

MISTURAS BETUMINOSAS COM BETUMES MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO. PROJETO E PROPRIEDADES

Teresa Carvalho, Ignacio Perez Barreno² e Vicente Perez Mena³

¹CEPSA Portuguesa, Asfaltos, Av. Columbano Bordalo Pinheiro 108 – 3º andar, 1070-067 Lisboa, Portugal

email: teresa.carvalho@cepsa.com <http://www.cepsa.pt>

²CEPSA, Asfaltos, Alcalá de Henares, Espanha

³CEPSA, Asfaltos, Alcalá de Henares, Espanha

Sumário

No presente artigo é apresentado o desenvolvimento e estudo efetuados das propriedades reológicas e de condutividade elétrica de betumes asfálticos modificados com nanotubos de carbono. A modificação de betumes com nanotubos converte-los em materiais semicondutores elétricos, o que abre um novo leque de possibilidades de utilização a um material que, em condições normais se comporta como um isolante elétrico.

Como amostra das novas aplicações, apresenta-se o desenho e estudo de misturas betuminosas fabricadas com os ligantes modificados com nanotubos de carbono e que concedem à mistura propriedades de autorreparação através de um aquecimento controlado produzido pela absorção de micro-ondas.

Palavras-chave: Tecnologia; Novos conceitos; Avanços na investigação de ligantes.

1 INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono são uma forma alotrópica do carbono, como o diamante, a grafite e os fulerenos. A sua estrutura pode ser considerada procedente de uma lâmina de grafeno enrolada sobre si mesma e, dependendo do grau de enrolamento, e da forma como se conforma a lâmina original, pode dar lugar a nanotubos de distintos diâmetros e geometrias internas, dividindo-se em nanotubos monocamada e nanotubos multicamada, cuja estrutura se assemelha à de uma série de tubos concêntricos. Esta estrutura confere a estes materiais propriedades elétricas, mecânicas e térmicas que os colocam numa posição ímpar para distintas aplicações tecnológicas (M. S. Dresselhaus, 2001)

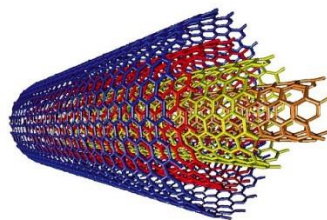


Fig.1. Estrutura de um nanotubo de carbono multicamada

Até ao momento, o estudo deste material como possível material para pavimentação foi focado na melhoria das propriedades mecânicas dos ligantes e das misturas betuminosas, no entanto neste trabalho quis-se explorar outras propriedades que estes materiais podem apresentar para encontrar novas possibilidades de utilização em estradas.

Em concreto, neste artigo pretende-se explicar como a modificação de betumes asfálticos com nanotubos os converte em materiais semicondutores, o que vai permitir que, através da aplicação de uma fonte de micro-ondas (Commission on Engineering and Technical Systems, 1994), estes materiais possam ser aquecidos de uma forma controlada, rápida e homogénea.

Já é sabido que o betume tem uma grande capacidade de autorreparação, devido à sua complexidade química, o que lhe permite reparar o dano que se produz durante o seu serviço e restaurar a sua funcionalidade, sem hipotecar as condições habituais de trabalho. No entanto, esta capacidade de autorreparação demonstra-se ser insuficiente e os danos vão-se acumulando até à fadiga do material. (Little D. N., 2007; Daniel J., 2001).

Nos últimos anos tem havido um grande interesse no desenvolvimento de sistemas que acelerem e melhorem essa capacidade intrínseca do betume, por forma a aumentar a durabilidade dos pavimentos asfálticos, sendo o aquecimento dos pavimentos uma das abordagens mais utilizada. (Y. Agzenai, 2015)

Em resumo, se tivermos uma mistura betuminosa fabricada com um ligante com propriedades semicondutoras, capaz de gerar calor de uma forma controlada ao absorver radiações de micro-ondas, podemos acelerar o processo de autorreparação da mesma e por conseguinte, aumentar a sua vida útil.

2 MODIFICAÇÃO DE BETUMES ASFÁLTICOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

No estudo do fabrico das dispersões de nanotubos em betume, teve-se em conta distintas variáveis (temperatura de fabrico, velocidade, tempo de agitação e conteúdo de nanotubos).

Os primeiros ensaios foram realizados a partir de betumes 150/300 com conteúdos de nanotubos a variar entre 0,1 e 5%, e serviram para estabelecer as condições adequadas de mistura que assegurassem uma dispersão homogénea dos nanotubos na matriz asfáltica, com total ausência de agregados, fundamental para conseguir as propriedades elétricas procuradas. No presente artigo apresentam-se resultados de incorporação de nanotubos a

Os resultados reológicos (Figura 2) mostram uma pequena variação das propriedades segundo as temperaturas estudadas no DSR, sendo que há um aumento considerável da viscosidade a temperaturas mais altas, dando lugar a materiais com viscosidades muito elevadas.

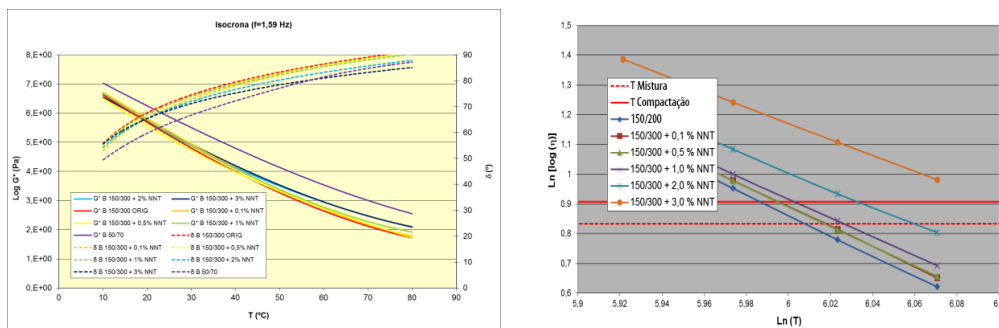


Fig.2. Propriedades reológicas das misturas fabricadas com distintas percentagens de nanotubos

Para confirmar que efetivamente se conseguia uma boa dispersão dos nanotubos, utilizaram-se imagens obtidas com um microscópio eletrónico (Figura 3). Observam-se nanotubos isolados e não se observam agregações dos mesmos.

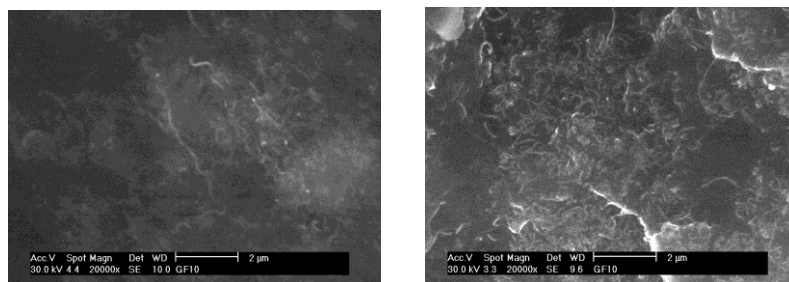


Fig.3. Fotos das dispersões de nanotubos de carbono em betume asfáltico

3 MISTURAS BETUMINOSAS CONVENCIONAIS COM BETUMES MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Após terem sido estabelecidas as condições de dispersão dos nanotubos, efetuou-se o fabrico e estudo de betumes modificados com nanotubos com características adequadas para a sua utilização em estradas e posteriormente avaliou-se o seu comportamento na mistura.

3.1 Betumes asfálticos convencionais modificados com nanotubos de carbono

Partindo dos resultados obtidos anteriormente, combinaram-se distintas percentagens de betumes 50/70 e 70/100 com distintas percentagens (1, 2 e 3%) de dois tipos de nanotubos (G e B). Para caracterizar as amostras realizaram-se tanto ensaios empíricos de consistência como ensaios reológicos. Estudou-se também a resistência destes face ao envelhecimento através de ensaios de envelhecimento acelerado (RTFOT), fazendo uma posterior avaliação das suas propriedades.

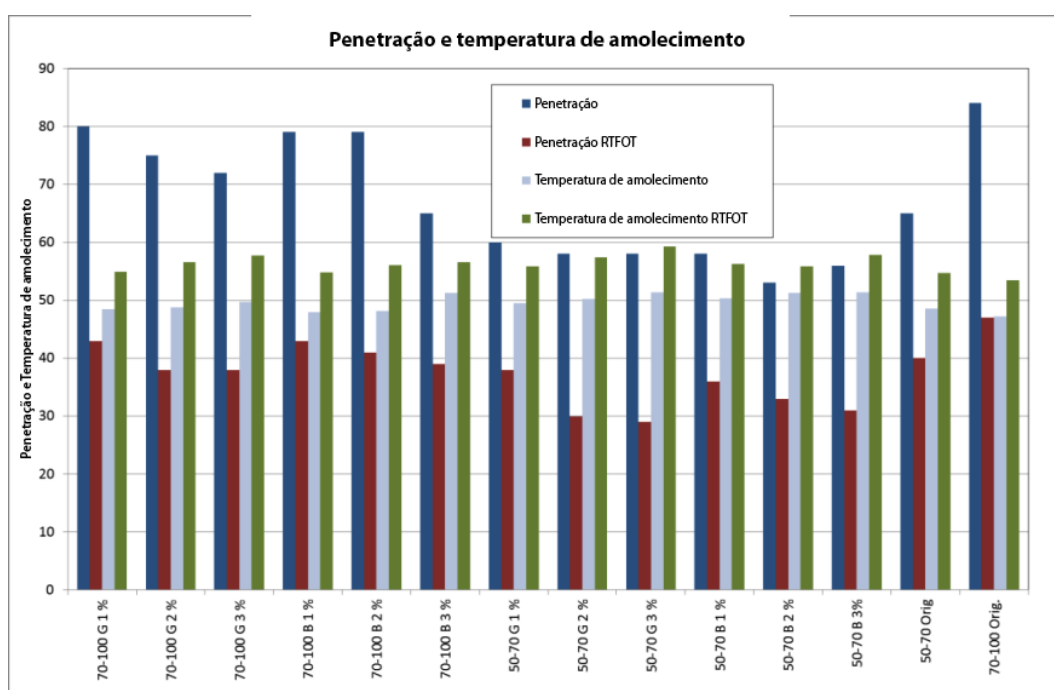


Fig.4. Resultados dos ensaios empíricos de consistência dos betumes

Em relação à resistência ao envelhecimento, as variações das propriedades são similares às observadas nos ligantes originais, e não se observam alterações nos resultados de variação em massa, pelo que se pode deduzir que a modificação com nanotubos não influencia de forma significativa o comportamento face ao envelhecimento, dos materiais estudados. Observa-se uma diminuição da suscetibilidade térmica do material com o aumento da percentagem de nanotubos incorporados, o que resulta numa diminuição dos índices de penetração.

Há que destacar também que os resultados obtidos em todos os casos dão lugar a betumes que cumprem as atuais especificações europeias de betumes de pavimentação (EN 12591).

Tal como acontecia com as misturas fabricadas com betume 150/300, a influência dos nanotubos ao aumentar a temperatura traduz-se num aumento da viscosidade consoante a subida de aditivo, dando assim lugar a materiais com viscosidades muito altas e de baixa suscetibilidade térmica. Assim, se se fixar as temperaturas da mistura ($T @ \text{visc} = 200 \text{ mPa.s}$) e de compactação ($T @ \text{visc} = 300 \text{ mPa.s}$) dos ligantes fabricados (Figura 5), observa-se como estas aumentam com a concentração de aditivo até 24 °C sobre as do betume original, ainda que, em qualquer caso, estas temperaturas se mantenham dentro das gamas habituais de utilização dos betumes de pavimentação.

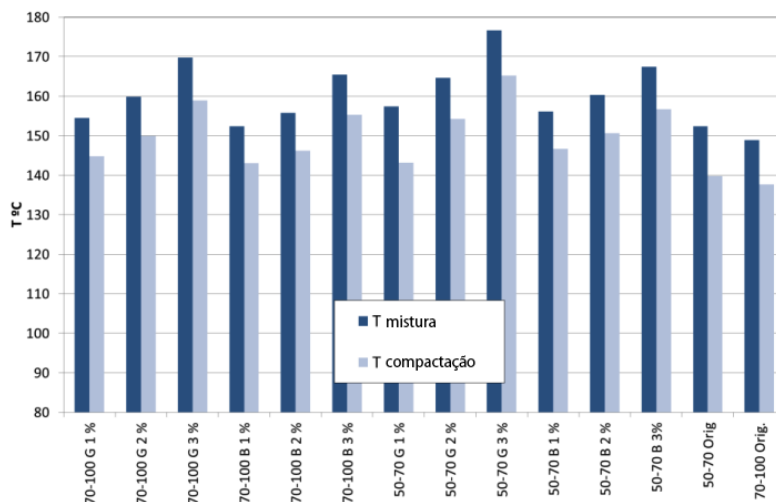


Fig.5. Temperaturas da mistura e compactação dos betumes estudados

O estudo das propriedades reológicas dos ligantes fabricados através de gamas de frequência e temperatura utilizando um reômetro de corte dinâmico (Figura 6) mostra, novamente, como a adição de nanotubos não provoca alterações significativas nas propriedades reológicas medidas entre 10 e 80 °C, podendo-se esperar de todos eles um comportamento adequado como ligante para misturas betuminosas para aplicação em estradas.

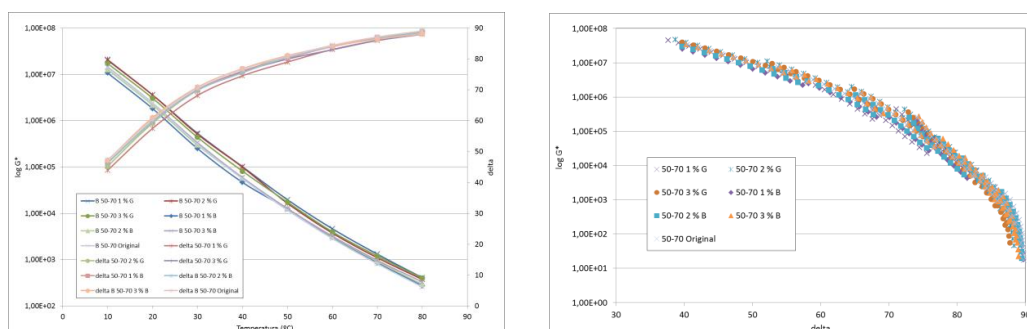


Fig.6. Propriedades reológicas dos betumes estudados

Por último, estudou-se a variação do comportamento elétrico vs aplicação de carga, observando-se como a adição de nanotubos altera o comportamento elétrico do material, que passa de ser um isolante para ser um semicondutor com valores de condutividade elétrica superiores a 10^{-3} S.m^{-1} (Figura 7). Um isolante apresenta valores de condutividade elétrica inferiores a $10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ enquanto de semicondutores apresentam valores entre $10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ e 10^4 S.m^{-1} . No estudo efetuado verificou-se que a condutividade das dispersões aumenta com a concentração da carga aproximando-se a um limite assintótico horizontal, que indica que se alcançou a percolação do material, e que se alcança a uma concentração de cerca de 3% em peso, com um valor de condutividade de $2,2 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$, que deverá permitir realizar um aquecimento controlado dos mesmos através da aplicação de micro-ondas.

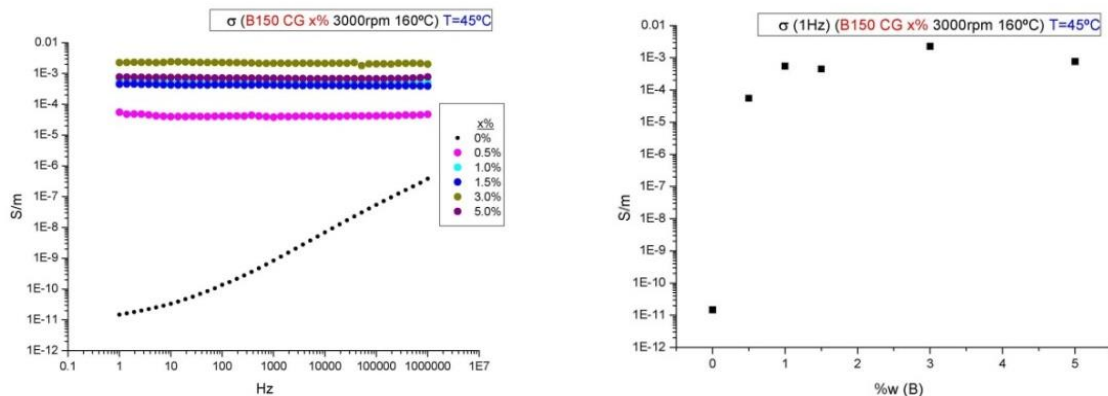
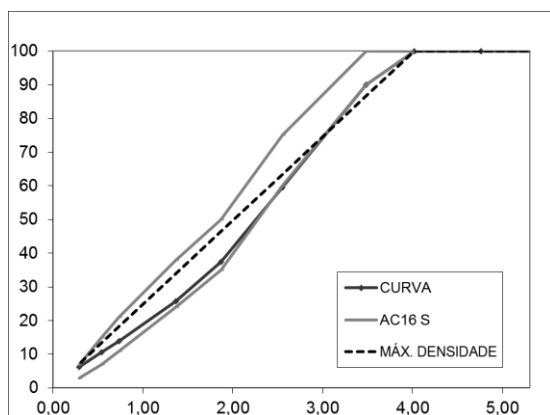


Fig.7. Propriedades elétricas dos betumes fabricados com várias percentagens de nanotubos

3.2 Misturas betuminosas

Uma vez obtidos os betumes descritos nos pontos anteriores, o passo seguinte consistiu em avaliar o comportamento de misturas betuminosas convencionais fabricadas com eles, para comprovar se se podiam considerar como válidos para a utilização em pavimentação de estradas.

O estudo realizou-se sobre uma mistura AC16 S com 4,7% s/a, utilizada habitualmente em camadas de desgaste, fabricada com betume convencional 50/70 e com betume 50/70 modificado com 3% de nanotubos. Embora a curva granulométrica não cumpra integralmente o fuso, encontra-se muito próxima, sendo que os resultados obtidos para a mistura estão dentro do esperado.



Peneiro UNE (mm)	Fuso AC 16S (passa)	Curva utilizada (passa)
22	100	100
16	90 – 100	90
8	60 – 75	59
4	35 - 50	37,4
2	24 – 38	25,8
0,5	11 – 21	13,8
0,25	7 – 15	10,6
0,063	3 – 7	6,2

Fig.8. Granulometria da mistura AC 16 S utilizada

Para o estudo das misturas realizou-se o ensaio Marshall e mediu-se o seu módulo de rigidez e a sua sensibilidade à água.

Os resultados obtidos no ensaio Marshall (Quadro 1), sobre provetes compactados com 75 golpes por face a 160-165 °C, estão dentro do esperado para este tipo de misturas e não apresentam diferenças apreciáveis em função do betume utilizado.

Quadro 1. Resultados Marshall da mistura AC 16 S

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Estabilidade (KN)	13,0	12,3
Deformação (mm)	2,6	2,6
Baridade máx. teórica (g/cm ³)	2,368	2,308
Baridade s.s.s. (g/cm ³)	2,292	2,225

A mesma conclusão é obtida ao comparar os resultados do módulo de rigidez (Quadro 2), o que está de acordo com os resultados obtidos no estudo de ligantes e que não apresentavam alterações significativas no comportamento reológico dos mesmos, às temperaturas de desempenho, ao serem modificados com nanotubos.

Quadro 2. Resultados do módulo de rigidez da mistura AC 16 S

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Módulo a 10Hz e 20°C	7533 MPa	7279 MPa

No entanto, ao efetuar-se o ensaio de sensibilidade à água, encontraram diferenças significativas (Quadro 3). Ainda que os resultados obtidos a seco sejam similares, no caso da mistura fabricada com betume modificado com nanotubos, a resistência dos provetes ensaiados a húmido cai bastante, obtendo-se uma resistência conservada de 51% que não cumpre o mínimo especificado para este tipo de misturas e está muito abaixo dos 78% obtidos com betume convencional.

Quadro 3. Resultados da sensibilidade à água da mistura AC 16 S

	B 50/70	B 50/70 + 3 % nt
Resistência à tração indireta a seco (MPa)	2,362 MPa	2,120 MPa
Resistência à tração indireta depois de imersão (MPa)	1,849 MPa	1,086 MPa
Razão à resistência à tração indireta (%)	78 %	51 %

A explicação para este resultado está na elevada superfície dos nanotubos, que modificam a relação filler/betume, produzindo misturas secas que necessitam de um maior conteúdo de ligante.

4 MISTURAS BETUMINOSAS COM ELEVADO CONTEÚDO DE BETUMES MODIFICADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO

Para superar os maus resultados do ensaio de sensibilidade à água obtidos nas misturas betuminosas fabricadas, resolveu-se utilizar misturas similares às misturas usualmente utilizadas como antifissuras (do tipo S 12), fabricadas com betumes modificados com polímeros de elevado desempenho que contêm uma maior percentagem de ligantes (6-6,5%), o que deveria permitir molhar suficientemente os agregados apesar da elevada superfície específica dos nanotubos utilizados.

4.1 Betume de elevado desempenho modificado com nanotubos de carbono

Formulou-se um betume modificado com polímeros, com propriedades mecânicas excepcionais para que a mistura tenha um bom comportamento mecânico; uma elevada viscosidade que impeça o escorrimento e a segregação do betume durante o fabrico e colocação em obra das misturas betuminosas, e que tivesse, para além de tudo, uma percentagem de nanotubos de 3%, que se havia mostrado ser a mais adequada nos estudos realizados anteriormente.

O quadro seguinte apresenta os resultados da caracterização do mesmo.

Quadro 4. Resultados dos ensaios empíricos do betume formulado

Propriedade	Norma	Unidade	Resultado
Betume original			
Penetração (25 °C; 100 g; 5s)	EN-1426	0,1 mm	49
Temperatura de amolecimento	EN-1427	°C	93,8
Recuperação elástica (25 °C)	NLT-329	%	88
Recuperação elástica (25 °C)	EN-13398	%	97
Temperatura de inflamação	EN-2592	°C	264
Força ductilidade (5°C)	EN-13589 EN-13703	J/cm2	5,33
Viscosidade			
140 °C		mPa.s	2790
160 °C		mPa.s	1103
180 °C		mPa.s	470
Resíduo RTFOT			
Varição em massa	EN-12607-1	%	0,29
Penetração (25 °C; 100 g; 5 s)	EN-1426	% p.o.	80
Varição da temperatura de amolecimento	EN-1427	°C	1,3

Nos gráficos apresentados a seguir apresentam-se as propriedades reológicas do ligante selecionado comparadas com as de um ligante semelhante mas ao qual não foram adicionados nanotubos. De acordo com o observado no estudo reológico dos ligantes convencionais pode-se concluir que a adição de nanotubos não produz alterações significativas nas propriedades reológicas medidas entre 10 e 80 °C.

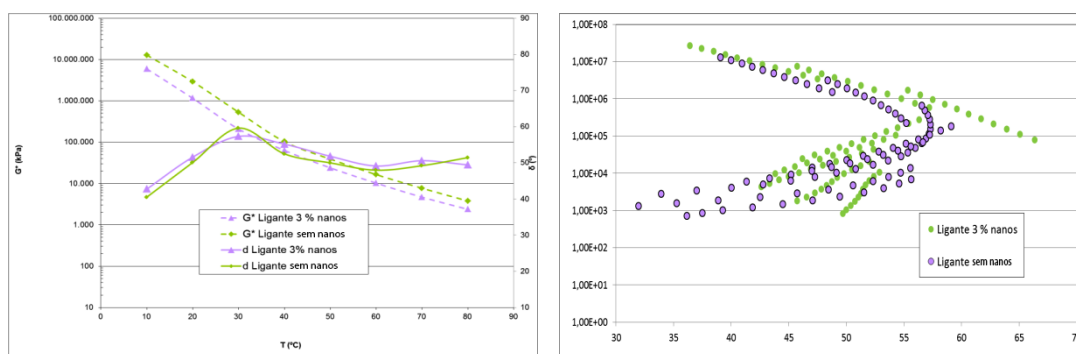
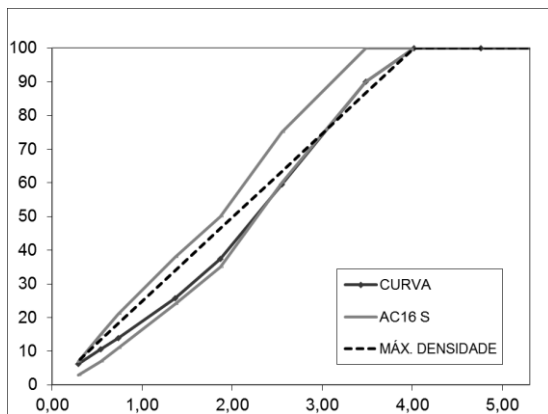


Fig.9. Propriedades reológicas dos betumes formulados

4.2 Misturas betuminosas

Fabricaram-se misturas de elevado conteúdo em ligante e granulometria descontínua, tipo “antifissuras rugoso”, com conteúdos de ligante a variar entre 6 e 6,5% s/a.



Peneiro UNE (mm)	Fuso AC 16S (passa)	Curva utilizada (passa)
22	100	100
16	90 – 100	90
8	60 – 75	59
4	35 - 50	37,4
2	24 – 38	25,8
0,5	11 – 21	13,8
0,25	7 – 15	10,6
0,063	3 – 7	6,2

Fig.9. Granulometria da mistura utilizada

Na tabela que se segue apresentam-se alguns dos valores característicos determinados para estas misturas e que são similares aos obtidos quando se utilizam betumes de elevado desempenho sem nanotubos.

Quadro 5. Propriedades da mistura

Característica	Unidade	Valor
Estabilidade Marshall	KN	> 8
Sensibilidade à água		
R tração indireta (seco)	MPa	> 1
Razão a R.T.I.	%	> 90
Pista de laboratório		
V 105-120 (7 % s/a)	mm/min	< 6.10 ⁻³
Escorrimento	%	
6,5 % s/a a 190 °C		0

É importante destacar como, ao aumentar o conteúdo em ligante se solucionou o problema com o ensaio de sensibilidade à água que acontecia nas misturas convencionais.

5 MISTURAS BETUMINOSAS DE AUROREPARAÇÃO

Como se referiu na introdução, a aceleração da propriedade de autorreparação que possuem os betumes, devido a um aquecimento localizado e controlado, é uma das aplicações derivadas das novas propriedades conferidas pelos nanotubos e que podem ter uma aplicação direta na sua utilização em pavimentos.

5.1 Aquecimento por micro-ondas

Para avaliar o aquecimento produzido pela aplicação de uma fonte de micro-ondas sobre betumes modificados com nanotubos, prepararam-se filmes circulares de diâmetro 4 cm, espessura 3,7 mm, que se aqueceram através da aplicação de micro-ondas durante períodos de tempo variáveis com uma potência de 1.27 kW e a uma frequência de 2,45 GHz, medindo a temperatura com um pirómetro de infravermelhos.

Na amostra de betume sem aditivos verifica-se que a temperatura não se altera no intervalo de tempo estudado; no entanto, nas amostras com elevada percentagem de nanotubos verifica-se um aumento linear da temperatura

em função do tempo de irradiação, com uma pendente que diminui à medida que aumenta o conteúdo de nanotubos.

A formulação ótima é cerca de 3% de nanotubos, para que se obtenha uma variação linear do aquecimento com o tempo de irradiação alcançando-se temperaturas de 80 e 100 °C em apenas 20 e 30 segundos respetivamente.

O ensaio foi repetido sobre provetes de mistura betuminosa fabricados com betumes modificados com diferentes percentagens de nanotubos (0 a 3%).

5.2 Autorreparação

Por último foram realizados ensaios para avaliar de forma direta a capacidade de autorreparação dos materiais formulados.

Em primeiro lugar realizou-se um ensaio sobre ligantes fabricados, que consistiu em ensaiar à tração uma quantidade fixa de amostra entre dois bocados de madeira (3,8x20x19,5 mm). Prepararam-se quinze provetes para cada formulação, um terço das amostras foi ensaiado tal como estavam e no resto efetuou-se uma fissura de dimensões 0,3x10x19,5 mm com uma lâmina, simulando a formação de uma fissura.

Aqueceu-se metade das amostras fissuradas com micro-ondas durante 20 segundos e deixaram-se arrefecer à temperatura ambiente. Com este procedimento conseguiram-se três grupos: 5 amostras virgens, cinco amostras com fissuras e cinco amostras aquecidas com micro-ondas.

Os resultados do ensaio de tração comprovam que realmente as radiações micro-ondas reparam as fissuras recuperando e inclusivamente melhorando a tração de rotura inicial.

Para avaliar a autorreparação na mistura, fabricaram-se distintos provetes Marshall compactados com 50 golpes, da mistura descrita no ponto 4.2, tanto com betume de elevado desempenho modificado com 3% de nanotubos, como com um betume de elevado desempenho sem nanotubos.

Os provetes foram ensaiados mediante rotura à tração indireta a 20 °C e posteriormente foram recompactados pelo método Marshall, sendo ensaiados com um prévio aquecimento e aplicando uma carga de 1 KN durante 30 segundos. Esta operação foi repetida várias vezes para ver a evolução dos provetes vs os ciclos de rotura e a recompactação.

O aquecimento prévio à compactação foi realizado de forma distinta caso os provetes tivessem sido fabricados com os sem a incorporação de nanotubos.:

- No caso de as misturas terem a incorporação de nanotubos, o aquecimento foi efetuado mediante a aplicação de micro-ondas durante 180 segundos, alcançando temperaturas entre os 90 e 100 °C.
- As misturas sem incorporação de nanotubos foram aquecidas em estufa a 100 °C durante 3 horas.

No Quadro 6 encontram-se resumidos os resultados obtidos expressos como percentagem de resistência à compressão conservada sobre a resistência inicial.

Quadro 6. Resultados da recompactação das misturas

	Provete Original	Rotura após recompactação		
		1	2	3
Mistura com nanotubos	100%	90%	85%	79%
Mistura sem nanotubos	100%	77%	66%	

Nas misturas com nanotubos, os resultados demonstram como, com 180 segundos de aquecimento, foi possível recuperar 90% da resistência inicial, demonstrando a existência de um processo de induzido de autorreparação acelerada.

Nas misturas sem a incorporação de nanotubos, pelo contrário, as resistências recuperadas são inferiores, apesar do tempo de aquecimento ser superior.

6 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos betumes com diferentes conteúdos em nanotubos de carbono (1 a 3%) que cumprem as especificações para misturas betuminosas para pavimentação

As misturas convencionais fabricadas com os referidos betumes, apresentam problemas de sensibilidade à água devido à elevada superfície específica dos nanotubos.

Foram desenvolvidos betumes modificados de elevado desempenho com nanotubos de carbono que apresentam um excelente comportamento nas misturas betuminosas utilizando elevadas percentagens de ligante (> 6,0%).

Os betumes modificados com nanotubos de carbono apresentam uma alteração no seu comportamento elétrico, que se traduz em passar de um material isolante para passar a ser um material semiconductor, com valores de condutividade superiores a 10^{-3}S.m^{-1}

Os betumes modificados com nanotubos, tal como as misturas betuminosas fabricadas com eles, podem ser aquecidas de forma controlada, rápida e homogénea, através da aplicação de uma fonte de micro-ondas.

Este aquecimento pode ser utilizado para acelerar os processos de autorreparação que, de forma natural, apresentam os betumes, o que deveria traduzir-se numa maior durabilidade das misturas betuminosas fabricadas a partir destes betumes.

7 REFERÊNCIAS

1. *Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council "Microwave processing of materials" National Academy Press, Washington, D.C. 1994.*
2. J. Daniel, Y. Kim, *Laboratory Evaluation of Fatigue Damage and Healing of Asphalt Mixtures. J. Mater. Civ. Eng. 2001;13(6): 434–40.*
3. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avourios (Eds.): *Carbon Nanotubes, Topics in applied physics, 80, 1-9. Springer - Verlag Berlin Heidelberg (2001).*
4. Y.R. Kim, H. Lee, D.N. Little, *Microdamage healing in asphalt and asphalt concrete. Vol. IV: a viscoelastic continuum damage fatigue model of asphalt concrete with microdamage healing. Ed. Texas Transportation Institute, College Station, Texas 2001.*
5. Y. Agzenai, J. Pozuelo, J. Sanz, I. Pérez, J. Baselga, *Advanced Self-Healing Asphalt Composites in the Pavement Performance Field: Mechanisms at the Nano Level and New Repairing Methodologies, Recent Patents on Nanotechnology, (2015) doi:10.2174/1872208309666141205125017.*
6. I. Pérez, V. Pérez, A. García, J. Baselga Y. Agzenai, J. Pozuelo, J. Sanz, *Betunes asfálticos modificados con nanotubos de carbono. Reología, conductividad y autorreparabilidad. I Congreso Multisectorial de la carretera, Valladolid, 2015.*
7. Pérez, I.; A. García; J.A. Soto. *Técnicas de rehabilitación de pavimentos fisurados. IV Jornada Nacionales de Asefma, 2009.*