ferro produziu um precipitado marrom (Tabela 2.2, subsecção 2.2.2).

Em relação à estética dos provetes de tijolo tratados com Paraloid, observou-se que este produto cria uma película protetora que escurece a cor e aumenta o brilho do tijolo, mas não se solta do material.

#### **4.1.2. Absorção da gota de água**

A capacidade de absorção de água pode ser diferente em áreas da mesma superfície ensaiada, devido às características naturais de heterogeneidade e de porosidade dos tijolos cerâmicos e da argamassa de cal aérea e, em condições reais, à degradação das superfícies que também podem não ser homogêneas, mas também como resultado do biotratamento, apresentando áreas de formação (distribuição) de uma camada de bioproduto não homogênea.

Os resultados obtidos do ensaio de absorção da gota de água em provetes de tijolo biotratados são apresentados nas Figura 4.3 e 4.4. As Tabelas A.9 e A.10 (Anexo I) mostram os tempos médios, em segundos, com o seu respectivo desvio padrão. Os dados do tempo incremental de absorção de gota de água em comparação ao controle (provetes não tratados) para os diferentes bioprodutos são apresentados nas Figuras A.1 e A.2 (Anexo II). As condições higrotérmicas do laboratório durante a realização dos ensaios foram de  $22 \pm 4$  °C de temperatura e  $62 \pm 7$  % de UR, para 1ª campanha, e de  $21 \pm 3$  °C e  $65 \pm 7$  % de UR, para 2ª campanha (vide Figura 4.1).

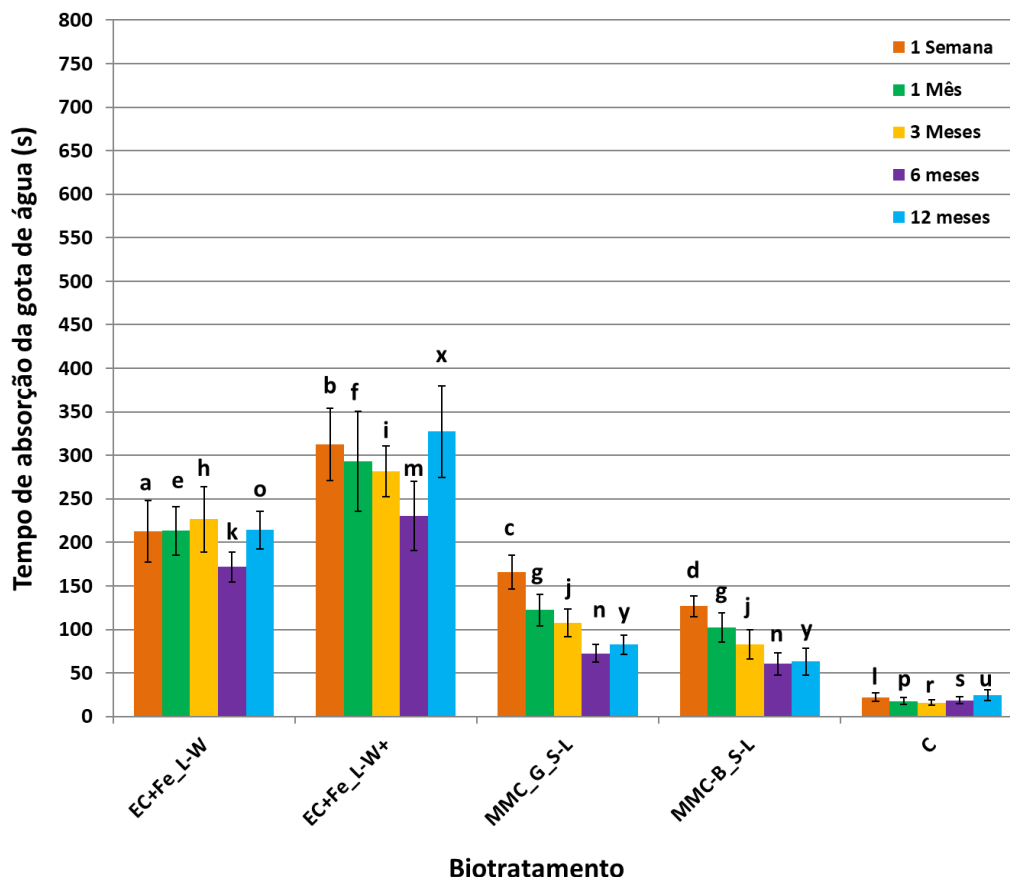


Nota: Avaliação das diferenças de dados ao longo do tempo realizada pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras e símbolos sobre as barras indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.3.** Tempo da absorção de água de provetes de tijolo biotratados por gotejamento sem alimentação utilizando sete bioprodutos, com base em EC+Fe e MMC com base em glicerol, e para os controles (tratados com água e não tratados)

No geral, em relação ao efeito dos bioprodutos no aumento do tempo de absorção da gota de água e, logo, no aumento da resistência à penetração de água de provetes de tijolo cerâmico, observa-se que a eficácia dos biotratamentos foi satisfatória quando avaliada pelo ensaio de absorção da gota de água até ao 22º mês (Figura 4.3). Observa-se também uma tendência para a estabilização do efeito de todos os bioprodutos na capacidade de resistência à absorção de água entre 12 e 22 meses (Figuras 4.3). As Figuras A.1 e A.2 (Anexo II) mostram que os melhores resultados entre os tipos de bioprodutos foram obtidos pelo MMC\_G\_S, EC+Fe-20 e EC+Fe, os quais alcançaram uma variação no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de até 2537 %, 2161 % e 1890 %, respectivamente, aumentando significativamente a resistência dos provetes de tijolo biotratados em absorverem água. O bioproduto EC+Fe obteve também os melhores resultados aos 22 meses, haja vista que alcançou uma variação no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de 1203 % (~12 vezes maior). García-González *et al.* (2020), ao estudarem o efeito protetivo em tijolos cerâmicos de um bioproduto do tipo EC+Fe (fresco), alcançaram um aumento máximo na resistência à água de cerca de 180 %, muito inferior ao observado no presente trabalho. Outros bio-

produtos também se destacaram no presente trabalho, como: EC+Fe\_L-LB, EC+Fe\_L-W+, MMC\_G-S-20 e EC+Fe\_L-W, tendo alcançado melhorias em relação ao controle de até 1681 %, 1644 %, 1517 % e 1303 %, respectivamente. Os resultados do bioproduto que foi previamente congelado do grupo EC+Fe (EC+Fe-20) foram semelhantes ao do previamente congelado do grupo MMC (MMC\_G\_S-20) até ao 1º mês de tratamento e, novamente, aos 22 meses. Nos demais períodos, o EC+Fe-20 apresentou resultados superiores ao MMC\_G\_S-20.



Nota: Avaliação das diferenças de dados ao longo do tempo realizada pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras e símbolos sobre as barras indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.4.** Tempo da absorção de água de provetes de tijolo biotratados por gotejamento sem alimentação utilizando outros quatro biprodutos, com base em EC+Fe e MMC com base em glicerol e em bio-óleo de pinheiro, e para o controle (não tratado)

Apesar de eficazes, os biprodutos MMC\_G\_S-L e MMC\_B\_S-L, biprodutos com base em glicerol e em bio-óleo de pinheiro, respectivamente, não exibiram um grande aumento no tempo incremental da absorção de água em relação aos demais biprodutos (Figuras A.1 e A.2 – Anexo II), alcançando melhorias de até 791 % e 472 %, respectivamente, em relação ao controle (sem tratamento). Entretanto, foi observado um desvio padrão muito maior do bioproduto MMC\_G\_S (Figura 4.3) em comparação aos demais biprodutos e, conseqüentemente, um maior coeficiente de variação médio, em torno de 57 %. Isso pode ser justificado por uma pior distribuição do bioproduto sobre a superfície tratada dos provetes de tijolo. Outra explicação possível poderia ser a ausência de nivelamento dos provetes antes da 1ª campanha de aplicação dos biprodutos,

que pode interferir nos resultados do ensaio (dispersão dos dados). Portanto, o coeficiente de variação médio desta campanha (Figura 4.3) foi maior do que o da 2ª campanha (Figura 4.4), tendo em vista que nesta última campanha os provetes foram nivelados. Os bioprodutos da 1ª campanha (exceto MMC\_G\_S) apresentaram um coeficiente de variação médio entre 21% e 33 % durante o período dos ensaios, enquanto os bioprodutos da 2ª campanha apresentaram um coeficiente de variação médio entre 13 a 18 %, bastante reduzido.

Ao comparar os mesmos bioprodutos aplicados nas duas campanhas (EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L), no intervalo entre 1 semana e 12 meses, dentro do erro experimental, nenhuma alteração significativa foi observada ao longo do tempo (Figuras 4.3 e 4.4). Os coeficientes de variação médios dos EC+Fe\_L-W foram de 33 % e 13 %, respectivamente, para 1ª e 2ª campanhas. Já os dos MMC\_G\_S-L foram de 24 % e 14 %, respectivamente, para as 1ª e 2ª campanhas.

Entre os bioprodutos do grupo EC+Fe, os bioprodutos fresco (EC+Fe) e congelado (EC+Fe-20) foram os que apresentaram melhores resultados (Figura 4.3 e 4.4), provavelmente porque, após o crescimento celular, o meio líquido (composto pelo meio nutritivo LB e substâncias extracelulares da atividade metabólica celular) não foi descartado por centrifugação e liofilização, sendo toda a cultura celular aplicada como agente de tratamento imediatamente após o crescimento. Já os bioprodutos liofilizados (EC+Fe\_L-LB, EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+), apenas o pó celular foi então ressuscitado em água da torneira (ou em LB) antes do uso. Contudo, o liofilizado com maior concentração (EC+Fe\_L-W+) obteve melhores resultados dentre os liofilizados. Portanto, uma maior concentração do bioproduto *E. coli* suplementadas com Fe após liofilização e ressuspensão em água apresenta resultado melhor na resistência à absorção da gota de água. Constata-se também que os resultados do EC+Fe\_L-W foram semelhantes aos dos EC+Fe\_L-LB durante os 3 meses iniciais após os tratamentos (Figura 4.3). Posteriormente, o EC+Fe\_L-LB obteve resultados melhores, e semelhantes ao congelado (EC+Fe-20), provavelmente devido ao efeito do meio nutricionalmente rico (LB).

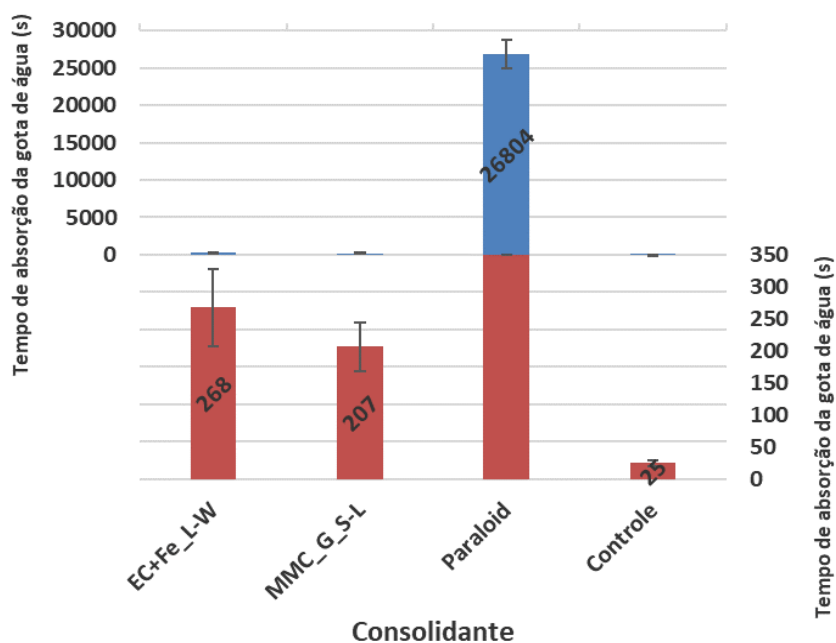
Entre os bioprodutos do grupo MMC, os bioprodutos fresco (MMC\_G\_S) e congelado (MMC\_G\_S-20) foram os que se destacaram, provavelmente, pelos mesmos motivos do fresco e congelado do grupo EC+Fe, anteriormente comentado. Apesar de os bioprodutos EC+Fe\_L-W, MMC\_G\_S-L e MMC\_B\_S\_L se terem mostrado menos eficazes do que os frescos e congelados dos seus grupos, destaca-se que estes são mais fáceis de transportar e armazenar em obra, por estarem na forma de pó, sendo necessário apenas sua ressuspensão em água da torneira na concentração desejada. O MMC\_B\_S-L, bioproduto com base em bio-óleo de pinheiro, apesar dos resultados semelhantes após o 1º mês com o MMC\_G\_S-L, bioproduto com base em glicerol, dentre todos os bioprodutos estudados, foi o que conseguiu piores resultados na capacidade de redução de absorção de água, além de apresentar um leve escurecimento no tijolo tratado, conforme comentado na subsecção 4.1.1 desta tese. A diferença entre os resultados do grupo EC+Fe e MMC é devida à utilização de diferentes células e diferentes concentrações.

O tempo médio de absorção de água dos provetes “tratados” com água, dentro do erro experimental, foi semelhante ao tempo do controle (Figura 4.3 e Tabela A.9, esta última no Anexo I). Os provetes de controle da 1ª campanha de aplicação, onde se pretendeu avaliar sete diferentes bioprodutos, apresentaram uma tendên-

cia em diminuir no decorrer do tempo de absorção da gota de água dos 2 dias ao 3º mês, provavelmente devido ao aumento da temperatura ambiente e diminuição da umidade relativa do laboratório (de 19 °C e 64 % aos 2 dias a 25 °C e 60 % aos 3 meses). O tempo médio variou de 33 s após 2 dias e 16 s aos 3 meses, se mantendo até aos 6 meses, e em seguida apresentou um aumento até 22 meses, alcançando 28 s. Esses provetes apresentaram coeficiente de variação médio de 32 % durante todo o período de ensaios, sendo considerado um pouco elevado, que pode ser explicado pela elevada heterogeneidade dos provetes de tijolo (algumas com fissuras visíveis e alterações de cor devido a cozedura). A heterogeneidade dos tijolos cerâmicos maciços também foi relatada na literatura (Franzoni *et al.* 2014).

Os provetes do novo controle (Figura 4.4 e Tabela A.10, esta última no Anexo I), referente à 2ª campanha de aplicação, onde se avaliaram outros quatro bioprodutos, apresentaram uma ligeira diminuição no tempo de absorção da gota de água de 1 semana ao 3º mês, embora dentro do erro experimental. O tempo médio variou de 22 s após 1 semana e 16 s aos 3 meses, e apresentou um pequeno aumento aos 6 meses, alcançando 19 s. Em seguida esses provetes apresentaram um aumento aos 12 meses, alcançando 24 s, provavelmente devido à queda na temperatura e ao aumento da umidade relativa do ambiente laboratorial (de 25 °C e 62 % aos 6 meses a 19 °C e 72 % aos 12 meses). Ao comparar os valores dos tempos de absorção da gota de água deste novo controle em relação ao primeiro, dentro do erro experimental, nenhuma diferença significativa foi observada ao longo do tempo. Contudo o coeficiente de variação médio destes provetes diminuiu em relação ao primeiro controle, sendo de apenas 22 %.

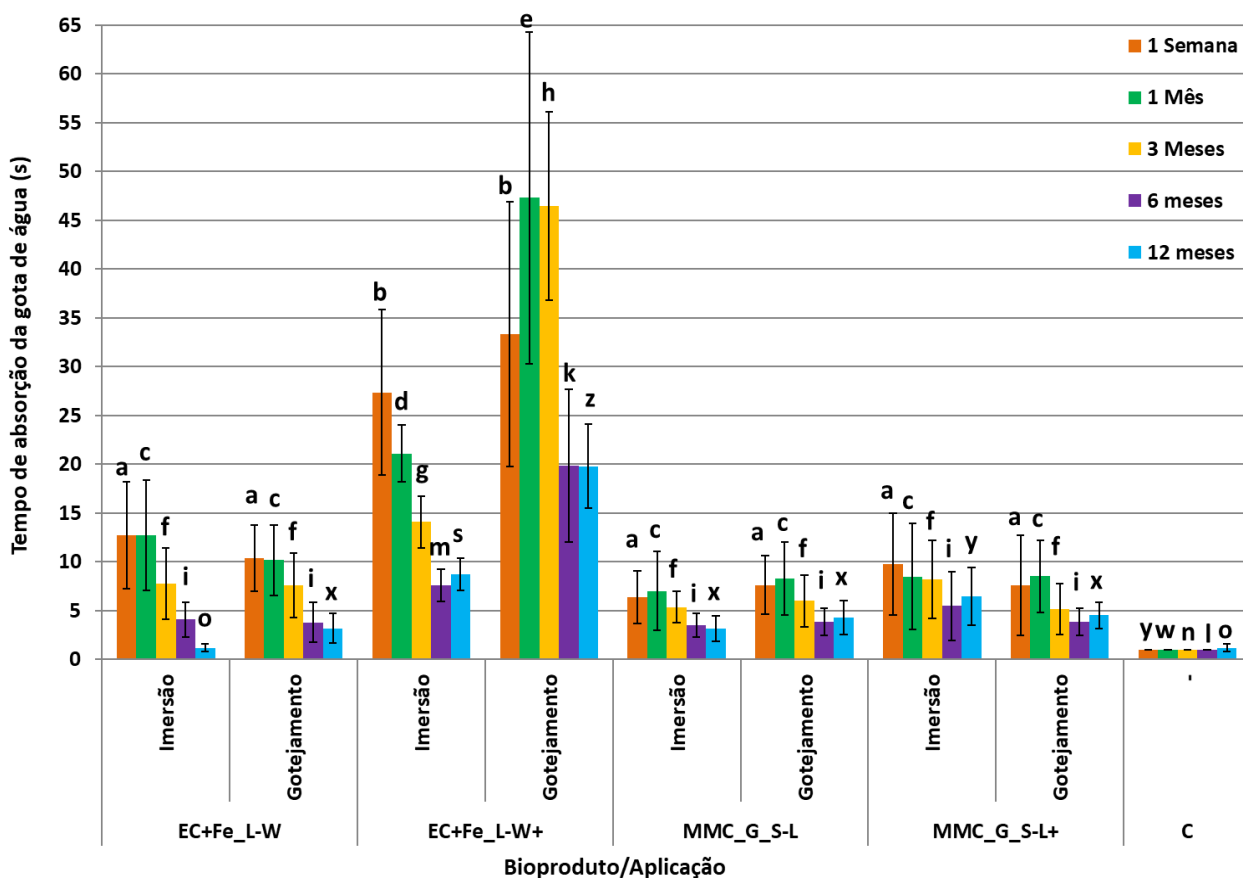
A Figura 4.5 apresenta os resultados comparativos (3ª campanha experimental) do ensaio de absorção da gota de água após 1 semana dos tratamentos superficiais dos provetes biotratados com EC+Fe\_L-W e com MMC\_G\_S-L, além dos tratados com Paraloid, em condições higrotérmicas de 20 °C e 79 ± 1 % de UR. A Tabela A.11 (Anexo I) apresenta os tempos médios e desvio padrão da absorção.



**Figura 4.5.** Médias e desvio padrão do tempo de absorção de gota de água após 1 semana em provetes de tijolo em laboratório e tratados por gotejamento com EC+Fe\_L-W, MMC\_G\_S-L e Paraloid

Constata-se que o consolidante comercial (Paraloid B72) funciona também como um impermeabilizante, alcançando tempo médio para absorver uma gota de água de 26804 s (igual a 7 h e 27 min, aproximadamente). Portanto, valores muito superiores aos bioprodutos estudados no presente trabalho. Dentro do erro experimental, os resultados com EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L permaneceram semelhantes aos encontrados anteriormente no mesmo período de ensaio (1 semana após aplicação).

Os resultados comparativos do ensaio de absorção da gota de água entre os diferentes bioprodutos aplicados por gotejamento e por imersão em provetes de argamassas são representados na Figura 4.6. A Tabela A.12 (Anexo I) apresenta os tempos médios e desvio padrão da absorção. Os dados do tempo incremental de absorção da gota de água em comparação ao controle estão apresentados na Figura A.3 (Anexo II). As condições higrotérmicas do laboratório durante a realização dos ensaios foram de  $21 \pm 5$  °C de temperatura e  $62 \pm 10$  % de UR.



Nota: Avaliação das diferenças de dados para cada bioproduto e para o controle ao longo do tempo efetuada pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.6.** Tempo de absorção de gota de água de quatro bioprodutos aplicados por gotejamento e por imersão em provetes de argamassa

Em relação ao efeito dos bioprodutos no aumento do tempo de absorção da gota de água e, logo, no aumento da resistência à penetração de água de provetes de argamassa de cal aérea, independentemente do método de aplicação, a eficácia e durabilidade dos biotratamentos foi também satisfatória quando avaliada pelo ensaio

de absorção da gota de água até ao 12º mês, com uma única exceção: o EC+Fe\_L-W aplicado por imersão, cujo efeito foi alcançado só até ao 6º mês (Figura 4.6).

O tempo de absorção média de uma gota de água dos provetes de controle, considerando o erro experimental, permaneceu constante da 1ª semana até ao 12º mês. Com relação ao aumento de concentração do bioproduto EC+Fe\_L-W, assim como constatado no biotratamento do tijolo (Figura 4.4), a maior concentração obteve melhores resultados, independentemente do método de aplicação (por gotejamento ou por imersão). Portanto, dentre os bioprodutos estudados neste objetivo, o EC+Fe\_L-W+ aplicado por gotejamento se destaca durante todo o período sob estudo, alcançando maiores tempos para absorção da gota de água, com uma variação no tempo incremental em relação ao controle de até 4629 % (Figuras 4.6 e A.3, esta última no Anexo II). Já este bioproduto aplicado por imersão alcançou uma variação no tempo incremental em relação ao controle de até 2636 %, sendo menor, provavelmente, devido ao curto período de imersão dos provetes (de apenas 15 minutos), que indica não ser suficiente para saturação dos provetes. Os resultados do EC+Fe\_L-W, tanto aplicado por imersão como por gotejamento, foram semelhantes até ao 6º mês após o tratamento, alcançando melhorias de até 1171 % e 933 %, respectivamente. García-González *et al.* (2020), ao estudarem o efeito protetivo em argamassas de cal aérea de um bioproduto do tipo EC+Fe (fresco), obtiveram uma melhoria na resistência à água de até 876 %, inferior ao observado nesta tese.

Ao comparar os bioprodutos MMC\_G\_S-L e MMC\_G\_S-L+, verifica-se que, independentemente do método de aplicação, os resultados foram semelhantes, com uma única exceção: aos 12 meses, o MMC\_G\_S-L+ aplicado por imersão apresenta resultado melhor aos demais. Este resultado indica que uma maior concentração do bioproduto MMC\_G\_S-L não é um fator determinante para o tratamento em argamassas de cal aérea. Com o MMC\_G\_S-L+ aplicado por imersão e por gotejamento obteve-se uma variação no tempo incremental de absorção de água em relação ao controle de até 873 % e 750 %, respectivamente (Figura A.3, Anexo II). García-González *et al.* (2020), quando realizaram tratamentos em argamassas de cal aérea com bioprodutos do tipo MMC\_G-S (fresco) aplicados por gotejamento, embora em menores concentrações em relação ao presente trabalho, obtiveram uma melhoria de resultados com o aumento da concentração.

No geral, conforme já esperado, os tempos de absorção nos provetes de cal aérea são menores que em provetes de tijolo cerâmico, devido à grande heterogeneidade daquele compósito, conforme pode-se observar nos tempos de absorção da gota de água dos controles de cada material (Figuras 4.3 e 4.6). Segundo García-González *et al.* (2020), que comparou diferentes materiais, a eficácia dos biotratamentos depende do material de construção biotratado. Todos os biotratamentos alcançaram um comportamento de redução de absorção de água semelhante, tendo em vista que o máximo do efeito foi alcançado com 1 semana ou com 1 mês, indo-se atenuando no decorrer do tempo até ao 6º mês ou ao 12º mês.

Com relação ao grande coeficiente de variação em praticamente todos os biotratamentos de argamassas de cal aérea, este fato provavelmente está relacionado ao material estudado, o qual, como referido, possui elevada heterogeneidade e porosidade e, conseqüentemente, rápida absorção da gota de água. Ou seja, qualquer variação mínima de valores no tempo, alcançará grande desvio padrão, devido aos baixos valores do tempo

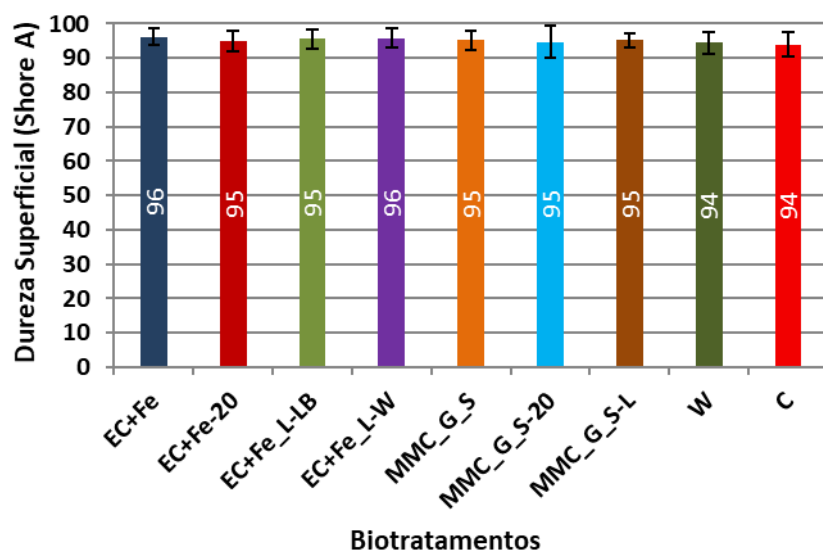


de absorção. Outro provável motivo é a distribuição heterogênea da camada de bioproduto na superfície do material tratado, assim como aconteceu nos provetes de tijolo cerâmico biotratados. No entanto, com o passar do tempo (entre 1 semana e 12 meses), o desvio padrão diminuiu em todos os biotratamentos em argamassas de cal aérea, indicando que provavelmente a camada de bioproduto fica mais homogênea. Uma estabilização do efeito de todos os bioprodutos, independentemente do método de aplicação, na capacidade de redução da absorção da gota de água entre 6 e 12 meses foi observada (Figura 4.6), fato este registrado também, anteriormente, em provetes de tijolo cerâmico.

Sumariando, os resultados do ensaio de absorção da gota de água indicaram que os biotratamentos foram eficientes independentemente do bioproduto aplicado e do material de construção tratado, todos apresentando maior resistência à absorção de água (maiores tempo de absorção) em comparação ao controle (sem tratamento), conforme apresentado nas Figuras 4.3 e 4.6. Todos os provetes biotratados e expostos em laboratório melhoraram sua eficácia, algumas com até 22 meses de envelhecimento, indicando que o efeito dos bioprodutos ainda estava ativo. A análise dos dados parece indicar a formação de camadas de bioproduto pelo menos em algumas áreas, o que será confirmado pelo ensaio SEM/EDS, subseção 4.2.5 desta tese. Além disso, o biotratamento apresentou características importantes para intervenções em patrimônio histórico como compatibilidade com tijolos cerâmicos e argamassas de cal aérea (Figuras A.1 a A.3 – Anexo II). Por outro lado, a perda de eficiência ocorrida ao longo do tempo indica que o efeito dos biotratamentos se vai atenuando pelo que, se mais tarde o conhecimento técnico vier a desenvolver intervenções que sejam consideradas melhores que as atualmente estudadas, poderão vir a ser aplicadas. Esta situação é distinta da reversibilidade (que implica intervenções que podem ser removidas) mas atinge-se o mesmo objetivo de vir a possibilitar novas escolhas, sem dano nas estruturas. Essas características de reversibilidade e compatibilidade foram encontradas por Rozenbaum *et al.* (2014), quando estudaram o MICP com *B. cereus* em pedra calcária, e por Parracha *et al.* (2019), ao estudar a eficácia de culturas de *E. coli* suplementadas com ferro como um bioproduto de superfície para argamassas de terra.

#### **4.1.3. Dureza superficial**

Para a conservação de materiais históricos, como tijolos, é importante que a entrada de água seja reduzida, mas as características mecânicas não devem aumentar significativamente, de modo que nenhuma incompatibilidade mecânica seja criada entre a superfície tratada do tijolo e a camada subjacente. Assim sendo, a análise da dureza superficial foi realizada, na 1ª campanha do presente objetivo, ou seja, nos provetes biotratados com sete diferentes bioprodutos (EC+Fe, EC+Fe-20, EC+Fe\_L-LB, EC+Fe\_L-W, MMC\_G\_S, MMC\_G\_S-20 e MMC\_G\_S-L) além dos tratados com água (W) e dos não tratados (C). A dureza da superfície foi avaliada após 15 meses de tratamento. Os resultados deste ensaio, correspondentes à média dos 12 valores obtidos em cada um dos quatro provetes para cada bioproduto, estão apresentados na Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Média e desvio padrão da dureza superficial dos provetes de tijolo biotratados após 15 meses

A Figura 4.7 permite concluir que, dentro do erro experimental, todos os provetes biotratados, independentemente do bioproduto aplicado, apresentaram dureza semelhante à do controle. Esse fato indica que o biotratamento parece não interferir na dureza superficial e indica ser compatível com o tijolo cerâmico e, portanto, adequado para ser utilizado como técnica de proteção em alvenarias. Fato semelhante ocorreu com Parracha *et al.* (2019), ao estudar a eficácia de culturas de *E. coli* suplementadas com ferro como um bioproduto de superfície para argamassas de terra.

#### 4.1.4. Variação da massa e secagem

Estes ensaios foram realizados na 3ª campanha experimental, que pretendeu-se comparar os efeitos de dois bioprodutos liofilizados em água com o Paraloid. Os resultados da variação da massa dos provetes estão apresentados na Tabela 4.1, sendo provenientes da média de 3 provetes para cada tratamento.

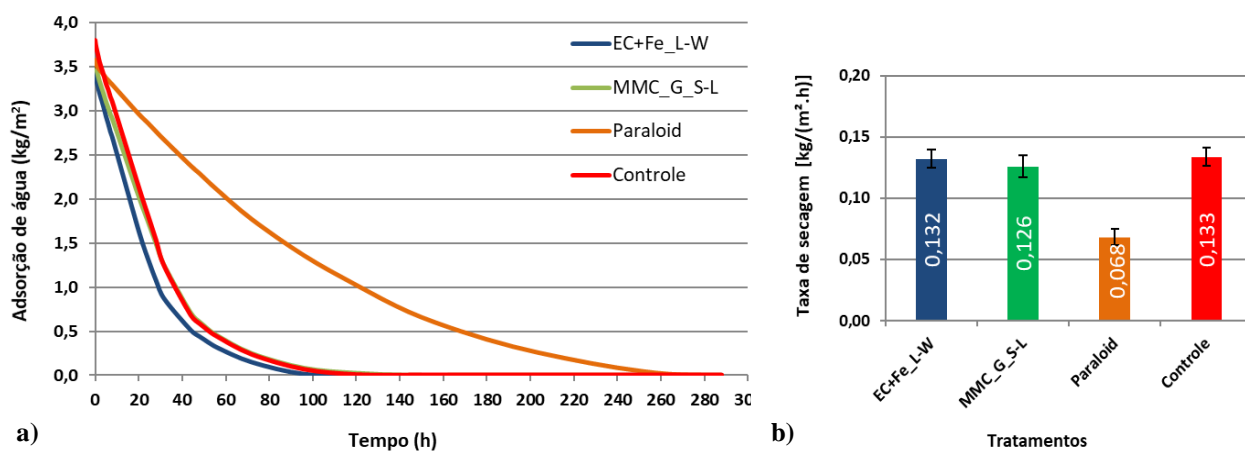
**Tabela 4.1.** Valor da massa de 2 mL para cada produto, média, desvio padrão (D.P.) e coeficiente de variação (C.V.) da massa acrescida nos provetes de tijolo tratados logo após aplicação dos tratamentos e as suas respectivas taxas de transmissão

TRATAMENTO	Massa 2 mL (g)	Média (g)	D.P. (g)	C.V. (%)	Taxa de transmissão (%)
EC+Fe_L-W	2,046	1,69	0,12	7,0	82,5
MMC_G_S-L	2,312	1,74	0,03	2,0	75,4
Paraloid	1,724	0,22	0,02	7,7	12,7

Os resultados mostram que, no caso do bioproduto EC+Fe\_L-W, a taxa de transmissão foi superior (82,5 %), seguido de perto do MMC\_G\_S-L (75,4 %). Contudo, a taxa de transmissão do Paraloid B72 é baixa (12,7 %), tendo em vista que este produto é preparado em acetona a 10 % e possui alta evaporação.

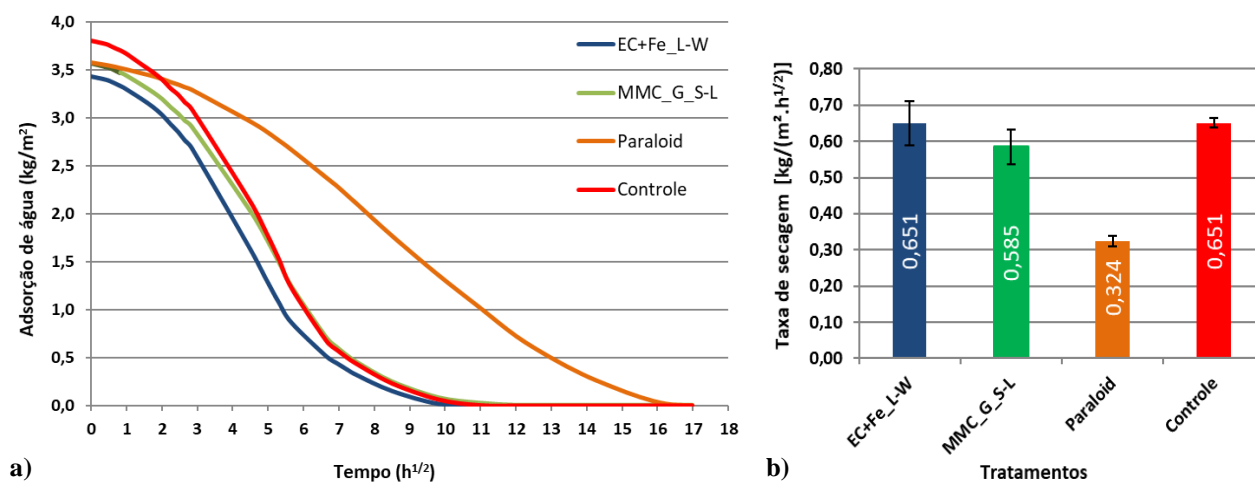
As curvas médias de secagem, ilustrando os segmentos retos que possibilitam o cálculo da taxa de secagem na 1ª fase, estão apresentadas na Figura 4.8. Consta-se que, nesta fase, as taxas de secagem do EC+Fe\_L-W e do MMC\_G\_S-L foram semelhantes aos do controle. Este resultado é considerado positivo, significando

que esses biotratamentos não alteraram a capacidade de secagem do tijolo tratado quando aplicado, por exemplo, numa parede com problemas de ascensão capilar. Já o Paraloid apresenta um atraso significativo (49 %) na taxa de secagem em relação ao controle.



**Figura 4.8.** Resultados da 1ª fase de secagem: curvas de secagem em função do tempo (a) e taxas de secagem (b) dos provetes de tijolo tratados superficialmente e do controle

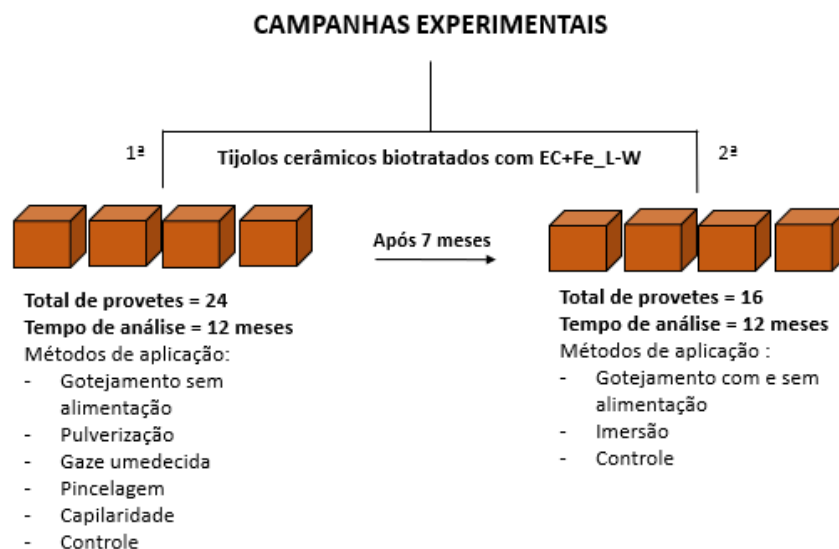
As curvas médias de secagem, ilustrando os segmentos retos intermédios que possibilitam o cálculo da taxa de secagem na 2ª fase, estão apresentadas na Figura 4.9. Nesta fase, a taxa de secagem do EC+Fe\_L-W é novamente semelhante à do controle. Já a taxa de secagem do MMC\_G\_S-L é ligeiramente inferior (10 %) em relação ao controle. Os provetes tratados com Paraloid permanecem com um atraso relevante (50 %) em comparação ao controle, atrasando significativamente a difusão do vapor de água. Portanto, apesar de possibilitar obter excelentes resultados na redução da absorção de água, pela redução da capacidade de secagem o Paraloid pode não ser adequado para aplicação na proteção de alvenarias históricas de tijolo cerâmico. Além disso, os bioprodutos ora investigados demonstraram ser mais fáceis de aplicar do que o Paraloid, haja vista que este ressecava tanto a ponteira da micropipeta, como o pincel utilizado nos tratamentos.



**Figura 4.9.** Resultados da 2ª fase de secagem: curvas de secagem em função do tempo (a) e taxas de secagem (b) dos provetes de tijolo tratados superficialmente e do controle

## 4.2 Avaliar a influência do método de aplicação dos bioprodutos

Relembra-se que o presente objetivo foi estudar o efeito da técnica de aplicação dos bioprodutos em provetes de tijolo cerâmico. Os resultados desta subsecção foram publicados na revista científica *Construction and Building Materials* (Pereira *et al.* 2021). Para este objetivo, foram realizadas duas campanhas experimentais, sumariadas na Figura 4.10.



**Figura 4.10.** Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito dos diferentes métodos de aplicação

Os resultados dos ensaios listados na Tabela 3.5 (subsecção 3.4) para o presente objetivo estão apresentados a seguir.

### 4.2.1. Observação visual da estética

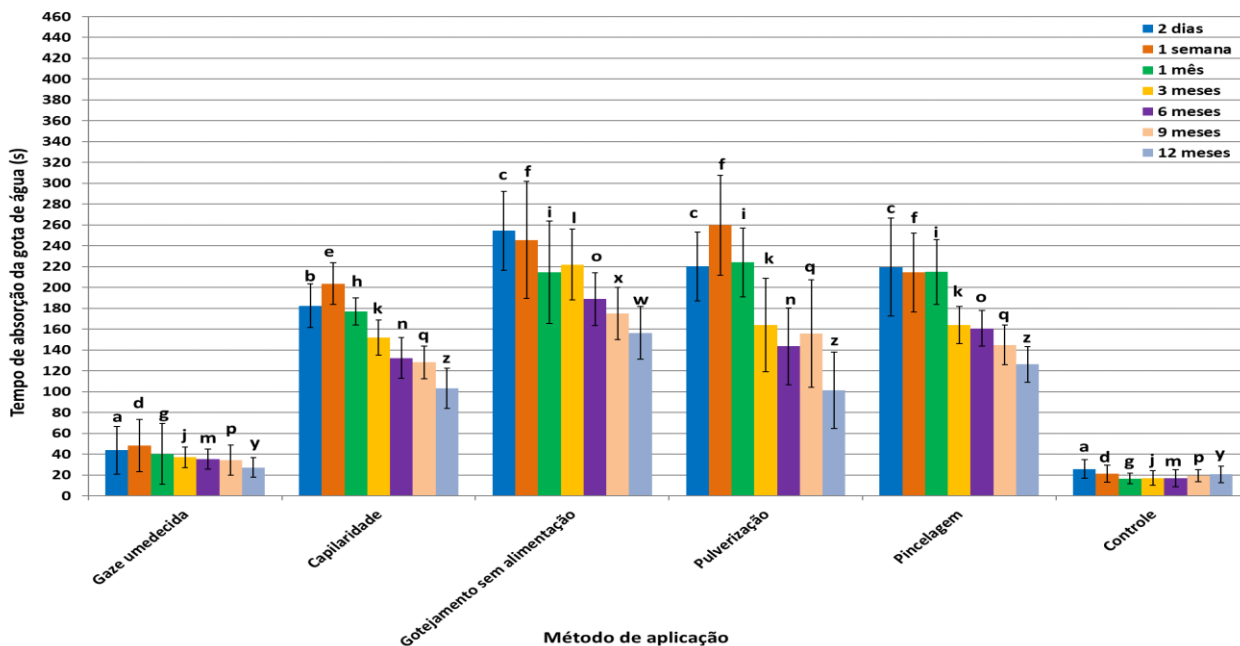
Com relação à observação visual da estética, assim como esperado, visualmente não foram detectadas alterações cromáticas nos provetes biotratados com EC+Fe\_L-W pelos sete métodos de aplicação. Este comportamento positivo foi justificado, na subsecção 4.1.1 desta tese, pela compatibilidade das cores do material cerâmico tratado com a do bioproduto.

### 4.2.2. Absorção da gota de água

A eficácia dos métodos de aplicação também foi avaliada pelo ensaio de absorção da gota de água, cujo monitoramento foi realizado por 12 meses após o biotratamento.

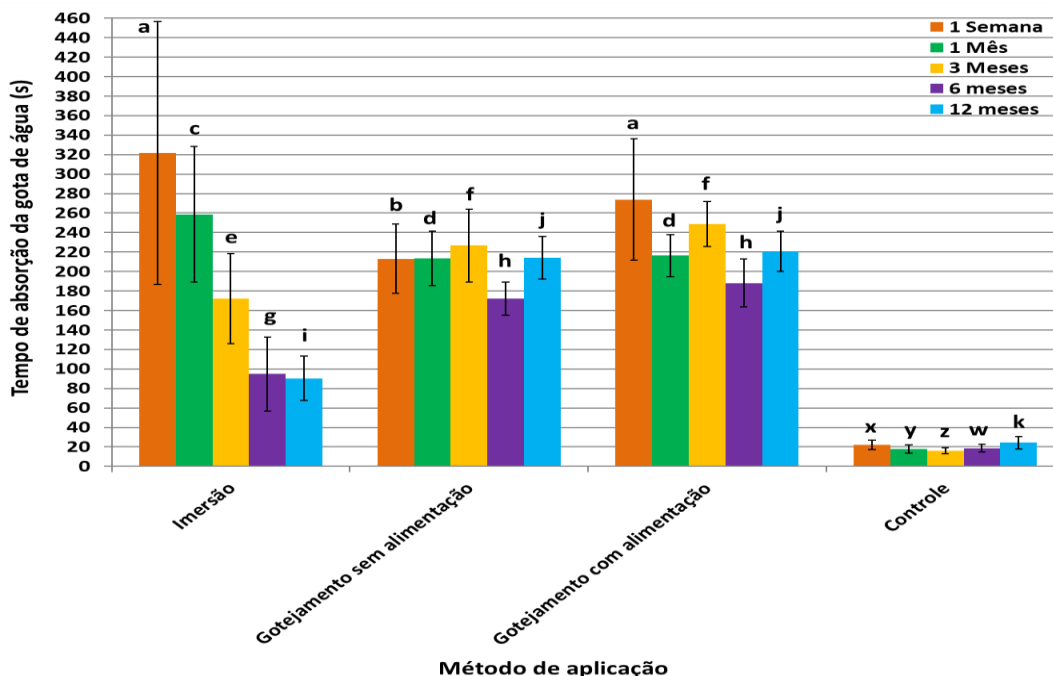
A análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de valores médios do tempo de absorção da gota de água utilizando o teste post hoc de Tukey-Kramer a um nível de significância de 0,05 para os diferentes métodos de aplicação em provetes de tijolo biotratados com EC+Fe\_L-W foi realizada (Figura 4.11 e 4.12). As Tabelas A.13 e A.14 (Anexo I) apresentam os tempos médios e desvio padrão destes resultados. O tempo incremental de absorção da gota de água para os diferentes métodos de aplicação em comparação ao controle (provetes não tratados) é apresentado nas Figuras A.4 e A.5 (Anexo II). As condições higrótérmicas

do laboratório durante a realização dos ensaios foram de  $21 \pm 4$  °C de temperatura e  $62 \pm 10$  % de UR, para a 1ª campanha, e de  $21 \pm 5$  °C e  $62 \pm 10$  % de UR, para a 2ª campanha (vide Figura 4.10).



Nota: Avaliação das diferenças de dados para cada método de aplicação e para o controle ao longo do tempo pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.11.** Tempo de absorção de água de tijolo biotratado com EC+Fe\_L-W utilizando cinco métodos de aplicação



Nota: Avaliação das diferenças de dados ao longo do tempo realizada pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras e símbolos sobre as barras indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.12.** Tempo de absorção de água de tijolo biotratado com EC+Fe\_L-W utilizando outros três métodos de aplicação

Os resultados do ensaio de absorção da gota de água sugerem que, pelo menos durante 12 meses, o biotratamento foi eficaz na maioria dos métodos utilizados para a aplicação do bioproduto, apresentando maior resistência à absorção de água (maiores tempos de absorção) em comparação com o controle, sugerindo a formação de biofilmes em algumas áreas, conforme mostrado no ensaio SEM, subsecção 4.2.5 desta tese. A exceção foi por aplicação da gaze umedecida. Apesar deste método ser utilizado por conservadores para tratamentos de obras de arte (por exemplo, esculturas), para o tijolo os seus resultados não foram promissores e foram estatisticamente idênticos aos provetes de controle (Figura 4.11). Esse resultado pode ser devido às baixas taxas de difusão do bioproduto líquido da gaze para o tijolo, o que provavelmente causou uma distribuição ineficiente do bioproduto nesses provetes. De fato, segundo (Pinto e Rodrigues 2011), a diferença entre os métodos de aplicação pode ser explicada pela diferença da taxa de transmissão do bioproduto para cada método estudado. No caso em estudo, o volume de bioproduto (2 mL) não foi suficiente para saturar a gaze, dificultando uma transferência eficiente deste para os provetes de tijolo. Para obter melhores resultados com esse método, um volume maior de bioproduto na gaze ou um tipo diferente de gaze deve ser ensaiado.

A Figura 4.11 mostra que os tempos de absorção de água para os métodos de gotejamento sem alimentação, pulverização e pincelagem foram estatisticamente semelhantes durante o 1º mês. Estes dois últimos métodos (por pulverização e por pincelagem), os quais podem ser facilmente utilizados no local do patrimônio histórico a ser tratado, apresentam uma variação no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de até 1217 % ainda no 1º mês após o biotratamento (Figura A.4 – Anexo II). A partir de 3 meses, os provetes biotratados por pulverização podem ser agrupados com a capilaridade (Figura 4.11). O biotratamento por pincelagem seguiu o mesmo perfil ao longo do tempo, com exceção dos provetes de 6 meses de idade. Os resultados obtidos por capilaridade mostram uma variação no tempo incremental de absorção de água em relação ao controle de até 950 % (Figura A.4 – Anexo II). Este método possui um desvio padrão muito menor em relação aos demais, consequentemente, um menor coeficiente de variação. Isso pode ser justificado pela melhor distribuição do bioproduto sobre a superfície tratada dos provetes de tijolo. Outra explicação possível poderia ser a influência do fator humano na aplicação do biotratamento, que pode interferir nos resultados do ensaio (dispersão dos dados). Portanto, o método por capilaridade, sem interferência humana, apresentou o menor desvio padrão comparado aos outros métodos.

Os resultados para o método de aplicação por gotejamento, sem e com alimentação, foram os mais promissores (Figuras 4.11 e 4.12), apresentando uma das maiores eficiências de resistência à absorção de água e maior durabilidade do biotratamento. Apesar destes métodos obterem excelentes resultados, eles não são aplicáveis em paredes, podendo ser utilizados em elementos móveis (esculturas de pequenas dimensões). Na 1ª campanha experimental, a maior melhoria foi observada um mês após o biotratamento dos provetes de tijolo por meio de gotejamento, pulverização e pincelagem, atingindo tempos incrementais médios de absorção em cerca de 1200 % em relação ao tijolo de controle (Figura A.4 – Anexo II). Já na 2ª campanha experimental, o melhor resultado foi encontrado aos três meses com o método de gotejamento com alimentação, alcançando tempo incremental de 1456 % em relação ao controle (Figura A.5 – Anexo II). A Figura 4.12 mostra também que o método por imersão, no intervalo entre 1 semana e 1 mês, foi mais eficaz do que os demais métodos,

sendo estatisticamente semelhante ao gotejamento com alimentação na 1ª semana. Foi observada uma variação no tempo incremental da absorção de água em relação ao controle de até 1350 % (Figura A.5 – Anexo II). No entanto, o método de imersão é bastante difícil de implementar *in situ* em materiais de construção, exceto para elementos móveis. Além disso, este método requer um maior volume de bioproduto, contribuindo para um aumento nos custos.

No geral, os resultados mais eficazes foram alcançados quando o bioproduto foi aplicado por gotejamento, independentemente se foi com ou sem alimentação. Contudo apenas na 1ª semana o método de gotejamento com alimentação foi superior ao sem alimentação (Figura 4.12). Portanto, a questão da alimentação de LB, nos provetes biotratados com EC+Fe\_L-W, não é considerado um fator relevante quanto a sua eficiência, haja vista que, com alimentação, os resultados foram semelhantes ou apenas ligeiramente superiores (na 1ª semana) aos sem alimentação. Os excelentes resultados alcançados pelos métodos de pincelagem, pulverização e gotejamento podem ser justificados pelos ciclos de umedecimento/secagem no momento da aplicação, levando a uma maior absorção da solução de tratamento, pois nestes três métodos é realizada a aplicação de forma diferente das demais, ou seja, aplica-se o bioproduto até ao limite da saturação da superfície a ser tratada (aproximadamente 1 mL para área de 16 cm<sup>2</sup>) e posteriormente, após absorção, reaplica-se o restante 1 mL.

Portanto, o procedimento de aplicação afetou o mecanismo de resistência à água, o que provavelmente está relacionado à maneira como o bioproduto se distribuiu na superfície. Por exemplo, a aplicação por gotejamento concentraria localmente o bioproduto em cada ponto de aplicação. Uma absorção mais profunda também explicaria a decadência mais lenta no efeito da resistência à água após um ano de biotratamento. Para o intervalo de tempo ensaiado, as melhorias obtidas por pulverização e pincelagem foram semelhantes. Os resultados sugerem que o bioproduto foi transferido para toda a superfície por ambas as técnicas. A eficácia do biotratamento por capilaridade foi inferior às técnicas citadas. A absorção do bioproduto por essa técnica provavelmente produziu uma camada mais uniforme, cobrindo toda a superfície, podendo alterar a microestrutura do material. A difusão de oxigênio pode ter sido bloqueada prejudicando o desenvolvimento de um biofilme (e sua atividade) e diminuindo o efeito do biotratamento.

Considerando a diminuição da absorção de água de uma semana até 12 meses de biotratamento, três grupos diferentes podem ser observados (Figura 4.11). Os provetes biotratados por gaze umedecida apresentaram a deterioração mais lenta da eficácia (embora partindo de uma eficácia inicial também mais limitada), enquanto nos provetes biotratados por pulverização a eficácia reverteu-se mais rapidamente. Os provetes tratados por capilaridade, gotejamento sem alimentação e pincelagem apresentaram taxa intermediária de perda de eficiência da capacidade de redução da absorção de água. Contudo, a Figura 4.12 mostra também que o método por imersão também possui uma deterioração mais rápida e semelhante ao por pulverização. Além disso, a aplicação por gotejamento com ou sem alimentação (Figura 4.12) foi indiferente em relação ao decaimento entre 1 mês e 12 meses, sendo menor do que o gotejamento sem alimentação apresentado anteriormente (Figura 4.11). Esta diferença pode ter ocorrido devido ao operador que efetuou a ressuspensão do bioproduto na 1ª campanha experimental ter sido diferente ao da 2ª campanha. Mesmo assim, considerando o

erro experimental, os bioprodutos foram considerados reprodutíveis, conforme será apresentado a seguir. O enfraquecimento da resistência à absorção de água pode ser explicado pela morte celular devido à dessecação/ desidratação e escassez de nutrientes que afetaria negativamente o biofilme. O decaimento observado indica que o efeito do biotratamento se vai atenuando, independentemente da técnica de aplicação do bioproduto.

Os provetes de controle possuem comportamentos semelhantes, de 21 s e 22 s, respectivamente para 1ª e 2ª campanhas, após 1 semana, e 17 s e 19 s, respectivamente, aos 6 meses. Apresentaram um pequeno aumento aos 12 meses, alcançando 21 s e 24 s, respectivamente (Tabelas A.13 e A.14 - Anexo I).

O alto coeficiente de variação determinado para todos os pontos experimentais (Tabelas A.13 e A.14- Anexo I) pode ser explicado pela elevada heterogeneidade dos provetes de tijolo (Franzoni *et al.* 2014 e Barnat-Hunek e Smarzewski 2015), algumas com fissuras visíveis devido a queima heterogênea e, eventualmente, porosimetria diferente (Whittemore, 1981 e Cultrone, 2004).

As quatro campanhas experimentais, até aqui descritas, que utilizaram os mesmos bioprodutos (EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L) e métodos de aplicação (gotejamento sem alimentação) foram: 1ª, 2ª e 3ª campanhas do 1º objetivo e 1ª campanha do 2º objetivo (vide Tabela 3.5, subsecção 3.4). Contudo, a 3ª campanha do 1º objetivo foi a única que realizou o ensaio da gota de água apenas uma vez (com 1 semana). Ao analisar a reprodutibilidade dos dados obtidos nestas campanhas (Figura A.7 ao A.10 – Anexo II), constata-se que os biotratamentos são reprodutíveis, haja vista que em todo o período analisado, dentro das mesmas condições e do erro experimental, os resultados do tempo de absorção da gota de água foram semelhantes, cujos valores médios com erro associado para os biotratamentos com EC+Fe\_L-W foram de 217 s, 251 s, 197 s, 185 s e 164 s, para os períodos de 1 semana, 1 mês, 3 meses, 6 meses e 12 meses, respectivamente, e para os biotratamentos com MMC\_G\_S-L foram de 196 s, 166 s, 105 s, 97 s e 89 s, respectivamente, para os mesmos períodos. Os biotratamentos com EC+Fe\_L-W são mais reprodutíveis do que com MMC\_G\_S-L, provavelmente devido ao primeiro bioproduto provir de uma cultura pura, sendo, portanto, mais fácil de padronizar a produção; já o segundo bioproduto trata-se de uma mistura de culturas microbianas, dificultando este trabalho de padronização. Além disso, a suspensão com MMC\_G\_S-L possui maior tendência em depositar no fundo do reservatório (antes da aplicação) em relação à de EC+Fe\_L-W.

#### **4.2.3. Absorção de água por imersão**

Este ensaio foi realizado no 1º mês após os biotratamentos dos provetes de tijolo tratados por imersão com EC+Fe\_L-W. Os provetes estavam em equilíbrio em sala condicionada sob condições higrotérmicas com temperatura de  $20 \pm 2$  °C e UR de  $55 \pm 5$  %, durante 24 h.

Ao analisar os resultados deste ensaio, constata-se que o biotratamento com EC+Fe\_L-W obteve bom resultado (absorção média de água de  $8,0 \pm 1,3$  %), alcançando uma redução na absorção de água de 25 % em relação ao controle (absorção média de água de  $10,6 \pm 0,3$  %); porém, bem menor do que o ensaio de absor-

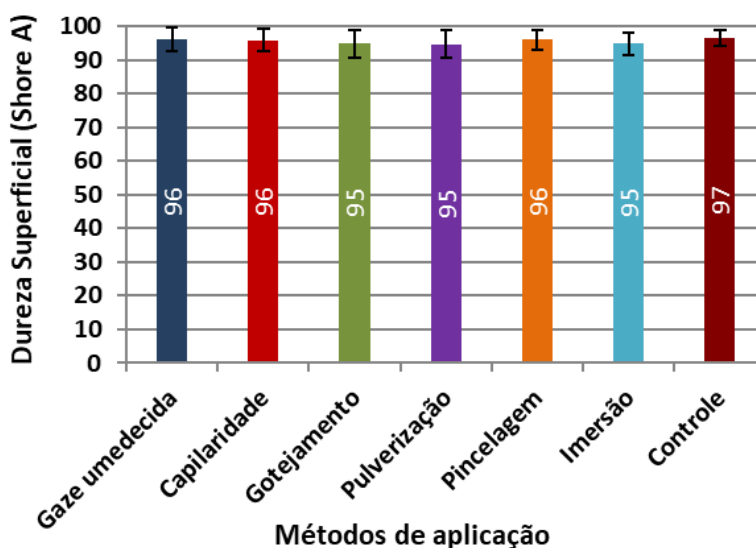


ção da gota de água (o que já era esperado, devido ao maior volume de água). Além disso, o coeficiente de variação é pequeno em ambos os casos: 16 % e 3 %, respectivamente, para o EC+Fe\_L-W e controle.

Portanto, a aplicação do bioproduto aumentou a resistência à entrada de água, protegendo o tijolo cerâmico. Contudo, a eficiência do biotratamento foi menor do que as descritas por Sarda *et al.* (2009), Raut *et al.* (2014) e Dhimi *et al.* (2012), tudo baseado no MICP (Tabela 2.2, subsecção 2.2.2). Nos dois primeiros estudos o tijolo foi tratado com o bioproduto por imersão e, após 28 dias, a sua capacidade de absorção de água diminuiu 45-49%. Quase o mesmo efeito foi relatado para tijolos também cerâmicos, mas incorporando cinza de casca de arroz ou cinza volante (Dhimi *et al.*, 2012). Esses resultados foram melhores do que os obtidos com o bioproduto EC+Fe\_L-W, provavelmente devido a três fatores: curto período de imersão (15 minutos) do presente trabalho face a períodos mais longo nos outros estudos; diferença na concentração dos bioprodutos; e no estudo realizado por Dhimi *et al.* (2012) ter existido alimentação com meio nutricional.

#### 4.2.4. Dureza superficial

A análise da dureza superficial foi avaliada, após 13 meses, nos provetes de tijolo para cada método de aplicação, com exceção do gotejamento com alimentação. Portanto, este ensaio foi realizado somente após o término da campanha de absorção de água para garantir que a superfície dos provetes biotratados não fosse danificada ao longo da campanha experimental. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Figura 4.13.

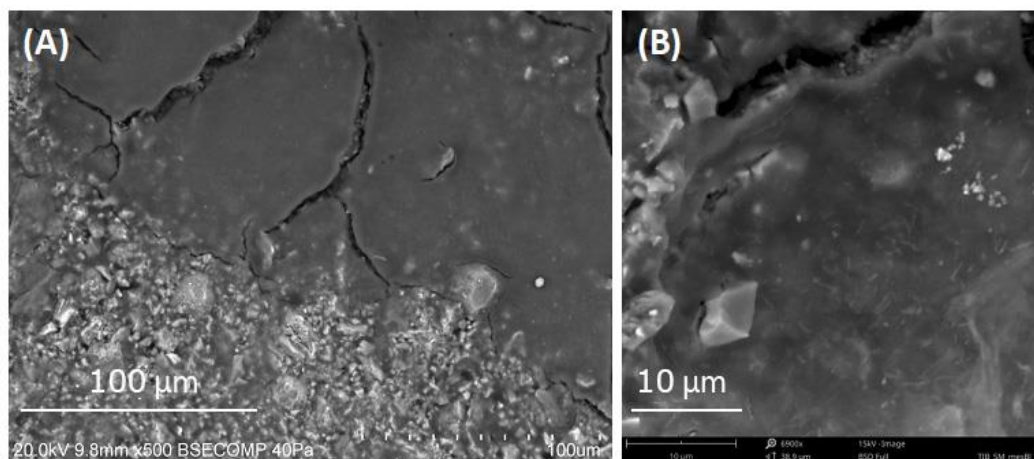


**Figura 4.13.** Médias e desvio padrão da dureza superficial dos provetes de tijolo biotratados com EC+Fe\_L-W por diferentes métodos de aplicação

A Figura 4.13 permite concluir que, dentro do erro experimental, todos os provetes biotratados, independentemente do método de aplicação, apresentaram dureza semelhante à do controle. Esse fato indica que o método de aplicação e o bioproduto não interfere na dureza superficial do tijolo.

#### 4.2.5. Análise SEM/EDS e XRD

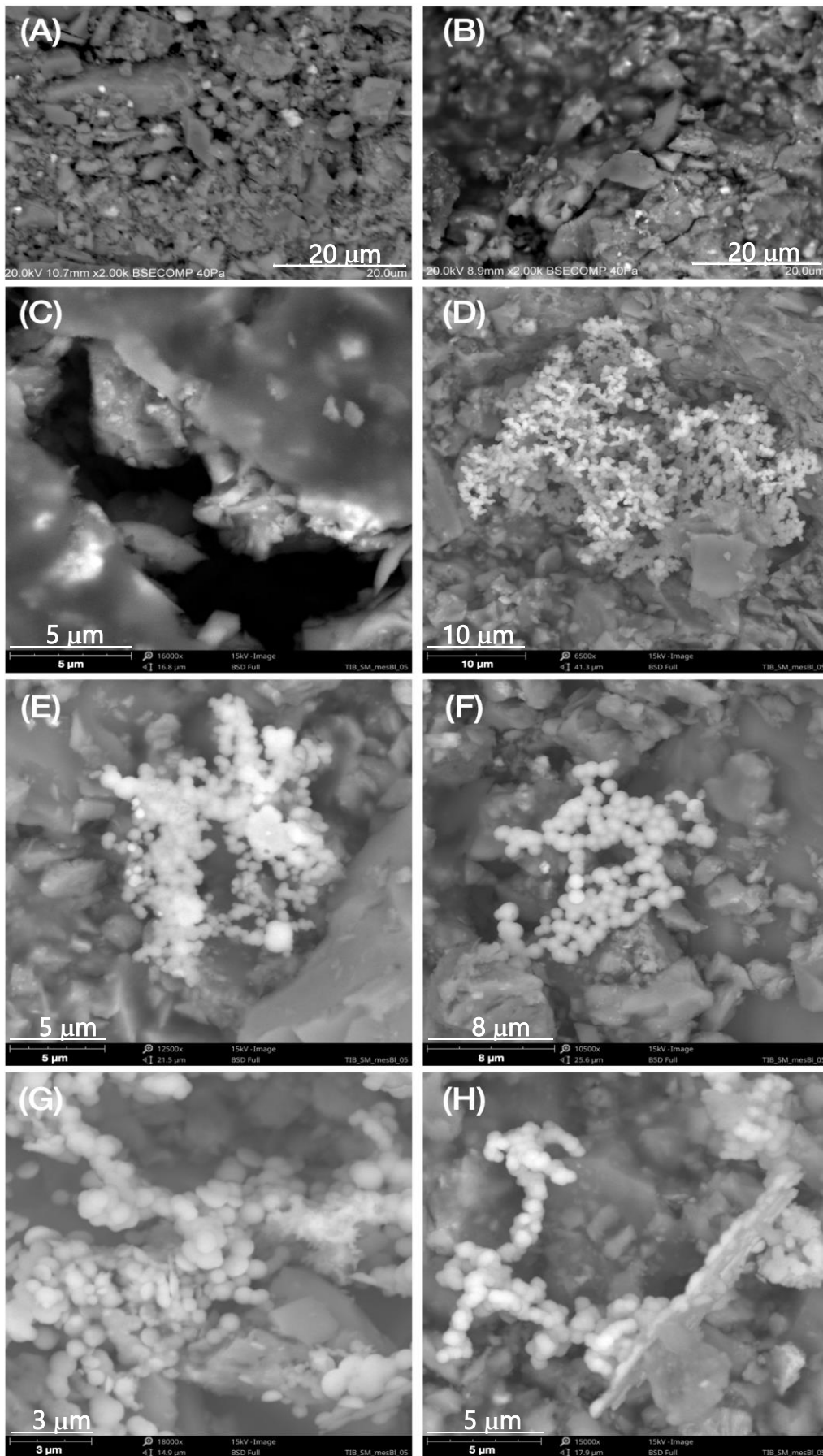
Foram realizadas análises de SEM/EDS e XRD para avaliar o efeito do biotratamento na microestrutura do tijolo. Os provetes com 2 dias e 13 meses após a aplicação do bioproduto por gotejamento sem alimentação foram escolhidos para observar o efeito do biotratamento em uma fase inicial e outra mais avançada do biotratamento. As fotomicrografias de SEM são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15.



**Figura 4.14.** Fotomicrografias SEM de provetes de tijolo 2 dias após biotratamento (A) com ampliação de 500x, representando distribuição heterogênea e fissura do biofilme, e (B) com ampliação de 6900x com fissuras e células de bastonete

A análise por SEM de provetes de tijolo 2 dias após o biotratamento (Figura 4.14) mostra a formação de um biofilme gelatinoso espesso, heterogeneamente distribuído sobre a superfície tratada. Em resolução mais alta (Figura 4.14 B), são visíveis células em forma de bastão embutidas no biofilme com comprimentos variando de 0,9 a 1,9  $\mu\text{m}$  e um comprimento médio em torno de 1,7  $\mu\text{m}$ , típico de bactérias *E. coli* (Obeng *et al.* 2018). Fissuras do biofilme também são observadas provavelmente devido à desidratação ou aderência das células a áreas irregulares da superfície do tijolo cerâmico. Um biofilme, embora de menor espessura, também foi observado por García-González *et al.* (2020) em tijolo biotratado com o bioproduto descrito pela primeira vez por Parracha *et al.* (2019).

Comparativamente o provete de controle (Figura 4.15 A), o biofilme ainda é visível nas imagens de SEM após 13 meses de biotratamento (Figura 4.15 B-C). No entanto, as imagens de SEM desses provetes em alta resolução são notavelmente diferentes, revelando a formação de grandes agregações de partículas com diferentes formas e tamanhos (Figura 4.15 D-H). A maioria dessas partículas exibe formas esféricas ou quase esféricas (Figura 4.15 D-F, H), embora também tenham sido observadas partículas em forma de disco (Figura 4.15 G) e irregulares (Figura 4.15 E).



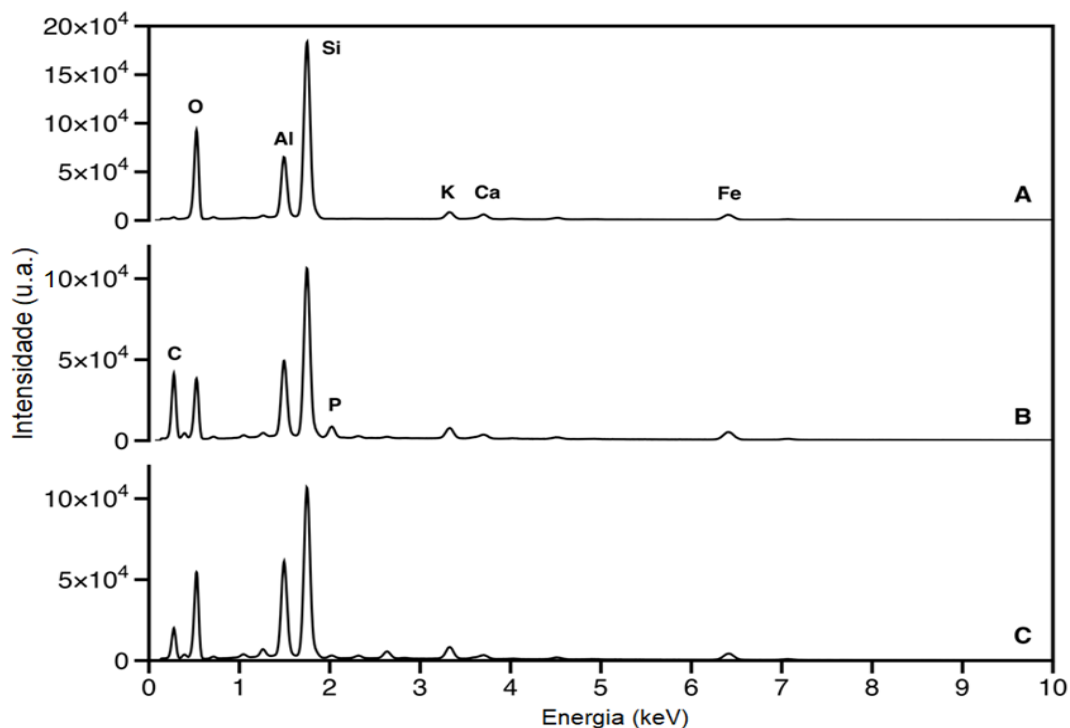
**Figura 4.15.** Micrografias SEM de provetes de controle de tijolo não tratado (A) e após 13 meses de biotratamento (B-H) em diferentes ampliações e regiões da superfície do tijolo (Pereira *et al.* 2021)

As agregações observadas pareciam surgir em depressões da superfície, onde o biofilme sugere ser mais espesso. A análise por SEM do provete controle não tratado (Figura 4.15 A), mantida por 13 meses nas mesmas condições experimentais, não revelou nenhuma dessas estruturas, demonstrando que o bioproduto desempenha um papel importante na formação das agregações/ precipitados observados.

Nos provetes de tijolo biotratados com 13 meses de idade, as células bacterianas embutidas no biofilme não são mais visíveis (Figura 4.15 C), o que pode ser explicado pela morte celular devido à escassez de nutrientes prolongada, dessecação e subsequente degradação e liberação de material orgânico intracelular. As precipitações observadas são consistentes com as de sílica amorfa formadas por um processo de bio-silicificação, induzido ou catalisado por aminoácidos, peptídeos e proteínas liberados das células bacterianas. Bio-silicificação ocorre na natureza, em pH próximo ao neutro e em condições ambientais, principalmente por diatomáceas, esponjas e plantas, e ainda não é totalmente compreendida (Patwardhan e Clarson 2002; Patwardhan e Clarson 2003; Ramanathan *et al.* 2011a; Otzen 2012; Abdelhamid e Pack 2021). Contrariamente, a síntese química de sílica é bem conhecida e ocorre em meio ácido ou básico e/ou presença de solventes, elevadas temperaturas e pressões (Greenwood e Earnshaw 1984; Pell *et al.* 2004; Hyde *et al.* 2016; Raza *et al.* 2018). A biopolimerização *in vitro* de sílica tem sido extensivamente investigada usando precursores de organossilício, a saber TEOS e TMOS (tetrametilortosilicato), e diferentes aminoácidos ou peptídeos, em água ou em líquidos iônicos, frequentemente na presença de sais (Konhauser *et al.* 2004; Ramanathan *et al.* 2011a; Ramanathan *et al.* 2011b; Park *et al.* 2018). Essas biomoléculas funcionam como catalisadores para a formação espontânea de bio-sílica. Variando a concentração de precursores de sílica e biomoléculas na reação, nanoestruturas amorfas de bio-sílica com morfologias diferentes (esféricas, em forma de bastonete, disco, placas com tamanhos entre 0,3 e 0,7  $\mu\text{m}$ ) têm sido encontradas (Patwardhan e Clarson 2003; Ramanathan *et al.* 2011a; Otzen 2012; Park *et al.* 2018). No presente trabalho, partículas com diferentes morfologias foram observadas e são atribuídas à presença de diferentes quantidades de biomoléculas, provavelmente devido à distribuição local heterogênea das células ao longo do biofilme, que cria condições específicas (concentração de sal, pH, viscosidade, entre outras) para precipitação e polimerização. Os precursores de sílica, provavelmente da areia constituintes do tijolo, tiveram que ser mobilizados e convertidos em sílica amorfa. Além de aminoácidos, peptídeos e proteínas, conforme mencionado, lipídeos e polissacarídeos têm um papel na reação (Xue *et al.* 2015). Os grupos funcionais dessas biomoléculas medeiam a formação de um material híbrido orgânico-inorgânico ligado por meio de interações iônicas e ligações de hidrogênio (Patwardhan e Clarson, 2003). A matriz orgânica celular cria a estrutura apropriada para nucleação e crescimento do mineral de sílica em um ambiente biológico favorável (Beloin *et al.* 2008). Por exemplo, enquanto o mineral mostrado na Figura 4.15 F é composto principalmente por partículas esféricas com um tamanho médio de 0,9  $\mu\text{m}$ , variando de 0,6 a 1,4  $\mu\text{m}$ , os precipitados na Figura 4.15 G são predominantemente constituídos de partículas em forma de disco com tamanhos não uniformes (variando entre 0,5 a 1,0  $\mu\text{m}$ ). A fusão de partículas foi detectada na Figura 4.15 H, uma reminiscência da deposição de lamelas minerais em processos de bio-sinterização (Konhauser *et al.* 2004; Wang *et al.* 2012; Otzen 2012).

Uma vez que a dureza da superfície de provetes biotratados com 13 meses de idade foi semelhante à do controle ( $95 \pm 4$  shore em relação a  $97 \pm 2$  shore para o controle), pode-se concluir que a formação de precipitados de bio-silica amorfos parece não interferir na dureza da superfície dos provetes de tijolo biotratados.

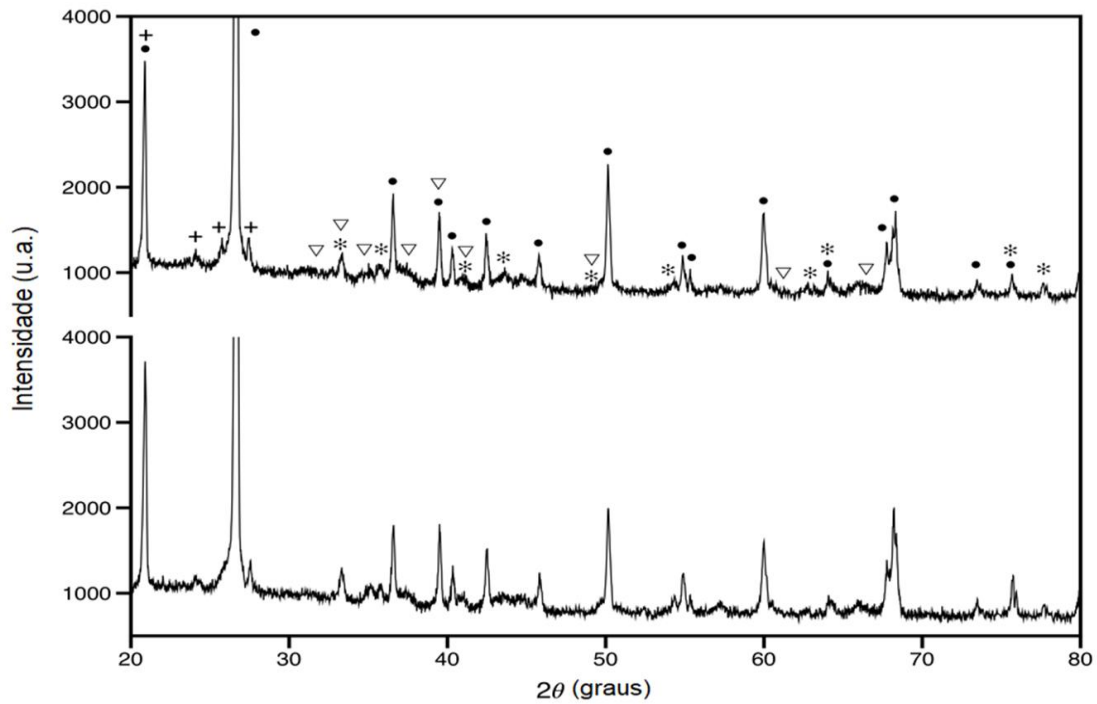
A análise por SEM/EDS foi realizada para determinação local de elementos químicos em provetes de tijolo, 2 dias e 13 meses após o biotratamento (por gotejamento) e provetes de controle (Figura 4.16).



**Figura 4.16.** Comparação de espectros SEM/EDS do tijolo controle não tratado (A), após 2 dias (B) e após 13 meses (C) de biotratamento por gotejamento

Em todos os espectros SEM/EDS (Figura 4.16), um sinal de silício (Si) de elevada intensidade foi detectado. Além de Si, foram identificados Al e O em todas os provetes, bem como um pico de Fe menos intenso, componentes dos materiais constituintes do tijolo (argilas e areia). O pico de carbono presente no espectro EDS de provetes biotratados está associado à presença de material orgânico do bioproduto.

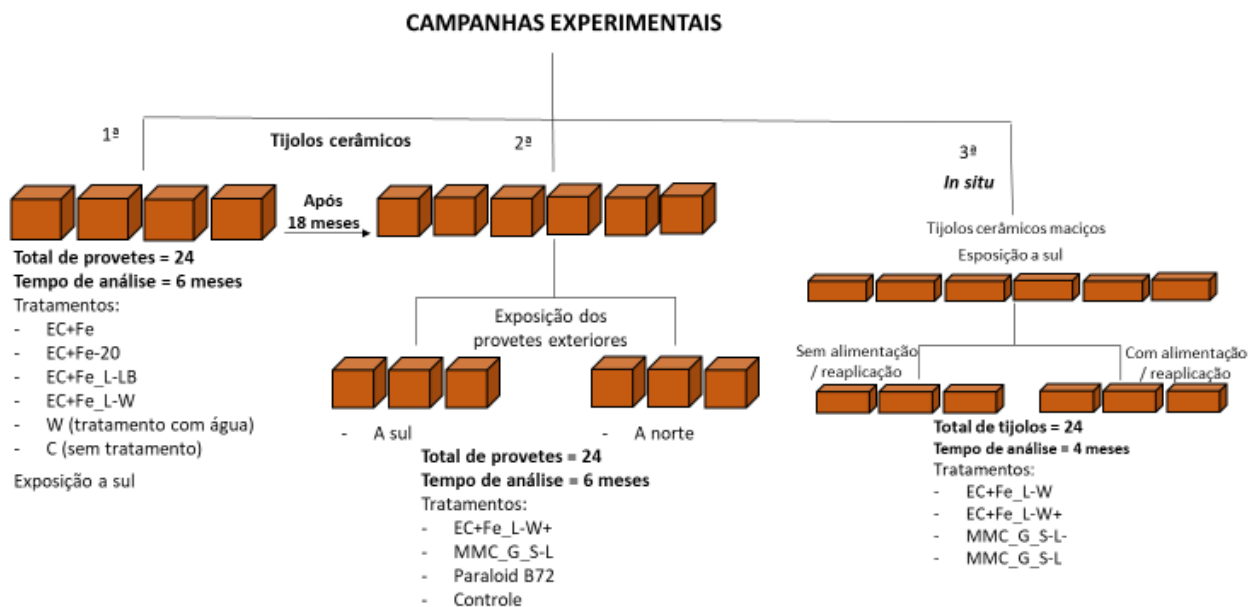
Para inferir sobre a natureza das estruturas observadas, a análise de XRD de amostras de tijolo tratadas com 16 meses de idade foi realizada e comparada com o controle não tratado (Figura 4.17 e Tabela A.34, esta última no Anexo I). Como esperado, a fase mineralógica cristalina predominante foi o quartzo, do tijolo. Outras fases minerais também foram encontradas, provavelmente de hematita, mulita e feldspatos, embora a identificação precisa tenha sido difícil devido à intensidade muito menor das últimas em relação ao sinal de quartzo. Não foram observadas diferenças significativas entre as amostras de tijolo biotratadas e não tratadas, indicando a natureza não cristalina das estruturas da bio-silica identificadas por SEM.



**Figura 4.17.** Difractogramas de XRD de controle de tijolo não tratado (acima) e após 16 meses de biotratamento por gotejamento (abaixo). Fases mineralógicas cristalinas detectadas: quartzo (●), hematita (\*), mulita (▽) e feldspatos (+)

### 4.3 Avaliar o efeito da exposição (em laboratório e em exposição natural de provetes, e de tijolo *in situ*) após o biotratamento

O presente objetivo foi analisar o efeito da exposição natural no exterior, em provetes, e *in situ* de tijolos cerâmicos biotratados, e comparar com os provetes acondicionados em laboratório, cujos resultados foram apresentados no 1º objetivo (subsecção 4.1.2 desta tese). A Figura 4.18 sumariza as três campanhas experimentais realizadas para este objetivo.



**Figura 4.18.** Representação esquemática das campanhas experimentais realizadas para avaliar o efeito da exposição após o biotratamento em tijolos



Os resultados dos ensaios para o presente objetivo são apresentados a seguir.

#### 4.3.1. Observação visual da estética

Em relação à observação visual, similarmente ao que aconteceu em laboratório, verifica-se que visualmente não foram detectadas alterações cromáticas nos provetes de tijolo cerâmico biotratados (Figura 4.19), independente do bioproduto aplicado e do local de exposição (laboratório, natural exterior ou *in situ*), contrariamente ao que acontece com o Paraloid, o qual cria uma película que destaca a cor e o brilho do tijolo (Figura 4.20). Este comportamento positivo dos bioprodutos já foi justificado na subsecção 4.1.1 desta tese pela compatibilidade da cor avermelhada do tijolo com as cores dourada, cinza e cáqui dos bioprodutos aplicados.



Figura 4.19. Provetes de tijolo biotratados e expostos em laboratório (a), na cobertura do DEC (b) e *in situ* (c)

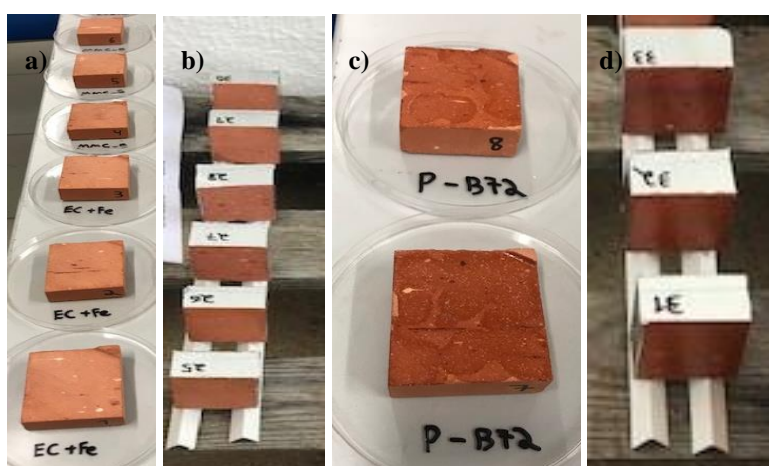
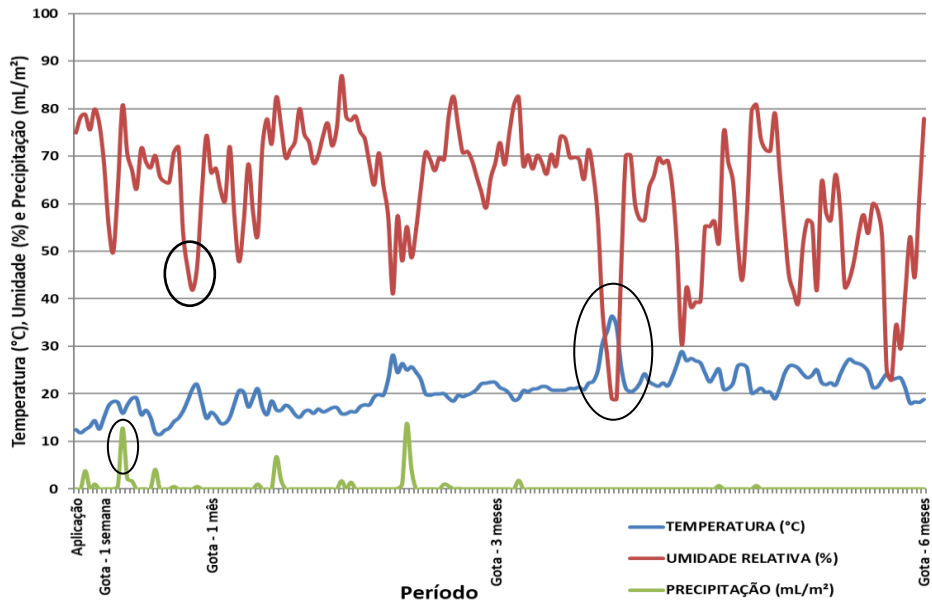


Figura 4.20. Provetes de tijolo biotratados por EC+Fe\_L-W e MMC\_G\_S-L (a e b, sendo “a” expostos em laboratório e “b” no exterior) e por Paraloid B72 (c e d, sendo “c” expostos em laboratório e “d” no exterior)

#### 4.3.2. Absorção da gota de água

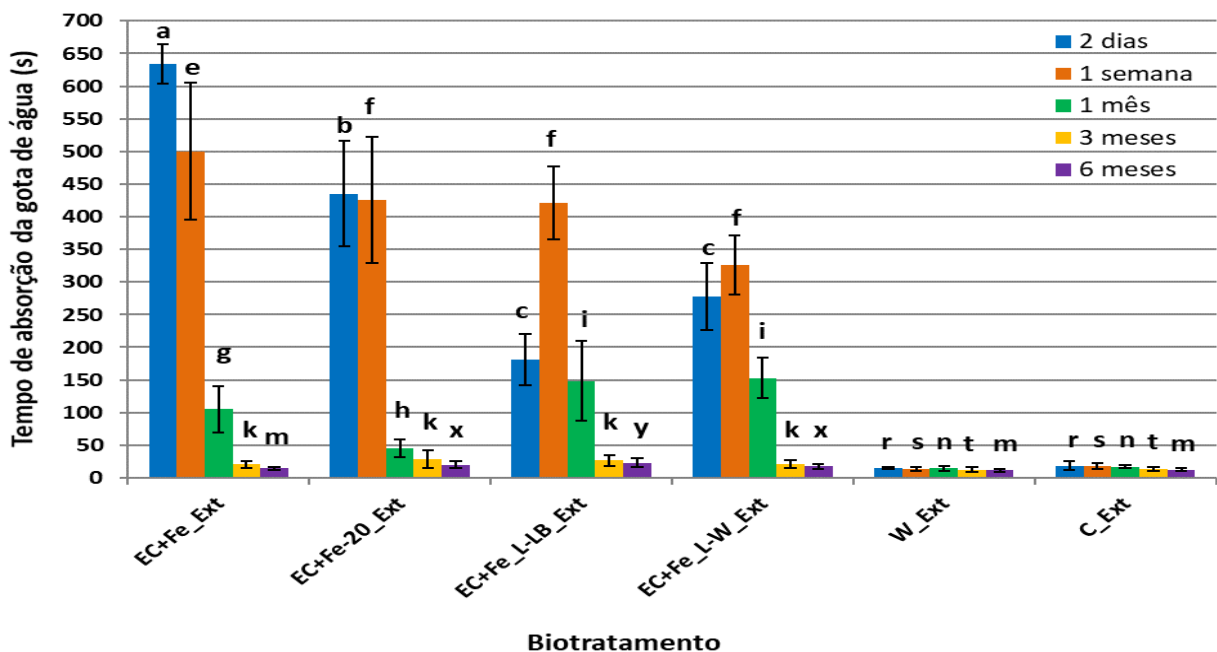
Na 1ª campanha do 3º objetivo, onde se avaliou o efeito de diferentes bioprodutos do grupo EC+Fe em provetes de tijolo expostos na cobertura do DEC em posição única (exposta a sul), o monitoramento foi realizado por 6 meses após o biotratamento. As condições higrotérmicas do laboratório durante a realização dos ensaios foram de  $22 \pm 4$  °C e  $61 \pm 6$  % de UR. Já as condições climáticas externas neste mesmo período estão apresentadas na Figura 4.21.



Nota: Os círculos destacam as elevadas precipitações e temperaturas, além das baixas umidades relativas em certos períodos

**Figura 4.21.** Dados climáticos de Lisboa durante período de 6 meses iniciais da 1ª campanha experimental (fonte: W2)

Os resultados comparativos do ensaio de absorção da gota de água, da 1ª campanha experimental, entre os diferentes provetes biotratados e expostos no exterior são apresentados na Figura 4.22. A Tabela A.15 (Anexo I) apresenta os tempos médios e desvio padrão destes resultados. Os dados do tempo incremental de absorção de gota de água em comparação ao controle estão representados na Figura A.6 (Anexo II).



Nota: Avaliação das diferenças de dados para cada bioproduto e para os controles (tratados com água e não tratados) ao longo do tempo pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t. ± d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.22.** Tempo de absorção de água de quatro biotratamentos em provetes de tijolo expostos na cobertura do DEC em posição exposta a Sul



As Figuras 4.22 e A.6 (Anexo II), além da Tabela A.15 (Anexo I), mostram que, independentemente do tipo de bioproduto aplicado, o valor máximo do tempo incremental para absorção da gota de água é alcançado até à 1ª semana, e que os provetes de tijolo biotratados e expostos no exterior obtiveram eficácia até ao 6º mês, com uma única exceção: o biotratamento com EC+Fe\_Ext alcançou eficácia até ao 3º mês. Uma degradação significativa após a 1ª semana, em todos os biotratamentos, provavelmente devido às baixas umidades (menores que 50 %) e a forte incidência solar direta nos provetes, por estarem expostos a Sul, que podem ter ressecado e fissurado a camada de bioproduto. Por outro lado, as chuvas ocorridas logo após a retirada da cobertura de vidro (Figura 4.21), após a 1ª semana de tratamento, também pode ter provocado alguma lavagem superficial do biotratamento, e portanto, uma redução do efeito do biotratamento.

Os melhores resultados da resistência à absorção de água até à primeira semana foram obtidos pelo bioproduto fresco (EC+Fe\_Ext), seguido pelo congelado (EC+Fe-20\_Ext), alcançando uma variação no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de até 3358 % e 2274 %, respectivamente, aos 2 dias após o biotratamento (Figura A.6 – Anexo II). Estes resultados no exterior são semelhantes aos obtidos em laboratório (Figura A.10 – Anexo II), haja vista que o EC+Fe e o EC+Fe-20 foram os que se destacaram dentre os bioprodutos do mesmo grupo, provavelmente pelos mesmos motivos, já apresentados na subsecção 4.1.2 desta tese, de que estes bioprodutos, após o crescimento celular, utilizaram o meio líquido da atividade metabólica celular para ser aplicada como agente de tratamento. Já nos bioprodutos liofilizados (EC+Fe\_L-LB\_Ext e EC+Fe\_L-W\_Ext), apenas o pó celular foi então ressuscitado em água da torneira (ou em LB) antes do uso.

Ao comparar EC+Fe\_Ext e EC+Fe-20\_Ext com os provetes biotratados com os mesmos bioprodutos, porém expostos em laboratório, constatou-se que, no intervalo entre 2 dias e 1 mês, eles possuem comportamentos diferentes: enquanto os expostos em laboratório estão em uma crescente de desempenho, os do exterior estão em decaimento (Figuras A.1 e A.6 – Anexo II), provavelmente devido a incidência solar direta. Mesmo assim, o EC+Fe\_Ext e o EC+Fe-20\_Ext apresentam melhores resultados do que o EC+Fe e o EC+Fe-20, respectivamente, até à primeira semana; posteriormente a situação se inverte.

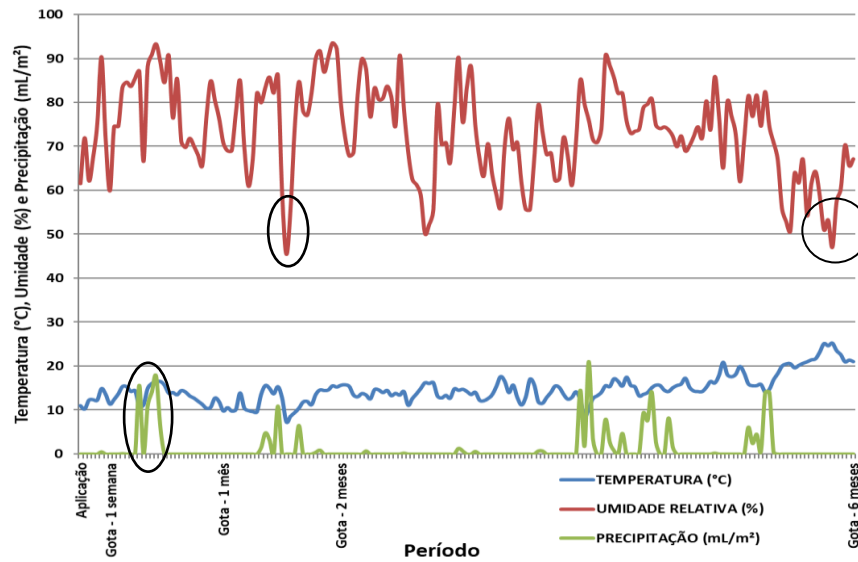
Os resultados com EC+Fe\_L-LB\_Ext e com EC+Fe\_L-W\_Ext foram estatisticamente semelhantes em relação ao tempo de absorção da gota de água durante os 3 primeiros meses, sendo superiores aos demais ao completar o 1º mês, alcançando uma variação neste período em relação ao controle de 761 % e 787 %, respectivamente. Contudo, aos 3 meses, todos os tratamentos foram considerados estatisticamente semelhantes e melhores do que o controle, e aos 6 meses, o tempo incremental máximo de absorção de água em relação ao controle foi de 82 %, com o EC+Fe\_L-LB\_Ext (Figura A.6 – Anexo II). Ao comparar o efeito dos bioprodutos liofilizados (EC+Fe\_L-LB e EC+Fe\_L-W) aplicados em provetes de tijolos expostos no exterior com os mesmos bioprodutos, mas expostos em laboratório, verifica-se que, apesar de no intervalo entre 2 dias e 1 semana todos estarem em situação crescente de desempenho, os expostos no exterior apresentam melhores resultados (Figuras A.1 e A.6 – Anexo II). No entanto, após este período a situação novamente se inverte, ou seja, os resultados dos provetes em laboratório ficam melhores do que no exterior.

Assim como aconteceu aos provetes expostos em laboratório, o tempo médio de absorção de água dos provetes “tratados” com água e expostos no exterior, dentro do erro experimental, foi semelhante ao tempo médio do controle (Tabela A.15 - Anexo I). Já nos provetes de controle, o tempo médio de absorção de água (18 s) se manteve constante entre 2 dias e 1 mês, em seguida apresentou uma diminuição, alcançando 13 s aos 3 meses e permanecendo constante novamente até aos 6 meses. Esses provetes apresentaram coeficiente de variação médio de 23 % durante todo o período de ensaios. Ao comparar com o valor médio do tempo de absorção de água do controle do laboratório constatou-se que o do controle do exterior apresenta tempos de absorção de água inferiores, sendo a provável justificativa a incidência solar direta do ambiente exterior e de chuvas, em certos períodos.

No geral, os resultados do tempo incremental médio de absorção de água dos provetes biotratados em relação ao controle obtidos no exterior até à primeira semana foram excelentes, sendo superiores ao de laboratório. Este comportamento positivo pode ser explicado pela maior umidade do ambiente exterior natural ( $75 \pm 5$  %) em relação ao laboratório ( $62 \pm 4$  %) neste período, evitando fissuramento no biofilme destes provetes expostos ao ar livre. Posteriormente este comportamento se inverte, alcançando melhores resultados os expostos em laboratório, devido à grande degradação do biofilme produzido nos provetes exteriores, ocasionados pelas condições climáticas (elevadas temperaturas em dias de sol e baixas umidades em alguns períodos), além das chuvas ocorridas logo após a retirada da cobertura de vidro após a 1ª semana de tratamento. Além disso, o não isolamento das faces laterais e traseira (Figura 4.19b), as quais não estavam tratadas, podem ter contribuído para esta maior degradação. Diferentemente ocorre quando estas faces foram isoladas (Figura 4.20b), simulando tijolos em uma parede de alvenaria, conforme será apresentado a seguir.

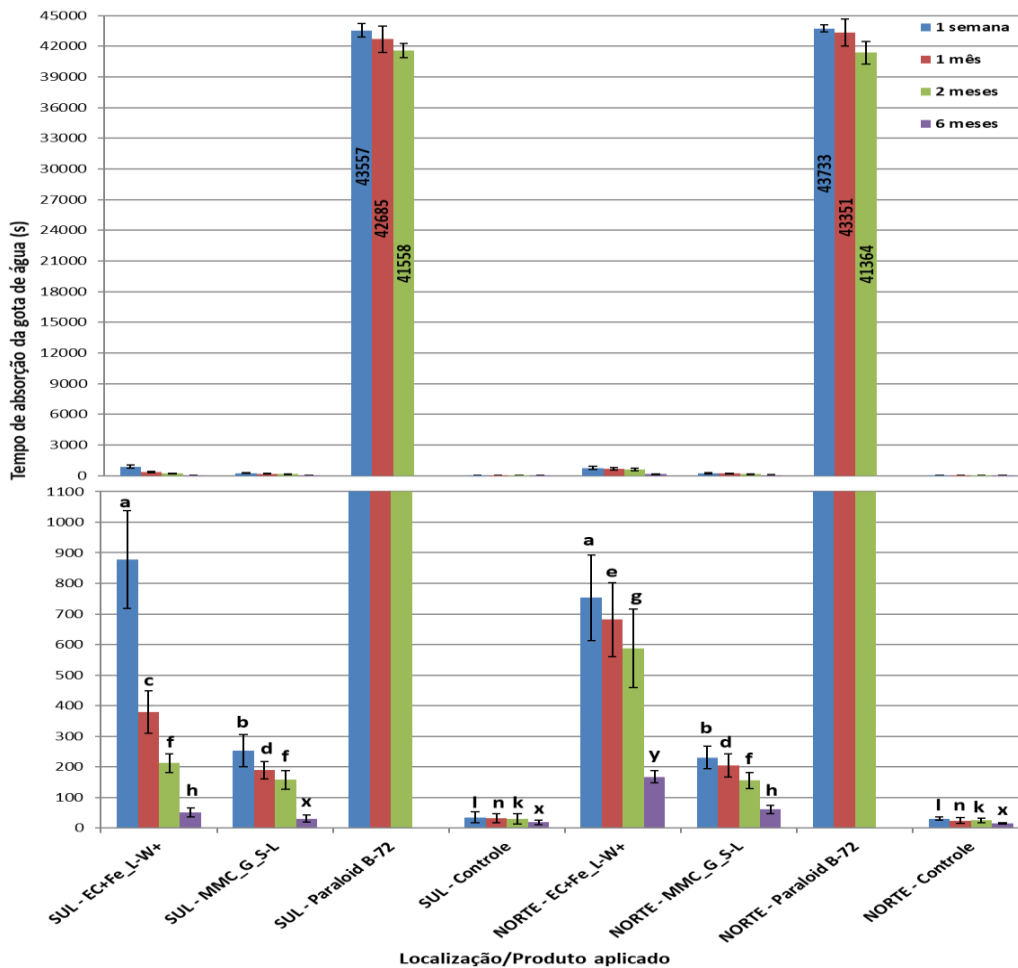
Na 2ª campanha do 3º objetivo, que pretendeu-se comparar os efeitos de dois bioprodutos liofilizados em água com o Paraloid em provetes de tijolos situados na cobertura do DEC e expostos ao Sul e ao Norte, o monitoramento foi realizado também por 6 meses após o biotratamento. As condições higrotérmicas do laboratório durante a realização dos ensaios foram de  $21 \pm 3$  °C e  $63 \pm 3$  % de UR. Já as condições climáticas externas neste mesmo período estão apresentados na Figura 4.23.

Com relação ao efeito destes tratamentos superficiais no aumento do tempo de absorção da gota de água e, logo, no aumento da resistência à penetração de água dos provetes expostos no exterior (Figura 4.24 e Tabela A.16 – Anexo I), quatro ensaios da gota de água foram realizados em cada provete, sendo distintos pela idade dos biotratamentos, ou seja, após: 1 semana, 1 mês, 2 meses e 6 meses da aplicação dos bioprodutos em condições climáticas de  $16 \pm 8$  °C e  $71 \pm 23$  % de UR (Figura 4.23). O Paraloid foi o único tratamento com o qual não foi realizado o ensaio de absorção da gota de água aos 6 meses, haja vista se tratar de um impermeabilizante e por ter sido realizada a aplicação da gota de água com filmagem, durante a pandemia, por outra aluna de doutoramento.



Nota: Os círculos destacam o período chuvoso logo após a primeira semana e as menores umidades relativas ocorridas no período sob análise

**Figura 4.23.** Dados climáticos de Lisboa durante o período de 6 meses iniciais da 2ª campanha experimental (Fonte: W2)



Nota: Avaliação das diferenças de dados para cada bioproduto e para os controles ao longo do tempo pela análise de variância bidirecional (ANOVA) com comparação de médias pelo ensaio post hoc de Tukey-Kramer. Barras de erro verticais indicam o Ab.t.  $\pm$  d.p. do tempo médio para absorver uma gota de água. As letras diferentes indicam uma diferença estatisticamente significativa para  $P < 0,05$

**Figura 4.24.** Tempo de absorção de água de dois biotratamentos em provetes de tijolo expostos na cobertura do DEC: a Sul e a Norte, ampliada (abaixo) e normal (acima)

Constatou-se novamente o longo tempo para absorção da gota de água nos provetes tratados pelo Paraloid, durante o período de 1 semana a 2 meses após o tratamento superficial, devido ao seu efeito impermeabilizante.

Com relação à absorção da gota de água dos provetes biotratados e expostos no exterior, os provetes de tijolo com EC+Fe\_L-W+ possuem melhores resultados. O atraso ocorrido aos provetes com EC+Fe\_L-W+ foi superior aos com MMC\_G\_S-L, independentemente da sua localização (Norte ou Sul). Estes resultados foram semelhantes aos obtidos em laboratório (Figura 4.4). Esta diferença entre os resultados é devida à utilização de diferentes células, principalmente porque se está trabalhando com a parte do conteúdo celular e não com as células vivas. Em ambos os biotratamentos, o efeito da redução da absorção de água diminui no decorrer do tempo, demonstrando mais uma vez o seu decaimento. Este decaimento ocorreu em menor intensidade nos tratamentos com Paraloid.

Dentro do erro experimental, o atraso na absorção da gota de água dos provetes com MMC\_G\_S-L são semelhantes até aos 2 meses, independentemente da sua localização (Norte ou sul). Contudo aos 6 meses os resultados ao Norte são melhores do que ao Sul. Já o efeito dos provetes biotratados com EC+Fe\_L-W+ situado ao Sul na primeira semana é semelhante ao situado ao Norte; porém, após o 1º mês de tratamento os provetes expostos ao Sul tiveram maior degradação do que os provetes ao Norte, provavelmente devido às precipitações ocorridas (Figura 4.23), logo após a 1ª semana de tratamento (com ventos predominantes de sul), que pode ter acelerado a deterioração, assim como ocorreu na campanha anterior do presente objetivo, e os provetes ao Norte estarem mais “protegidos” destes efeitos, haja vista estes estarem abaixo de uma laje (Figura 3.5b) e mais protegidos da incidência do sol.

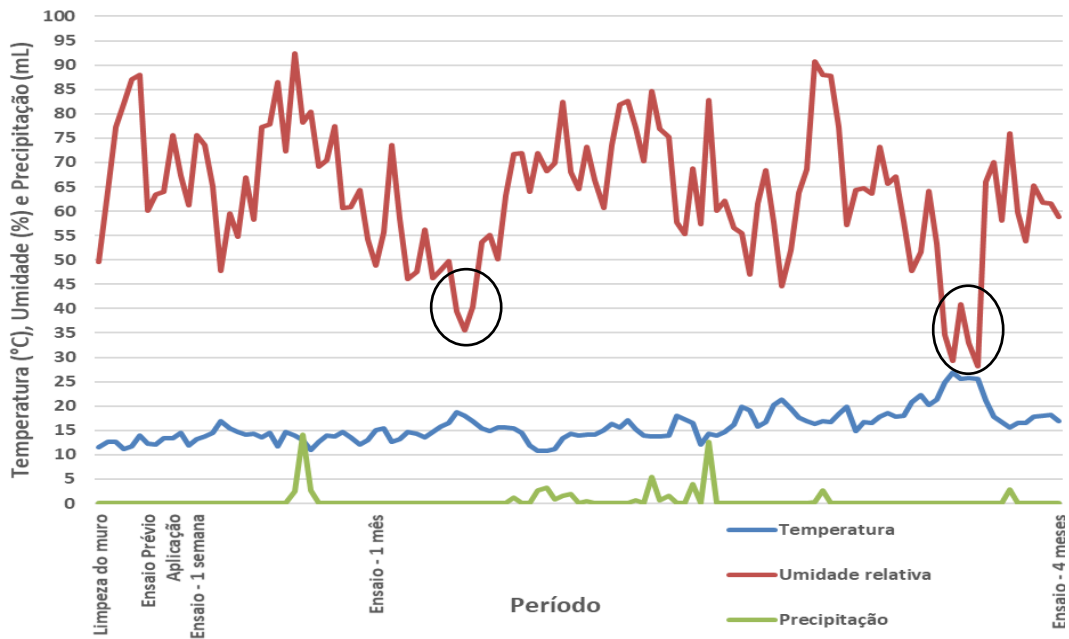
Os controles expostos tanto ao Sul como ao Norte possuem valores semelhantes e constantes entre 1 semana e 2 meses de ensaio, dentro do erro experimental (Figura 4.24). Aos 6 meses, o tempo para absorção de água dos controles diminui devido a baixa umidade relativa (Figura 4.23).

No geral, assim como ocorreu na campanha anterior do presente objetivo, os resultados estatísticos do tempo de absorção da gota de água (Figura 4.24) indicam que o efeito no exterior possui uma durabilidade limitada até ao 6º mês, com exceção do biotratamento com MMC\_G\_S-L (exposto a sul), que alcançou eficácia até ao 2º mês.

#### **4.3.3. Tubos de Karsten e dureza superficial**

Estes ensaios foram realizados, na 3ª campanha experimental do 3º objetivo, em tijolos cerâmicos maciços antigos existentes numa parede de um edifício exposta a Sul, sendo esta localização mais desfavorável e onde os tijolos estavam bastante degradados devido às elevadas temperaturas alcançadas, tendo em vista maior exposição ao sol.

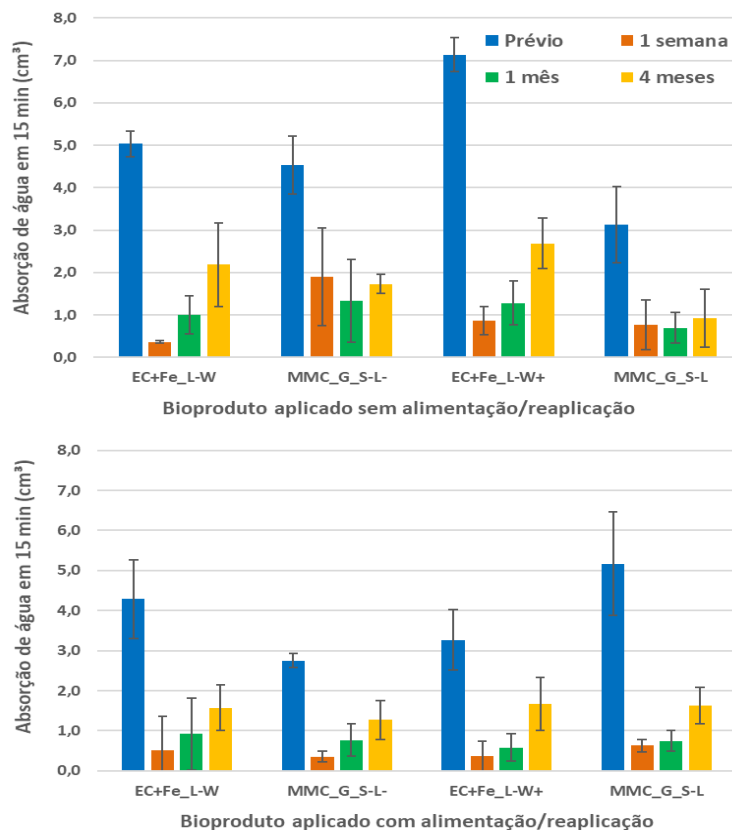
O monitoramento destes ensaios foi realizado em quatro campanhas, em condições climáticas de  $18 \pm 8$  °C e  $60 \pm 32$  %, conforme Figura 4.25.



Nota: Os círculos destacam as menores umidades relativas ocorridas no período sob análise

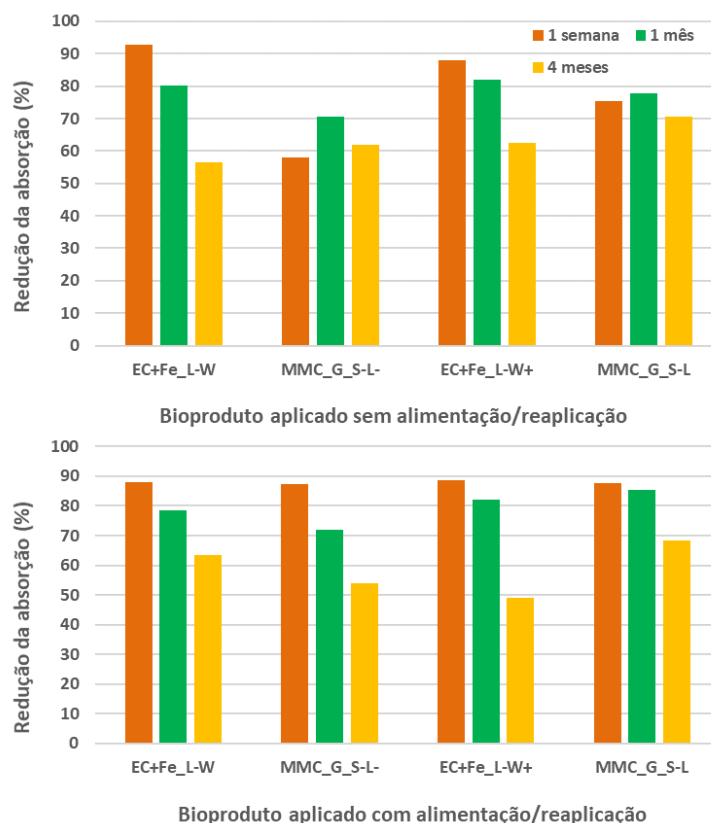
**Figura 4.25.** Dados climáticos de Lisboa durante o período da limpeza do muro (antes da aplicação) até ao quarto mês após o tratamento (Fonte: W2)

Os resultados da quantidade ( $\text{cm}^3$ ) de água absorvida sob baixa pressão em 15 min estão apresentados na Figura 4.26.



**Figura 4.26.** Médias e desvio padrão da quantidade de água absorvida no tempo de 15 minutos do ensaio de tubos de Karsten realizado nos tijolos biotratados na parede exposta a Sul, para as quatro campanhas de ensaios com bioprodutos aplicados sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo)

A Figura 4.27 mostra a redução percentual da absorção de água das três campanhas de ensaio após o biotratamento (1 semana, 1 mês e 4 meses) em comparação ao ensaio prévio.



**Figura 4.27.** Percentagem da redução de absorção de água em relação ao ensaio prévio de tubos de Karsten realizado nos tijolos biotratados na parede exposta a Sul, para as três campanhas de ensaios após o biotratamento sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo)

As Figuras 4.26 e 4.27 indicam que, pelo menos até aos 4 meses, os biotratamentos foram eficazes independentemente do método utilizado para a aplicação do bioproduto, sem ou com alimentação/ reaplicação, todos resultando em uma maior redução à absorção de água em comparação com o ensaio prévio, sugerindo a formação de biofilmes/ camadas de bioproduto nos tijolos. Fato semelhante ocorreu na 1ª campanha deste objetivo, com os provetes biotratados com o grupo EC+Fe (EC+Fe\_Ext, EC+Fe-20\_Ext, EC+Fe\_L-LB\_Ext e EC+Fe\_L-W\_Ext), em que os efeitos de redução da absorção de água foram alcançados pelo menos até ao 6º mês. Em todos os biotratamentos com alimentação/reaplicação obteve-se um comportamento semelhante, tendo-se alcançado o valor máximo da redução de absorção de água em relação ao ensaio prévio ainda na primeira semana. Este fato ocorre também com os bioprodutos EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+, os quais foram aplicados sem alimentação, sendo semelhante ao obtido com os bioprodutos liofilizados das duas campanhas anteriores deste objetivo. Já os bioprodutos MMC\_G\_S-L- e MMC\_G\_S-L, aplicados sem reaplicação, apresentaram um comportamento diferente dos demais, em que o valor máximo da redução de absorção de água em relação ao ensaio prévio é alcançado apenas no 1º mês.

O fato de alimentar os tijolos biotratados com EC+Fe\_L-W com meio nutritivo LB não alterou os resultados deste ensaio (Figura 4.27). Isto foi contrário ao que aconteceu nos tijolos biotratados com MMC\_G\_S-L

quando reaplicados com o mesmo bioproduto, que obtiveram resultados melhores na redução da absorção de água *in situ* do que os sem reaplicação.

Os melhores resultados durante os quatro meses de estudo, entre os aplicados sem alimentação/reaplicação, foram alcançados por MMC\_G\_S-L, que alcançou uma redução da absorção de água em relação ao ensaio prévio praticamente constante durante todo o período, sendo de 76 %, 78 % e 71 %, em 1 semana, 1 mês e 4 meses após o tratamento, respectivamente. Já os bioprodutos EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+ alcançaram uma redução semelhante entre eles, alcançando 93 % e 88 % em 1 semana, 80 % e 82 % no 1º mês e 57 % e 62 % ao completar o 4º mês após o biotratamento, respectivamente.

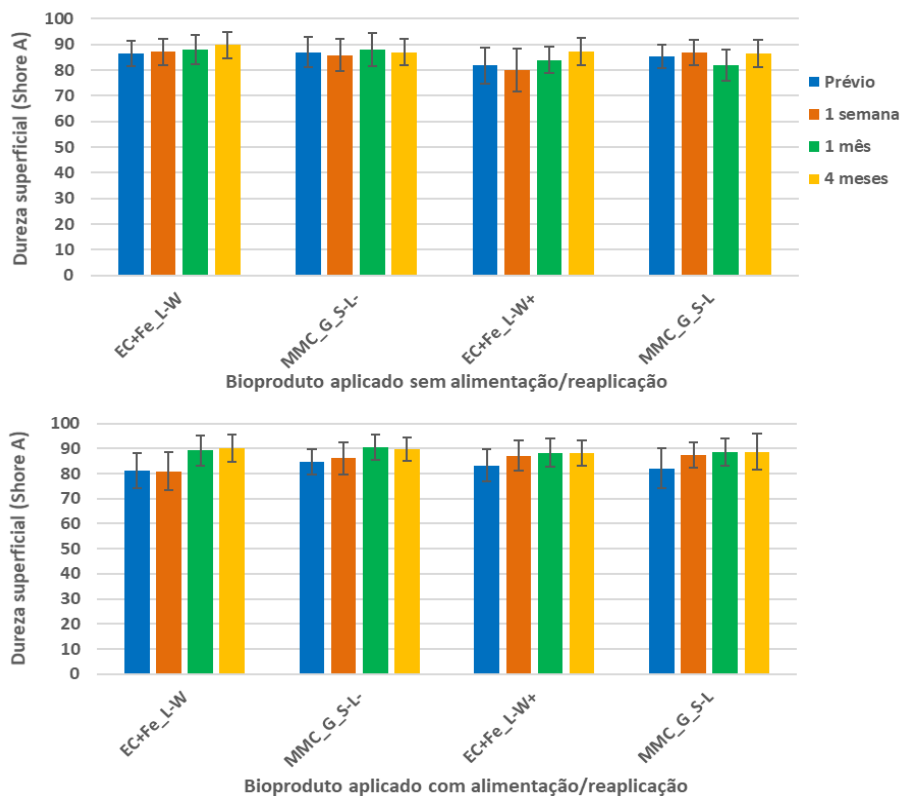
Entre os aplicados com alimentação/reaplicação, o MMC\_G\_S-L se destacou novamente, obtendo reduções de 88 %, 85 % e 68 %, em 1 semana, 1 mês e 4 meses após o tratamento, respectivamente. Os biotratamentos com EC+Fe\_L-W e EC+Fe\_L-W+ alcançaram uma redução semelhante entre eles até ao 1º mês, de 88 % e 89 % em 1 semana, e de 79 % e 82 % no 1º mês, respectivamente. Contudo, no 4º mês as reduções foram de 63 % e 49 %, respectivamente. Esta maior degradação do efeito deve ter ocorrido devido às baixas umidades relativas entre o período de 1 mês e 4 meses (Figura 4.25), que provavelmente ocasionam o ressecamento e fissuramento da camada de bioproduto. Pahlavan *et al.* (2018) afirmam que um fator limitante da aplicabilidade de tratamentos biológicos é a durabilidade em condições climáticas naturais, devido a maior quantidade e variabilidade de parâmetros climáticos em comparação com as condições higrotérmicas do laboratório.

Com relação às diferentes concentrações dos bioprodutos, a única diferença significativa ocorreu com o MMC\_G\_S-L, que possui maior concentração (2 g/L), cujos resultados foram melhores do que o MMC\_G\_S-L- (0,7 g/L), independentemente se foi aplicado com ou sem reaplicação.

Quanto ao desvio padrão, que em alguns casos é bastante significativo, considera-se ser devido ao diferente estado de degradação existente inicialmente entre os tijolos apesar de estarem na mesma exposição vertical a Sul. Por fim, no decorrer do tempo o efeito dos bioprodutos foi novamente reduzido, ocorrendo a perda de eficiência do tratamento.

No geral, apesar da redução da absorção de água constatada nos tijolos biotratados *in situ* até ao 4º mês (Figuras 4.26 e 4.27), entende-se que mais estudos devem ser realizados para contornar o problema da menor durabilidade em ambientes exteriores em relação aos provetes biotratados em laboratório, uma vez que uma degradação muito rápida pode por em causa a viabilidade desse tipo de tratamento superficial.

A análise da dureza superficial também foi realizada *in situ*. Os resultados deste ensaio estão apresentados na Figura 4.28.



**Figura 4.28.** Médias e desvio padrão da dureza superficial realizada nos tijolos em parede exposta a Sul, biotratados sem alimentação/reaplicação (acima) e com alimentação/reaplicação (abaixo)

A Figura 4.28 sugere um efeito consistente de um leve aumento de coesão superficial compatível com a precipitação de um biofilme/ camada de bioproducto criado pelo biotratamento. Contudo, dentro do erro experimental, todos os tijolos *in situ*, independentemente do biotratamento e do método de aplicação (com ou sem alimentação/reaplicação), apresentaram dureza semelhante à do ensaio prévio. Esse fato demonstra, mais uma vez, que os bioproductos parecem não interferir na dureza da superfície e sugerem a compatibilidade do biotratamento. Tal como esperada, a dureza superficial do ensaio prévio nos tijolos da parede é menor do que a dos provetes controle de tijolos localizados em laboratório, devido à maior degradação dos primeiros.

#### 4.4 Avaliar a influência de dois bioproductos utilizados na formulação de argamassas de cal aérea no estado fresco e endurecido

Os resultados desta subsecção foram já publicados na revista científica *Journal of Building Engineering* (Oliveira *et al.* 2020). Os resultados médios dos ensaios são apresentados graficamente ou em tabelas, com desvio padrão sempre que possível.

##### 4.4.1. Caracterização das argamassas no estado fresco

A caracterização das argamassas no estado fresco é apresentada na Tabela 4.2.



**Tabela 4.2.** Relação líquido de amassadura/ligante e consistência por espalhamento das argamassas

Argamassa	Líquido/Ligante	Espalhamento (mm)
Controle	2,4	168
EC+Fe_L-W+	2,2	162
MMC_G_S-L	2,5	183

A Tabela 4.2 mostra que a argamassa bioformulada com MMC\_G\_S-L apresentou maior consistência na mesa de espalhamento, o que se pode justificar pela maior relação líquido/ligante de amassadura. Contrariamente, a argamassa bioformulada com EC+Fe\_L-W+ apresentou menor consistência na mesa de espalhamento, que se explica pela menor relação líquido/ligante de amassadura do que a argamassa de controle.

Tal como referido no subitem 3.3, estabeleceu-se a quantidade de água de amassadura a utilizar na argamassa de controle e decidiu-se aferir se a quantidade de líquido de amassadura teria de ser aumentada ou poderia ser reduzida, de forma a garantir trabalhabilidade. Ao formular a argamassa e adicionar o líquido de amassadura, a argamassa EC+Fe\_L-W+ foi considerada mais trabalhável e homogênea, mesmo em relação à argamassa de controle. Daí ter-se conseguido formulá-la com menos líquido de amassadura. Já a argamassa MMC\_G\_S-L parecia precisar de um maior conteúdo líquido para se obter trabalhabilidade adequada, pelo que se adicionou um pouco mais de quantidade face ao controle, mas depois exsudou mais e foi menos homogênea. Este fato é semelhante ao encontrado nas argamassas de cal aérea definidas como controle por Nunes e Slížková (2014), que alcançaram valores de 165 e 170 mm. Para manter a mesma consistência nas argamassas bioformuladas com óleo de linhaça, esses pesquisadores tiveram que adicionar uma quantidade um pouco maior de água, que justificaram pelo fato de as partículas do ligante recobertas com óleo impedirem a absorção de água. Embora não deva ser o caso no presente trabalho, a presença de moléculas mais hidrofóbicas produzidas pela célula, como lipídios ou outros metabólitos orgânicos como polímeros do metabolismo do glicerol, poderá explicar o comportamento observado.

Portanto, em comparação com as argamassas de controle, foi mais difícil produzir a argamassa MMC\_G\_S-L e mais fácil obter uma argamassa EC+Fe\_L-W+ trabalhável.

#### **4.4.2. Caracterização das argamassas no estado endurecido**

Os resultados da caracterização das argamassas bioformuladas no estado endurecido, avaliada após 90 dias de cura, estão apresentados a seguir.

##### **4.4.2.1. Observação visual da retração e da estética**

No momento da desmoldagem não havia retração visual de nenhuma das argamassas no interior dos moldes. Visualmente também não foi observada nenhuma mudança de cor ou brilho nas superfícies dos provetes de argamassas de cal aérea bioformuladas quando comparadas com o controle. Este comportamento positivo pode ser justificado pela cor bege da areia do rio utilizada, que representa a maior porção da composição da argamassa de cal, compatível com as cores dourada e cáqui dos bioprodutos.

O presente resultado é semelhante ao encontrado por Pahlavan *et al.* (2018), quando avaliaram o desempenho de argamassas de cal aérea formuladas com a adição de dois aditivos de resíduos orgânicos – óleo de cozinha usado e albumina: nenhuma mudança de cor foi observada a olho nu.

#### 4.4.2.2. Massa volúmica

A média e o desvio padrão das massas volúmicas aparentes das argamassas estão listados na Tabela 4.3.

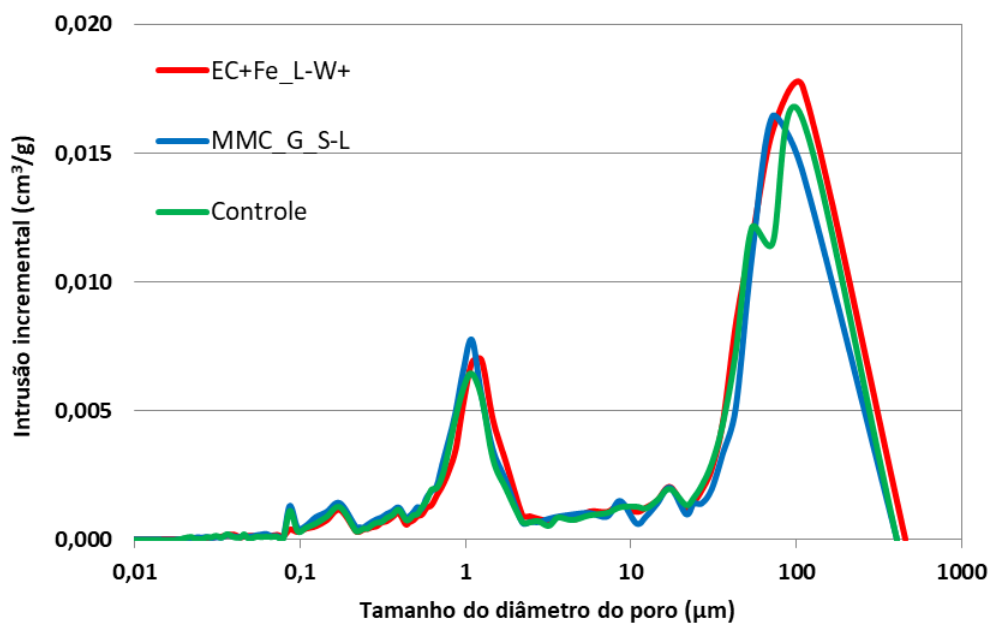
**Tabela 4.3.** Média e desvio padrão da massa volúmica por método geométrico

Massa volúmica (kg/dm <sup>3</sup> )		
Argamassa	Média	D.P.
Controle	1,83	0,02
EC+Fe_L-W+	1,76	0,04
MMC_G_S-L	1,75	0,04

A massa volúmica média das argamassas bioformuladas são ligeiramente inferiores (aproximadamente 4 %, em ambas) comparadas ao controle, indicando uma microestrutura mais porosa, provavelmente devido à presença de moléculas biológicas polidispersas do bioproduto. Portanto, o efeito sobre a massa volúmica das argamassas bioformuladas foi independente do tipo de bioproduto utilizado. Um efeito semelhante foi observado por Izaguirre *et al.* (2011) para argamassas de cal aérea bioformuladas com dois diferentes aditivos comerciais de retenção de água (uma hidroxipropilmetilcelulose e um derivado de goma de guar), que encontraram uma diminuição de 5,4 % na massa volúmica de ambas as argamassas em relação ao controle (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3). Parracha *et al.* (2021), quando estudaram argamassas de terra bioformuladas com EC+Fe, encontraram uma redução de 18 % na massa volúmica em relação ao controle. García-González *et al.* (2021), quando estudaram argamassas de cimento bioformuladas com MMC\_G\_S, encontraram uma redução de cerca de 12 % na massa volúmica em relação ao controle. Em contraste, Gour *et al.* (2018) obtiveram um aumento de até 2 % na massa volúmica, ao estudar argamassas de cal aérea com polímero natural de noz de areca (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3).

#### 4.4.2.3. Porosimetria por intrusão de mercúrio - MIP

A Figura 4.29 mostra curvas de distribuição de tamanho de poro da microestrutura porosa das argamassas avaliadas por MIP à idade de 90 dias.



**Figura 4.29.** Distribuição do tamanho dos poros das argamassas bioformuladas e do controle

Nas curvas existem dois intervalos principais de diâmetros de poros distintos: 0,8 - 1,6  $\mu\text{m}$  e 45 - 250  $\mu\text{m}$ . Ambos os intervalos de poros estão na gama dos macroporos; contudo o primeiro está na gama dos “grandes poros capilares” e o segundo na faixa dos “vazios de ar” (Santos *et al.* 2018). Na primeira gama a quantidade de poros é ligeiramente maior para as argamassas bioformuladas em relação à argamassa controle, enquanto na segunda faixa a argamassa EC+Fe\_L-W+ apresenta maior quantidade. Na gama menor, todas as argamassas têm um diâmetro médio em torno de 1,1  $\mu\text{m}$ . A argamassa de controle apresenta duas concentrações de poros na faixa alta, 54  $\mu\text{m}$  e 108  $\mu\text{m}$ , enquanto as argamassas bioformuladas possuem apenas um cada, 110  $\mu\text{m}$  para EC+Fe\_L-W+ e 72  $\mu\text{m}$  para MMC\_G\_S-L. Este fato pode justificar o resultado da massa volúmica aparente, visto que a argamassa de controle apresenta maior massa volúmica aparente em comparação com as argamassas bioformuladas.

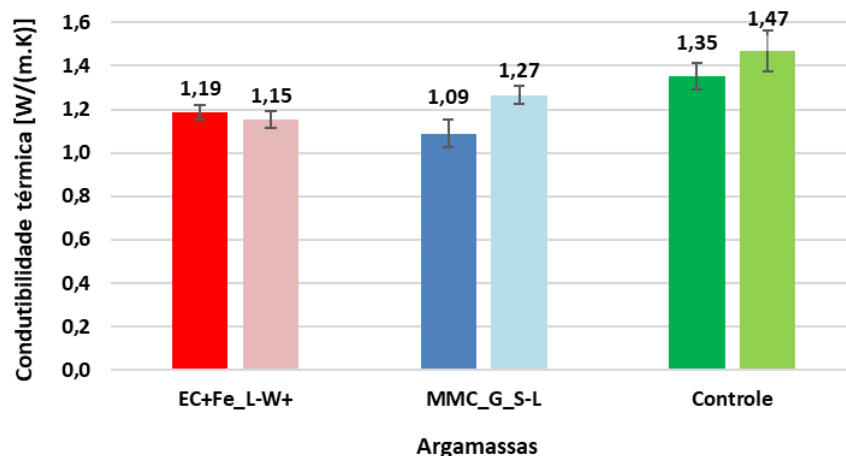
O diâmetro de poro mais frequente de todas as argamassas, e também da argamassa de controle, é alto. Isso pode ser atribuído às fissuras de retração (Alvarez *et al.* 2013; Nunes e Slížková 2014). Tal como no presente estudo, Nunes e Slížková (2014) também encontraram uma distribuição porosimétrica bimodal para argamassas de cal aérea CL90-S e diâmetro de poro mais frequente de 86  $\mu\text{m}$ . Quando adicionaram óleo de linhaça à formulação da argamassa, o diâmetro aumentou para cerca de 95  $\mu\text{m}$ . Silva *et al.* (2020) para argamassas de cal aérea CL80-S obteve um diâmetro máximo de poros mais frequentes de cerca de 90  $\mu\text{m}$ .

Os resultados são semelhantes ao encontrado por alguns pesquisadores: Nunes e Slížková (2014), ao estudar a influência do óleo de linhaça nas argamassas de cal aérea, encontraram um aumento de 16 % na porosidade; e Izaguirre *et al.* (2011), ao analisarem argamassas de cal aérea formuladas com hidroxipropilmetilcelulose e um derivado da goma de guar, aumentaram a porosidade em 11 % e 5 %, respectivamente (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3). No entanto, na direção oposta, Ventolà *et al.* (2011) encontraram uma redução de 14 % na porosidade, ao analisar argamassas de cal aérea bioformuladas com polissacarídeos (nopal usado como pó)

com 28 dias de idade. Portanto, parece que as mudanças na massa volúmica (e, inversamente, na porosidade), dependem do tipo de bioproduto, mas não são muito significativas.

#### 4.4.2.4. Condutibilidade térmica

A condutibilidade térmica das argamassas, antes e depois dos ensaios de água, é apresentada na Figura 4.30.



**Figura 4.30.** Média e desvio padrão da condutibilidade térmica realizada antes (à esquerda) e depois (à direita) dos ensaios de água

As argamassas bioformuladas apresentaram condutibilidade térmica inferior ao controle, tanto antes quanto após o ensaio com água, indicando que a bioformulação melhora o contributo para a redução da condutibilidade térmica em relação à argamassa de controle. Os dados estão de acordo com o decréscimo da massa volúmica aparente. As reduções da condutibilidade térmica da argamassa EC+Fe\_L-W+ antes e depois dos ensaios de água foram de 12 % e 22 %, respectivamente, em comparação com o controle. As reduções alcançadas pela argamassa MMC-G-S-L foram de 20 % e 14 %, respectivamente, também em relação ao controle. No entanto, segundo a norma europeia EN 998-1 (CEN, 2016), estas argamassas bioformuladas não podem ser classificadas como térmicas, pois os valores da condutibilidade térmica ultrapassaram o valor máximo de 0,2 W/(m.K). Resultados melhores foram encontrados por Parracha *et al.* (2021) que, utilizando argamassas de terra bioformuladas com culturas de *E. coli* suplementadas com ferro, obtiveram uma redução na condutibilidade térmica de 53 % em relação ao controle, embora com um elevado decréscimo nas características mecânicas. Em sentido contrário, García-González *et al.* (2021), ao analisar argamassas de cimento bioformuladas com MMC\_G\_S, encontraram um aumento de aproximadamente 18 % na condutibilidade térmica em relação ao controle. Os estudos efetuados indiciam que o efeito da bioformulação de argamassas com bioprodutos do mesmo tipo na respetiva condutibilidade térmica varia pelo menos com o tipo de ligante.

A condutibilidade térmica das argamassas MMC-G-S-L e controle aumentou 17 % e 9 %, respectivamente, após o ensaio de água. Isso pode induzir que o contato com a água permitiu um aumento do preenchimento da estrutura porosa, o que está de acordo com a capacidade de autoregeneração (*self healing*) das argamassas de cal (Nardi *et al.* 2017). O ensaio de água não afetou a condutibilidade térmica da argamassa EC+Fe\_L-

W+, sendo o valor obtido após contato com água 3 % inferior em relação ao ensaio anterior, e considerado dentro do erro experimental.

#### 4.4.2.5. Absorção da gota de água, absorção de água por capilaridade e por imersão e secagem

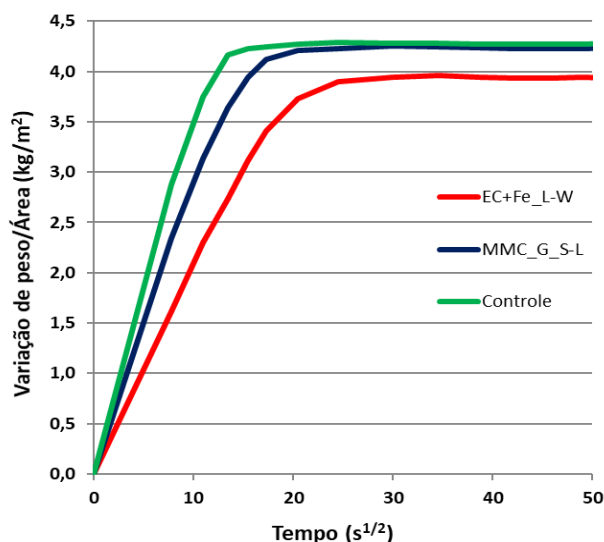
Os resultados da aplicação de diferentes métodos de avaliação da capacidade de absorção de água de argamassas bioformuladas estão resumidos na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4.** Propriedades de absorção de água e de secagem (valores da média e do desvio padrão).

Ensaio	Argamassa		
	EC+FE_L-W+	MMC_G_S-L	Controle
<b>Gota:</b>			
Tempo para absorver uma gota de água [s]	158 ± 28	176 ± 45	22 ± 14
<b>Capilaridade:</b>			
Coeficiente de capilaridade [kg/(m <sup>2</sup> .s <sup>1/2</sup> )]	0,201 ± 0,017	0,287 ± 0,027	0,347 ± 0,006
Total de água absorvida por capilaridade [kg/m <sup>2</sup> ]	3,963 ± 0,024	4,236 ± 0,021	4,251 ± 0,033
<b>Imersão:</b>			
Absorção de água por imersão [%]	11,1 ± 0,5	11,9 ± 0,1	11,9 ± 0,3
<b>Secagem:</b>			
Taxa de secagem da 1ª fase [kg/(m <sup>2</sup> .h)]	0,115 ± 0,005	0,102 ± 0,007	0,118 ± 0,011
Taxa de secagem da 2ª fase [kg/(m <sup>2</sup> .h <sup>1/2</sup> )]	0,480 ± 0,016	0,486 ± 0,003	0,508 ± 0,006
Índice de secagem às 48 h [-]	0,138 ± 0,001	0,141 ± 0,001	0,141 ± 0,001

Os resultados do ensaio de gota de água mostram que as argamassas bioformuladas reduzem significativamente a absorção de água em comparação com a argamassa de controle. A diferença entre as gotas formadas no controle e nos provetes bioformulados eram visíveis. O tempo de atraso das argamassas EC+Fe\_L-W+ e MMC\_G\_S-L foi de aproximadamente 610 % e 700 %, respectivamente, em relação ao controle. Parracha *et al.* (2021) usaram este ensaio para avaliar o efeito do bioproduto EC+Fe na absorção de água na superfície bioformulada da argamassa de terra. Os pesquisadores descobriram uma melhoria de 36 % da resistência à capacidade de entrada de água em comparação com um provete de controle. García-González *et al.* (2021), ao realizar o ensaio da gota de água em argamassas de cimento bioformuladas com MMC\_G\_S, encontraram também uma redução, neste caso, de 50 % na absorção de água em relação ao controle. Assim sendo, ambos os estudos obtiveram reduções muito inferiores às do presente trabalho.

As curvas de absorção de água capilar de cada argamassa (controle, EC+Fe\_L-W+ e MMC\_G\_S-L) são apresentadas na Figura 4.31.



**Figura 4.31.** Curvas médias de absorção de água por capilaridade de cada argamassa

Os dados da Figura 4.31 e da Tabela 4.4 mostram que ambas as argamassas bioformuladas apresentam menor coeficiente de capilaridade em relação ao controle. Apesar do ensaio MIP ter mostrado que as argamassas bioformuladas apresentaram um leve aumento no volume de grandes poros capilares (entre 0,8 e 1,6  $\mu\text{m}$ ), os resultados podem ser explicados pela capacidade de redução da absorção de água ocorrida pela presença de compostos orgânicos (Schaumann *et al.* 2007). No mesmo sentido, Pahlavan *et al.* (2018) obtiveram redução de 5,5 % no coeficiente de capilaridade em relação ao controle investigando argamassas de cal aérea preparadas com albumina, mesmo apresentando maior volume de poros na faixa de 1  $\mu\text{m}$ .

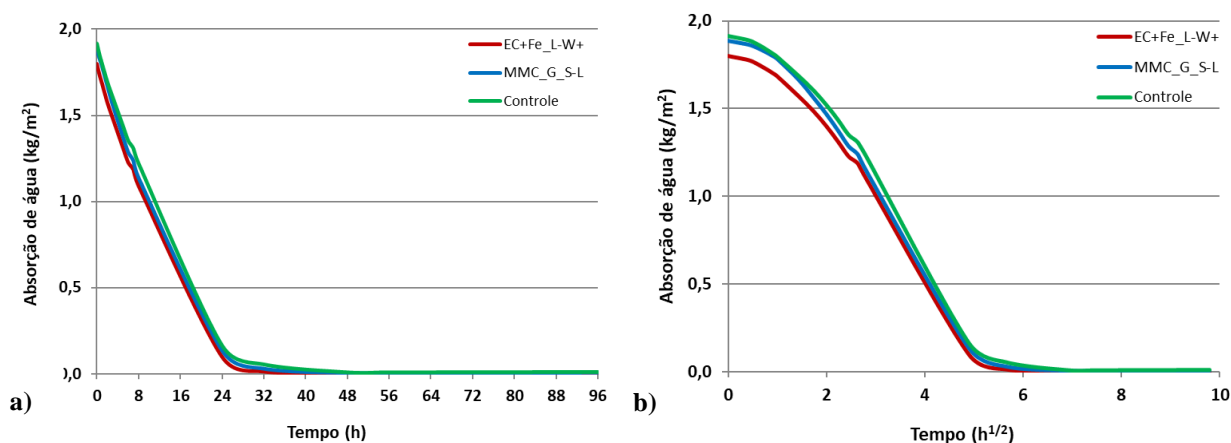
O bioproduto EC+Fe\_L-W+ teve efeito positivo, pois a argamassa bioformulada EC+Fe\_L-W+ absorveu menos água que a argamassa MMC\_G\_S-L e o controle. A amassadura com o bioproduto EC+Fe\_L-W+ teve, de fato, um grande impacto na argamassa, diminuindo o coeficiente de capilaridade em 42 % em relação ao controle, enquanto a redução na absorção total de água por capilaridade chegou a 7 % (Tabela 4.4). Uma similar redução também foi relatada por Gour *et al.* (2018), que alcançou uma redução de 46 % na absorção total de água em argamassas de cal aérea bioformuladas com noz de areca (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3), explicado pela natureza hidrofóbica do polímero usado. Embora mais modesta, a argamassa MMC\_G\_S-L apresentou redução de 17 % no coeficiente de capilaridade, enquanto não foram detectadas alterações significativas na água total absorvida pela capilaridade em relação ao controle.

Molina *et al.* (2014), ao estudar a formulação de argamassa de cal aérea utilizando mucilagem de cacto, obtiveram uma redução de 5 % no coeficiente de absorção capilar (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3). Os pesquisadores explicaram os dados pela formação de cristais de whewellita e weddelita que preencheram os poros da argamassa. Portanto, a redução do coeficiente de capilaridade obtido por ambos os bioprodutos ensaiados, e em particular o EC+Fe\_L-W+, parece muito promissora em comparação com outros bioprodutos que vêm sendo estudados para argamassas de cal aérea.

Ao analisar os resultados da absorção de água por imersão (Tabela 4.4), pode-se concluir que a capacidade de absorção de água da argamassa EC+Fe\_L-W+ diminuiu 6,7 %, enquanto tanto MMC\_G\_S-L quanto

argamassa controle apresentaram valores idênticos. Isso está de acordo com os dados de absorção de água capilar.

As curvas de secagem, com segmentos que permitiram a determinação das taxas da primeira e da segunda fases de secagem (Tabela 4.4) são apresentados na Figura 4.32 a e b, respectivamente.



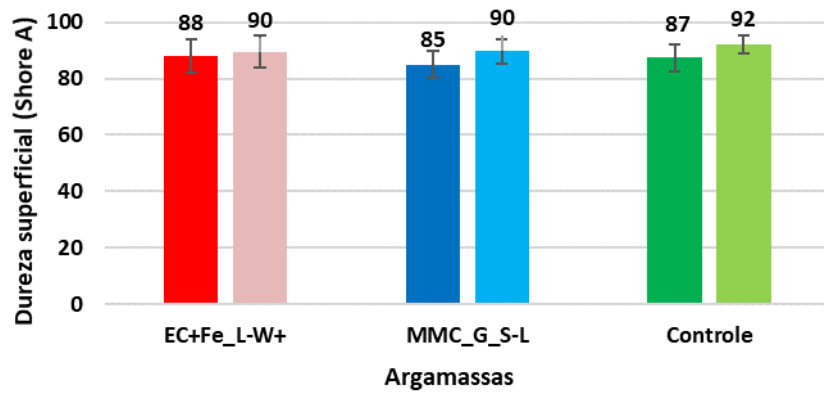
**Figura 4.32.** Curvas médias de secagem, para calcular a primeira (a) e a segunda (b) taxas de secagem de cada argamassa

As curvas de secagem das argamassas bioformuladas são muito semelhantes à da argamassa de controle. Portanto, o efeito dos bioprodutos na secagem foi aceitável, não prejudicando a compatibilidade das argamassas bioformuladas. A análise das curvas e taxas de secagem na primeira fase de secagem permitiu concluir que a argamassa MMC\_G\_S-L apresentou menor capacidade de secagem inicial (redução de 14 %), enquanto as argamassas EC+Fe\_L-W+ e controle apresentaram capacidades idênticas. Na segunda fase de secagem, foram observados decréscimos de 6 % e 4 % para argamassas bioformuladas com EC+Fe\_L-W+ e com MMC\_G\_S-L, respectivamente, em relação à argamassa controle. Os resultados do índice de secagem após 48 h de ensaio mostraram que ambas as argamassas bioformuladas apresentaram capacidade total de secagem semelhante ao controle. Assim, os bioprodutos não interferem significativamente na secagem, em cada fase e globalmente. Resultados similares foram alcançados por García-González *et al.* (2021) que, ao utilizar o MMC\_G\_S, como bioproduto para formular argamassas de cimento, não observaram alterações significativas na secagem em relação à argamassa padrão.

A diferenciação entre as argamassas EC+Fe\_L-W+ e MMC\_G\_S-L parece indicar que a primeira garante uma capacidade mais efetiva em relação à água, com maiores reduções no coeficiente de absorção capilar e quantidade total de água absorvida, além de um bom aumento no tempo de adsorção da gota de água. No entanto, as alterações parecem não comprometer a compatibilidade porque a capacidade de secagem não é significativamente reduzida.

#### 4.4.2.6. Dureza superficial

Os resultados da dureza superficial, antes e após ensaios com água, são apresentados na Figura 4.33.

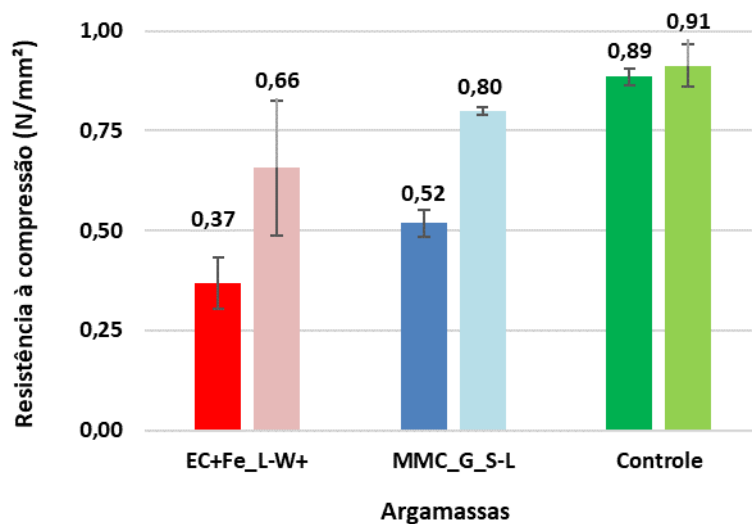


**Figura 4.33.** Média e desvio padrão da dureza superficial das argamassas, antes (à esquerda) e após (à direita) ensaios com água

Os resultados da dureza superficial das argamassas bioformuladas foram, dentro do erro experimental, semelhantes aos do controle, antes e após os ensaios com água. No entanto, todos os valores tenderam a aumentar após os ensaios de água, e podem ser devido a um efeito de autoregeneração (*self healing*) das argamassas (Nardi *et al.* 2017). Esses resultados são diferentes aos encontrados por Parracha *et al.* (2021) que, ao estudar a eficácia de culturas de *E. coli* suplementadas com ferro como bioproduto de formulação para argamassas de terra, encontraram uma dureza superficial 34 % menor do que o controle. No presente trabalho, os bioprodutos também sugerem a compatibilidade das argamassas de cal aérea bioformuladas com argamassas históricas.

#### 4.4.2.7. Resistência à compressão

A resistência à compressão das argamassas foi determinada antes e depois dos ensaios de água (Figura 4.34).



**Figura 4.34.** Média e desvio padrão da resistência à compressão, antes (à esquerda) e após (à direita) ensaios com água

A presença de ambos os bioprodutos reduziu a resistência à compressão das argamassas de cal aérea. Este fato está de acordo com os resultados do MIP, pois a argamassa de controle apresenta um total de poros menor nas duas faixas principais de poros distintos (Figura 4.29). A maior massa volúmica (e menor porosida-



de) dos provetes de controle pode ter favorecido sua maior resistência à compressão. A diminuição é mais significativa para a argamassa EC+Fe\_L-W+ antes do ensaio com água, com uma redução de 58 %, em comparação com 42 % para a argamassa MMC\_G\_S-L, em relação ao controle. Entretanto, para ambas as argamassas bioformuladas, o contato dos provetes com a água em alguns ensaios, simulando um envelhecimento acelerado, pareceu produzir um aumento significativo da resistência à compressão. Consequentemente, a redução da resistência à compressão das argamassas bioformuladas face ao controle diminuiu em ambos os casos em ~30 %. Passou a corresponder a 28 % e 12 % de redução para as argamassas EC+Fe\_L-W+ e MMC\_G\_S-L, respectivamente, em relação ao controle. Esses resultados podem provavelmente ser explicados pela progressão da carbonatação (Delgado Rodrigues 2020). É provável que esta tenha sido atrasada em relação ao controle devido ao leve efeito de repelência à água dos bioprodutos, assim como aconteceu com Nunes e Slížková (2014) e Nunes *et al.* (2020), ao estudarem argamassas de cal aérea bioformuladas com óleo de linhaça (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3). O maior volume de “vazios de ar” (> 10 µm) apresentados nas argamassas bioformuladas (Figura 4.29) contribui para esta continuidade da carbonatação (Lanas e Alvarez 2003; Santos *et al.* 2018). Comparando com estudos anteriores na literatura (Lanas e Alvarez 2003; Lawrence *et al.* 2006; Santos *et al.* 2018; Garijo *et al.* 2020), é certo que a argamassa de controle dos pequenos provetes cilíndricos, ensaiada após 90 dias de cura em condições de temperatura de  $22 \pm 2$  °C e UR de  $65 \pm 5$  %, foi considerada carbonatada. Portanto, o ensaio de carbonatação das argamassas não foi realizado. Porém, este ensaio é recomendável para estudos futuros, pois parece possível que os bioprodutos possam ter tido um efeito retardador no processo de carbonatação.

Uma possibilidade complementar, que pode ocorrer em todas as argamassas, é um efeito de autoregeneração (*self healing*), comum aos compósitos de cal aérea (Nardi *et al.* 2017). No entanto, a resistência à compressão da argamassa de controle não sofreu alterações significativas após o ensaio com água, sendo mais significativa para as argamassas bioformuladas. Valores de resistência à compressão semelhantes ao controle foram encontrados por Santos *et al.* (2018), aos 90 dias de cura, quando analisaram a microestrutura de argamassas de cal aérea produzidas com diferentes tipos de areia (siliciosa, calcária, basáltica e granítica) e sua influência no comportamento mecânico. Os pesquisadores concluíram que a argamassa de cal utilizando areia siliciosa possui maior volume de macroporos e, consequentemente, menor resistência, em relação às argamassas de cal que utilizaram outras areias em sua formulação. Nota-se também que, dentro do erro experimental, todas as argamassas estão na faixa de argamassas de assentamento definida por Veiga *et al.* (2010) para alvenarias históricas e apenas EC+Fe\_L-W+ antes do ensaio de água não atingiu o valor mínimo da EN 998-1 (CEN, 2016) de 0,4 N/mm<sup>2</sup> para ser classificada como argamassa de uso geral.

Parracha *et al.* (2021) e García-González *et al.* (2021), quando estudaram a bioformulação com EC+Fe em argamassas de terra e com MMC\_G\_S em argamassas de cimento, respectivamente, encontraram uma redução na resistência à compressão de 43 %, no primeiro estudo, e de 20%, no segundo, em relação ao controle. Redução semelhante na resistência à compressão de argamassas bioformuladas com cal aérea também foi relatada na literatura. Nunes e Slížková (2014) observaram uma redução de 17 % na resistência à compressão de argamassas de cal aérea com óleo de linhaça; Pahlavan *et al.* (2018) encontraram reduções de 47 % e

38 % para argamassas de cal com óleo de cozinha usado e albumina, respectivamente; e Izaguirre *et al.* (2011) registraram uma redução de cerca de 8 % e 15 % para argamassas de cal aérea com 3 meses de idade com hidroxipropilmetilcelulose e goma de guar, respectivamente.

Ao contrário dos estudos citados anteriormente e do presente estudo, alguns pesquisadores conseguiram um aumento na resistência à compressão. Ventolà *et al.* (2011) relataram um aumento de 6 % analisando argamassas bioformuladas de cal aérea com polissacarídeos (nopal usado como mucilagem) e Gour *et al.* (2018) obteve um aumento de 22 % usando argamassas de cal aérea com polímero natural de noz de areca (Tabela 2.3, subsecção 2.2.3).

De fato, resultados distintos podem estar associados à grande diversidade de bioprodutos utilizados em argamassas e diferentes possibilidades de preparação, formulação, mistura e cura de argamassas, afetando as propriedades físicas e mecânicas do material final.

## 5. Conclusões

### 5.1. Considerações finais

Na presente tese, avaliou-se o efeito de tratamentos biológicos, biodegradáveis (sustentáveis) e não tóxicos (ecológicos), provenientes de culturas de *E. coli* (EC) suplementadas com ferro e de culturas de células microbianas mistas (MMC) cultivadas com glicerol bruto (G) como substrato e a partir de bio-óleo (B) de resíduos de pinheiro, em provetes de tijolo cerâmico maciço e em provetes de argamassas de cal aérea, direcionados principalmente à proteção e à manutenção de alvenarias históricas com tijolos aparentes com juntas de argamassas de cal aérea. O efeito de sete métodos diferentes de aplicação (gotejamento com ou sem alimentação, pulverização, gaze umedecida com o bioproduto, pincelagem, capilaridade e imersão) também foi investigado. Analisou-se ainda o efeito da exposição (em laboratório, no exterior em exposição natural e *in situ*) após o biotratamento. Por fim, a utilização de bioprodutos como um componente na formulação de argamassas de cal aérea (bioformulação) foi estudada, para a otimização de algumas das suas características, principalmente com vista à aplicação no fechamento de juntas.

De um modo geral, nenhuma mudança de cor e/ou brilho foi observada visualmente nos biotratamentos em tijolo e argamassa, independentemente do bioproduto aplicado (com uma única exceção em tijolo biotratado com MMC resultante de bio-óleo de pinheiro que apresentaram uma cor marrom clara na superfície), do método de aplicação, do material biotratado (tijolo ou argamassa) e do local de exposição (em laboratório, em exposição natural ou *in situ*). Verificou-se também que o bioproduto não interfere na dureza superficial dos tijolos biotratados, independentemente de todas as variáveis enumeradas acima, mantendo a dureza do tijolo cerâmico e sugerindo a compatibilidade quando aplicado em alvenarias históricas.

Os resultados do ensaio de absorção da gota de água indicaram que os biotratamentos foram eficientes independentemente do tipo bioproduto, do método de aplicação (com exceção da gaze umedecida) e do material a ser biotratado (tijolo ou argamassa). Todos conduziram a maior resistência à absorção de água (tempos de absorção mais longos) em comparação ao controle (sem tratamento), indicando o desenvolvimento de biofilmes/ camadas de bioproduto em algumas áreas e a formação de precipitados amorfos de bio-sílica (biomineralização por bio-silicificação), que preenchem superficialmente os poros do material e foram confirmados pelo ensaio SEM/EDS realizado no tijolo. Este processo, provavelmente, representa um novo tipo de biomineralização até agora nunca observado em materiais de construção biotratados, como tijolos de alvenaria, e pode representar uma alternativa ao MICP. A análise XRD de tijolo tratado mostrou que o processo de biotratamento não afetou a estrutura cristalina do tijolo. Os biotratamentos em tijolo e argamassa de cal alcançaram também uma estabilização do efeito de redução da absorção de água nos últimos períodos de análise do ensaio de absorção da gota de água. Esses biotratamentos ecoeficientes mostraram ainda características relevantes como: reprodutibilidade e compatibilidade com os materiais tratados. Contudo em ambientes exteriores, os efeitos dos bioprodutos foram limitados aos 6 meses (na cobertura do Departamento de Engenharia Civil) e ao 4º mês, *in situ*, ao analisar absorção de água sob baixa pressão em tijolos de uma parede de alve-

naria exposta a Sul. Portanto, em relação ao efeito da exposição, melhores resultados foram encontrados quando os provetes foram expostos em laboratório, cuja eficiência alcançou os 22 meses de envelhecimento (período máximo analisado nesta tese). A redução da vida útil em ambientes exteriores pensa-se ter sido menor devido aos agravantes da exposição natural, como a incidência direta solar, chuvas (em fase inicial de impregnação dos bioprodutos) e as baixas umidades relativas após tratamentos. Isto mostra para já uma grande limitação quanto à aplicabilidade destes biotratamentos em elementos construtivos expostos em condições naturais exteriores com incidência solar. Portanto, a degradação do efeito dos bioprodutos em exposição natural é um problema a ser resolvido em estudos futuros.

Com relação aos tipos de bioprodutos aplicados em tijolo por gotejamento em aplicação única e expostos em laboratório, melhores resultados foram obtidos pelo bioproduto EC+Fe, o qual obteve um acréscimo no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de 1203 % (~12 vezes maior) aos 22 meses de envelhecimento. Contudo, os bioprodutos que mostraram ser de fácil manuseio *in situ*, além de poderem ser armazenados e preparados (ressuspendidos em água da torneira) em locais de construção foram o EC+Fe\_L-W e o MMC\_G\_S-L, que alcançaram um acréscimo no tempo incremental médio de absorção de água em relação ao controle de 362 % e 223 %, respectivamente, também aos 22 meses de envelhecimento. Além disso, o aumento da concentração do bioproduto liofilizado (EC+Fe\_L-W+) melhora os resultados de absorção de água, tanto em provetes de tijolo cerâmico quanto de argamassa de cal. Portanto, estes novos bioprodutos podem ser uma solução promissora para a proteção de alvenarias de tijolos aparentes com juntas de argamassas de cal aérea, nomeadamente para práticas compatíveis e ecológicas de proteção do património arquitetónico, para a proteção de material cerâmico de barro vermelho em paredes e pavimentos de sítios arqueológicos, e para a proteção de obras de arte em cerâmica de barro vermelho.

Em relação ao método de aplicação, no geral os melhores resultados foram obtidos quando o bioproduto foi aplicado por imersão (apesar do curto período de 15 minutos), no intervalo de 1 semana a 1 mês após o biotratamento, e por gotejamento, independentemente se a aplicação ter sido sem ou com alimentação, após este período até aos 12 meses. Apesar destes métodos obterem excelentes resultados, eles não são aplicáveis em paredes, podendo ser utilizados em elementos móveis, por exemplo. Os resultados dos métodos de aplicação por pincelagem e pulverização foram semelhantes durante os 12 meses de análise, e ligeiramente abaixo dos melhores. Estes métodos de aplicação já são adequados para utilização em tratamentos superficiais *in situ*. Já o método da capilaridade mostrou resultados ligeiramente inferiores do que estes últimos, porém mais consistentes, com menor variação do coeficiente, indicando melhor distribuição do bioproduto sobre a superfície tratada. Esse método de aplicação também é menos afetado pela interferência humana, contribuindo para uma maior qualidade dos dados. No entanto, dificilmente pode ser aplicado na proteção de edifícios, embora possa ser exequível na proteção de obras de arte. Já o método da gaze umedecida foi o único considerado estatisticamente ineficaz.

Neste trabalho, constatou-se que o efeito protetivo de um tratamento superficial realizado em materiais de construção depende de vários fatores, dentre estes: do tipo de produto/bioproducto utilizado, do método de aplicação, do local de exposição, do material tratado, do tempo de contato e, eventualmente, do operador da aplicação. Para reduzir a influência do operador, há que definir procedimentos muito detalhados.

Quanto às medidas para a melhoria da proteção contra a umidade de precipitação em ambientes exteriores e de condensação em ambientes interiores em tetos abobadados e nas paredes de alvenaria histórica aparente de tijolos cerâmicos maciços com juntas de argamassas de cal aérea, a aplicação superficial dos bioproductos estudados neste trabalho é uma das técnicas que possui grande potencial, conforme indicados pelos resultados de ensaios apresentados anteriormente. A utilização destes biotratamentos ecoeficientes na proteção de edifícios históricos poderá aumentar a durabilidade dos materiais e construções expostos, evitando sua substituição e demolição. Contudo, deve-se otimizar as condições (quantidade de aplicações, proteção inicial das intempéries, etc.) dos biotratamentos no exterior, para que seja possível alcançar melhores resultados, principalmente, relacionados a durabilidade.

Em relação à bioformulação em argamassas de cal com dois bioproductos ecoeficientes diferentes, os resultados mostraram uma ligeira redução (cerca de 4 %) na massa volúmica aparente para ambas as argamassas bioformuladas. Ainda assim, a incorporação de bioproductos na formulação não alterou significativamente a microestrutura das argamassas. A condutibilidade térmica também foi reduzida. Com relação ao aumento do tempo para absorver uma gota de água, uma melhora significativa em ambas as argamassas bioformuladas foi observada, indicando que essas argamassas podem oferecer uma maior proteção contra a incidência direta de água em comparação com as argamassas convencionais de cal aérea. A quantidade de água absorvida por imersão e capilaridade foi ligeiramente menor com a argamassa EC+Fe\_L-W+ e não se alterou significativamente na argamassa MMC\_G\_S-L. Além disso, os coeficientes capilares também foram inferiores para a argamassa EC+Fe\_L-W+ do que para MMC\_G\_S-L e muito menores do que o controle. No entanto, a argamassa MMC\_G\_S-L foi ainda melhor que a argamassa controle, indicando que ambos os bioproductos tiveram um efeito positivo na redução da absorção de água. Quanto à secagem, a argamassa MMC\_G\_S-L apresentou atraso na secagem, tanto na primeira quanto na segunda fase, sendo esta última considerada leve. A argamassa EC+Fe\_L-W+ apresenta um pequeno atraso na segunda fase de secagem. No entanto, essas taxas de secagem mais lentas parecem não comprometer a compatibilidade com os materiais históricos. A dureza superficial das argamassas bioformuladas foi, dentro do erro experimental, idêntica à do controle, tanto antes quanto depois do ensaio com água. Por outro lado, a resistência à compressão das argamassas bioformuladas foi significativamente menor do que a argamassa controle. Os resultados da resistência à compressão foram compatíveis com os resultados da massa volúmica aparente, visto que existe uma correlação direta entre massa volúmica e a resistência. No entanto, após a simulação do envelhecimento acelerado das argamassas através de ensaios de absorção e secagem de água, ocorreu um aumento expressivo (cerca de 30 %) na resistência das argamassas bioformuladas. Esses resultados sugerem que a carbonatação das argamassas bioformuladas ainda estava progredindo e/ou que o contato com a água potencializou a sua autoregeneração (*self healing*).

É importante ressaltar que nenhuma significativa retração, mudança de cor ou brilho foi visualmente observada nas superfícies das argamassas bioformuladas quando comparadas ao controle e nenhum odor foi detectado. Em geral, a argamassa EC+Fe<sub>L</sub>-W+ apresentou menor absorção de água, embora uma capacidade de secagem ligeiramente superior à argamassa MMC<sub>G</sub>-S-L. Entretanto, a argamassa MMC<sub>G</sub>-S-L apresentou melhor resistência mecânica que a argamassa EC+Fe<sub>L</sub>-W+.

Os resultados sugerem que a substituição parcial ou total das argamassas de cal aérea antigas por estas argamassas de cal aérea bioformuladas inovadoras aumentará ligeiramente a resistência térmica e reduzirá a absorção de água, sem interferir substancialmente nas propriedades da argamassa em relação à secagem, sugerindo a compatibilidade com alvenarias históricas. No entanto, o efeito dos bioprodutos na carbonatação e resistência à compressão, incluindo as condições de cura, deve ser mais estudado.

A estratégia utilizada no presente trabalho atende a alguns dos objetivos de uma abordagem de economia circular, maximizando os recursos naturais por meio da reutilização do fluxo de resíduos/subprodutos de outros processos em novos produtos, bem como uma gestão mais eficiente da introdução de novos materiais de construção no processo de proteção.

## **5.2. Propósitos para desenvolver em trabalhos futuros**

O presente estudo, sobre biotratamentos e bioformulações ecoeficientes, possui um grande potencial para pesquisas futuras, no intuito de dar continuidade à pesquisa desenvolvida nesta tese. Pesquisas com novos bioprodutos podem ser desenvolvidos e analisados na utilização em bioformulações de argamassas e biotratamentos de tijolo cerâmico e outros materiais.

Tendo em vista a importância da aplicabilidade por pincelagem e por pulverização no local da obra, biotratamentos com estes métodos em todas as faces de um provete cúbico de tijolo cerâmico devem ser realizados, para que se possa estudar a absorção de água por imersão e comparar os seus resultados com os de outros pesquisadores. Biotratamentos por imersão também devem ser realizados em tempos maiores (1 dia, 7 e 28 dias), para analisar a possibilidade de efeitos consolidativos após a realização dos ensaios de resistência à compressão, de absorção de água por imersão e porosidade por intrusão de mercúrio.

Um dos aspectos relevantes que precisa ser melhorado é contornar o problema da durabilidade dos biotratamentos em ambientes exteriores, provavelmente decorrentes das elevadas temperaturas e das baixas umidades relativas. O efeito de uma tela/rede de sombreamento deverá ser avaliado: poderia ser utilizada na parede, logo após o biotratamento, para minimizar e proteger um pouco mais dos fatores exteriores (incidência solar direta e precipitações) durante o 1º mês de tratamento e para que possa ocorrer uma melhor impregnação da camada de bioprodutos nos materiais tratados. Aumentar o número de aplicações e, conseqüentemente, o volume aplicado é uma boa alternativa para obtenção de melhores resultados nestas condições.

Uma análise interessante que apresenta limitações para aplicação em obra mas que pode ser realizada é colocar os provetes biotratados em completa escuridão após os tratamentos superficiais, para conhecer os

seus efeitos. Um estudo comparativo com outro bioproduto comercialmente vendido (por exemplo KBYO), distinto dos dois grupos mais estudados nesta tese, é de grande importância e deve ser realizado. Além disso, devem ser realizados ensaios de coesão superficial em ambientes interiores, antes e após o biotratamento, em provetes de tijolo com baixa coesão, para analisar um possível efeito consolidante.

Um estudo a longo prazo dos biotratamentos e bioformulações ecoeficientes deve ser realizado, para que se possa estudar a possibilidade do alcance de um patamar com menor decaimento destes tratamentos. A avaliação do efeito dos biotratamentos em tijolo contaminado por sais também deve vir a ser estudada. A avaliação do ciclo de vida (LCA) e do custo do ciclo de vida (LCC) dos tijolos biotratados e das argamassas bioformuladas deve ser realizada.

Novas bioformulações substituindo cal em pó pela cal em pasta e/ou utilizando outras concentrações dos bioprodutos podem ser analisadas. É de suma importância também estudar a progressão da carbonatação das argamassas bioformuladas, utilizando ensaios como a fenoftaleína ou análise termogravimétrica (TGA), para tentar compreender as baixas resistências encontradas nas argamassas bioformuladas.





## Referências

- Abdelhamid, M. A. A.; Pack, S. P. (2021).** *Biomimetic and bioinspired silicifications: Recent advances for biomaterial design and applications.* Acta Biomaterialia 120, 38-56. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.05.017>.
- Aguilar, R.; Nakamatsu, J.; Ramírez, E.; Elgegren, M.; Ayarza, J.; Kim, S.; Pando, M. A.; Ortega-San-Martin, L. (2016).** *The potential use of chitosan as a biopolymer additive for enhanced mechanical properties and water resistance of earthen construction.* Construction and Building Materials 114, 625–637. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.218>.
- Alvarez, J. I.; Fernández, J. M.; Navarro-Blasco, I.; Duran, A.; Sirera, R. (2013).** *Microstructural consequences of nanosilica addition on aerial lime binding materials: influence of different drying conditions.* Materials Characterization 80, 36-49. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.006>.
- Alvarez, J. I.; Veiga, R.; Martínez-Ramírez, S.; Secco, M.; Faria, P.; Maravelaki, P. N.; Ramesh, M.; Papayian, I.; Válek, J. (2021).** *RILEM TC 277-LHS report: a review on the mechanisms of setting and hardening of lime-based binding systems.* Materials and Structures 54, 63. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01648-3>.
- Amidi, S.; Wang, J. (2015).** *Surface treatment of concrete bricks using calcium carbonate precipitation.* Construction and Building Materials 80, 273-278. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.001>.
- Appleton, J. (2011).** Reabilitação de edifícios antigos. Patologias e tecnologias de intervenção. Alfragide. Edições Orion, 2ª edição.
- ASTM D2240:2000.** *Standard test method for rubber property – durometer hardness.* ASTM, 2000.
- Balksten, K. (2007).** *Traditional Lime Mortar and Plaster: Reconstruction with Emphasis on Durability.* Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 2007.
- Balksten, K.; Bruijn, P. S. (2021).** *Understanding deterioration due to salt and ice crystallization in scandinavian massive brick masonry.* Heritage 4, 349–370. <https://doi.org/10.3390/heritage4010022>.
- Barnat-Hunek, D.; Smarzewski, P. (2015).** *Increased water repellence of ceramic buildings by hydrophobisation using high concentration of organic solvents.* Energy and Buildings 103, 249-260. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.06.048>.
- Beloin, C.; Roux, A.; Ghigo, J. M. (2008).** *Escherichia coli biofilms.* Current Topics in Microbiology and Immunology 322, 249–289. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-75418-3\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-540-75418-3_12).
- Berg, H. C. - E. coli in motion.** New York: Springer-Verlag, 2004. ISBN: 978-0-387-21638-6. <https://doi.org/10.1007/b97370>.
- Botas, S.; Veiga, M. R.; Velosa, A. (2015).** *Adhesion of air lime-based mortars to old tiles: moisture and open porosity influence in tile/mortar interfaces.* Journal Materials in Civil Engineering 27, 1449-1459. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001108](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001108).
- Brocken, H.; Nijland, T. G. (2004).** *White efflorescence on brick masonry and concrete masonry blocks, with special emphasis on sulfate efflorescence on concrete blocks.* Construction and Building Materials 18, 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.02.004>.
- Cerâmica Torreense – Alvenarias (2009).** Torres Vedras, Portugal. Ficha técnica de tijolos cerâmicos baseado na norma EN 771-1.
- Choi, S.-G.; Wang, K.; Wen, Z.; Chu, J. (2017).** *Mortar crack repair using microbial induced calcite precipitation method.* Cement and Concrete Composites 83, 209-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.013>.
- Cizer, Ö.; Balen, K. V.; Navarro, C. R. (2016).** *Catalytic effect of carbonic anhydrase enzyme on lime mortar carbonation.* International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering Conference segment on Historic Masonry, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Coelho, C. (2004).** Unidade 2: O projeto de intervenção em bens culturais imóveis. In Braga, M. Conservação e Restau-ro. Livro 03. Editora Rio.
- Cultrone, G.; Sebastián, E.; Elert, K.; la Torre, M. J.; Cazalla, O.; Rodriguez-Navarro, C. (2004).** *Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks.* Journal of the European Ceramic Society 24, 547–564. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00249-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00249-8).

- Damas, A. L.; Veiga, M. R.; Faria, P.; Santos Silva, A. (2018).** *Characterisation of old azulejos setting mortars: A contribution to the conservation of this type of coatings.* *Construction and Building Materials* 171, 128-139. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.103>.
- Delgado Rodrigues, J. (2020).** *Practical evidence and experimental demonstration of the Liesegang phenomenon in the carbonation process of lime mortars in exposed masonries.* *Journal of Cultural Heritage* 45, 169-179. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.02.015>.
- Dhami, N; Reddy, M; Mukherjee, A (2012).** *Improvement in strength properties of ash bricks by bacterial calcite.* *Ecological Engineering* 39, 31-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.11.011>.
- DIN 18947 (2013).** *Earth plasters— Terms and definitions, requirements, test methods.* Berlin.
- Doehne, E.; Price, C. A. (2010).** *Stone conservation – An overview of current research.* Research in conservation. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2nd edition, cap. 4, pp. 55.
- Dove, C. A.; Bradley, F. F.; Patwardhan, S. V. (2016).** *Seaweed biopolymers as additives for unfired clay bricks.* *Materials and Structure* 49, 4463–4482. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-016-0801-0>.
- Elert, K.; Cultrone, G.; Navarro, C. R.; Pardo, E. S. (2003).** *Durability of bricks used in the conservation of historic buildings — influence of composition and microstructure.* *Journal of Cultural Heritage* 4, 91-99. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(03\)00020-7](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(03)00020-7).
- EN 459-1 (2015).** *Building lime. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria.* CEN, Brussels.
- EN 771-1 (2015).** *Specification for masonry units. Part 1: Clay masonry units.* CEN, Brussels.
- EN 772-1+A1 (2015).** *Methods of test for masonry units. Part 1: Determination of compressive strength.* CEN, Brussels.
- EN 772-13 (2000).** *Methods of test for masonry units. Part 13: Determination of net and gross dry density of masonry units (except for natural stone).* CEN, Brussels.
- EN 772-16 (2011).** *Methods of test for masonry units. Part 16: Determination of dimensions.* CEN, Brussels.
- EN 772-21 (2011).** *Methods of test for masonry units. Part. 21: Determination of water absorption of clay and calcium silicate masonry units by cold water absorption.* CEN, Brussels.
- EN 998-1 (2016).** *Specification for mortar for masonry. Part 1: Rendering and plastering mortar.* CEN, Brussels.
- EN 1015-1/A1 (1998/2006).** *Methods of test for mortar for masonry. Part 1: Determination of particle size distribution (by sieve analysis).* CEN, Brussels.
- EN 1015-3 (1999).** *Methods of test for mortar masonry. Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).* CEN, Brussels.
- EN 1015-6 (1999).** *Methods of test for mortar masonry. Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar.* CEN, Brussels.
- EN 1015-10/A1 (1999/2006).** *Methods of test for mortar masonry. Part 10: Determination of dry bulk density of hardened mortar.* CEN, Brussels.
- EN 1015-11 (1999).** *Methods of test for mortar masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.* CEN, Brussels.
- EN 15801 (2009).** *Conservation of cultural property – Test methods – Determination of water absorption by capillarity.* CEN, Brussels.
- EN 16302 (2013).** *Conservation of cultural heritage – Test methods – Measurement of water absorption by pipe method.* CEN, Brussels.
- EN 16322 (2013).** *Conservation of cultural property – Test methods – Determination of drying properties.* CEN, Brussels.
- Fang, S.; Zhang, K.; Zhang, H.; Zhang, B. (2015).** *A study of traditional blood lime mortar for restoration of ancient buildings.* *Cement and Concrete Research* 76, 232-241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.06.006>.
- Faria Rodrigues, P. (2009).** *Resistance to salts of lime and pozzolan mortars.* In RILEM Proceedings pro 067 – International RILEM Workshop on Repair Mortars for Historic Masonry, C. Groot, Ed., RILEM Publications on-line, p.99-110.

- Fassina, V.; Favaro, M.; Naccari, A.; Pigo, M. (2002).** *Evaluation of compatibility and durability of a hydraulic lime-based plaster applied on brick wall masonry of historical buildings affected by rising damp phenomena.* Journal of Cultural Heritage 3, 45-51. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01158-5](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01158-5).
- Fabrizi, B. - Ceramic construction materials in cultural heritage: typologies, manufacture and properties.** In: *Proceedings of the international course. Ceramic materials in building heritage: conservation problems and intervention.* First edition. Madrid: CSIC-UCM - Instituto de Geociencias, 2016. ISBN 978-84-608-9509-1. <http://hdl.handle.net/10261/173678>.
- Fernandes, F. M. (2016).** *Understanding the deterioration of old clay bricks.* In: *Proceedings of the international course. Ceramic materials in building heritage: conservation problems and intervention.* First edition. Madrid: CSIC-UCM - Instituto de Geociencias, 2016. ISBN 978-84-608-9509-1. <http://hdl.handle.net/10261/173678>.
- Foraboschi, P.; Vanin, Alessia (2014).** *Experimental investigation on bricks from historical Venetian buildings subjected to moisture and salt crystallization.* Engineering Failure Analysis 45, 185–203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.06.019>.
- Franzoni, E.; Pigino, B.; Leemann, A.; Lura, P. (2014).** *Use of TEOS for fired-clay bricks consolidation.* Materials and Structures 47, 1175–1184. <http://doi.org/10.1617/s11527-013-0120-7>.
- Franzoni, E.; Sassoni, E.; Graziani, G. (2015).** *Brushing, poultice or immersion? The role of the application technique on the performance of a novel hydroxyapatite-based consolidating treatment for limestone.* Journal of Cultural Heritage 16, 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.05.009>.
- Gachelin, J.; Miño, G.; Berthet, H.; Lindner, A.; Rousselet, A.; Clément, E. (2013).** *Non-Newtonian viscosity of Escherichia coli suspensions.* Physical Review Letters 110, 268103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.268103>.
- Gameiro, A.; Santos-Silva, A.; Faria, P.; Grilo, J.; Branco, T.; Veiga, R.; Velosa, A. (2014).** *Physical and chemical assessment of air lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio.* Cement and Concrete Composites 45, 264-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.06.010>.
- García-González, J.; Rodríguez-Robles, D.; Wang, J.; De Belie, N.; Pozo, J. M.; Guerra-Romero, M. I.; Juan-Valdés, A. (2017).** *Quality improvement of mixed and ceramic recycled aggregates by biodeposition of calcium carbonate.* Construction and Building Materials 154, 1015-1023. <https://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.039>.
- García-González, J.; Pereira, A. S.; Lemos, P.; Almeida, N.; Silva, V.; Candeias, A.; Juan-Valdés, A.; Faria, P. (2020).** *Effect of surface biotreatments on construction materials.* Construction and Building Materials 241, 118019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118019>.
- García-González, J.; Faria, P.; Pereira, A. S.; Lemos, P.; Morán-del Pozo, J.; Guerra-Romero, M.; Juan-Valdés, A. (2021).** *Sustainable cement mortar bioformulated with a bioproduct obtained from fermentation of biodiesel' crude glycerol.* Journal of Cleaner Production 313, 127885. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127885>.
- García-Vera, V. E.; Tenza-Abril, A. J.; Lanzón, M. (2020).** *The effectiveness of ethyl silicate as consolidating and protective coating to extend the durability of earthen plasters.* Construction and Building Materials 236, 117445. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117445>.
- Garijo, L.; Zhang, X.; Ruiz, G.; Ortega, J.J. (2020).** *Age effect on the mechanical properties of natural hydraulic and aerial lime mortars.* Construction and Building Materials 236, 117573. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117573>.
- Gour, K. A.; Ramadoss, R.; Selvaraj, T. (2018).** *Revamping the traditional air lime mortar using the natural polymer – Areca nut for restoration application.* Construction and Building Materials 164, 255-264. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.056>.
- Granneman, S. J. C.; Lubelli, B.; van Hees, R. P. J. (2018).** *Characterization of lime mortar additivated with crystallization modifiers.* International Journal of Architectural Heritage 12, 849–858. <https://doi.org/10.1080/15583058.2017.1422570>.
- Granneman, S. J. C.; Lubelli, B.; van Hees, R. P. J. (2019).** *Effect of mixed in crystallization modifiers on the resistance of lime mortar against NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> crystallization.* Construction and Building Materials 194, 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.006>.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1984.** *Chemistry of the elements.* Oxford: Pergamon Press, ed. Elsevier, 2nd edition, cap. 10, pp. 393–399.
- Grilo, J.; Faria, P.; Veiga, R.; Santos-Silva, A.; Silva, V.; Velosa, A. (2014).** *New natural hydraulic lime mortars. Physical and microstructural properties in different curing conditions.* Construction and Building Materials 54, 378-384. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.078>.

- Gu, Y.; Ran, Q.; She, W.; Shu, X.; Liu, J. (2018).** *Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO<sub>2</sub>@PCE core-shell nanoparticles.* Construction and Building Materials 166, 12-22. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082>.
- Hansen, E.; Doehne, E.; Fidler, J.; Larson, J.; Martin, B.; Matteini, M.; Rodrigues-Navarro, C.; Pardo, E. S.; Price, C.; Tagle, A.; Teutonico, J. M.; Weiss, N. (2003).** *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials.* Studies in Conservation 48, 13-25.
- Henriques, F. M. A. (1995).** Humidade em paredes. Lisboa, LNEC. Coleção Edifícios, 2ª edição.
- Hyde, E. D. E. R.; Seyfaee, A.; Neville, F.; Moreno-Atanasio, R. (2016).** *Colloidal silica particle synthesis and future industrial manufacturing pathways: a review.* Industrial and Engineering Chemistry Research 55, 8891–8913. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01839>.
- Ivanov, V.; Chu, J.; Stabnikov, V. (2014).** *Iron- and calcium-based biogroups for porous soils.* Construction Materials 167, 36-41. <http://dx.doi.org/10.1680/coma.12.00002>.
- Ivanov, V., Stabnikov, V. (2016).** *Construction biotechnology: biogeochemistry, microbiology and biotechnology of construction materials and processes.* Springer International Publishing, cap. 7, pp. 125. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1445-1>.
- Izaguirre, A.; Lanás, J.; Álvarez, J. I. (2011).** *Characterization of aerial lime-based mortars modified by the addition of two different water-retaining agents.* Cement & Concrete Composites 33, 309–318. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.09.008>.
- Jena, S.; Basa, B.; Panda, K. C.; Sahoo, N. K. (2020).** *Impact of Bacillus subtilis bacterium on the properties of concrete.* Materials Today: Proceedings 32, 651-656. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.129>.
- Joshi, S.; Goyal, S.; Reddy M. S. (2018).** *Influence of nutrient components of media on structural properties of concrete during biocementation.* Construction and Building Material 158, 601–613. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.055>.
- Jroundi, F.; Gonzalez-Muñoz, M. T.; Garcia-Bueno, A.; Rodriguez-Navarro, C. (2014).** *Consolidation of archaeological gypsum plaster by bacterial biomineralization of calcium carbonate.* Acta Biomaterialia 10, 3844-3854. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2014.03.007>.
- Keykha, H. A.; Asadi, A.; Zareian, M. (2017).** *Environmental factors affecting the compressive strength of microbially induced calcite precipitation-treated soil.* Geomicrobiology Journal 34, 889-894. <https://doi.org/10.1080/01490451.2017.1291772>.
- Kim, H. K.; Park, S. J.; Han, J. I.; Lee, H. K. (2013).** *Microbially mediated calcium carbonate precipitation on normal and lightweight concrete.* Construction and Building Materials 38, 1073–1082. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.040>
- Konhauser, K. O.; Jones, B.; Phoenix, V. R.; Ferris, G.; Renaut, R. W. (2004).** *The Microbial Role in Hot Spring Silicification.* AMBIO: A Journal of the Human Environment 33, 552–558. <http://dx.doi.org/10.1579/0044-7447-33.8.552>.
- Lanas, J.; Alvarez, J.I. (2003).** *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior.* Cement and Concrete Research 33, 1867-1876. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00210-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00210-2).
- Lauga, E. (2016).** *Bacterial hydrodynamics.* Annual Review of Fluid Mechanics 48, 105–130. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122414-034606>.
- Lawrence, R.M.H.; Mays, T.J.; Walker, P.; Ayala, A.A. (2006).** *Determination of carbonation profiles in non-hydraulic lime mortars using thermogravimetric analysis.* Thermochemica Acta 444, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.03.002>.
- Lerma, C.; Mas, Á.; Gil, E.; Vercher, J.; Peñalver, M.J. (2014).** *Pathology of building materials in historic buildings. Relationship between laboratory testing and infrared thermography.* Materiales de Construcción 64, nº 313. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2013.06612>.
- Li, R.; Hou, P.; Xie, N.; Ye, Z.; Cheng, X.; Shah, S. P. (2018a).** *Design of SiO<sub>2</sub>/PMHS hybrid nanocomposite for surface treatment of cement-based materials.* Cement and Concrete Composites 87, 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.12.008>.
- Li, M.; Fang C.; Kawasaki S.; Huang M.; Achal V. (2018b).** *Bio-consolidation of cracks in masonry cement mortars by Acinetobacter sp. SC4 isolated from a karst cave.* International Biodeterioration & Biodegradation 141, 94-100. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.03.008>.

- Liu, H.; Zhao, Y.; Peng, C.; Song, S.; López-Valdivieso, A. (2016).** *Improvement of compressive strength of lime mortar with carboxymethyl cellulose.* Journal of Materials Science 51, 9279–9286. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0174-3>.
- Liu, H.; Zhao, Y.; Peng, C.; Song, S.; López-Valdivieso, A. (2018).** *Lime mortars – The role of carboxymethyl cellulose on the crystallization of calcium carbonate.* Construction and Building Materials 168, 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.119>.
- Liu, S.; Wang, R.; Yu, J.; Peng, X.; Cai, Y.; Tu, B. (2020).** *Effectiveness of the anti-erosion of an MICP coating on the surfaces of ancient clay roof tiles.* Construction and Building Materials 243, 118202. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118202>.
- López, H.M.; Gachelin, J.; Douarche, C.; Auradou, H.; Clément, E. (2015).** *Turning bacteria suspensions into superfluids.* Phys. Rev. Lett., 115, 028301. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.028301>.
- Lors, C.; Ducasse-Lapeyresse, J.; Gagné, R.; Damidot, D. (2017).** *Microbiologically induced calcium carbonate precipitation to repair microcracks remaining after autogenous healing of mortars.* Construction and Building Materials 141, 461–469. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.026>.
- Luo, J.; Chen, X.; Crump, J.; Zhou, H.; Davies, D. G.; Zhou, G.; Zhang, N.; Jin, C. (2018).** *Interactions of fungi with concrete: Significant importance for bio-based self-healing concrete.* Construction and Building Materials 164, 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.233>.
- Martinez, P.; Soto, M.; Zunino, F.; Stuckrath, C.; Lopez, M. (2016).** *Effectiveness of tetra-ethyl-ortho-silicate (TEOS) consolidation of fired-clay bricks manufactured with different calcination temperatures.* Construction and Building Materials 106, 209–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.116>.
- Micallef, R.; Vella, D.; Sinagra, E.; Zammit G. (2016).** *Biocalcifying bacillus subtilis cells effectively consolidate deteriorated globigerina limestone.* Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 43, 941–952. <https://doi.org/10.1007/s10295-016-1768-0>.
- Molina, W. M.; Guzmán, E. M. A.; García, H. L. C.; Arcos, J. C. A.; Acosta, A. A. T.; Arroyo, J. A. B.; Gómez, C. L.; Palomares, A. A. (2014).** *Influence of the organic and mineral additions in the porosity of lime mortars.* Advanced Materials Research 887, 830–837. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.887-888.830>.
- Naeimi, M.; Chu, J.; Haddad, A. (2016).** *Comparison of chemical source and microbially produced ferrous cations for iron-based biocementation of sand.* Iran. Journal of Science and Technology Transactions of Civil Engineering 40, 149–157. <https://doi.org/10.1007/s40996-016-0015-2>.
- Nakamatsu, J.; Kim, S.; Ayarza, J.; Ramírez, E.; Elgegren, M.; Aguilar, R. (2017).** *Eco-friendly modification of earthen construction with carrageenan: Water durability and mechanical assessment.* Construction and Building Materials 139, 193–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.062>.
- Nardi, C.; Cecchi, A.; Ferrara, L.; Benedetti, A.; Cristofori, D. (2017).** *Effect of age and level of damage on the autogenous healing of lime mortars.* Composites Part B: Engineering 124, 144–157. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.05.041>.
- NP EN 1097-3 (2002).** Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados. Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios. IPQ.
- Nunes, C.; Slížková, Z. (2014).** *Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: Characterization and durability assessment.* Cement and Concrete Research 61, 28–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.011>.
- Nunes, C.; Viani, A.; Ševčík, R. (2020).** *Microstructural analysis of lime paste with the addition of linseed oil, stand oil, and rapeseed oil.* Construction and Building Materials 238, 117780. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117780>.
- Obeng, E. M.; Brossette, T.; Ongkudon, C. M.; Budiman, C.; Maas, R.; Jose, J. (2018).** *The workability of Escherichia coli BL21 (DE3) and Pseudomonas putida KT2440 expression platforms with autodisplayed cellulases: a comparison.* Applied Microbiology and Biotechnology 102, 4829–4841. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8987-4>.
- Oliveira, A.; Pereira, A. S.; Lemos, P. C.; Guerra, J. P.; Silva, V.; Faria, P. (2020).** *Effect of innovative bioproducts on air lime mortars.* Journal of Building Engineering 35, 101985. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101985>.
- Omoregie, A. I.; Khoshdelnezamiha, G.; Senian, N.; Ong, D. E. L.; Nissom, P. M. (2017).** *Experimental optimisation of various cultural conditions on urease activity for isolated Sporosarcina pasteurii strains and evaluation of their biocement potentials.* Ecological Engineering 109, 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.09.012>.

- Otero, J.; Starinieri, V.; Charola, A. E. (2018).** *Nanolime for the consolidation of lime mortars: A comparison of three available products.* Construction and Building Materials 181, 394-407. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.055>.
- Otzen, D. (2012).** *The role of proteins in biosilicification.* Hindawi Publishing Corporation Scientifica, 2012, 867562. <https://doi.org/10.6064/2012/867562>.
- Pahlavan, P.; Manzi, S.; Sansonetti, A.; Bignozzi, M. C. (2018).** *Valorization of organic additions in restorative lime mortars: Spent cooking oil and albumen.* Construction and Building Materials 181, 650–658. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.089>.
- Park, J. C.; Kim, H.; Kim, C. S.; Seo, J. H. (2018).** *R5 peptide-based biosilicification using methyltrimethoxysilane.* Biotechnology and Bioprocess Engineering 23, 11-15. <https://doi.org/10.1007/s12257-017-0451-2>.
- Patwardhan, S. V.; Clarson, S. J. (2002).** *Silicification and biosilicification. Part 3. The role of synthetic polymers and polypeptides at neutral pH.* Silicon Chemistry 1, 207–214. <https://doi.org/10.1023/A:1021243810915>.
- Patwardhan, S. V.; Clarson, S. J. (2003).** *Silicification and biosilicification. Part 7: Poly-L-arginine mediated bioinspired synthesis of silica.* Journal of Inorganic and Organometallic Polymers 13, No. 4. <https://doi.org/10.1023/A:1026120309903>.
- Parracha, J. L.; Pereira, A. S.; da Silva, R. V.; Almeida, N.; Faria, P. (2019).** *Efficacy of iron-based bioproducts as surface biotreatment for earth-based plastering mortars.* Journal of Cleaner Production 237, 117803. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117803>.
- Parracha, J. L.; Pereira, A. S.; da Silva, R. V.; Silva, V.; Faria, P. (2021).** *Effect of innovative bioproducts on the performance of bioformulated earthen plasters.* Construction and Building Materials 277, 122261. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122261>.
- Pell, L. E.; Schiricker, A. D.; Mikulec, F. V.; Korgel, B. A. (2004).** *Synthesis of amorphous silicon colloids by trisilane thermolysis in high temperature supercritical solvents.* Langmuir 20, 6546–6548. <https://doi.org/10.1021/la048671o>.
- Pereira, A. S.; Oliveira, A.; Lemos, P.; Guerra, J.; Candeias, A.; Faria, P. (2021).** *Biotreatment of ceramic bricks: the impact of the application method of an innovative bioproduct on biomineralization.* Construction and Building Materials 300, 124050. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124050>.
- Perito, B.; Marvasi, M.; Barabesi, C.; Mastromei, G.; Bracci, S.; Vendrell, M.; Tiano, P. (2014).** *A bacillus subtilis cell fraction (BCF) inducing calcium carbonate precipitation: Biotechnological perspectives for monumental stone reinforcement.* Journal of Cultural Heritage 15, 345–351. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2013.10.001>.
- Pinto, A.P.F.; Rodrigues, J.D. (2007).** *Stone consolidation: The role of treatment procedures.* Journal of Cultural Heritage 9, 38–53. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>.
- Pinto, A.P.F.; Rodrigues, J.D. (2011).** *Consolidation of carbonate stones: Influence of treatment procedures on the strengthening action of consolidants.* Journal of Cultural Heritage 13, 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.07.003>.
- Polat, R.; Demirboga, R.; Karagol, F. (2017).** *The effect of nano-MgO on the setting time, autogenous shrinkage, microstructure and mechanical properties of high performance cement paste and mortar.* Construction and Building Materials 156, 208-218. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.168>.
- Ramanathan, R.; Campbell, J. L.; Soni, S. K.; Bhargava, S. K.; Bansal, V. (2011a).** *Cationic amino acids specific biomimetic silicification in ionic liquid: a quest to understand the formation of 3-D structures in diatoms.* PLoS ONE 6(3): e17707. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0017707>.
- Ramanathan, R.; Bhargava, S. K.; Bansal, V. (2011b).** *Biomimetic silicification to mimic 3D ornate diatom structures – a myth or a reality?* In: Chemeca 2011: Engineering a Better World, NSW, Australia, 18-21 September.
- Raut, S. H.; Sarode, D. D.; Lele, S. S. (2014).** *Biocalcification using b. pasteurii for strengthening brick masonry civil engineering structures.* World Journal of Microbiology and Biotechnology 30, 191-200. <http://dx.doi.org/10.1007/s11274-013-1439-5>.
- Raza, N.; Raza, W.; Madeddu, S.; Agbe, H.; Kumar, R. V.; Kim, K. H. (2018).** *Synthesis and characterization of amorphous precipitated silica from alkaline dissolution of olivine.* Royal Society of Chemistry Advances 8, 32651–32658. <http://dx.doi.org/10.1039/c8ra06257a>.
- RILEM Commission 25 - PEM - Protection and erosion of monuments, 1980.** *Test II.8b - water drop absorption. Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods.* Materials and Structures 13, 175-253. <https://doi.org/10.1007/BF02473564>.

- Rodrigues, J. D.; Gonçalves, T. (2005).** Sais solúveis nas construções históricas. Introdução e relato sumário. Seminário: “Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos. Danos, processos e soluções”. Lisboa, LNEC, 14-15, fevereiro de 2005.
- Rossi-Doria, P.R. (1986).** *Mortars for restoration: basic requirements and quality control.* Materials and Structures 19, 199-203. <https://doi.org/10.1007/BF02472148>.
- Rozenbaum, O.; Anne, S.; Rouet, J.-L. (2014).** *Modification and modeling of water ingress in limestone after application of a biocalcification treatment.* Construction and Building Materials 70, 97–103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.038>.
- Saintillan, D. (2018).** *Rheology of active fluids.* Annual Review of Fluid Mechanics. 50, 563-592. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010816-060049>.
- Sanchez, M.; Faria, P.; Ferrara, L.; Horszczaruk, E.; Jonkers, H.; Kwiecien, A.; Mosa, J.; Peled, A.; Pereira, A.S.; Snoeck, D.; Stefanidou, M.; Stryszewska, T.; Zajak, B. (2018).** *External treatments for the preventive repair of existing constructions: a review.* Construction and Building Materials 193, 435-452. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.173>.
- Santos, A. R.; Veiga, M. R.; Silva, A. S.; Brito, J.; Álvarez, J. I. (2018).** *Evolution of the microstructure of lime based mortars and influence on the mechanical behaviour: The role of the aggregates.* Construction and Building Materials 187, 907-922. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.223>.
- Santos, T.; Faria, P.; Silva, A. S. (2017).** Avaliação *in situ* do comportamento de rebocos exteriores de argamassas de terra com baixas adições de cais. Conservar Património 26, 11–21. <https://doi.org/10.14568/cp2016022>.
- Sarda, D.; Choonia, H. S.; Sarode, D. D.; Lele, S. S. (2009).** *Biocalcification by Bacillus pasteurii urease: a novel application.* Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 36, 1111–1115. <https://doi.org/10.1007/s10295-009-0581-4>.
- Sathiparan, N.; Rumeshekumar, U. (2018).** *Effect of moisture condition on mechanical behavior of low strength brick masonry.* Journal of Building Engineering 17, 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2018.01.015>.
- Schaumann, G. E.; Braun, B.; Kirchner, D.; Rotard, W.; Szewzyk, U.; Grohmann E. (2007).** *Influence of biofilms on the water repellency of urban soil samples.* Hydrological Processes 21, 2276-2284. <https://doi.org/10.1002/hyp.6746>.
- Scherer, G. W.; Sassoni, E. (2016).** *Mineral consolidants.* International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering Conference segment on Historic Masonry, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark.
- Schwantes-Cezario, N.; Camargo, G. S.; Couto, A. F.; Porto, M. F.; Cremasco, L. V; Andrello, A. C.; Toralles, B. M. (2020).** *Mortars with the addition of bacterial spores: Evaluation of porosity using different test methods.* Journal of Building Engineering 30, 101235. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101235>.
- Seifan, M.; Sarmah, A. K.; Ebrahiminezhad, A.; Ghasemi, Younes; Samani, A. K.; Berenjian, A. (2018).** *Bio-reinforced self-healing concrete using magnetic iron oxide nanoparticles.* Applied Microbiology and Biotechnology 102, 2167–2178. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8782-2>.
- Shanmugavel, D.; Dubey, R.; Ramadoss, R. (2020).** *Use of natural polymer from plant as admixture in hydraulic lime mortar masonry.* Journal of Building Engineering 30, 101252. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101252>.
- Sierra-Fernandez, A.; Gomez-Villalba, L.S.; Rabanal, M.E.; Fort, R. (2017).** *New nanomaterials for applications in conservation and restoration of stony materials: A review.* Materiales Construcción. 67, Issue 325, e107. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2017.07616>.
- Silva, F. B.; De Belie, N.; Boon, N.; Verstraete, W. (2015).** *Production of non-axenic ureolytic spores for self-healing concrete applications.* Construction and Building Materials 93, 1034–1041. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.049>.
- Silva, B.A.; Pinto A.P.F.; Gomes, A.; Candeias, A. (2020).** *Impact of a viscosity-modifying admixture on the properties of lime mortars.* Journal of Building Engineering 31, 101132. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2019.101132>.
- Snoeck, D.; Wang, J.; Bentz, D. P.; De Belie, N. (2018).** *Applying a biodeposition layer to increase the bond of a repair mortar on a mortar substrate.* Cement and Concrete Composites 86, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.001>.
- Son, H. M.; Kim, H. Y.; Park, S. M.; Lee, H. K. (2018).** *Ureolytic/non-ureolytic bacteria co-cultured self-healing agent for cementitious materials crack repair.* Materials 11, 782. <https://doi.org/10.3390/ma11050782>.

- Stabnikov, V.; e Ivanov, V. (2016).** *Biotechnological production of biogrout from iron ore and cellulose.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology 92, 180-187. <https://doi.org/10.1002/jctb.4989>.
- Stabnikov, V.; Ivanov, V.; Chu, J. (2016).** *Sealing of sand using spraying and percolating biogrouts for the construction of model aquaculture pond in arid desert.* International Aquatic Research 8, 207-216. <https://doi.org/10.1007/s40071-016-0136-z>.
- Stryszewska, T., e Kańka, S. (2019).** *Forms of damage of bricks subjected to cyclic freezing and thawing in actual conditions.* Materials (Basel), 12, 1165. <https://doi.org/10.3390/ma12071165>.
- Taglieri, G.; Daniele, V.; Rosatelli, G.; Sfarra, S.; Mascolo, M. C.; Mondelli, C. (2017).** *Eco-compatible protective treatments on an Italian historic mortar (XIV century).* Journal of Cultural Heritage 25, 135–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2016.12.008>.
- Taglieri, G.; Otero, J.; Daniele, V.; Gioia, G.; Macera, L.; Starinieri, V.; Charola, A. E. (2018).** *The biocalcarenite stone of Agrigento (Italy): Preliminary investigations of compatible nanolime treatments.* Journal of Cultural Heritage 30, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.11.003>.
- Trevisan, R. (2004).** Unidade 4: Patologias nas construções históricas. In Braga, M. Conservação e Restauro. Livro 03. Editora Rio.
- van Hees, R. P. J.; Binda, L.; Papayianni, I.; Toumbakari, E. (2004).** RILEM TC 167-COM: *Characterisation and damage analysis of old mortars.* Materials and Structures 37, 644-648.
- van Hees, R.; Veiga, R.; Slížková, Z. (2016).** *Consolidation of renders and plasters.* Materials and Structures 50, 65. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0894-5>.
- van Hees, R.; Lubelli, B. (2016).** *Surface treatments for the conservation of historic masonry: blessing or risk?* Proceedings of the international course. Ceramic materials in building heritage: conservation problems and intervention.
- Vashisht, R.; Attri, S.; Sharma, D.; Shukla, A.; Goel, G. (2018).** *Monitoring biocalcification potential of lysinibacillus sp. isolated from alluvial soils for improved compressive strength of concrete.* Microbiological Research 207, 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.micres.2017.12.010>.
- Veiga, R.; Fragata, A.; Velosa, A. L.; Magalhães, A. C.; Margalha, G. (2010).** *Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings.* International Journal of Architectural Heritage 4, 177–195. <https://doi.org/10.1080/15583050902914678>.
- Veiga, R. (2017).** *Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review.* Construction and Building Materials 157, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.080>.
- Veiga, R.; Faria, P. (2018).** O papel das argamassas na durabilidade das alvenarias antigas. Conferência Internacional sobre Reabilitação de Estruturas Antigas de Alvenaria, Lisboa, Portugal.
- Ventolà, L.; Vendrell, M.; Giraldez, P.; Merino, L. (2011).** *Traditional organic additives improve lime mortars: New old materials for restoration and buiding natural stone fabrics.* Construction and Building Materials 25, 3313–3318. <https://doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.03.020>.
- W1.** <https://www.cdc.gov/biosafety/publications/bmb15/index.htm>. Acessado em 14/04/2021.
- W2.** [https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/weatherarchive/lisboa\\_portugal\\_2267057](https://www.meteoblue.com/pt/tempo/historyclimate/weatherarchive/lisboa_portugal_2267057). Acessado em 20/02/2020.
- Wang, L.; Wang, J.; Xu, Y.; Chen, P.; Yuan, J.; Qian, X. (2018a).** *Novel surface treatment of concrete bricks using acid-resistance mineral precipitation.* Construction and Building Materials 162, 265–271. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.019>.
- Wang, X.; Wiens, M.; Schlobmacher, U.; Jochum, K. P.; Schroder, H. C.; Muller, W. E. G. (2012).** *Bio-sintering/bio-fusion of silica in sponge spicules.* Advanced Engineering Materials 14, B4–B12. <https://doi.org/10.1002/adem.201180059>.
- Wang, X. F.; Zhang, J. F.; Zhao, W.; Han, R.; Han, N. X.; Xing, F. (2018b).** *Permeability and pore structure of microcapsule-based self-healing cementitious composite.* Construction and Building Materials 165, 149-162. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.008>.
- Weththimuni, M. L.; Licchellia, M.; Malagodi, M.; Rovella, N.; La Russa, M. (2018).** *Consolidation of biocalcarenite stone by treatment based on diammonium hydrogenphosphate and calcium hydroxide nanoparticles.* Measurement 127, 396–405. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.06.007>.



- Wiktor, V.; Jonkers, H. M. (2015).** *Field performance of bacteria-based repair system: Pilot study in a parking garage.* Case Studies in Construction Materials 2, 11-17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2014.12.004>.
- Whittemore, O. J. (1981).** *Mercury porosimetry of ceramics.* Powder Technology 29, 167-175. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(81\)85014-0](https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)85014-0).
- Xu, S.; Ma, Q.; Wang, J. (2018).** *Combined effect of isobutyltriethoxysilane and silica fume on the performance of natural hydraulic lime-based mortars.* Construction and Building Materials 162, 181-191. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.150>.
- Xue, S. H.; Xie, H.; Ping, H.; Li, Q. C.; Su, B. L.; Fu, Z. Y. (2015).** *Induced transformation of amorphous silica to cristobalite on bacterial surfaces.* Royal Society of Chemistry 5, 71844–71848. <https://doi.org/10.1039/c5ra13619a>.
- Zhang, J.; Liu, Y.; Feng, T.; Zhou, M.; Zhao, L.; Zhau, A.; Li, Z. (2017).** *Immobilizing bacteria in expanded perlite for the crack self-healing in concrete.* Construction and Building Materials 148, 610–617. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.021>.



## Anexo I – Tabelas com resultados individuais dos ensaios

**Tabela A.1.** Dimensão dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento

Provete	Dimensões (mm)		
	Comprimento	Largura	Altura
77	40	39	20
78	40	39	20
79	40	40	20
80	40	41	18
81	40	38	20
82	38	39	20
83	41	40	21
84	40	39	20
85	41	40	23
86	40	40	19
87	40	40	30
88	39	40	24
89	39	40	20
90	40	40	21
91	38	38	27
92	41	40	30
93	39	39	20
94	41	40	25
95	41	42	18
96	40	39	20
97	41	37	23
98	39	39	22
99	39	39	19
100	40	40	22
<b>Média</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>22</b>
<b>D.P.</b>	0.9	1.0	3.3
<b>C.V.</b>	2.2 %	2.6 %	15.1 %

**Tabela A.2.** Absorção de água após 24 h de imersão dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento

Provete	Massa saturada (g)	Massa seca (g)	Diferença de massas (g)	Absorção de água (%)
1	81,9	75,9	5,9	7,83
2	102,3	96,4	6,0	6,20
3	73,1	68,3	4,7	6,92
4	74,3	70,2	4,0	5,76
5	74,3	69,7	4,5	6,49
6	101,0	95,0	6,0	6,30
7	108,0	101,3	6,7	6,60
8	82,8	76,8	6,1	7,89
9	64,5	60,6	3,9	6,44
10	100,6	94,7	5,9	6,23
11	80,4	72,7	7,7	10,53
12	69,5	65,5	4,1	6,19
<b>média</b>	84,4	78,9	5,5	<b>6,95</b>
<b>D.P.</b>	14,7	14,0	1,2	<b>1,30</b>
<b>C.V.</b>	17,5 %	17,7 %	21,8 %	18,7 %

**Tabela A.3.** Massa volúmica dos provetes de tijolo cerâmico utilizados no biotratamento

Provete	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Altura (mm)	m <sub>1</sub> - Massa seca (g)	m <sub>2</sub> - Massa hidrostática (g)	m <sub>3</sub> - Massa saturada (g)	Massa volúmica real (kg/m <sup>3</sup> )			Massa volúmica aparente (kg/m <sup>3</sup> )		
							(kg/m <sup>3</sup> )	Média	D.P.	(kg/m <sup>3</sup> )	Média	D.P.
1	41	40	21	75,940	45,800	81,691	2115,9	2145,2	37,4	2205,0	2143,2	64,4
2	45	40	25	96,350	57,650	102,066	2169,3			2141,1		
3	43	41	18	68,433	41,030	73,015	2139,5			2156,5		
4	42	42	18	70,215	41,972	74,255	2175,0			2211,4		
5	42	42	18	69,744	41,806	74,262	2148,9			2196,5		
6	43	40	25	95,019	56,822	100,784	2161,4			2209,7		
7	45	40	26	101,312	60,848	107,612	2166,5			2164,8		
8	42	40	22	76,777	46,401	82,585	2121,8			2077,3		
9	43	38	18	60,596	36,380	64,334	2167,7			2060,2		
10	43	40	26	94,667	56,600	100,178	2172,4			2116,9		
11	43	40	21	72,725	44,724	80,309	2043,7			2013,4		
12	42	40	18	65,491	39,207	69,519	2160,6			2165,7		

**Tabela A.4.** Baridade da areia e da cal aérea utilizadas nas argamassas

Material	Massa (kg)	Volume (dm <sup>3</sup> )	Baridade (kg/dm <sup>3</sup> )	Baridade média (kg/dm <sup>3</sup> )
Areia	1,157	0,749	1,545	<b>1,539</b>
	1,141	0,749	1,523	
	1,160	0,749	1,549	
Cal	0,315	0,749	0,421	<b>0,391</b>
	0,283	0,749	0,378	
	0,280	0,749	0,374	

**Tabela A.5.** Espalhamento da argamassa produzida para os provetes a serem biotratados

Provete	Diâmetros (mm)	Média (mm)	D.P. (mm)	C.V. (%)	Média geral (mm)
<b>1</b>	175	173	2,65	1,5	<b>175</b>
	174				
	170				
<b>2</b>	178	176	1,53	0,9	
	175				
	176				

**Tabela A.6.** Massa volúmica da argamassa de cal aérea para os provetes a serem biotratados

	Valor
<b>Volume do recipiente</b>	1 dm <sup>3</sup>
<b>Peso do recipiente</b>	1,1169 kg
<b>Peso do recipiente + argamassa</b>	2,9969 kg
<b>Massa volúmica</b>	<b>1,88 kg/dm<sup>3</sup></b>

**Tabela A.7.** Retração linear dos provetes de argamassa de cal aérea a ser biotratada

Provete	Comprimento Inicial (mm)	Comprimento Final (mm)	Diferença (mm)	Diferença (%)
A1	162,61	162,44	0,17	0,10
A2	160,08	159,85	0,23	0,15
A3	160,12	159,94	0,18	0,11
A4	160,26	160,00	0,26	0,16
B1	162,61	162,48	0,14	0,08
B2	160,10	159,98	0,12	0,07
B3	160,03	159,80	0,22	0,14
B4	160,43	160,29	0,14	0,09
C1	162,54	162,32	0,22	0,14
C2	160,15	160,00	0,15	0,09
C3	159,98	159,80	0,18	0,11
C4	160,39	160,08	0,31	0,19
<b>Média</b>	<b>160,77</b>	<b>160,58</b>	<b>0,19</b>	<b>0,12</b>
<b>D.P.</b>	1,10	1,11	0,06	0,04
<b>C.V.</b>	0,68 %	0,69 %	29,08 %	29,23 %

**Tabela A. 8.** Coeficientes de determinação ( $R^2$ ) dos estudos estatísticos (ANOVA) realizados com o software IBM SPSS Statistics (versão 24) por período em cada objetivo, para determinar as diferenças entre os métodos de aplicação / tipos de bioproductos para o mesmo período de ensaio. Resultado para nível de significância de 95 % ( $P < 0,05$ )

ANOVA	Coeficiente de determinação ( $R^2$ )						
	1º Objetivo (1ª Camp.)	1º Objetivo (2ª Camp.)	1º Objetivo (4ª Camp.)	2º Objetivo (1ª Camp.)	2º Objetivo (2ª Camp.)	3º Objetivo (1ª Camp.)	3º Objetivo (2ª Camp.)
<b>2 dias</b>	0,763	-	-	0,889	-	0,877	-
<b>1 semana</b>	0,600	0,932	0,729	0,873	0,705	0,906	0,935
<b>1 mês</b>	0,776	0,906	0,796	0,888	0,860	0,781	0,942
<b>2 meses</b>	-	-	-	-	-	-	0,923
<b>3 meses</b>	0,615	0,947	0,902	0,904	0,891	0,388	-
<b>6 meses</b>	0,726	0,937	0,753	0,881	0,889	0,528	0,946
<b>9 meses</b>	-	-	-	0,849	-	-	-
<b>12 meses</b>	0,786	0,949	0,871	0,855	0,953	-	-
<b>22 meses</b>	0,773	-	-	-	-	-	-

Legenda:

1ª Campanha (1º Objetivo) = Estudo dos diferentes tipos de bioproductos em tijolos

2ª Campanha (1º Objetivo) = Complemento ao estudo dos diferentes tipos de bioproductos em tijolos

4ª Campanha (1º Objetivo) = Estudo dos diferentes tipos de bioproductos em argamassas

1ª Campanha (2º Objetivo) = Estudo dos diferentes métodos de aplicação

2ª Campanha (2º Objetivo) = Complemento ao estudo dos diferentes métodos de aplicação

1ª Campanha (3º Objetivo) = Estudo dos provetes que foram expostos no exterior em posição única (exposta a sul) após tratamento

2ª Campanha (3º Objetivo) = Estudo dos provetes que foram expostos no exterior em posição ao Sul e ao Norte após tratamento

**Tabela A. 9.** Tempo de absorção (Ab.t.  $\pm$  d.p., média  $\pm$  desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos, o tratado com água e o controle, para as sete campanhas de ensaios em tijolos

Tratamento	C (sem tratamento)		W (referência)		MMC_G_S-L		MMC_G_S-20		MMC_G_S		EC+Fe_L-W		EC+Fe_L-LB		EC+Fe-20		EC+Fe	
	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV
2 dias	33 $\pm$ 9	27	24 $\pm$ 4	15	230 $\pm$ 41	18	315 $\pm$ 46	14	391 $\pm$ 254	65	159 $\pm$ 52	33	94 $\pm$ 10	11	290 $\pm$ 56	8	164 $\pm$ 28	17
1 semana	26 $\pm$ 10	40	24 $\pm$ 6	26	212 $\pm$ 27	13	305 $\pm$ 45	15	473 $\pm$ 301	64	204 $\pm$ 99	48	114 $\pm$ 66	58	272 $\pm$ 61	23	204 $\pm$ 42	21
1 mês	21 $\pm$ 6	31	23 $\pm$ 4	18	184 $\pm$ 43	23	335 $\pm$ 59	18	546 $\pm$ 212	39	251 $\pm$ 84	34	260 $\pm$ 31	12	329 $\pm$ 68	21	317 $\pm$ 48	15
3 meses	16 $\pm$ 5	32	20 $\pm$ 3	15	105 $\pm$ 29	27	242 $\pm$ 47	19	362 $\pm$ 266	73	169 $\pm$ 39	23	220 $\pm$ 38	17	369 $\pm$ 96	26	285 $\pm$ 64	22
6 meses	16 $\pm$ 5	32	19 $\pm$ 4	23	100 $\pm$ 31	31	225 $\pm$ 46	20	197 $\pm$ 148	75	176 $\pm$ 29	16	289 $\pm$ 47	16	336 $\pm$ 115	34	323 $\pm$ 88	27
12 meses	22 $\pm$ 7	30	23 $\pm$ 4	17	89 $\pm$ 26	29	194 $\pm$ 46	24	165 $\pm$ 75	45	143 $\pm$ 52	36	268 $\pm$ 66	25	220 $\pm$ 67	31	336 $\pm$ 70	21
22 meses	28 $\pm$ 8	30	31 $\pm$ 10	31	90 $\pm$ 24	27	195 $\pm$ 52	27	146 $\pm$ 58	40	129 $\pm$ 48	38	242 $\pm$ 55	23	218 $\pm$ 81	37	363 $\pm$ 97	27

**Tabela A. 10.** Tempo de absorção (Ab.t.  $\pm$  d.p., média  $\pm$  desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos e o novo controle, para as cinco campanhas de ensaios em tijolos

Tratamento	EC+Fe_L-W		EC+Fe_L-W+		MMC_G_S-L		MMC_B_S-L		C (sem tratamento)	
	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV
1 semana	213 $\pm$ 35	17	312 $\pm$ 42	13	166 $\pm$ 20	12	127 $\pm$ 12	9	22 $\pm$ 5	21
1 mês	213 $\pm$ 28	13	293 $\pm$ 57	20	122 $\pm$ 18	15	102 $\pm$ 17	16	18 $\pm$ 4	23
3 meses	227 $\pm$ 37	17	282 $\pm$ 29	10	108 $\pm$ 16	15	83 $\pm$ 17	20	16 $\pm$ 3	18
6 meses	172 $\pm$ 17	10	230 $\pm$ 40	17	73 $\pm$ 10	14	61 $\pm$ 13	21	19 $\pm$ 4	21
12 meses	214 $\pm$ 22	10	327 $\pm$ 53	16	83 $\pm$ 11	13	63 $\pm$ 15	24	24 $\pm$ 6	25

**Tabela A. 11.** Tempo de absorção (Ab.t.  $\pm$  d.p., média  $\pm$  desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para o comparativo entre 2 bioprodutos liofilizados com o Paraloid, para única campanha de ensaio em tijolos

Tratamento	EC+Fe_L-W		MMC_G_S-L		Paraloid		C (sem tratamento)	
	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV	Ab.t. $\pm$ d.p.	CV
1 semana	268 $\pm$ 60	22	207 $\pm$ 38	19	26804 $\pm$ 1903	7	25 $\pm$ 5	20

**Tabela A. 12.** Tempo de absorção (Ab.t. ± d.p., média ± desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes tratamentos e controle, para as cinco campanhas de ensaios em argamassas de cal aérea

Aplicação por gotejamento										
Tempo	1 semana		1 mês		3 meses		6 meses		12 meses	
Proвете	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
EC+Fe_L-W	10,3 ± 3,4	33	10,2 ± 3,6	35	7,6 ± 3,3	43	3,8 ± 2	53	2,9 ± 1,7	58
EC+Fe_L-W+	33,3 ± 13,6	41	47,3 ± 17	36	46,4 ± 9,6	21	19,9 ± 7,8	39	19,8 ± 4,3	22
MMC_G_S-L	7,6 ± 3	39	8,3 ± 3,8	46	6 ± 2,6	43	3,9 ± 1,4	36	4,3 ± 1,8	42
MMC_G_S-L+	7,6 ± 5,1	67	8,5 ± 3,7	44	5,1 ± 2,6	51	3,8 ± 1,4	37	4,5 ± 1,4	31
Controle	1 ± 0	0	1 ± 0	0	1 ± 0	0	1 ± 0	0	1,2 ± 0,4	33
Aplicação por imersão										
Tempo	1 semana		1 mês		3 meses		6 meses		12 meses	
Proвете	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
EC+Fe_L-W	12,7 ± 5,5	43	12,7 ± 5,7	45	7,8 ± 3,7	47	4,1 ± 1,8	44	1,2 ± 0,4	33
EC+Fe_L-W+	27,4 ± 8,5	31	21,1 ± 2,9	14	14,1 ± 2,6	18	7,6 ± 1,6	21	8,7 ± 1,7	20
MMC_G_S-L	6,4 ± 2,7	42	7 ± 4	57	5,4 ± 1,6	30	3,5 ± 1,2	34	3,1 ± 1,3	42
MMC_G_S-L+	9,7 ± 5,2	54	8,5 ± 5,4	64	8,2 ± 4	49	5,5 ± 3,6	65	6,5 ± 2,9	45

**Tabela A. 13.** Tempo de absorção (Ab.t. ± d.p., média ± desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os cinco diferentes métodos de aplicação e controle, para as sete campanhas de ensaios

Tempo	2 dias		1 semana		1 mês		3 meses		6 meses		9 meses		12 meses	
Método	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
Controle	26 ± 9	36	21 ± 8	38	17 ± 5	29	17 ± 7	41	17 ± 5	29	19 ± 6	30	21 ± 8	38
Gaze umedecida	44 ± 23	52	48 ± 25	52	40 ± 29	73	37 ± 10	27	35 ± 17	49	34 ± 14	79	27 ± 10	37
Capilaridade	183 ± 21	12	204 ± 20	10	175 ± 15	9	152 ± 17	11	132 ± 19	14	128 ± 16	12	103 ± 19	18
Gotejamento sem alimentação	254 ± 38	15	246 ± 56	23	215 ± 49	23	222 ± 34	15	189 ± 34	18	175 ± 25	14	156 ± 25	16
Pulverização	221 ± 48	22	260 ± 48	18	223 ± 41	18	164 ± 45	27	144 ± 38	26	156 ± 52	33	101 ± 37	37
Pincelagem	220 ± 47	22	221 ± 43	19	215 ± 31	14	164 ± 18	11	161 ± 24	15	145 ± 19	13	126 ± 17	13

**Tabela A. 14.** Tempo de absorção (Ab.t. ± d.p., média ± desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os outros três diferentes métodos de aplicação e controle, para as cinco campanhas de ensaios

Tempo	1 semana		1 mês		3 meses		6 meses		12 meses	
Método	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
Controle	22 ± 5	23	18 ± 4	22	16 ± 3	19	19 ± 4	21	24 ± 6	25
Imersão	321 ± 135	42	259 ± 70	27	172 ± 46	27	95 ± 38	40	90 ± 23	26
Gotejamento sem alimentação	213 ± 35	16	213 ± 28	13	227 ± 37	16	172 ± 17	10	214 ± 22	10
Gotejamento com alimentação	274 ± 62	23	216 ± 21	10	249 ± 23	9	188 ± 25	13	221 ± 21	10



**Tabela A. 15.** Tempo de absorção (Ab.t. ± d.p., média ± desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para os diferentes bioprodutos, o tratado com água e o controle, todos expostos no exterior, para as cinco campanhas de ensaios

Tempo	2 dias		1 semana		1 mês		3 meses		6 meses	
	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
<b>C_Ext</b>	18 ± 7	36	18 ± 5	26	17 ± 3	16	13 ± 3	26	13 ± 2	18
<b>W_Ext</b>	15 ± 2	10	14 ± 3	22	14 ± 3	23	13 ± 3	26	12 ± 2	20
<b>EC+Fe_Ext</b>	634 ± 30	5	500 ± 104	21	105 ± 35	33	20 ± 5	25	14 ± 2	15
<b>EC+Fe-20_Ext</b>	435 ± 81	19	426 ± 97	23	46 ± 14	30	29 ± 14	49	20 ± 5	23
<b>EC+Fe_L-LB_Ext</b>	181 ± 39	22	421 ± 56	13	148 ± 61	41	26 ± 8	30	23 ± 7	29
<b>EC+Fe_L-W_Ext</b>	278 ± 51	19	326 ± 45	14	153 ± 31	20	21 ± 6	30	18 ± 4	21

**Tabela A. 16.** Tempo de absorção (Ab.t. ± d.p., média ± desvio padrão) de uma gota de água e coeficiente de variação (CV, %) para o comparativo entre 2 bioprodutos liofilizados com o Paraloid e expostos na cobertura do DEC em duas posições: ao Norte e ao Sul, para as quatro campanhas de ensaios em tijolos

Tempo	1 semana		1 mês		2 meses		6 meses	
	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
<b>Provetes ao Sul</b>								
<b>EC+Fe_L-W+</b>	878 ± 160	18	379 ± 68	18	212 ± 31	15	50 ± 15	30
<b>MMC_G_S-L</b>	253 ± 52	21	189 ± 29	15	158 ± 31	20	31 ± 12	39
<b>Paraloid</b>	43557 ± 684	2	42685 ± 1278	3	41558 ± 697	2	-	-
<b>Controle</b>	35 ± 19	54	31 ± 15	48	30 ± 17	57	18 ± 7	39
Tempo	1 semana		1 mês		3 meses		6 meses	
Provetes ao Norte	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV	Ab.t. ± d.p.	CV
<b>EC+Fe_L-W+</b>	753 ± 140	19	681 ± 121	18	588 ± 128	22	168 ± 21	13
<b>MMC_G_S-L</b>	230 ± 37	16	205 ± 39	19	156 ± 26	17	61 ± 14	23
<b>Paraloid</b>	43733 ± 354	1	43351 ± 1322	3	41364 ± 1074	3	-	-
<b>Controle</b>	31 ± 6	19	25 ± 10	40	25 ± 7	28	16 ± 2	13

**Tabela A.17.** Dureza superficial por durômetro após 15 meses do biotratamento dos provetes de tijolo cerâmico referente à 1ª campanha experimental do 1º objetivo

Descrição	tijolo ref	Dureza Superficial por Durômetro												MED provete		MED bioproduct		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	Valor 11	Valor 12	média	d.p.	média	d.p.	c.v. [%]
EC+Fe	1	97	96	95	93	98	95	90	97	98	96	96	97	96	2	96	2	3
	2	90	93	94	96	95	97	93	97	94	97	90	89	94	3			
	3	98	99	95	98	98	98	96	96	98	97	98	96	97	1			
	4	98	98	97	97	98	97	98	96	98	97	99	99	98	1			
EC+Fe-20	5	92	96	94	91	98	98	98	96	97	98	96	98	96	2	95	3	3
	6	94	92	96	98	96	93	85	95	93	95	91	94	94	3			
	7	99	97	90	90	92	96	97	93	95	97	99	96	95	3			
	8	90	98	93	96	97	95	90	97	94	95	93	97	95	3			
EC+Fe_L-LB	9	95	97	98	94	97	98	96	98	98	97	96	97	97	1	95	3	3
	10	97	98	94	98	97	99	97	94	91	97	98	98	97	2			
	11	98	95	88	88	96	94	93	98	97	98	86	90	93	4			
	12	91	95	96	95	96	96	94	93	97	98	95	97	95	2			
EC+Fe_L-W	13	98	98	98	98	92	95	93	84	97	98	97	98	96	4	96	3	3
	14	97	95	93	97	96	96	90	89	96	88	97	97	94	3			
	15	97	97	98	95	96	98	98	96	95	96	97	98	97	1			
	16	96	97	97	97	95	97	97	97	93	98	98	98	97	1			
MMC_G_S	17	94	98	97	95	96	96	92	89	97	97	95	98	95	3	95	3	3
	18	95	96	88	93	94	95	97	97	96	92	98	91	94	3			
	19	98	98	89	91	98	99	95	94	90	93	97	91	94	3			
	20	98	98	97	97	98	96	97	95	95	96	97	96	97	1			
MMC_G_S-20	21	97	99	98	97	96	96	93	97	97	95	98	97	97	1	95	5	5
	22	92	92	95	90	96	97	97	97	96	97	98	97	95	2			
	23	86	90	82	80	81	86	93	97	97	97	98	97	90	7			
	24	96	98	98	97	99	98	98	90	97	93	96	96	96	2			
MMC_G_S-L	25	99	98	98	96	96	95	96	97	92	94	96	95	96	2	95	2	2
	26	95	95	94	95	96	95	97	96	96	96	94	94	95	1			
	27	98	92	97	95	98	97	94	94	96	97	98	93	96	2			
	28	96	97	97	96	93	93	96	89	92	96	91	92	94	3			
W	29	99	95	95	94	94	94	91	98	97	98	97	95	96	2	94	3	3
	30	98	92	94	93	94	90	89	87	97	95	98	95	94	3			
	31	95	91	90	91	98	98	91	96	92	97	95	97	94	3			
	32	96	95	92	88	85	96	97	96	97	98	96	97	94	4			
C	33	95	93	94	88	91	90	85	82	89	94	97	97	91	4	94	3	4
	34	98	95	91	98	97	96	96	97	97	88	93	99	95	3			
	35	97	95	93	94	91	97	93	93	95	94	98	94	95	2			
	36	94	94	96	95	94	97	96	93	92	95	95	95	95	1			

**Tabela A.18.** Variação da massa logo após aplicação dos provetes biotratados de tijolo cerâmico e comparados aos tratados com Paraloid B-72 referente à 3ª campanha experimental do 1º objetivo

TRATAMENTO	Massa 2 mL (g)	Provete	Massa antes (g)	Massa depois (g)	$\Delta$ massa (g)	Média (g)	D.P. (g)	C.V.	Aproveitamento (%)
EC+Fe_L-W	2,046	1	55,813	57,578	1,765	1,69	0,12	7,0%	82,5
		2	51,898	53,450	1,552				
		3	56,375	58,121	1,746				
MMC_G_S-L	2,312	5	53,356	55,111	1,755	1,74	0,03	2,0%	75,4
		6	62,824	64,594	1,770				
		7	55,224	56,929	1,705				
Paraloid B72	1,724	9	56,721	56,959	0,238	0,22	0,02	7,7%	12,7
		10	53,415	53,624	0,209				
		11	52,417	52,626	0,209				



**Tabela A.20.** Absorção de água por imersão após 1 mês para avaliar o biotratamento em provetes de tijolo por imersão referente à 2ª campanha experimental do 2º objetivo

Descrição	provete refª	Massa Seca após 24h (m <sub>d</sub> ) (g)	Média Massa Seca após 24h (g)	D.P. Massa Seca após 24h (g)	Massa Saturada (m <sub>s</sub> ) (g)	Média Massa Saturada (g)	D.P. Massa Saturada (g)	M <sub>s</sub> - m <sub>d</sub> (g)	Média M <sub>s</sub> - m <sub>d</sub> (g)	D.P. M <sub>s</sub> - m <sub>d</sub> (g)	Absorção de água (W) (%)	Média de absorção de água (%)	D.P. de absorção de água (%)	C.V. de absorção de água (%)	Variação de melhoria (%)
EC+Fe_LW	1	144,108	148,20	9,49	156,620	159,97	9,12	12,512	11,76	1,51	8,682	8,0	1,3	16	25
	2	148,674			158,272			9,598			6,456				
	3	138,918			151,935			13,017			9,370				
	4	161,114			173,045			11,931			7,405				
CONTROLE	65	147,216	150,67	2,44	162,830	166,61	2,56	15,614	15,94	0,39	10,606	10,6	0,3	3	-
	66	151,162			167,481			16,319			10,796				
	67	152,952			168,543			15,591			10,193				
	68	151,347			167,585			16,238			10,729				

**Tabela A.21.** Dureza superficial por durômetro após 13 meses para avaliar os métodos de aplicação referente ao 2º objetivo

Descrição	tijolo refª	Dureza Superficial por Durômetro												MED provete		MED método de aplicação		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	Valor 11	Valor 12	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
Capilaridade	77	98	91	93	91	89	97	96	97	97	91	97	98	95	3	96	3	3
	78	98	97	98	98	95	97	91	89	98	98	98	82	95	5			
	79	98	97	98	98	97	98	97	98	98	98	90	97	97	2			
	80	98	98	98	98	98	98	97	95	95	96	97	97	97	1			
Gotejamento	81	80	87	95	98	98	98	95	95	97	98	98	98	95	5	95	4	4
	82	90	98	98	98	98	98	98	98	98	98	95	96	97	2			
	83	88	98	95	96	96	92	95	93	94	92	98	98	95	3			
	84	82	92	95	95	97	98	98	90	92	90	95	97	93	4			
Pulverização	85	83	90	92	95	95	91	90	97	91	92	91	94	92	3	95	4	4
	86	99	97	97	98	95	95	96	95	93	94	98	98	96	2			
	87	80	90	98	92	95	84	93	99	95	98	98	98	93	6			
	88	93	99	95	97	99	98	98	98	97	98	99	98	97	2			
Gaze umedecida	89	90	98	98	99	95	92	98	97	95	98	98	97	96	3	96	4	4
	90	97	92	95	92	98	95	98	98	99	90	95	98	96	3			
	91	90	97	78	98	98	98	97	99	99	95	94	98	95	6			
	92	95	98	98	99	99	94	96	98	95	98	98	98	97	2			
Pincelagem	93	94	97	97	95	96	96	91	98	96	95	99	97	96	2	96	3	3
	94	87	98	94	98	98	87	97	98	95	99	98	98	96	4			
	95	95	95	90	98	99	98	90	97	92	96	98	99	96	3			
	96	98	98	95	99	98	97	96	95	97	97	98	99	97	1			
Imersão	1	85	85	93	95	97	97	93	94	96	97	97	98	94	4	95	3	3
	2	92	97	98	98	98	97	97	97	98	93	94	95	96	2			
	3	92	98	96	96	97	95	93	93	94	95	98	97	95	2			
	4	86	93	95	96	98	98	95	91	90	92	95	97	94	3			
Controle	97	98	92	90	95	98	98	98	99	99	99	98	98	97	3	97	2	2
	98	95	98	98	98	97	95	97	98	96	98	98	98	97	1			
	99	98	93	98	97	99	98	98	93	97	98	95	97	97	2			
	100	88	99	93	95	95	97	96	97	95	96	98	97	96	3			

**Tabela A.22.** Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Tubos de Karsten - Volume de água absorvida (cm <sup>3</sup> )								Média aos 15 min (cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão aos 15 min (cm <sup>3</sup> )
Bioproduto	Alimentação	Referência	0 min	1 min	5 min	10 min	15 min		
EC+Fe_L-W	Sim	S7.2	0,00	0,20	1,40	2,50	3,60	4,3	1,0
		S7.8	0,00	0,50	2,30	4,00	5,40		
		S7.9	0,00	0,50	1,80	2,95	3,85		
MMC_G_S-L		S7.7	0,00	0,30	1,10	1,85	2,55	2,8	0,2
		S8.3	0,00	0,20	1,20	2,10	2,90		
		S8.5	0,00	0,40	1,30	2,10	2,80		
EC+Fe_L-W+		S23.5	0,00	0,50	1,40	2,40	3,30	3,3	0,8
		S23.7	0,00	0,20	1,60	2,90	4,00		
		S24.3	0,00	0,20	1,10	1,90	2,50		
MMC_G_S-L		S8.7	0,00	0,30	1,80	3,00	4,10	5,2	1,3
		S23.6	0,00	0,60	2,80	5,00	6,60		
		S24.2	0,00	0,40	2,10	3,40	4,80		
EC+Fe_L-W	Não	S24.6	0,00	0,40	2,10	3,60	4,70	5,0	0,3
		S24.8	0,00	0,60	2,40	4,10	5,30		
		S25.3	0,00	0,40	1,70	4,10	5,10		
MMC_G_S-L		S25.4	0,00	0,20	1,35	2,70	4,00	4,5	0,7
		S26.3	0,00	0,80	3,00	4,05	5,30		
		S26.4	0,00	0,30	1,70	3,20	4,30		
EC+Fe_L-W+		S26.7	0,00	0,60	2,40	5,00	6,70	7,1	0,4
		S26.8	0,00	0,90	3,50	5,30	7,20		
		S26.9	0,00	1,00	3,80	5,70	7,50		
MMC_G_S-L		S24.5	0,00	0,30	1,55	2,70	3,70	3,1	0,9
		S25.6	0,00	0,30	1,45	2,60	3,60		
		S26.2	0,00	0,10	0,60	1,30	2,10		

**Tabela A.23.** Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 semana após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Tubos de Karsten - Volume de água absorvida (cm <sup>3</sup> )								Média aos 15 min (cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão aos 15 min (cm <sup>3</sup> )
Bioproduto	Alimentação	Referência	0 min	1 min	5 min	10 min	15 min		
EC+Fe_L-W	Sim	S7.2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5	0,9
		S7.8	0,00	0,10	0,50	1,10	1,50		
		S7.9	0,00	0,00	0,05	0,05	0,05		
MMC_G_S-L		S7.7	0,00	0,00	0,10	0,30	0,50	0,4	0,1
		S8.3	0,00	0,00	0,05	0,15	0,25		
		S8.5	0,00	0,00	0,10	0,20	0,30		
EC+Fe_L-W+		S23.5	0,00	0,00	0,10	0,15	0,20	0,4	0,4
		S23.7	0,00	0,00	0,25	0,55	0,80		
		S24.3	0,00	0,00	0,00	0,05	0,10		
MMC_G_S-L		S8.7	0,00	0,05	0,20	0,40	0,60	0,6	0,2
		S23.6	0,00	0,05	0,25	0,50	0,80		
		S24.2	0,00	0,05	0,20	0,35	0,50		
EC+Fe_L-W	Não	S24.6	0,00	0,00	0,20	0,30	0,40	0,4	0,0
		S24.8	0,00	0,00	0,10	0,25	0,35		
		S25.3	0,00	0,00	0,10	0,25	0,35		
MMC_G_S-L		S25.4	0,00	0,05	0,25	0,40	0,60	1,9	1,2
		S26.3	0,00	0,25	1,25	2,10	2,80		
		S26.4	0,00	0,20	1,10	1,75	2,30		
EC+Fe_L-W+		S26.7	0,00	0,05	0,15	0,50	0,75	0,9	0,3
		S26.8	0,00	0,05	0,40	0,85	1,25		
		S26.9	0,00	0,00	0,20	0,40	0,60		
MMC_G_S-L		S24.5	0,00	0,10	0,50	1,00	1,45	0,8	0,6
		S25.6	0,00	0,00	0,15	0,30	0,45		
		S26.2	0,00	0,05	0,10	0,20	0,40		

**Tabela A.24.** Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 1 mês após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Tubos de Karsten - Volume de água absorvida (cm³)								Média aos 15 min (cm³)	Desvio padrão aos 15 min (cm³)
Bioproduto	Alimentação	Referência	0 min	1 min	5 min	10 min	15 min		
EC+Fe_L-W	Sim	S7.2	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,9	0,9
		S7.8	0,00	0,25	1,00	1,50	1,95		
		S7.9	0,00	0,05	0,20	0,30	0,40		
MMC_G_S-L-		S7.7	0,00	0,15	0,55	0,90	1,20	0,8	0,4
		S8.3	0,00	0,10	0,30	0,55	0,70		
		S8.5	0,00	0,05	0,20	0,30	0,40		
EC+Fe_L-W+		S23.5	0,00	0,05	0,35	0,65	0,75	0,6	0,3
		S23.7	0,00	0,10	0,40	0,65	0,80		
		S24.3	0,00	0,00	0,05	0,15	0,20		
MMC_G_S-L		S8.7	0,00	0,05	0,25	0,40	0,50	0,8	0,3
		S23.6	0,00	0,05	0,45	0,80	1,00		
		S24.2	0,00	0,05	0,30	0,55	0,75		
EC+Fe_L-W	Não	S24.6	0,00	0,05	0,25	0,45	0,55	1,0	0,5
		S24.8	0,00	0,10	0,45	0,75	1,00		
		S25.3	0,00	0,10	0,55	1,00	1,45		
MMC_G_S-L-		S25.4	0,00	0,05	0,25	0,50	0,65	1,3	1,0
		S26.3	0,00	0,30	1,20	1,85	2,45		
		S26.4	0,00	0,10	0,40	0,70	0,90		
EC+Fe_L-W+		S26.7	0,00	0,15	0,85	1,30	1,70	1,3	0,5
		S26.8	0,00	0,15	0,60	1,05	1,45		
		S26.9	0,00	0,05	0,25	0,50	0,70		
MMC_G_S-L		S24.5	0,00	0,05	0,40	0,75	1,10	0,7	0,4
		S25.6	0,00	0,05	0,30	0,45	0,60		
		S26.2	0,00	0,05	0,10	0,25	0,40		

**Tabela A.25.** Absorção de água sob baixa pressão (tubos de Karsten) 4 meses após o biotratamento por pulverização em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Tubos de Karsten - Volume de água absorvida (cm³)								Média aos 15 min (cm³)	Desvio padrão aos 15 min (cm³)
Bioproduto	Alimentação	Referência	0 min	1 min	5 min	10 min	15 min		
EC+Fe_L-W	Sim	S7.2	0,00	0,15	0,50	0,85	1,10	1,6	0,6
		S7.8	0,00	0,25	0,90	1,60	2,20		
		S7.9	0,00	0,20	0,60	1,05	1,40		
MMC_G_S-L-		S7.7	0,00	0,25	0,70	1,20	1,50	1,3	0,5
		S8.3	0,00	0,25	0,75	1,25	1,60		
		S8.5	0,00	0,10	0,35	0,55	0,70		
EC+Fe_L-W+		S23.5	0,00	0,25	0,90	1,55	2,10	1,7	0,7
		S23.7	0,00	0,20	0,85	1,45	2,00		
		S24.3	0,00	0,10	0,35	0,65	0,90		
MMC_G_S-L		S8.7	0,00	0,25	0,75	1,20	1,60	1,6	0,5
		S23.6	0,00	0,15	0,50	0,90	1,20		
		S24.2	0,00	0,30	1,00	1,60	2,10		
EC+Fe_L-W	Não	S24.6	0,00	0,15	0,55	0,90	1,25	2,2	1,0
		S24.8	0,00	0,25	0,95	1,60	2,10		
		S25.3	0,00	0,35	1,30	2,30	3,20		
MMC_G_S-L-		S25.4	0,00	0,25	0,70	1,20	1,60	1,7	0,2
		S26.3	0,00	0,40	1,00	1,55	2,00		
		S26.4	0,00	0,15	0,70	1,20	1,60		
EC+Fe_L-W+		S26.7	0,00	0,45	1,65	2,60	3,35	2,7	0,6
		S26.8	0,00	0,35	1,05	1,65	2,20		
		S26.9	0,00	0,30	1,15	1,90	2,50		
MMC_G_S-L		S24.5	0,00	0,20	0,80	1,30	1,70	0,9	0,7
		S25.6	0,00	0,05	0,15	0,30	0,45		
		S26.2	0,00	0,05	0,25	0,45	0,60		

**Tabela A.26.** Dureza superficial 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED proveite		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S7.2	80	78	90	90	92	89	87	90	91	85	87	5	81
S7.8	80		82	78	74	75	78	70	75	82	90	78	5			
S7.9	90		75	70	82	82	80	78	74	75	68	77	6			
MMC_G_S-L-	S7.7	90	96	88	90	85	86	78	90	80	85	87	5	85	5	6
	S8.3	82	80	84	85	86	85	84	84	85	78	83	2			
	S8.5	80	75	75	93	80	82	87	87	89	90	84	6			
EC+Fe_L-W+	S23.5	90	90	77	88	78	80	73	74	82	78	81	6	83	6	8
	S23.7	72	71	88	85	79	85	80	85	82	88	82	6			
	S24.3	89	87	85	93	94	73	85	88	88	90	87	6			
MMC_G_S-L	S8.7	95	95	80	90	88	87	89	84	92	85	89	5	82	8	9
	S23.6	70	80	72	78	68	74	72	80	70	75	74	4			
	S24.2	78	90	90	80	78	80	75	85	90	91	84	6			

**Tabela A.27.** Dureza superficial 1 semana antes (prévio) do biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED proveite		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S24.6	92	88	85	90	91	90	85	92	84	90	89	3	86
S24.8	92		84	83	92	90	93	90	88	90	85	89	3			
S25.3	82		83	71	85	85	88	80	87	79	80	82	5			
MMC_G_S-L-	S25.4	95	85	84	90	88	85	90	90	89	90	89	3	87	6	7
	S26.3	86	75	84	80	80	83	88	93	95	79	84	6			
	S26.4	95	97	96	93	85	80	92	81	82	80	88	7			
EC+Fe_L-W+	S26.7	88	80	70	76	76	75	77	88	75	73	78	6	82	7	8
	S26.8	92	85	81	71	72	90	74	75	80	85	81	7			
	S26.9	90	93	88	88	85	83	88	80	90	88	87	4			
MMC_G_S-L	S24.5	94	92	87	89	82	86	82	88	80	80	86	5	86	4	5
	S25.6	88	86	89	79	93	78	88	86	88	85	86	4			
	S26.2	95	84	80	86	88	82	85	79	82	84	85	4			



**Tabela A.28.** Dureza superficial 1 semana após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo refª	Dureza Superficial por Durômetro										MED provete		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S7.2	79	72	70	82	82	83	90	85	91	93	83	7	81
S7.8	70		70	68	67	81	79	78	84	80	82	76	6			
S7.9	82		80	84	81	80	88	79	95	78	94	84	6			
MMC_G_S-L-	S7.7	70	85	90	87	82	89	78	83	90	88	84	6	86	6	7
	S8.3	82	75	81	77	78	85	96	97	95	85	85	8			
	S8.5	90	94	87	88	92	91	88	90	88	83	89	3			
EC+Fe_L-W+	S23.5	80	79	74	76	94	82	95	80	94	96	85	8	87	6	7
	S23.7	92	88	87	89	91	93	88	80	89	82	88	4			
	S24.3	90	88	88	95	85	85	87	86	95	85	88	4			
MMC_G_S-L	S8.7	90	92	89	90	92	91	81	80	87	91	88	4	87	5	6
	S23.6	82	81	78	81	89	90	93	91	97	91	87	6			
	S24.2	80	78	93	88	90	86	88	89	90	85	87	4			

**Tabela A.29.** Dureza superficial 1 semana após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo refª	Dureza Superficial por Durômetro										MED provete		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S24.6	94	90	95	82	88	85	87	83	84	82	87	4	87
S24.8	91		80	89	84	92	93	95	97	90	88	90	5			
S25.3	80		82	82	86	92	83	84	91	82	81	84	4			
MMC_G_S-L-	S25.4	85	92	88	90	87	82	84	85	92	85	87	3	86	6	7
	S26.3	82	83	79	82	80	80	77	87	74	72	80	4			
	S26.4	97	94	95	94	93	88	90	87	85	87	91	4			
EC+Fe_L-W+	S26.7	62	68	65	60	78	77	83	87	88	82	75	10	80	8	10
	S26.8	90	94	84	74	72	80	88	79	85	75	82	7			
	S26.9	76	80	85	89	88	82	84	86	80	79	83	4			
MMC_G_S-L	S24.5	90	82	90	88	86	85	89	84	90	80	86	3	87	5	6
	S25.6	97	95	96	94	95	86	85	85	88	85	91	5			
	S26.2	80	86	88	88	77	82	84	82	84	87	84	3			

**Tabela A.30.** Dureza superficial 1 mês após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED proveite		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S7.2	92	95	89	90	95	93	96	95	97	91	93	3	89
S7.8	72		85	82	88	78	86	87	92	88	90	85	6			
S7.9	75		91	88	90	91	95	97	89	90	89	90	6			
MMC_G_S-L-	S7.7	79	90	88	92	91	92	95	85	94	97	90	5	91	5	6
	S8.3	76	90	88	89	87	85	95	97	86	91	88	5			
	S8.5	97	98	95	97	90	91	91	88	94	87	93	4			
EC+Fe_L-W+	S23.5	97	96	82	95	75	88	82	88	82	83	87	7	88	5	6
	S23.7	93	96	89	85	79	92	82	89	88	88	88	5			
	S24.3	90	92	96	90	91	93	90	90	82	85	90	4			
MMC_G_S-L	S8.7	92	93	95	91	88	85	89	86	92	83	89	4	89	5	6
	S23.6	68	90	82	84	93	95	92	87	86	88	87	7			
	S24.2	85	89	86	93	87	90	91	94	89	93	90	3			

**Tabela A.31.** Dureza superficial 1 mês após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED proveite		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S24.6	90	97	93	97	95	90	85	95	90	87	92	4	88
S24.8	92		86	84	87	89	81	83	88	91	80	86	4			
S25.3	85		85	80	92	94	82	90	75	80	93	86	6			
MMC_G_S-L-	S25.4	88	95	87	86	82	78	87	89	94	95	88	5	88	6	7
	S26.3	89	88	82	94	78	94	86	77	75	80	84	7			
	S26.4	97	95	97	96	90	89	92	90	87	79	91	5			
EC+Fe_L-W+	S26.7	73	84	78	85	78	83	87	77	93	88	83	6	84	5	6
	S26.8	80	91	82	83	85	82	80	86	82	88	84	3			
	S26.9	81	80	90	76	90	86	92	90	83	85	85	5			
MMC_G_S-L	S24.5	76	83	77	88	80	80	80	83	79	77	80	3	82	6	7
	S25.6	84	83	89	83	94	92	97	85	87	85	88	5			
	S26.2	77	79	74	71	76	80	75	83	84	78	78	4			

**Tabela A.32.** Dureza superficial 4 meses após o biotratamento por pulverização com alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED provete		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S7.2	95	97	96	95	94	91	94	91	93	95	94	2	90
S7.8	82		89	88	85	94	86	85	80	88	90	87	4			
S7.9	95		82	84	95	97	80	87	86	93	95	89	6			
MMC_G_S-L-	S7.7	84	88	78	87	90	92	89	90	90	91	88	4	90	5	5
	S8.3	85	81	89	83	85	90	88	92	90	87	87	3			
	S8.5	97	98	95	96	94	95	96	90	92	89	94	3			
EC+Fe_L-W+	S23.5	90	95	84	92	82	88	85	80	80	93	87	5	88	5	6
	S23.7	82	87	85	79	86	90	82	95	93	84	86	5			
	S24.3	90	86	93	95	93	90	91	89	91	94	91	3			
MMC_G_S-L	S8.7	93	97	94	92	90	91	91	90	89	91	92	2	89	7	8
	S23.6	75	78	77	70	82	89	93	88	92	90	83	8			
	S24.2	82	78	90	95	86	94	97	97	95	94	91	6			

**Tabela A.33.** Dureza superficial 4 meses após o biotratamento por pulverização sem alimentação em tijolos cerâmicos de uma parede, referente à 3ª campanha do 3º objetivo

Descrição	tijolo ref <sup>a</sup>	Dureza Superficial por Durômetro										MED provete		MED biotratamento		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
		EC+Fe_L-W	S24.6	87	86	83	85	93	97	96	97	95	95	91	5	90
S24.8	88		98	90	95	90	87	92	84	92	91	91	4			
S25.3	89		86	90	92	94	93	80	80	85	81	87	5			
MMC_G_S-L-	S25.4	95	96	92	83	84	81	83	86	80	81	86	6	87	5	6
	S26.3	84	85	85	88	81	80	86	91	83	82	85	3			
	S26.4	91	97	95	94	93	86	87	87	88	87	91	4			
EC+Fe_L-W+	S26.7	80	83	77	85	80	82	92	95	97	94	87	7	87	5	6
	S26.8	84	90	90	83	87	89	93	88	87	92	88	3			
	S26.9	85	83	92	85	80	80	90	90	92	93	87	5			
MMC_G_S-L	S24.5	90	81	78	82	79	83	91	85	85	81	84	4	87	5	6
	S25.6	92	93	90	95	96	95	90	89	96	88	92	3			
	S26.2	83	82	85	86	84	85	88	78	84	82	84	3			

**Tabela A. 34.** Espaçamentos interplanares, dhkl (para quartzo) e intensidades relativas dos picos de XRD de amostras de controle e de tijolo biotratado com 16 meses de idade

Quartzo <sup>(a)</sup>				Amostra Controle				Amostra biotratada com 16 meses			
2θ	I/I <sub>max</sub>	d-value (Å)	(h,k,l)	2θ	I/I <sub>max</sub>	d-value (Å)	Mineral	2θ	I/I <sub>max</sub>	d-value (Å)	Mineral
20.90	0.235	4.250	(1,0,0)	20.88	0.196	4.254	Q	20.90	0.231	4.250	Q
24.07	0.019	3.697		24.10	0.02	3.693	Q	24.08	0.023	3.696	Q
				25.76	0.04	3.458					
26.60	1	3.351	(0,1,1) (1,0,1)	26.60	1	3.351	Q	26.60	1	3.351	Q
				27.48	0.04	3.246		27.56	0.042	3.237	
				33.36	0.033	2.686		33.32	0.04	2.689	
								35.14	0.026	2.554	
				35.86	0.024	2.504		35.84	0.025	2.506	
36.58	0.157	2.457	(1,1,0)	36.58	0.09	2.457	Q	36.58	0.084	2.457	Q
39.50	0.06	2.281	(0,1,2) (1,0,2)	39.50	0.066	2.281	Q	39.52	0.077	2.280	Q
40.33	0.07	2.236	(1,1,1)	40.30	0.04	2.238	Q	40.34	0.049	2.236	Q
42.49	0.043	2.128	(2,0,0)	42.44	0.058	2.130	Q	42.50	0.066	2.127	Q
				43.62	0.028	2.075		43.52	0.024	2.080	
45.82	0.076	1.980	(0,2,1) (2,0,1)	45.78	0.04	1.982	Q	45.82	0.046	1.980	Q
50.18	0.06	1.818	(1,1,2)	50.14	0.127	1.819	Q	50.16	0.11	1.819	Q
				54.46	0.021	1.685		54.40	0.024	1.687	
54.92	0.031	1.672	(0,2,2)	54.86	0.042	1.673	Q	54.90	0.05	1.672	Q
55.37	0.0218	1.659	(0,1,3)	55.34	0.032	1.660	Q	55.32	0.028	1.661	Q
				57.38	0.019	1.606		57.34	0.022	1.607	
59.99	0.06	1.542	(1,2,1) (2,1,1)	60.00	0.085	1.542	Q	60.00	0.083	1.542	Q
				62.76	0.021	1.481		62.88	0.017	1.478	
64.07	0.01	1.453	(1,1,3)	64.04	0.033	1.454	Q	64.08	0.031	1.453	Q
66.02	0.004	1.415		66.30	0.018	1.410	Q	66.14	0.026	1.413	Q
67.78	0.025	1.383	(2,1,2) (1,2,2)	67.78	0.058	1.383	Q	67.76	0.066	1.383	Q
68.34	0.1	1.373	(0,3,1)	68.32	0.09	1.373	Q	68.22	0.12	1.375	Q
73.5	0.011	1.288	(1,0,4)	73.46	0.02	1.289	Q	73.50	0.026	1.288	Q
75.69	0.013	1.257	(3,0,2)	75.70	0.03	1.256	Q	75.76	0.049	1.256	Q
77.71	0.023	1.229		77.68	0.021	1.229	Q	77.74	0.021	1.228	Q
79.91	0.015	1.200	(2,1,3)								

<sup>(a)</sup> RRUFF ID: R040031.1; a: 4.9134(2) Å; b: 4.9134(2) Å; c: 5.4042(4) Å; Q - quartzo

**Tabela A.35.** Massa volúmica das argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

Descrição	dimensões médias provete			volume do provete	massa do provete	massa volúmica	massa vol. média	massa vol. desv. pad.	massa vol. coef. var.
	Provete	diâmetro	altura						
	ref <sup>a</sup>	[mm]	[mm]						
EC+Fe_L-W+	1	68,65	21,10	0,078	138,288	1,772	1,761	0,044	2,5
	2	68,65	21,25	0,079	142,121	1,808			
	3	68,65	20,65	0,076	136,140	1,782			
	4	68,75	21,30	0,079	140,922	1,783			
	5	68,60	21,60	0,080	140,006	1,755			
	6	68,60	21,70	0,080	133,808	1,669			
MMC_G_S-L	1	68,70	21,75	0,081	142,105	1,763	1,754	0,042	2,4
	2	68,80	21,45	0,080	137,371	1,724			
	3	68,75	21,60	0,080	144,208	1,799			
	4	68,75	21,70	0,081	142,969	1,776			
	5	68,70	21,90	0,081	144,837	1,785			
	6	68,65	21,85	0,081	135,534	1,677			
Controle	1	68,25	20,60	0,075	139,751	1,855	1,834	0,018	1,0
	2	68,75	21,30	0,079	143,220	1,812			
	3	68,65	21,65	0,080	146,724	1,832			
	4	68,70	20,55	0,076	138,227	1,816			
	5	68,75	21,30	0,079	146,571	1,855			

Tabela A.36. Dados do MIP para as argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

EC				MMC				Controle			
Diâmetro do poro (µm)	Intrusão cumulativa (mL/g)	Intrusão incremental (mL/g)	Distribuição do poro (%)	Diâmetro do poro (µm)	Intrusão cumulativa (mL/g)	Intrusão incremental (mL/g)	Distribuição do poro (%)	Diâmetro do poro (µm)	Intrusão cumulativa (mL/g)	Intrusão incremental (mL/g)	Distribuição do poro (%)
458,4169	4,968E-31	0	0	409,0601	4,6126E-31	0	0	409,50403	4,541E-31	0	0
109,7179	0,0175398	0,0175398	13,094663	107,9087	0,0144265	0,0144265	10,8337446	107,73125	0,0164534	0,0164534	12,512801
72,7669	0,0334873	0,0159475	11,905876	71,97023	0,03086912	0,0164426	12,3477784	71,92425	0,0279443	0,0114909	8,7388332
54,40524	0,0452609	0,0117736	8,789816	53,95223	0,04182341	0,0109543	8,2262441	53,949188	0,0400528	0,0121085	9,2084817
43,44647	0,0537534	0,0084925	6,340193	43,16992	0,04693092	0,0051075	3,8355479	43,132419	0,0473311	0,0072783	5,5351541
36,13757	0,0583856	0,0046323	3,4582917	35,93381	0,05024633	0,0033154	2,48974303	35,953653	0,0518084	0,0044773	3,4049574
30,95251	0,0611601	0,0027745	2,0713687	30,82812	0,05219525	0,0019489	1,46355639	30,832172	0,0547638	0,0029554	2,2476079
26,95007	0,0630902	0,0019301	1,4409534	26,95891	0,05360654	0,0014113	1,059822296	26,959769	0,0569032	0,0021394	1,6269995
23,95904	0,0645137	0,0014235	1,0627023	23,95995	0,05499542	0,0013889	1,04300067	23,962828	0,0585353	0,0016321	1,2412197
21,57154	0,0656235	0,0011098	0,8285478	21,57174	0,05598109	0,0009857	0,74019572	21,567225	0,0599028	0,0013674	1,0399376
17,26685	0,0676501	0,0020266	1,5130021	17,27579	0,05799721	0,0020161	1,51403226	17,272492	0,0618877	0,001985	1,5095853
14,39801	0,0691459	0,0014958	1,1167393	14,4031	0,0593861	0,0013889	1,04300217	14,399627	0,0634316	0,0015439	1,1741216
12,34593	0,0703764	0,0021304	0,9186109	12,34025	0,06028215	0,0008961	0,67290356	12,341041	0,0646667	0,0012351	0,939303
10,76803	0,0714379	0,0010615	0,7925171	10,79829	0,06090939	0,0006272	0,47103159	10,767383	0,065968	0,0013013	0,9896184
8,62227	0,072789	0,0013511	1,0086722	8,623334	0,06241028	0,0015009	1,12711287	8,6227477	0,0672472	0,0012792	0,9728464
7,188177	0,0738506	0,0010616	0,7925236	7,18868	0,06330634	0,0008961	0,67290281	7,1884164	0,0683059	0,0010587	0,8051153
5,63368	0,0749294	0,0010788	0,8054051	5,615614	0,06433926	0,0010329	0,77568015	5,6002734	0,0692702	0,0009643	0,7333683
4,56672	0,0756973	0,0007679	0,5732991	4,476625	0,06531793	0,0009787	0,7349435	4,4419441	0,0700511	0,0007809	0,5938479
3,755204	0,0765663	0,000869	0,6487575	3,719063	0,06622136	0,0009034	0,67844566	3,6239578	0,0709305	0,0008794	0,6687768
3,150432	0,0772958	0,0007295	0,5446553	3,18344	0,06703006	0,0008087	0,60729656	3,1870291	0,0714885	0,000558	0,4243448
2,779033	0,0780775	0,0008717	0,5836031	2,771412	0,06771215	0,0006821	0,51222408	2,7370107	0,0722295	0,000741	0,5635237
2,437425	0,0789673	0,0008898	0,6642837	2,46066	0,06840015	0,000688	0,51665701	2,4340969	0,0729201	0,0006906	0,5252143
2,198719	0,0799018	0,0009345	0,6976343	2,200087	0,06906194	0,0006618	0,49698332	2,1976096	0,0736391	0,000719	0,5468346
1,737068	0,0829444	0,0030426	2,2714866	1,747654	0,07135189	0,00229	1,7196658	1,7523539	0,0756366	0,0019975	1,5191167
1,456224	0,0876042	0,0046599	3,4789016	1,454815	0,07488047	0,0035286	2,649827	1,4629156	0,0787858	0,0031492	2,3949553
1,245048	0,0945506	0,0069464	5,1859628	1,238609	0,08057413	0,0056937	4,27571873	1,2471453	0,0843396	0,0055538	4,2236407
1,087361	0,1014009	0,0068503	5,114201	1,088415	0,08833259	0,0077585	5,82629954	1,0839538	0,0908091	0,0064695	4,9200335
0,962285	0,1066108	0,0052099	3,8895341	0,965891	0,094887	0,0065544	4,92210734	0,9682489	0,0966991	0,00589	4,4793121
0,870474	0,110123	0,0035123	2,6221374	0,86653	0,09980649	0,0049195	3,69434761	0,8663213	0,1014228	0,0047238	3,592425
0,791139	0,1127985	0,0026755	1,9974275	0,78654	0,10363948	0,003833	2,8784347	0,787564	0,1049211	0,0034983	2,6604607
0,725384	0,1149047	0,0021062	1,5724158	0,72142	0,10656518	0,0029257	2,19708582	0,7249846	0,1074468	0,0025257	1,9207773
0,667918	0,116616	0,0017113	1,277583	0,668616	0,10866492	0,0020997	1,57682391	0,6667688	0,1094664	0,0020196	1,5359207
0,620356	0,1179409	0,0013249	0,9891085	0,620032	0,11054043	0,0018755	1,40843882	0,6191383	0,1114227	0,0019562	1,4876989
0,578793	0,1191583	0,0012175	0,9089263	0,579224	0,11216608	0,0016257	1,22080658	0,5771953	0,1129434	0,0015207	1,1565016
0,543325	0,1201182	0,0009598	0,7165721	0,542875	0,11337426	0,0012082	0,90729442	0,5398359	0,1142019	0,0012585	0,957117
0,508046	0,1210074	0,0008893	0,6639031	0,509933	0,11463016	0,0012559	0,94312429	0,5104325	0,1152123	0,0010104	0,7684265
0,48057	0,1217414	0,000734	0,5479759	0,481837	0,11569247	0,0010623	0,79775317	0,4807181	0,1161807	0,0009684	0,7364658
0,454507	0,1224016	0,0006602	0,4928699	0,455018	0,11660009	0,0009076	0,68158843	0,4560281	0,1169878	0,000807	0,6137471
0,432138	0,1229778	0,0005762	0,4301947	0,433349	0,11744817	0,0008481	0,63688069	0,4341436	0,1177721	0,0007844	0,5965066
0,393053	0,1239942	0,0010163	0,75876	0,393049	0,11869349	0,0012453	0,93518813	0,392616	0,1189547	0,0011826	0,8993411
0,360083	0,1248537	0,0008595	0,6416896	0,359712	0,11979532	0,0011018	0,82742591	0,3602077	0,1199297	0,000975	0,741482
0,332779	0,1255565	0,0007028	0,5247122	0,331896	0,12078565	0,0009903	0,74370421	0,3323889	0,1207934	0,0008637	0,6568347
0,308891	0,1262047	0,0006482	0,4839096	0,30868	0,12164431	0,0008587	0,6448176	0,3091887	0,1215008	0,0007075	0,538025
0,288456	0,1267056	0,0005009	0,3739915	0,287944	0,12242919	0,0007849	0,58941542	0,2876066	0,1221757	0,0006749	0,5132585
0,270145	0,1271731	0,0004674	0,3489731	0,27035	0,12311944	0,0006903	0,51835118	0,269841	0,1227572	0,0005815	0,4422492
0,254179	0,1275738	0,0004007	0,2991589	0,253993	0,12369519	0,0005757	0,43236008	0,2539455	0,123208	0,0004508	0,3428307
0,239557	0,1279552	0,0003814	0,2847372	0,240118	0,12416335	0,0004682	0,35157089	0,240071	0,1236558	0,0004477	0,3404846
0,227392	0,1282475	0,0002923	0,2182389	0,227671	0,1246399	0,0004765	0,35786695	0,227265	0,1240111	0,0003554	0,2702456
0,216105	0,1285514	0,0003039	0,2268545	0,215908	0,12513329	0,0004934	0,37051389	0,2157365	0,1243697	0,0003586	0,2727043
0,172662	0,1296876	0,0011363	0,848308	0,172545	0,12655051	0,0014172	1,06427166	0,1729403	0,1256537	0,001284	0,976512
0,143935	0,1304264	0,0007387	0,5515198	0,143932	0,12762675	0,0010762	0,80820805	0,1436815	0,1265626	0,0009088	0,6911743
0,123342	0,1309291	0,0005027	0,3753341	0,123333	0,12849252	0,0008658	0,65016295	0,1233	0,1272046	0,000642	0,4882412
0,107829	0,1313406	0,0004115	0,3072008	0,107891	0,12903273	0,0005402	0,40567691	0,1078957	0,1276883	0,0004837	0,3678625
0,095832	0,1316231	0,0002825	0,2108695	0,095914	0,12948798	0,0004552	0,34186696	0,0959263	0,1280338	0,0003455	0,2627266
0,086074	0,1319991	0,000376	0,2807324	0,086069	0,13079789	0,0013099	0,98370025	0,0860827	0,1291714	0,0011376	0,8651757
0,07851	0,1321076	0,0001085	0,0809733	0,078499	0,13087544	7,755E-05	0,05823616	0,0785451	0,1292271	5,573E-05	0,0423841
0,071962	0,1322767	0,0001691	0,1262757	0,071983	0,13100915	0,0001337	0,10041482	0,071961	0,1293597	0,0001325	0,1007874
0,066366	0,1324092	0,0001325	0,0989332	0,066407	0,13114853	0,0001394	0,10467052	0,0664454	0,1294868	0,0001272	0,0967195
0,061624	0,1325747	0,0001655	0,1235502	0,061678	0,1313706	0,0002221	0,16676677	0,0616777	0,1296208	0,000134	0,1018856
0,057572	0,1327161	0,0001414	0,1055761	0,057536	0,13156223	0,0001916	0,14390225	0,0575224	0,1297443	0,0001235	0,0938874
0,053963	0,1328366	0,0001205	0,0899397	0,053946	0,13172786	0,0001656	0,1243795	0,0539422	0,1298835	0,0001392	0,1058394
0,050767	0,1329713	0,0001347	0,1005334	0,050782	0,13185358	0,0001257	0,09441464	0,0507685	0,1299559	7,242E-05	0,0550721
0,047942	0,1330985	0,0001272	0,0949766	0,047953	0,1319682	0,0001146	0,08607671	0,0479325	0,1300354	7,958E-05	0,0605184
0,044525	0,13321	0,0001115	0,0832551	0,044517	0,13212667	0,0001585	0,11900637	0,0445281	0,1302675	0,000232	0,176473
0,043154	0,1332815	7,149E-05	0,053372	0,043141	0,13222323	9,657E-05	0,0725178	0,0431282	0,1303649	9,734E-05	0,0740306
0,03922	0,1334634	0,0001819	0,1358245	0,039224	0,13234654	0,0001233	0,09260332	0,039232	0,1304874	0,0001225	0,0931771
0,035961	0,1336172	0,0001538	0,1147929	0,035945	0,13252658	0,00018	0,13519485	0,0359562	0,1307203	0,000233	0,1771818
0,033199	0,1337212	0,000104	0,0776484	0,033201	0,13260546	7,888E-05	0,05923915	0,0331938	0,1308204	0,0001	0,076075
0,030821	0,1338147	9,348E-05	0,0697857	0,030828	0,13270037	9,49E-05	0,07126865	0,0308269	0,1309914	0,000171	0,1300499
0,028765	0,1338567	4,203E-05	0,0313794	0,028762	0,13276188	6,151E-05	0,04619405	0,0287694	0,1311014	0,00011	0,0836701
0,02697	0,1338976	4,09E-05	0,0305357	0,026969	0,1328707	0,0001088	0				

**Tabela A.37.** Dados da condutibilidade térmica realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

Descrição	Provete ref <sup>a</sup>	Antes ensaios com água					Após ensaios com água						
		gamas aferidas	MED argamassa			var. melhoria	gamas aferidas	MED argamassa			var. melhoria		
			A	média	d.p.			coef. var.	A	média		d.p.	coef. var.
			[W/(m.K)]	[W/(m.K)]	[W/(m.K)]			[%]	[%]	[W/(m.K)]		[W/(m.K)]	[W/(m.K)]
EC+Fe_L-W+	1	1,18	1,19	0,03	2,8	12,4	1,12	1,15	0,04	3,5	21,5		
	2	1,22					1,21						
	3	1,17					1,13						
	4	1,13					-						
	5	1,23					-						
	6	1,18					-						
MMC_G_S-L	1	1,19	1,09	0,06	5,8	19,5	1,26	1,27	0,04	3,2	13,8		
	2	1,10					1,32						
	3	1,06					1,22						
	4	1,14					-						
	5	1,04					-						
	6	1,00					-						
Controle	1	1,28	1,35	0,06	4,6	-	1,55	1,47	0,09	6,3	-		
	2	1,29					1,34						
	3	1,45					1,52						
	4	1,37					-						
	5	1,37					-						

**Tabela A.38.** Absorção da gota de água após 90 dias para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas – sem e com exclusão de dados pelo Z-escore, referente ao 4º objetivo

Tratamento	Amostra	DADOS SEM EXCLUSÃO						DADOS APÓS EXCLUSÃO					
		Tempo de absorção da gota d'água (s)	Z-escore	Média do tempo de absorção da gota d'água por provete (s)	Média geral do tempo de absorção da gota d'água (s)	Desvio Padrão	Varição dos tempos (em comparação com o controle)	Tempo de absorção da gota d'água (s)	Média do tempo de absorção da gota d'água por provete (s)	Média geral do tempo de absorção da gota d'água (s)	Desvio Padrão	Varição dos tempos (em comparação com o controle)	
EC+Fe_L-W+	1	151	-23%	180,50	162,33	49,46	434%	151	163,67	158,33	28,24	613%	
		176	28%					176					
		164	3%					164					
	2	231	139%	155,75				172	172				165,50
		233	143%						159				
		59	-209%						186				
	3	172	20%	150,75				112	112				150,75
		159	-7%						190				
		186	48%						112				
MMC_G_S-L	1	202	57%	112,00	157,75	77,52	419%	202	201,00	176,33	45,04	694%	
		24	-173%					200					
		22	-175%					182					
	2	200	54%	203,00				183	183				203,00
		182	31%						240				
		183	33%						207				
	3	240	106%	158,25				90	90				124,33
		207	64%						136				
		136	-28%						147				
Controle	1	260	132%	33,75	30,42	19,01	-	37	27,00	22,22	13,94	-	
		37	35%					31					
		54	124%					13					
	2	31	3%	25,50				16	16				15,33
		13	-92%						18				
		12	-97%						14				
	3	56	135%	32,00				50	50				24,33
		16	-76%						9				
		18	-65%						9				





**Tabela A.40.** Absorção de água após 48 h de imersão para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

Descrição	provetes ref <sup>a</sup>	Massa Seca após 24h (m <sub>dry</sub> ) (g)	Média Massa Seca após 24h (g)	D.P. Massa Seca após 24h (g)	Massa Saturada (M <sub>s</sub> ) (g)	Média Massa Saturada (g)	D.P. Massa Saturada (g)	M <sub>s</sub> - m <sub>dry</sub> (g)	Média M <sub>s</sub> - m <sub>dry</sub> (g)	D.P. M <sub>s</sub> - m <sub>dry</sub> (g)	Absorção de água (W) (%)	Média de absorção de água (%)	D.P. de absorção de água (%)	C.V. de absorção de água (%)	Variação de melhoria (%)
EC+Fe_L-W+	1	133,798	136,294	4,0	147,970	151,492	4,9	14,172	15,198	1,006	10,592	11,145	0,482	4,3	6,130
	2	140,944			157,126			16,182			11,481				
	3	134,140			149,380			15,240			11,361				
MMC_G_S-L	1	140,992	140,191	3,7	157,695	156,933	4,2	16,703	16,742	0,490	11,847	11,942	0,090	0,8	-0,586
	2	136,140			152,413			16,273			11,953				
	3	143,440			160,691			17,251			12,027				
Controle	1	138,668	142,267	3,6	155,191	159,153	3,8	16,523	16,886	0,411	11,916	11,873	0,336	2,8	-
	2	142,245			159,578			17,333			12,185				
	3	145,888			162,690			16,802			11,517				

**Tabela A.41.** Secagem para avaliar argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

provetes ref <sup>a</sup>	Massa Seca (g)	m <sub>máx</sub> (g)	m (g)																
			10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	24 h	32 h	48 h	
EC+Fe_L-W+1	135,752	150,358	150,175	150,017	149,854	149,704	149,563	149,433	148,618	147,889	147,219	146,560	145,910	145,538	144,817	136,332	135,752		
EC+Fe_L-W+2	141,064	156,361	156,182	156,019	155,861	155,717	155,572	155,424	154,562	153,887	153,117	152,352	151,623	151,289	150,526	142,302	141,379	141,064	
EC+Fe_L-W+3	134,842	149,325	149,119	148,944	148,762	148,626	148,480	148,333	147,344	146,560	145,838	145,107	144,416	144,036	143,214	135,451	134,842		
Média	137,219	152,015	151,825	151,660	151,492	151,349	151,205	151,063	150,175	149,445	148,725	148,006	147,316	146,954	146,186	138,028	137,324		
Desvio Padrão	3,361	3,799	3,810	3,813	3,823	3,821	3,821	3,816	3,853	3,904	3,866	3,833	3,804	3,828	3,843	3,727	3,541		
MMC_G_S-L1	141,064	156,775	156,579	156,426	156,265	156,130	155,988	155,848	154,915	154,020	153,255	152,510	151,750	151,322	150,494	142,129	141,281	141,064	
MMC_G_S-L2	136,396	151,778	151,598	151,459	151,316	151,180	151,048	150,911	150,080	149,284	148,552	147,856	147,199	146,813	146,076	137,568	136,551	136,396	
MMC_G_S-L3	143,390	159,626	159,469	159,334	159,202	159,080	158,960	158,830	157,777	156,799	155,888	154,989	154,187	153,727	152,794	144,555	143,765	143,518	
Média	140,283	156,060	155,882	155,740	155,594	155,463	155,332	155,196	154,257	153,368	152,565	151,785	151,045	150,621	149,788	141,417	140,532	140,326	
Desvio Padrão	3,562	3,973	3,982	3,982	3,986	3,992	3,997	4,000	3,890	3,800	3,716	3,621	3,547	3,510	3,414	3,547	3,665	3,618	
Controle1	138,910	154,433	154,238	154,069	153,898	153,747	153,607	153,471	152,699	152,046	151,411	150,750	150,108	149,719	149,022	140,235	139,303	138,910	
Controle2	142,528	158,592	158,411	158,251	158,093	157,941	157,802	157,659	156,813	156,126	155,387	154,664	153,944	153,575	152,885	143,864	142,856	142,528	
Controle3	145,808	162,044	161,834	161,652	161,472	161,302	161,142	160,975	160,007	159,207	158,458	157,722	156,978	156,580	155,790	147,238	146,432	146,010	
Média	142,415	158,356	158,161	157,991	157,821	157,663	157,517	157,368	156,506	155,793	155,085	154,379	153,677	153,291	152,566	143,779	142,864	142,483	
Desvio Padrão	3,450	3,811	3,804	3,798	3,794	3,785	3,776	3,760	3,664	3,592	3,533	3,495	3,443	3,439	3,395	3,502	3,565	3,550	

provetes ref <sup>a</sup>	A (m <sup>2</sup> )	Q (Kg/m <sup>2</sup> )																
		0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	24 h	32 h	48 h
EC+Fe_L-W+1	0,008	1,771	1,749	1,730	1,710	1,692	1,674	1,659	1,560	1,472	1,390	1,310	1,232	1,186	1,099	0,070	0,000	
EC+Fe_L-W+2	0,008	1,847	1,826	1,806	1,787	1,770	1,752	1,734	1,630	1,549	1,456	1,363	1,275	1,235	1,143	0,150	0,038	0,000
EC+Fe_L-W+3	0,008	1,777	1,752	1,730	1,708	1,691	1,673	1,655	1,534	1,438	1,349	1,259	1,175	1,128	1,027	0,075	0,000	
Média	0,008	1,798	1,775	1,755	1,735	1,717	1,700	1,683	1,575	1,486	1,398	1,311	1,227	1,183	1,090	0,098	0,013	
Desvio Padrão	0,000	0,043	0,044	0,044	0,045	0,045	0,045	0,045	0,050	0,057	0,054	0,052	0,050	0,054	0,058	0,045	0,022	
MMC_G_S-L1	0,008	1,874	1,850	1,832	1,813	1,797	1,780	1,763	1,652	1,545	1,454	1,365	1,274	1,223	1,125	0,127	0,026	0,000
MMC_G_S-L2	0,008	1,834	1,813	1,796	1,779	1,763	1,747	1,731	1,632	1,537	1,450	1,367	1,288	1,242	1,154	0,140	0,018	0,000
MMC_G_S-L3	0,008	1,950	1,931	1,914	1,899	1,884	1,870	1,854	1,728	1,610	1,501	1,393	1,296	1,241	1,129	0,140	0,045	0,015
Média	0,008	1,886	1,865	1,848	1,830	1,815	1,799	1,783	1,670	1,564	1,468	1,375	1,286	1,236	1,136	0,136	0,030	0,005
Desvio Padrão	0,000	0,059	0,060	0,061	0,062	0,062	0,063	0,064	0,050	0,040	0,028	0,016	0,011	0,011	0,016	0,007	0,014	0,009
Controle1	0,008	1,842	1,818	1,798	1,778	1,760	1,744	1,727	1,636	1,558	1,483	1,405	1,328	1,282	1,200	0,157	0,047	0,000
Controle2	0,008	1,907	1,885	1,866	1,847	1,829	1,813	1,796	1,695	1,614	1,526	1,440	1,355	1,311	1,229	0,159	0,039	0,000
Controle3	0,008	1,998	1,972	1,950	1,928	1,907	1,887	1,867	1,748	1,649	1,557	1,466	1,375	1,326	1,229	0,176	0,077	0,025
Média	0,008	1,915	1,892	1,871	1,851	1,832	1,815	1,797	1,693	1,607	1,522	1,437	1,353	1,306	1,219	0,164	0,054	0,008
Desvio Padrão	0,000	0,079	0,077	0,076	0,075	0,073	0,072	0,070	0,056	0,046	0,037	0,031	0,023	0,022	0,017	0,010	0,020	0,014

**Tabela A.42.** Dureza superficial realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

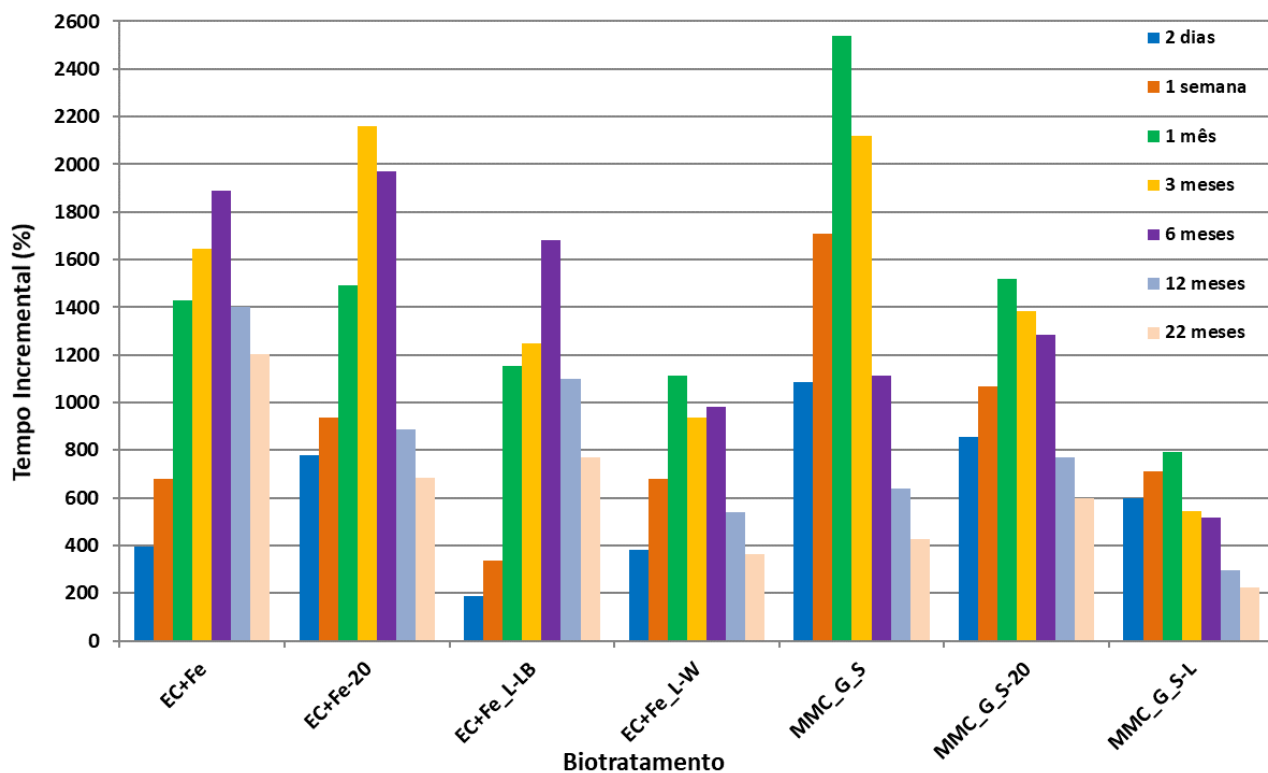
Descrição	argamassa refª	Dureza Superficial por Durômetro - antes ensaios com água												MED provete		MED argamassa		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	Valor 11	Valor 12	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
EC+Fe_L-W+	1	86	89	83	80	93	86	84	92	84	90	94	90	88	4	88	6	7
	2	93	90	85	93	83	90	93	90	94	95	91	94	91	4			
	3	92	85	88	83	82	92	80	72	88	90	72	68	83	8			
	4	78	90	95	90	88	89	82	90	95	91	93	91	89	5			
	5	90	92	89	95	90	93	88	84	88	87	82	91	89	3			
	6	90	90	92	94	84	86	84	80	93	83	89	86	88	4			
MMC_G_S-L	1	80	85	85	83	87	87	85	88	80	80	83	84	84	3	85	5	6
	2	88	87	92	75	79	88	91	90	87	88	80	84	86	5			
	3	83	77	92	88	84	94	95	90	89	91	90	87	88	5			
	4	92	90	86	85	78	90	82	85	82	81	93	88	86	5			
	5	84	92	80	85	81	80	90	80	79	83	80	90	84	4			
	6	84	86	88	80	77	90	79	83	81	78	82	75	82	4			
Controle	1	91	80	92	87	81	90	80	92	89	87	86	85	87	4	87	5	5
	2	95	80	78	83	90	86	92	88	82	91	94	90	87	5			
	3	84	89	87	94	92	88	95	85	93	95	88	91	90	4			
	4	78	81	90	84	88	80	92	80	95	91	90	85	86	5			
	5	88	87	88	80	82	85	90	93	80	89	90	87	87	4			

Descrição	argamassa refª	Dureza Superficial por Durômetro - após ensaios com água												MED provete		MED argamassa		
		Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4	Valor 5	Valor 6	Valor 7	Valor 8	Valor 9	Valor 10	Valor 11	Valor 12	média	d.p.	média	d.p.	coef de variação [%]
EC+Fe_L-W+	1	92	85	70	75	88	89	89	95	90	82	92	93	87	7	90	6	6
	2	95	94	92	91	81	94	89	97	91	92	95	97	92	4			
	3	94	90	92	85	91	88	95	87	89	91	88	86	90	3			
	4																	
	5																	
	6																	
MMC_G_S-L	1	90	83	89	86	91	89	86	89	88	84	94	89	88	3	90	4	5
	2	92	93	94	88	92	84	94	84	83	89	91	83	89	4			
	3	84	88	94	93	94	97	95	96	95	89	83	92	92	4			
	4																	
	5																	
	6																	
Controle	1	88	87	89	90	94	92	93	93	97	91	90	91	91	3	92	3	4
	2	88	96	97	94	96	96	94	95	94	86	91	92	93	3			
	3	93	95	96	94	95	91	94	95	90	85	86	91	92	3			
	4																	
	5																	

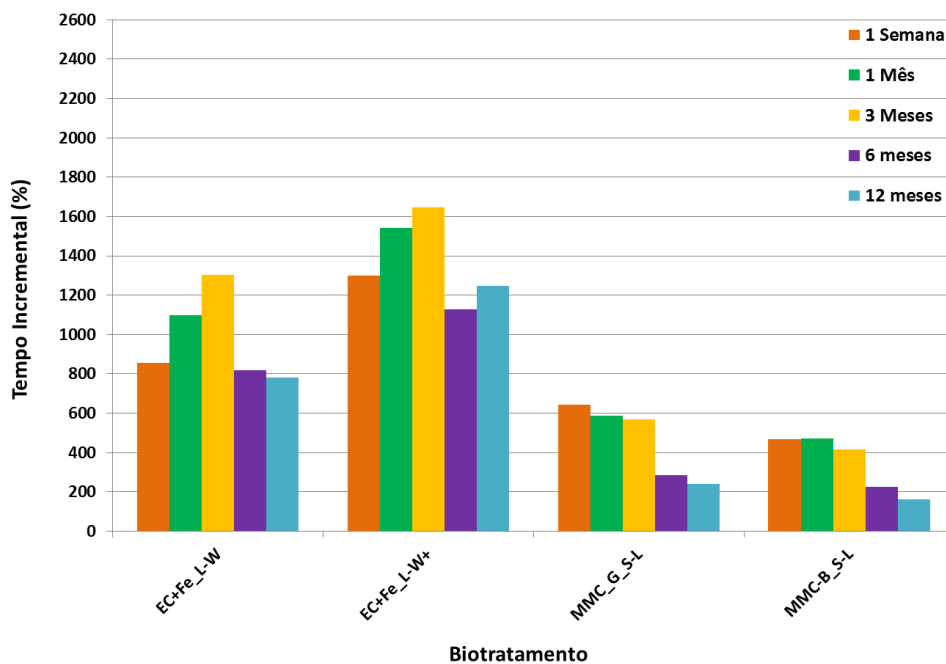
**Tabela A.43.** Resistência à compressão realizada antes e depois dos ensaios de água em argamassas de cal aérea controle e bioformuladas, referente ao 4º objetivo

Descrição	proвете refª	secção provete <sup>(1)</sup>		Resistência à compressão - antes de ensaios com água					coef. var.	Descrição	proвете refª	secção provete <sup>(1)</sup>		Resistência à compressão - após ensaios com água					coef. var.
		diâmetro	altura	força	resistência	média	d.p.	diâmetro				altura	força	resistência	média	d.p.			
		[mm]	[mm]	[N]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm2]	[mm]				[mm]	[N]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[N/mm2]			
EC+Fe_L-W+	4	40,00	40,00	623,410	0,390	0,368	0,065	17,530	1	40,00	40,00	947,490	0,592	0,657	0,170	25,806			
	5	40,00	40,00	695,650	0,435				2	40,00	40,00	1422,780	0,889						
	6	40,00	40,00	449,430	0,281				3	40,00	40,00	783,060	0,489						
MMC_G_S-L	4	40,00	40,00	893,800	0,559	0,518	0,033	6,434	1	40,00	40,00	1282,810	0,802	0,800	0,010	1,287			
	5	40,00	40,00	763,110	0,477				2	40,00	40,00	1259,480	0,787						
	6	40,00	40,00	831,690	0,520				3	40,00	40,00	1299,670	0,812						
Controle	4	40,00	40,00	1383,990	0,865	0,886	0,021	2,340	1	40,00	40,00	-	-	0,914	0,052	5,665			
	5	40,00	40,00	1450,320	0,906				2	40,00	40,00	1379,490	0,862						
	3	40,00	40,00	1545,170	0,966				3	40,00	40,00	1545,170	0,966						

## Anexo II – Apresentação gráfica complementar de resultados



**Figura A.1.** Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle, para os sete diferentes bioproductos, para as sete campanhas de ensaio, em provetes de tijolo cerâmico



**Figura A.2.** Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle, para os cinco diferentes bioproductos, para as cinco campanhas de ensaio, em provetes de tijolo cerâmico

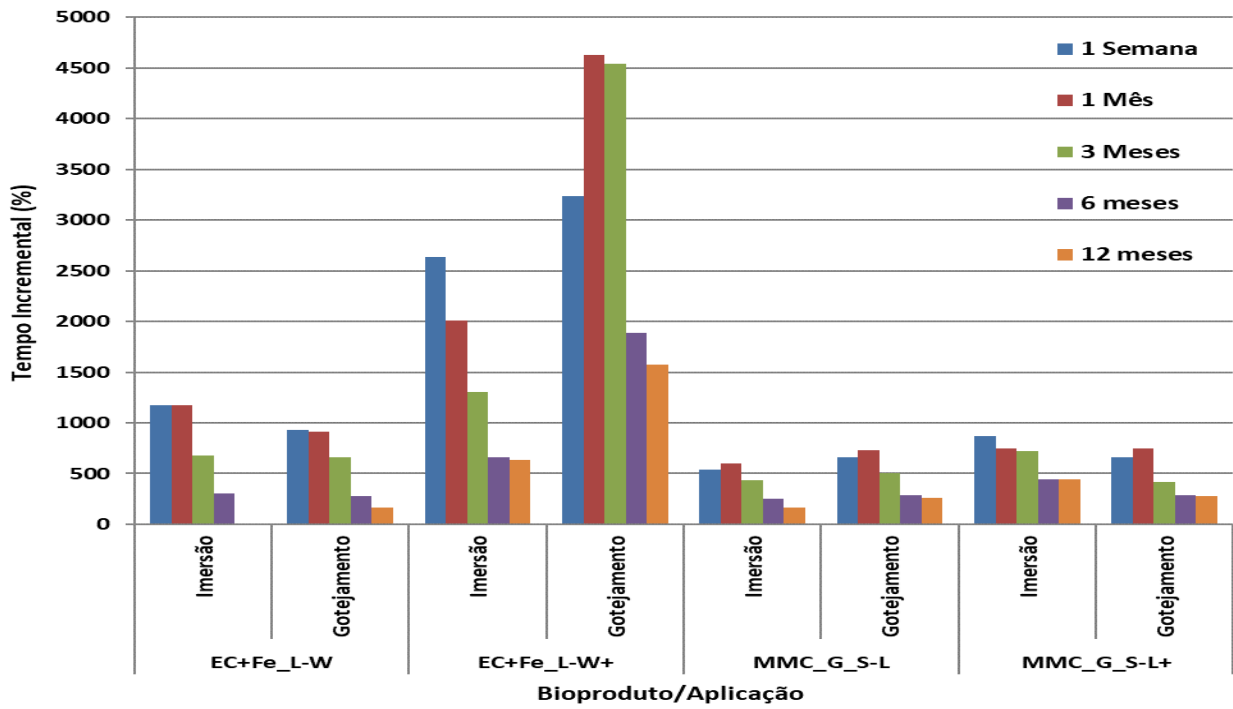


Figura A.3. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos quatro tipos bioprodutos aplicados por gotejamento e por imersão e para as cinco campanhas de ensaio em provetes de argamassa

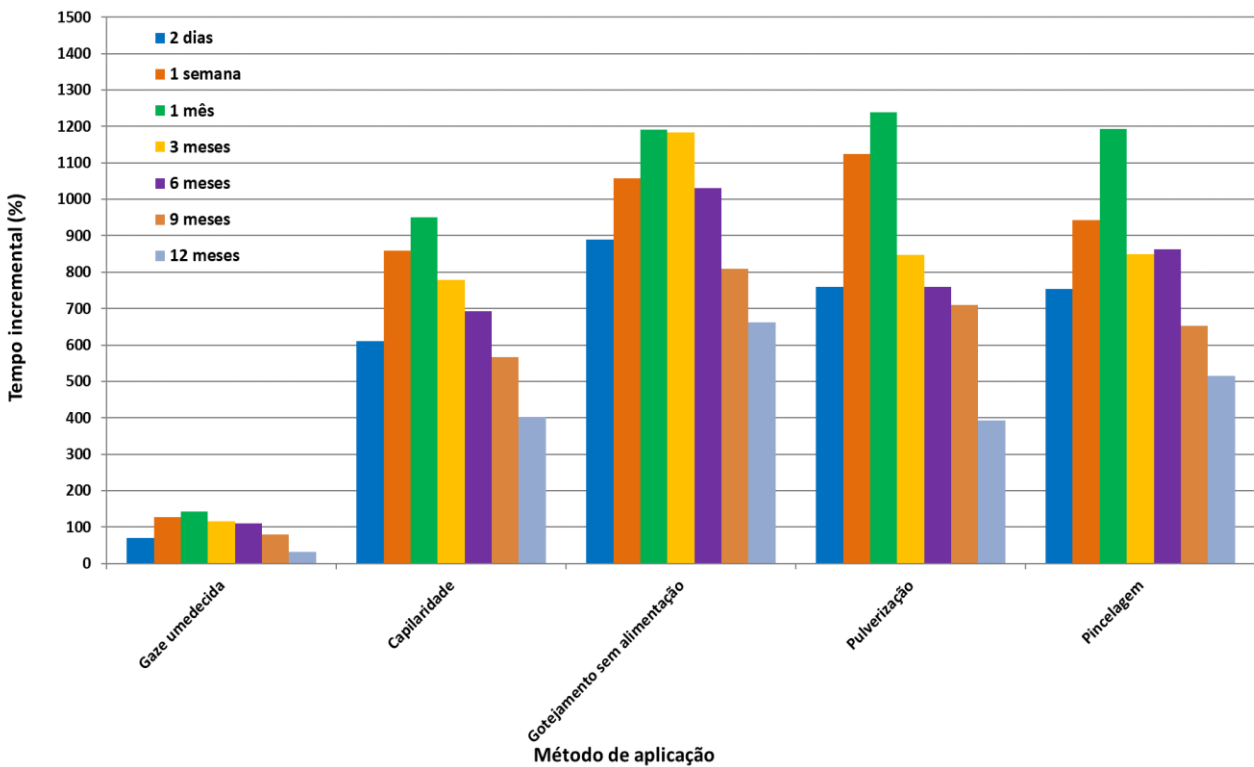


Figura A.4. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle de cinco métodos diferentes de aplicação do biotratamento e para as sete campanhas de ensaio

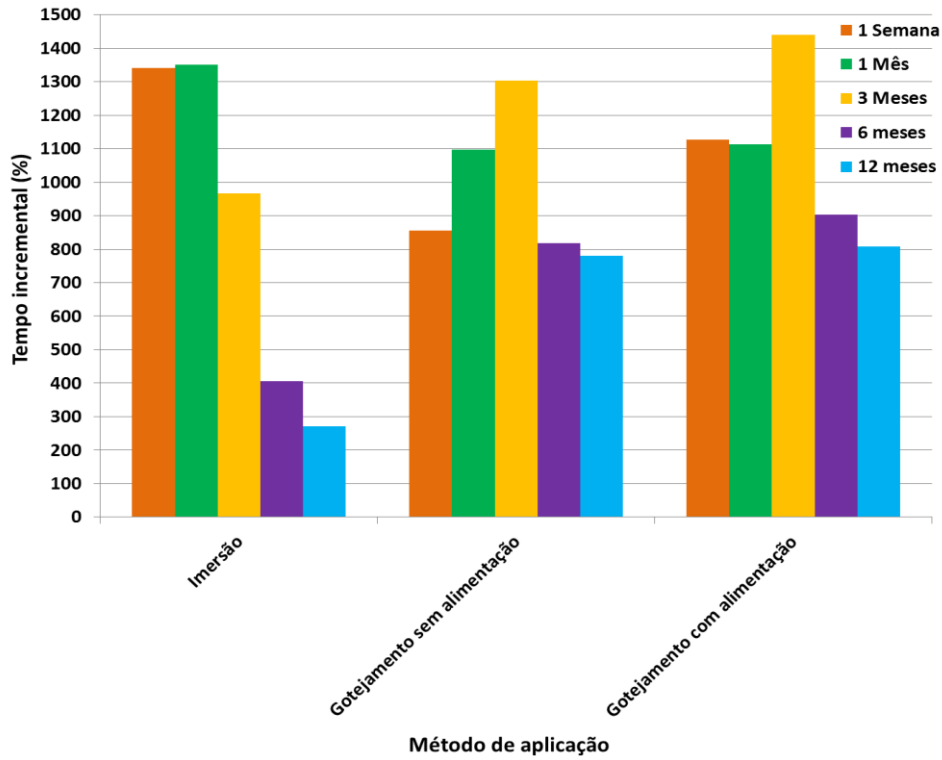


Figura A.5. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos outros três métodos diferentes de aplicação do biotratamento e para as cinco campanhas de ensaio

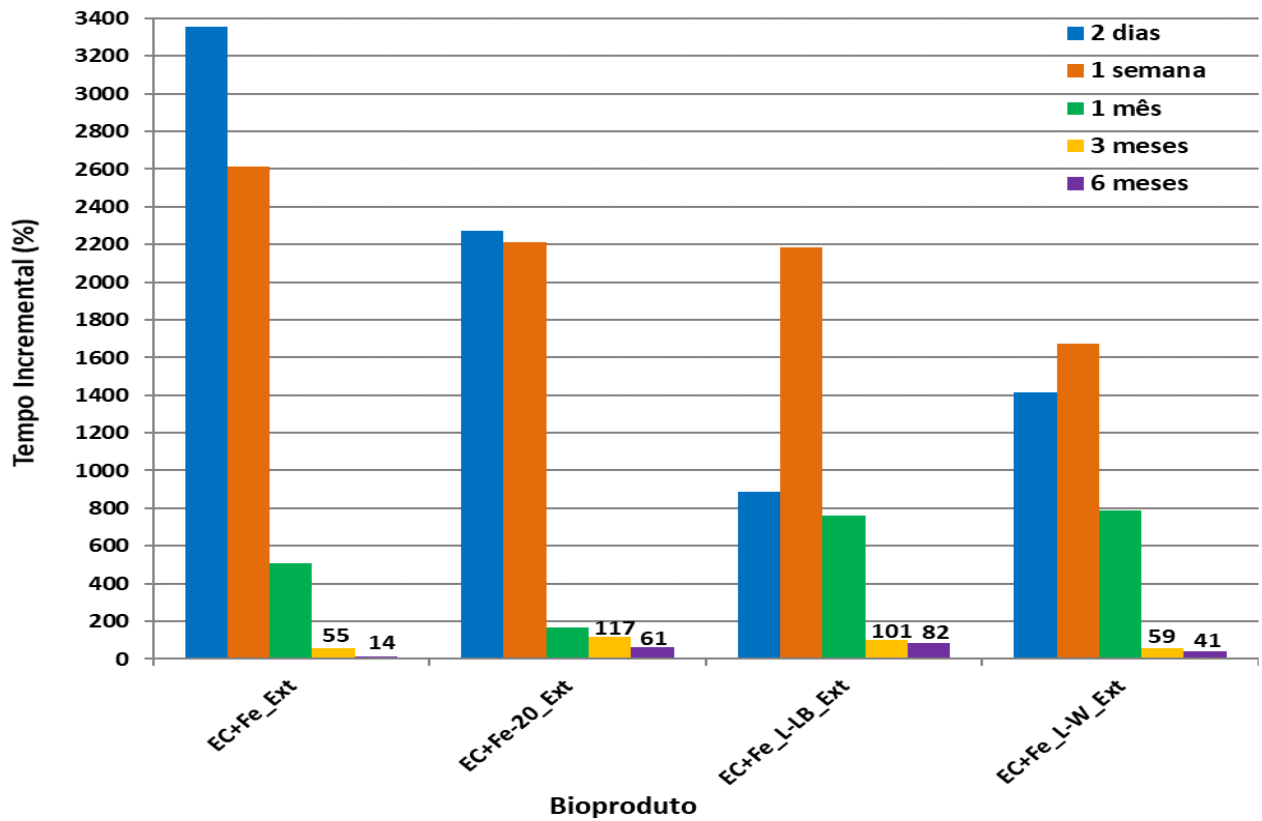
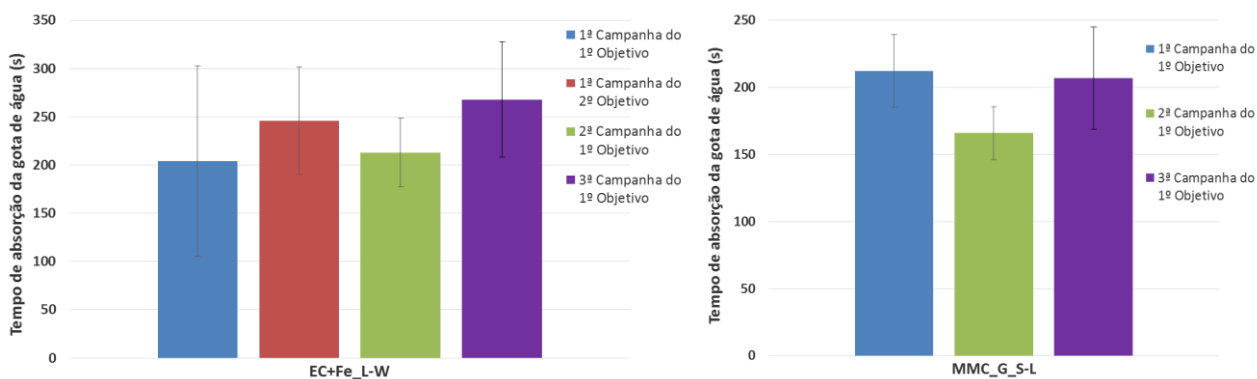
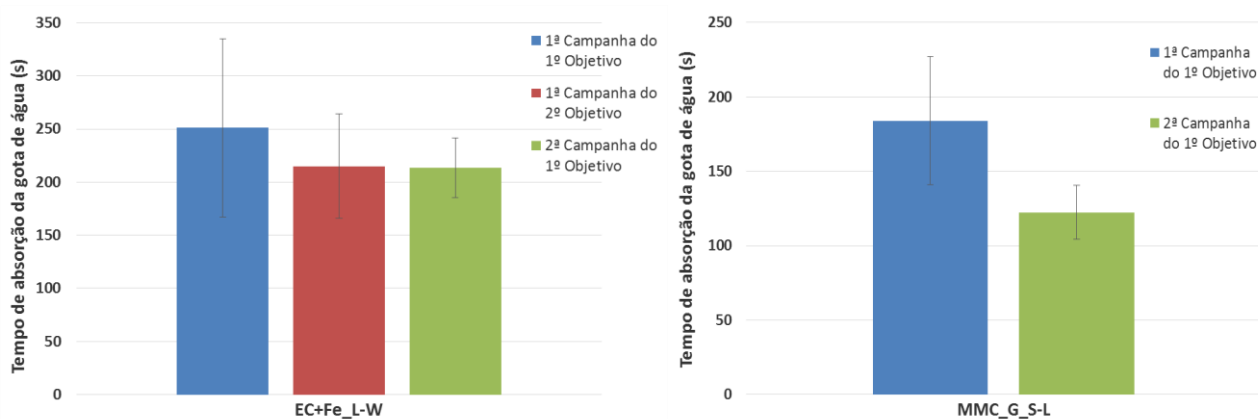


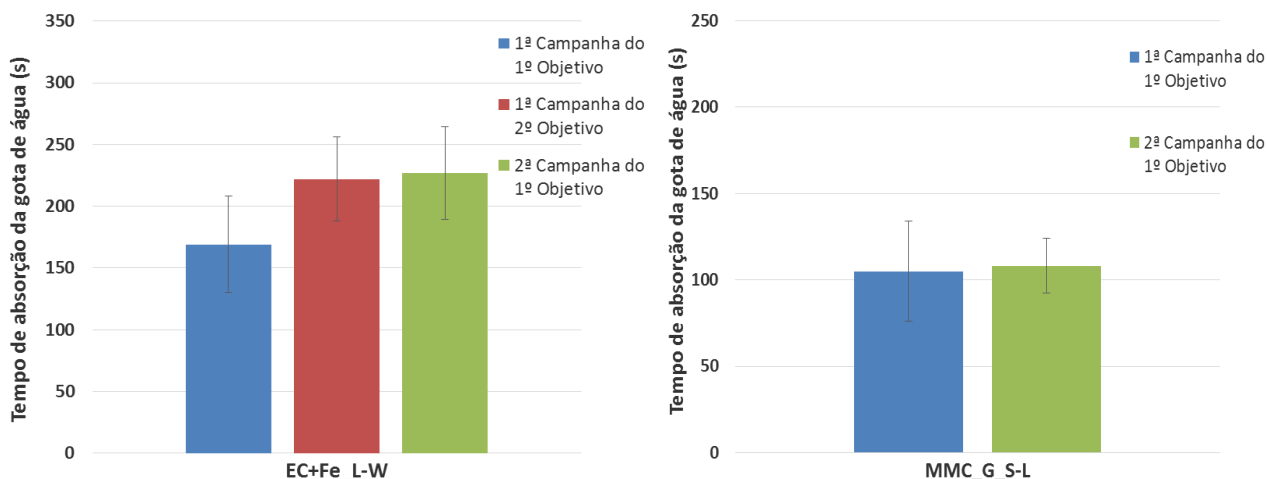
Figura A.6. Tempo incremental de absorção da gota de água em relação ao controle dos diferentes provetes biotratados e expostos no exterior e para as cinco campanhas de ensaio



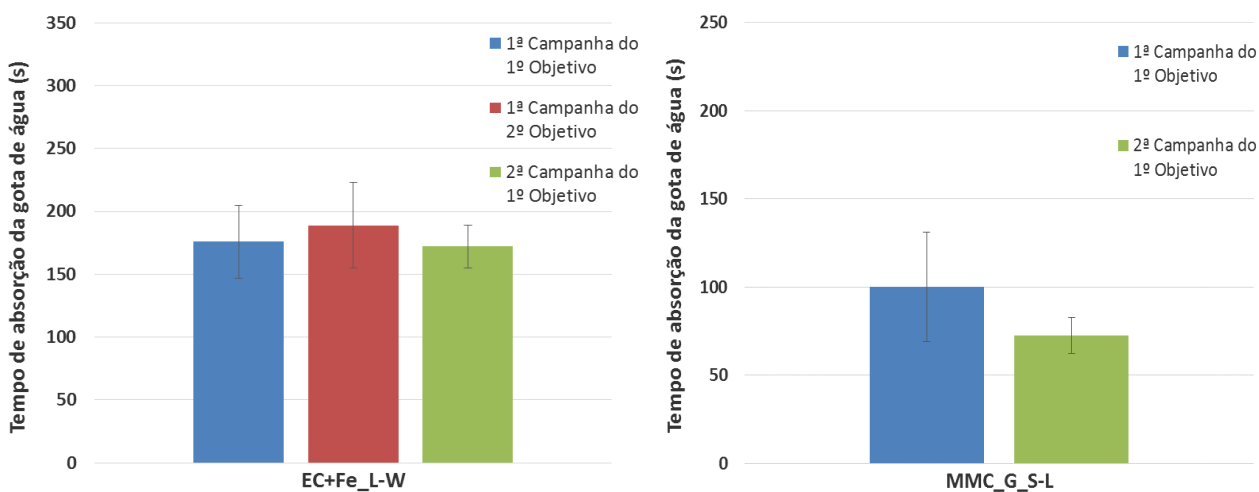
**Figura A.7.** Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe\_L-W (à esquerda) e MMC\_G\_S-L (à direita) na 1ª semana após o biotratamento



**Figura A.8.** Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe\_L-W (à esquerda) e MMC\_G\_S-L (à direita) no 1º mês após o biotratamento



**Figura A.9.** Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe\_L-W (à esquerda) e MMC\_G\_S-L (à direita) no 3º mês após o biotratamento



**Figura A.10.** Comparativo entre os resultados do ensaio de absorção da gota de água em diferentes campanhas experimentais dos provetes biotratados por gotejamento com EC+Fe\_L-W (à esquerda) e MMC\_G\_S-L (à direita) no 6º mês após o biotratamento





**Anexo III – Estudos estatísticos – Análise de Variância Bidirecional (ANOVA) e ensaio post hoc de Turkey-Kramer com nível de significância estabelecido em  $P < 0,05$**

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 2 dias

Fatores entre sujeitos		
		N
Tratamento	Água	3
	controle	4
	EC+Fe	3
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	12
	EC+Fe-20	12
	MMC_G_S	3
	MMC_G_S-20	13
	MMC_G_S-L	12
	Período	2 dias

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	773519,485 <sup>a</sup>	8	96689,936	26,985	,000
Intercepto	1751438,699	1	1751438,699	488,800	,000
Tratamento	773519,485	8	96689,936	26,985	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	240070,304	67	3583,139		
Total	4143850,000	76			
Total corrigido	1013589,789	75			

a. R Quadrado = ,763 (R Quadrado Ajustado = ,735)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
Água	3	23,6667				
controle	4	33,0000				
EC+Fe_L-LB	14	94,3571	94,3571			
EC+Fe_L-W	12		158,7500	158,7500		
EC+Fe	3		163,6667	163,6667		
MMC_G_S-L	12			229,9167	229,9167	
EC+Fe-20	12				289,8333	289,8333
MMC_G_S-20	13				314,9231	314,9231
MMC_G_S	3					391,0000
Sig.		,582	,607	,573	,330	,137

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	12
	EC+Fe	14
	EC+Fe_L-LB	13
	EC+Fe_L-W	13
	EC+Fe-20	12
	MMC_G_S	13
	MMC_G_S-20	13
	MMC_G_S-L	12
	Período	1 sem.

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	2037007,085 <sup>a</sup>	8	254625,886	19,896	,000
Intercepto	4761235,654	1	4761235,654	372,036	,000
Tratamento	2037007,085	8	254625,886	19,896	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	1356566,306	106	12797,795		
Total	8208016,000	115			
Total corrigido	3393573,391	114			

a. R Quadrado = ,600 (R Quadrado Ajustado = ,570)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Água	13	23,5385			
Controle	12	26,1667			
EC+Fe_L-LB	13	113,6923	113,6923		
EC+Fe	14		204,2857	204,2857	
EC+Fe_L-W	13		204,4615	204,4615	
MMC_G_S-L	12		211,7500	211,7500	
EC+Fe-20	12			271,5833	
MMC_G_S-20	13			305,1538	
MMC_G_S	13				472,8462
Sig.		,399	,421	,381	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	12
	Controle	13
	EC+Fe	13
	EC+Fe_L-LB	12
	EC+Fe_L-W	14
	EC+Fe-20	13
	MMC_G_S	13
	MMC_G_S-20	12
	MMC_G_S-L	12
Período	1 mês	114

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	2716686,087 <sup>a</sup>	8	339585,761	45,370	,000
Intercepto	7193240,213	1	7193240,213	961,038	,000
Tratamento	2716686,087	8	339585,761	45,370	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	785910,904	105	7484,866		
Total	10818357,000	114			
Total corrigido	3502596,991	113			

a. R Quadrado = ,776 (R Quadrado Ajustado = ,759)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	13	20,6923			
Água	12	22,6667			
MMC_G_S-L	12		184,3333		
EC+Fe_L-W	14		250,5000	250,5000	
EC+Fe_L-LB	12		259,5000	259,5000	
EC+Fe	13			316,5385	
EC+Fe-20	13			329,3846	
MMC_G_S-20	12			334,5833	
MMC_G_S	13				545,6154
Sig.		1,000	,424	,273	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	12
	Controle	13
	EC+Fe	12
	EC+Fe_L-LB	12
	EC+Fe_L-W	12
	EC+Fe-20	14
	MMC_G_S	14
	MMC_G_S-20	13
	MMC_G_S-L	13
	Período	3 meses

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1838372,691 <sup>a</sup>	8	229796,586	21,137	,000
Intercepto	4520402,305	1	4520402,305	415,790	,000
Tratamento	1838372,691	8	229796,586	21,137	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	1152415,100	106	10871,841		
Total	7702255,000	115			
Total corrigido	2990787,791	114			

a. R Quadrado = ,615 (R Quadrado Ajustado = ,586)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	13	16,3077			
Água	12	19,5833			
MMC_G_S-L	13		104,8462		
EC+Fe_L-W	12		169,0000	169,0000	
EC+Fe_L-LB	12		220,0833	220,0833	
MMC_G_S-20	13			242,3077	242,3077
EC+Fe	12			284,7500	284,7500
MMC_G_S	14				362,0714
EC+Fe-20	14				368,7143
Sig.		1,000	,431	,127	,067

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	13
	EC+Fe	12
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	12
	EC+Fe-20	12
	MMC_G_S	13
	MMC_G_S-20	12
	MMC_G_S-L	14
	Período	6 meses

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1506934,732 <sup>a</sup>	8	188366,842	35,162	,000
Intercepto	3993895,495	1	3993895,495	745,537	,000
Tratamento	1506934,732	8	188366,842	35,162	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	567849,563	106	5357,071		
Total	5973378,000	115			
Total corrigido	2074784,296	114			

a. R Quadrado = .726 (R Quadrado Ajustado = .706)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
Controle	13	16,2308				
Água	13	18,6154				
MMC_G_S-L	14	100,0000	100,0000			
EC+Fe_L-W	12		175,8333	175,8333		
MMC_G_S	13			197,0000		
MMC_G_S-20	12			224,5000	224,5000	
EC+Fe_L-LB	14				289,0714	289,0714
EC+Fe	12					322,9167
EC+Fe-20	12					336,1667
Sig.		,104	,193	,759	,397	,790

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 12 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	12
	Controle	12
	EC+Fe	13
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	13
	EC+Fe-20	12
	MMC_G_S	15
	MMC_G_S-20	13
	MMC_G_S-L	13
	Período	12 meses

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1144394,118 <sup>a</sup>	8	143049,265	49,703	,000
Intercepto	3065720,595	1	3065720,595	1065,189	,000
Tratamento	1144394,118	8	143049,265	49,703	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	310834,959	108	2878,101		
Total	4645506,000	117			
Total corrigido	1455229,077	116			

a. R Quadrado = .786 (R Quadrado Ajustado = .771)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto					
		1	2	3	4	5	6
Controle	12	22,3333					
Água	12	22,8333					
MMC_G_S-L	13	88,6154	88,6154				
EC+Fe_L-W	13		143,1538	143,1538			
MMC_G_S	15			165,2667	165,2667		
MMC_G_S-20	13			194,4615	194,4615		
EC+Fe-20	12				220,0000	220,0000	
EC+Fe_L-LB	14					268,0000	
EC+Fe	13						335,8462
Sig.		,053	,205	,278	,201	,366	1,000

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 22 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	12
	EC+Fe	13
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	14
	EC+Fe-20	13
	MMC_G_S	14
	MMC_G_S-20	14
	MMC_G_S-L	13
Período	22 meses	120

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1195029,867 <sup>a</sup>	8	149378,733	47,268	,000
Intercepto	3067812,977	1	3067812,977	970,744	,000
Tratamento	1195029,867	8	149378,733	47,268	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	350789,925	111	3160,270		
Total	4687005,000	120			
Total corrigido	1545819,792	119			

a. R Quadrado = ,773 (R Quadrado Ajustado = ,757)

**Subconjuntos homogêneos**

Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
Controle	12	27,8333				
Água	13	30,7692				
MMC_G_S-L	13	89,9231	89,9231			
EC+Fe_L-W	14		128,6429	128,6429		
MMC_G_S	14		146,2143	146,2143		
MMC_G_S-20	14			194,8571	194,8571	
EC+Fe-20	13				218,2308	
EC+Fe_L-LB	14				241,7857	
EC+Fe	13					362,6154
Sig.		,113	,206	,070	,444	1,000

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Controle	13
	EC+Fe_L-W+	13
	EC+Fe_L-W2	14
	MMC_B_S-L	12
	MMC_G_S-L2	13
Período	1 sem.	65

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	595284,487 <sup>a</sup>	4	148821,122	204,908	,000
Intercepto	1831487,541	1	1831487,541	2521,732	,000
Tratamento	595284,487	4	148821,122	204,908	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	43576,897	60	726,282		
Total	2503786,000	65			
Total corrigido	638861,385	64			

a. R Quadrado = ,932 (R Quadrado Ajustado = ,927)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
Controle	13	22,3077				
MMC_B_S-L	12		126,8333			
MMC_G_S-L2	13			165,8462		
EC+Fe_L-W2	14				213,0000	
EC+Fe_L-W+	13					312,3077
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000



ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Controle	12
	EC+Fe_L-W+	15
	EC+Fe_L-W2	13
	MMC_B_S-L	12
	MMC_G_S-L2	13
Período	1 mes	65

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	603326,692 <sup>a</sup>	4	150831,673	145,224	,000
Intercepto	1447663,514	1	1447663,514	1393,844	,000
Tratamento	603326,692	4	150831,673	145,224	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	62316,754	60	1038,613		
Total	2265945,000	65			
Total corrigido	665643,446	64			

a. R Quadrado = ,906 (R Quadrado Ajustado = ,900)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	12	17,8333			
MMC_B_S-L	12		102,0000		
MMC_G_S-L2	13		122,3846		
EC+Fe_L-W2	13			213,3846	
EC+Fe_L-W+	15				293,0667
Sig.		1,000	,499	1,000	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Controle	13
	EC+Fe_L-W+	14
	EC+Fe_L-W2	14
	MMC_B_S-L	13
	MMC_G_S-L2	13
Período	3 meses	67

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	638507,547 <sup>a</sup>	4	159626,887	275,809	,000
Intercepto	1371098,069	1	1371098,069	2369,028	,000
Tratamento	638507,547	4	159626,887	275,809	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	35883,110	62	578,760		
Total	2111629,000	67			
Total corrigido	674390,657	66			

a. R Quadrado = ,947 (R Quadrado Ajustado = ,943)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	13	16,1538			
MMC_B_S-L	13		83,0769		
MMC_G_S-L2	13		108,0769		
EC+Fe_L-W2	14			226,6429	
EC+Fe_L-W+	14				281,7857
Sig.		1,000	,067	1,000	1,000

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Controle	12
	EC+Fe_L-W+	13
	EC+Fe_L-W2	13
	MMC_B_S-L	14
	MMC_G_S-L2	12
Período	6 meses	64

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	389005,627 <sup>a</sup>	4	97251,407	218,984	,000
Intercepto	784270,304	1	784270,304	1765,963	,000
Tratamento	389005,627	4	97251,407	218,984	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	26202,107	59	444,104		
Total	1220041,000	64			
Total corrigido	415207,734	63			

a. R Quadrado = ,937 (R Quadrado Ajustado = ,933)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	12	18,7500			
MMC_B_S-L	14		60,7143		
MMC_G_S-L2	12		72,5000		
EC+Fe_L-W2	13			172,0769	
EC+Fe_L-W+	13				230,3846
Sig.		1,000	,622	1,000	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 12 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Controle	12
	EC+Fe_L-W+	13
	EC+Fe_L-W2	13
	MMC_B_S-L	14
	MMC_G_S-L2	12
Período	12 meses	64

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	809299,353 <sup>a</sup>	4	202324,838	272,697	,000
Intercepto	1293274,808	1	1293274,808	1743,101	,000
Tratamento	809299,353	4	202324,838	272,697	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	43774,397	59	741,939		
Total	2179026,000	64			
Total corrigido	853073,750	63			

a. R Quadrado = ,949 (R Quadrado Ajustado = ,945)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Controle	12	24,3333			
MMC_B_S-L	14		63,4286		
MMC_G_S-L2	12		82,5833		
EC+Fe_L-W2	13			214,2308	
EC+Fe_L-W+	13				327,3846
Sig.		1,000	,397	1,000	1,000

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 4ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	controle	16
	GEC+Fe_L-W	12
	GEC+Fe_LW+	12
	GMMC_G_S-L	13
	GMMC_G_SL+	13
	IEC+Fe_L-W	14
	IEC+Fe_LW+	14
	IMMC_G_S-L	15
	IMMC_G_SL+	15
Período	1 sem.	124

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	11764,255 <sup>a</sup>	8	1470,532	38,574	,000
Intercepto	20448,503	1	20448,503	536,389	,000
Tratamento	11764,255	8	1470,532	38,574	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	4384,092	115	38,123		
Total	35299,000	124			
Total corrigido	16148,347	123			

a. R Quadrado = ,729 (R Quadrado Ajustado = ,710)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	16	1,0000		
IMMC_G_S-L	15	6,4000	6,4000	
GMMC_G_SL+	13	7,6154	7,6154	
GMMC_G_S-L	13	7,6154	7,6154	
IMMC_G_SL+	15		9,7333	
GEC+Fe_L-W	12		10,3333	
IEC+Fe_L-W	14		12,7143	
IEC+Fe_LW+	14			27,3571
GEC+Fe_LW+	12			33,3333
Sig.		,127	,170	,229

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 4ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	controle	16
	GEC+Fe_L-W	13
	GEC+Fe_LW+	14
	GMMC_G_SL	13
	GMMC_G_SL+	12
	IEC+Fe_L-W	14
	IEC+Fe_LW+	12
	IMMC_G_SL	14
	IMMC_G_SL+	15
Período	1 m	123

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	20944,971 <sup>a</sup>	8	2618,121	55,623	,000
Intercepto	23349,301	1	23349,301	496,069	,000
Tratamento	20944,971	8	2618,121	55,623	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	5365,826	114	47,069		
Total	49148,000	123			
Total corrigido	26310,797	122			

a. R Quadrado = ,796 (R Quadrado Ajustado = ,782)

**Subconjuntos homogêneos**

Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
controle	16	1,0000			
IMMC_G_SL	14	7,0000	7,0000		
GMMC_G_SL	13	8,3077	8,3077		
IMMC_G_SL+	15	8,4667	8,4667		
GMMC_G_SL+	12	8,5000	8,5000		
GEC+Fe_L-W	13		10,1538		
IEC+Fe_L-W	14		12,7143		
IEC+Fe_LW+	12			21,0833	
GEC+Fe_LW+	14				47,2857
Sig.		,114	,433	1,000	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 4ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	controle	16
	GEC+Fe_LW	14
	GEC+Fe_LW+	9
	GMMC_G_SL	11
	GMMC_G_SL+	15
	IEC+Fe_LW	14
	IEC+Fe_LW+	13
	IMMC_G_SL	14
	IMMC_G_SL+	15
Período	3 m	121

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	14487,407 <sup>a</sup>	8	1810,926	129,329	,000
Intercepto	14971,445	1	14971,445	1069,199	,000
Tratamento	14487,407	8	1810,926	129,329	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	1568,279	112	14,002		
Total	27427,000	121			
Total corrigido	16055,686	120			

a. R Quadrado = .902 (R Quadrado Ajustado = .895)

**Subconjuntos homogêneos**

Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
controle	16	1,0000			
GMMC_G_SL+	15	5,1333	5,1333		
IMMC_G_SL	14	5,3571	5,3571		
GMMC_G_SL	11		6,0000		
GEC+Fe_LW	14		7,5714		
IEC+Fe_LW	14		7,7857		
IMMC_G_SL+	15		8,2000		
IEC+Fe_LW+	13			14,0769	
GEC+Fe_LW+	9				46,4444
Sig.		,082	,482	1,000	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 4ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	controle	16
	GEC+Fe_LW	13
	GEC+Fe_LW+	15
	GMMC_G_SL	16
	GMMC_G_SL+	10
	IEC+Fe_LW	15
	IEC+Fe_LW+	12
	IMMC_G_SL	14
	IMMC_G_SL+	13
Período	6 m	124

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	3646,725 <sup>a</sup>	8	455,841	43,845	,000
Intercepto	4211,357	1	4211,357	405,066	,000
Tratamento	3646,725	8	455,841	43,845	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	1195,622	115	10,397		
Total	9199,000	124			
Total corrigido	4842,347	123			

a. R Quadrado = ,753 (R Quadrado Ajustado = ,736)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
controle	16	1,0000			
IMMC_G_SL	14	3,5000	3,5000		
GMMC_G_SL	16	3,7500	3,7500	3,7500	
GEC+Fe_LW	13	3,7692	3,7692	3,7692	
GMMC_G_SL+	10	4,0000	4,0000	4,0000	
IEC+Fe_LW	15	4,0667	4,0667	4,0667	
IMMC_G_SL+	13		5,4615	5,4615	
IEC+Fe_LW+	12			7,5833	
GEC+Fe_LW+	15				19,8667
Sig.		,257	,814	,061	1,000



ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 4ª Campanha do 1º Objetivo – Ensaio da gota de água após 12 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	controle	11
	GEC+Fe_LW	14
	GEC+Fe_LW+	13
	GMMC_G_SL	15
	GMMC_G_SL+	12
	IEC+Fe_LW	12
	IEC+Fe_LW+	13
	IMMC_G_SL	15
	IMMC_G_SL+	15
Período	12 m	120

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	3421,958 <sup>a</sup>	8	427,745	94,073	,000
Intercepto	3975,919	1	3975,919	874,420	,000
Tratamento	3421,958	8	427,745	94,073	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	504,709	111	4,547		
Total	8010,000	120			
Total corrigido	3926,667	119			

a. R Quadrado = ,871 (R Quadrado Ajustado = ,862)

**Subconjuntos homogêneos**

Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto				
		1	2	3	4	5
IEC+Fe_LW	12	1,1667				
controle	11	1,1818				
GEC+Fe_LW	14	2,9286	2,9286			
IMMC_G_SL	15	3,1333	3,1333			
GMMC_G_SL	15		4,2667	4,2667		
GMMC_G_SL+	12		4,5000	4,5000		
IMMC_G_SL+	15			6,4667	6,4667	
IEC+Fe_LW+	13				8,6923	
GEC+Fe_LW+	13					19,7692
Sig.		,312	,621	,179	,167	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 2 dias

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	2 dias	76
Aplicação	capilaridade	12
	cataplasma	15
	controle	13
	gotejamento	12
	pincelagem	12
	spray	12

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	631552,537 <sup>a</sup>	5	126310,507	112,130	,000
Intercepto	1879382,736	1	1879382,736	1668,396	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	631552,537	5	126310,507	112,130	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	78852,253	70	1126,461		
Total	2455988,000	76			
Total corrigido	710404,789	75			

a. R Quadrado = ,889 (R Quadrado Ajustado = ,881)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	25,6923		
cataplasma	15	43,8000		
capilaridade	12		182,5000	
pincelagem	12		219,5833	219,5833
spray	12		220,7500	220,7500
gotejamento	12			254,4167
Sig.		,754	,060	,110

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	1 sem.	78
Aplicação	capilaridade	13
	cataplasma	13
	controle	13
	gotejamento	14
	pincelagem	12
	spray	13

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	711557,523 <sup>a</sup>	5	142311,505	99,159	,000
Intercepto	2161247,672	1	2161247,672	1505,904	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	711557,523	5	142311,505	99,159	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	103333,157	72	1435,183		
Total	2988563,000	78			
Total corrigido	814890,679	77			

a. R Quadrado = ,873 (R Quadrado Ajustado = ,864)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	21,2308		
cataplasma	13	48,0769		
capilaridade	13		203,6923	
pincelagem	12		221,2500	221,2500
gotejamento	14		245,6429	245,6429
spray	13			259,8462
Sig.		,469	,066	,112

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	1 mes	78
Aplicação	capilaridade	12
	cataplasma	15
	controle	13
	gotejamento	13
	pincelagem	12
	spray	13

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	588859,560 <sup>a</sup>	5	117771,912	113,786	,000
Intercepto	1681715,408	1	1681715,408	1624,797	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	588859,560	5	117771,912	113,786	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	74522,235	72	1035,031		
Total	2264702,000	78			
Total corrigido	663381,795	77			

a. R Quadrado = .888 (R Quadrado Ajustado = .880)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	16,6154		
cataplasma	15	40,2667		
capilaridade	12		174,5000	
gotejamento	13			214,5385
pincelagem	12			214,9167
spray	13			222,6154
Sig.		,429	1,000	,988

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

#### Fatores entre sujeitos

		N
Data	3 m	77
Aplicação	capilaridade	12
	cataplasma	12
	controle	14
	gotejamento	13
	pincelagem	14
	spray	12

#### Testes de efeitos entre sujeitos

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	424881,943 <sup>a</sup>	5	84976,389	133,868	,000
Intercepto	1218501,793	1	1218501,793	1919,569	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	424881,943	5	84976,389	133,868	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	45069,304	71	634,779		
Total	1682846,000	77			
Total corrigido	469951,247	76			

a. R Quadrado = ,904 (R Quadrado Ajustado = ,897)

#### Subconjuntos homogêneos

##### Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	14	17,2857		
cataplasma	12	37,4167		
capilaridade	12		152,0000	
spray	12		163,7500	
pincelagem	14		164,2143	
gotejamento	13			221,9231
Sig.		,342	,823	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	6 m	78
Aplicação	capilaridade	12
	cataplasma	15
	controle	13
	gotejamento	12
	pincelagem	14
	spray	12

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	327359,352 <sup>a</sup>	5	65471,870	106,582	,000
Intercepto	986459,307	1	986459,307	1605,863	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	327359,352	5	65471,870	106,582	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	44228,610	72	614,286		
Total	1313409,000	78			
Total corrigido	371587,962	77			

a. R Quadrado = ,881 (R Quadrado Ajustado = ,873)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	16,6923		
cataplasma	15	35,1333		
capilaridade	12		132,3333	
spray	12		143,5833	
pincelagem	14		160,7143	160,7143
gotejamento	12			188,8333
Sig.		,417	,053	,056

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 9 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	9 mes	78
Aplicação	capilaridade	12
	cataplasma	15
	controle	13
	gotejamento	12
	pincelagem	12
	spray	14

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	290206,806 <sup>a</sup>	5	58041,361	80,842	,000
Intercepto	928509,474	1	928509,474	1293,268	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	290206,806	5	58041,361	80,842	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	51692,848	72	717,956		
Total	1229153,000	78			
Total corrigido	341899,654	77			

a. R Quadrado = ,849 (R Quadrado Ajustado = ,838)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	19,2308		
cataplasma	15	34,4000		
capilaridade	12		128,0833	
pincelagem	12		144,7500	144,7500
spray	14		155,7143	155,7143
gotejamento	12			174,9167
Sig.		,704	,106	,059

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 12 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	12 m	76
Aplicação	capilaridade	13
	cataplasma	13
	controle	13
	gotejamento	13
	pincelagem	12
	spray	12

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	190520,723 <sup>a</sup>	5	38104,145	82,563	,000
Intercepto	602771,647	1	602771,647	1306,065	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	190520,723	5	38104,145	82,563	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	32306,224	70	461,517		
Total	817724,000	76			
Total corrigido	222826,947	75			

a. R Quadrado = ,855 (R Quadrado Ajustado = ,845)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	20,5385		
cataplasma	13	27,2308		
spray	12		101,2500	
capilaridade	13		103,1538	
pincelagem	12		126,1667	
gotejamento	13			156,3846
Sig.		,969	,052	1,000



ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	1 sem.	53
Aplicação	controle	13
	gota	14
	gota + alim	13
	imersão	13

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	672195,994 <sup>a</sup>	3	224065,331	39,042	,000
Intercepto	2282591,505	1	2282591,505	397,729	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	672195,994	3	224065,331	39,042	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	281214,308	49	5739,068		
Total	3240582,000	53			
Total corrigido	953410,302	52			

a. R Quadrado = ,705 (R Quadrado Ajustado = ,687)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	22,3077		
gota	14		213,0000	
gota + alim	13		273,7692	273,7692
imersão	13			321,4615
Sig.		1,000	,179	,377

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	1 mes	51
Aplicação	controle	12
	gota	13
	gota + alim	14
	imersão	12

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	422689,144 <sup>a</sup>	3	140896,381	95,995	,000
Intercepto	1583008,069	1	1583008,069	1078,527	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	422689,144	3	140896,381	95,995	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	68984,267	47	1467,750		
Total	2122544,000	51			
Total corrigido	491673,412	50			

a. R Quadrado = ,860 (R Quadrado Ajustado = ,851)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	12	17,8333		
gota	13		213,3846	
gota + alim	14		216,2857	
imersão	12			258,6667
Sig.		1,000	,998	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	3 m	53
Aplicação	controle	13
	gota	14
	gota + alim	12
	imersão	14

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	426410,349 <sup>a</sup>	3	142136,783	133,722	,000
Intercepto	1453927,367	1	1453927,367	1367,850	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	426410,349	3	142136,783	133,722	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	52083,538	49	1062,929		
Total	1932992,000	53			
Total corrigido	478493,887	52			

a. R Quadrado = ,891 (R Quadrado Ajustado = ,884)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	13	16,1538		
imersão	14		172,1429	
gota	14			226,6429
gota + alim	12			248,9167
Sig.		1,000	1,000	,307

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	6 m	50
Aplicação	controle	12
	gota	13
	gota + alim	12
	imersão	13

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	222078,138 <sup>a</sup>	3	74026,046	122,253	,000
Intercepto	700268,825	1	700268,825	1156,481	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	222078,138	3	74026,046	122,253	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	27853,782	46	605,517		
Total	958458,000	50			
Total corrigido	249931,920	49			

a. R Quadrado = ,889 (R Quadrado Ajustado = ,881)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	12	18,7500		
imersão	13		94,8462	
gota	13			172,0769
gota + alim	12			188,0833
Sig.		1,000	1,000	,375

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 2º Objetivo – Ensaio da gota de água após 12 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Data	12 m	50
Aplicação	controle	12
	gota	13
	gota + alim	13
	imersão	12

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	346467,321 <sup>a</sup>	3	115489,107	310,233	,000
Intercepto	942942,195	1	942942,195	2532,985	,000
Data	,000	0	.	.	.
Aplicação	346467,321	3	115489,107	310,233	,000
Data * Aplicação	,000	0	.	.	.
Erro	17124,199	46	372,265		
Total	1352572,000	50			
Total corrigido	363591,520	49			

a. R Quadrado = ,953 (R Quadrado Ajustado = ,950)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Aplicação	N	Subconjunto		
		1	2	3
controle	12	24,3333		
imersão	12		90,4167	
gota	13			214,2308
gota + alim	13			220,7692
Sig.		1,000	1,000	,832

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 2 dias

#### Fatores entre sujeitos

		N
Tratamento	Água	3
	Controle	3
	EC+Fe_Ext	3
	EC+Fe_L-LB	12
	EC+Fe_L-W	14
	EC+Fe-20_E	14
	Período	2 dias

#### Testes de efeitos entre sujeitos

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1189774,495 <sup>a</sup>	5	237954,899	61,509	,000
Intercepto	1951953,540	1	1951953,540	504,559	,000
Tratamento	1189774,495	5	237954,899	61,509	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	166351,179	43	3868,632		
Total	5333871,000	49			
Total corrigido	1356125,673	48			

a. R Quadrado = ,877 (R Quadrado Ajustado = ,863)

#### Subconjuntos homogêneos

##### Tempo

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Água	3	14,6667			
Controle	3	18,3333			
EC+Fe_L-LB	12		180,5833		
EC+Fe_L-W	14		278,1429		
EC+Fe-20_E	14			421,3571	
EC+Fe_Ext	3				634,0000
Sig.		1,000	,161	1,000	1,000

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	12
	EC+Fe_EXT	14
	EC+Fe_L-LB	12
	EC+Fe_L-W	13
	EC+Fe-20_E	12
	Período	1 sem

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	2937621,347 <sup>a</sup>	5	587524,269	135,298	,000
Intercepto	6122009,056	1	6122009,056	1409,809	,000
Tratamento	2937621,347	5	587524,269	135,298	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	303970,601	70	4342,437		
Total	9500488,000	76			
Total corrigido	3241591,947	75			

a. R Quadrado = ,906 (R Quadrado Ajustado = ,900)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Água	13	14,0000			
Controle	12	18,4167			
EC+Fe_L-W	13		326,3846		
EC+Fe_L-LB	12			421,0000	
EC+Fe-20_E	12			425,7500	425,7500
EC+Fe_EXT	14				500,2143
Sig.		1,000	1,000	1,000	,063

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	12
	EC+Fe_EXT	12
	EC+Fe_L-LB	13
	EC+Fe_L-W	14
	EC+Fe-20_E	12
	Período	1 mês

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	259880,781 <sup>a</sup>	5	51976,156	49,885	,000
Intercepto	492076,325	1	492076,325	472,280	,000
Tratamento	259880,781	5	51976,156	49,885	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	72934,167	70	1041,917		
Total	850420,000	76			
Total corrigido	332814,947	75			

a. R Quadrado = ,781 (R Quadrado Ajustado = ,765)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Água	13	14,3077			
Controle	12	17,2500			
EC+Fe-20_E	12		45,7500		
EC+Fe_EXT	12			104,8333	
EC+Fe_L-LB	13				148,4615
EC+Fe_L-W	14				153,0000
Sig.		,955	1,000	1,000	,909



ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 3 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	13
	Controle	13
	EC+Fe_EXT	14
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	13
	EC+Fe-20_E	16
	Período	3 mes

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	3040,140 <sup>a</sup>	5	608,028	9,761	,000
Intercepto	34190,385	1	34190,385	548,872	,000
Tratamento	3040,140	5	608,028	9,761	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	4796,487	77	62,292		
Total	43480,000	83			
Total corrigido	7836,627	82			

a. R Quadrado = ,388 (R Quadrado Ajustado = ,348)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto	
		1	2
Água	13	12,6154	
Controle	13	13,1538	
EC+Fe_EXT	14	20,4286	20,4286
EC+Fe_L-W	13	20,9231	20,9231
EC+Fe_L-LB	14		26,4286
EC+Fe-20_E	16		28,5625
Sig.		,075	,086

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 1ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	Água	12
	Controle	12
	EC+Fe_EXT	12
	EC+Fe_L-LB	14
	EC+Fe_L-W	13
	EC+Fe-20_E	12
	Período	6 mes

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	1291,739 <sup>a</sup>	5	258,348	15,414	,000
Intercepto	20500,061	1	20500,061	1223,146	,000
Tratamento	1291,739	5	258,348	15,414	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	1156,448	69	16,760		
Total	23482,000	75			
Total corrigido	2448,187	74			

a. R Quadrado = ,528 (R Quadrado Ajustado = ,493)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
Água	12	11,5833			
Controle	12	12,5833			
EC+Fe_EXT	12	14,3333	14,3333		
EC+Fe_L-W	13		17,6923	17,6923	
EC+Fe-20_E	12			20,2500	20,2500
EC+Fe_L-LB	14				22,9286
Sig.		,552	,327	,628	,580

ANOVA (P < 0,05) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 semana

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	NControle	8
	NEC+Fe_LW+	10
	NMMC_G_SL	8
	SControle	11
	SEC+Fe_LW+	11
	SMMC_G_SL	10
Período	1 sem	58

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	6741934,283 <sup>a</sup>	5	1348386,857	149,436	,000
Intercepto	7519196,625	1	7519196,625	833,322	,000
Tratamento	6741934,283	5	1348386,857	149,436	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	469204,148	52	9023,157		
Total	15698431,000	58			
Total corrigido	7211138,431	57			

a. R Quadrado = .935 (R Quadrado Ajustado = .929)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto		
		1	2	3
NControle	8	30,8750		
SControle	11	35,1818		
NMMC_G_SL	8		230,2500	
SMMC_G_SL	10		252,5000	
NEC+Fe_LW+	10			753,0000
SEC+Fe_LW+	11			877,8182
Sig.		1,000	,996	,063

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 1 mês

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	NControle	10
	NEC+Fe_LW+	9
	NMMC_G_SL	10
	SControle	11
	SEC+Fe_LW+	9
	SMMC_G_SL	10
Período	1 mes	59

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	2908039,605 <sup>a</sup>	5	581607,921	172,868	,000
Intercepto	3720889,064	1	3720889,064	1105,936	,000
Tratamento	2908039,605	5	581607,921	172,868	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	178316,937	53	3364,471		
Total	6444079,000	59			
Total corrigido	3086356,542	58			

a. R Quadrado = ,942 (R Quadrado Ajustado = ,937)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto			
		1	2	3	4
NControle	10	24,6000			
SControle	11	31,2727			
SMMC_G_SL	10		189,4000		
NMMC_G_SL	10		204,6000		
SEC+Fe_LW+	9			379,3333	
NEC+Fe_LW+	9				681,2222
Sig.		1,000	,992	1,000	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 2 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	NControle	9
	NEC+Fe_LW+	11
	NMMC_G_SL	10
	SControle	11
	SEC+Fe_LW+	9
	SMMC_G_SL	10
Período	2 mes	60

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	2286003,729 <sup>a</sup>	5	457200,746	129,822	,000
Intercepto	2263164,522	1	2263164,522	642,625	,000
Tratamento	2286003,729	5	457200,746	129,822	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	190174,455	54	3521,749		
Total	4905467,000	60			
Total corrigido	2476178,183	59			

a. R Quadrado = ,923 (R Quadrado Ajustado = ,916)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto		
		1	2	3
NControle	9	25,0000		
SControle	11	30,3636		
NMMC_G_SL	10		155,7000	
SMMC_G_SL	10		157,9000	
SEC+Fe_LW+	9		212,3333	
NEC+Fe_LW+	11			587,9091
Sig.		1,000	,289	1,000

ANOVA ( $P < 0,05$ ) + TEST TUKEY – 2ª Campanha do 3º Objetivo – Ensaio da gota de água após 6 meses

**Fatores entre sujeitos**

		N
Tratamento	NControle	10
	NEC+Fe_LW+	10
	NMMC_G_SL	9
	SControle	9
	SEC+Fe_LW+	10
	SMMC_G_SL	10
Período	6 mes	58

**Testes de efeitos entre sujeitos**

Variável dependente: Tempo

Origem	Tipo III Soma dos Quadrados	gl	Quadrado Médio	F	Sig.
Modelo corrigido	160647,234 <sup>a</sup>	5	32129,447	181,372	,000
Intercepto	190219,716	1	190219,716	1073,800	,000
Tratamento	160647,234	5	32129,447	181,372	,000
Período	,000	0	.	.	.
Tratamento * Período	,000	0	.	.	.
Erro	9211,611	52	177,146		
Total	364623,000	58			
Total corrigido	169858,845	57			

a. R Quadrado = ,946 (R Quadrado Ajustado = ,941)

**Subconjuntos homogêneos**

**Tempo**

Tukey HSD<sup>a,b,c</sup>

Tratamento	N	Subconjunto		
		1	2	3
NControle	10	15,5000		
SControle	9	18,4444		
SMMC_G_SL	10	31,0000		
SEC+Fe_LW+	10		50,4000	
NMMC_G_SL	9		60,8889	
NEC+Fe_LW+	10			167,8000
Sig.		,127	,519	1,000