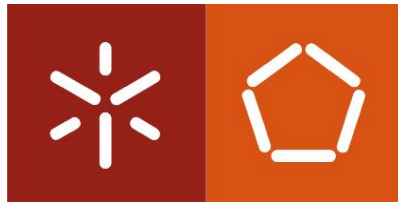


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Iran Gomes da Rocha Segundo

**Avaliação das Capacidades
Fotocatalítica, Superhidrofóbica e
Autolimpante de Misturas
Betuminosas Funcionalizadas com
TiO₂ e ZnO**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Iran Gomes da Rocha Segundo

**Avaliação das Capacidades
Fotocatalítica, Superhidrofóbica e
Autolimpante de Misturas Betuminosas
Funcionalizadas com TiO₂ e ZnO**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Elisabete Fraga de Freitas
e do
Professor Doutor Joaquim Alexandre Santos
Almeida Oliveira Carneiro

AGRADECIMENTOS

Este espaço foi dedicado a não só quem contribuiu para a realização desta dissertação, mas também a quem contribuiu de forma acadêmica e/ou de forma particular com a ajuda e dedicação pessoal ou profissional, deixando aqui os mais sinceros agradecimentos:

A Deus por sempre me fortalecer e me guiar para o melhor caminho.

Aos meus pais, Iran e Ciara, e aos meus irmãos, Tallyta, Lohana e Neto, pela paciência, amor e incentivo moral durante essa trajetória. Com certeza, a caminhada no estrangeiro não seria possível sem saber que mesmo “do outro lado do mundo” temos pessoas que pensam e acreditam positivamente em mim. Não menos importante, agradeço a toda a minha família, em especial a minha tia e madrinha Tindarena, que em nenhum momento deixou de me apoiar. Certamente, a cada conclusão de uma etapa, meu agradecimento será enorme a ela.

À minha orientadora, professora Elisabete Freitas, por ter acreditado em mim desde o início quando não tinha conhecimento das minhas capacidades e dos meus defeitos. A caminhada em terras lusas seria extremamente mais difícil sem a sua ajuda. Ao meu coorientador, professor Joaquim Carneiro, pelo apoio e pelas ideias. Sabemos que a física é um mundo e a sua aplicação na Engenharia Civil pode trazer esse novo mundo à nossa área. Muito Obrigado!

Aos meus anteriores orientadores, Verônica Castelo Branco e Jorge Soares. Sabemos que, para termos uma estrutura firme, a sua base deve ser muito resistente e sólida.

Aos técnicos e engenheiros do Laboratório de Vias, Hélder Torres e Carlos Palha. Com certeza aprendemos mais e mais sobre a prática com vocês. Não há sombra de dúvidas que se tratam de profissionais da pavimentação de elevada qualidade ao nível mundial.

Aos professores do Mestrado Integradado em Engenharia Civil da Universidade do Minho, em especial aos professores Joel Oliveira, Hugo Silva e Rui Ramos.

À Deborah Alencar, pelo apoio e pela paciência, sempre me ouvindo assaz atenta.

A todos os meus amigos portugueses que fiz durante esse período na Universidade do Minho, podendo citar principalmente aqueles que trabalharam comigo Cristiano Ferreira e Sérgio Oliveira. Ao Salmon e à Filipa, que contribuíram na investigação. A todos os colegas do Laboratório de Vias da UM, que me ajudaram diretamente ou indiretamente na investigação e a todos os amigos feitos no Laboratório de Engenharia Civil.

Aos meus amigos brasileiros que me faziam sentir-me em casa e aos amigos estrangeiros que me fizeram crescer culturalmente. A todos os meus amigos do meu colégio de ensino médio e da graduação. Por fim, ao Fortaleza Esporte Clube, o qual representa não só um amor mas também uma instituição onde criamos muitos amigos.

RESUMO

Atualmente, existe uma preocupação crescente acerca do esgotamento dos recursos naturais e do dano ao meio ambiente. A engenharia rodoviária em geral e particularmente o domínio dos pavimentos rodoviários pode contribuir de forma significativa para a mitigação destes problemas. A integração de nano/micromateriais nas misturas asfálticas que constituem as camadas superficiais dos pavimentos dotará essas superfícies de novas capacidades (funcionalização) particularmente em termos ambientais e em termos de segurança viária: (i) fotocatalíticas: capazes de fotodegradarem poluentes com o intuito de limparem o meio ambiente; (ii) superhidrofóbicas: melhor resistência à água e uma maior segurança rodoviária em períodos de chuva e de baixas temperaturas; (iii) autolimpantes: evitar problemas de derrapagem, facilitar a drenabilidade da água e dificultar o fenômeno da colmatação dos poros.

Com o objetivo de dotar as superfícies dos pavimentos com estas novas capacidades funcionais, misturas asfálticas do tipo AC 6 e AC 14 foram funcionalizadas a partir da aspersão superficial dos semicondutores nano-TiO₂ e/ou micro-ZnO. Previamente, a fim de avaliar o impacto químico e morfológico da aplicação dos semicondutores, foram realizados ensaios de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) nos ligantes asfálticos usados para compor as misturas. A seguir, para verificar as novas capacidades, foram realizados ensaios de Ângulo de Contato e de Avaliação Fotocatalítica. Por fim, a melhor solução foi avaliada mecanicamente pela resistência à tração após o condicionamento por água para avaliar o impacto dos semicondutores.

Os resultados indicam que houve um maior impacto superficial e químico pela técnica de aspersão da solução aquosa contendo ZnO. A combinação de TiO₂ com ZnO promoveu propriedades fotocatalíticas, superhidrofóbicas e auto-limpantes, proporcionando a ambas as misturas asfálticas essas novas capacidades. Ademais a aspersão não causou impacto mecânico. Com o desenvolvimento dessas camadas, prevêem-se grandes benefícios para o ambiente e para a segurança rodoviária.

Palavras-chave: Misturas Asfálticas; Funcionalização; Nanotecnologia; Fotocatálise; Auto-Limpeza; Superhidrofóbico.

ABSTRACT

Presently, there is a growing concern about the depletion of natural resources and environmental damage. The road engineering in general and road pavements can contribute significantly to mitigate these problems. The integration of micro/nanoparticles in asphalt mixtures that compose the top layer of the pavements will provide their surfaces with new capabilities (functionalization) particularly in environmental and safety related terms: (i) photocatalytic: able to photodegrade pollutants for the purpose of cleaning the environment; (ii) superhydrophobic: better water resistance and better road safety in periods of rains and low temperatures; (iii) self-cleaning: avoid slipping problems, facilitate the water drainability and prevent the pore clogging phenomenon.

In order to provide the new functional capabilities to the surface of the pavements, asphalt mixtures AC 6 and AC 14 were functionalized with superficial spraying of semiconductors nano-TiO₂ and/or micro-ZnO. First, in order to evaluate the chemical and morphological impacts of the application of the semiconductors, tests of Atomic Force Microscopy (AFM) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) onto the asphalt binder that compose the mixtures were carried out. Next, in order to verify the new capabilities, tests of Water Contact Angle and Photocatalytic Evaluation were carried out. Finally, the best solution was mechanically evaluated through Indirect Tensile Strength after immersion to analyze the impact of semiconductors.

The results show that there was a higher superficial and chemical impact onto the bitumen by the spray technique of the ZnO aqueous solution. The combination of TiO₂ and ZnO promoted photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties, providing the asphalt mixtures these new capabilities. Besides the spraying technique did not cause mechanical impact. With the development of these layers, benefits to the environment and road safety are foreseen.

Key-words: Asphalt Mixtures; Functionalization; Nanotechnology; Photocatalysis, Self-Cleaning; Superhydrophobic.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Enquadramento | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.3. Organização da dissertação | 2 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1. Propriedade fotocatalítica | 5 |
| 2.1.1. Funcionalização fotocatalítica de materiais para pavimentação | 7 |
| 2.1.2. Modelação do processo de degradação de NO _x em pavimentos fotocatalíticos | 19 |
| 2.2. Propriedade superhidrofóbica | 21 |
| 2.3. Propriedade autolimpante | 25 |
| 2.4. Impacto das nanopartículas no ligante asfáltico | 27 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 3.1. Materiais | 29 |
| 3.1.1. Nano/micromateriais | 29 |
| 3.1.2. Misturas asfálticas utilizadas no processo | 29 |
| 3.1.3. Soluções aquosas | 31 |
| 3.2. Métodos | 33 |
| 3.2.1. Avaliação morfológica dos betumes pela Microscopia de Força Atômica (AFM) | 33 |
| 3.2.2. Avaliação de betumes por FTIR | 36 |
| 3.2.3. Avaliação quanto à hidrofobicidade | 40 |
| 3.2.4. Avaliação quanto às propriedades fotocatalíticas | 41 |
| 3.2.5. Avaliação do impacto dos semicondutores na resistência à tração | 44 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 47 |
| 4.1. Avaliação do efeito da funcionalização no ligante asfáltico | 47 |
| 4.1.1. Microscopia de Força Atômica (AFM) | 47 |
| 4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) | 51 |
| 4.2. Avaliação da funcionalização das misturas asfálticas | 53 |
| 4.2.1. Ângulo de contato | 53 |
| 4.2.2. Eficiência fotocatalítica | 56 |
| 4.6. Impacto dos semicondutores na resistência à tração | 60 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PRESPECTIVAS FUTURAS | 61 |

| | |
|--|----|
| 5.1. Conclusões | 61 |
| 5.2. Sugestões para trabalhos futuros..... | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 67 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Degradação do NO (adaptado de HASSAN et al. 2012a) | 7 |
| Figura 2: Procedimento de selagem e captação de solução de nitrato (OSBORN et al., 2014).9 | |
| Figura 3: Concentração de nitrato (mg/L) (adaptado de OSBORN et al. 2014) | 9 |
| Figura 4: Pavimento Fotocatalítico na Itália (BOCCI et al., 2016)..... | 10 |
| Figura 5: Degradação de NO _x versus tempo (adaptado de BOCCI et al. 2016)..... | 11 |
| Figura 6: Degradação de NO (%) versus tempo (dias) segundo BOCCI et al. (2014)..... | 12 |
| Figura 7: Revestimento asfáltico fotocatalítico (WANG et al., 2016)..... | 12 |
| Figura 8: Aspersão Superficial de semicondutores (HASSAN et al., 2012b)..... | 14 |
| Figura 9: Imagens de ligante asfáltico por SEM após a aplicação da solução com o método BF com várias razões PS/ligante: a) 0:1; b) 5:10; c) 8:10; d) 10:10 (LENG; YU, 2016) | 16 |
| Figura 10: Classificação das superfícies segundo a sua molhabilidade (adaptado de MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015) | 22 |
| Figura 11: Diferença do ângulo de contato da mistura asfáltica nas misturas asfálticas: a) antes e b) após a aplicação do tratamento (NASCIMENTO et al., 2012)..... | 23 |
| Figura 12: Aplicação do PTFE nas misturas asfálticas (adaptado de ARABZADEH et al., 2016a)..... | 24 |
| Figura 13: Ângulo de Contato após a aplicação do PTFE (ARABZADEH et al., 2016a)..... | 25 |
| Figura 14: Efeito da Flor de Lótus (VON BAEYER, 2000) | 26 |
| Figura 15: Capacidade autolimpante dos pavimentos fotocatalíticos | 26 |
| Figura 16: Curva granulométrica dos agregados e das misturas | 30 |
| Figura 17: Superfície das misturas utilizadas nesse trabalho | 30 |
| Figura 18: Esquema desta Investigação | 32 |
| Figura 19: (a) Esquema do Funcionamento do AFM (REBELO et al., 2014); (b) Resultados da AFM de misturas asfálticas convencionais e antigelo (NASCIMENTO et al., 2012) | 33 |
| Figura 20: Fases do AFM (SOENEN et al., 2014)..... | 34 |
| Figura 21: (a) Lamelas utilizadas para a análise do ligante asfáltico; (b) Sondas utilizadas no ensaio de AFM | 36 |
| Figura 22: Vibração dos grupos funcionais (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 2000)..... | 37 |
| Figura 23: a) Funcionamento do FTIR por reflectância (CAROLEI, 2005); b) Lamela de vidro com ligante asfáltico; c) Equipamento FTIR | 39 |
| Figura 24: Superfície superhidrofóbica (adaptado de Flores-Vivian et al., 2013) | 40 |
| Figura 25: Ângulo de contato: a) Equipamento; b) Detalhe na câmara, seringa e apoio; c) Gota de água posicionada na amostra; d) Software apresentando a imagem da gota | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 26: Degradação Fotocatalítica | 43 |
| Figura 27: a) solução de Rodamina B descolorando e reduzindo a concentração; b) diminuição do máximo de absorbância durante o tempo de irradiação (FERREIRA, 2016).. | 44 |
| Figura 28: Ensaio de Resistência à Tração Indireta | 45 |
| Figura 29: Resultados AFM: a) AFM do Cepsa 35/50; b) AFM do Cepsa 35/50 + TiO ₂ ; c) AFM do Cepsa 35/50 + ZnO; d) AFM do Cepsa 35/50 + TiO ₂ + ZnO | 48 |
| Figura 30: a) AFM do Elaster 13/60; b) AFM do Elaster 13/60 + TiO ₂ ; c) AFM do Elaster 13/60 + ZnO; d) AFM do Elaster 13/60 + TiO ₂ + ZnO | 50 |
| Figura 31: FTIR dos semicondutores e do filme..... | 51 |
| Figura 32: FTIR dos ligantes asfálticos 35/50 e Elaster (E) aspergidos com os semicondutores..... | 52 |
| Figura 33: Ângulo de contato: a) AC 14; b) AC 6; c) AC 14 TiO ₂ ; d) AC 6 TiO ₂ ; e) AC 14 ZnO; f) AC 6 ZnO; g) AC 14 TiO ₂ ZnO; h) AC 6 TiO ₂ ZnO | 53 |
| Figura 34: Cálculo do hiato de energia dos semicondutores | 56 |
| Figura 35: Eficiência Fotocatalítica: a) AC 14; b) AC 6; c) AC 14 TiO ₂ ; d) AC 6 TiO ₂ ; e) AC 14 ZnO; f) AC 6 ZnO; g) AC 14 TiO ₂ ZnO; h) AC 6 TiO ₂ ZnO..... | 58 |
| Figura 36: Resistência à tração indireta após condicionamento da água..... | 60 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Características das misturas asfálticas | 29 |
| Tabela 2: Concentração de nano/micromateriais..... | 31 |
| Tabela 3: Número de onda referente à ligação química | 39 |
| Tabela 4: Resultados do AFM para as amostras do ligante asfáltico 35/50 | 49 |
| Tabela 5: Resultados do AFM para as amostras de Elaster 13/60..... | 51 |
| Tabela 6: Resumo dos Máximo e Mínimo Ângulos de Contato | 54 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

Os pavimentos rodoviários têm a função de resistir os esforços do tráfego e as intempéries para além de promover uma superfície segura e cômoda. A funcionalização de uma camada de pavimento rodoviário consiste em desenvolver e aplicar uma técnica que tem por objetivo conferir-lhe novas capacidades ou funções. Geralmente, essas capacidades estão relacionadas principalmente com a superfície dos materiais. Atualmente estão a ser estudadas algumas técnicas a partir da incorporação de nano/micropartículas em misturas asfálticas para atingir tal objetivo.

As misturas asfálticas com propriedades fotocatalíticas têm a capacidade de promover a purificação do ar. Com a utilização de alguns semicondutores, os pavimentos fotocatalíticos na presença de água e de oxigênio quando irradiados pelo sol degradam poluentes orgânicos, SO₂, NO_x, entre outros. Este efeito pode contribuir para a despoluição do ar e para a limpeza da superfície quando contaminada por óleos e gorduras adsorvidas.

Outra forma de funcionalização consiste em dotar a superfície dos pavimentos com a capacidade superhidrofóbica. Uma mistura asfáltica superhidrofóbica tem a capacidade de repelir a água e evitar a formação de gelo na superfície, o que pode resultar em pavimentos mais seguros. Ademais, tal funcionalização deverá tornar as misturas asfálticas menos sensíveis ao dano por humidade.

A capacidade autolimpante, associada às propriedades superhidrofílica e superhidrofóbica, fundamenta-se em arrastar a sujidade depositada ou em lavar a superfície com a passagem da água. Em termos de segurança rodoviária, esta característica contribuirá para a remoção de partículas de sujidade da superfície, evitando problemas de derrapagem. Além disso, quando se trata de uma mistura asfáltica de granulometria aberta, o efeito poderá sentir-se ainda através da redução de sujidade dos seus vazios, evitando o fenómeno da colmatação dos poros.

Neste contexto, nota-se a importância do estudo de funcionalização de misturas asfálticas destinadas à camada superficial dos pavimentos, o que pode resultar em benefícios ambientais, sociais e económicos. Dessa forma, este trabalho visa em contribuir nesta linha de investigação.

1.2. Objetivos

O principal objetivo desta investigação é funcionalizar e avaliar misturas asfálticas a partir da incorporação de nano/micromateriais com o intuito de garantir novas propriedades às mesmas. Para dotar as misturas dessas novas funções, pretende-se desenvolver misturas asfálticas com características: (i) fotocatalíticas, ou seja, capazes de fotodegradarem poluentes com o intuito de limparem o meio ambiente; (ii) superhidrofóbicas, para garantir uma melhor resistência à água e uma maior segurança em períodos de chuva e de baixas temperaturas; e (iii) autolimpante, para evitar problemas de derrapagem, facilitar a drenabilidade da água e dificultar a colmatação dos poros. Dessa forma, as misturas betuminosas serão avaliadas sob o ponto de vista da fotocatalise, da autolimpeza e da superhidrofobicidade.

Enumeram-se a seguir alguns objetivos específicos que devem ser atingidos para assegurar o cumprimento do objetivo principal do presente trabalho:

- Desenvolver o processo de funcionalização das camadas superficiais dos pavimentos em relação às características fotocatalíticas, superhidrofóbicas e autolimpantes;
- Avaliar o impacto químico e morfológico do ligante asfáltico aspergido;
- Avaliar as novas capacidades das misturas asfálticas: fotocatalítica, superhidrofóbica e autolimpante;
- Avaliar os diferentes fatores dos ensaios de ângulo de contato e eficiência fotocatalítica: mistura, tempo, tratamento e desgaste.

1.3. Organização da dissertação

Esta Dissertação de Mestrado está organizada em 5 capítulos: Introdução; Revisão Bibliográfica; Materiais e Métodos; Resultados e Discussões; e Considerações Finais e Perspectivas Futuras.

No Capítulo 1, Introdução, o tema da dissertação foi a apresentado e enquadrado, os objetivos geral e específicos foram elencados e, por fim, é feita uma breve descrição deste trabalho.

A seguir, no Capítulo 2, são apresentados os principais trabalhos realizados sobre a funcionalização dos materiais para pavimentação, principalmente em misturas asfálticas, sendo o foco deste trabalho. A modelação da eficiência de pavimentos fotocatalíticos foi abordada em seguida, sendo que é de suma importância para o entendimento dos parâmetros que influenciam as novas capacidades. O impacto dos nanomateriais no ligante asfáltico foi abordado sob o ponto de vista superficial e químico, uma vez que, surgindo danos no ligante asfáltico das misturas, os nanomateriais não poderiam ser aplicados para promover novas capacidades. Em seguida, as propriedades superhidrofóbicas e autolimpantes foram discutidas. Vale a pena ressaltar que a literatura apresenta pouca informação sobre as duas propriedades promovidas em misturas betuminosas.

No Capítulo 3, Materiais e Métodos, foram apresentados os materiais utilizados nesta investigação e os métodos de aplicação e de avaliação para atingir o objetivo proposto. Os ensaios e as técnicas foram em sua grande maioria selecionados para ser feita uma avaliação sob o ponto de vista químico e físico, demonstrando a interdisciplinaridade deste trabalho.

Em sequência, no Capítulo 4, Resultados e Discussões, são apresentadas os resultados desta investigação em forma de gráficos descritos detalhadamente no texto. Foram realizadas comparações com alguns aspectos apontados na literatura.

Por último, no Capítulo 5, foram apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras, apontando as principais questões e sugestões para os próximos trabalhos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte sobre a funcionalização de materiais, a sua modelação e o impacto dos nanomateriais nos ligantes asfálticos. Serão apresentadas as propriedades fotocatalítica, superhidrofóbica e autolimpante.

2.1. Propriedade fotocatalítica

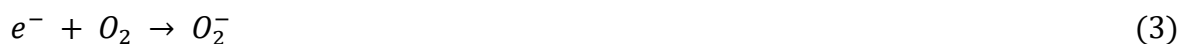
Alguns semicondutores, tais como o óxido de zinco (ZnO), o óxido de tungstênio (WO₃), o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de cério (CeO₂), agem como agentes catalisadores, isto é, não sendo consumidos e falicitando o processo, em reações de redução e oxidação (redox) que promovem a fotodegradação de poluentes. Ou seja, quando esses materiais na presença de água (humidade) e de oxigênio são irradiados pela luz ultravioleta (UV) emitida pelo sol, são gerados radicais livres muito reativos que têm a capacidade de degradarem poluentes orgânicos transformando-os em CO₂ e água, SO₂ em H₂SO₄ e NO_x em HNO₃, entre outros (FUJISHIMA; HONDA, 1972; HASSAN et al., 2010; LIU et al., 2015).

O principal semicondutor destinado à promoção da capacidade fotocatalítica é o dióxido de titânio (TiO₂). Apresenta baixa toxicidade, baixo preço, compra fácil, alta estabilidade e superhidrofilicidade. A sua atividade fotocatalítica foi descoberta por Fujishima e Honda (1972) (FUJISHIMA; HONDA, 1972). O material pode ser encontrado em 3 minerais compostos: anatase, rutilo e brookita. A forma anatase apresenta a maior eficiência quanto à capacidade fotocatalítica ao comparar com o rutilo e a brookita (BILMES et al., 2000).

O processo de fotodegradação de poluentes está descrito nas Equações (1) a (10) (AGRIOS; PICHAT, 2005; CHEN; POON, 2009; ZHAO; YANG, 2003). Quando o TiO₂ absorve um fóton de energia maior que o hiato de energia (do inglês *band gap*), ou seja, a diferença entre a energia da banda de valência e da banda de condução ($h\nu$), um elétron (e^-) passa daquela banda para esta, criando pares de elétron-buraco (h^+) (*elétron-hole*), os quais também são excitados, tornando-se agentes oxidantes e redutores (Equação 1). Essa energia é necessária para iniciar o processo da fotocatalise heterogênea.



O h^+ , o qual apresenta grande poder redutor reage com a água (humidade) para gerar hidroxilas (OH^*), a qual apresenta também grande poder oxidante. Enquanto isso, o e^- realiza a redução da molécula de oxigênio para superóxido aniônico (O_2^-), o qual apresenta grande poder de degradação de poluentes (Equações 2 e 3).



O superóxido aniônico reage com H^+ dissociado da água dá origem ao HO_2^* (Equação 4).



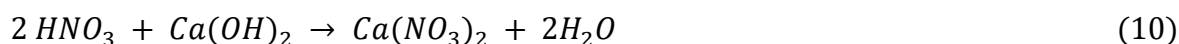
A partir desses radicais, os gases poluentes são degradados (Equações 5 e 6).



Simplificando as equações relativas a fotodegradação do NO_x , Osborn et al. (2013) apresentam as Equações 7 e 8, as quais mostram a oxidação do NO_2 e do NO .



O resultado da fotocatalise, o nitrato, é solubilizado em água, sendo removidos pela chuva (Equação 9). Quando o nitrato entra em contato com superfícies alcalinas, são produzidos sais (como nitrato de cálcio, por exemplo) (Equação 10).



Na Figura 1 apresenta-se de forma esquemática o processo de degradação do gás NO que ocorre na superfície de um pavimento com a aplicação de TiO_2 (HASSAN et al., 2012a).

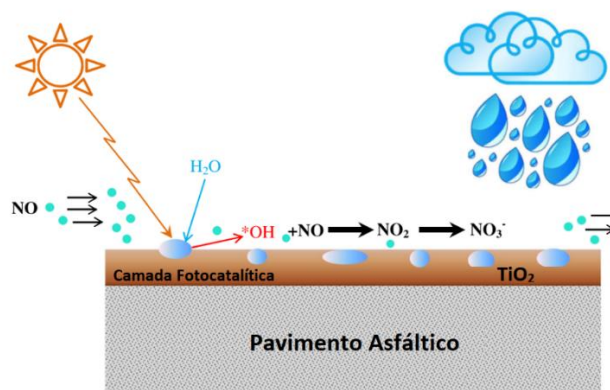


Figura 1: Degradação do NO (adaptado de HASSAN et al. 2012a)

2.1.1. Funcionalização fotocatalítica de materiais para pavimentação

As misturas asfálticas com propriedades fotocatalíticas têm a capacidade de promover a purificação do ar. Com a utilização dessa técnica em misturas asfálticas, as rodovias podem-se tornar locais ideais para a degradação dos poluentes, já que são emitidos esses gases pelos veículos. Além disso, apresentam grande área e os pavimentos são em grande maioria betuminosos.

Assim, o desenvolvimento de pavimentos betuminosos fotocatalíticos apresentam grande importância, demonstrada pelo interesse dos Centros de Investigação. Estes, têm investido em pesquisas sobre a capacidade fotocatalítica de misturas betuminosas, destacando-se os seguintes temas: capacidade fotocatalítica de misturas asfálticas a quente (CARNEIRO et al., 2013; TORO et al., 2016), mornas (HASSAN et al., 2012b) e de emulsões betuminosas (BOCCI et al., 2016); aplicação em contexto real (BOCCI et al., 2016; DYLLA et al., 2013; LIU et al., 2015); modelação computacional da capacidade fotocatalítica de pavimentos rodoviários (DYLLA et al., 2013). O desafio atual dos pavimentos fotocatalíticos é a fixação das nanopartículas, influenciada principalmente pelas intempéries, já que a sua eficiência reduz aproximadamente em 80% em 100 dias (BOCCI et al., 2016).

No que concerne à aplicação da capacidade fotocatalítica em pavimentos rodoviários, ela pode ser realizada de algumas maneiras, sendo as mais utilizadas as técnicas de: i) aspersão superficial por uma solução; ii) incorporação em volume; iii) modificação do ligante asfáltico. A técnica de aspersão é realizada por meio da aplicação em *spray* de uma solução podendo ser aquosa na superfície de um pavimento em construção ou já contruído. Geralmente é utilizada

uma pistola de pintura por pulverização, sendo necessário controlar a concentração e o pH da solução, a taxa de aplicação e a temperatura do pavimento. Trata-se da técnica mais eficiente e usa-se menos semicondutores, mas a é importante verificar a fixação dos semicondutores na superfície dos pavimentos. A técnica de incorporação em volume é a técnica que permite a aplicação do TiO₂ como agregado ou filler. Provavelmente, apresenta a maior fixação, mas usa maior quantidade de material ao comparar com as demais. Por fim, a técnica de modificação é aquela que é realizada por meio da modificação do ligante asfáltico como é realizada na literatura para vários tipos de polímeros e borracha. Assim, permite-se a análise do impacto dos semicondutores no ligante sob o ponto de vista físico e reológico. Para as duas últimas técnicas, deve-se levar em consideração o impacto mecânico e a sua percentagem de aplicação (CARNEIRO et al., 2013; HASSAN et al., 2012b; TORO et al., 2016).

Dessa forma, a fotodegradação é determinada por diversos fatores, como taxa de aplicação, intensidade de luz UV (mW/cm²), humidade relativa do ar (%), vazão de poluentes, entre outros, sendo o primeiro relativo à aplicação de nanomateriais e os restantes fatores relativos às características ambientais e à poluição do tráfego.

A seguir será apresentada de forma detalhada a revisão bibliográfica sobre a funcionalização fotocatalítica de materiais para as Infraestruturas de Transportes – Pavimentos Rodoviários Betuminosos. Ademais, são referidos exemplos de pavimentos em camadas superficiais hidráulicas pela maior quantidade de trabalhos publicados, pela maior simplicidade do processo de funcionalização e pelo maior destino de utilização (edificações, estradas etc.).

Osborn et al. (2014) durante um período de 5 meses verificaram a capacidade fotocatalítica do TiO₂ aplicado em campo por aspersão superficial (32,28 ml/m²) de uma solução aquosa em 2% de volume em dois tipos de pavimentos: i) asfáltico e ii) de cimento Portland. Foi realizado um procedimento de selagem para conseguir depositar 40 ml de água desmineralizada em contato com o pavimento durante 5 min, que foi retirada com seringa, evitando assim a extração de carotes (Figura 2). Esse procedimento foi comparado com o procedimento laboratorial em amostras de cimento com 10,76 ml/m², as quais foram submergidas em água desmineralizada, utilizada para medir a concentração de nitrato, segundo *Japanese Industrial Standard* (JIS R 1701-1).



Figura 2: Procedimento de selagem e captação de solução de nitrato (OSBORN et al., 2014)

As soluções foram levadas para um equipamento capaz de converter nitrato em nitrito, onde, em contato com um reagente de cor rosa, foi possível quantificar a captura do gás. O procedimento proposto pela aquisição da solução aquosa com o uso da seringa pelos autores foi capaz de remover 47,6% do total de nitrato ao comparar com o procedimento laboratorial normalizado. Foi verificado que em 5 meses a capacidade fotocatalítica foi diminuída em torno de 2,4 mg/L de nitrato. Os autores observaram praticamente a mesma eficiência ao longo do tempo para os tipos de pavimentos fotocatalíticos em cimento e em asfalto. Observaram ainda uma tendência da diminuição da capacidade fotocatalítica dos pavimentos, prevendo uma eficiência mínima de 0,3mg/L de concentração de nitrato durante 10 a 16 meses para o pavimento asfáltico.

A Figura 3 mostra uma tendência exponencial da concentração de nitratos ao longo do tempo de aplicação (OSBORN et al., 2014).

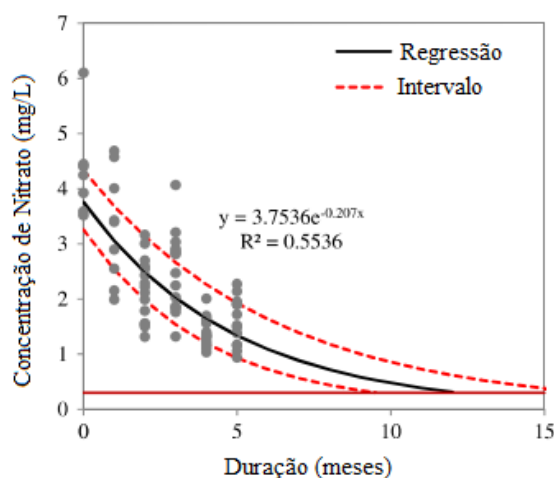


Figura 3: Concentração de nitrato (mg/L) (adaptado de OSBORN et al. 2014)

Bocci et al. (2016) acompanharam durante cerca de um ano e meio a aplicação de TiO₂ em emulsões betuminosas e argamassas de cimento numa rodovia italiana (Figura 4). Após 1, 17, 46, 88, 218 e 527 dias de aplicação, os autores avaliaram a degradação de NO_x pela norma Italiana Standard 11247 após a retirada de provetes e mediram a área de aplicação de TiO₂ pelo Método da Análise Digital de Imagens, identificando o número de pixels brancos referentes ao TiO₂ para verificar o efeito do polimento e das intempéries na fixação do nanomaterial. Os autores aplicaram uma emulsão betuminosa catiônica contendo TiO₂ com uma taxa de 0,067kg/m² na superfície de betão asfáltico poroso (Produto A) e com uma taxa de 0,05kg/m² na superfície de um betão asfáltico convencional (Produto B). Além disso, aplicaram uma argamassa de cimento contendo TiO₂ na superfície de um betão asfáltico poroso, hidratando-a somente no campo com a finalidade de a mistura penetrar nos poros (15–20 mm), com uma taxa de aplicação de 1kg/m² (exceto água) (Produto C) (BOCCI et al., 2016).



Figura 4: Pavimento Fotocatalítico na Itália (BOCCI et al., 2016)

Na Figura 5 é possível ver o resultado da degradação do NO_x com o tempo. Após um dia de aplicação, as emulsões betuminosas apresentaram uma taxa de degradação de cerca de 40% enquanto a técnica de aplicação de argamassa de cimento apresentou 25%. Após duas semanas, porém, a taxa de degradação da argamassa diminuiu para menos de 5% até o fim dos 527 dias. Em relação às emulsões, entre o 46º e o 88º dia, houve um período de baixas temperaturas e de chuva, o que resultou numa diminuição considerável da degradação de NO_x.

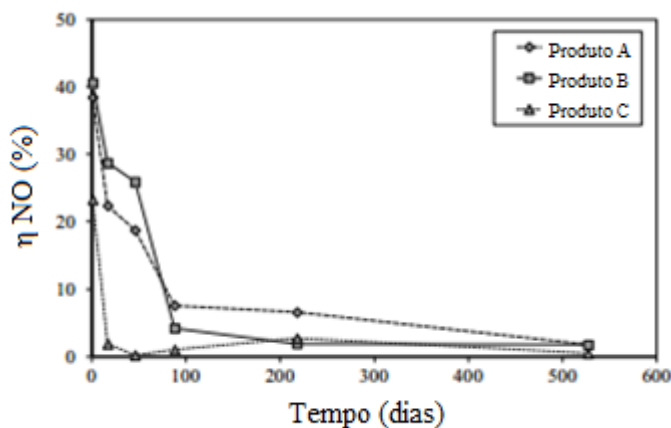


Figura 5: Degradação de NO_x *versus* tempo (adaptado de BOCCI et al. 2016)

Os autores argumentam que a remoção de TiO₂ não foi muito influenciada pelo tráfego pelo fato de que foi aplicada a emulsão sobre uma camada porosa, a qual manteve nos seus vazios preenchidos a tecnologia contendo as nanopartículas, evitando o contato direto com os pneus. Por sua vez, na camada contendo a argamassa de cimento foi formada uma película, provavelmente pelo tráfego, impedindo a fotocatalise. Os autores notaram uma evidente relação entre a diminuição da degradação de NO_x com a diminuição de pixels brancos. Ao comparar os resultados da aplicação nas vias de tráfego e nas bermas após 218 dias, os autores notaram que não havia grande influência do tráfego na degradação de poluente das técnicas que usavam emulsão (maior diferença aproximadamente de 16% para a berma para a técnica que aplicava emulsão em uma menor taxa), sendo afetado principalmente pelas intempéries. A técnica que usava argamassa foi influenciada principalmente pelo tráfego dado que a degradação de NO_x da berma foi aproximadamente 70% maior do que nas vias. Os autores concluíram que em túneis, onde seriam evitadas as intempéries, a melhor alternativa seria a aplicação da técnica de emulsão betuminosa contendo TiO₂, enquanto para as bermas a técnica melhor alternativa seria a que usava argamassa de cimento. Neste trabalho, não é relatada a melhor alternativa para as vias de tráfego.

A partir dos dados de Bocci et al. (2016) relativos à degradação de NO (%) *versus* tempo (dias) fornecida pelos autores, apresentados na Figura 6, observa-se uma tendência logarítmica da degradação de NO, com coeficiente de determinação elevado ($R^2 > 0,85$).

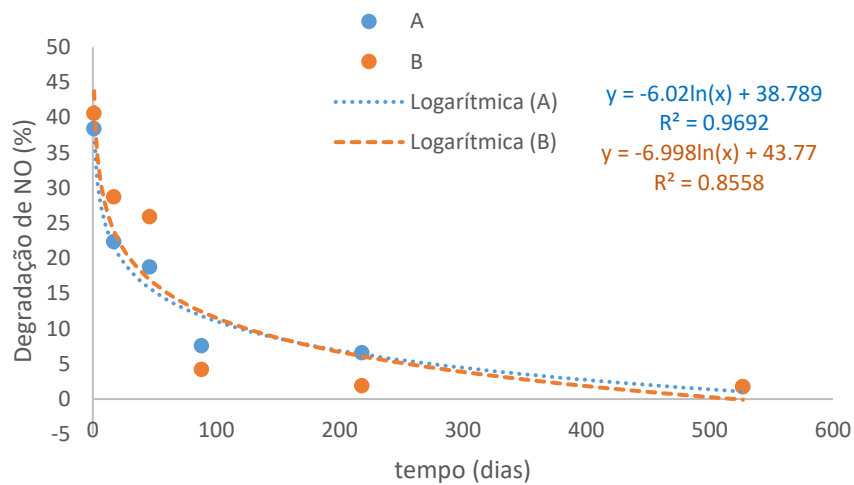


Figura 6: Degradação de NO (%) versus tempo (dias) segundo BOCCI et al. (2014)

Wang et al. (2016) pulverizaram argamassas de cimento contendo TiO₂ ligadas por meio de resina epóxi (revestimento superficial) em pavimentos asfálticos (Figura 7). Eles relatam que na Alemanha é comum utilizar resina epóxi como revestimento superficial com a finalidade de melhorar a resistência à derrapagem, diminuir o ruído rodoviário e a temperatura do pavimento, podendo melhorar também a deformação permanente. Assim avaliaram a captação de NO_x pelo equipamento desenvolvido pelo *Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology* (IME) de acordo com a norma ISO 22197-1.

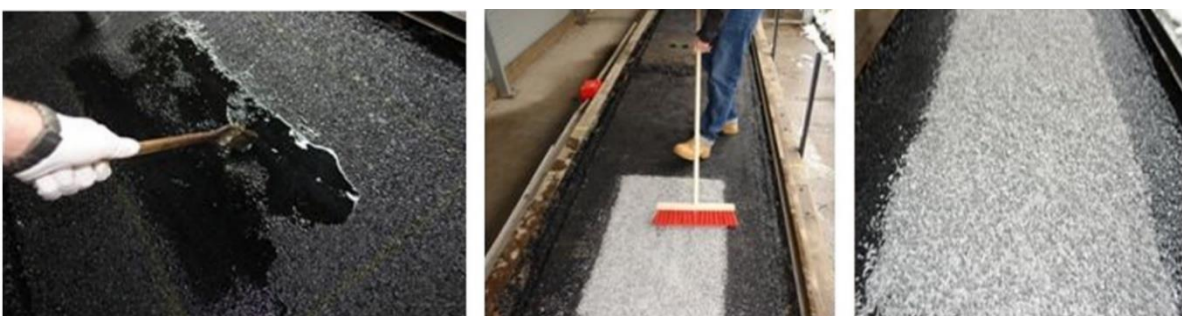


Figura 7: Revestimento asfáltico fotocatalítico (WANG et al., 2016)

Com a finalidade de escolher o material que seria utilizado na investigação, os autores avaliaram em misturas asfálticas a fotodegradação de compostos anatase e rutilo, 4% em peso em relação ao cimento, diferentes pH e percentuais de TiO₂ e diferentes granulometrias, conseqüentemente, diferentes áreas de superfície específica. O rutilo apresentou uma menor

eficiência fotocatalítica (em torno de 14%) ao comparar com a anatase (de 25% a 67% a depender da percentagem de TiO₂) após 60 minutos de irradiação UV. Os autores escolheram a técnica que utiliza TiO₂ anatase com grãos de 15 nm, pH de 1,5 (menor tamanho e pH entre os analisados) e percentagem de 99% de TiO₂. Com a finalidade de avaliar o teor mais eficiente de TiO₂, avaliaram a fotodegradação de TiO₂ anatase em 4%, 7% e 10% utilizando irradiações com diferentes densidades de área (46 W/m² e 10W/m²). Os autores concluíram que maiores percentagens de TiO₂ e maiores densidades de irradiação apresentam maiores valores de fotodegradação (WANG et al., 2016).

Além disso, observaram que a variação da percentagem de TiO₂ não afeta a resistência à compressão das argamassas. Considerando a resistência ao polimento e o desgaste (do inglês, *wearing*), elegeram a argamassa com areia de granulometria de 68% entre 0,8 e 1,18mm e 32% entre 0,2 e 0,4mm e com a taxa de areia-cimento de 1,5 e água-cimento de 0,36. Para melhorar a resistência do material, produziram com a taxa de 1:1 de grãos contendo TiO₂ (2 a 4mm) e agregados diabásicos (4 a 5mm). Dessa maneira, construíram um trecho experimental para avaliar as propriedades da tecnologia escolhida antes e após polimento acelerado pelo método avançado *Aachen Polishing Machine* (APM). Os autores observaram que sem o polimento a tecnologia apresentava capacidade de 25,2% de fotodegradação enquanto após 300 minutos de polimento (equivalente a 8 a 15 anos de tráfego) as amostras apresentavam 10,7% de capacidade de fotodegradação. Além disso, após o procedimento, os valores de pêndulo britânico (PTV), resistência à derrapagem dinâmica a 60km/h *Wehner/Schulze* (W/S) e drenabilidade apresentaram valores além do exigido pela norma alemã (WANG et al., 2016).

Hassan et al. (2012) avaliaram a capacidade fotocatalítica em misturas mornas aplicando uma solução aquosa aspergida sobre a superfície (2% em volume em uma taxa de aplicação de 0,026, 0,05, and 0,074 L/m²) (Figura 8) e modificando o ligante asfáltico a partir de TiO₂ anatase em percentagens de 3, 5 e 7% em relação ao ligante (valores usuais de modificação por polímeros). As misturas mornas foram confeccionadas com 1% do aditivo *Evotherm* em relação à massa dos ligantes PG 64-22 e PG70-22. As amostras foram avaliadas quanto de acordo com a norma *Japanese standard JISTR Z 0018* adaptada em um fotoreator que emite UV com comprimento de onda entre 300–400nm. Os poluentes são medidos pelo equipamento *Thermo 42i chemi-luminescent NOx analyzer* antes e após o fotoreator, sendo assim possível medir a captação de óxidos de nitrogênio.



Figura 8: Aspersão Superficial de semicondutores (HASSAN et al., 2012b)

Os autores concluíram que a modificação do ligante com TiO₂ não alterou negativamente as propriedades do ligante sem envelhecimento e com envelhecimento produzido pelos ensaios RTFOT e PAV. Ademais essa técnica apresentou baixos valores de fotodegradação pelo baixo valor de nanopartículas incorporada, não ultrapassando valores de 6% de captação de NO ou NO_x. A explicação dada para a obtenção destes resultados foi o fato de o ligante poder inibir a fotocatalise por interagir com os pares *eléctron-hole*, ou seja, a falta de elétrons na banda de valência (buraco), a qual é responsável pelo início da reação. O aumento da percentagem de TiO₂ e o PG do ligante não influenciaram a fotodegradação. Os resultados da outra técnica mostram que a eficiência da fotodegradação não apresenta uma correlação linear com a taxa de aplicação (em L/m²), apresentando valores neste estudo de 31% a 55%. A maior eficiência proporcionada foi pela amostra que apresentava a taxa de aplicação média: 0,05 L/m². A partir de um ensaio de carregamento acelerado pelo Hamburg-type (LWT), os autores avaliaram a fixação de TiO₂, concluindo que há uma diminuição de fotodegradação em média de 68%. Para os valores de fotodegradação de 31 a 53%, após o carregamento acelerado, a mesma diminuiu para 12 a 15%. Os autores relatam que a fixação do TiO₂ ainda é uma questão a ser estudada. Outros resultados mostram que o aumento da humidade relativa (20 a 80) diminui a eficiência de fotodegradação, provavelmente pela interferência da molécula de água no contato entre o TiO₂ e o gás NO_x, concluindo que a técnica deve ser mais eficiente em clima seco, onde a humidade relativa do ar é baixa. Ademais, a taxa de aplicação de poluentes em l/min também interfere na fotodegradação. Valores elevados dessa taxa resultam em menores valores de eficiência devido ao baixo tempo de contato para a reação ocorrer. A intensidade de luz UV, fator que varia durante o dia em mW/cm², também é outro parâmetro que interfere na

fotodegradação. Quanto maior o valor (avaliado entre 0,5 e 2,4mW/cm²), maior será a degradação de NO_x (HASSAN et al., 2012b).

Alguns autores testaram a utilização em misturas asfálticas de um compósito de nanopartículas de TiO₂ com pó de borracha unidos por silano dissolvido em etanol como agente de ligação aspergidos à superfície (LIU et al., 2015). Foram avaliadas amostras com diferentes tamanhos da borracha (em *mesh*) e concentrações do compósito de TiO₂ além de diferentes condições de ensaio (irradiação, temperatura, humidade e concentração de poluentes). Os resultados mostram que as amostras do compósito apresentaram melhor eficiência de captação de NO₂ do que o TiO₂ puro pelo método *N-(1-naphthyl) ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometric* (HJ479-2009). Ademais, quanto menor o tamanho das partículas do compósito, mais eficientes as amostras são. A amostra com 80 *mesh*, com a melhor eficiência, permitiu a degradação de 95% de NO₂ em 60 min. Com relação à concentração, as amostras com maior concentração de TiO₂ apresentaram maior captação de gases.

Ao avaliar a diferença na irradiação, os autores testaram a utilização de 3 lâmpadas, as quais apresentam emissões em diferentes comprimentos de onda: mercúrio (365 nm), incandescente (400-780 nm), infravermelho (900 nm). A amostra submetida à lâmpada de mercúrio apresentou taxa de remoção de 100% de NO₂ em 80 min, enquanto no mesmo tempo as outras condições apenas 50%. Em relação às concentrações de NO₂, as amostras submetidas a menores concentrações apresentaram maiores taxas de captação. Quando as amostras foram testadas a diferentes temperaturas, a eficiência do ensaio foi menor quando foram submetidas a maiores temperaturas, fato este explicado pela maior energia cinética das moléculas acelerando sua gaseificação, diminuindo o contato do gás com o semiconductor. Com relação à humidade relativa do ar, os autores não verificaram alguma diferença. Os autores verificaram a eficiência também sob diferentes densidades de potência, porém não concluíram algo pela similaridade dos resultados.

Ao avaliar quanto às propriedades superficiais após a aplicação do compósito em 1,5 mm de espessura, houve uma diminuição de 28% da profundidade de textura para a amostra de mistura asfáltica e 20% para a amostra de betão de cimento Portland, porém houve um aumento de até 11% do atrito pelo pêndulo britânico para as mesmas amostras. Ao avaliar a adesão do compósito após a agressão pela imersão na água pelos métodos JT/T 712-2008 e JT/T 280-

2004, qualitativamente, os autores concluíram que as amostras de concreto com a utilização de resina para a ligação do compósito apresentaram maior fixação do que as misturas asfálticas. Após 24h de imersão, a amostra de concreto apresentou eficiência de degradação de NO₂ por hora de 37%, enquanto inicialmente era 95%.

Os autores testaram a tecnologia num túnel chinês. Pelo fato de que há pouca luminosidade no local, em vez de utilizar TiO₂ apenas, eles utilizaram TiO₂ dopado com prata (Ag) com a finalidade de diminuir a *band gap*. O compósito foi aplicado com o pavimento asfáltico a 140°C antes da última compactação. Independente da concentração, os resultados mostram pelo menos 62,4% de captação de NO_x quando a tecnologia foi aplicada no meio do túnel. Quando comparados os resultados das saídas do túnel, houve uma diminuição para até 26,3%, devido a saída mais fácil do gás.

Leng e Yu (2015) avaliaram uma nova forma de aplicação de TiO₂ em misturas asfálticas. Trata-se do método *Breath Figure (BF method)*, o qual se baseia na aplicação de uma solução de ligante asfáltico, TiO₂, poliestireno (PS) e Tetraidrofurano (THF), cuja função é criar uma estrutura com centenas de poros micrométricos quando aplicada. O THF apresenta baixo ponto de ebulição e é um solvente para o ligante asfáltico. Quando evaporado, formam-se os poros micrométricos no ligante asfáltico. A utilização do polímero foi explicada pelo fato de que o ligante asfáltico apresenta baixa temperatura de transição vítrea, propriedade que prejudica a aplicação apenas do THF, fazendo com que a microestrutura entre em colapso (Figura 9).

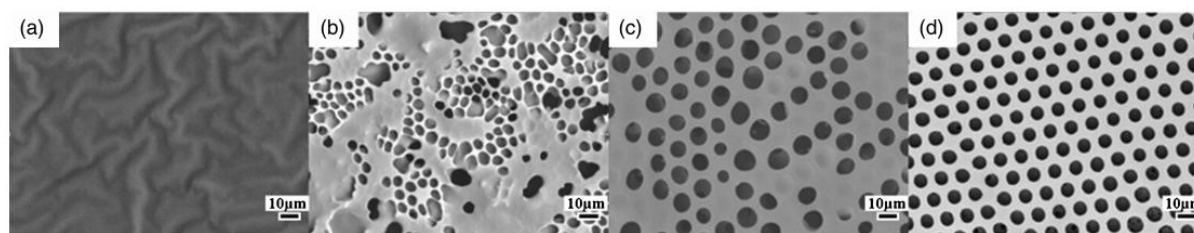


Figura 9: Imagens de ligante asfáltico por SEM após a aplicação da solução com o método BF com várias razões PS/ligante: a) 0:1; b) 5:10; c) 8:10; d) 10:10 (LENG; YU, 2016)

Dessa maneira, os autores utilizaram uma razão de PS/ligante de 10:10 e obtiveram microporos em torno de 10 µm. A fim de avaliar concentrações diferentes, foram preparadas 2 soluções com as concentrações de TiO₂/ligante/PS: 0,5/1/1 (L-PCM) and 2/1/1 (H-PCM). A

concentração de todos os solutos foi respectivamente 75 mg/mL e 120 mg/mL. Foram aplicados 7 mL de solução para cada provete Marshall, resultando em aproximadamente 0,1 e 0,4 g para cada solução, respectivamente. A fim de comparar os resultados, os autores aplicaram também uma solução aquosa contendo TiO₂ (em torno de 0,4g de semicondutor à superfície) chamada de WCM. A fim de avaliar a captação de NO_x, foram realizados testes em um reator com uma lâmpada fluorescente (365 nm) a 20°C e 10% de humidade do ar com uma taxa de NO de 3 L/min (concentração inicial de 1200 ppb de NO e <50 ppb de NO₂). A fim de simular a abrasão, os provetes foram imersos em água durante 3 min e então foram submetidos a sucessivos ensaios de Pêndulo Britânico (50 a 200 vezes). A captação de gases foi novamente avaliada após o procedimento.

A partir da análise das imagens de SEM, foi possível notar que os semicondutores se encontravam dentro dos microporos do ligante asfáltico. Avaliando pela captação de gases, as melhores amostras foram a H-PCM com taxa de remoção de 16,4%, seguida da WCM com 9,5% e L-PCM com 7,7%. Dessa maneira, concluiu-se que a técnica BF apresentou melhores resultados, já que H-PCM apresentava a mesma quantidade de TiO₂ do que a WCM. Ademais a L-PCM apresentou quase a mesma taxa de captação mesmo com menos semicondutor. Após o desgaste de 50 passagens do pêndulo, as amostras aspergidas com a solução aquosa apresentaram maiores reduções de captação: 62,5%, enquanto as demais com o método BF em torno de 51%. Após 200 passagens, não houve grandes reduções ao comparar com a menor abrasão. A amostra WCM apresentou redução de 68,9% da captação de gases, enquanto as demais, em torno de 48%. Concluiu-se que a técnica BF promoveu melhores resultados quanto à fixação dos semicondutores após agressão de água e de abrasão mecânica.

Toro et al. (2016) avaliaram a aspersão superficial de TiO₂ em substratos de misturas asfálticas e de betão de cimento Portland em diferentes condições com as seguintes aplicações de TiO₂: i) AC 1: 0,065 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície rugosa de mistura asfáltica com ligante asfáltico exposto; ii) AC 2: 0,097 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície lisa de mistura asfáltica com agregados expostos resultante do corte de um provete; iii) AC 3: 0,210 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície lisa de mistura asfáltica com agregados expostos resultante do corte de um provete; iv) AC 4: 0,210 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície de um provete rugoso de mistura asfáltica retirado do campo com a idade de 4 anos; v) PCC 1: 0,097 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície rugosa de betão de cimento; vi) PCC 2: 0,097 kg/m² de TiO₂

aplicado a uma superfície lisa de concreto de cimento com agregados expostos resultante do corte de um provete; vii) 0,065 kg/m² de TiO₂ aplicado a uma superfície lisa de concreto de cimento após acabamento (TORO et al., 2016).

A partir da análise da captação de gases NO_x e NO_y (NO_x, HONO, HNO₃ e outros óxidos de nitrogênio), as amostras AC 1 não apresentaram rendimento considerável ao comparar com as demais, menos de 5%. Os autores acreditam que o TiO₂ não adere bem ao ligante asfáltico como adere ao agregado exposto. Com o aumento da humidade, a diminuição da eficiência de captação de NO foi sensível para as amostras de concreto ao comparar com as amostras de mistura asfáltica. As amostras de mistura asfáltica apresentaram praticamente a mesma diminuição, com exceção da AC 4, que apresentou uma diminuição de 50% de eficiência com o aumento da humidade, porém, pela maior rugosidade da superfície (área de superfície específica), apresentou eficiência 2 a 3 vezes maior que a AC 3 mesmo tendo a mesma quantidade de TiO₂. Apesar de apresentar o dobro de TiO₂ que a amostra AC 2, a amostra AC 3 apresentou eficiência 80% maior (TORO et al., 2016).

Dessa forma, vê-se que existem referências importantes sobre a funcionalização quanto à fotocatalise de misturas asfálticas. Pode-se concluir que os pavimentos rodoviários fotocatalíticos apresentam grande importância, já que estão próximos das maiores emissões, apresentam grande área e os pavimentos são em grande maioria betuminosos. A partir da técnica é possível promover as capacidades fotocatalítica e autolimpante, que permitem garantir benefícios sob o ponto de vista ambiental com a captação de gases e além de ganhos na segurança viária pela degradação de óleos e gorduras na superfície dos pavimentos.

Ainda há pouca experiência no tema e ainda falta ser avaliado melhor alguns aspectos: i) a fixação dos semicondutores: existem algumas maneiras de aplicação, sendo uma das mais importantes a aplicação à superfície por meio da aspersão (CARNEIRO et al., 2013), porém seu maior desafio se trata da fixação dos semicondutores (BOCCI et al., 2016).; ii) a aplicação em diferentes substratos (misturas asfálticas): a aplicação em diferentes misturas asfálticas ainda não foi um tópico muito explorado na literatura. A diferença na macrot textura ou no ligante poderá afetar a propriedade fotocatalítica.; iii) o uso de diferentes semicondutores: pouco é mostrado sobre a dopagem do TiO₂ ou até o uso de diferentes semicondutores, por exemplo ZnO, em misturas asfálticas para a melhoria da propriedade; iv) o impacto da

funcionalização nas características superficiais: como os materiais são geralmente aplicados à superfície, torna-se essencial a avaliação superficial das misturas asfálticas principalmente em termos de microtextura, atrito e drenabilidade; v) as influências dos diferentes fatores: taxa de aplicação, intensidade de luz UV (mW/cm²), humidade relativa do ar (%), vazão de poluentes, entre outros: com isso será possível definir melhor o destino geográfico ideal para a aplicação dos semicondutores e compreender melhor a nova capacidade.

2.1.2. Modelação do processo de degradação de NO_x em pavimentos fotocatalíticos

Existem dois métodos de modelação de fotocatalise: a partir da análise estatística de resultados de campo e pelo método teórico de cinética das reações. O primeiro necessita de um grande histórico de dados e não identifica os processos físico-químicos (SHARMA; CHAUDHRY; RAO, 2004), enquanto que o segundo é estabelecido por investigadores por meio de reatores, sendo o modelo Langmuir–Hinshelwood (L–H) o mais usado (HUNGER; HÜSKEN; BROUWERS, 2010). Há duas maneiras de obter a eficiência fotocatalítica: medindo diretamente a redução de poluentes pela sua concentração e medindo indiretamente a redução pelos subprodutos originados na reação. Uma maneira simples de medir a fotodegradação em campo é lavar a superfície com água e medir a concentração de nitrito e nitrato, essa técnica, porém, não leva em consideração os fatores relacionados com as intempéries e as mudanças climáticas (DYLLA et al., 2013).

Dylla et al. (2013) modelaram a fotocatalise a partir de resultados de campo e de laboratório pela cinética das reações. Foi aplicada à superfície dos pavimentos uma solução aquosa de TiO₂ anatase 2% em volume (DYLLA et al., 2013). Para a aplicação em campo, foram utilizados precipitadores eletrostáticos para garantir uma distribuição uniforme. Os parâmetros ambientais (humidade, temperatura ambiental, velocidade do vento, chuva, ponto de condensação da água, radiação solar) foram medidos pelo equipamento *Davis Vantage Pro2* e o tráfego foi contado a cada 5 minutos. As amostras laboratoriais foram confeccionadas com a geometria prismática de 33 × 25,4 × 6,4 cm³ a partir de um ligante de PG 64-16. A fim de testar a degradação de NO, foram aplicadas diferentes concentrações de NO: 150, 250, 350, 550, 1000, 2000 e 3000 ppb, com taxa de aplicação constante (1,5L/min), humidade relativa (20%) e intensidade de luz

(2.4mW/cm²). Depois, foram variadas a humidade relativa (23%, 48%, e 78±5%) e a intensidade da luz (2,4, 1, e 0,5mW/cm²).

O equipamento usado foi Thermo 42i NO_x para medir a concentração de NO, NO₂ e NO_x. Para reanálise, as amostras são emergidas em água deionizada durante 24h e secas durante 48h. Os autores apresentam as Equações 11 a 13 para a modelagem de campo.

$$NO_{antes} = 0.96 \times T + 0.22 \times H - 1.33 \times V_{Ambiente} - 10.5 \times V + 0.02 \times S \quad (11)$$

$$NO_{depois} = 0.31 \times T + 0.06 \times H - 0.1 \times T_{Ambiente} - 0.75 \times V + 0.0003 \times S \quad (12)$$

$$NO_{redução} = NO_{antes} - NO_{depois} \quad (13)$$

Onde NO_{antes} representa a média horária da concentração de NO (ppb) antes da aplicação de TiO₂ (ppb), NO_{depois} corresponde à média horária da concentração de NO (ppb) após aplicação de TiO₂, NO_{redução}, a média horária de redução da concentração de NO (ppb), T o número de veículos por hora, H a humidade relativa e V a velocidade do vento (m/s), T_{Ambiente} a temperatura ambiental (°C) e S a taxa de radiação solar (W/m²). A modelação apresentou um coeficiente de determinação R² de 0,79 para as amostras não-tratadas e 0,67 para as tratadas.

Em pavimentos compostos por cimento, também foram estabelecidos modelos de fotocatalise. Mello e Trichês (2012) avaliaram em campo e em laboratório blocos de cimento Portland com pozolana com capacidade fotocatalítica funcionalizados a partir de argamassas compostas por TiO₂ anatase (3, 6 e 10%) e TiO₂ rutilo (3, 6 e 10%). Os blocos foram confeccionados por concreto Portland em sua base e a argamassa fotocatalítica no topo em diferentes espessuras. Foram realizadas medidas em um fotoreator em condições similares ao clima de São Paulo, porém os blocos foram colocados em vias pedonais e rodoviárias em Florianópolis no Brasil. Em laboratório, os autores concluíram que maiores percentuais de TiO₂ conduziram a maiores percentuais de captação de NO_x. O óxido em forma de anatase apresenta maior eficiência que em forma de rutilo, sendo 25% a maior diferença. Ademais, espessuras mais delgadas de argamassa (texturas médias) fotocatalítica conduziram a maiores eficiências até 58% ao comparar com as espessuras mais espessas (texturas fechadas), concluindo que texturas mais abertas conduzem a maiores eficiências. Após a aplicação em campo, a redução da eficiência para as vias com tráfego de veículos foi diminuída em 86,66 ± 6,45% e para a via para peões

foi diminuída em $79,36 \pm 8,43\%$. Após lavagem da superfície, visto que a sujidade impregnada nos blocos pode diminuir a captação de gases, houve uma recuperação de eficiência de $28,92 \pm 6,23\%$ para a via de peões e de $20,99 \pm 4,71\%$ para a via de veículos, concluindo que a lavagem pela chuva não é o suficiente sendo necessária a aplicação de jato de água para a limpeza da superfície. Os autores modelaram a partir dos dados de radiação UV-A (com uma humidade relativa do ar de 73%) a Equação 14 que representa a radiação x fração do dia (correspondente ao dia 11/11/2010) (MELO, 2011; MELO et al., 2011; MELO; TRICHÊS, 2012).

$$y = -288.470,50x^6 + 865.296,54x^5 - 1.029.417,02x^4 + 617.002,18x^3 - 195.731,88x^2 + 31.370,65x - 2.005,89 \quad (14)$$

A partir da modelação da degradação de NO_x em ppm (fluxo do poluente de 1l/min e humidade relativa do ar de 70%) para o material com 3% de TiO₂ rutilo e espessura de 3mm de argamassa *versus* radiação UV-A (Equação 15), é possível calcular a captação de NO_x durante um período de tempo por metro quadrado. Os autores calcularam que é possível remover 211.25 mg of NO_x durante o dia analisado. Ao comparar isso em condições ideais, acreditam que esse pavimento é capaz de remover 35,22% e 84,53% de NO_x de 10000 veículos ligeiros (fabricado entre 2007 e 2009) a partir do cálculo da emissão pelos modelos Ciclo de Otto e pelo Ciclo Diesel, respectivamente. Ademais é possível remover pela mesma quantidade de veículos e pelos dois métodos 84,52% e 100% dos gases (veículos ligeiros fabricados depois de 2009), respectivamente (MELO, 2011; MELO et al., 2011; MELO; TRICHÊS, 2012).

$$y = -0,00000348x^4 + 0,00055606x^3 - 0,03269651x^2 + 0,93402544x - 0,22692680 \quad (15)$$

2.2. Propriedade superhidrofóbica

A funcionalização de pavimentos asfálticos também tem por finalidade promover superfícies superhidrofóbicas. As vantagens de se obter uma superfície superhidrofóbica para as diferentes áreas são diversas, promovendo funções tais como: qualidades antibacterianas, anticorrosivas, anticongelantes, antiaderentes a contaminantes, de autolimpeza e resistentes à água.

Segundo Wenzel (1936), a molhabilidade de uma superfície pode ser explicada por um processo termodinâmico, desta maneira, consideram-se dois casos: (i) superfície hidrofílica: processo

espontâneo, já que a energia livre da interface molhada é menor que a da interface seca; (ii) superfície hidrofóbica: processo não espontâneo, já que a energia da interface seca é menor que a da interface molhada. Além disso, esta característica está correlacionada também com a morfologia e a rugosidade da superfície dos materiais. O aumento da rugosidade de materiais hidrofóbicos pode aumentar o ângulo de contato entre a água e o material, ou seja, pode melhorar quanto à característica hidrofóbica. O controle de uma morfologia áspera durante a produção do material deve promover características hidrofóbicas (MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015; SOLIVERI et al., 2015). Segundo a literatura, o ângulo de contato entre a água e a superfície (do inglês *Water Contact Angle - WCA*) é usado para medir a molhabilidade de um material. Existem quatro classificações de superfície: (i) hidrofílica: $WCA < 30^\circ$; (ii) Hidrofóbica: $90^\circ < WCA < 120^\circ$; (iii) Mais que hidrofóbica (*Overhydrophobic*): $120^\circ < WCA < 150^\circ$; (iv) Superhidrofóbica: $WCA > 150^\circ$ (Figura 10).

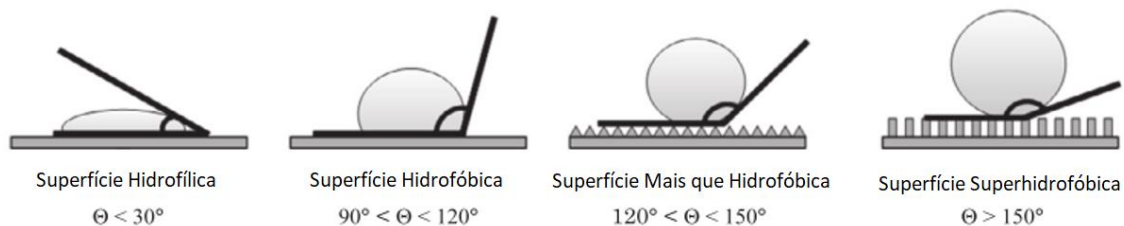


Figura 10: Classificação das superfícies segundo a sua molhabilidade (adaptado de MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015)

Em relação à pavimentação rodoviária, os benefícios de se ter uma mistura asfáltica hidrofóbica seriam repelir a água e o gelo, sendo menos sensíveis ao dano por humidade. Além disso, quando se trata de uma mistura asfáltica de granulometria aberta, ou seja, uma mistura propensa ao fenômeno da colmatação dos poros (preenchimento dos vazios por sujeira), pode-se obter a propriedade auto-limpante, facilitando a drenabilidade da água.

O desprendimento do filme de ligante na interface ligante-agregado pode causar problemas como: (i) deformação permanente; (ii) fendilhamento por fadiga; (iii) desagregação; (iv) aparecimento de buracos. Em locais de clima frio, por exemplo, na Europa, a expansão da água pelo seu congelamento nos vazios de misturas asfálticas faz gerar um dano pela tensão de pressão provocada, principalmente em misturas asfálticas de elevado volume de vazios. Segundo Muzenski et al. (2015), em estruturas de betão armado, a presença da água nos vazios

juntamente com cloretos acelera o processo de corrosão da armadura, fragilizando ainda mais as estruturas desse material. Além da deterioração da infraestrutura rodoviária, a presença da formação de gelo/neve pode trazer problemas de segurança viária além de altos custos para a sua remoção (MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015).

Nascimento et al. (2012) demonstraram que é possível obter superfícies de revestimentos asfálticos superhidrofóbicas utilizando uma dispersão coloidal com copolímero fluoroacrilato nanoparticulado modificado com nanopartículas de CaO. O principal resultado desse trabalho mostrou um ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de 163° para a mistura asfáltica superhidrofóbica enquanto de 92° para a mistura convencional (NASCIMENTO et al., 2012). Ao final de 30 minutos, enquanto a mistura asfáltica modificada praticamente não apresentou mudança, a mistura de referência zerou o valor do ângulo. Ademais, a mistura asfáltica com a nanopartícula incorporada apresentou 338% maior rugosidade e uma redução de 95% do trabalho de adesão ao comparar com a mistura convencional (Figura 11).



Figura 11: Diferença do ângulo de contato da mistura asfáltica nas misturas asfálticas: a) antes e b) após a aplicação do tratamento (NASCIMENTO et al., 2012)

Arabzadeh et al. (2016a) desenvolveram misturas asfálticas superhidrofóbicas com o uso de Politetrafluoretileno (PTFE), conhecido comercialmente por teflon. Inicialmente os autores aplicaram uma resina epoxi dissolvida em xileno em amostras de mistura asfáltica. Salienta-se que as superfícies onde foram aplicados os materiais foram as superfícies lisas após um corte com serra de corte em vez das superfícies externas após a compactação. A seguir, os autores aplicaram o PTFE em solução de acetona em diferentes concentrações e taxas de aplicação, camada por camada, do inglês, *Layer by Layer* (LBL) (Figura 12). O maior ângulo medido foi 166° para a amostra aplicada com solução cujo título indicava 40% e 12s de aplicação, enquanto

o menor ângulo, 125°, correspondia a amostra com a menor concentração em título (10%) e menor tempo de aplicação (3s). Com exceção desta amostra, todas as outras apresentaram ângulo de contato maior ou igual a 150°, sendo por isso considerados materiais superhidrofóbicos (Figura 13).

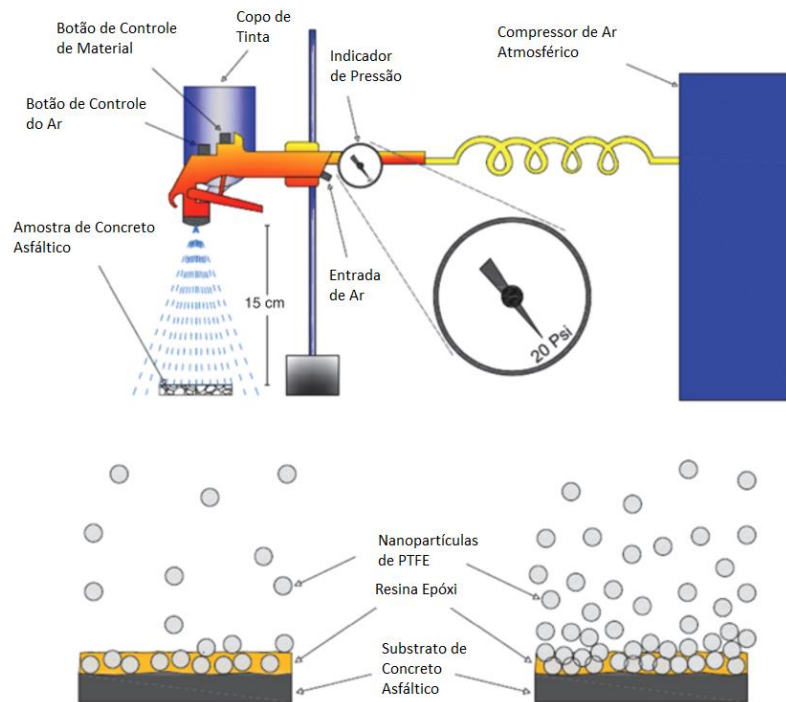


Figura 12: Aplicação do PTFE nas misturas asfálticas (adaptado de ARABZADEH et al., 2016a)

As amostras sem a aplicação do material, não apresentaram gota de água em forma cilíndrica. O atrito medido por microtribómetro mostrou que as amostras com o menor tempo de aplicação conduziram a menores valores de atrito, assim como as amostras com aplicação de 6s e 10%, 9s e 10%, 9s e 20% e 12s e 10%. As demais amostras apresentaram maiores valores de atrito (ARABZADEH et al., 2016b).

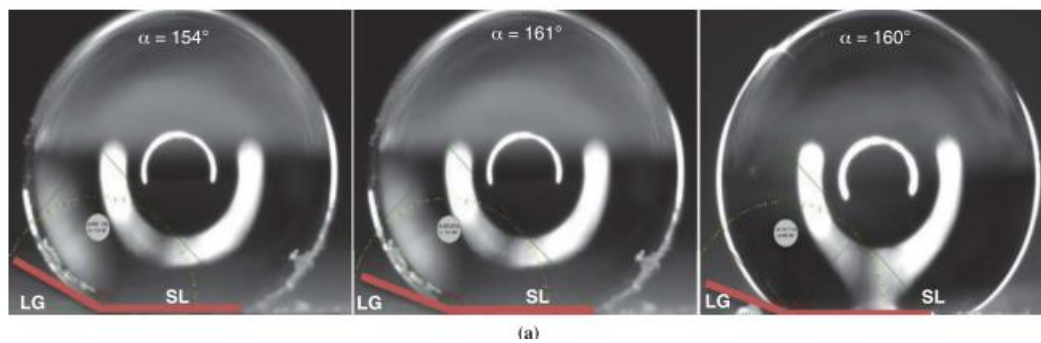


Figura 13: Ângulo de Contato após a aplicação do PTFE (ARABZADEH et al., 2016a)
Em materiais cimentícios, foram desenvolvidas tecnologias com ângulo de contato maior que 120° a partir do uso de polimetilhidrosiloxano (HORGNIES; CHEN, 2014; MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015).

2.3. Propriedade autolimpante

A propriedade autolimpante de materiais é um tema de investigação inovador em diversas áreas da engenharia, por exemplo, em misturas asfálticas, betão, têxteis e metais (CARNEIRO et al., 2013; HASSAN et al., 2012a; LI et al., 2016; MADHUKAR et al., 2016; MUZENSKI; FLORES-VIVIAN; SOBOLEV, 2015). Essa propriedade pode ser garantida em superfícies superhidrofóbicas ou superhidrofílicas sem a necessidade de incorporar uma nova nanopartícula (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). A capacidade autolimpante desenvolvida em novos materiais pode ser fundamentada no fato de que as gotas de água podem rolar mais facilmente sobre as superfícies arrastando consigo a sujidade que nelas estava previamente depositada, baseada no efeito da flor de Lótus (superfície superhidrofóbica) (Figura 14). Contrariamente, também considerado como característica autolimpante (superfície superhidrofílica) as gotas de água são espalhadas sobre a superfície, a qual é mais facilmente lavada (por remoção de sujidade adsorvida na sua superfície) durante os períodos de chuva. A retirada de sujidade da superfície contribui para o aumento do atrito.

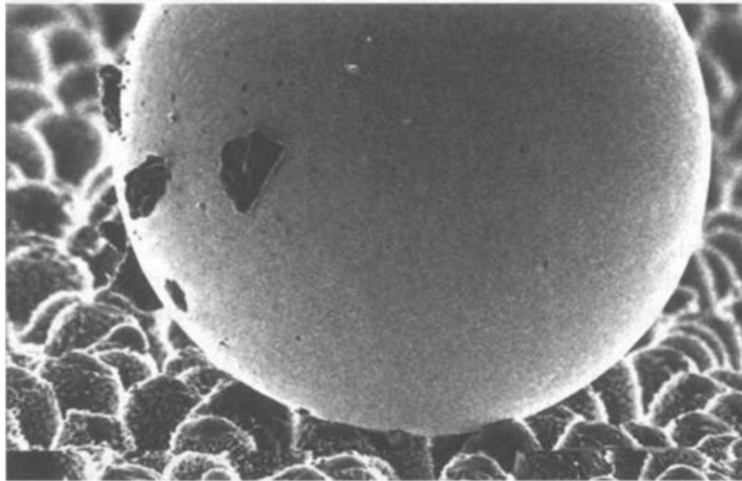


Figura 14: Efeito da Flor de Lótus (VON BAEYER, 2000)

Em outro contexto, as superfícies fotocatalíticas também são consideradas autolimpantes pela sua capacidade de degradar poluentes orgânicos, como óleos e gorduras adsorvidas. Na segurança rodoviária, esta característica pode evitar os problemas de derrapagem causados pela presença desses compostos, contribuindo para a diminuição da ocorrência dos mesmos (CARNEIRO et al., 2013).

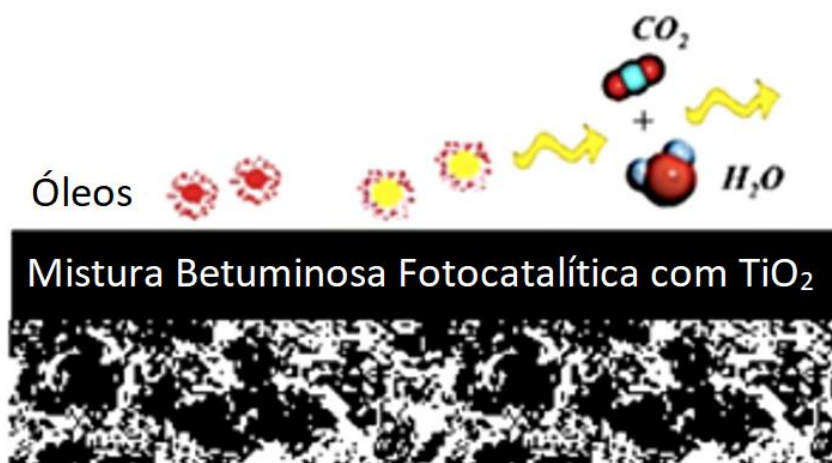


Figura 15: Capacidade autolimpante dos pavimentos fotocatalíticos

Além disso, ao funcionalizar as misturas asfálticas com nanomateriais, dotando-as dessas características, pode-se evitar a colmatação dos poros (preenchimento dos vazios por sujeira) e facilitar a drenabilidade da água, principalmente em misturas asfálticas porosas (drenantes).

Evidenciam-se, portanto, algumas vantagens em termos de características funcionais de revestimentos asfálticos, principalmente em termos de segurança, quando são funcionalizados.

2.4. Impacto das nanopartículas no ligante asfáltico

Shafabakhsh e Ani (2015) avaliaram o efeito da adição de nanotitânio ($\geq 99\%$ TiO₂) e de nanossílica ($\geq 99\%$ SiO₂), ao modificar o ligante asfáltico, em misturas asfálticas contendo 50% de escória de aciaria como agregado. Os nanomateriais foram adicionados em conjunto em percentagens respectivamente de 1, 3, 5 e 7% de nanotitânio e 0,4, 1,2, 2, e 2,8% de nanossílica em massa em relação ao ligante asfáltico. A modificação foi realizada a 155°C durante 15 min num equipamento do tipo “*high shear mixing*” com a rotação de 4000 rpm. Os autores argumentam que a adesividade ligante-agregado é melhorada por consequência do aumento da área de superfície específica ao comparar com o ligante asfáltico convencional. Pode-se perceber, pelo ensaio de penetração e de rotação Brookfield, que houve um aumento da rigidez do ligante asfáltico acompanhado de um maior ponto de amolecimento com o aumento da percentagem de nanopartículas. Além disso, com o aumento do percentual de nanomateriais, há uma menor suscetibilidade térmica, o que pode favorecer a redução do fendilhamento térmico e o aumento da resistência a deformação permanente. Com relação ao Módulo de Resiliência, houve um aumento geral da rigidez das misturas nanomodificadas, verificando-se maior aumento para a mistura com 5% de TiO₂ e 2% de SiO₂ (SHAFABAKHSH; ANI, 2015).

O aumento do percentual de nanopartículas, de 1% a 7% de TiO₂ combinado com 0,4 a 2,8% de SiO₂, causa uma diminuição da penetração de até 14% e um aumento do ponto de amolecimento de até 20% comparando com o ligante convencional (SHAFABAKHSH; ANI, 2015). A luz UV, que é necessária para iniciar a fotocatalise, não causa efeito negativo do ponto de vista reológico em ligantes modificados com 7% de TiO₂ comparando com o ligante convencional (HASSAN et al., 2012b). Ligantes modificados com 1% de vermiculite orgânica expandida (OEVMT) combinada com 3% de nano-TiO₂ e 1% de OEVMT e nano-ZnO proporcionam boa resistência a oxidação térmica e luminosa com UV comparando com o ligante convencional. A resistência à oxidação pela luz é dada pelo fato de que os semicondutores podem refletir e absorver a luz UV (CHEN et al., 2015). Alguns autores concluíram que 4% de nano-SiO₂ modificando o ligante pode aumentar a resistência ao dano por humidade e à deformação permanente de misturas (YUSOFF et al., 2014).

Dias (2013) avaliou o comportamento de ligantes aspergidos e modificados com nano/micropartículas de TiO₂ e micropartículas de ZnO em relação às propriedades físico-químicas e reológicas, submetidos ao ensaio *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) com 2 níveis de duração. Os resultados mostraram que, para períodos curtos de envelhecimento (1 hora e 15 minutos) a perda de massa de ligante asfáltico diminuiu de até 86% com a incorporação dos materiais. Porém, para períodos longos de envelhecimento (6 horas) aumentou de até 16% com a adição dos materiais, concluindo que os nanomateriais não interferiam no comportamento do ligante asfáltico, ou seja, não proporcionam impacto significativo no ligante asfáltico. Após a realização de ensaios de viscosidade dinâmica, penetração, ponto de amolecimento antes e após os dois procedimentos de RTFOT, concluiu-se que não houve impacto negativo no ligante ao modificá-lo com os semicondutores. A autora também concluiu que, para a técnica de aspersão de uma solução aquosa para a funcionalização fotocatalítica, o pH adequado é o básico (DIAS, 2013).

Algumas investigações envolvendo a indústria do petróleo apresentam algumas conclusões acerca da inibição/estabilização do asfalteno, que é um dos constituintes do ligante asfáltico e que precipita quando adicionado n-alcenos, ou seja, são insolúveis aos n-alcenos. Mohammadi et al. (2011) avaliaram a inibição/estabilização do asfalteno na produção e na refinação de petróleo utilizando TiO₂, ZrO₂, SiO₂. As amostras em meio ácido de TiO₂ apresentaram maior volume de n-heptano após a precipitação ao comparar com as amostras em meio básico, mostrando uma maior eficiência para aquele meio. Ao avaliar por meio do FTIR amostras de asfaltenos insolúveis em n-heptano com TiO₂, em meio ácido, houve a presença do pico –OH (3600–3100cm⁻¹) referente a uma ligação Ti-OH formada, diferentemente das amostras em meio básico. Além disso, os picos alifáticos (3100–2900cm⁻¹ e 1500–1350cm⁻¹) foram amenizados, mas os picos aromáticos (1700–1600cm⁻¹) foram um pouco maiores ao comparar com a amostra em meio básico. A presença de TiO₂ em meios ácidos pode causar mudanças na estrutura do asfalteno insolúvel em n-heptano. Dessa forma, os autores concluíram que em meios ácidos a estabilização do asfalteno com a utilização dos nanomateriais é aumentada, ao contrário das amostras em meios básicos (MOHAMMADI et al., 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Neste subcapítulo são apresentados os materiais utilizados no trabalho. Foram utilizados nano/micromateriais e misturas asfálticas compostas por diferentes ligantes asfálticos, agregados e filler.

3.1.1. Nano/micromateriais

Os nano/micromateriais utilizados nesta investigação foram o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de zinco (ZnO). O dióxido de titânio, de tamanho de partícula na escala nanométrica, foi fornecido pela empresa Quimidroga, enquanto o óxido de zinco, de escala micrométrica, foi fornecido pela empresa Sigma Aldrich. Os dois semicondutores apresentam elevada estabilidade química e baixo custo. O TiO₂ não apresenta nenhuma toxicidade e o ZnO pouca toxicidade.

3.1.2. Misturas asfálticas utilizadas no processo

As misturas asfálticas utilizadas foram: (i) Mistura 1: AC 6 Surf Elaster 13/60; e (ii) Mistura 2: AC 14 Surf 35/50. A Mistura I apresenta uma granulometria uniforme, é composta em sua maioria por agregados intermediários (4/6) e por um ligante asfáltico comercial, o qual é modificado por SBS, em um percentual de 6%. Ademais apresenta um volume de vazios elevado, o que proporcionará melhorias quanto às características superficiais. A Mistura II apresenta uma granulometria densa e é composta por um ligante asfáltico convencional 35/50 com uma percentagem de 5%. Na Tabela 1, são apresentados os percentuais de formulação das misturas e as suas principais propriedades: Baridade Máxima Teórica (BMT) e Volume de Vazios (Vv).

Tabela 1: Características das misturas asfálticas

| Mistura | Filler (%) | Pó 0/4 (%) | Brita 4/6 (%) | Brita 4/8 (%) | Brita 6/14 (%) | Ligante asfáltico (%) | BMT (g/cm ³) | Vv (%) | Nomenclatura Europeia |
|---------|------------|------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------|--------------------------|--------|-------------------------|
| AC 6 | 3 | 25 | 72 | - | - | 6 | 2.423 | 10,9 | AC 6 Surf Elaster 13/60 |
| AC 14 | 3 | 41 | - | 12 | 44 | 5 | 2.474 | 4,7 | AC 14 Surf 35/50 |

Na Figura 16, são apresentadas as curvas granulométricas dos materiais e das misturas asfálticas.

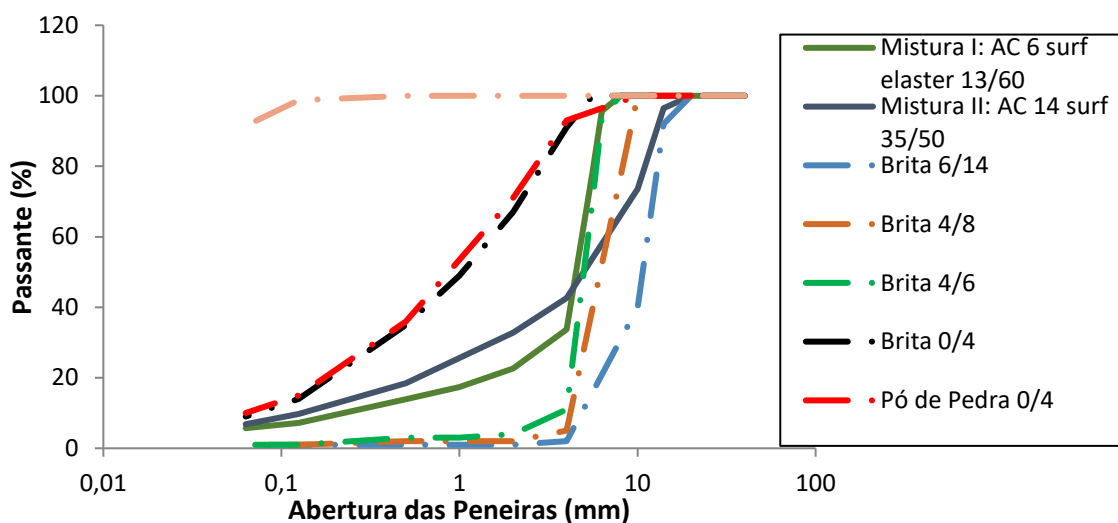


Figura 16: Curva granulométrica dos agregados e das misturas

A Figura 17 apresenta a superfície das misturas avaliadas onde é possível observar a sua constituição com relação à granulometria. Para a realização dos ensaios as amostras foram confeccionadas com as dimensões de: 30x30x3 cm³ para a mistura AC 6 e 30x30x4 cm³ para a AC 14. A diferença na espessura foi dada pelo fato da AC 6 ser geralmente aplicada na camada superficial em espessuras menores que a AC 14 por motivos econômicos (maior percentual de ligante asfáltico e menor quantidade de finos que a AC 14) e para garantir a estabilidade da mistura. Usualmente a mistura AC 6 é aplicada para melhorar as características superficiais da estrutura enquanto a AC 14 em camadas de maior capacidade de carga.



a) Mistura I

b) Mistura II

Figura 17: Superfície das misturas utilizadas nesse trabalho

Para a análise de fotodegradação e de ângulo de contato, as lajes foram cortadas em provetes com geometria prismática de 25 x 25 x 15 mm³. A fim de avaliar a fixação dos semicondutores, foi realizado um desgaste superficial com um disco de escova metálico (a 200 RPM) conduzindo a 3 níveis de perda de massa: 0,25%, 0,50% e 1%.

O desgaste foi realizado de forma homogênea apenas na superfície das amostras de mistura asfáltica. Dessa forma, as amostras foram avaliadas antes e após o desgaste realizado. Para as análises de FTIR e AFM, os ligantes asfálticos foram aplicados em lamelas de vidro e, assim, avaliados. Para a avaliação quanto impacto dos semicondutores na resistência à tração, as amostras analisadas foram as de geometria cilíndrica Marshall. Para as amostras da AC 14, são exigidas 75 pancadas em cada face, e para as amostras de AC 6, 50.

3.1.3. Soluções aquosas

Foram confeccionadas soluções aquosas de pH 8 (CARNEIRO et al., 2013; DIAS, 2013) contendo as nano/micropartículas nas concentrações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração de nano/micromateriais

| Referência | Concentração TiO ₂ (g/L) | Concentração ZnO (g/L) |
|------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| TiO ₂ | 4 | - |
| ZnO | - | 1 |
| TiO ₂ + ZnO | 4 | 1 |

Foi usado ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) para controle dos pH ácidos (com a finalidade de reduzir o pH) e básico (com a finalidade de aumentar o pH), respectivamente. Para a análise das propriedades do ligante asfáltico e das misturas asfálticas, foram aspergidas soluções sobre a superfície dos materiais a uma distância em torno de 20 cm durante 30 segundos com o uso de uma pistola de vazão de 100 mL/min, resultando em uma taxa de recobrimento entre 5 mg/cm² e 12,5 mg/cm².

Para a análise dos ligantes asfálticos, foram depositadas em lamelas de vidro películas finas de ligante betuminoso posteriormente aspergidas com os semicondutores. As amostras foram comparadas sempre sem o uso da solução para dois ligantes: ligante convencional 35/50 sem

nano/micropartículas, 35/50 com TiO₂, 35/50 com ZnO e 35/50 com a combinação dos semicondutores TiO₂ e ZnO e para o ligante comercial Elaster sem nano/micropartículas, Elaster com TiO₂, Elaster com ZnO e Elaster com a combinação dos semicondutores TiO₂ e ZnO. Ademais, as amostras das misturas betuminosas foram aspergidas com as mesmas soluções: AC 14 TiO₂, AC 14 ZnO, AC 14 TiO₂ ZnO, AC 6 TiO₂, AC 6 ZnO, AC 6 TiO₂ ZnO. As amostras foram comparadas com as misturas sem a aspersão dos semicondutores. A Figura 18 apresenta um esquema do que foi realizado nesta investigação.

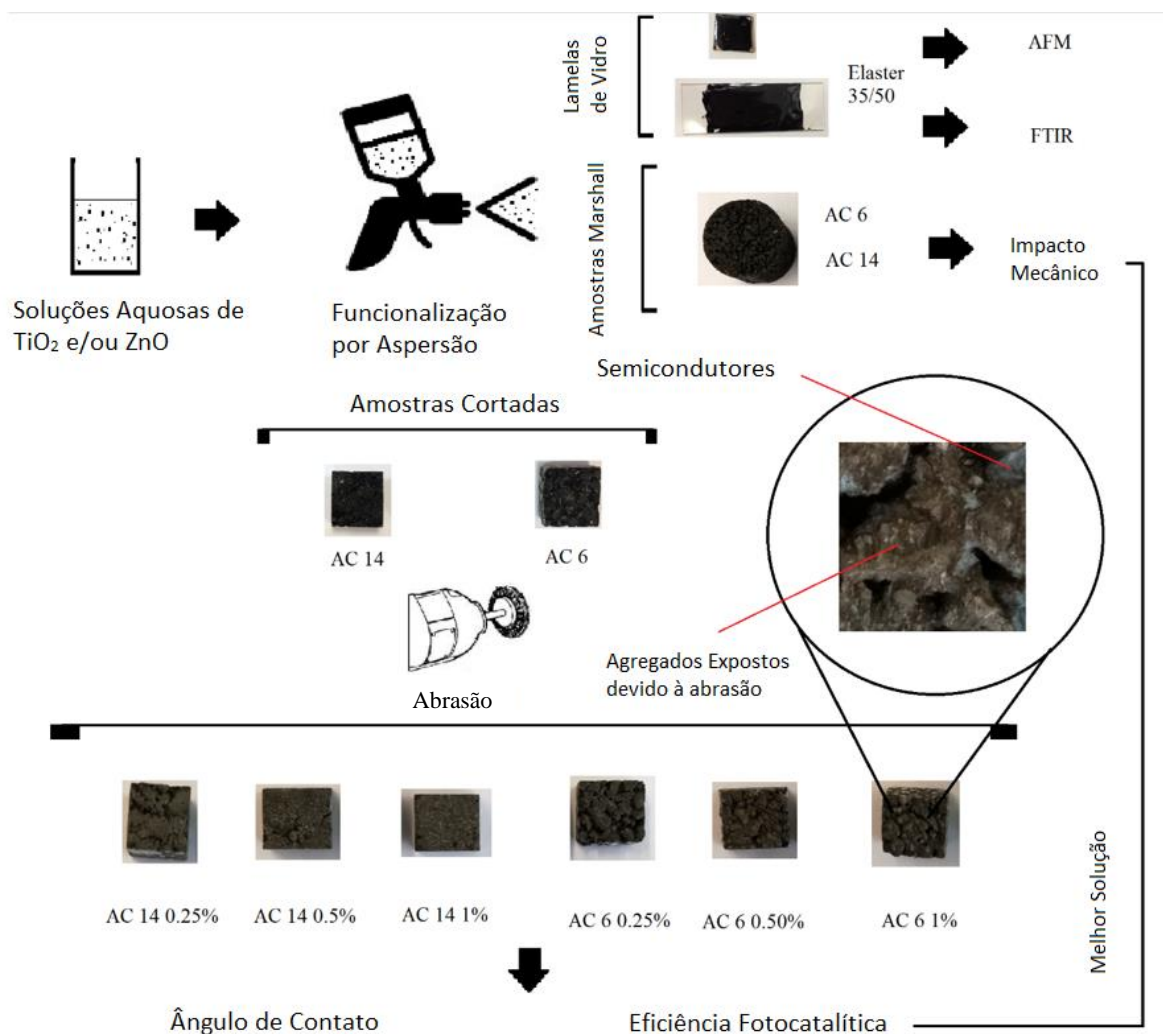


Figura 18: Esquema desta Investigação

Uma pequena parte deste trabalho foi desenvolvida conjuntamente no âmbito de um projeto de mestrado realizado por Ferreira (2016) (FERREIRA, 2016). O autor apresentou no seu trabalho resultados de AFM e FTIR do ligante Elaster e fotodegradação da mistura AC 6 antes do processo de desgaste. Ambos os materiais foram aspergidos por nano-TiO₂ e/ou micro-ZnO.

Dessa forma, serão apresentados também neste trabalho por questões de comparação para os seguintes tópicos: antes *versus* após o processo de desgaste, Elaster *versus* 35/50 e AC 14 *versus* AC 6.

3.2. Métodos

3.2.1. Avaliação morfológica dos betumes pela Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica, do inglês, *Atomic Force Microscopy* (AFM), é um ensaio que tem por finalidade analisar a morfologia superficial dos materiais por meio de uma sonda (ponta sensível e fina com raio de curvatura de cerca de 5 a 10 nm) que varre a superfície percorrendo o relevo da amostra e gerando, dessa maneira, a imagem sem o uso de lentes. Um laser é apontado para uma estrutura de apoio chama de *cantilever* montada sobre a sonda que, quando varre o substrato, faz o feixe de luz ser desviado devido as forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra (Figura 19a). O resultado das reflexões é lido por um fotodetector e o mapa tridimensional ou a topografia superficial é fornecida em resolução atômica (Figura 19b). Para esta análise será utilizado o equipamento *MultiMode STM* controlado pelo sistema *NanoScope III* da *Digital Instruments*.

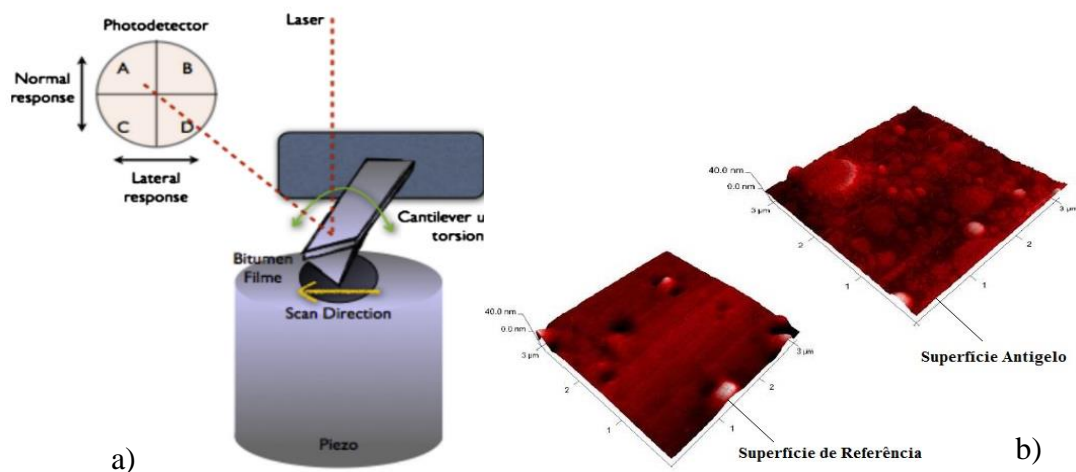


Figura 19: (a) Esquema do Funcionamento do AFM (REBELO et al., 2014); (b) Resultados da AFM de misturas asfálticas convencionais e antigelo (NASCIMENTO et al., 2012)

A seguir apresenta-se algumas informações e discussões sobre o ensaio AFM presente na literatura que ajudarão a compreender melhor os resultados desta investigação. A principal observação no ensaio de AFM nos ligantes asfálticos refere-se às três fases que podem ser visualizadas (Figura 20), são elas: (i): Fase Catana (do inglês *catana phase*) ou Estrutura em abelha (do inglês *bee structure*); (ii) Perifase (do inglês *periphase*) - região clara que está ao redor das estruturas em abelha; (iii) Fase perpétua (*perpetual phase*) - matriz da estrutura. Alguns autores referem para estas estruturas uma distância vertical entre picos e vales entre 22 a 85 nm e horizontal na ordem de 310 a 570 nm (MASSON; LEBLOND; MARGESON, 2006). Outros autores apresentam valores de 136 a 250 nm e 470 a 600 nm respectivamente às mesmas estruturas (JÄGER et al., 2004). A forma e a distribuição da estrutura são dependentes da temperatura, do tempo de condicionamento e do histórico de aquecimento do ligante asfáltico (DE MORAES et al., 2010). Alguns autores acreditam na existência de uma quarta fase denominada fase sal (do inglês *sal phase*), a qual está presente na fase perpétua e apresenta forma quase esférica, semelhante a um grão de sal (MASSON; LEBLOND; MARGESON, 2006). Conforme Lyne et al. (2013), a estrutura em abelha e a perifase referem-se à mesma fase, chamada pelos autores de fase laminada de abelha (do inglês *bee laminate phase*). A fase laminada de abelha separa-se e transporta-se para a superfície já que a cera apresenta uma baixa energia de superfície livre. A formação da fase laminada de abelha é semelhante ao enrugamento, as quais são consequência da contração térmica pela humidade ou pela saída da água causando encolhimento ou por compressão mecânica. Esse enrugamento é resultado do equilíbrio da energia necessária para dobrar o laminado de abelha, que é rígido, e a energia necessária para deformar a matriz, que é flexível. Ocorre um tipo de encurvadura quando o laminado de abelha é sujeito a um carregamento de compressão durante o arrefecimento. Sendo assim, essa estrutura começa a enrugar devido a essa encurvadura (LYNE et al., 2013).

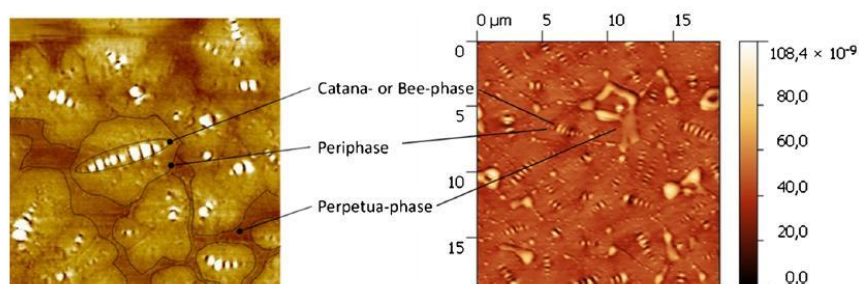


Figura 20: Fases do AFM (SOENEN et al., 2014)

Alguns autores acreditam que a existência da estrutura em abelha está relacionada com os asfaltenos (JAGER et al., 2004; PAULI et al., 2001; ZHANG; WANG; YU, 2010), os quais apresentam componentes heterogêneos: aromáticos policíclicos, n-alcanos constituídos por cadeias de mais de 40 carbonos e alguns metais (LYNE et al., 2013). Outros autores já consideram a relação com a presença dos metais vanádio e níquel no ligante asfáltico por haver uma relação entre o percentual de massa desses metais com a área das estruturas em abelha (MASSON; LEBLOND; MARGESON, 2006). Além disso, essas estruturas também poderiam estar relacionadas com a cristalização de cera (*wax*), sendo classificada em cera de parafina, referente ao grupo do n-alcanos com pouco ou nenhum ramo, e cera microcristalina, constituída por naftenos e iso-parafinas (DAS, 2014; DE MORAES et al., 2010; LYNE et al., 2013; SCHMETS et al., 2010; SOENEN et al., 2014). Conforme apresentado, ainda há uma incerteza sobre a relação dessas estruturas no ligante asfáltico (LESUEUR, 2009).

Carneiro et al. (2012) relacionam a aplicação do TiO₂ em pH ácidos com a degradação do asfaleno e, conseqüentemente, do ligante asfáltico pela inexistência da estrutura do tipo abelha. Fernandes et al. (2015) verificou a existência das estruturas em abelha associadas ao polímero em ligantes asfálticos modificados com 4% EVA e 2% de LCC e chegaram à conclusão de que o polímero EVA pode estar agregado à fase asfáltica.

Com a finalidade de avaliar a caracterização superficial apresentada nessa discussão (existência das fases e suas dimensões), foi depositado ligante asfáltico em lamelas quadradas de aproximadamente 1cm² para a realização do ensaio (Figura 21a). Utilizando a sonda ou ponteira (do inglês, *cantilevers*) *TESP* da marca *Bruker* de dimensões 4x125x40 μm³ e de frequência de ressonância de 320 kHz (Figura 21b), a imagem da topografia das amostras foi gerada. Quando realizado este ensaio em ligantes asfálticos, visa-se verificar na sua morfologia a existência de uma estrutura de regiões claras e escuras semelhante à de uma abelha (*bee*), a qual pode estar associada ao asfaleno presente no material. Essas estruturas em abelha, as quais são regiões que apresentam picos (em branco) e vales (em preto), também tiveram os seus comprimentos medidos.



Figura 21: (a) Lamelas utilizadas para a análise do ligante asfáltico; (b) Sondas utilizadas no ensaio de AFM

3.2.2. Avaliação de betumes por FTIR

De acordo Haack (2010), a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), é baseada nas vibrações dos átomos geralmente entre os comprimentos de onda entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} . Um espectro do FTIR é obtido pela radiação infravermelha através de uma amostra, a qual absorve uma fração da radiação em cada frequência ou comprimento de onda a depender dos elementos e ligações existentes no material. Ao absorver determinada energia da radiação, as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. O resultado do ensaio de FTIR aparece em bandas, já que cada mudança no nível de energia vibracional corresponde a diferentes mudanças de níveis rotacionais, ou seja, as linhas se sobrepõem dando origem a bandas de vibração-rotação.

Dependente das massas relativas dos átomos, das constantes das forças de ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto, a frequência de absorção corresponde a uma frequência de vibração de uma parte da molécula da amostra. A intensidade da banda de absorção depende do momento de dipolo, o qual é dado pela carga aplicada a um dos átomos multiplicado pela distância entre elas (HAACK, 2010). Comumente, as moléculas vibram de acordo com as seguintes maneiras: (i) deformação angular simétrica no plano (tesoura, do inglês, *scissor*, ou dobramento angular); (ii) deformação angular simétrica fora do plano (sacudida, do inglês, *wagging*); (iii) deformação angular assimétrica no plano (balanço, do inglês, *rocking*); (iv) deformação angular assimétrica fora do plano (torção, do inglês, *twist*). (v) deformação axial simétrica (alongamento simétrico); (vi) deformação axial assimétrica (alongamento assimétrico) (Figura 22). As deformações axiais ou alongamentos acontecem

quando o movimento é ao longo da ligação, ocorrendo o aumento e a diminuição alternada da distância interatômica. As deformações angulares ocorrem quando há uma mudança do ângulo entre as ligações com um átomo ou um movimento de um grupo de átomos ao comparar com o restante da molécula. Geralmente, os alongamentos requerem maior energia que as deformações (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 2000).

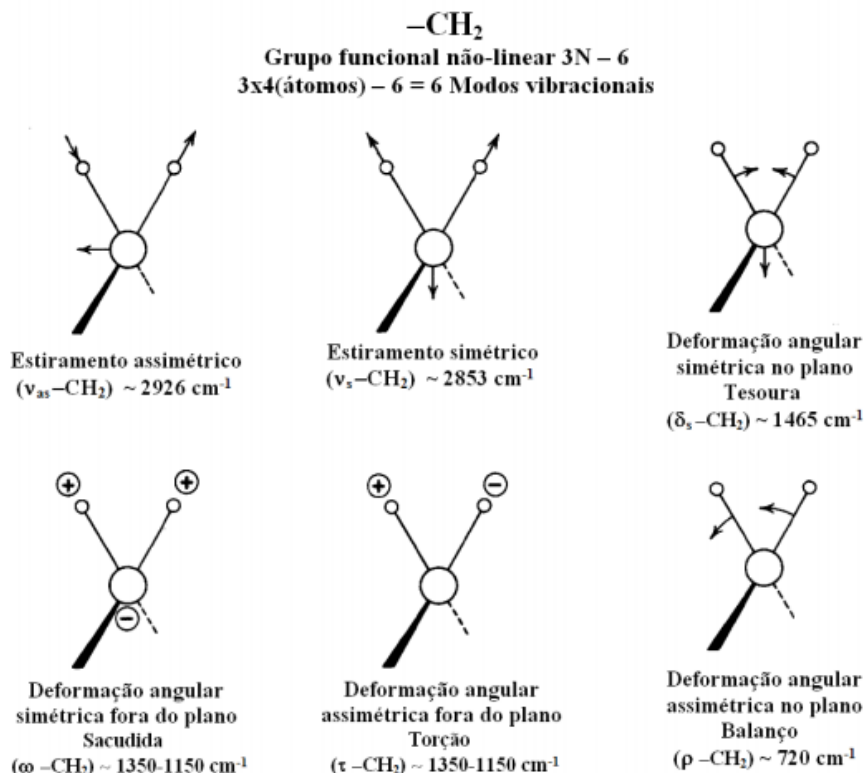


Figura 22: Vibração dos grupos funcionais (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 2000)

Os resultados deste ensaio são as posições das bandas nos espectros no infravermelho, que são apresentadas pelo comprimento de onda (μm) ou pelo número de ondas, ou seja, número de comprimentos de onda por unidade de distância (cm^{-1}), e as intensidades das bandas, que são apresentadas pela porcentagem de transmitância (%T) (Equação 43), razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra (I) e a energia radiante incidente (I_0), ou pela absorbância (A) (Equação 44), que é o logaritmo do inverso da transmitância. Ademais, a intensidade das bandas pode ser classificada como forte, média e fraca.

$$\%T = I/I_0 \times 100 \quad (43)$$

$$A = -\log (1/T) \quad (44)$$

A finalidade deste ensaio, então, é a identificação de grupos funcionais, ou seja, as ligações químicas entre os átomos que compõe os materiais. Entre os ensaios de FTIR, existem os seguintes: (i) Espectroscopia de Refletância Total Atenuada, do inglês, *Attenuated Total Reflectance* (ATR); (ii) Espectroscopia de Transmissão; (iii) Espectroscopia de Absorção.

A Espectroscopia ATR é um tipo de espectroscopia de reflexão onde a amostra é posicionada em cima de um cristal de alto índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho, garantindo que os raios direcionados com determinado ângulo sejam totalmente refletidos ao longo do comprimento da amostra (Figura 23a). Utiliza-se para uma análise quantitativa a absorbância e para a qualitativa a transmitância. A Espectroscopia de Transmissão refere-se ao FTIR tradicional, onde o raio infravermelho atravessa amostras líquidas, gasosas ou sólidas.

A fim de analisar os nano/micromateriais, foi compactada uma amostra para cada tipo com brometo de potássio (KBr), material este que não apresenta espectro no FTIR por ser inorgânico, e foi analisada segundo o método de Transmitância por ser translúcida. As amostras de ligante asfáltico foram analisadas pelo método ATR por serem opacas em lamelas de vidro Figura 23b. Os ensaios foram realizados no equipamento *AVATAR 360 FT-IR da Multi-Bounce HATR* (Figura 23c) à temperatura da sala. Foram efetuados 32 varrimentos, ou seja, leituras e serão apresentados com 32cm⁻¹ de resolução.

Conhecer alguns grupos funcionais e ligações químicas é importante para analisar o impacto das nano/micropartículas no ligante asfáltico. A Tabela 3 apresenta os principais números de onda do betume, do TiO₂ e do ZnO para além do SBS. Destacam-se com maior relevância os grupos funcionais: carbonila C=O (1.700cm⁻¹) e sulfóxido S=O (1.030 cm⁻¹), decorrentes da oxidação do ligante asfáltico. Logo, os materiais que apresentarem uma maior absorbância dessas bandas serão os mais envelhecidos.

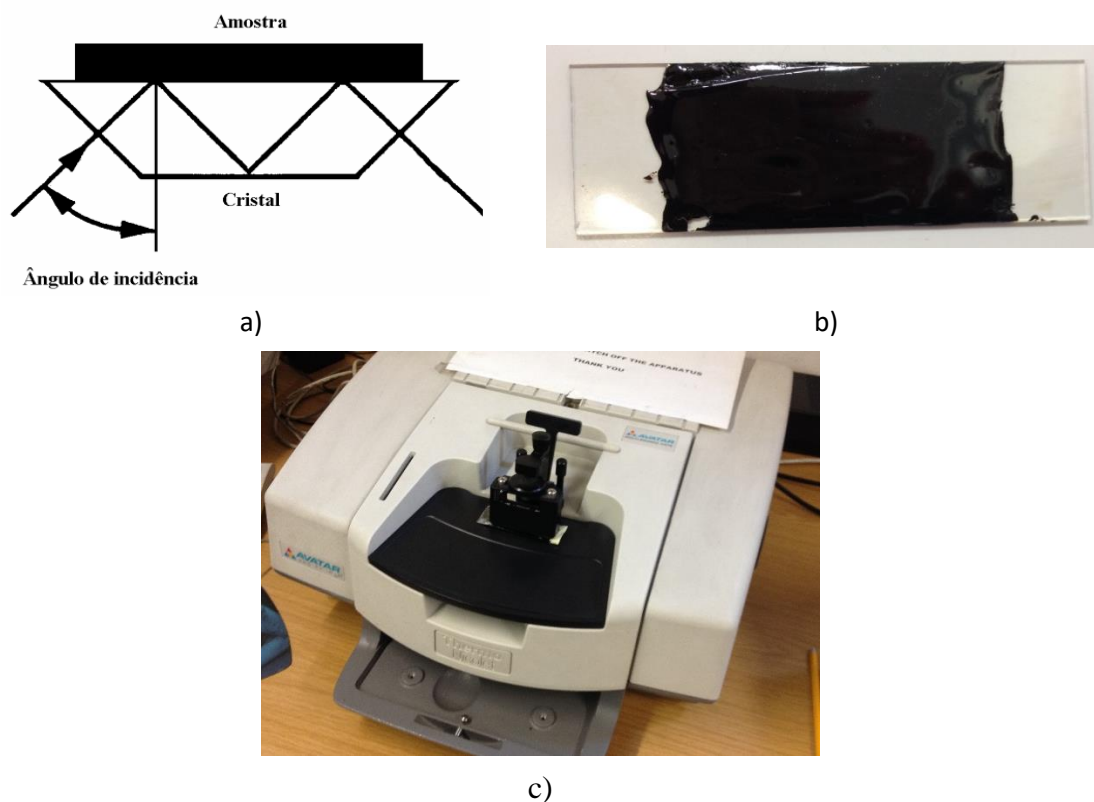


Figura 23: a) Funcionamento do FTIR por reflectância (CAROLEI, 2005); b) Lamela de vidro com ligante asfáltico; c) Equipamento FTIR

Tabela 3: Número de onda referente à ligação química

| Referência | Ligação | Número de onda | Fonte |
|------------------|--|----------------|------------------------------------|
| TiO ₂ | Ti-O | 400-900 | (RIAZ et al., 2014) |
| TiO ₂ | O-H | 3620-3418 | (MINO et al., 2012) |
| TiO ₂ | H-O-H | 1620 | (MINO et al., 2012) |
| ZnO | ZnO | 400-500 | (PHOLNAK et al., 2014) |
| ZnO | O-H | 3435 | (ANŽLOVAR et al., 2012) |
| ZnO | H-O-H | 1646 | (PRAKOSO, 2012) |
| Betume | C-H (CH ₃ e CH ₂) | 2900-3000 | (ZHANG et al., 2016) |
| Betume | C-H (CH ₃ e CH ₂) | 2850 | (ZHANG et al., 2016) |
| Betume | C=C | 1600 | (YAO et al., 2013) |
| Betume | C-H | 1460 | (YAO et al., 2013) |
| Betume | S=O | 1030 | (MASSON; PELLETIER; COLLINS, 2001) |
| Betume | CH ₂ | 725,14 | (MASSON; PELLETIER; COLLINS, 2001) |
| Betume | C=O | 1700 | (CONG et al., 2016) |
| SBS | C=C (butadieno) | 966 | (MASSON; PELLETIER; COLLINS, 2001) |
| SBS | C-H (estireno) | 699-750 | (MASSON; PELLETIER; COLLINS, 2001) |

3.2.3. Avaliação quanto à hidrofobicidade

Para realizar a análise quanto à hidrofobicidade das misturas asfálticas, foram efetuados ensaios de medição do ângulo de contato (em regime dinâmico) de uma gota de água com a superfície em função do tempo. Como apresentado no Capítulo de Revisão Bibliográfica, a capacidade superhidrofóbica é garantida para materiais com ângulo de contato maior que 150°, com a gota apresentando uma aparência praticamente esférica (Figura 24).

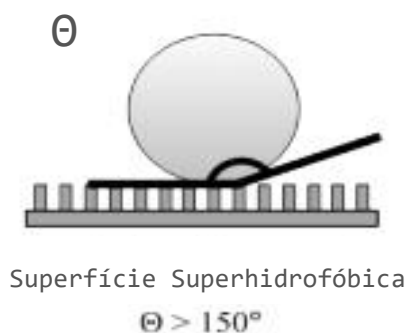


Figura 24: Superfície superhidrofóbica (adaptado de Flores-Vivian et al., 2013)

Existem dois modelos para aferir a capacidade de superfícies repelirem a água: (i) O Modelo de Wenzel (1936) que considera que a água penetra nas microgeometrias da rugosidade da superfície; (ii) e o Modelo de Cassie-Baxter (1945) que considera que a água fica suspensa sobre a rugosidade da superfície (mais de acordo com o estudo de misturas asfálticas segundo Nascimento et. al., 2012).

Utilizando o equipamento OCA 15 plus dataphysics, 3 medidas do ângulo de contato de uma gota d'água de 5 μ L e superfície foram realizadas durante 30 minutos para os tempos 0, 0,333, 0,666, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20 e 30 minutos sob as condições ambientais da sala (humidade relativa e temperatura), tendo sido calculada a média dos valores. Foram realizados a análise de variância (ANOVA) e o teste Post-Hoc de Bonferroni para a análise dos resultados.

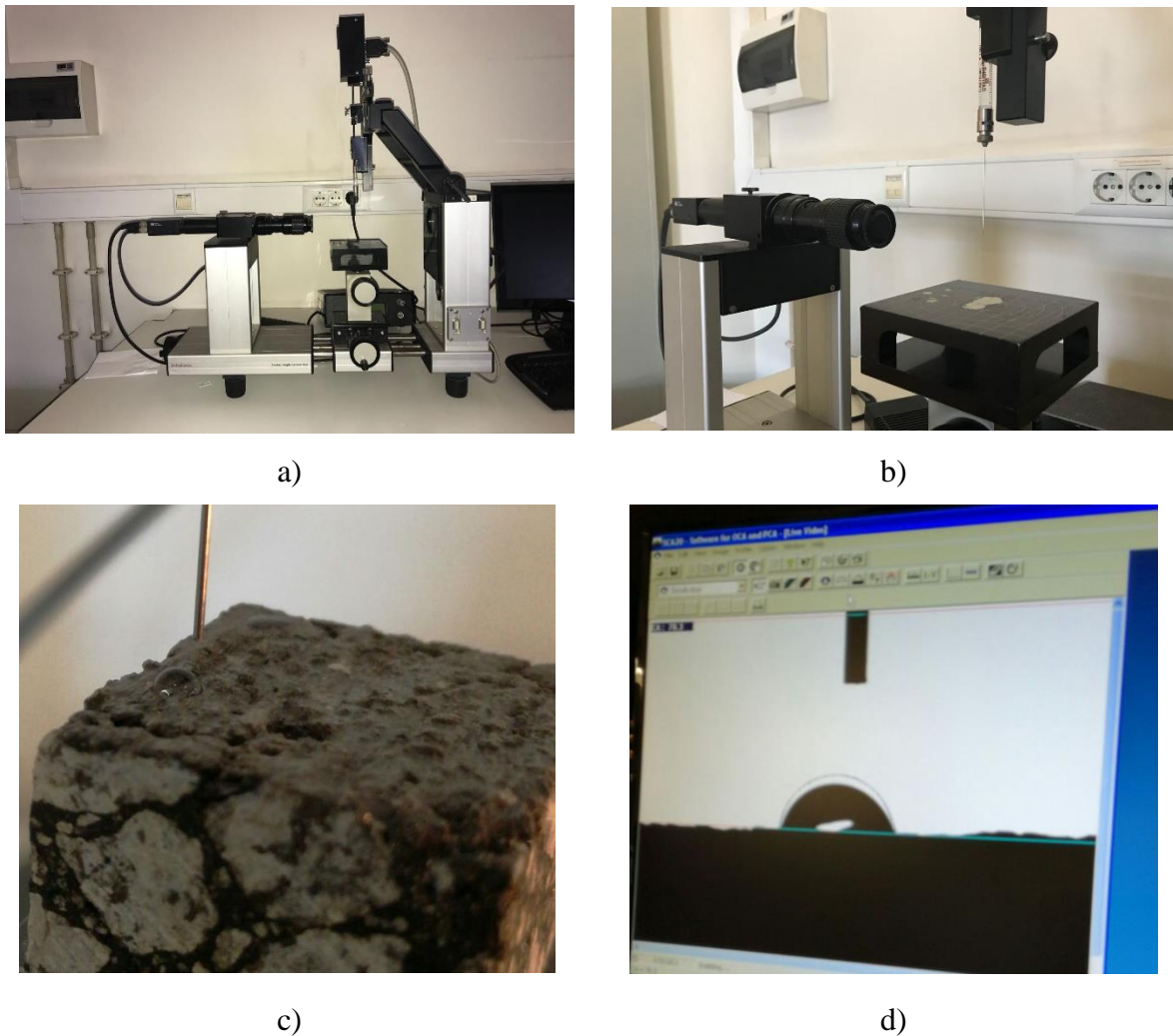


Figura 25: Ângulo de contato: a) Equipamento; b) Detalhe na câmara, seringa e apoio; c) Gota de água posicionada na amostra; d) Software apresentando a imagem da gota

3.2.4. Avaliação quanto às propriedades fotocatalíticas

A Espectroscopia Ótica é uma técnica que mede a quantidade de luz na faixa do visível (ultravioleta a infravermelho), sobre um material que é capaz de absorver, transmitir e refletir. Geralmente é utilizada para a análise da capacidade fotocatalítica de materiais. Uma amostra é inserida no caminho ótico do equipamento, chamado de espectrofotômetro, fazendo que a luz a atravesse, sendo medida diretamente no aparelho. Dessa maneira, calcula-se a transmitância (%T) pela razão entre a intensidade de luz que atravessa a amostra (I_0) e a intensidade de luz emitida (I) vezes 100. A absorbância é determinada para um certo ou para uma faixa de comprimento de onda. Além disso, a partir deste ensaio, é possível determinar o índice de refração (n), o coeficiente de absorção (α), o coeficiente de extinção (k) e a energia de banda

proibida (E_g) ou hiato de energia, em inglês, *band gap*, ou seja, a diferença de energia entre a banda de valência (maior energia) e a banda de condução (menor energia). A condutividade eletrônica da amostra está relacionada com a E_g , pois os elétrons poderão movimentar-se livremente entre essas bandas.

Desta maneira, existem quatro tipos de sólidos: (i) condutores ou metais: as bandas de energia estão sobrepostas, não há *band gap*; (ii) semi-condutores: banda de valência totalmente ocupada e banda de condução vazia, *band gap* entre 0 e 4 eV; (iii) semimetais: banda de valência ocupada e banda de condução vazia, *band gap* próximo de zero; (iv) isolantes: banda de valência totalmente ocupada e banda de condução vazia, porém com *band gap* alto (maior que 5 eV), resultando em inexistência de condução (SABINO, 2007).

Para este ensaio será utilizado o equipamento UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu (UV-210 PC). Será, dessa forma, medido e calculado pela reflexão difusa o hiato de energia dos semicondutores utilizados nesta pesquisa utilizando a função de Kubelka-Munk (Equações 40 a 41) (CASTREJÓN-SÁNCHEZ V.H; ENRIQUE; M, 2014; DŽIMBEG-MALČIĆ; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ; ITRIĆ, 2011; HECHT, 1976).

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (40)$$

$$(F(R) \times hv)^m = c \times (hv - E_g) \quad (41)$$

Onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk, R representa a reflectância de uma superfície totalmente opaca suficientemente espessa em que a luz não atravessa, S e R os coeficientes de espalhamento e de absorção Kubelka-Munk, c uma nova constante dependente das constantes K e S , hv é a energia de um fóton incidente, m é uma constante de valor entre 1/2 e 2, a qual depende se o material apresenta hiato de energia indireto ou direto respectivamente. Seu valor para o TiO₂ e para o ZnO é 1/2. O valor do hiato de energia (E_g) é determinado pela plotagem de um gráfico onde a abscissa é hv e a ordenada $(F(R) \times hv)^m$ para $(F(R) \times hv)^m = 0$.

A fim de se proceder a avaliação do desempenho fotocatalítico, foram realizados ensaios no espectrofotômetro através da aquisição do espectro de absorbância de uma solução aquosa de um composto orgânico, o corante Rodamina B (RhB), em função do tempo de irradiação de luz

ultravioleta (UV). Para isso, foram utilizadas três amostras para cada situação. O correspondente cálculo do rendimento de fotodegradação (Φ) será feito pela Equação 42 (lei de Beer–Lambert). O RhB apresenta a cor rosa, a qual vai se atenuando progressivamente durante o processo, com a absorbância máxima variando de A_o (inicial) para A (em diferentes tempos).

$$\Phi (\%) = \left(\frac{A_o - A}{A_o} \right) \times 100 \quad (42)$$

Inicialmente as amostras de mistura asfáltica foram mergulhadas em 30 mL de solução aquosa de RhB com uma concentração de 5ppm (pH 5). Todos os sistemas foram fechados com um filme transparente com 90% de transmitância entre 292 e 900 nm com a finalidade de evitar a evaporação do corante, que causa o aumento da concentração da solução, podendo interferir nos resultados de fotodegradação. Inicialmente as amostras foram submetidas a 6 horas no escuro a fim de separar o efeito da adsorção do corante nas misturas asfálticas. Após isso foram submetidas a radiação 11 W/m a uma distância de 25cm da lâmpada 300 W - OSRAM Ultra Vitalux lamp (Figura 26), a qual simula as condições de irradiação solar.



Figura 26: Degradação Fotocatalítica

A fim de avaliar a capacidade de fotodegradação das misturas asfálticas, foram retiradas amostras de 3 ml da solução aquosa durante o processo para a medição do espectro de

absorbância e da concentração de RhB. Dessa maneira, a diminuição da variação da concentração da solução aquosa de RhB indica a degradação dos poluentes orgânicos (FERNANDES, 2011) (Figura 27).

Foram realizados a análise de variância (ANOVA) e o teste Post-Hoc de Bonferroni para a análise dos resultados.

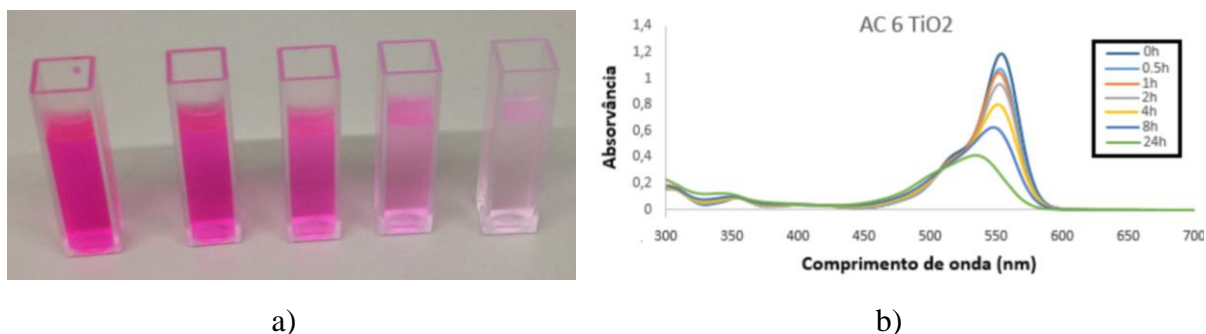


Figura 27: a) solução de Rodamina B descolorando e reduzindo a concentração; b) diminuição do máximo de absorbância durante o tempo de irradiação (FERREIRA, 2016)

3.2.5. Avaliação do impacto dos semicondutores na resistência à tração

O ensaio *Indirect Tensile Strenght Ratio* (ITSR) permite avaliar a sensibilidade das misturas asfálticas à água a partir da razão entre a resistência à tração indireta de 3 amostras condicionadas à água e 3 amostras de referência, ou seja, sem condicionamento. O ensaio de resistência à tração indireta (do inglês, *Indirect Tensile Strenght - ITS*), conhecido como ensaio brasileiro, foi criado pelo professor brasileiro Lobo Carneiro inicialmente com o objetivo de avaliar amostras de cimento Portland. Porém, desde a década de 70, é também utilizado para a avaliação de misturas asfálticas quanto à compressão diametral. O ensaio é realizado à temperatura de 15°C com o uso da prensa Marshall de acordo com a norma EN 12697:2003 (Figura 28). A partir da Equação 37, é possível calcular a tensão de tração correspondente à rutura dos provetes.



Figura 28: Ensaio de Resistência à Tração Indireta

$$ITS = \frac{2F}{\pi LD} \quad (37)$$

Onde *ITS* (*Indirect Tensile Strength*) é a resistência à tração da mistura asfáltica (MPa), *F* é o máximo carregamento aplicado (N), *L* é a altura da amostra (mm) e *D* é o diâmetro do provete (mm). A fim de calcular o ITSR, será utilizada a Equação 38.

$$ITSR = 100 \frac{ITS_{cond}}{ITS_{ncond}} \quad (38)$$

Onde *ITSR* é dado em percentual (%), *ITS_{cond}* é a média dos valores do *ITS* das amostras condicionadas e *ITS_{ncond}* é a média dos valores do *ITS* das amostras não condicionadas.

Com a finalidade de avaliar apenas o impacto dos semicondutores às misturas asfálticas, foram aspergidos com a solução TiO₂ ZnO 3 provetes de cada mistura. A seguir, foram condicionados ao procedimento de imersão à água os grupos tratados e não tratados. Para analisar o impacto, foi calculado um índice de resistência (*RI*) pela Equação (39).

$$RI = \frac{ITS_{cond_f} - ITS_{cond}}{ITS_{cond}} \quad (39)$$

Onde σ_{cond_f} é a média dos valores do ITS das amostras condicionadas tratadas (funcionalizadas) e σ_{cond} é a média dos valores do ITS das amostras condicionadas não tratadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de AFM e FTIR, apresentados no primeiro subcapítulo dos Resultados e Discussões, foram obtidos em amostras de ligante asfáltico aspergidos com os semicondutores. Os demais ensaios, impacto dos semicondutores na resistência à tração, ângulo de contato e fotocatalise após a funcionalização apresentados no segundo subcapítulo, porém, foram obtidos em amostras de misturas betuminosas.

4.1. Avaliação do efeito da funcionalização no ligante asfáltico

4.1.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Neste ensaio, objetiva-se caracterizar morfológicamente o ligante asfáltico aspergido por nano/micropartículas (existência das diferentes fases e suas dimensões). A inexistência das fases poderá indicar uma alteração superficial no ligante asfáltico. Na Figura 29 e na Tabela 4, são apresentados as imagens e os resultados do AFM para o ligante Cepsa 35/50.

As estruturas em abelha foram identificadas no ligante asfáltico sem a presença de nano/micropartículas, com TiO₂ e com TiO₂ + ZnO. A amostra com ZnO apresenta um impacto na sua superfície do ligante asfáltico pelo desaparecimento dessa estrutura, a qual está apresentada no ligante convencional. Com relação à rugosidade máxima das amostras, quando adicionado TiO₂ ao ligante asfáltico, houve um aumento de 16,5% dessa propriedade. Quando adicionado ZnO separadamente e combinado com TiO₂, porém, houve uma diminuição da rugosidade máxima em 28,2% e 48,1% respectivamente. Com relação ao comprimento da estrutura do tipo abelha, o ligante quando aspergido por TiO₂ praticamente manteve o valor de comprimento, porém quando aspergido em combinação com o ZnO diminuiu essa característica em 30%.

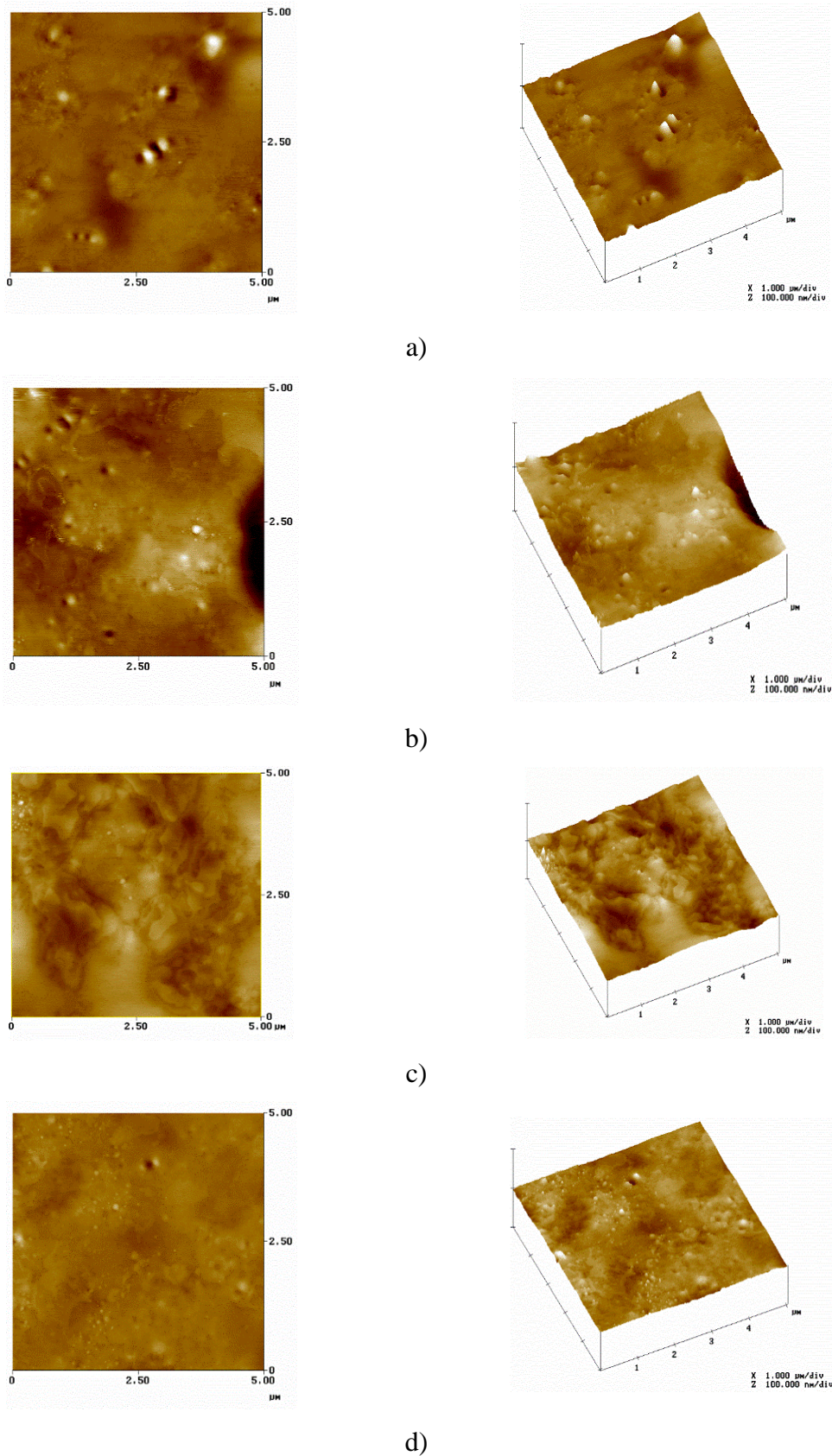


Figura 29: Resultados AFM: a) AFM do Cepsa 35/50; b) AFM do Cepsa 35/50 + TiO₂; c) AFM do Cepsa 35/50 + ZnO; d) AFM do Cepsa 35/50 + TiO₂ + ZnO

Tabela 4: Resultados do AFM para as amostras do ligante asfáltico 35/50

| Ligante asfáltico 35/50 | Rugosidade máxima (nm) | Comprimento médio da estrutura do tipo abelha (nm) |
|-------------------------|------------------------|--|
| Referência | 50,3 | 786,1 |
| TiO ₂ | 58,6 | 788,1 |
| ZnO | 36,1 | - |
| TiO ₂ + ZnO | 26,1 | 546,9 |

Na Figura 30 e na Tabela 5 são apresentados as imagens e os resultados do AFM para o ligante Elaster 13/60. As estruturas em abelha foram claramente identificadas no ligante asfáltico sem a presença de nano/micropartículas e com TiO₂ separadamente e em combinação com ZnO. Com relação à rugosidade máxima das amostras, quando adicionado TiO₂ ao ligante asfáltico, houve uma manutenção dessa propriedade com menos de 1% de alteração. Quando adicionado ZnO separadamente e em combinação com TiO₂, porém, houve uma diminuição da rugosidade máxima em 41,8% e 44,7% respectivamente. Com relação ao comprimento da estrutura do tipo abelha, o ligante quando aspergido por TiO₂ diminuiu essa característica em 30% enquanto quando aspergido pela combinação dos semicondutores diminuiu em 22%.

Visualmente, nota-se que o ligante Elaster apresenta uma maior quantidade de estruturas do tipo abelha em geral ao comparar com o ligante convencional de penetração 35/50. Isso pode ser notado inclusive pela rugosidade máxima das amostras, ou seja, as amostras com maior número de estruturas do tipo abelha apresentaram maior rugosidade máxima. Pode-se concluir que, quando adiciona ZnO ao ligante asfáltico, há uma redução da rugosidade máxima quer para o ligante asfáltico convencional quer para o modificado. A redução da rugosidade máxima foi semelhante quando se combinaram as partículas. Superficialmente há um impacto maior quando adicionado o ZnO.

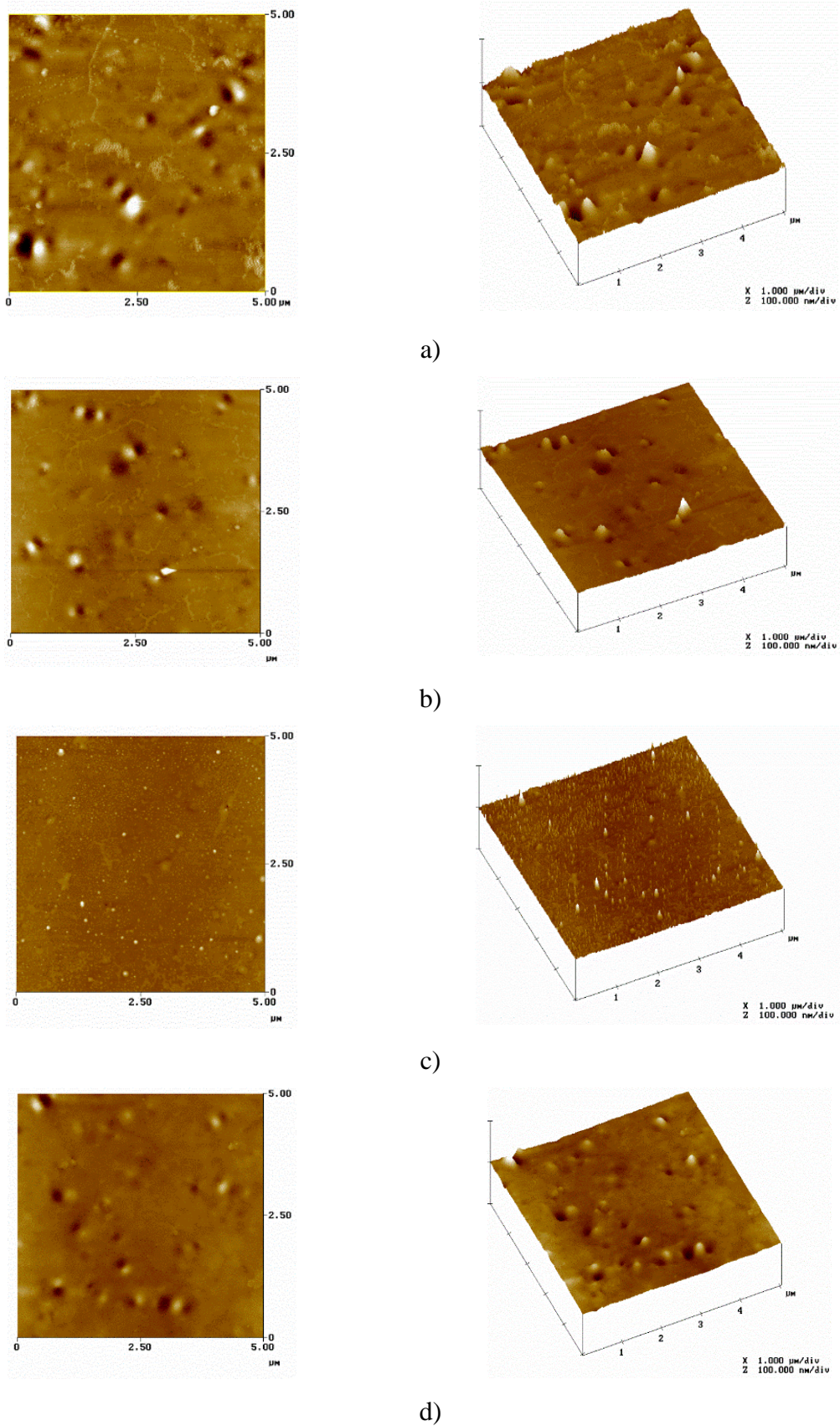


Figura 30: a) AFM do Elaster 13/60; b) AFM do Elaster 13/60 + TiO₂; c) AFM do Elaster 13/60 + ZnO; d) AFM do Elaster 13/60 + TiO₂ + ZnO

Tabela 5: Resultados do AFM para as amostras de Elaster 13/60

| Ligante Asfáltico Elaster 13/60 | Rugosidade máxima (nm) | Comprimento médio da estrutura do tipo abelha (nm) |
|---------------------------------|------------------------|--|
| Referência | 65,1 | 976,5 |
| TiO ₂ | 64,6 | 683,6 |
| ZnO | 37,9 | - |
| TiO ₂ + ZnO | 36,0 | 756,8 |

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A seguir, nas Figura 31 e Figura 32, é apresentada a Espectroscopia dos betumes sem as nano/micropartículas e das nano/micropartículas separadamente. A Tabela 3, relativa aos números de onda de algumas ligações químicas, auxiliará na interpretação dos resultados de FTIR.

No espectro do TiO₂, é possível notar um pico no comprimento de onda de 502 cm⁻¹ referente à ligação Ti-O e num comprimento de onda de 3448 e 1636 cm⁻¹ que é referente respectivamente ao grupo hidroxila da água pela absorção de humidade e à água molecular absorvida na superfície do TiO₂ (MINO et al., 2012; RIAZ et al., 2014). Em relação ao espectro do ZnO, vê-se um pico evidente em um comprimento de onda de 432 cm⁻¹. Os picos referentes à água também estão presentes no espectro do ZnO, em torno de 3419 e entre 1700-1400cm⁻¹ (ANŽLOVAR et al., 2012; PHOLNAK et al., 2014).

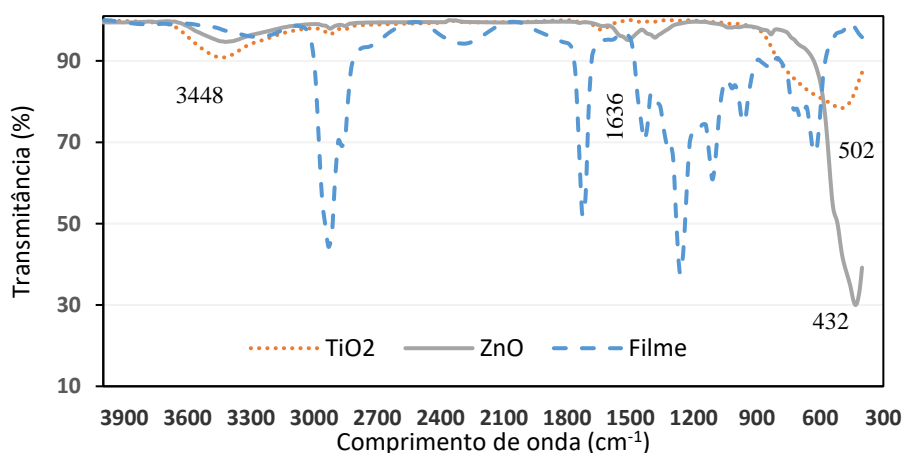


Figura 31: FTIR dos semicondutores e do filme

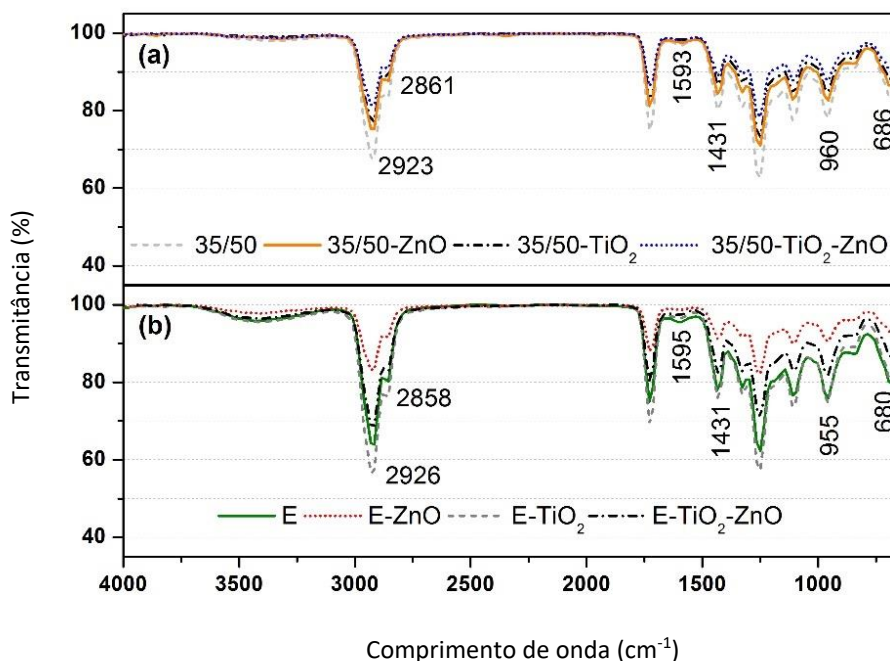


Figura 32: FTIR dos ligantes asfálticos 35/50 e Elaster (E) aspergidos com os semicondutores

Para realizar a análise do FTIR dos ligantes asfálticos, as lamelas foram cobertas por um filme transparente para a proteção do equipamento. É notada uma acentuação nos picos referidos para o butadiene (960 cm⁻¹) e para o estireno (685 cm⁻¹), ambos devido ao SBS presente no ligante comercial Elaster ao comparar com o ligante convencional. Os picos nos comprimentos de onda 2923 e 2861 são respectivamente relativos à vibração do alongamento assimétrico do C-H (CH₃ e CH₂) e do alongamento simétrico do C-H (CH₃ e CH₂). Já o pico a 1593 cm⁻¹ está relacionado com as vibrações do C=C aromático e do alongamento do C-H e o pico a 1431 cm⁻¹, com a flexão do C-H. É possível notar que a aspersão de ZnO apresentou maior impacto neste ligante, apresentando um impacto na transmitância dos grupos funcionais. Diferentemente do ligante Elaster, o 35/50 apresentou pouca alteração no seu espectro.

4.2. Avaliação da funcionalização das misturas asfálticas

4.2.1. Ângulo de contato

A Figura 33 e a Tabela 6 apresentam os resultados de ângulo de contato (molhabilidade) das misturas com os diferentes tratamentos e níveis de desgaste superficial: 0,25; 0,5 e 1% em relação à perda de massa das amostras.

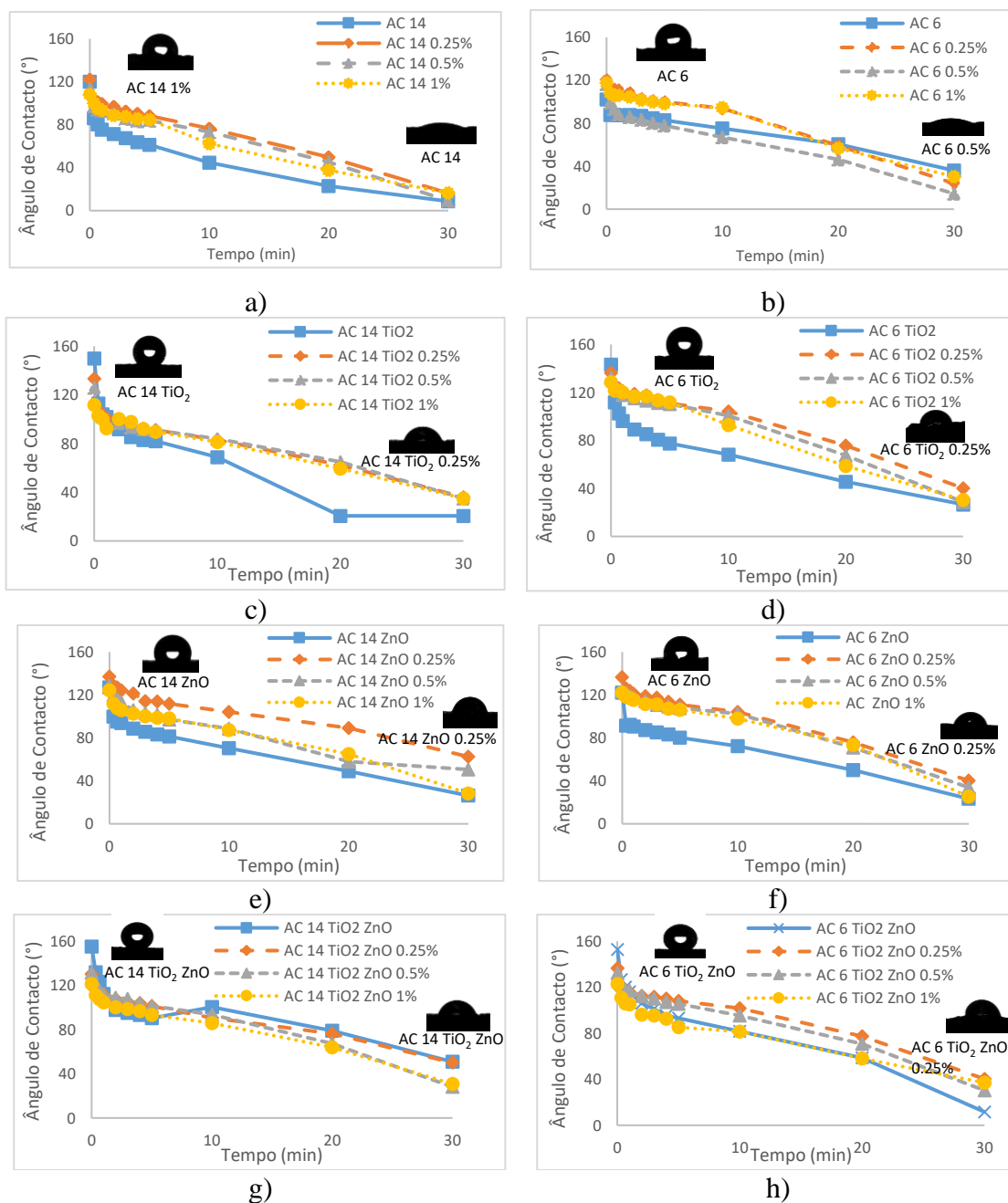


Figura 33: Ângulo de contato: a) AC 14; b) AC 6; c) AC 14 TiO₂; d) AC 6 TiO₂; e) AC 14 ZnO; f) AC 6 ZnO; g) AC 14 TiO₂ ZnO; h) AC 6 TiO₂ ZnO

O ângulo de contato para o tempo igual a zero para as misturas antes da abrasão, foram maiores do que o das amostras desgastadas. Em geral, depois disso, foi o contrário. Para ambas as misturas, o maior ângulo de contato inicial foi para as amostras tratadas com TiO₂ ZnO. A superhidrofobicidade, ângulo maior que 150° foi garantida para as misturas AC 14 TiO₂, AC 14 TiO₂ ZnO and AC 6 TiO₂ ZnO. O ângulo inicial é o mais importante pois facilitará a drenagem da água para as bermas, reduzindo o seu tempo de percurso. O menor ângulo foi para as amostras AC 14 sem tratamento após 1% de abrasão (108°) e para AC 6 sem tratamento e sem abrasão (102°). Após 30 minutos, os maiores valores de ângulo de contato foram para AC 14 ZnO 0,25% (63°), AC 14 TiO₂ ZnO (51°), AC 6 TiO₂ 0,25% (40°), AC 6 ZnO 0,25% (40°) and AC 6 TiO₂ ZnO 0,25% (40°), enquanto AC 14 (9°) apresentou os menores (Tabela 6). Vale ressaltar que o desgaste aplicado alterou mais as soluções com os diferentes tratamentos do que a mistura referência, sem tratamento.

Tabela 6: Resumo dos máximo e mínimo ângulos de Contato

| Mistura | Tratamento | Máximo Ângulo de Contato | | | | Mínimo Ângulo de Contato | | | |
|---------|----------------------|---------------------------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | | Inicial Abrasão (%) | Ângulo (°) | Final Abrasão (%) | Ângulo (°) | Inicial Abrasão (%) | Ângulo (°) | Final Abrasão (%) | Ângulo (°) |
| AC 14 | - | 0.25 | 122 | 1.00 | 17 | 1.00 | 108 | - | 9 |
| | TiO ₂ | - | 150 | 0.25 | 36 | 1.00 | 112 | - | 21 |
| | ZnO | 0.25 | 137 | 0.25 | 63 | 1.00 | 124 | - | 26 |
| | TiO ₂ ZnO | - | 155 | - | 51 | 1.00 | 121 | 0.50 | 28 |
| AC 6 | - | 0.25 | 120 | - | 36 | - | 102 | 0.50 | 14 |
| | TiO ₂ | - | 143 | 0.25 | 40 | 1.00 | 129 | - | 27 |
| | ZnO | 0.25 | 136 | 0.25 | 40 | - | 122 | - | 23 |
| | TiO ₂ ZnO | - | 153 | 0.25 | 40 | 1.00 | 123 | - | 12 |

Com os resultados de ângulo de contato, foi realizada uma análise de variância, ANOVA, para os fatores abrasão, tratamento, tempo e mistura, com a finalidade de determinar se existe uma interação efetiva entre as variáveis dependentes nos resultados de ângulo de contato para um nível de significância de $(1 - \alpha = 0,1)$. Tal parâmetro indica do risco (%) de conclusão que um efeito existe quando realmente não existe. Mistura ($p < 0,001$), Tempo ($p < 0,001$), Tratamento ($p < 0,001$) e Abrasão ($p < 0,1$) tiveram uma influência significativa nas medidas de ângulo de contato. Somente as interações, porém, das variáveis a seguir tiveram um efeito significativo nos resultados da variável independente: i) Mistura e Tratamento ($p < 0,001$); ii) Mistura e

Abrasão ($p < 0,01$); iii) Tratamento e Abrasão ($p < 0,001$); iv) Mistura, Tempo e Tratamento ($p < 0,01$).

A aplicação do teste Post-Hoc Bonferroni ao ângulo de contato para um nível de significância ($1 - \alpha = 0,1$) indica as seguintes conclusões para cada fator considerado:

Fator 1 - Tempo

A média dos resultados de ângulo de contato para o tempo igual a zero foram maiores ao comparar com os resultados dos tempos maiores que 0,333s ($p < 0,001$). A média dos valores de ângulo de contato para os tempos 0,666 e 0,333, 1 e 0,333, 1 e 0,666, 2 e 0,666, 2 e 1, 3 e 1, 3 e 2, 4 e 2, 4 e 3, 5 e 2,5 e 3, 5 e 4 s não apresentaram diferenças significativas nos resultados ($p > 0,1$). Para todos os outros tempos, a diferença da média dos resultados de ângulo de contato foi significativamente diferente ($p < 0,1$). Pode-se concluir que o tempo mais importante para a medida do ângulo de contato é para o tempo igual a zero.

Fator 2 - Tratamento

A média entre as medidas de ângulo de contato para as amostras tratadas foram significativamente maiores ao comparar com as amostras não tratadas ($p < 0,001$), mas as médias dos resultados entre as amostras tratadas com as diferentes aspersões não diferem significativamente entre si. Pode-se concluir que a hidrofobicidade das amostras tratadas foi maior do que o das amostras não tratadas.

Fator 3 - Desgaste

A média entre as medidas do ângulo de contato para as amostras desgastadas apresentaram diferenças significativas quando comparadas com as amostras antes da abrasão: 0,25% ($p < 0,001$); 0,5% ($p < 0,001$) and 1% ($p < 0,05$). Somente os resultados das amostras desgastadas com 0,25% e 1% diferiram significativamente ($p < 0,05$). Pode-se concluir que o ângulo de contato para desgastes sucessivos foi similar.

Fator 4 - Mistura

A média dos resultados de ângulo de contato para a AC 14 foi significativamente menor do que a da AC 6 ($p < 0,001$). Isso foi devido ao fato de que a AC 6 apresentou uma menor diminuição do ângulo de contato do que a AC 14 entre o tempo inicial e o final considerando a média dos resultados, apresentando no gráfico da Figura 33 curvas mais acima para aquela mistura. Provavelmente, isso foi devido ao ligante modificado presente na mistura AC 6. Porém, como comentado, a propriedade superhidrofóbica foi somente atingida para a AC 14 em duas situações (TiO₂ e TiO₂ ZnO) e para a AC 6 em uma situação (TiO₂ ZnO), devido ao ângulo inicial maior que 150°.

4.2.2. Eficiência fotocatalítica

Inicialmente, os semicondutores foram avaliados pela reflectância difusa para o cálculo do hiato de energia. Tal ensaio é justificado para a análise da energia de ativação necessária para iniciar o processo, o qual acontecerá sobre a superfície das misturas asfálticas. Para o cálculo do hiato de energia dos semicondutores, foi utilizada a equação de Kubelka-Munk. Dessa forma, foi gerado um gráfico $(F(R) \times E)^{1/2}$ versus E. O hiato de energia é dado pela extrapolação da reta para $(F(R) \times E)^{1/2} = 0$ (Figura 34).

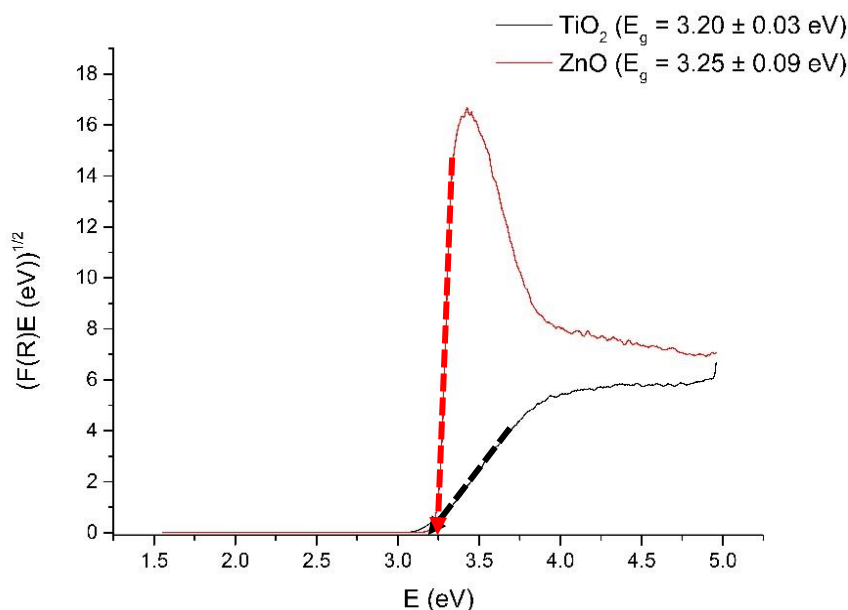


Figura 34: Cálculo do hiato de energia dos semicondutores

O valor do hiato de energia dos semicondutores, 3,20 eV para o TiO₂ e 3,25 eV para o ZnO, é similar entre eles e próximo ao valor reportado pela literatura (ANŽLOVAR et al., 2012; VASILAKI et al., 2015; WANG et al., 2016). Para o início da fotocatalise, o dióxido de titânio utilizado necessitará de um fóton com um comprimento de onda entre 384 e 391 nm e o óxido de zinco, 372 e 392 nm. Tal comprimento de onda representa a luz ultravioleta A (UV A), que está entre 315 e 400 nm (VENTURINI; BACCHI, 2009).

A Figura 35 apresenta os resultados de fotocatalise para as misturas asfálticas. Durante 6 horas, as amostras foram submetidas a um período no escuro para avaliar a adsorção sem a fotocatalise.

Depois de estar constante, a lâmpada foi ligada. Após 8 horas de irradiação, os melhores resultados para a eficiência fotocatalítica foram os das amostras tratadas com TiO₂ (57%) e TiO₂ ZnO (56%) para a mistura AC 14 e TiO₂ ZnO para a AC 6 (49%).

Os resultados mostram que a combinação desses materiais foi mais eficiente para a mistura AC 6, pois houve um aumento de 18% da eficiência fotocatalítica ao comparar com as amostras tratadas apenas com TiO₂. Para a AC 14 a combinação não apresentou nenhum impacto. Após a abrasão, a pior situação foi para a AC 14 tratada com ZnO, que apresentou uma diminuição média de 59%. Para a AC 6, a diminuição foi de 48%. A melhor fixação dos semicondutores foi para a AC 6 TiO₂, que apresentou uma menor diminuição da eficiência fotocatalítica (8%) ao comparar com as amostras desgastadas.

Após 24 horas de irradiação, ensaio realizado somente para as amostras antes da abrasão, os resultados mostraram que as amostras sem tratamento apresentaram uma eficiência de 29% e 36% respectivamente para a AC 14 e a AC 6. Provavelmente isso foi devido a presença de semicondutores expostos nos agregados na lateral das amostras cortadas.

Foi possível degradar para a mistura AC14 entre 79% (AC 14 ZnO) e 92% (AC 14 TiO₂ ZnO) do corante, enquanto que para a AC 6 a degradação compreendeu-se entre 57% (AC 6 ZnO) e 81% (AC 6 TiO₂ ZnO).

Após a dopagem, isto é, quando os semicondutores foram combinados, os resultados mostraram um aumento em 8% para a AC 14 e em 13% para a AC 6 comparando com as amostras tratadas somente com TiO_2 .

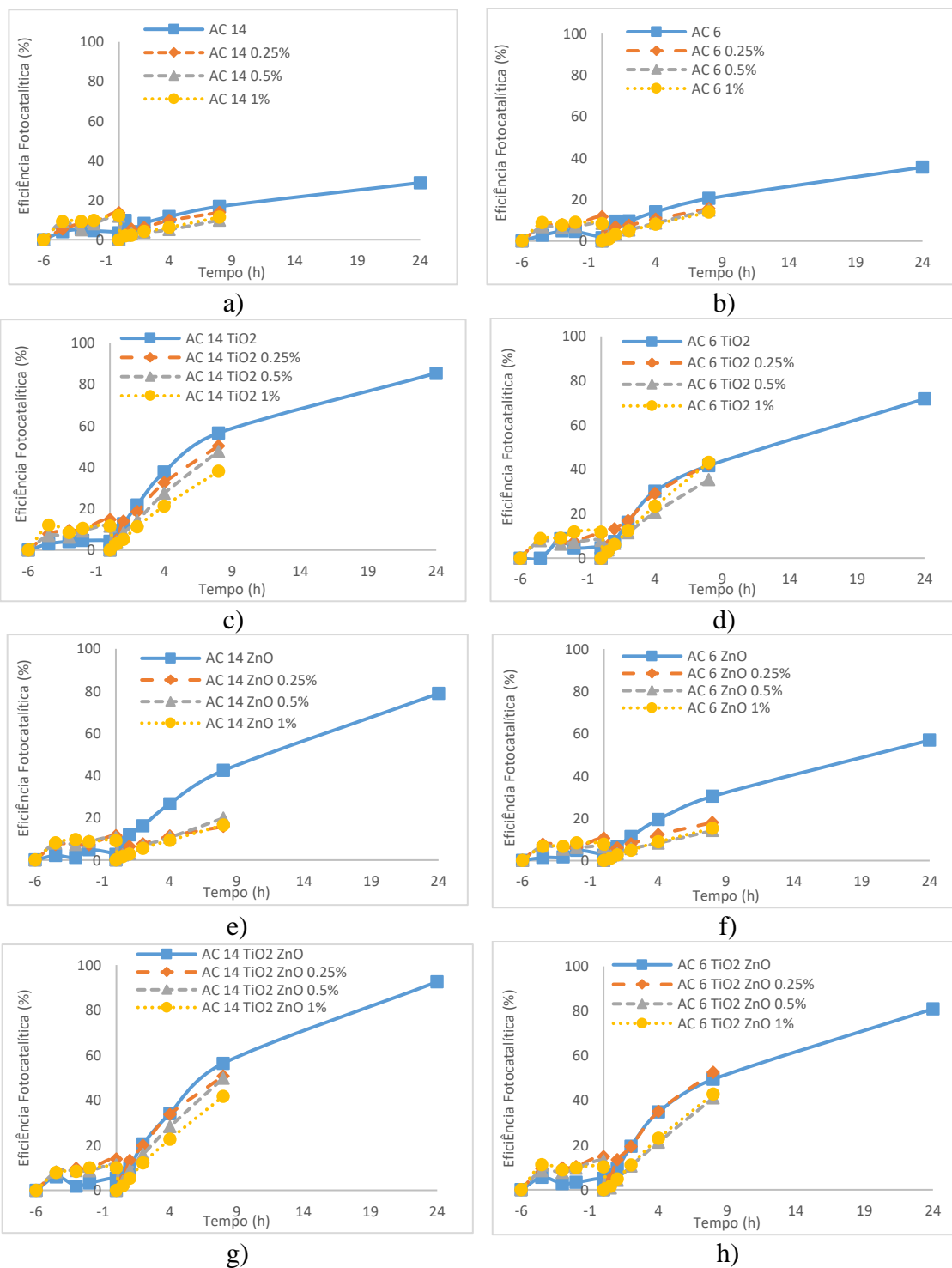


Figura 35: Eficiência Fotocatalítica: a) AC 14; b) AC 6; c) AC 14 TiO_2 ; d) AC 6 TiO_2 ; e) AC 14 ZnO ; f) AC 6 ZnO ; g) AC 14 TiO_2 ZnO ; h) AC 6 TiO_2 ZnO

A análise da variância ANOVA, para um nível de confiança ($1 - \alpha = 0,1$), revelou que as variáveis independentes (fatores) apresentam uma influência significativa nas medidas de eficiência fotocatalítica: Mistura ($p < 0,01$), Tempo ($p < 0,001$), Tratamento ($p < 0,001$) e Abrasão ($p < 0,001$). Somente as interações entre as seguintes variáveis tiveram um impacto significativo na fotocatalise: i) Mistura e Tratamento ($p < 0,01$); ii) Mistura e Abrasão ($p < 0,05$); iii) Tratamento e Abrasão ($p < 0,1$); iv) Tempo e Abrasão ($p < 0,001$). A interação entre a combinação de quaisquer 3 variáveis independentes apresentou influência significativa nas medidas de eficiência fotocatalítica ($p < 0,1$).

A análise dos resultados do teste Post-Hoc Bonferroni aplicado à eficiência fotocatalítica para um nível de significância ($1 - \alpha = 0,1$) revela as seguintes conclusões para cada fator estudado:

Fator 1 - Tempo

As médias de eficiência fotocatalítica para os tempos 0,5h e 1h não difeririam significativamente. As médias da eficiência fotocatalítica nos tempos 1h e 2h diferiram significativamente ($p < 0,05$). Para as diferentes horas, todas as outras médias de eficiência fotocatalítica diferiram entre si com $p < 0,01$. Como esperado, a eficiência fotocatalítica aumenta com o tempo de irradiação de luz.

Fator 2 - Tratamento

A média da eficiência fotocatalítica das amostras tratadas apresentou diferenças significativas ($p < 0,01$) comparando com os resultados das amostras não tratadas, exceto para as amostras tratadas com ZnO. Ademais, a média da eficiência fotocatalítica das amostras tratadas com TiO₂ e TiO₂ ZnO diferiram significativamente quando comparadas com a das amostras tratadas somente com ZnO. É importante ressaltar que a média da eficiência fotocatalítica das amostras tratadas com TiO₂ não diferiu significativamente da das amostras tratadas com a combinação dos semicondutores. Pode-se concluir então que não é recomendado utilizar ZnO separadamente nem em combinação com TiO₂, analisando apenas os resultados de fotocatalise.

Fator 3 - Desgaste

A média da eficiência fotocatalítica das amostras antes da abrasão foi significativamente maior quando comparada com a das amostras com um nível de desgaste de 0.5% ($p < 0,05$) e 1% ($p < 0,001$), mas semelhante à do nível 0,25%. No entanto, a média da eficiência fotocatalítica entre as amostras desgastadas não apresentou diferenças significativas entre si. Pode-se concluir que o primeiro nível de desgaste foi reduzido, mas por outro lado os outros foram elevados.

Fator 4 - Mistura

A média da eficiência fotocatalítica para as diferentes misturas não diferiu significativamente. Pode-se concluir que o substrato asfáltico utilizado não foi importante na funcionalização.

4.6. Impacto dos semicondutores na resistência à tração

Para analisar o impacto dos semicondutores nas misturas asfálticas, foi realizado o ensaio de resistência à tração indireta após imersão dos provetes aspergidos por TiO₂ ZnO em água (Figura 36). A escolha dessa solução foi dada pela melhor entre as alternativas avaliadas quanto aos ensaios do impacto ao ligante (AFM e FTIR) e das novas capacidades (ângulo de contacto e eficiência fotocatalítica). Foi calculado um índice (RI), que relaciona a resistência dos provetes tratados com os não tratados. O RI foi de -2,9% para a AC 6 e 0,1% para a AC 14. Após a aplicação dos semicondutores, as misturas asfálticas tiveram praticamente o mesmo comportamento avaliado pela resistência à tração indireta após a imersão em água. Pode-se concluir que a aspersão superficial não influencia a resistência à tração das misturas asfálticas como esperado.

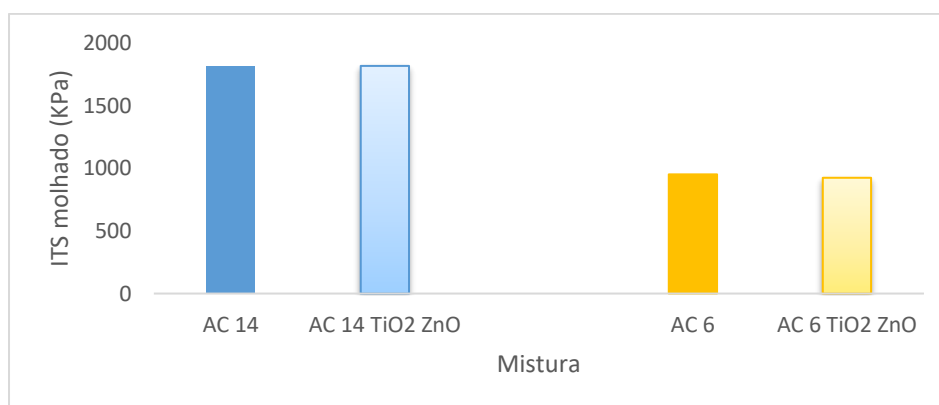


Figura 36: Resistência à tração indireta após condicionamento da água

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PRESPECTIVAS FUTURAS

5.1. Conclusões

Este estudo teve como objetivo desenvolver e avaliar misturas asfálticas fotocatalíticas, superhidrófobas e auto-limpantes, aspergidas com soluções aquosas de TiO₂ e/ou ZnO. Este objetivo principal foi atingido e foram definidas as condições da sua concretização.

O desenvolvimento do estudo compreendeu 3 fases principais. Na primeira fase, amostras de betume foram avaliadas quimicamente e morfológicamente para se confirmar se houve alguma deterioração do betume após a aspersão das soluções aquosas preparadas. Em seguida, dois tipos de misturas asfálticas funcionalizadas com TiO₂ ZnO foram avaliados mecanicamente através do ensaio de resistência à tração indireta em provetes imergidos em água, a fim de se verificar se houve impactos mecânicos causados pelos semicondutores. Finalmente, as amostras foram avaliadas pelo Ângulo de Contato da Água e pela Eficiência Fotocatalítica para analisar essas novas capacidades. Foram avaliadas oito combinações de misturas e semicondutores: a) AC 14; b) AC 6; c) AC 14 TiO₂; d) AC 6 TiO₂; e) AC 14 ZnO; f) AC 6 ZnO; g) AC 14 TiO₂ ZnO; h) AC 6 TiO₂ ZnO. Os resultados da atividade experimental levaram conclusões a seguir apresentadas.

No que respeita aos resultados de Microscopia de Força Atômica (AFM) e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), conclui-se que houve um maior impacto superficial e químico pela técnica de aspersão da solução aquosa contendo ZnO. As demais soluções, contendo TiO₂ e TiO₂ + ZnO não apresentaram alterações significativas no ligante asfáltico.

Sobre o impacto mecânico causado pelos semicondutores TiO₂ ZnO aspergidos na superfície das misturas asfálticas, não houve grande diferença quando avaliados pela resistência à tração indireta após condicionamento em água, o que provavelmente indica que nem a fadiga nem a deformação permanente essa técnica causará impactos. Caso incorporados em volume, provavelmente haverá diferenças.

A propriedade superhidrofóbica foi obtida nos dois tipos de misturas estudados. Os resultados do ensaio de ângulo de contato indicam que inicialmente (tempo igual a zero) as misturas sem

desgaste apresentaram maior ângulo que as misturas desgastadas. Em geral, para tempos superiores, os resultados se inverteram. Foi possível desenvolver misturas asfálticas superhidrofóbicas, ou seja, com ângulo de contato maior ou igual a 150° para as seguintes combinações: AC 14 TiO₂, AC 14 TiO₂ ZnO and AC 6 TiO₂ ZnO. Ao dotar-se as superfícies dos pavimentos com esta propriedade pode-se reduzir o número de acidentes causados pela água e pelo gelo sobre os pavimentos, já que a superfície irá repelir e drenar a água mais rapidamente que uma superfície similar sem tratamento.

Com o uso de TiO₂ e ZnO aspergidos sobre a superfície das misturas asfálticas também foi possível promover a fotodegradação de compostos orgânicos (analisado aqui pela degradação do corante Rodamina B). Depois de 24 horas de irradiação de luz que simula o sol, a máxima eficiência fotocatalítica (92%) foi obtida para as amostras contendo TiO₂ dopado com ZnO. Depois de 8 horas de irradiação, comparando as amostras antes e após a abrasão, a melhor situação ocorreu para as amostras AC 6 TiO₂, que apresentaram em média 8% de diminuição da eficiência fotocatalítica, enquanto a pior situação ocorreu para as amostras aspergidas apenas com ZnO, com uma diminuição média de 54%. A aplicação do teste Post-Hoc Bonferroni aos fatores que afetam a eficiência fotocatalítica, concluiu-se que não é recomendada para a promoção da fotocatalise a utilização de ZnO nem em combinação nem separado do TiO₂.

A combinação de TiO₂ com ZnO promoveu propriedades fotocatalíticas superhidrofóbicas e auto-limpantes, proporcionando as misturas asfálticas com essas novas capacidades. Estas superfícies de pavimento funcionalizadas podem degradar gases como SO₂ e NO_x, evitar acidentes, removendo as pequenas partículas de sujeira que são drenadas com água (efeito da flor de lótus), degradam os óleos na superfície do pavimento e, além disso, podem evitar a colmatção dos poros que ocorre misturas asfálticas drenantes, avaliadas indiretamente neste trabalho. São previstos grandes benefícios para a segurança rodoviária e para o ambiente com o desenvolvimento dessas camadas.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Este estudo alcançou os objetivos previstos, que foram: i) desenvolver o processo de funcionalização em relação às características fotocatalíticas, superhidrofóbicas e autolimpantes; ii) avaliar o impacto químico e morfológico do ligante asfáltico aspergido; iii) avaliar as novas

capacidades das misturas asfálticas: fotocatalítica, superhidrofóbica e autolimpante; iv) avaliar os diferentes fatores dos ensaios: mistura, tempo, tratamento e desgaste. No entanto, algumas questões surgiram ao longo e após este estudo que merecem ser tratadas. Podem-se citar os seguintes aspectos:

- O processo de desgaste para as pequenas amostras foi realizado por meio de um disco de escova metálico (a 200 RPM) conduzindo a 3 níveis de perda de massa: 0,25%, 0,50% e 1%. Porém, apesar de suficiente para o trabalho realizado, sabe-se que não se trata de um desgaste realista. Dessa forma, sugere-se o desenvolvimento de um processo de desgaste de amostras de pequena dimensão a fim de promover desgastes mais reais;
- A promoção das novas capacidades pode ser realizada por vários materiais. Sugere-se a avaliação do uso de diferentes materiais para a promoção das novas capacidades, por exemplo, PTFE para o desenvolvimento da propriedade superhidrofóbica e autolimpante e outros semicondutores e materiais em combinação com o TiO₂ para a melhoria das propriedades fotocatalíticas e autolimpantes;
- A maior preocupação da aplicação dos semicondutores para a promoção de rodovias fotocatalíticas se trata da fixação dos materiais. Dessa forma, é de interesse explorar o uso de diferentes soluções para a técnica de aspersão, por exemplo, o método *Breath Figure (BF method)* e a aplicação prévia de algum ligante (resina epóxi ou polimetilhidrosiloxano) com a finalidade de garantir a fixação;
- Neste trabalho, a capacidade fotocatalítica foi avaliada por meio da degradação de um composto orgânico, o corante Rodamina B. Para melhor explorar a capacidade para fins de degradação de gases, ensaios de captação de gases (SO₂ e/ou NO_x) devem ser utilizados para avaliar as misturas asfálticas fotocatalíticas. Essa análise facilitará a compreensão da nova propriedade para a limpeza do ar;
- A literatura apontou pouca experiência na aplicação de semicondutores em revestimentos superficiais. Pelo fato de que a rotura da emulsão (evaporação da água) poder contribuir para a fixação dos semicondutores, sugere-se a exploração da aplicação dos semicondutores em revestimentos superficiais compostos por esse material asfáltico;

- Pelo fato de que os semicondutores são aplicados à superfície dos pavimentos, torna-se essencial a avaliação do impacto dos semicondutores nas características superficiais, principalmente em termos de atrito e drenabilidade das misturas asfálticas;
- Como concluído neste trabalho, a aplicação de TiO₂ e TiO₂ ZnO promoveu a capacidade superhidrofóbica. As gotas d'água, dessa forma, rolam sobre a superfície em vez de estarem espalhadas. Dessa forma, avaliar a característica superficial de drenagem das misturas asfálticas superhidrofóbicas se torna importante;
- As misturas asfálticas fotocatalíticas e autolimpantes têm a capacidade de degradar compostos orgânicos como óleos e gorduras adsorvidas sobre a sua superfície. Assim, para avaliar se há melhoria quanto a essa questão, é importante verificar a capacidade autolimpante dos materiais por meio da degradação de óleos e analisar o atrito das misturas asfálticas antes e após a contaminação por meio desse material;
- As misturas asfálticas superhidrofóbicas apresentam melhoria quanto à diminuição do contato da água na superfície dos pavimentos. A imersão no condicionamento para o ensaio de sensibilidade à água causa um impacto principalmente no interior das amostras, despreendendo o ligante do agregado e diminuindo a capacidade de carga das misturas asfálticas. Pelo fato de a chuva poder não saturar as misturas asfálticas superhidrofóbicas, sugere-se a caracterização dessas misturas funcionalizadas sob o ponto de vista mecânico após processos de gelo e degelo e/ou molhagem apenas da superfície;
- As misturas asfálticas superhidrofóbicas e autolimpantes apresentam a capacidade de limpar a sujidade da superfície. Nas misturas asfálticas drenantes, o principal problema se trata da colmatação dos poros, ou seja, o preenchimento dos vazios por sujidade e a diminuição da propriedade drenante. Acredita-se que as misturas asfálticas superhidrofóbicas e autolimpantes podem evitar esse tipo de problema. Dessa forma, sugere-se a avaliação desse tipo de mistura em relação à drenabilidade vertical após a contaminação por sujidade;
- A literatura ainda apresenta pouca experiência nas diferentes influências dos ensaios e nas condições para definir o melhor destino geográfico para as misturas asfálticas fotocatalíticas.

Assim, sugere-se a avaliação dos seguintes aspectos: taxa de aplicação, intensidade de luz UV, humidade relativa do ar, vazão de poluentes, entre outros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRIOS, A. G.; PICHAT, P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 7–8, p. 655–663, 2005.
- ANŽLOVAR, A. et al. Polyol-mediated synthesis of zinc oxide nanorods and nanocomposites with poly(methyl methacrylate). **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. July, 2012.
- ARABZADEH, A. et al. Superhydrophobic Coatings on Asphalt Concrete Surfaces. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 2551, n. April, p. 10–17, 2016a.
- ARABZADEH, A. et al. **Fabrication of Polytetrafluoroethylene-Coated Asphalt Concrete Biomimetic Surfaces: A Nanomaterials-Based Pavement Winter Maintenance Approach**. International Conference on Transportation and Development 2016. **Anais...2016b**
- BILMES, S. A et al. Surface and Electronic Structure of Titanium Dioxide Photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 42, p. 9851–9858, 2000.
- BOCCI, E. et al. Durability of NO Oxidation Effectiveness of Pavement Surfaces Treated with Photocatalytic Titanium Dioxide. **Arabian Journal for Science and Engineering**, p. 1–7, 2016.
- CARNEIRO, J. O. O. et al. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 594–601, 2013.
- CAROLEI, L. Determinação de surfactantes e água em formulações de sabonetes líquidos e shampoos por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR). p. 1–108, 2005.
- CASTREJÓN-SÁNCHEZ V.H; ENRIQUE, C.; M, C.-L. Quantification of phase content in TiO₂ thin films by Raman spectroscopy. **Superficies y Vacío**, v. 27, n. 3, p. 88–92, 2014.
- CHEN, J.; POON, C. SUN. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. **Building and Environment**, v. 44, n. 9, p. 1899–1906, 2009.
- CHEN, Z. et al. Rheological examination of aging in bitumen with inorganic nanoparticles and organic expanded vermiculite. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 884–891, 2015.
- CONG, P. et al. Effects of long-term aging on the properties of asphalt binder containing diatoms. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 534–540, 2016.
- DAS, P. K. **Ageing of asphalt mixtures: micro-scale and mixture morphology**

investigation. [s.l.: s.n.].

DE MORAES, M. B. et al. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen. **Journal of Microscopy**, v. 239, n. 1, p. 46–53, 2010.

DIAS, E. Alteração das características superficiais de camadas asfálticas de pavimentos com nanopartículas e micropartículas: Estudo de envelhecimento. 2013.

DYLLA, H. et al. Evaluating photocatalytic asphalt pavement effectiveness in real-world environments through developing models: a statistical and kinetic study. **Road Materials and Pavement Design**, v. 14, n. sup2, p. 92–105, 2013.

DŽIMBEG-MALČIĆ, V.; BARBARIĆ-MIKOČEVIĆ, Ž.; ITRIĆ, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (I). **Tehnički Vjesnik**, v. 18, n. 1, p. 117–124, 2011.

FERREIRA, C. A. DA S. **Avaliação do desempenho Fotocatalítico de camadas betuminosas superficiais de pavimentos.** [s.l.] Universidade do Minho, 2016.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 7 jul. 1972.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. 1, p. 1–21, 2000.

HAACK, M. D. S. **Análise de Materiais por Espectroscopia no Infravermelho Dentro do Sistema de Gestão De Qualidade Conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

HASSAN, M. et al. Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. March, 2012a.

HASSAN, M. M. et al. Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1456–1461, 2010.

HASSAN, M. M. et al. Laboratory Evaluation of Environmental Performance of Photocatalytic Titanium Dioxide Warm-Mix Asphalt Pavements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 5, p. 599–605, 2012b.

HECHT, H. G. The Interpretation of Diffuse Reflectance Spectra. **JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry**, v. 80a, n. 4, p. 567–583, 1976.

HORGNIES, M.; CHEN, J. J. J. Superhydrophobic concrete surfaces with integrated microtexture. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 81–90, 2014.

HUNGER, M.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, H. J. H. Photocatalytic degradation of air

pollutants - From modeling to large scale application. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 313–320, 2010.

JAGER, A. et al. Identification of Microstructural Components of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy (AFM). **Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics**, v. 4, n. 1, p. 400–401, 2004.

JÄGER, A. et al. Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. **Road Materials and Pavement Design**, v. 5, n. sup1, p. 9–24, 2004.

LENG, Z.; YU, H. Novel method of coating titanium dioxide on to asphalt mixture based on the breath figure process for air-purifying purpose. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 28, n. 5, p. 1–7, 2016.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1–2, p. 42–82, 2009.

LI, H. et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning , anticorrosion , and anti-scaling properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 503, p. 43–52, 2016.

LIU, W. et al. Photocatalytic degradation of vehicle exhausts on asphalt pavement by TiO₂/rubber composite structure. **Construction and Building Materials**, v. 81, n. x, p. 224–232, 2015.

LYNE, Å. L. et al. Surface wrinkling: The phenomenon causing bees in bitumen. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 20, p. 6970–6976, 2013.

MADHUKAR, B. et al. Coating of cellulose-TiO₂ nanoparticles on cotton fabric for durable photocatalytic self-cleaning and stiffness. **Carbohydrate Polymers**, v. 150, p. 107–113, 2016.

MASSON, J. F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 221, n. 1, p. 17–29, 2006.

MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 6, p. 1034–1041, 2001.

MELO, J. V. **Desenvolvimento de peças pré-moldadas de concreto fotocatalíticas para pavimentação e purificação do ar**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

MELO, J. V. S. DE et al. **Pavimento Rígido de Dupla Camada Com Propriedade Fotocatalítica Para Purificação do Ar**. CBR&C. Anais...Foz do Iguaçu: 2011

MELO, J. V. S. DE; TRICHÊS, G. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). **Building and Environment**, v. 49, n. 1, p. 117–123, 2012.

MINO, L. et al. Particles Morphology and Surface Properties As Investigated by HRTEM, FTIR, and Periodic DFT Calculations: From Pyrogenic TiO₂ (P25) to Nanoanatase. 2012.

MOHAMMADI, M. et al. Inhibition of asphaltene precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ nanofluids. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3150–3156, 2011.

MUZENSKI, S.; FLORES-VIVIAN, I.; SOBOLEV, K. Hydrophobic engineered cementitious composites for highway applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 57, p. 68–74, 2015.

NASCIMENTO, J. H. O. et al. **Development and characterization of a superhydrophobic and anti-ice asphaltic nanostructured material for road pavements**. 7th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control. **Anais...**At Auckland, New Zealand: 2012

OSBORN, D. et al. **Durability Quantification of TiO₂ Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements****Journal of Materials in Civil Engineering**, 2014. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000816](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000816)>
<<http://ovidsp.ovid.com/ovidweb.cgi?T=JS&PAGE=reference&D=tspt&NEWS=N&AN=01504544>>

PAULI, A. T. et al. **Atomic Force Microscopy Investigation of Shrp Asphalts**. Symposium on the Compatibility and Stability of Heavy Oils and Residua. **Anais...**San Diego, California: 2001

PHOLNAK, C. et al. Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 405–411, 2014.

PRAKOSO, S. P. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Undoped Nanocrystalline ZnO Particles Prepared by Co-Precipitation. **Materials Sciences and Applications**, v. 3, n. 8, p. 530–537, 2012.

REBELO, L. M. et al. Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy. **Fuel**, v. 117, n. PART A, p. 15–25, 2014.

RIAZ, N. et al. Photocatalytic Degradation of DIPA Using Bimetallic Cu-Ni/TiO₂ Photocatalyst under Visible Light Irradiation. **The Scientific World Journal**, v. 2014, n. July 2016, p. 1–8, 2014.

SABINO, M. E. L. Desenvolvimento de filmes finos de óxido condutores e transparentes de

ZnO para aplicação em células solares. p. 141, 2007.

SCHMETS, A. et al. On the existence of wax-induced phase separation in bitumen. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 11, n. 6, p. 555–563, 2010.

SHAFABAKHSH, G. H.; ANI, O. J. Experimental investigation of effect of Nano TiO₂/SiO₂ modified bitumen on the rutting and fatigue performance of asphalt mixtures containing steel slag aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 692–702, 2015.

SHARMA, N.; CHAUDHRY, K. K.; RAO, C. V. C. Vehicular pollution prediction modelling: a review of highway dispersion models. **Transport Reviews**, v. 24, n. 4, p. 409–435, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. IDENTIFICAÇÃO ESPECTROMÉTRICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS. In: GUANABARA (Ed.). . **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. [s.l: s.n.].

SOENEN, H. et al. Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests. **Materials and Structures**, v. 47, n. 7, p. 1205–1220, 2014.

SOLIVERI, G. et al. Double side self-cleaning polymeric materials: The hydrophobic and photoactive approach. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 285–291, 2015.

TORO, C. et al. Photoactive roadways: Determination of CO, NO and VOC uptake coefficients and photolabile side product yields on TiO₂ treated asphalt and concrete. **Atmospheric Environment**, v. 139, p. 37–45, 2016.

VASILAKI, E. et al. Ag-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 865–872, 2015.

VENTURINI, L.; BACCHI, I. Research , Design and Development of a Photocatalytic Asphalt Pavement. p. 1–16, 2009.

VON BAEYER, H. C. The Lotus Effect. **The Sciences**, v. 40, n. February, p. 12–15, 2000.

WANG, D. et al. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material. **Construction and Building Materials**, v. 107, p. 44–51, 2016.

YAO, H. et al. Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nanosilica. **Journal of Materials in Civil Engineering**, n. November, p. 1619–1630, 2013.

YUSOFF, N. I. M. et al. The effects of moisture susceptibility and ageing conditions on nano-silica/polymer-modified asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 139–147, 2014.

ZHANG, H. et al. High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 323–332, 2016.

ZHANG, H. L.; WANG, H. C.; YU, J. Y. Effect of aging on morphology of organo-montmorillonite modified bitumen by atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 92, n. 2, p. 1–2, 2010.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. **Building and Environment**, v. 38, n. 5, p. 645–654, 2003.