

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E REOLÓGICAS DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR NANO-TiO₂ APÓS ENVELHECIMENTO

Iran Rocha Segundo¹; Salmon Landi Jr.²; Elisabete Freitas³; Verônica Castelo Branco⁴; Sandra Soares⁵; Jorge Soares⁶; Joaquim Carneiro⁷

¹Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal;

²Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Gualtar, Braga Portugal e Instituto Federal Goiano, Rio Verde – GO, Brasil;

³Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal
email: efreitas@civil.uminho.pt;

⁴Departamento de Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil;

⁵Departamento de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil;

⁶Departamento de Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, Brasil;

⁷Departamento de Física, Universidade do Minho, Campus de Azurém, Guimarães, Portugal.

Sumário

A oxidação/envelhecimento do material betuminoso dos pavimentos rodoviários promove mudanças das suas propriedades físicas e reológicas, afetando o seu endurecimento e acelerando as degradações das misturas asfálticas. O dióxido de titânio (TiO₂) vem sendo aplicado em investigações da Engenharia para promover propriedades anti-envelhecimento e fotocatalítica. Neste estudo, um ligante comercial foi modificado com nano-TiO₂ e foi avaliado por ensaios físicos e por ensaio reológico antes e após envelhecimentos pelo Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) e pelo Pressure Aging Vessel (PAV). Os resultados mostraram que a incorporação de nano-TiO₂ mitiga o envelhecimento do ligante, sendo o melhor percentual de modificação 0,25%.

Palavras-chave: ligante asfáltico; nano-TiO₂; envelhecimento; RTFOT; PAV.

1 INTRODUÇÃO

O envelhecimento por oxidação do material betuminoso dos pavimentos rodoviários tem efeitos irreversíveis, tais como a mudança das suas propriedades físicas e reológicas, como o seu endurecimento, o que acelera a sua degradação, que resulta no aparecimento de patologias, como por exemplo o fendilhamento. O envelhecimento envolve um processo físico-químico que se desenvolve geralmente em duas fases: a curto prazo e a longo prazo. O primeiro, ocorre durante o fabrico e a compactação das misturas betuminosas principalmente pela submissão a elevadas temperaturas. O último, ocorre durante a vida útil do pavimento em serviço sendo causado pelas intempéries [1,2].

O tráfego que solicita os pavimentos rodoviários é uma das principais fontes de poluição ambiental, principalmente em zonas industriais e urbanas. Algumas consequências no ambiente do tráfego é, por exemplo, a intensificação do efeito estufa, ocorrência de chuvas ácidas e problemas de saúde humana [3].

A aplicação de alguns semicondutores em materiais betuminosos das estradas pode contribuir para a redução desses dois efeitos que têm consequências económicas e sociais indesejáveis, da seguinte forma: i) promovendo a capacidade fotocatalítica para degradar compostos poluentes [3–6] e ii) desenvolvendo uma capacidade anti-envelhecimento para mitigar o aparecimento das patologias relacionadas com a oxidação dos materiais betuminosos [7–9].

Os semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂) e dióxido de cério (CeO₂) agem numa reação de redução e oxidação (redox) que promove a fotodegradação de poluentes. Esta reação inicia pela

radiação de luz Ultra-Violeta (UV) sobre os semicondutores, os quais absorvem uma energia igual ou superior ao seu hiato de energia (do inglês, *band gap*), transferindo um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron-buraco (do inglês, *electron-hole*). O par elétron-buraco reage com moléculas de água provenientes da umidade ambiental, formando radicais altamente reativos, os quais são capazes de degradar poluentes orgânicos e gases poluentes, tais como NO_x e SO_2 [10–12].

Quanto ao envelhecimento, a literatura relata algumas experiências com o uso de materiais para a promoção da capacidade anti-envelhecimento, nomeadamente dos ligantes asfálticos. Rocha Segundo et al. concluíram que foi possível obter ligantes asfálticos menos rígidos e melhores resultados de resistência ao envelhecimento a curto prazo pelo uso de pelo menos 0,08% de TiO_2 [7]. Nejad et al. concluíram que a incorporação de 2 a 6% de nano- TiO_2 ou nano-ZnO aumenta o ponto de amolecimento em até 11% e diminui a penetração em até 29%. O aumento da percentagem de nanopartículas acarreta um aumento na viscosidade do ligante asfáltico [13]. Ligantes asfálticos modificados por 1% de argila vermiculita combinada com 3% de nano- TiO_2 e com 1% da mesma argila e nano-ZnO melhoram a resistência à oxidação por temperatura e por radiação UV ao comparar com o ligante de controle [9]. Provavelmente, pelo fato de que os nanomateriais terem uma elevada área de superfície específica, altos percentuais podem acarretar o aumento da rigidez enquanto baixos percentuais não, tornando importante o estudo de percentuais baixos a elevados. Posto isto, constata-se que ainda não há consenso, nem vasta experiência sobre o uso dos nanomateriais como modificadores de ligantes asfálticos, sendo necessária uma melhor avaliação tanto do uso de diferentes percentuais quanto da avaliação quanto às propriedades anti-envelhecimento.

Assim, esta investigação tem como objetivo a avaliação das propriedades anti-envelhecimento de um ligante asfáltico modificado com o semicondutor TiO_2 em escala nanométrica. O ligante foi modificado pelo semicondutor em diferentes percentuais e as suas características físicas e reológicas foram avaliadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesta investigação foram o ligante asfáltico comercial modificado por SBS e o semicondutor TiO_2 em escala nanométrica.

O ligante foi modificado pelo nanomaterial em 3 percentuais em massa, i.e., 0,25%, 0,5% e 2%, e foram sempre comparados com o ligante referência, nomeado 0%. A modificação foi realizada com o ligante asfáltico a 150 °C durante 30 minutos por um misturador de baixo corte a 1500 RPM.

Para a caracterização do material após modificação, foram realizados ensaios de penetração (ASTM D5: *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*), viscosidade (ASTM D4402: *Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*), ponto de amolecimento (ASTM D36: *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*) e reologia (ASTM D7175: *Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer*), aos quais se seguiu o envelhecimento por RTFOT (ASTM D2872: *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*) e o registo da perda de massa do ligante após o RTFOT. Em seguida, o resíduo envelhecido pelo RTFOT foi submetido ao processo de envelhecimento PAV (ASTM D6521: *Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)*), sendo caracterizado apenas pelo módulo complexo (através do DSR - Reómetro de Corte Dinâmico). Na Figura 1 apresenta-se o esquema da metodologia adotada para o estudo do envelhecimento do ligante modificado.

O envelhecimento pelo RTFOT tem a finalidade de simular o envelhecimento a curto prazo pela aplicação de ar comprimido (4 L/min) sobre uma película de ligante betuminoso submetido a elevada temperatura de 163 °C durante 75 minutos. O seu resíduo é caracterizado, sendo subsequentemente submetido ao PAV. Por sua vez, o PAV tem como objetivo simular o envelhecimento do ligante betuminoso a longo prazo. O ligante é submetido a 100 °C e a uma pressão de 2,1 MPa durante 22 h. Após este processo, o resíduo foi caracterizado apenas pela reologia.

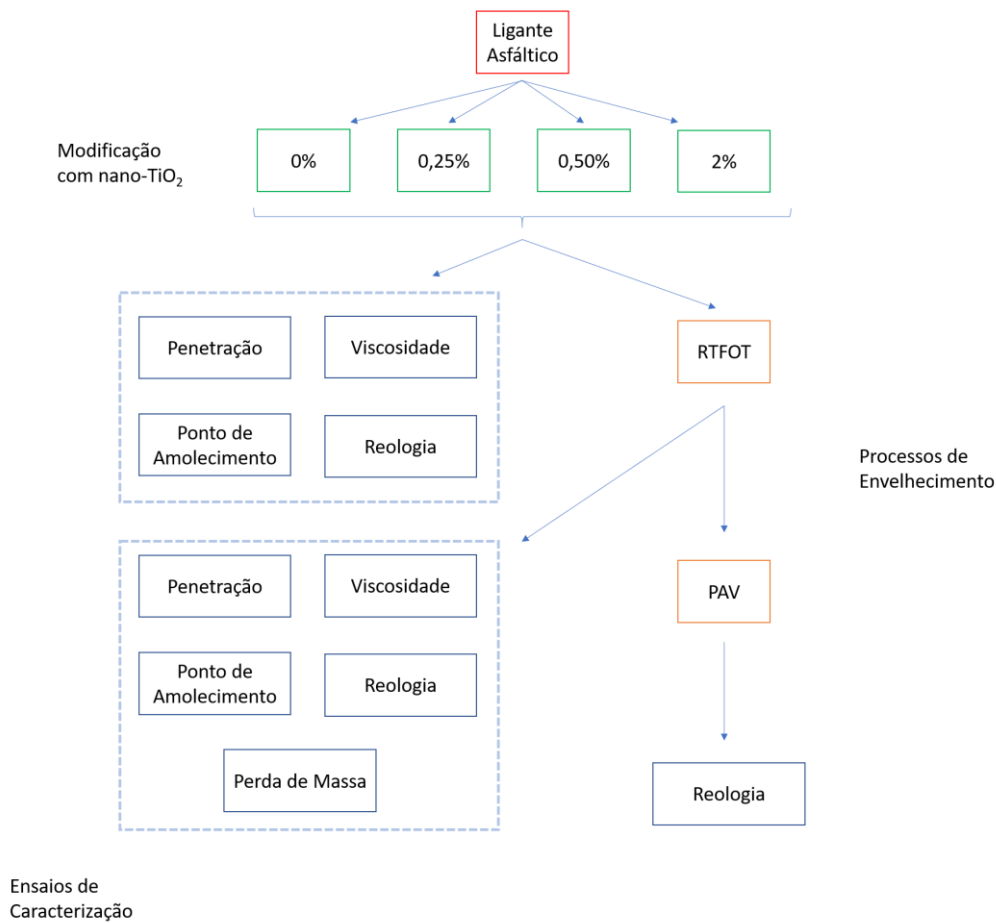


Fig.1. Metodologia de estudo desta investigação

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta investigação foram realizados ensaios de penetração, ponto de amolecimento, perda de massa (Tabela 1), viscosidade e reologia de um ligante asfáltico modificado com nano-TiO₂. Dessa forma, os seguintes itens apresentam esses resultados.

Tabela 1: Resultados de penetração, ponto de amolecimento e perda de massa

Ligante	Penetração (10 ⁻¹ mm)		Ponto de Amolecimento (°C)		Perda de Massa (%)
	Antes RTFOT	Após RTFOT	Antes RTFOT	Após RTFOT	
0%	40	27	65	85	0,57
0,25%	39	29	71	78	0,53
0,50%	39	29	71	77	0,50
2%	39	27	72	78	0,48

3.1 Penetração

A Fig. 2 traz os resultados da caracterização pela penetração antes e após o envelhecimento pelo RTFOT. Após a modificação, os ligantes com nano-TiO₂ apresentaram valores praticamente iguais, mas 4,3% inferiores ao do ligante referência 0%. Após o envelhecimento pelo RTFOT, o ligante referência 0% e o de 2% apresentaram valores muito semelhantes, assim como os ligantes modificados 0,25% e 0,5%. No entanto, estes últimos apresentaram um aumento na penetração de até 10% em relação ao ligante referência.

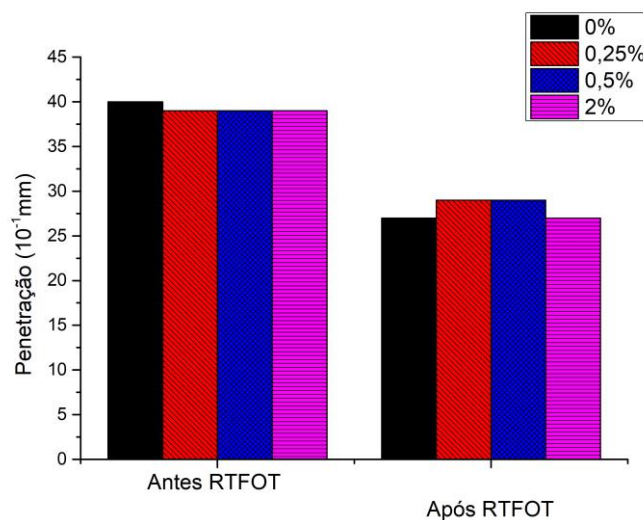


Fig.2. Resultados de Penetração antes e após o envelhecimento pelo RTFOT

3.2 Ponto de Amolecimento

A Fig. 3 ilustra os resultados de ponto de amolecimento antes e após o envelhecimento pelo RTFOT. O ligante quando modificado por nano-TiO₂ apresentou um aumento no ponto de amolecimento de até 10% antes do RTFOT, em relação ao ligante referência. Observa-se um desempenho inverso após o RTFOT, isto é, o ponto de amolecimento dos ligantes modificados apresentou uma diminuição de até 9% em relação ao ligante referência.

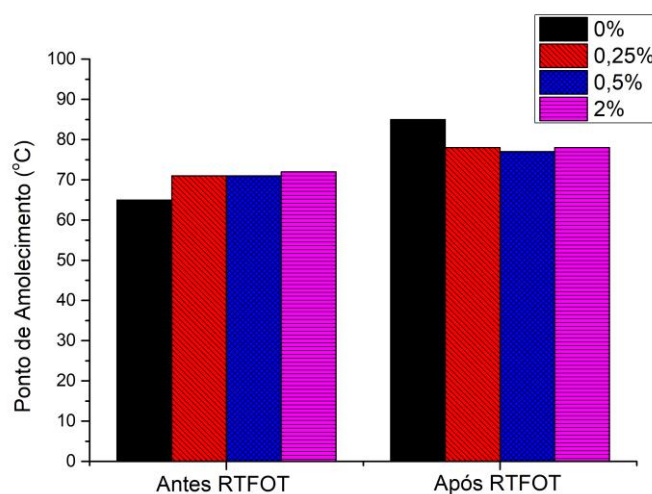


Fig.3. Resultados de ponto de amolecimento antes e após o envelhecimento pelo RTFOT

Dessa forma, com base nos resultados de penetração e de ponto de amolecimento, pode-se concluir que os ligantes modificados apresentam características melhores antes do processo de envelhecimento por RTFOT, particularmente devido ao aumento do ponto de amolecimento. Após o envelhecimento a curto prazo (RTFOT), constata-se que a modificação resultou numa contribuição anti-envelhecimento, com um aumento da penetração e uma diminuição do ponto de amolecimento.

3.3 Perda de Massa

A Fig. 4 apresenta os resultados da perda de massa no ensaio RTFOT. Verifica-se que houve uma diminuição da perda de massa com a modificação do ligante asfáltico pelo nano-TiO₂. De uma forma geral, com o aumento do percentual de TiO₂ houve uma diminuição gradual da perda de massa. Pode-se concluir também com este resultado que a incorporação do semiconductor contribui para o anti-envelhecimento a curto prazo.

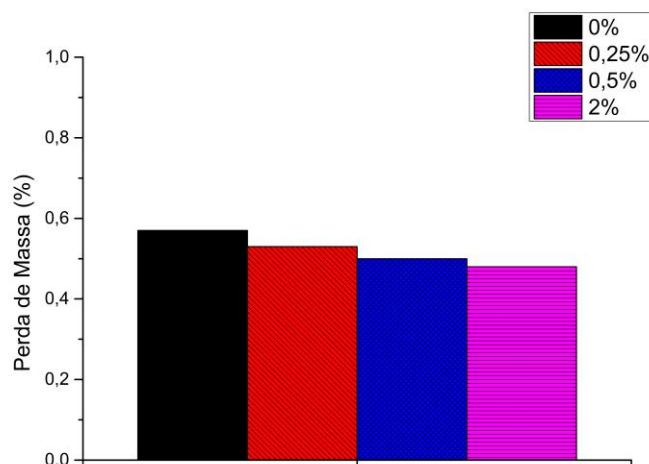


Fig.4. Resultados de perda de massa após o envelhecimento pelo RTFOT

3.4 Viscosidade

A Fig. 5 ilustra os resultados de viscosidade antes e após o envelhecimento pelo RTFOT. Antes do processo de envelhecimento, verifica-se que entre as temperaturas 135 °C e 150 °C os ligantes 0,25% e 0,5% apresentaram viscosidades similares àquela obtida para o ligante referência 0%, enquanto o ligante 2% apresentou um incremento neste parâmetro em até 20%, a depender da temperatura. A 177 °C, o ligante 0,5% manteve a viscosidade e os ligantes 0,25 e 2% apresentaram um aumento de 14 e 16% respectivamente, em relação ao ligante referência. Por fim, a 190 °C, os ligantes apresentaram viscosidade similar. Para a média da viscosidade a diferentes temperaturas e em relação ao ligante referência, os ligantes 0,25% e 0,5% apresentaram um incremento de até 3% e o ligante 2% apresentou um incremento de 13%.

Após o RTFOT, até a temperatura de 177 °C, o ligante modificado com 0,25% de TiO₂ apresentou uma viscosidade em até 10% menor que a do ligante referência. O ligante 0,5% apresentou viscosidade similar e o 2% em até 16% maior. A 190 °C, o ligante 0,25% apresentou viscosidade similar ao ligante referência, enquanto os demais apresentaram viscosidade 14% maior. Pode-se concluir pelos resultados de viscosidade que, a elevadas temperaturas de fabrico e compactação, apenas o ligante 0,25% mostrou ter alguma capacidade anti-oxidante.

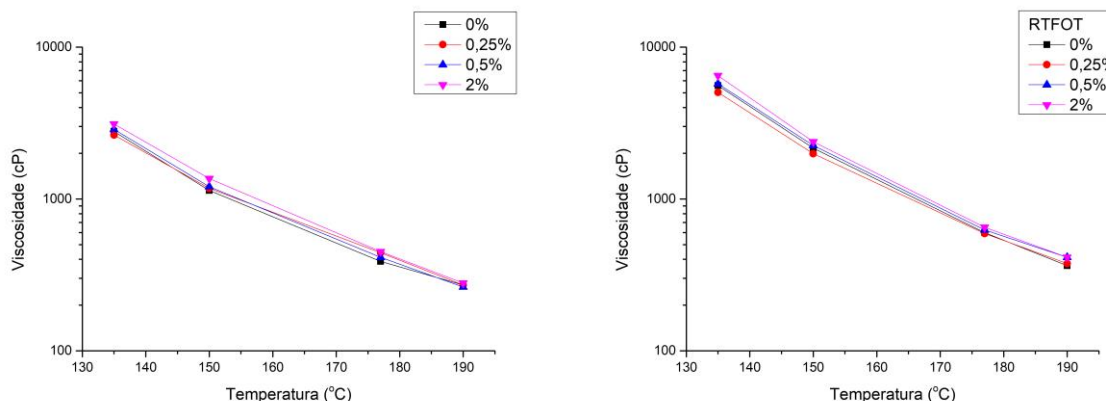


Fig.5. Resultados de viscosidade: antes do RTFOT (esquerda) e depois do RTFOT (direita)

3.5 Reologia

A Fig. 6 traz os resultados de módulo complexo antes e após o processo de envelhecimento RTFOT e a Fig.7 após o PAV e com a imagem ampliada de todas as situações avaliadas. Antes do RTFOT os ligantes apresentaram valores de módulo complexo semelhantes. Após o RTFOT, a baixas temperaturas, os ligantes modificados apresentaram um aumento do módulo complexo, porém a elevadas temperaturas, ocorreu o contrário. Após o envelhecimento pelo PAV, pela reologia realizada apenas para as temperaturas elevadas, pode-se evidenciar que os ligantes modificados possuem menor valor de módulo complexo se comparados ao ligante referência, apresentando a maior diferença nos módulos entre os três gráficos (Fig. 7 direita). Este método de ensaio não pôde ser realizado a baixas temperaturas pela elevada rigidez do ligante, devido a limitações das geometrias e do réometro utilizados. Desta forma, conclui-se novamente que a modificação do ligante asfáltico por nano-TiO₂ contribui para as propriedades anti-envelhecimento, quando se considera esta propriedade reológica, sendo o melhor percentual de modificação o de 0,25%.

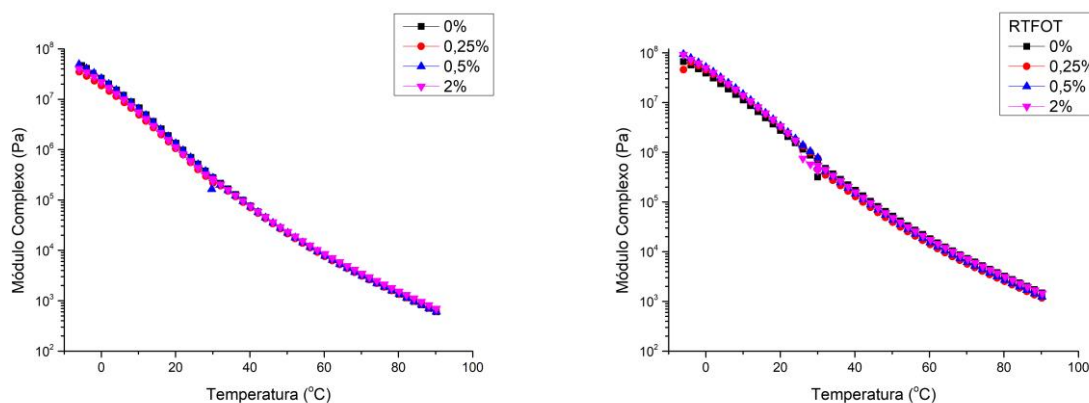


Fig.6. Resultados de módulo complexo antes do RTFOT (esquerda) e depois do RTFOT (direita)

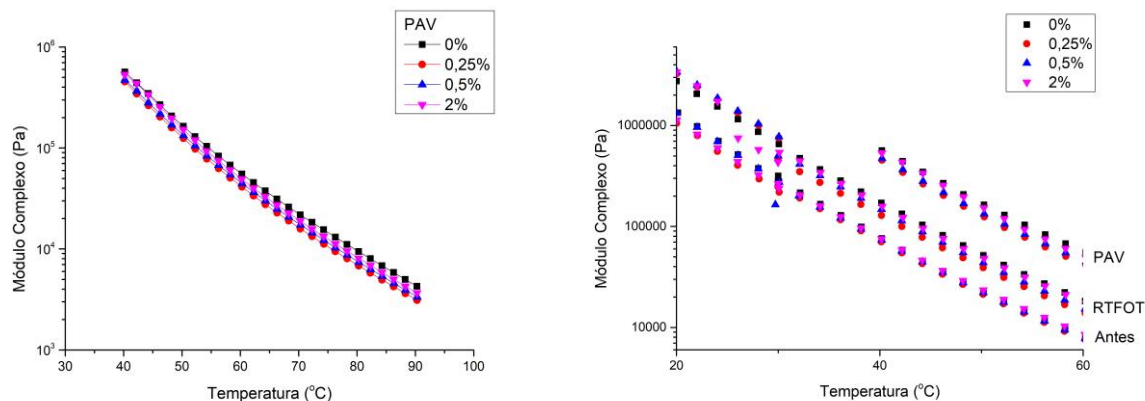


Fig.7. Resultados de módulo complexo depois do PAV (esquerda) e com a imagem ampliada de todas as situações avaliadas (direita)

4 CONCLUSÕES

Esta investigação teve como objetivo avaliar o efeito anti-envelhecimento do TiO_2 em um ligante asfáltico pelos métodos convencionais de laboratório, quais sejam, RTFOT, a curto prazo, e PAV, a longo prazo. Um ligante comercial foi modificado por nano- TiO_2 com 3 diferentes percentuais, e posteriormente submetido a ensaios físicos e reológicos. Relatam-se as seguintes conclusões deste estudo:

- Pela penetração, após a modificação, o nano- TiO_2 proporcionou uma manutenção do valor de penetração em relação àquela obtida para o ligante referência. Após o RTFOT, os ligantes modificados com 0,25% e 0,5% apresentaram um aumento na penetração, enquanto o ligante modificado com 2% apresentou manutenção do valor de penetração.
- A partir do ensaio de ponto de amolecimento, observou-se que o nano- TiO_2 conduziu a um aumento neste parâmetro de até 10%. Após o condicionamento com o RTFOT; o ponto de amolecimento dos ligantes modificados apresentou uma diminuição de até 9%, ou seja, estes ficaram menos rígidos.
- O aumento do percentual de TiO_2 conduziu a uma diminuição gradual da perda de massa.
- Pelos três ensaios anteriores, pode-se concluir que os ligantes modificados por nano- TiO_2 apresentaram uma maior resistência ao envelhecimento a curto prazo do que o ligante referência.
- Quando observado o parâmetro viscosidade, observou-se que, a temperaturas elevadas de fabrico e compactação, há capacidade anti-oxidante apenas para o ligante 0,25%.
- A partir do ensaio reológico, antes do RTFOT, os ligantes modificados mantiveram o valor de módulo em relação ao ligante de referência. Após o RTFOT, a baixas temperaturas os mesmos apresentaram um incremento no módulo complexo. Após o PAV, todos os ligantes modificados apresentaram módulo menor que o do ligante referência.
- O melhor percentual de modificação, dentre os avaliados, foi de 0,25% de TiO_2 , apresentando melhores resultados segundo os ensaios de penetração, viscosidade e reologia.

Resumidamente, o nano- TiO_2 apresentou alguma capacidade anti-envelhecimento no ligante asfáltico investigado, podendo mitigar problemas causados pelo aumento da rigidez. Dessa forma, a incorporação deste material às misturas asfálticas proporcionaria ganho ambiental e sustentável, despoluindo o ar pela sua propriedade fotocatalítica e prorrogando a reabilitação das rodovias degradadas. A próxima fase desta investigação abordará o envelhecimento em câmara UV, para analisar esta capacidade após a radiação.

5 AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece a Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela sua bolsa de doutoramento, cuja referência é SFRH/BD/137421/2018. Os autores agradecem também ao Centro de Tecnologia em Asfalto da Universidade Federal do Ceará (UFC) pela disponibilidade das instalações para a execução deste trabalho. Ademais, os autores agradecem o apoio da FCT pelo financiamento concedido ao projeto PEst-OE/ECI/UI4047/2014 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6 REFERÊNCIAS

1. L.M. Rebelo, J.S. De Sousa, A.S. Abreu, M.P.M.A. Baroni, A.E.V. Alencar, S.A. Soares, J. Mendes Filho, J.B. Soares, *Fuel* 117, 15–25, 2014.
2. P. Cong, N. Liu, Y. Tian, Y. Zhang, *Constr. Build. Mater.* 123, 534–540, 2016.
3. J.O.O. Carneiro, S. Azevedo, V. Teixeira, F. Fernandes, E. Freitas, H. Silva, J. Oliveira, *Constr. Build. Mater.* 38, 594–601, 2013.
4. I. Rocha Segundo, C. Ferreira, E.F. Freitas, J.O. Carneiro, F. Fernandes, S. Landi Júnior, M.F. Costa, *Constr. Build. Mater.* 166, 36–44, 2018.
5. M.M. Hassan, H. Dylla, S. Asadi, L.N. Mohammad, S. Cooper, *J. Mater. Civ. Eng.* 24 (2012) 599–605.
6. Z. Leng, H. Yu, *J. Mater. Civ. Eng.* 28, 1–7, 2016.
7. I.G. da Rocha Segundo, E.A.L. Dias, F.D.P. Fernandes, E.F. de Freitas, M.F. Costa, J.O. Carneiro, *Road Mater. Pavement Des.*, 2018.
8. S.S. Sun, Y.M. Wang, A.Q. Zhang, *Adv. Mater. Res.* 306–307, 951–955, 2011.
9. Z. Chen, H. Zhang, C. Zhu, B. Zhao, *Constr. Build. Mater.* 101, 884–891, 2015.
10. D. Wang, Z. Leng, M. Hüben, M. Oeser, B. Steinauer, M. Huben, M. Oeser, B. Steinauer, *Constr. Build. Mater.* 107, 44–51, 2016.
11. J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Environ. Pollut.* 120, 415–422, 2002.
12. J. Chen, C. sun Poon, *Build. Environ.* 44, 1899–1906, 2009.
13. F.M. Nejad, R. Tanzadeh, J. Tanzadeh, G.H. Hamed, *Int. J. Pavement Eng.* 17, 353–362, 2016.