

Seminário

Gestão da Velocidade e do Ruído Rodoviário

Editor: Elisabete Freitas
29 e 30 de Maio de 2012, Guimarães

Gestão da velocidade e do ruído rodoviário
Management of speed and road noise

Livro das atas do seminário

Proceedings of the seminar

Universidade do Minho, Azurém – Guimarães – Portugal

29 e 30 de maio de 2012

29th and 30th May 2012

Editado por

Edited by

Elisabete Freitas

Departamento de Engenharia Civil
Universidade do Minho, Portugal

Organização Organisation

Universidade do Minho

Colaboração Cooperation

Universidade do Porto

Universidade de Coimbra

Universidade de Brasília

Centro de Computação Gráfica (Guimarães)

Laboratório Nacional de Engenharia Civil

French Institute of Sciences and Technology for Transport, Development and Networks

Belgian Road Research Centre

Swedish National Road and Transport Research Institute

Apoio Institucional Institutional Support

Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Fundação para a Ciência e para a Tecnologia

Comité Organizador Organising committee

Elisabete Freitas

Paulo Pereira

Universidade do Minho

Ana Bastos

Universidade de Coimbra

Carlos Rodrigues

Universidade do Porto

Patrocinadores
Sponsors



Este livro foi elaborado a partir da reprodução direta dos originais preparados pelos autores. Por conseguinte, o editor não pode aceitar qualquer responsabilidade pelo conteúdo e por possíveis incorreções do texto.

ISBN 978-972-8692-70-4

Universidade do Minho – Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Civil, Azurém, P-4800-058 Guimarães, Portugal
Tel: +351253510200, Fax: +351253510217, email: efreitas@civil.uminho.pt

Índice

Summary

Prefácio Preface	5
----------------------------	---

Gestão da Velocidade

Speed management

Estimação da Velocidade máxima legal apropriada a cada trecho <i>Ana M. Bastos Silva, Alvaro Seco</i>	7
Controlo da velocidade em Zonas de Aproximação, Transição e Urbana <i>Ana Bastos Silva, Sílvia Santos</i>	25
Procedimento para identificação de fatores a serem considerados em estudos de engenharia voltados à definição de velocidade limite para rodovias <i>Maria Alice Prudêncio Jacques, Érica Marques</i>	40
Excesso de velocidade: Perfil psicológico dos infratores <i>Inês Margarida Dimas, Elisabete Freitas, Paulo Pereira</i>	50
Acidentes rodoviários das estradas nacionais de Portugal: estudo da associação entre as variáveis e modelo de previsão de acidentes <i>Jocilene Costa, Paulo Pereira, Elisabete Freitas, Maria Alice Prudêncio Jacques</i>	64
Utilização da nanotecnologia na preparação de misturas asfálticas com capacidade fotocatalítica <i>Joaquim Carneiro, Filipa Fernandes, Vasco Teixeira, José Heriberto Nascimento, Elisabete Freitas, Paulo Pereira</i>	81

Gestão do ruído

Noise management

O enquadramento legal do ruído em Portugal – história e desafios <i>Jorge Patrício</i>	95
Assessment & management of environmental noise in EU - the contribution of tyre-road noise reduction <i>Fabienne Anfosso-Lédée</i>	102
Tire-road noise: a state of affairs <i>Luc Goubert</i>	111
Caracterização do ruído pneu-pavimento nas estradas portuguesas <i>Elisabete Freitas, Pedro Machado, Isaac Raimundo</i>	135
Superfícies de baixo ruído com materiais inovadores <i>Elisabete Freitas, Joel Oliveira, Pedro Machado, Simão Pereira</i>	147
Modelos de previsão do ruído pneu-pavimento <i>Elisabete Freitas, Carina Freitas</i>	156
Noise perception, psychoacoustic indicators, and traffic noise <i>Catarina Mendonça</i>	166
Tyre-road noise: annoyance and detection of incoming traffic <i>Jorge A. Santos</i>	176

UTILIZAÇÃO DA NANOTECNOLOGIA NA PREPARAÇÃO DE MISTURAS ASFÁLTICAS COM CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

#Joaquim Carneiro¹
Filipa Fernandes¹,
Vasco Teixeira¹
José Heriberto Nascimento^{1,2}
Elisabete Freitas²
Paulo Pereira²

¹Departamento de Física, Grupo de Revestimentos Funcionais

²Departamento de Engenharia Civil, Centro do Território, Ambiente e Construção
Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal

#E-mail: carneiro@fisica.uminho.pt

RESUMO

Este artigo centra-se especificamente na utilização de nanomateriais (na forma de nanopartículas) para o desenvolvimento de “novas” misturas asfálticas no âmbito da pavimentação rodoviária. Para o efeito, misturas asfálticas convencionais foram modificadas através da utilização de nanopartículas de um semiconductor inorgânico (dióxido de titânio - TiO₂) de modo a dotá-las de novas funcionalidades: capacidade fotocatalítica (aptidão para fotodegradar compostos orgânicos) e capacidade autolimpante. Estas propriedades são muito importantes no domínio da segurança rodoviária, já que conjuntamente podem promover uma acção antiderrapante, que permite a diminuição do número de acidentes de viação. Na verdade, um dos principais motivos pelo qual ocorre o fenómeno de derrapagem (especialmente devido às primeiras chuvas de Outono) resulta da presença de água combinada com óleos e gorduras adsorvidos à superfície dos pavimentos rodoviários. As nanopartículas de TiO₂ foram estruturalmente caracterizadas por difracção de Raios-X. As misturas asfálticas foram caracterizadas quimicamente por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A morfologia das superfícies foi avaliada por microscopia de força atómica (AFM). A capacidade fotocatalítica das misturas asfálticas modificadas foi avaliada através de quantificação do rendimento do processo de fotodegradação de uma solução aquosa de azul-de-metileno (AM) e a função autolimpante (capacidade antiderrapante) foi avaliada indirectamente através da avaliação da molhabilidade da superfície (ângulo de contacto entre uma gota de água e a superfície). Os resultados obtidos demonstram que utilização de nanopartículas de TiO₂ (aplicadas na superfície por aspersão de uma solução aquosa) permitiu desenvolver misturas asfálticas com capacidade fotocatalítica, já que o rendimento de fotodegradação foi superior a 50%.

Palavras-chave: Nanotecnologia, misturas asfálticas, capacidade fotocatalítica

INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia é um termo normalmente utilizado para abranger a concepção, construção e utilização de estruturas com pelo menos uma dimensão medida à escala nanométrica. Comparado com as estruturas típicas de engenharia civil os dois campos operam escalas dimensionais completamente divergentes. A nanotecnologia desenvolveu-se fundamentalmente nos domínios da física e da química,

mantendo-se actualmente como as áreas do conhecimento que mais contribuem para o desenvolvimento de novos materiais com elevado potencial de aplicação tecnológica. No entanto, para que a nanotecnologia seja amplamente utilizada pela sociedade em geral, é absolutamente necessário que os conhecimentos detidos pelas ciências mais fundamentais sejam utilizados e aplicados pela engenharia de modo a materializa-los em produtos comercializáveis e úteis para os cidadãos.

Actualmente, movimentam-se no espaço Europeu cerca de 375 milhões de cidadãos, onde a principal causa dos acidentes rodoviários advém do mau estado dos pavimentos [1]. Os óleos que se vão acumulando nas estradas bem como a existência de zonas com drenagem deficiente, constituem dois dos principais factores que mais contribuem para a diminuição da aderência dos veículos ao pavimento. Neste sentido, é fundamental desenvolver novas alternativas funcionais, que permitam ultrapassar estes problemas [2].

A utilização de betão com capacidade autolimpante ocorreu pela primeira vez na Igreja Dives in Misericórdia projectada pelo Arqº Richard Meyer e inaugurada em Roma no ano de 2003. Mais recentemente, em Agosto de 2006, completou-se na cidade alemã de Fulda o primeiro projecto municipal onde se utilizaram blocos de pavimento com capacidade fotocatalítica.

No que concerne aos pavimentos asfálticos, existem poucos trabalhos de investigação referentes à incorporação de TiO₂ nas formulações betuminosas. Na verdade, os principais estudos e aplicações têm-se centrado fundamentalmente na modificação de pavimentos cimentícios que representam, apenas, cerca de 6% da rede rodoviária nacional. Por isso, justifica que seja efectuado um esforço de investigação visando a modificação de misturas betuminosas de modo a torná-las multifuncionais.

Actividade fotocatalítica

A fotocatalise heterogénea representa o processo de catálise induzida por uma reacção fotoquímica que ocorre na superfície de um material semiconductor [3]. O processo de fotocatalise inicia-se pela absorção de um fotão com energia igual ou superior ao hiato de energia do semiconductor, gerando-se pares electrão/lacuna (e^-/h^+).

Uma fracção dos pares (e^-/h^+) migram para a superfície do semiconductor e participam em reacções químicas de oxidação-redução, gerando-se radicais altamente reactivos. Na presença de oxigénio e de água (proveniente da humidade relativa do ar), os radicais hidroxilo (HO \cdot) e os superóxidos (O₂ $^-$) reagem com os compostos orgânicos (poluentes) adsorvidos na superfície do semiconductor e decompõem-nos em dióxido de carbono e água [4-6].

O semiconductor mais estudado e utilizado no âmbito dos processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio. A sua expressiva utilização, decorre fundamentalmente do facto de se tratar de um material que apresenta baixa toxicidade, forte poder oxidativo, elevada estabilidade química e custo moderadamente reduzido [7-9].

A Figura 1 representa esquematicamente o mecanismo de fotocatalise promovido pela utilização do dióxido de titânio [10].

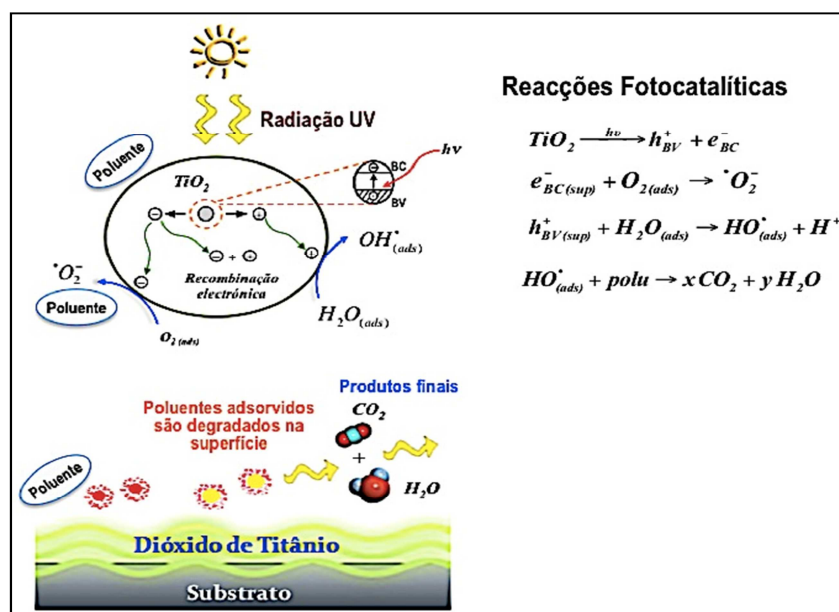


Fig. 1. Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise induzido pelo TiO₂.

Betume

O betume provém do processo de refinação do petróleo e é fundamentalmente constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (90 a 95%) com massa molecular e estruturas químicas diferentes. A restante parte (5 a 10%) contempla a presença de heteroátomos (oxigénio, enxofre, azoto e metais diversos, como por exemplo o vanádio, níquel e ferro).

A composição química deste material pode variar devido a quatro principais factores: a origem do petróleo, o tipo de fraccionamento a que é submetido, as modificações induzidas no processo de refinação e durante o envelhecimento que decorre da sua aplicação e da sua utilização como pavimento.

O betume pode ser fraccionado em quatro tipos de compostos, que são identificados de acordo com a seguinte classificação europeia: *saturados* (alcanos e ciclo-parafinas), *aromáticos* (hidrocarbonetos mono, bi e poli-aromáticos), *resinas* (fracções constituídas por moléculas polares contendo heteroátomos como N, O ou S) e *asfaltenos* (são moléculas semelhantes às resinas, contudo possuindo maior massa molecular e núcleo poli-aromático). Esta classificação é enunciada através da utilização da sigla SARA [11-13].

Os asfaltenos (também conhecidos por formarem estruturas “*tipo abelha*”) constituem a fracção mais complexa do petróleo na medida em que são uma mistura de componentes de natureza aromática com elevado peso molecular. De acordo com Gauthier e seus colaboradores [14], os asfaltenos constituem uma mistura heterogénea complexa de moléculas altamente polidispersas no que concerne ao seu tamanho e composição química, compostas por anéis poli-aromáticos condensados, cadeias alifáticas, anéis nafténicos que contêm heteroátomos como o azoto, oxigénio e enxofre, apresentando-se na forma de ácidos carboxílicos, amidas, aminas e álcoois, e metais como o ferro, vanádio e níquel [15,16].

O betume pode ser representado pelo modelo de *Yen* [17], ou também conhecido como modelo de estruturas micelares. Este modelo, considera que o betume é uma dispersão coloidal de asfaltenos inserida num meio que é normalmente designado por maltenos (óleos saturados e óleos aromáticos). Os asfaltenos estão normalmente envolvidos por resinas através de um processo de solvatação, formando micelas (grupos polares) cuja geometria pode ser aproximadamente esférica ou cilíndrica.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparação da mistura asfáltica padrão

A preparação das amostras representativas da mistura asfáltica padrão foi efectuada de acordo com uma das formulações mais utilizadas pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

As formulações betuminosas padrão são constituídas por diferentes tipos de materiais onde os mais correntes são a brita (grãos aproximadamente esféricos com diferentes dimensões), filler comercial e betume comercial (Styrelf® 13/60) modificado pela adição de um polímero de estireno-butadieno-estireno (SBS).

Preparação de misturas asfálticas modificadas pela adição de nanopartículas de TiO₂

A modificação da mistura asfáltica padrão foi efectuada através de execução de dois métodos diferentes. No primeiro método, as nanopartículas de TiO₂ foram usadas como um aditivo da mistura asfáltica padrão. Neste método, as partículas do material semiconductor foram misturadas conjuntamente com todos os materiais utilizados no fabrico da mistura asfáltica padrão, utilizando-se duas percentagens diferentes, designadamente 3 e 6% em peso.

No segundo método de modificação, as partículas do material semiconductor foram aplicadas através da aspersão de uma solução aquosa (pH = 8) de nanopartículas de TiO₂ sobre a superfície da amostra, utilizando-se para o efeito duas concentrações diferentes, nomeadamente de 4 e 10 g/L. Usando-se um compressor de ar atmosférico, as amostras foram aspergidas a uma distância de cerca de 20 cm durante 30 segundos e com uma velocidade aproximadamente igual a 100 ml/min. Deste modo, conseguiu-se uma taxa de recobrimento sensivelmente igual a 5 e 12,5 mg/cm² correspondendo respectivamente, às concentrações de 4 e 10 g/L. Os dois métodos de modificação estão esquematizados na Figura 2.

Técnicas de caracterização

Neste trabalho, a análise da composição química do betume Styrelf® 13/60 foi realizada através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica, permite efectuar a identificação dos principais grupos funcionais do betume utilizado no âmbito desta trabalho de investigação. Os espectros de FTIR foram obtidos a partir do filme de ligante asfáltico num espectrofotómetro Avatar 360 FT-IR Nicolet, ao longo de uma banda espectral de 4000 – 400 cm⁻¹.

A fim de se avaliar a influência do pH da solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ na manutenção da integridade física do betume Styrelf® 13/60, foram produzidas três amostras diferentes. A primeira refere-se à aplicação de uma camada fina de betume sobre a superfície de uma lâmina de vidro. As duas amostras restantes resultaram de modificação do betume conseguida através da aspersão de uma

solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ (concentração de 4g/L) com pH de 5,4 e 8. A topografia superficial das três diferentes amostras produzidas foi avaliada através da análise de imagens de AFM objectivando a avaliação do efeito da variação do pH na rugosidade máxima e na estrutura do betume que tipicamente é caracterizada por uma “configuração *tipo abelha*”.

Os pós de TiO₂ utilizados neste trabalho foram estruturalmente caracterizados por difracção de Raios-X (fonte de radiação CuK α) através da utilização do difractómetro Philips PW 1710. O tamanho médio das partículas de TiO₂ foi calculado através da equação de Scherrer [18].

A função autolimpante (capacidade antiderrapante) foi avaliada indirectamente através da avaliação da molhabilidade da superfície das misturas asfálticas modificadas. Para o efeito, avaliou-se o ângulo de contacto, *AC*, entre uma gota de água e a superfície das amostras, através da utilização do goniómetro “System OCA-15” que incorpora uma câmara CCD e por isso, permite registar ao longo do tempo a imagem da gota de água.

A actividade fotocatalítica das misturas asfálticas modificadas foi avaliada através da medição da variação da absorvância, *A*, de uma solução aquosa de AM (concentração inicial de 5 mg/L) em função do tempo de irradiação de luz UV (intensidade igual a 12 W/m²). Os valores máximos de absorvância da solução de AM, foram obtidos para o comprimento de onda de 665 nm através da utilização do espectrofotómetro UV/vis Shimadzu 3101 PC. A diminuição ao longo do tempo da absorvância máxima da solução, indica a decomposição do AM provocada pelo processo fotocatalítico. O rendimento ou eficiência, η , do processo de fotodegradação pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\eta(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde *A*₀ e *A* indicam, respectivamente, a absorvância máxima da solução de AM no instante *t* = 0 e *t* = *t*.

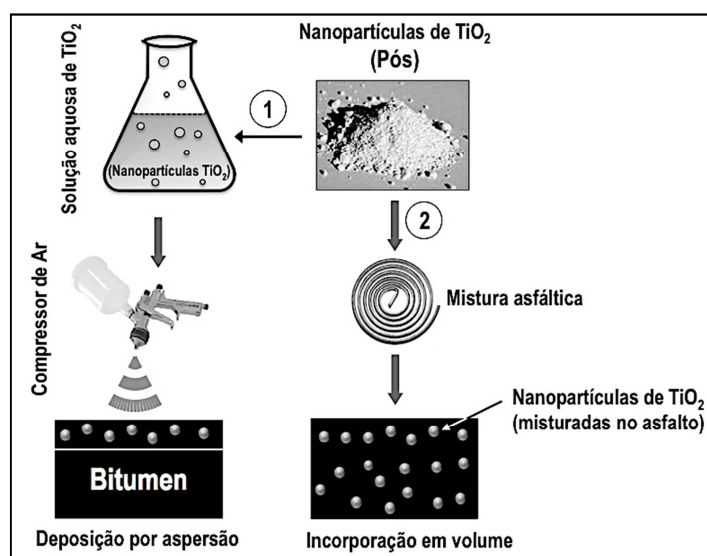


Fig. 2. Representação esquemática do método utilizado para a preparação de misturas asfálticas modificadas pela adição de nanopartículas de TiO₂.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A análise de resultados e a sua discussão são comentados nas secções seguintes.

Caracterização química (FTIR) do ligante asfáltico

A análise das ligações químicas do betume betume Styrelf® 13/60 foi efectuada através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. O espectro de FTIR apresentado na Figura 3 refere-se à amostra de betume aplicado sobre a superfície de uma lâmina de vidro.

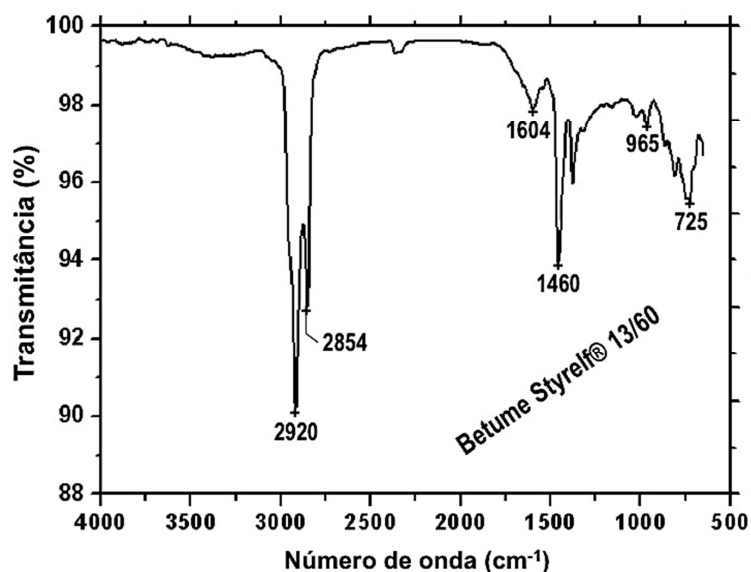


Fig. 3. Espectro de transmitância resultante da caracterização química do betume Styrelf® 13/60 utilizando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

De acordo com a análise do espectro, é possível observar que as bandas mais intensas são identificadas a aproximadamente 2920 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} e correspondem respectivamente aos modos de vibração assimétricos de alongamento C-H (CH_3 , CH_2), e simétricos de alongamento C-H (CH_2) das cadeias dos hidrocarbonetos. Por outro lado, podem também ser observados modos de vibração de flexão característicos das ligações C-H que ocorrem para energias com número de onda igual a 1460 cm^{-1} . Entretanto, o pico referente a 1604 cm^{-1} corresponde a uma ligação dupla de carbono (C=C) no anel aromático do benzeno. Os picos referentes a 965 cm^{-1} e 725 cm^{-1} podem ser respectivamente atribuídos ao estiramento das cadeias do butadieno e vibrações por flexão das ligações C-H nas cadeias do estireno.

Análise por AFM da topografia da superfície do betume Styrelf® 13/60

A morfologia topografia superficial do betume Styrelf® 13/60 é mostrada na Figura 4a. Esta imagem mostra uma matriz homogénea na qual existe uma outra fase dispersa. A fase dispersa, corresponde a uma sucessão de linhas claras e escuras, habitualmente denominadas por "abelhas" ou "estruturas tipo abelha". O seu correspondente perfil topográfico é mostrado na Figura 4b. A fase dispersa é também designada por fase Catana, a partir do Grego-cata, alto para baixo, e ana, baixo para alto.

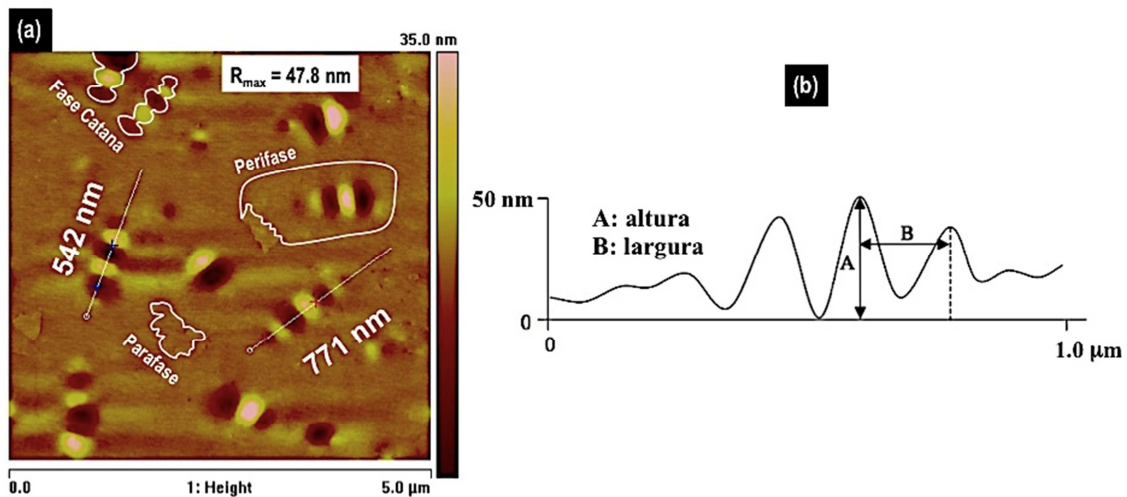


Fig. 4. Imagem de AFM do betume Styrelf® 13/60: (a) matriz homogénea na qual existe uma outras fases dispersas; (b) perfil topográfico das estruturas tipo abelha (fase catana).

De acordo com a Figura 4a as estruturas tipo abelha apresentam um tamanho médio de aproximadamente 656 nm. Por outro lado, a rugosidade máxima medida foi de 47,8nm. As imagens da Figuras 5a e 5b e referem-se à topografia da superfície do betume Styrelf® 13/60 modificado respectivamente através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com pH=5,4 e pH=8.

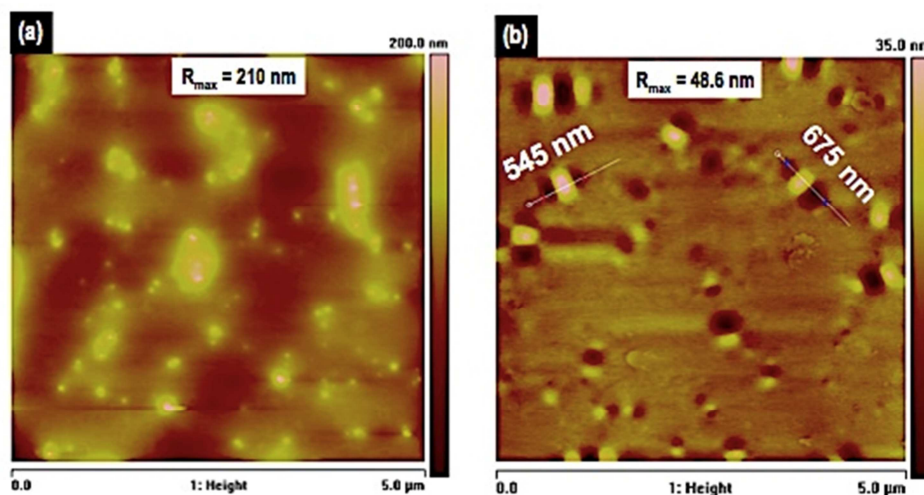


Fig. 5. Imagem de AFM do betume Styrelf® 13/60: (a) aspergida com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com pH=5,4 ; (b) aspergida com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com pH=8.

A análise da imagem da Figura 5a evidência claramente uma degradação do betume devido à ausência das estruturas tipo abelha. Por outro lado, observa-se também a provável existência de agregados de nanopartículas de TiO₂ com elevada dimensão à superfície do betume. Imediatamente após a aspersão desta solução, observou-se (macroscopicamente) uma pronunciada degradação física do betume (em algumas regiões da superfície observaram-se a formação de crateras evidenciando a superfície da lâmina de vidro). Esta constatação indica claramente que a utilização de uma solução com pH ácido não é viável para a produção dos substratos betuminosos modificados.

Ao contrário da situação anterior, a observação das imagens da Fig. 5b permite identificar nitidamente a manutenção das “estruturas tipo abelha” características do betume. De facto, o tamanho médio das estruturas observadas nesta amostra é da mesma ordem de grandeza (610nm) das que foram identificadas na superfície do betume não modificado. Além disso, constata-se também que a rugosidade máxima da superfície do betume modificada pela aspersão de uma solução de nanopartículas de TiO₂ com pH=8 aumentou muito ligeiramente (48,6nm) em comparação com a relativa à superfície do betume não modificado. Neste sentido, a produção de substratos betuminosos modificados pela aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ deve ser realizada através da utilização de soluções alcalinas.

Caracterização estrutural das nanopartículas de TiO₂

Os pós de TiO₂ utilizados neste trabalho foram estruturalmente caracterizados por difracção de Raios-X. O difractograma resultante desta análise pode ser observado na Figura 6.

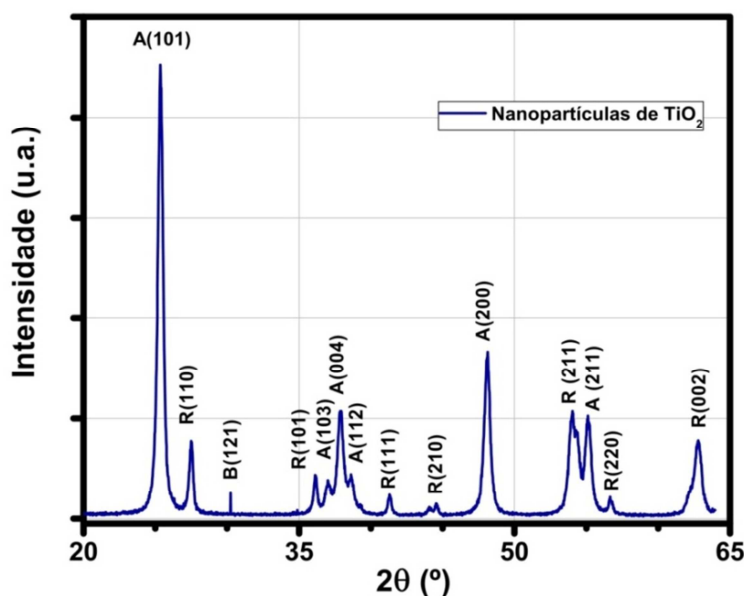


Fig. 6. Difractograma das nanopartículas de TiO₂

De acordo com a análise do difractograma é possível observar fundamentalmente a presença das fases cristalinas anatase e rutilo. Estas fases cristalográficas podem ser confirmadas através existência dos picos correspondentes aos planos (101), (004) e (200) no caso da fase cristalina anatase e (110), (111) e (002) no caso da fase cristalina rutilo. Recorrendo-se à utilização da equação de Scherrer determinou-se o tamanho médio das nanopartículas de TiO₂. De acordo com a largura a meia altura referente ao pico de difracção do plano (101) correspondente a $2\theta = 25,3^\circ$, determinou-se que o tamanho médio das nanopartículas é de 33nm.

Molhabilidade superficial

A produção de superfícies com capacidade autolimpante tem sido maioritariamente alcançada através do desenvolvimento de superfícies hidrofílicas (ângulos de contacto inferiores a 90°) e hidrofóbicas (ângulos de contacto situado no intervalo entre os 90° e os 120°). A molhabilidade entre um líquido e um sólido depende do balanço entre as tensões interfaciais (designadamente água/ar, água/sólido e

sólido/ar). O ângulo de contacto (AC) formado por uma gota de água sobre uma superfície sólida permite avaliar o efeito da exposição à radiação UV na molhabilidade superficial. Deste modo, um ângulo de contacto de 0° corresponde à existência de uma superfície super-hidrofílica, enquanto que superfícies super-hidrofóbicas deverão apresentar ângulos de contacto de 180° (superfícies não molháveis ou repelentes da água).

A Figura 7 mostra as imagens de uma gota de água depositada na superfície de substratos betuminosos (não modificados e modificados pela aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com concentração de 10g/L – amostra 1).

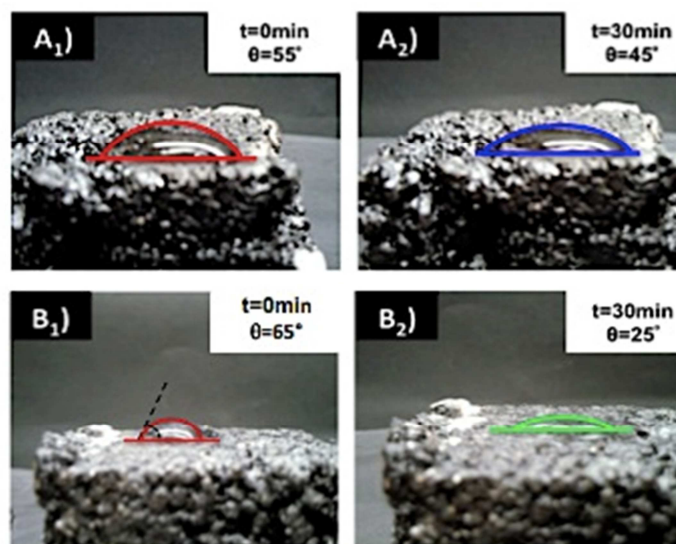


Fig. 7. Imagens relativas à presença de uma gota de água na superfície de: A) substrato betuminoso não modificado e B) substrato betuminoso modificado pela aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂. Os índices 1 e 2 referem-se a diferentes instantes de tempo, nomeadamente t = 0min e t = 30min, respectivamente.

A observação da Figura 7 indica que, após 30 minutos, o ângulo de contacto na superfície do substrato betuminoso não modificado e da amostra 1 apresentava o valor de 45° e 25° , respectivamente. Ambas as amostras possuem uma superfície com natureza hidrofílica. No entanto, verifica-se que a maior redução percentual do ângulo de contacto (61,5%) ocorre na amostra modificada pela aspersão de material semiconductor.

Através dos resultados obtidos é possível concluir que a adição de material semiconductor permite desenvolver superfícies com maior grau de hidrofiliidade e, por isso, contribuir para que estas possam ser mais fácil e eficazmente lavadas pela água da chuva. Do ponto de vista de uma aplicação prática, a hidrofiliidade permite minimizar o efeito de derrapagem de veículos automóveis. Por isso, pode contribuir para a diminuição de alguns acidentes de viação que ocorram devido às primeiras chuvas de Outono (presença de óleos e gorduras adsorvidas à superfície dos pavimentos betuminosos).

Avaliação da actividade fotocatalítica dos substratos betuminosos modificados

A actividade fotocatalítica dos substratos betuminosos modificados foi avaliada através da irradiação de luz UV e da medição da variação da absorvância de uma solução aquosa de MB. Neste trabalho, verificou-se que a coloração da solução de AM alterou-se de azul-escuro para azul pálido na presença do material semiconductor (actua como catalisador das reacções *redox*). Por outro lado, os substratos betuminosos (não modificados) que foram submetidos ao mesmo processo não provocaram qualquer tipo de descoloração da solução aquosa de AM. Este comportamento indica, claramente, que na ausência de material semiconductor não ocorrem mecanismos de oxidação-redução.

Na Figura 8 apresenta-se um espectro de absorvância referente à **amostra 1** que corresponde à modificação da mistura asfáltica através da aspersão de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com concentração de 10 g/L.

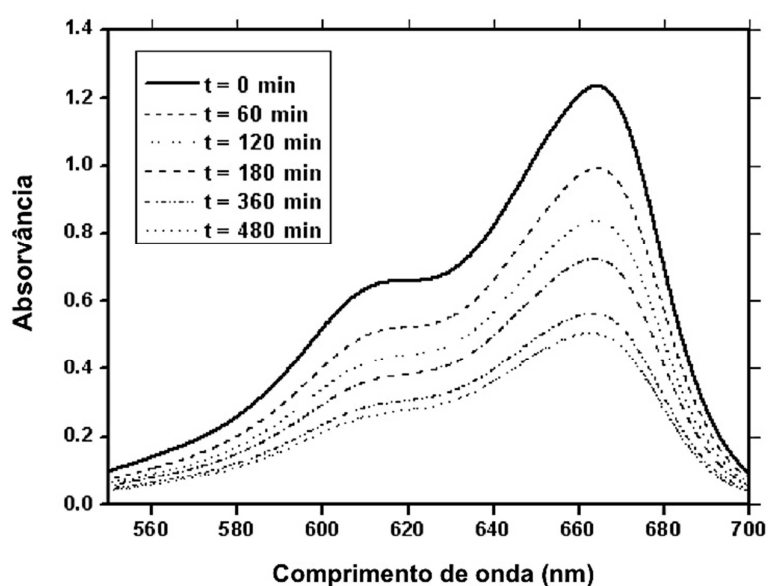


Fig. 8. Espectro de absorvância de uma solução aquosa de AM obtido para diferentes instantes de tempo.

A análise da Figura 8 mostra a diminuição ao longo do tempo do valor da absorvância máxima. Este comportamento demonstra inequivocamente a ocorrência do processo de fotodegradação. Na Figura 9 apresentam-se os valores correspondentes ao rendimento do processo de fotodegradação relativos aos 4 substratos betuminosos modificados.

Os resultados obtidos, indicam que os valores de rendimento mais elevados são atingidos através da utilização da técnica de deposição por aspersão (60% em comparação com 45% obtido pela incorporação em volume). Por outro lado, também é verificado que, independentemente da técnica de modificação utilizada, os rendimentos maiores são obtidos para as amostras que contêm concentrações mais elevadas de nanopartículas de TiO₂. Na verdade, estes resultados eram expectáveis na medida em que, o número de nanopartículas por unidade de área superficial existentes nos substratos betuminosos modificados pela aspersão de nanopartículas (amostras 1 e 2) é superior ao que existe nos substratos modificados com a inserção volumétrica (amostras 3 e 4).

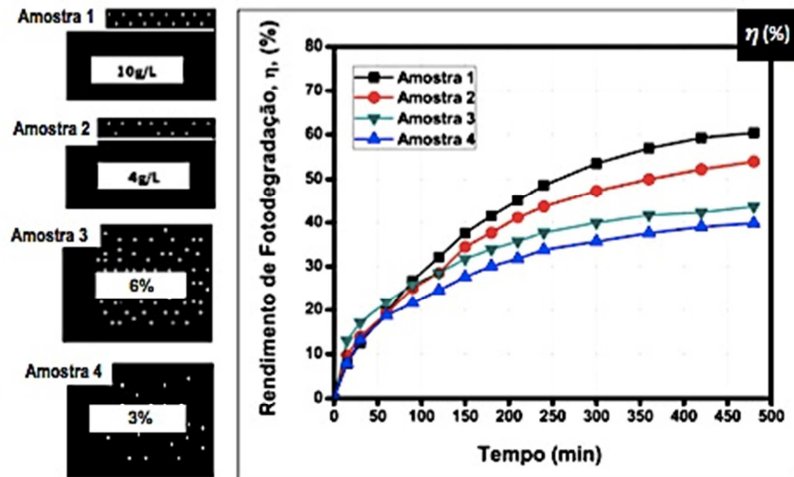


Fig. 9. Curvas representativas do rendimento de fotodegradação de todos os substratos betuminosos modificados.

Contudo, em contexto real, os pavimentos rodoviários estão permanentemente sujeitos à acção de desgaste mecânico que advém da intensa circulação de veículos automóveis. Neste sentido, a utilização de pavimentos com capacidade multifuncional só será exequível desde que esta característica consiga ser mantida após processos de desgaste mecânico. A Figura 10 apresenta os valores do rendimento do processo de fotodegradação após a acção de desgaste mecânico.

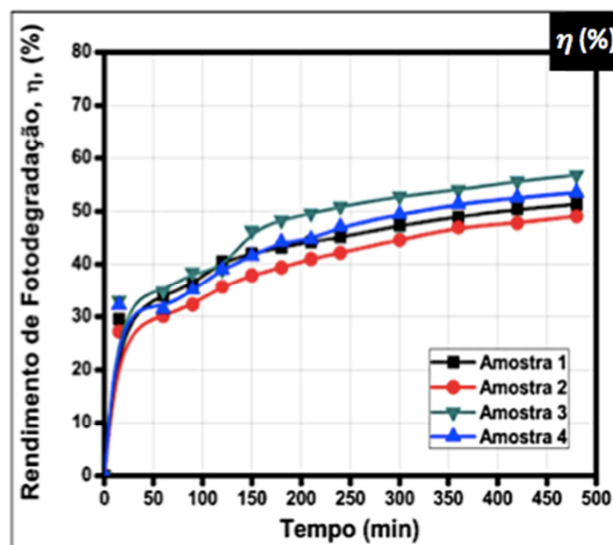


Fig. 10. Curvas representativas do rendimento de fotodegradação de todos os substratos betuminosos modificados após desgaste mecânico.

Os resultados apresentados na Figura 10 indicam que os valores de rendimento mais elevados são alcançados para os substratos betuminosos desenvolvidos com incorporação volumétrica de nanopartículas de TiO₂ (57% em comparação com 51% obtido pela técnica de deposição por aspersão).

Por outro lado, verifica-se novamente que os rendimentos maiores são obtidos para as amostras que contêm concentrações mais elevadas de nanopartículas de TiO₂, independentemente da técnica de modificação utilizada. Este resultado não é surpreendente já que, a acção de desgaste mecânico conduz à remoção de nanopartículas de TiO₂ presentes na superfície do substrato. No entanto, este efeito é mais pronunciado para o caso dos substratos aspergidos com solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ (amostras 1 e 2). Entretanto, considerando as amostras 3 e 4, embora a acção de desgaste mecânico conduza à remoção superficial de material semiconductor, deverão ainda subsistir algumas camadas de nanopartículas que se encontravam inicialmente subjacentes e, por isso, conduzindo a valores mais elevados do rendimento fotocatalítico.

CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se os “benefícios” para a pavimentação rodoviária da utilização de nanomateriais (na forma de nanopartículas) na produção de “novas” misturas asfálticas. Para o efeito, as misturas asfálticas padrão foram modificadas pela adição de nanopartículas de TiO₂ através de dois processos diferentes. No primeiro processo, as nanopartículas de TiO₂ foram volumetricamente incorporadas durante o processo da formulação betuminosa, usando-se duas diferentes concentrações (3 e 6% em peso). O segundo processo de modificação consistiu na aspersão superficial de uma solução aquosa de nanopartículas de TiO₂ com concentrações diferentes (4 e 10 g/L). Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização que visaram estudar: a composição química do ligante asfáltico, a influência do pH na sua morfologia e topografia superficial, as fases cristalográficas dos pós de TiO₂, a molhabilidade das superfícies modificadas e a sua capacidade fotocatalítica. De acordo com os resultados obtidos e tendo em consideração a possível aplicação em contexto real, poderão ser estabelecidas as seguintes considerações:

- Cenário 1 - aplicação de pavimentos em parques de estacionamento, ciclo-vias, entre outros (ausência de desgaste elevado): neste cenário, a tomada de decisão deverá recair na utilização de um pavimento com uma formulação e modificação idêntica à da amostra 1. Na verdade, esta amostra é aquela que apresenta o maior rendimento do processo de fotodegradação antes da acção de desgaste mecânico (60,4%). Após desgaste, mantém ainda um dos valores mais elevados de rendimento (51,3%).
- Cenário 2 – utilização de pavimentos rodoviários em estradas nacionais, auto-estradas, aeroportos, entre outras (desgaste elevado): neste caso, a escolha deverá incidir na formulação e modificação equivalente à da amostra 3. Com efeito, esta amostra apresenta o valor mais elevado de rendimento após acção de desgaste mecânico (56,8%) sendo muito próximo do valor obtido para a amostra 1 antes de desgaste mecânico. Contudo, na perspectiva da análise económica, a utilização de um pavimento com características semelhantes à da amostra 3, conduz a investimentos mais avultados já que obriga à utilização de uma quantidade considerável de nanopartículas de TiO₂

AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam o seu agradecimento ao Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho que demonstrou enorme empenho na preparação das misturas asfálticas. Agradecem ainda ao Professor Jorge Neves por ter disponibilizado o acesso a alguns equipamentos laboratoriais que permitiram efectuar algumas das técnicas de caracterização utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Robertson, R.E., "Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance". Strategic Highway Research Program. 1991.
- [2] Hanson, D.I., Foo, K., "Evaluation and Characterization of a Rubber Modified Hot Mix Asphalt Pavement". National Center For Asphalt Technology. April 2004.
- [3] Heller, A. *Acc Chem Res*, 28 (1995), 503-508. *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Reviews* 1, Vol.1(2000), p.1-21.
- [5] Yoichi, I., Junya, S., Shoichi, A., Takashi, N., Shigeyoshi, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 188. (2007), pp. 106–111.
- [6] Dalton, J.S., Janes, P.A., Jones, N.G., Nicholson, J.A., Hallam, K.R., Allen, G.C. *Environmental Pollution* 120 (2002). pp. 415-422.
- [7] Vinu, R., Giridhar, M. *Journal of Indian Institute of Science*, Vol 90:2 (2010).
- [8] Chen, C.H., Kelder, E.M., Schoonman, J. *Thin Solid Films* 342 (1999) p.35.
- [9] Gouttebaron, R., Cournelissen, D., Snyders, R., Dauchot, J.P., Wautelet, M., Hecq, M. *Surface and Interface Analysis* 30 (2000) p.527.
- [10] Carneiro, J.O., Teixeira, V., Portinha, A., Dupák, L., Magalhães, A., Coutinho, P. *Vacuum*, 78 (2005) 37-46.
- [11] Wang, J., Fan, T., Buckley, S.J. "Evaluation crude oils by SARA analysis". Paper SPE-2002 (75228) presented at SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium in Tulsa, Oklahoma, 2002.
- [12] Tissot, P.B., Welte, H.D. "Petroleum formation and occurrence: A new approach to oil and gas exploration", Springer-Verlog, Berlin, Heidelberg, 1978.
- [13] Speight, G.J. "Handbook of petroleum analysis", John Wiley & Sons, Laramie, Wyoming, 2001.
- [14] Gauthier, T., Danial-Fortain, P., Merdrignac, I., Guibard, I., Anne-Agathe Quoineaud. *Catalysis Today* 130 (2008) 429-438.
- [15] Yasar, M., Akmaz, S., Ali Gurkaynak, M. *Fuel* 86 (2007) 1737-1748.
- [16] Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F. *Fuel* 83 (2004) 2169-2175.
- [17] Yen, T.F. "Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes". In: *Proceedings of Workshop - The chemical components and structure of asphaltic materials*, Roma, 1991.
- [18] Jenkins, R.H., Snyder, R.L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Willey and Sons, New York (1996).