

IBP2534_11



20-25 novembro 2011 • Rio de Janeiro • Brasil

APLICAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO BIOMIMÉTICO NANOPARTICULADO COM PROPRIEDADES SUPERHIDROFÓBICAS E ANTI-GELO PARA PAVIMENTOS RODOVIÁRIOS

José Heriberto O. Nascimento¹, P. Machado¹, Elisabete F. de Freitas², Paulo A. A. Pereira²

Copyright 2011, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação no *XVI CILA – Congresso Ibero-Latinoamericano do Asfalto*, realizada no período de 20 a 25 de novembro de 2011, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais do *XVI CILA – Congresso Ibero-Latinoamericano do Asfalto*.

Resumo

A Engenharia de pavimentos tem sido uma das áreas emergentes no uso da aplicação de nanomateriais devido a capacidade que estas nanoestruturas possuem em funcionalizar diferentes superfícies sólidas como os materiais asfálticos acrescentando-lhe propriedades como a repelência a água, ao gelo, ao óleo, dentre outras. A adesão do gelo está correlacionada com as propriedades físico-químicas de superfície dos materiais sólidos como os asfaltos. Este fenômeno tem grave consequências e impactos, particularmente em países de clima temperado, nomeadamente, no que diz respeito à segurança rodoviária e a resistência mecânica do pavimento. Neste trabalho, foi estudado e desenvolvido um novo material asfáltico com propriedades superhidrofóbicas e anti-gelo utilizando materiais nanoestruturados como agente modificador de superfície. A superfície do material asfáltico foi nanorevestida pelo processo *wet chemical* e caracterizado por medidas de tamanho de partículas utilizando um Malvern Instruments Nanosizer. As propriedades morfológicas e físico-químicas foram caracterizadas por MEV, MEVT e EDS. A caracterização quanto a sua hidrofobicidade foram efetuadas medidas de ângulo de contato utilizando água destilada e para o comportamento anti gelo foi efetuado ensaio em ambiente controlado a uma temperatura de -10 °C. As amostras também foram submetidas a ensaio de desgaste de acordo com a norma EN 10974. Os resultados demonstraram que o material asfáltico apresentou um excelente comportamento superhidrofóbico, com um ângulo de 163° e um inibidor da adesão do gelo. Após o ensaio de desgaste o efeito superhidrofóbico foi mantido. Este trabalho constitui num avanço significativo na aplicação de superfícies superhidrofóbicas e anti-gelo e um importante desenvolvimento para engenharia rodoviária.

Abstract

Pavements engineering has been one of the emerging areas in the application of nanostructured materials due to its ability to functionalize different solid surface materials like asphalt by adding properties such as water repellency, anti ice, among others. The ice adhesion of this correlated with the chemical surface properties of asphaltic materials and this has consequences and impacts, mostly in temperate countries, particularly in regard to road safety and mechanical strength of the pavement. In this work, has been studied and developed a new asphalt material with superhydrophobic properties and anti-icing using nanostructured materials as a surface modifying agent. The surface asphalt material was nanocoated by wet chemical spray process and characterized by particle size measurements using a Malvern Instruments nanosize, the morphological and physical -chemical properties were characterized by SEM, EDS and STEM. Its hydrophobicity characterization was performed by contact angle measurements using distilled water (5 µL) and anti ice behavior was measured between 0°C to -10°C. The samples were also subjected to abrasion test according to EN 10974-8. The results showed that the asphalt material showed an excellent performance superhydrophobic, with contact angle around 163°, as well as superhydrophobic and anti-icing property even after the abrasion test. This work represents a significant advance in the application of superhydrophobic surface and anti-icing and an important development in road engineering.

¹ PhD- Pesquisador, Universidade do Minho

² Pesquisador, Universidade do Minho

³ Prof. PhD. em Engenheiro Civil – Universidade do Minho

1. Introdução

Recentemente tem havido um significativo progresso no desenvolvimento de materiais baseado na biomimética. Esses materiais funcionais apresentam propriedades físico-químicas de superfície específicas como por exemplo a repelência a água inspirada na natureza, como a folha de Lótus (*Nelumbo nucifera*) com inúmeras aplicações em diferentes campos da microeletrônica, bioengenharia, têxteis e polímeros. Uma das áreas em crescimento da aplicação desses materiais nanoestruturados é no desenvolvimento de novos materiais asfálticos com a finalidade de lhes proporcionarem diferentes multifuncionalidades como material repelência a água, além da capacidade de reduzir a adesão do gelo. Esta propriedade superficial pode esta diretamente correlacionada com a com a sua morfologia, rugosidade e sua química de superfície (Trakhtenberg e tal, 1999; Walther et al., 2010; Mishchenko e tal, 2010; Jung et al., 2011).

A repelência da água por materiais asfálticos pode ser descrita por dois modelos: o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter. O modelo de Wenzel, publicado em 1936, considera que a água pode penetrar em todas as microgeometrias que caracterizam a rugosidade da superfície, sendo a rugosidade um dos parâmetros mais importantes para determinar tanto o carácter hidrofóbico quanto o carácter hidrófilo de uma determinada superfície (Figura 1), dado que pode determinar a intensidade da energia de superfície e conseqüentemente, a sua molhabilidade (Good, 1992; Uelzen e Müller, 2003).



Figura 1. Representação do comportamento duma gota sobre uma superfície superhidrofóbica no modelo de Wenzel (Bico et al., 2002).

De acordo com Wenzel (1936), o ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície rugosa (θ_w), é dado pela seguinte expressão (Recoules et al., 2002; Pipper et al., 2008):

$$\cos\theta_w = R_f \cos\theta \quad (1)$$

onde R_f é o fator rugosidade definido como a razão entre a área real e a área projetada e θ o ângulo de contato equivalente medido numa superfície lisa. Dado que R_f é sempre maior que 1. Este modelo prevê que o ângulo de contato observado quando um líquido molha uma superfície ou seja, $\theta < 90^\circ$, vai decrescer quando essa superfície se tornar rugosa, logo $\theta_w < \theta$.

Da mesma maneira, o ângulo de contato observado quando o líquido não molha a superfície $\theta > 90^\circ$ vai aumentar quando essa superfície se tornar rugosa, ou seja $\theta_w > \theta$ (Wenzel, 1936; Cassie e Baxter, 1945; Nosonovsky e Bharat, 2008).

O modelo proposto por Cassie e Baxter (1945) é outro modelo de super hidrofobicidade que pode ser utilizado no estudo que envolve materiais asfálticos. Publicado em 1945 baseia-se na hipótese de que em uma dada superfície áspera, a água fica suspensa sobre as rugosidades da superfície, e o ângulo de contato aparente pode ser resultado de contribuições das diferentes fases que compõem a superfície, conforme Figura 2.



Figura 2. Representação do comportamento duma gota sobre uma superfície superhidrofóbica no modelo de Cassie – Baxter (Gang et al., 2010).

Recentemente, tem-se estudado entre outras aplicações a capacidade das superfícies hidrofóbicas de retardar, reduzir ou impedir totalmente a acumulação de neve, gelo e geada sobre as diferentes superfícies sólidas. Pesquisas como a de Saito et al (1997) e de outros grupos como o do Kulinich e Farzanh (2009), Farhadi et al (2011) e Goh et al (2011) têm demonstrado resultados promissores nos estudos associados a redução da adesão gelo sobre diferentes materiais.

No entanto, ainda são poucos os trabalhos e métodos pesquisados para minimizar essa problemática sobre pavimentos asfálticos, o que dificulta o progresso e um melhor entendimento sobre o controle do fenômeno e do

comportamento físico-químico da formação de gelo sobre materiais asfálticos. Sabe-se que as consequências da formação de gelo em pavimento são graves e variadas. Isto incluem os riscos de segurança para os seres humanos, impedem o movimento de veículos, ocasiona a deterioração de estradas, pontes e outros meios rodoviários, além disso a remoção da neve e gelo é um processo caro que envolve inúmeros custos do mão-de-obra, equipamentos e com programas de manutenção de inverno que supera milhões de euros.

Em função desta problemática, o objetivo desta trabalho foi desenvolver uma forma promissora para impedir o contato da água, a formação e adesão do gelo em períodos de inverno sobre o pavimento. Desta forma, buscar-se-á uma maneira de se evitar um dos grandes problemas rodoviários na Europa e em países com clima temperado que são as formações de gelo em aeroportos e nas estradas devido a geadas, queda de neve e congelamento da água sobre pavimentos.

2. Materiais e Métodos

2.1- Confeção dos corpos-de-prova

Os materiais utilizados para a confecção do pavimento asfáltico foram: filler comercial (calcário), pó 0/4, brita 2/6, betume modificado com polímero SBS 13/60, e confeccionados a uma temperatura de 180°C e tempo de compactação de 2 minutos, de acordo com a norma EN 12697-35.

As amostras foram cortadas com as seguintes dimensões: altura – 12.5 mm (± 0.5); comprimento – 90.6 mm (± 0.5), largura – 44.5 mm (± 0.5), de acordo com a norma EN 10974 (Figura 3).



Figura 3. Amostra do pavimento asfáltico confeccionado.

2.2 – Formulação e aplicação da dispersão coloidal

A dispersão aquosa utilizada na formulação do nanorevestimento coloidal foi previamente sintetizada usando um copolímero fluoroacrilato nanoparticulado, tamanho de partículas variando entre 6 e 20 nm e previamente modificado com nanopartículas de CaO, o caráter químico desta dispersão é não iônico, ligeiramente ácido (pH entre 4-5) e totalmente solúvel em água.

Uma solução coloidal de 100 mL foi preparada e homogeneizada durante 24 horas com agitação permanente utilizando um agitador magnético a uma rotação de 500 rpm a 70 °C. A concentração utilizada da nanodispersão foi previamente otimizada a uma concentração de 5 mg/L. Em seguida, a solução foi retirada e colocada em repouso durante 12 horas para estabilizar a emulsão. Todos os reagentes foram utilizados como fornecidos. A água deionizada foi utilizada como meio contínuo.

O método *wet chemistry* utilizado para aplicar a solução nanoparticulada sobre as amostras de pavimento asfáltico foi via pulverização controlada. Trata-se de um método de fácil aplicação e com desperdício quase zero. A amostra é pulverizada a uma distância fixa de 10 cm, durante 30 segundos e a velocidade do jato foi regulada a 100 mL/min, utilizando um compressor de ar atmosférico.

2.3 – Caracterização do nanorevestimento coloidal por medida de espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Espalhamento de luz dinâmico também conhecido como espectroscopia de correlação de fótons (PSC) ou quase-elástico de espalhamento de luz é uma técnica que pode ser usada para determinar o perfil de distribuição de tamanho de nanopartículas em suspensão ou polímeros em solução. O sistema coloidal nanoparticulado foi caracterizado por medida de tamanho de partículas utilizando medidas de Espalhamento de luz dinâmico (DLS) (Hassan e Kulshreshtha, 2006).

A técnica DLS fornece o raio hidrodinâmico das nanopartículas no sistema coloidal, o qual é calculado pela equação de Stokes-Einstein (equação 2) por onde se determina o coeficiente de difusão do sistema nanoparticulado através da variação do espalhamento de luz causado pelo seu movimento Browniano (Pecora., 2000).

$$R_h = KT/6\pi\eta D \quad (2)$$

onde:

R_h = raio hidrodinâmico

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

η = viscosidade do meio

D = coeficiente de difusão das nanopartículas.

Esta análise foi realizada num medidor de partículas Malvern Instruments sizer (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, UK), equipado com um laser He-Ne ($k = 632,8$ nm). Os dados de espalhamento foram registrados a 25°C e com $\text{pH} =$ entre 5-6. As amostras das soluções aquosas foram colocados em uma curvette de vidro. Para tanto, 1 mL das amostras foram diluídas em 5 mL de água destilada.

2.4 – Caracterização morfológica das amostras por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raios-x (EDS)

Uma melhor caracterização e compreensão da morfologia e da rugosidade do material asfáltico nanorevestido se faz necessária para entender os fenômenos da superhidrofobicidade. O microscópio eletrônico de varredura por transmissão (MEVT) é uma ferramenta valiosa para a caracterização de materiais nanoestruturados, oferecendo uma gama de diferentes imagens capaz de fornecer inúmeras informações sobre a forma e o tamanho dos nanomateriais. A análise de MEVT da dispersão coloidal foi efetuada após sua diluição em água, em seguida, colocada em grades de cobre de 400 mesh com filme de carbono e 3.05 mm de diâmetro.

A morfologia das nanopartículas em solução e após a aplicação sobre o pavimento foram observadas tanto por MEV quanto por MEVT e a análise química por EDS. Todas estas análises foram efetuadas através de um equipamento *NanoSEM - FEI-Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD)*.

A rugosidade do material foi analisada com base nas imagens de uma área varrida foi de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ obtida por MEV e analisada utilizando o software SPIP software SPIPTM 5.1.6 (Image Metrology, Denmark). A topografia foi caracterizada através da rugosidade média quadrática dos desvios do perfil de rugosidade em relação a um plano médio (R_q ou R_{rms}). Os resultados foram obtidos de acordo com a equação abaixo (3).

$$R_q = \left(\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} z^2(x, y) dx dy \right)^{1/2} \quad (3)$$

Sendo L_x e L_y o comprimento dos lados do plano médio e z a altura média da amostra.

2.5 - Medida de ângulo de contato e trabalho de adesão (W_A)

Uma técnica clássica tanto para caracterizar a hidrofobicidade como para calcular o trabalho de adesão da água sobre o material asfáltico é o ângulo de contato. Esta técnica ajuda a entender as propriedades termodinâmicas das superfícies do material asfáltico e a aplicação e desenvolvimento de novos materiais em áreas relacionadas com a engenharia de superfície. Estas propriedades permitem a obtenção da relação que descreve o equilíbrio energético da superfície e as propriedades de adesão de superfície. Quando uma gota de um líquido é colocado numa superfície sólida rígida e lisa, espalha-se sobre esta superfície até atingir o equilíbrio termodinâmico. A equação que relaciona o ΔG e a variação da área do sólido em contato com o líquido, ΔA , é dado pela expressão é:

$$\Delta G = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4)$$

onde θ é o ângulo de contato, medido entre as tangentes das interfaces líquido-vapor (LV) e sólido-líquido (SL), dependendo do equilíbrio termodinâmico entre o sistema de três interfaces: sólido-vapor (γ_{SV}) sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}), conforme se vê na Figura 4.

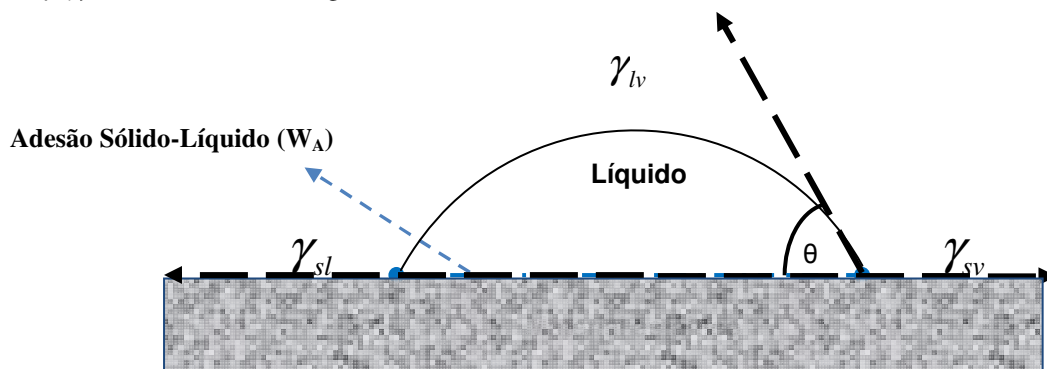


Figura 4. Adesão (W_A) e ângulo de contato da gota de um líquido sobre um material asfáltico

O equilíbrio da energia de superfície tende a ser mínimo quando a razão $(\Delta G)/\Delta A$ tende a zero, ou seja, não há variação da área de interface sólido – líquido:

$$\lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta A} = 0 \quad (5)$$

A partir das equações (4) e (5) obtêm-se a relação de equilíbrio termodinâmico conhecida como equação de Young:

$$0 = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

Por outro lado a força adesiva é directamente proporcional à energia termodinâmica de adesão ou seja ao trabalho de adesão termodinâmico (W_A). Este é definido pela equação de Dupré:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

Efectuando-se a combinação algébrica das equações (6) e (7), obtêm-se a equação de Young-Dupré para o cálculo de trabalho do adesão (W_A):

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (8)$$

Esta última equação é útil no estudo dos sistemas físico-químicos de superfície, já que ela relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão: θ (ângulo de contato) e a tensão superficial do líquido, γ_{LV} (para a água o valor é de 72.8 mN/m).

Para classificar uma superfície rugosa como os pavimentos asfálticos, quanto a sua hidrofobicidade, o modelo de Cassie – Baxter é o mais apropriado. Este modelo descreve que cada fração composta por uma fase diferente contribui com um ângulo de contato diferente. Quando a água se espalha sobre uma superfície áspera composta por duas fases, o ângulo de contato aparente (θ_{CB}) pode ser descrito como (Lafuma e Quéré, 2003; Crick e Parkin, 2010):

$$\cos \theta_{CB} = f_{ls} \cos \theta_{ls} + f_{lv} \cos \theta_{lv} \quad (9)$$

onde θ_{CB} é o ângulo de contato observado sobre uma superfície rugosa, f_{ls} é a área da superfície do líquido em contato com o sólido dividida pela área projectada e f_{lv} é área da superfície do líquido em contato com o ar dividida pela área projectada, θ_{ls} é o ângulo formando entre o líquido e a superfície sólida, e θ_{lv} é o ângulo formando entre o líquido e o ar.

Numa dada superfície superhidrofóbica a gota de água fica em contato com frações da superfície e do ar que fica retido nos micros canais. Neste modelo considera-se que o ângulo de contato para o ar é de 180 graus. Logo, se f_{lv} é a fração de ar com a qual a água tem contato, então:

$$\cos \theta_{CB} = f_{ls} \cos \theta_{ls} - f_{lv} \quad (10)$$

Como $f_{ls} + f_{lv} = 1$, considerando que todas as superfícies têm uma certa rugosidade R_f , e $f_{ls} = 1 - f_{lv}$ para $0 < f_{ls} < 1$, virá por substituição na equação (10):

$$\cos\theta_{CB} = R_f f_{ls} \cos\theta_{ls} + f_{ls} - 1 = f_{ls} (R_f \cos\theta_{ls} + 1) - 1 \quad (11)$$

Esses parâmetros termodinâmicos são importantes para o desenvolvimento e caracterização de um material asfáltico superhidrofóbico pois podem fornecer dados para evitar o contato da água e a sua possível formação em cristais de gelo sobre a superfície e seu possível congelamento em caso de temperaturas mais baixas.

As amostras de pavimento asfáltico foram submetidas a medidas de ângulo de contato (CA) para caracterização quanto a sua hidrofiliade/hidrofobicidade. Para isso utilizou-se o equipamento Goniometer System OCA-15 com Software SCA 20 e câmera CCD utilizada para gravar a imagem da gota sobre a amostra. A medida do ângulo de contato estático da gota de um líquido, neste caso, a água destilada, é efetuada sobre as amostras. Os ensaios foram efetuados em condições ambientais controladas a 25 °C de temperatura e umidade relativa de 65%.

O volume das gotas de água utilizado para a medição foi de 5 µl e a taxa de 5 µl / s. Foram efetuadas 5 leituras em diferentes pontos do material asfáltico (Figura 5), e calculada a respectiva média aritmética destas medidas (com erro de ± 0.2°). Foi verificado ainda o comportamento da gota sobre o material em função do tempo (min) durante 30 minutos.

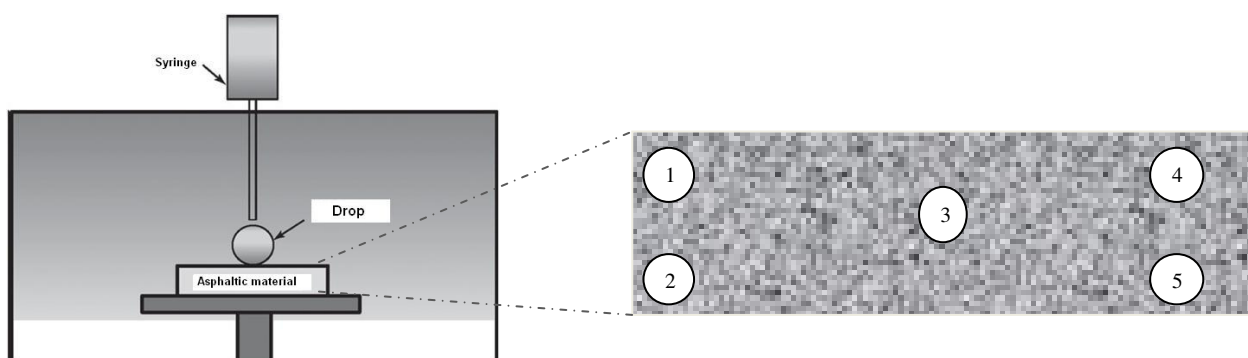


Figura 5. Posições das gotas para medidas do ângulo de contato

2.6 – Ensaio de congelamento e avaliação da durabilidade do efeito superhidrofóbico

As amostras sem e com tratamento foram submetidas a ensaio de congelamento não normatizado a uma temperatura de -10°C, umidade relativa de 55% durante 24 horas num aparelho frigorífico doméstico *Becken*.

A durabilidade da repelência a água do pavimento asfáltico foi avaliada de acordo com a norma 10974-8, onde a amostra é submetida a ensaio de desgaste superficial simulando um pavimento em contato com o tráfego de veículos.

3. Resultados

3.1 – Avaliação do tamanho de partículas por MEVT e DLS

As figuras 6 (a) e (b) abaixo demonstra as imagens das nanopartículas feitas por MEVT.

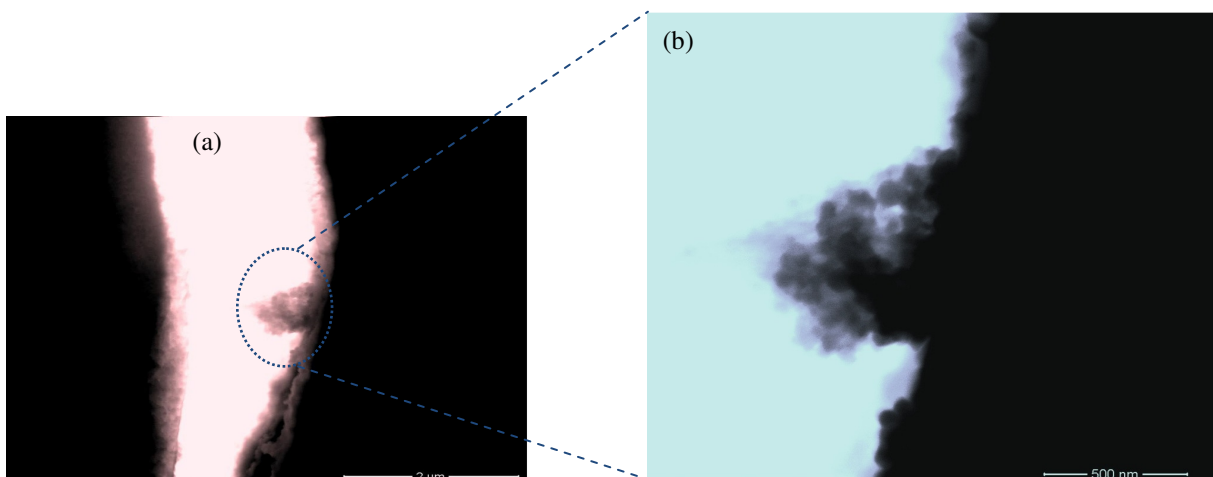


Figura 6 (a) (b). Imagens obtidas em MEVT da solução coloidal nanoparticulada

De acordo com as imagens obtidas a dispersão coloidal utilizada demonstra uma determinada variação no tamanho das nanopartículas e a presença de aglomerados coloidais. Nas análises de tamanho de partículas por DLS desta mesma solução foi encontrado um índice de polidispersibilidade (PDI) de 0.351, considerado um valor alto, devido a formação destes aglomerados na dispersão, o que faz elevar a variação do tamanhos médio Z das nanopartículas de 10 nm e 500 nm, conforme vê-se na figura 7.

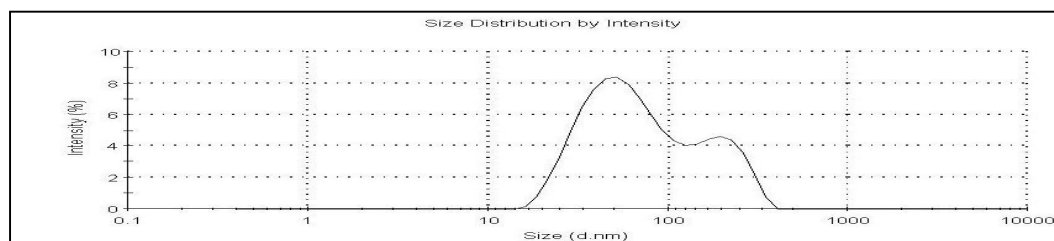


Figura 7. Diagrama obtido por DLS da solução coloidal nanoparticulada

3.2 – Caracterização da superfície do pavimento asfáltico

Os resultados da hidrofobicidade do material compósito e do trabalho de adesão foram obtidos por meio de medidas de ângulo de contato. Foi utilizado o modelo de Cassie–Baxter, que é calculado pela equação 12 e os resultados dos parâmetros de molhabilidade encontram-se na tabela 1.

$$f_{lv}(\%) = f_{ar} = \left(\frac{\cos\theta_{ls} - \cos\theta_{CB}}{\cos\theta_{ls} + 1} \right) \times 100 \quad (12)$$

Tabela 1. Parâmetros de molhabilidade do pavimento asfáltico

Amostra	Ângulo de contato θ_{CB} (°)	Fracção f_{lv} (%)	Fracção f_{ls} (%)	Rugosidade R_Q (nm)	Trabalho de adesão W_A (mN.m ⁻¹)
Padrão	92	0	100	10.6	70.26
Com nanorevestimento	163	95.63	4.37	46.4	3.18

Com base nas equações 8 e 12 foram efetuados os cálculo do valor do trabalho de adesão (W_A) e da fração de ar f_{lv} da superfície de cada amostra em estudo, sendo $\cos\theta = \cos\theta_{CB}$ e $\cos\theta_{ls} = \cos 90^\circ = 0$. De acordo com os resultados descritos na tabela 1, a amostra modificada apresenta o ângulo de contato de 163° (figura 8 (b)), um baixo valor de trabalho de adesão de 3.18 mN/m e uma fração de ar (f_{lv}) de 95.63%. De acordo com as análise efetuadas por microscopia eletrônica de varrimento, a amostra modificada apresenta uma maior rugosidade com valor de 46.4 nm, quando comparada com a amostra não modificada, conforme vê-se nas figuras 8(a)(b) e 9(a)(b).

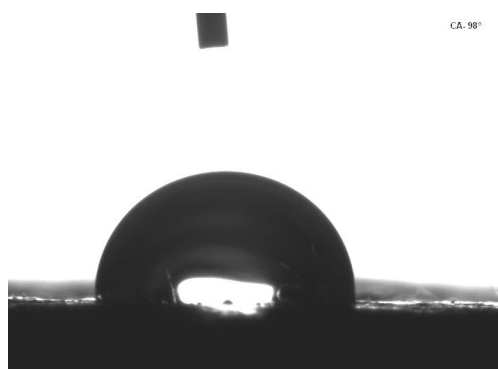


Figura 8. Medida de ângulo de contato (a) e imagem da morfolgia da superfície por MEV (b) da amostra de material

ERROR: stackunderflow
OFFENDING COMMAND: ~

STACK: