



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cristiano André da Silva Ferreira

Avaliação do desempenho fotocatalítico
de camadas betuminosas superficiais
de pavimentos



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Cristiano André da Silva Ferreira

Avaliação do desempenho fotocatalítico
de camadas betuminosas superficiais
de pavimentos

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia Civil

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

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação, no âmbito de Mestrado Integrado em Engenharia Civil, só foi possível com a cooperação de vários intervenientes. Desta forma não poderia deixar os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que me apoiaram na realização deste trabalho.

Em primeiro lugar gostava de dirigir o meu agradecimento à Professora Doutora Elisabete Fraga de Freitas, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, por toda a disponibilidade demonstrada e essencialmente pelo apoio ao longo desta etapa. Muito obrigada Professora por tudo.

Gostaria também de agradecer ao meu coorientador, Professor Doutor Joaquim Alexandre Santos Almeida Oliveira Carneiro, do Departamento de Física da Universidade do Minho.

Também quero agradecer em especial ao futuro Doutor Iran Gomes por toda ajuda ao longo do trabalho, que sempre se disponibilizou a esclarecer e ajudar, com empenho e dedicação.

À Engenheira Filipa Fernandes pelo seu tempo para a realização dos ensaios feitos no laboratório de Física.

A todos os técnicos de laboratório do Departamento de Vias de Comunicação, ao Engenheiro Carlos Palha e Engenheiro Hélder Torres, que mostraram sempre disponibilidade para ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, quero agradecer à minha família e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado quando mais precisei. Aos meus pais pelo incentivo na realização da formação académica e por toda ajuda e preocupação ao longo deste percurso. Às minhas irmãs, primos e amigos pelo grande apoio que foram, mesmo quando estava em baixo e a pensar em abandonar o curso, foram eles que me deram a força necessária para nunca desistir dos meus objetivos.

Muito obrigado a todos

RESUMO

Uma possível solução para ajudar a resolver os problemas de poluição do ar pode estar cada vez mais próxima, recorrendo à nanotecnologia e à funcionalização de superfícies, que contribuem para a despoluição do ar. Já existe uma gama de trabalhos feitos sobre superfícies fotocatalíticas, que mostram avanços potenciais no que respeita às suas propriedades autolimpantes e purificadoras do ar. Na área da engenharia rodoviária foram recentemente exploradas as superfícies multifuncionais em pavimentos asfálticos. Isto torna-se interessante devido à elevada área ocupada pelas estradas, a qual pode ter um contributo considerável para o meio ambiente, assim como para a segurança dos utentes que a utilizam, devido às características autolimpantes apresentadas na superfície do pavimento. Por esta razão, o presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho fotocatalítico da camada superficial asfáltica de pavimentos rodoviários, modificados com micro e nanopartículas.

Neste contexto, foram preparadas três soluções aquosas: nanopartículas de TiO_2 , micropartículas de ZnO e uma combinação dos dois semicondutores. Estas foram depositadas sobre a superfície de substratos betuminosos pela técnica de aspersão. Após a deposição sobre os substratos asfálticos, estes foram caracterizados através de diferentes técnicas visando a avaliação de diferentes propriedades, assim como as ligações químicas através da espectroscopia de infravermelhos (FTIR), da caracterização morfológica e superficial por microscopia de força atômica (AFM), e por último foi avaliada a fotodegradação pela caracterização ótica de espectroscopia UV-Visível.

Com base na análise dos resultados das técnicas aplicadas, conclui-se que a solução combinada ($TiO_2 + ZnO$) apresenta a estrutura do tipo abelha, o que significa que não provocou a degradação do betume asfáltico, ao contrário da solução só com ZnO. Além disso, o rendimento de fotocatalise mais elevado (cerca de 69%) foi obtido para solução combinada dos semicondutores, seguido pela solução de TiO_2 (64%) e pela solução de ZnO (57%). Desta forma conclui-se que os melhores resultados foram conseguidos para a solução aquosa combinada dos semicondutores.

Palavras-Chave: Nanotecnologia; Fotodegradação; Soluções aquosas; pavimentos asfálticos; dióxido de titânio; óxido de zinco

Abstract

The solution to help solving air pollution may be getting closer, using nanotechnology and the functionalization of surfaces, which contribute to air depollution. Currently there are already a few works about photocatalytic surfaces, which show potential advances regarding self-cleaning and air-purifying properties. Recently in the field of road engineering, multifunctional surfaces on asphalt pavements are being explored. This it is interesting due to the large area of asphalt roads contributing to the improvement of the environment, and to the driver's safety. Therefore, the present investigation work has the objective to evaluate the photocatalytic performance of asphaltic superficial layers modified with micro and nanoparticles.

In this context, three aqueous solutions with: TiO_2 nanoparticles, ZnO micro particles and a combination of these two semiconductors were prepared. These solutions were deposited on the surface of the bituminous substrates by the spraying technique. After the modification, they were characterized through different techniques for the evaluation of different properties, the chemical bonds were analyzed by using the Fourier infrared spectroscopy (FTIR), the morphological and surface characterization was done by atomic force microscopy (AFM) and the photo degradation characterization was assessed through spectroscopy optical UV-Visible.

The analysis of the results coming from those techniques allowed to conclude that the best results were achieved for the aqueous combined solution ($TiO_2 + ZnO$). This solution showed the bee-like structure, which means that it did not conducted to bitumen degradation, which happened to the solution with only ZnO. In addition, the highest photo catalysis performance (69%) was obtained for the combined solution of the semiconductors, follow by the TiO_2 solution (64%) and the ZnO solution (57%). The overall best results were obtained for the combined aqueous solution of semiconductors.

Keywords: Nanotechnology; Photo degradation; Aqueous solutions of micro/nanoparticles; asphalt pavements; Titanium dioxide; Zinc oxide

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos.....	2
1.3 Estrutura da Dissertação	3
2. ESTADO DO CONHECIMENTO SOBRE ENGENHARIA RODOVIÁRIA E NANOTECNOLOGIA	5
2.1 Pavimentos rodoviários	5
2.1.1 Constituição e funcionamento dos pavimentos.....	5
2.1.2 Composição química de betumes.....	7
2.2 Nanotecnologia	12
2.2.1 O conceito da nanotecnologia.....	12
2.2.2 Nanomateriais	14
2.2.3. Aspeto sobre nanotecnologia e meio ambiente.....	18
2.3 Geração de pavimentos Fotocatalíticos, Autolimpantes e amigos do Ambiente.....	21
2.3.1 Atividade e reação de uma superfície fotocatalítica.....	30
2.3.2 Capacidades autolimpantes.....	33
3. ESTUDO DE PAVIMENTOS AUTOLIMPANTES E FOTOCATALÍTICOS.....	35
3.1 Metodologia utilizada.....	35
3.2 Materiais utilizados	36
3.3 Formulação da mistura betuminosa.....	37
3.3.1 Preparação das soluções aquosas de nanopartículas	41
3.3.2 Preparação dos provetes de ensaio e aplicação das nanopartículas	43
3.4 Técnicas de caracterização	46
3.4.1 Microscopia de Força Atómica (Caracterização Morfológica e Superficial)	46

3.4.2 Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (Caracterização Química).....	48
3.4.3 Espectroscopia UV – Visível (Caracterização Ótica)	50
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	57
4.1 Espectros das ligações químicas por FTIR.....	57
4.2 Análise da Morfologia por Microscopia de Força Atômica	59
4.3 Avaliação das propriedades fotocatalíticas e autolimpantes dos substratos betuminosos modificados	61
5. CONCLUSÕES	67
5.1. Considerações Finais	67
5.2. Trabalhos futuros	68
Referências bibliográficas	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Constituição tipo de pavimento flexível (adaptado de Lopes 2009)	6
Figura 2 - Representação das solicitações, tensões e extensões num pavimento (Branco et al. 2008)	7
Figura 3 - Valores médios da composição química do betume	9
Figura 4 - Representação esquemática das estruturas químicas do betume: a) estrutura química das quatro frações do betume; b) pormenor detalhado da estrutura química (adaptado de Cardoso 2012; Thienel 2013)	9
Figura 5 - Imagens de microscopia de força atómica de dois betumes diferentes: a) seguimento das estruturas do tipo abelha; b) estruturas de abelha autónomas (Fernandes 2011)	12
Figura 6 - Campos de aplicação da nanotecnologia	13
Figura 7 - Nanopartículas de óxido de metal para baterias de Li-íon (Bundesministerium B.F. 2015)	13
Figura 8 - Comparação de grandezas	14
Figura 9 - Representação esquemática da técnica <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> (Feynman 1960) ...	15
Figura 10 - Representação de novas estruturas que não existem de forma(Leve & Ott 2011): a) amostra esquemática do Fulereo C60; b) 3 tipos de nanotubos	17
Figura 11 - Tipos de microcápsulas (Hack 2007).....	18
Figura 12 - Investimentos públicos para a nanotecnologia em 2003 (incluindo Israel, Suíça e Noruega como países associados ao programa) (Europaischen Kommission 2004)	19
Figura 13 - Comportamento das nanopartículas no meio ambiente (adaptado de (Steinfeldt et al. 2003))	20
Figura 14 - Sistema de Filtro autolimpante baseado em química e enzima catálise (Naval Research Laboratory).....	21
Figura 15 - Campos de aplicação de nanopartículas: a) aplicação num troço de estrada, através do espalhamento de uma solução; b) aplicação de nanopartículas através da técnica de aspersão, em um túnel (Baum et al. 2010)	25
Figura 16 - Aplicação da solução de nanopartículas em barreiras acústicas através de aspersão (Baum et al. 2010)	25
Figura 17 - Método de aplicação das nanopartículas de TiO ₂ (Hassan & Okeil 2011)	27
Figura 18 - Ilustração do funcionamento do painel EcoClean (Alcoa 2015).....	29

Figura 19 - Formas cristalinas de dióxido de titânio: as esferas roxas representam o titânio (Ti) e as cinzentas o oxigênio (O) [adaptado de (Alireza Khataee 2012)].....	31
Figura 20 - Esquema de oxidação de redução de semicondutores [adaptado de (Nakata & Fujishima 2012)].....	32
Figura 21 - Superfícies autolimpantes inspiradas na natureza (a - gota de água; b - partículas de sujidade; c - tecido; d - nanopartículas(Dickson & Orchestra 2015)	33
Figura 22 - Metodologia adotada no âmbito da realização deste trabalho.....	35
Figura 23 - Materiais utilizados no processo de modificação do betume	37
Figura 24 - Representação da curva granulométrica da mistura betuminosa AC6.....	38
Figura 25 - Equipamento: (esquerda) estufa de secagem de agregados; (direita) misturadora	40
Figura 26 - Equipamento de compactação	40
Figura 27 - Laje fabricada em molde metálico.....	41
Figura 28 - Soluções aquosas de nano/micropartículas	42
Figura 29 - Equipamento utilizado para medição do pH, Hanna Instruments Hi 2211 pH/ORP Meter	42
Figura 30 - Amostra de mistura betuminosa AC6.....	43
Figura 31 - Lamela em vidro com betume	45
Figura 32 - Pastilha KBr de TiO ₂ e equipamento para a sua produção Erro! Marcador não definido.	
Figura 33 - Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) para análise AFM.....	44
Figura 34 - Provetes de ensaio (AC6).....	45
Figura 35 - Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM (Saraiva et al. 2008)	46
Figura 36 - Representação esquemática das Forças de Van der Waals em função da distância entre a ponta e a superfície da amostra (Fernandes 2011).	47
Figura 37 - Pontas de cantilever da Bruker e características.....	48
Figura 38 - Composição da aparelhagem necessária para o ensaio AFM: à esquerda, conjunto computacional para leituras controlado pelo sistema Nanooscope III da Digital Instruments; à direita, apresenta-se o Microscópio MultiMode.....	48
Figura 39 - Técnica do processo de uma análise de uma amostra (Leite 2008).....	49
Figura 40 - Princípios do funcionamento do espectrofotómetro (Fernández 2015).....	51
Figura 41 - Formula química da Rodamina B (C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl)(Fettkenhauer 2015)	52
Figura 42 - Mistura betuminosa na solução de Rodamina B	54

Figura 43 - Camara de simulação, a distância (a= 22cm) é da lâmpada á superfície da RB e a de (b= 12cm) é do centro da gobelé ao centro da lâmpada.	55
Figura 44 - Cuvette com solução de RB para fazer leituras	55
Figura 45 - Equipamento UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu (UV-2501PC): A) suporte para colocar cubetas e fazer leituras; B) caixão onde a peça (A) é aparafusada para cumprir a sua função	56
Figura 46 - Espectro de transmitância resultante da caracterização química do betume Elaster (13/60) modificado utilizando FTIR.....	58
Figura 47 - Espectro de transmitância resultante as pastilhas KBr com nanopartículas de TiO ₂	58
Figura 48 - Espectro de transmitância resultante as pastilhas KBr com micropartículas de ZnO	58
Figura 49 - Imagem de AFM da superfície do betume Elaster 13/60 (5×5µm).....	59
Figura 50 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO ₂ (5×5µm)	60
Figura 51 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de micropartículas de ZnO (5×5µm).....	60
Figura 52 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de micro/nanopartículas de TiO ₂ +ZnO (5×5µm).....	60
Figura 53 - Amostras de Rodamina B no gobelé e respetiva cuvete, depois de submetidas a radiação UV para análise (descrição das soluções da esquerda para a direita: RB, AC6, TiO ₂ , ZnO, TiO ₂ +ZnO).....	62
Figura 54 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com o provete não modificado.....	62
Figura 55 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (TiO ₂).....	63
Figura 56 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (ZnO).....	63
Figura 57 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (TiO ₂ +ZnO)	64
Figura 58 - Rendimento da degradação da RB.....	64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Transição do mundo macro para o nano (PASCHEN et al. 2004).....	16
Tabela 2 - Resultados da simulação da purificação do ar (Bruse 2015)	28
Tabela 3 - Dados da laje e temperaturas utilizadas no seu fabrico	38
Tabela 4 - Percentagem de agregados usados na mistura betuminosa.....	39
Tabela 5 - Percentagens do agregado utilizado na mistura betuminosa	39
Tabela 6 - Número de onda referente à ligação química	49
Tabela 7 - Resultados do AFM para as amostras de Styrelf 13/60.....	61
Tabela 8 - Resultados dos rendimentos da fotodegradação ao longo do tempo.....	65
Tabela 9 - Resultados da velocidade de reação dos micro/nanomateriais	66

Abreviaturas e símbolos

A – Absorvância

AFM – Microscopia de força atômica

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

C – Concentração final

C₀ – Concentração inicial

e⁻ - Elétrão

E_g – Hiato de energia

EUA – Estados Unidos da América

FTIR – Espectroscopia de infravermelhos por transformada de *Fourier*

h⁺ - Lacuna

I – Intensidade de luz final

I₀ – Intensidade de luz inicial

k – Taxa de fotodegradação

KBr – Brometo de potássio

MB – Mistura betuminosa

η – Rendimento do processo

NO_x – Óxidos de azoto

O₂ – Super-Óxidos

OH – Radicais Hidroxilo

RB – Rodamina B

SMOG – Poluição do ar

Ti – Titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

UV – Ultravioleta

UE – União Europeia

ZnO – Óxido de zinco

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Com a evolução dos tempos o Homem tem a necessidade de procurar soluções para problemas quotidianos frequentes. Atualmente um dos problemas mais prementes é a mobilidade particularmente em meios urbanos. A procura de soluções para os problemas de sustentabilidade associados à mobilidade, em que o veículo automóvel é o meio de transporte preferido pela população de qualquer continente, passa também pelas infraestruturas rodoviárias. Essas infraestruturas foram dimensionadas para suportarem as ações do tráfego e do clima, e assegurar maior conforto e segurança aos utentes. Contudo, podem ainda exercer outras funções de mitigação de problemas ambientais relacionados com a circulação dos veículos como a degradação de poluentes provenientes da circulação dos veículos a preços económicos (Pereira et al. 2007). Neste âmbito a nanotecnologia pode dar um forte contributo, sendo que existem já algumas soluções promissoras.

A nanotecnologia é uma boa resposta para resolver problemas de várias origens, não é uma invenção do Homem, mas apenas agora é que se está a desenvolver nos mais variados campos, nomeadamente na engenharia civil. Nos últimos 10 anos a nanotecnologia ganhou um enorme potencial no que refere à investigação, com ajuda de financiamentos do sector Público e Privado, para encontrar soluções estáveis e de custo reduzido (Luther & Zweck 2006; Ziegler 2010).

A aplicação de nanomateriais na indústria da construção representa uma opção estrategicamente inovadora que visa a modificação dos materiais convencionais. Adicionando nanopartículas de materiais semicondutores pode contribuir para soluções tecnológicas que conferem novas funcionalidades a materiais existentes. Entre os nanomateriais mais utilizados neste tipo de indústria encontra-se o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO).

O dióxido de titânio é o mais utilizado entre os semicondutores principalmente para processos fotocatalíticos. O fator principal para a utilização de TiO_2 deve-se à sua existência abundante na Terra, elevada estabilidade química, elevada capacidade de oxidação, baixa toxicidade e custo reduzido (GisChem 2016).

O óxido de zinco é um composto inorgânico com a fórmula ZnO. Ele está presente na crosta terrestre como o mineral “*zincine*”. No entanto, a maior parte de ZnO utilizado comercialmente, é produzido sinteticamente. Este semicondutor tem várias propriedades favoráveis: boa transparência, alta mobilidade dos elétrons, forte luminescência à temperatura ambiente, é um excelente semicondutor para a fabricação de dispositivos emissores de luz UV e visível, pouco tóxico, de elevada estabilidade química e baixo custo. Essas propriedades já têm várias aplicações no mercado (Nanum 2016).

No âmbito da engenharia rodoviária, estes nanomateriais foram utilizados com o objetivo de dotar a superfície de pavimentos rodoviários com a capacidade de fotodegradação e autolimpeza, quer por incorporação na mistura betuminosa, quer por aspersão direta na superfície. A técnica por aspersão apresentou o maior rendimento do processo de fotodegradação antes da ação de desgaste mecânico (60% enquanto por incorporação em volume apenas 45%). A capacidade autolimpante do material por aspersão também obteve resultados de rendimentos superiores. Após desgaste, os valores de rendimento de ambas as técnicas ficaram muito próximos (Fernandes 2011).

A possibilidade de retardar o envelhecimento destes nanomateriais é particularmente interessante do domínio dos pavimentos asfálticos, embora as experiências realizadas em materiais asfálticos não tenham sido conclusivas (Dias 2013; Carneiro et al. 2013).

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo geral, desenvolver e avaliar a capacidade fotocatalítica e autolimpante de amostras de camadas superficiais de pavimentos rodoviários funcionalizados antes e após o desgaste pela passagem dos veículos, dando sequência aos estudos já desenvolvidos na Universidade do Minho. A avaliação da capacidade fotocatalítica, sendo adotada a opção tecnológica que consiste na aplicação de um filme de nanopartículas, que contém TiO_2 e óxido de zinco ZnO, na superfície de uma mistura betuminosa.

O principal resultado deste trabalho será a validação em laboratório de uma técnica facilmente transferível, com impacto direto e mensurável no ambiente e na segurança, ao tornar as misturas betuminosas mais ecoeficientes e limpas.

O principal objetivo desta dissertação de mestrado é avaliação do desempenho de pavimentos betuminosos com as superfícies funcionalizadas através da aspersão de nanopartículas na superfície do pavimento, TiO_2 e ZnO , quanto à capacidade fotocatalítica e autolimpante. Nesta avaliação serão aplicadas técnicas avançadas de caracterização de materiais. Neste contexto, são fixados os seguintes objetivos secundários a atingir ao longo deste trabalho.

O primeiro objetivo passa pela determinação da melhor combinação de nanopartículas que levará a um desempenho máximo. Serão avaliadas 3 combinações de nanopartículas integradas numa solução aquosa que serão aspergidas inicialmente sobre amostras de betume e depois sobre uma mistura betuminosa: TiO_2 ; ZnO ; e $TiO_2 + ZnO$. Deste modo procura-se obter também uma maior resistência ao processo de envelhecimento que decorre na ação combinada da radiação ultravioleta (UV) e na oxidação na presença de oxigénio.

O segundo objetivo centra-se no estudo e obtenção das propriedades físicas macroscópicas, caracterização química dos compostos formados, identificação e análise da eventual alteração da estrutura dos principais compostos do betume e das amostras de mistura.

O terceiro objetivo foca a avaliação da capacidade fotocatalítica e de degradação dos poluentes das amostras de pavimento funcionalizadas.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação foi dividida em 5 capítulos, cada um referente a uma componente do trabalho que foi desenvolvido no âmbito da dissertação de mestrado. No primeiro capítulo foi efetuado uma breve descrição introdutória da importância do trabalho a desenvolver, a motivação científica, as principais razões pelas quais se optou pela funcionalização de superfícies de pavimentos com nanopartículas de TiO_2 e ZnO , com o objetivo de melhorar a qualidade do meio ambiente. Finalmente, neste capítulo, fez-se uma abordagem prévia sobre quais os ensaios e técnicas envolvidas neste estudo.

No segundo capítulo apresenta-se o estado de arte sobre a aplicação de nanotecnologia na engenharia rodoviária. Assim neste capítulo são abordadas as seguintes temáticas: pavimentos e a sua constituição, propriedades do betume, conceito de nanotecnologia e nanomateriais. Neste capítulo ainda se aborda os pavimentos com capacidades fotocatalíticas, autolimpantes

e as técnicas utilizadas. Por último, explica-se como estas superfícies podem ajudar e ser amigas do meio ambiente.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo que se desenvolveu: os materiais utilizados e formulação da mistura de ensaio; a preparação de soluções aquosas e aplicação das mesmas nas amostras de material; descrição dos princípios teóricos referentes às técnicas utilizadas, nomeadamente a microscopia de força atómica (AFM); o ensaio da espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia UV-Visível e ensaio de captação de óxidos de azoto (NOx).

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos das técnicas de caracterização utilizadas assim como a discussão dos mesmos.

No quinto capítulo são enunciadas as principais conclusões extraídas do trabalho realizado e são abordados possíveis trabalhos futuros relativos ao tema desenvolvido, por forma a dar continuidade ao mesmo num futuro próximo.

2. ESTADO DO CONHECIMENTO SOBRE ENGENHARIA RODOVIÁRIA E NANOTECNOLOGIA

2.1 Pavimentos rodoviários

Um pavimento rodoviário é uma estrutura formada por um conjunto de camadas de espessura determinada, apoiadas num solo de fundação. A existência do pavimento tem como objetivo principal oferecer aos utilizadores segurança, conforto e maior flexibilidade de se deslocarem. A maior rede de mobilização do homem no século XXI são as vias de circulação, estas que são construídas em grande parte por pavimentos de mistura betuminosa (agregados e betume). Os pavimentos rodoviários são dimensionados para um período de 20 a 30 anos, sendo a vida útil afetada pelo tipo de comportamento estrutural e pelas intempéries. Tendo as vias de circulação um peso enorme na economia de cada Estado, é importante ter maior conhecimento sobre os materiais que são utilizados na sua construção e sobre a funcionalidade da estrutura.

2.1.1 Constituição e funcionamento dos pavimentos

A função fundamental de um pavimento rodoviário é garantir uma superfície de rolamento que permita a circulação dos veículos com conforto e segurança, durante um período de vida do pavimento, sob a ação do tráfego e das condições climáticas a que está sujeito. Os pavimentos rodoviários consistem numa combinação de camadas, e podem ser classificados como: pavimentos flexíveis, semi-rígidos e rígidos (Branco et al. 2008).

Cada camada de pavimento adota ou pode adotar vários materiais, de diferentes proporções e granulometrias. Entre as várias combinações que podem ser utilizadas na constituição da estrutura, os pavimentos geralmente têm a seguinte estrutura típica: camada de desgaste; camada de regularização; camada de base; camada sub-base e fundação, como está apresentado na Figura 1 (Lopes 2009).

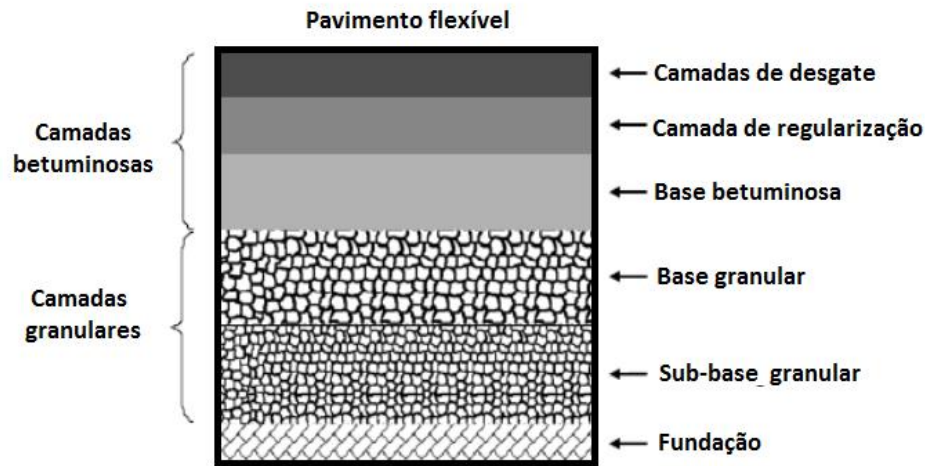


Figura 1 - Constituição tipo de pavimento flexível (adaptado de Lopes 2009)

As camadas betuminosas apresentadas na Figura 1 têm na sua constituição materiais granulares estabilizados com ligante betuminoso no caso de pavimentos flexíveis, caso o pavimento seja rígido usa-se um ligante hidráulico. Estas múltiplas camadas que constituem a estrutura do pavimento trabalham em conjunto, ou seja, elas reagem às forças, transmitindo de forma controlada os esforços às fundações. É essencial um bom dimensionamento destas camadas, de forma a controlar a degradação da estrutura no período de vida considerado (Francisco 2012). De qualquer forma é decisivo o estudo da estrutura dos pavimentos como um sistema, onde o comportamento de uma camada afetará o comportamento das camadas subjacente.

A espessura utilizada para cada camada depende principalmente do tipo de estrutura a ser empregue. A espessura das camadas dos pavimentos pode ser determinada através de diversos métodos de dimensionamento, nomeadamente o método empírico-mecanicista que é usado correntemente em Portugal.

O comportamento de um pavimento ao longo do tempo é complexo, pois cada ação provoca uma alteração específica sobre as propriedades dos materiais constituintes dos pavimentos dando origem a degradações. As degradações funcionam como uma cadeia de acontecimentos, em que cada uma dá origem a novos tipos de degradações e assim

constantemente, aumentando a percentagem de patologias existentes, tanto em extensão como em potencial evolutivo (Maia 2012).

A camada de desgaste é a que têm a função mais importante na estrutura, também é a que maior peso tem nos custos de fabrico, ela está diretamente exposta às ações climáticas e do tráfego. Esta tem como função distribuir as tensões provocadas pelos veículos tal como se pode observar na Figura 2, proteger as camadas inferiores, assim como impermeabilizar o pavimento, evitando a entrada de água para as camadas inferiores e solo de fundação, impedindo a formação de vazios que de seguida pode resultar em assentamentos da estrutura. Esta camada é responsável por garantir um coeficiente de atrito capaz de promover a aderência entre pneu e pavimento oferecendo ao utilizador segurança e conforto, mas também é o fator responsável pelo ruído rodoviário (Menezes 2008). É de sublinhar a importância de um bom dimensionamento desta camada, de tal forma que seja otimizado o relacionamento custo-segurança, uma vez que é a camada que tem mais custos de produção, construção e conservação (Branco et al. 2008).

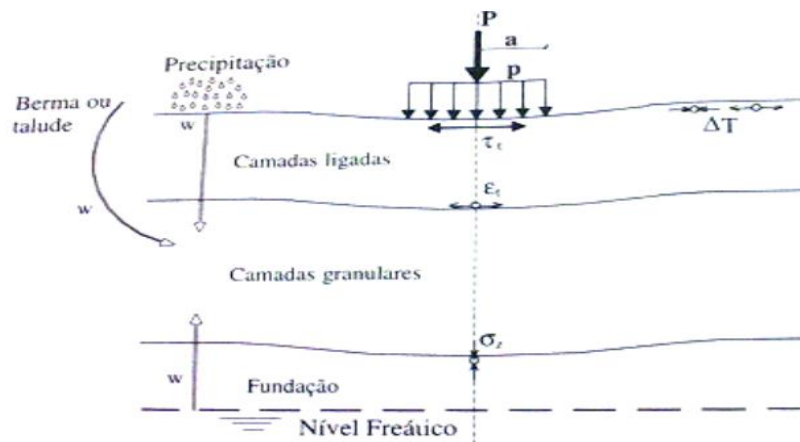


Figura 2 - Representação das solicitações, tensões e extensões num pavimento (Branco et al. 2008)

2.1.2 Composição química de betumes

A indústria do betume tem um peso importante na economia Europeia. Essa indústria tem uma produção anual aproximadamente de 15 milhões de toneladas de betume, o qual é usado em materiais de construção, pavimentação de estradas e para produtos industriais. Entre estes

cerca de 85 a 90% da globalidade dos betumes são utilizados na construção e manutenção de pavimentos rodoviários (Eurobitume 2016).

O betume é o ligante mais utilizado na pavimentação rodoviária, sendo este um material constituído por hidrocarbonetos e diferentes átomos como oxigênio, enxofre entre outros. O betume pode ser obtido a partir do petróleo, pedras de asfalto ou de fontes naturais (Thienel 2013). No que se refere ao mundo do petróleo, existem mais de 1.300 tipos de petróleo bruto, dos quais só cerca de 10% serve para o fabrico de betume. Na Europa existem 115 refinarias onde são produzidos cerca de 74 tipos de betumes diferentes (Eurobitume 2016). Os betumes geralmente são classificados pelo ensaio de penetração (NORMA EN 1426), podendo ser 10/20, 20/30, que são considerados betumes duros, 35/50, 50/70 e 70/100, são betumes de consistência média (Hospodka 2013).

É importante conhecer a composição química do betume asfáltico, por ser o que mais altera as suas propriedades com o tempo, e ser o meio onde serão depositadas as nanopartículas. O betume é um material que apresenta boas características adesivas, é impermeável à água e pouco reativo. Também apresenta baixa ação química na presença da maioria dos ácidos inorgânicos, sais, ácido carbónico (H_2CO_3) entre outros. No entanto, este material sofre um processo lento de envelhecimento por oxidação ao entrar em contacto com o ar (Partl 2011). Sendo o betume um produto derivado do petróleo, na presença de outros produtos petrolíferos, assim como combustíveis (gasolina, gasóleo), óleos, gorduras entre outros solventes orgânicos, há um grande impacto nas suas características pelo facto de que são solventes para este material (Thienel 2013).

A composição do betume apresenta um aspeto fundamental na avaliação do seu desempenho - betume contém uma grande variedade de compostos. Este contém cerca de 100.000 conhecidas (Radenberg 2014), sendo que estas moléculas incluem, em grande parte, carbono e hidrogénio e, em pequenas quantidades, azoto, oxigénio e enxofre (Hospodka 2013; Partl 2011). Os valores da composição individual química apresentados na Figura 3 são valores médios, estes podem alterar, porque os betumes dependem sempre do tipo de petróleo bruto utilizado para cada caso.

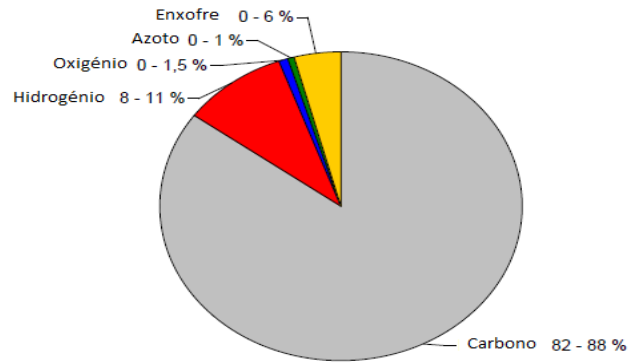


Figura 3 - Valores médios da composição química do betume (Radenberg 2014)

As principais características a ter em conta na seleção do tipo betume são: a durabilidade, a viscosidade, a coesão e a adesão. Uma das características mais importantes no betume é a viscosidade, a sua consistência varia muito com a temperatura, apresentando-se pouco viscoso quando aquecido, o que permite a sua trabalhabilidade, e sólido após o arrefecimento. Esta alteração permite que os agregados sejam envolvidos com máxima eficácia pelo betume (Radenberg 2014; Chemie.DE 2016).

A complexidade dos betumes é tão elevada que torna difícil determinar a sua composição química. Todavia sabe-se que o betume é constituído por dois grupos distintos, ou seja, maltenos e asfaltenos. Na Figura 4 podem-se observar as estruturas químicas das frações que compõem o betume, também conhecido por SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos). Estes dois grupos estão unidos e dão propriedades de fluidez ao betume (comportamento termo- viscoso e visco- elástico) (Hospodka 2013).

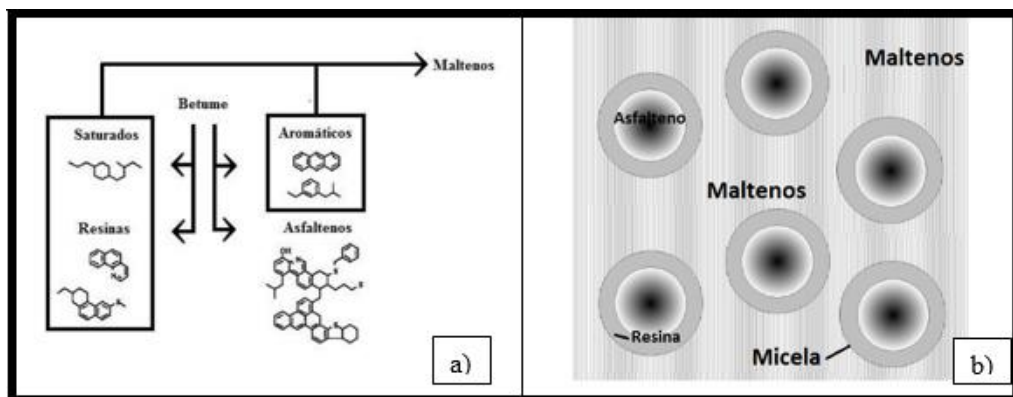


Figura 4 - Representação esquemática das estruturas químicas do betume: a) estrutura química das quatro frações do betume; b) pormenor detalhado da estrutura química (adaptado de Cardoso 2012; Thienel 2013)

Os asfaltenos podem apresentar uma cor preta ou castanha, estes são conhecidos por serem compostos insolúveis enquanto os maltenos correspondem à fase líquida solúvel. Os maltenos podem-se ainda subdividir em compostos aromáticos, resinas e saturados, como se encontra esquematizado na Figura 4 (Cardoso 2012; Thienel 2013; Engel et al. 2013).

A estrutura total do betume corresponde a uma percentagem entre 5% a 25% de asfaltenos, os quais são constituídos por anéis aromáticos e nafténicos ligados por pontes de hidrogénio. O conteúdo deste grupo molecular está diretamente relacionado com as características reológicas do betume, ou seja, com o aumento dos asfaltenos resulta um betume mais duro e naturalmente com menor penetração (Radenberg 2014). Os asfaltenos podem estar protegidos por uma camada protetora de resinas de asfalto, conhecidas por micelas (Thienel 2013). Micelas são estruturas esféricas formadas por um conjunto de compostos (resinas) que têm características polares e apolares em simultâneo (Figura 4 b)). A resina é definida como um material muito polar tem uma cor acastanhada escura, embora apresente características muito semelhantes às do asfaleno, a sua polaridade é inferior. Com a presença de resina no betume consegue-se maior adesão e plasticidade, ela desempenha um papel muito importante no betume sendo um excelente redutor da velocidade de reação da oxidação (Radenberg 2014).

Os compostos aromáticos apresentam o menor peso molecular dentro do betume, estes constituintes estão presentes no betume através de compostos aromáticos polares e apolares, são líquidos viscosos. Os polares são escuros e mais viscosos em comparação com os apolares, à temperatura ambiente são viscosos e apresentam uma cor entre amarelo e laranja.

Por último, os compostos saturados representam cerca de 5% a 15% em massa do betume. A sua composição química é fundamentalmente à base de hidrocarbonetos saturados, à temperatura ambiente apresenta-se sob a forma de um líquido incolor (Radenberg 2014).

A proporção asfaleno/maleno no betume não é constante ao longo da vida útil de um pavimento. Deste modo as próprias características do betume são modificadas em função da dispersão dos asfaltenos e da adsorção dos maltenos. A concentração destes depende de fatores como: idade, oxidação, temperatura, tipo de agregado e o teor de betume (Hospodka 2013).

Nos últimos anos o betume tem sido alvo de várias investigações para melhorar as suas características gerais do betume de forma económica e ecológica. Vários estudos efetuados divulgam que a incorporação de materiais poliméricos, assim como a borracha podem melhorar as características gerais do betume de forma significativa (Arbit 2015; Cepsa 2016). Especialmente o processo de fabrico com borracha, além de aumentar o ciclo de vida dos pavimentos, contribui para a reciclagem de materiais em fim de vida. Estes betumes são conhecidos por betumes modificados.

As propriedades reológicas destes betumes são alteradas durante o fabrico, usando um ou mais aditivos, assim como: borracha, polímeros, enxofre e certos organometálicos. O principal objetivo com a modificação do betume é melhorar as características desejadas, assim como, resistência a temperaturas elevadas ou melhorando as propriedades elásticas (Hospodka 2013). Com a incorporação de borracha no betume melhorou-se exponencialmente o estado do pavimento, no que diz respeito à: resistência ao desgaste, fadiga e resistência à propagação de fendas. A borracha tem um papel importante na modificação do betume já que consegue oferecer algumas alterações tais como: maior flexibilidade do pavimento, redução da ocorrência de fissuras, diminuição do ruído devido à passagem cíclica dos veículos (Arbit 2015; Radenberg 2014). Outro betume modificado muito utilizado em pavimentação devido às boas características que apresenta é o SBS (Styrene-Butadiene-Styrene). Ele possui um copolímero designado estireno-butadieno-estireno, os segmentos estireno atribuem ao betume alta resistência mecânica a temperaturas elevadas, enquanto a matriz de butadieno atribui boa elasticidade, assim como resistência à fadiga, flexibilidade a temperaturas baixas (Silva 2010; Hospodka 2013).

Os efeitos dos ligantes modificados com polímeros surgem curiosamente na formação da sua micro e nanoestrutura, através da utilização da técnica de AFM verifica-se a presença de nanoestruturas conhecidas por estruturas do “tipo abelha” (visível na Figura 5 a)), que são características do betume. A polaridade contribui de forma decisiva para o desempenho dos betumes, esta dá indicações sobre a organização preferencial das moléculas. O betume tem uma enorme quantidade de moléculas polares e não polares. As moléculas polares formam estruturas fortes e organizadas, enquanto a fase apolar tem a capacidade de separar a estrutura organizada (Hirsch et al. 2001; Fernandes 2011). Na Figura 5 é possível observar as diferentes fases dispersas referentes a dois tipos de betumes distintos, pela técnica de AFM.

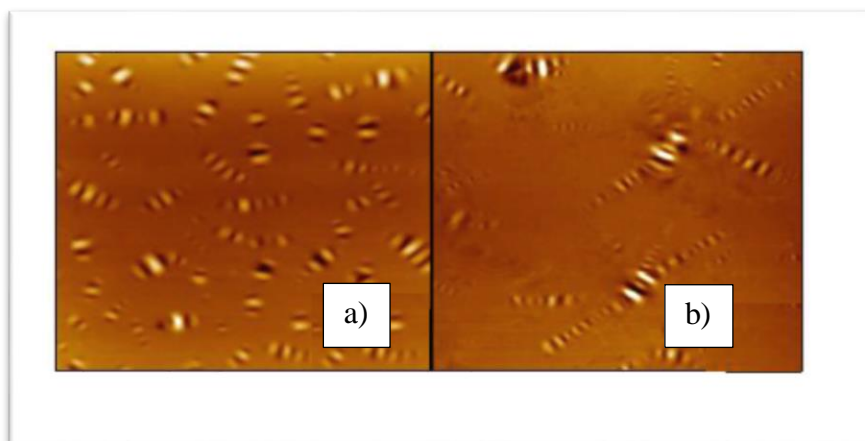


Figura 5 - Imagens de microscopia de força atômica de dois betumes diferentes: a) seguimento das estruturas do tipo abelha; b) estruturas de abelha autónomas (Fernandes 2011)

Recentemente a investigação está a alargar-se nas áreas da nanotecnologia, devido aos recursos necessários para poder observar e investigar a escalas muito pequenas, na ordem dos nanómetros. Graças à utilização da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) é possível notar a presença de determinadas nanoestruturas no betume.

Na Figura 5 a) vê-se as estruturas do “tipo abelha”, que são características típicas deste betume, a forma resulta da presença de asfaltenos. Na Figura 5 b) é visível que as estruturas do “tipo abelha” não são independentes umas das outras. Entretanto ainda não foi encontrada uma relação entre a morfologia e a composição química do betume.

2.2 Nanotecnologia

2.2.1 O conceito da nanotecnologia

Na política da pesquisa tecnológica a nanotecnologia encontra-se no topo das investigações. A nanotecnologia é considerada como uma das tecnologias chave do século XXI, sendo já parte integrante na nossa vida quotidiana. Esta ciência já abrange um grande campo de aplicações, como se pode observar na Figura 6, no sector de medicina, química, física, engenharia, biologia e informática (Luther & Zweck 2006).



Figura 6 - Campos de aplicação da nanotecnologia

“A nanotecnologia consiste de um processo de separação, consolidação e deformação dos materiais, átomo a átomo ou molécula a molécula” (Taniguchi 1974). Com a publicação deste artigo Taniguchi (1974) desperta maior interesse nesta tecnologia da década de 70. O avanço decisivo ocorre nos anos 80, com a descoberta do microscópio de tunelamento, tornou-se possível pela primeira vez observar certas estruturas atômicas de materiais (Binnig et al. 1986). Na Figura 7 é apresentado um exemplar de nanopartículas, de óxido de metal, a uma escala ampliada. Estas são usadas para estabilizar baterias de li-íon de computadores, telemóveis entre outros eletrodomésticos (Bundesministerium B.F. 2015).

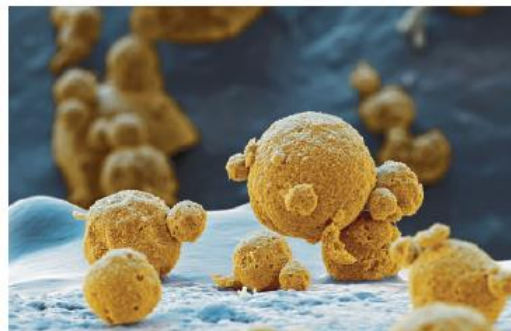


Figura 7 - Nanopartículas de óxido de metal para baterias de Li-íon (Bundesministerium B.F. 2015)

Ao longo dos tempos o conceito de nanotecnologia foi definido de várias maneiras. O termo é usado na área de investigação capaz de caracterizar desde um átomo até uma estrutura de dimensão de 100 nanómetros. Um nanómetro representa uma escala muito pequena, sabendo que um cabelo humano tem um diâmetro médio de 0.1 milímetro o que é equivalente a 100 mil nanómetros (Weiderer 2016). Para ter uma maior sensibilidade das escalas nanométricas, apresenta-se alguns exemplos de grandezas na Figura 8.

Concluindo, a nanotecnologia é qualquer tecnologia realizada a uma escala nanométrica, que tem aplicação no mundo real, ela é capaz de acelerar características de materiais que ao abrigo de sistemas naturais demoraria milhões de anos.

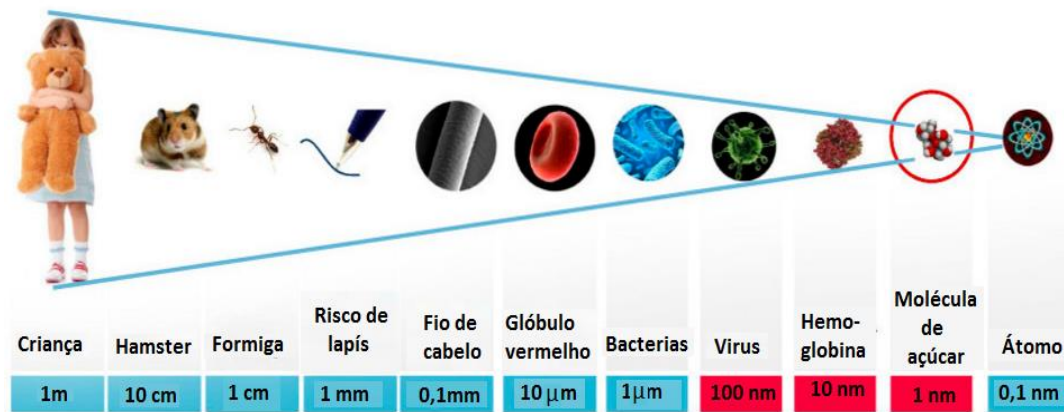


Figura 8 - Comparação de grandezas

2.2.2 Nanomateriais

A nanotecnologia tem como objetivo combinar moléculas ou átomos, fisicamente ou biologicamente, de modo a formar nano estruturas que resultam em materiais artificiais ou seres vivos com capacidade de se auto organizar (Europaischen Kommission 2004; PASCHEN et al. 2004). Torna-se importante entender os processos de funcionamento da nanotecnologia, desde características dos materiais às técnicas da aplicação.

Existem duas abordagens diferentes neste campo científico: “*top –down*” e “*bottom –up*”. Na primeira abordagem “de cima para baixo” inicialmente tem-se materiais de maiores dimensões que são triturados passando a ter partículas menores, aproximadamente à nano escala, e mantendo as propriedades originais do material. A redução do tamanho de partículas para a ordem da escala nanométrica geralmente tem uma influência forte na propriedade

física, química e biológica da substância associada. A outra abordagem “de baixo para cima” é dedicada à concepção de materiais ou objetos, através da manipulação direta da estrutura a uma escala na ordem de grandeza dos átomos ou das moléculas (Feynman 1960). Na Figura 9 é apresentado um esquema de ambas as abordagens para melhor percepção da formação do produto final.

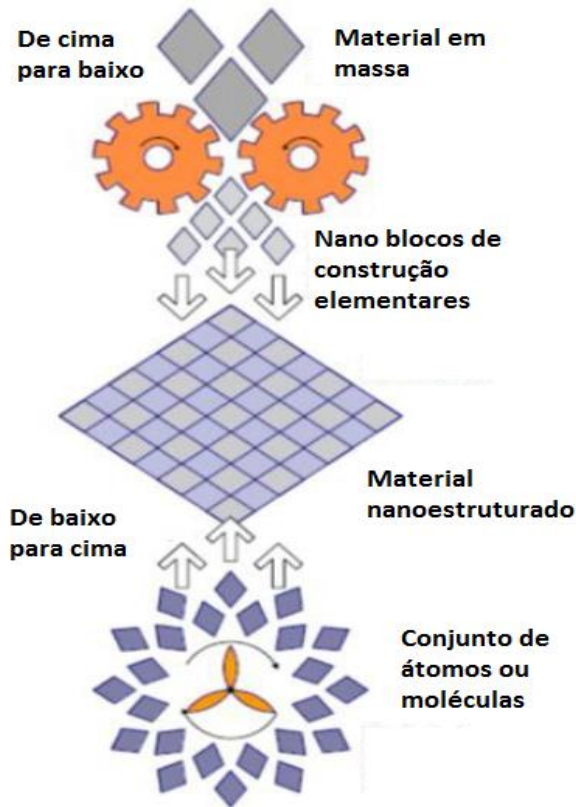


Figura 9 - Representação esquemática da técnica *top-down* e *bottom-up* (Feynman 1960)

Na Tabela 1 é apresentada a transição do mundo macro para o mundo nano. A aplicação nano na construção torna-se interessante, quando é utilizada para modificar propriedades superficiais (por nanopartículas), pela sua notória reatividade química, eficiência catalisadora e pelo fator económico, ao invés da incorporação por volume. Outras propriedades de materiais que se pode ganhar são: resistência, elasticidade, condutividade elétrica, magnetismos, fluorescência, alteração de cor e absorção de luz. Além disso, alguns nanomateriais têm a capacidade de se auto-organizar e independentemente se estruturar, este novo fenómeno é permitido sob condições controladas no processo de fabricação (Leve & Ott 2011; PASCHEN et al. 2004).

Tabela 1 - Transição do mundo macro para o nano (PASCHEN et al. 2004)

Mundo Macro	Mundo Nano
Física clássica	Mecânica quântica
Propriedades do estado sólido	Propriedades de ligação
Controla em volume	Controla em superfície
Materiais homogêneos	Misturas de materiais não homogêneos
Miniaturização simples	Combinado com auto-organização
Acumulações estatísticas	Partículas individuais

A matéria-prima usada para a criação de nanomateriais são os elementos da tabela periódica. Isto não simboliza que os nanomateriais produzidos possuam um tamanho nanométrico, mas significa sim que têm na sua composição estruturas nanométricas que geram novas propriedades e novas aplicações (Guazzelli & Perez 2009; Helmbrecht 2007).

Os nanomateriais mais utilizados atualmente são os seguintes:

- Nanomateriais a base de carbono - fuligem industrial, nanotubos de carbono (CNT), nano-esferas;
- Óxido de metais e semimetais - dióxido de sílica (SiO₂), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO), óxidos de ferro (Fe₂O₃), óxido de alumínio (Al₂O₃);
- Metais - ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), ferro (Fe).

Em particular os fulerenos e os nanotubos de carbono têm novas estruturas sintetizadas que não existem de forma natural na natureza (Bund 2016; Leve & Ott 2011). Os fulerenos são moléculas em forma de gaiola que são formadas exclusivamente de átomos de carbono (Figura 10 a)). Os fulerenos são usados como catalisadores na composição de lubrificantes, no fabrico de diamantes artificiais, na medicina e como semicondutores ou supercondutores (LUBW , Landesanstalt fur Umwelt 2009).

Os nanotubos de carbono são formados por tubos laminados de folhas de grafite. Na Figura 10 b) é possível ver 3 tipos de tubos de carbono, em zig-zag, quiral e poltrona. Este material apresenta características notáveis, a sua resistência é duas vezes superior à do aço e resiste mil vezes mais à densidade da corrente comparando com o cobre, ou seja, ele possui propriedades metálicas ou semicondutoras. CNT do inglês “*Carbon Nano Tubes*” tem um vasto campo e

um elevado potencial de aplicações, assim como: na produção de componentes eletrônicos (computadores), displays, baterias de lítio-íon, sensores entre muitos outros produtos (LUBW , Landesanstalt fur Umwelt 2009; Leve & Ott 2011).

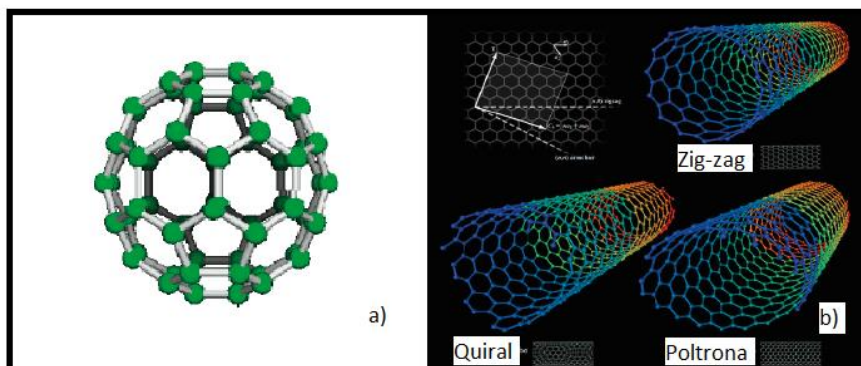


Figura 10 - Representação de novas estruturas que não existem de forma natural (Leve & Ott 2011): a) amostra esquemática do Fulereno C60; b) 3 tipos de nanotubos

Existem várias técnicas no mundo da nanotecnologia, uma de maior interesse é a microencapsulação que consiste no revestimento de uma substância, qualquer que seja o seu estado físico, por um agente incapsulante donde resultam partículas, mononucleares ou polinucleares, com dimensões microscópicas.

Atualmente existem muitos métodos diferentes de encapsular materiais, assim como existe uma grande variedade de cápsulas diferentes (Hack 2007). Os diversos tipos de microcápsulas são divididos em subgrupos como mostra na Figura 11, onde:

- a) Microcápsulas polinucleares com dois ou mais núcleos;
- b) Lipossoma fosfolipídica (entre 30-300 nm) são compostas por uma ou várias bicamadas fechadas de fosfolipídicas;
- c) Micelas (entre 5-100nm) tem um arranjo de uma camada pequena molecular, substância surfactante;
- d) Micelas poliméricas (entre 20-200nm) são agregados ou composições surfactantes macromoleculares;
- e) Microcápsulas multicamadas, são compostas por duas ou mais camadas de diferentes paredes de polímeros ou por uma matriz de polímero que detém uma ou mais paredes;
- f) Microcápsulas policíclica: tem dois ou mais nanomateriais diferentes, por exemplo, o núcleo tem uma componente ativa e a micela também tem outra;
- g) Microcápsulas e micro encapsulado.

Importante destacar que as microcápsulas podem ser divididas também em cápsulas de matriz e cápsulas de armazém (Hack 2007; Cardoso 2012). Nas cápsulas de matriz [ver Figura 11 (1)], o componente ativo está equilibradamente distribuído por toda cápsula, por outro lado nas cápsulas de armazém [ver Figura 11 (2)] existe um núcleo com a substância ativa no seu interior.

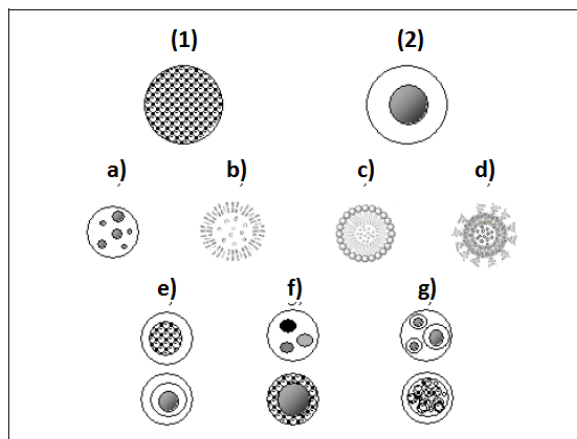


Figura 11 - Tipos de microcápsulas (Hack 2007)

Ao encapsular é possível alcançar os seguintes benefícios:

- Proteção de materiais de agentes naturais (oxidação, luz, água);
- Proteção do meio ambiente (combater contaminação de solos, água, ar);
- Misturar materiais imiscíveis (assim com um produto insolúvel em água com um solúvel);
- Transformar líquidos ou resinas pegajosas em pó;
- Melhorar o desempenho de uma mistura, alterando a forma e tamanho das partículas;
- Ocultar odores ou sabores;
- Separação de líquidos agressivos (ácidos);
- Criação de novas propriedades em produtos.

Atualmente esta técnica já tem uma vasta aplicação na indústria automível, na construção, na indústria alimentar, na indústria farmacêutica entre outras (Hack 2007; Hessisches Ministerium 2006).

2.2.3. Aspeto sobre nanotecnologia e meio ambiente

Dado ao potencial que a nanotecnologia apresenta como solução para vários problemas, nos últimos anos os investimentos nesta área subiram drasticamente tanto por parte dos governos

assim como pelo sector privado. A nanotecnologia representa um novo nível de conhecimento, com impactos científicos e económicos (Flores & Ruffoni 2015).

Atualmente o ramo da nanotecnologia influencia milhares de empregos, assim como movimenta milhares de euros no mercado anualmente. Numa visão global os investimentos mundiais estão em crescimento, sendo que em 2003 foi avaliado um investimento público de cerca de 1100 milhões de euros nos EUA (ver Figura 12) e em 2010 teve um investimento de 7000 milhões de euros (quase com um crescimento de 700%) (Flores & Ruffoni 2015; Europaischen Kommission 2004). Como qualquer outra tecnologia pioneira, existem possíveis efeitos colaterais para a saúde e meio ambiente, parte dos financiamentos são investidos para analisar esses riscos que podem ser instantâneos ou a longo prazo, o homem já aprendeu com os erros do passado e as consequências que podem trazer (Bundesministerium B.F. 2015; Steinfeldt et al. 2003).

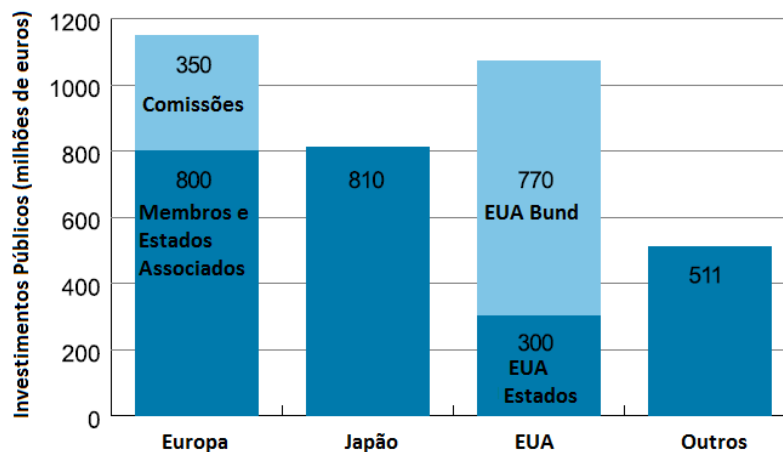


Figura 12 - Investimentos públicos para a nanotecnologia em 2003 (incluindo Israel, Suíça e Noruega como países associados ao programa) (Europaischen Kommission 2004)

Apesar de todo entusiasmo em relação à nanotecnologia é preciso entender que ainda existe um conhecimento limitado em relação aos efeitos negativos (Umweltbundesamt 2016). A Figura 13 ilustra um possível procedimento de nanopartículas com efeitos talvez indesejáveis no meio ambiente, neste processo é fundamental a biodisponibilidade (absorção biológica), existindo a eventualidade da agregação e transporte das partículas, assim como o processo pelo qual uma substância se incorpora numa superfície ou é libertada (sorção/dessorção), e por último é depositado. O essencial aqui é perceber o esboço geral, logicamente cada

substância ou combinação de substâncias tem de ser avaliada separadamente (Steinfeldt et al. 2003; Callies 2013).

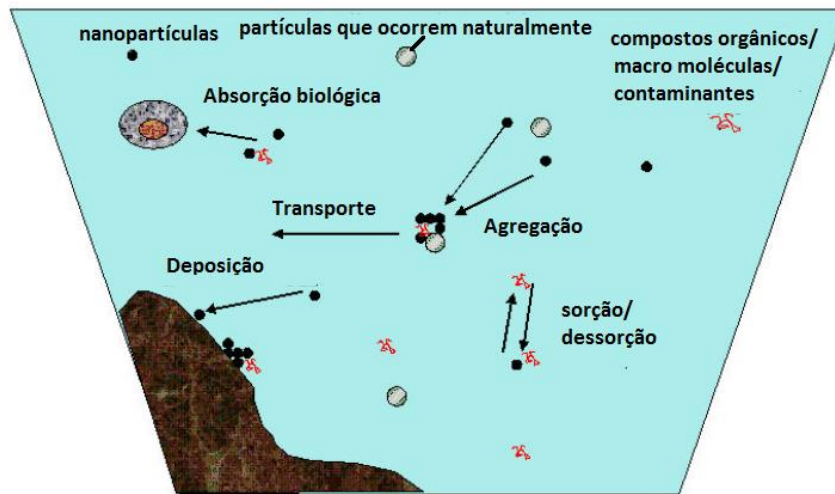


Figura 13 - Comportamento das nanopartículas no meio ambiente (adaptado de (Steinfeldt et al. 2003))

Em contrapartida, já se conhecem vários resultados da aplicação de nanopartículas para combater contaminações na natureza, assim como para estabilizar solos e funcionar como purificadores (ar e água), cujos resultados são bastante positivos (Steinfeldt et al. 2003). Um caso exemplar, em 2004 a *Naval Research Laboratory* (NRL) desenvolveu um sistema de filtro de polímero autolimpante (apresentado na Figura 14), através de um programa financiado pela multifuncional *Nanocoatings*. O objetivo deste projeto é descontaminar a água e torna-la potável. Através da combinação de catalisadores químicos e biológicos foi possível produzir os primeiros manifestantes de decomposição ativa de várias toxinas químicas, assim como pesticidas e gases (Hoffknecht & Teichert 2007).

O sistema de filtro catalisador revestido com grânulos de polietileno, após os ensaios realizados, foi capaz de transformar água com pesticidas em água potável com uma eficiência de 99%, o ensaio resulta em atravessar a água contaminada em fluxo contínuo por um filtro durante 114 segundos (Hoffknecht & Teichert 2007).

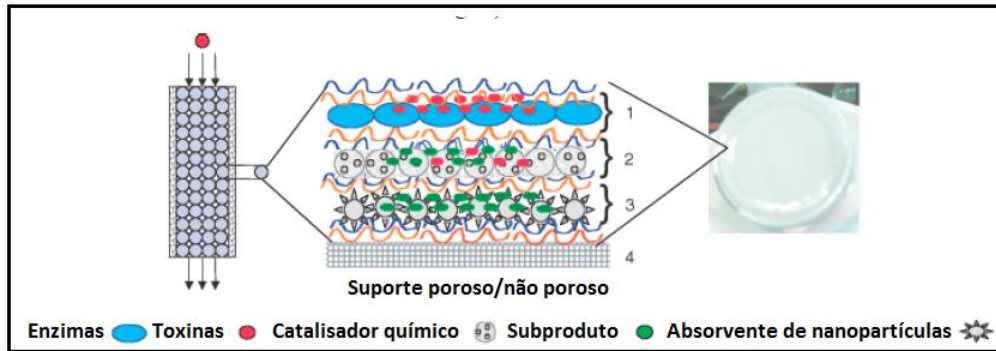


Figura 14 - Sistema de Filtro autolimpante baseado em química e enzima catálise (Naval Research Laboratory)

Existe ainda um grande preconceito em relação às nanopartículas e os seus efeitos. O governo de cada país tem como responsabilidade proteger a população assim como o meio ambiente (Bundesministerium B.F. 2015). “A partir de julho de 2013 todos os cosméticos que contém nanomateriais tem de estar obrigatoriamente identificados na embalagem, assim como a partir de dezembro de 2014 nos produtos alimentares” esta foi a primeira regra tomada pela UE. No que diz respeito ao Regulamento dos biocidas [Regulamento (UE) nº528/2012(RPB)] este visa melhorar o funcionamento do mercado dos produtos biocidas na UE, assegurando simultaneamente um elevado nível de proteção da saúde humana e do ambiente (ECHA 2016).

Atualmente existe uma preocupação quanto aos efeitos que podem surgir com a nanotecnologia e as suas nanopartículas, de tal forma que já existe uma serie de leis regulamentadas, para prevenir o que alguns acreditam tornar-se incontrollável, mas sendo algo inovador as regulamentações ainda são adaptadas às novas exigências.

2.3 Geração de pavimentos Fotocatalíticos, Autolimpantes e amigos do Ambiente

A mobilidade é a chave do sucesso económico de todos os países, por outras palavras, é decisivamente um dos fatores que mais qualifica a qualidade de vida da população. Para poder garantir esta mobilidade num futuro, existe a necessidade de encontrar soluções inovadoras eficientes e económicas, no que diz respeito aos recursos empregues na infraestrutura dos transportes e ao seu meio ambiente (Baum et al. 2010).

Na Europa atualmente movimentam-se cerca de 375 milhões de cidadãos, devido a esse enorme fluxo, a ocorrência de acidentes também teve um acréscimo significativo assim como o desgaste dos pavimentos. A maior causa dos acidentes rodoviários ocorre devido aos resíduos que vão-se acumulando nas vias, bem como, a existência de zonas com drenagem deficiente, estes dois fatores são os que mais contribuem para a falta de atrito entre pneu e pavimento. É essencial desenvolver novas opções funcionais, que permitam superar estes problemas (Robertson 1991).

Nos próximos anos o objetivo da Engenharia Rodoviária é desenvolver vias de circulação inteligentes e económicas, estes pavimentos dependem dos princípios desenvolvidos na física e química, a uma escala macro. No entanto, a física e a química estão interligados com a composição da matéria e com as propriedades nano-estruturais (Baum et al. 2010; Wynand 2011a). Vários estudos confirmam que esta ligação tem efeito benéfico no que concerne à busca de novas propriedades, à escala nanométrica (Wynand 2011b).

Diversas Instituições públicas e privadas (BAST, LNEC, Strabag AG, Universidade do Minho entre muitas outras) tem realizado um esforço significativo de modo a desenvolver algumas tecnologias que possam aplicar o processo de fotocatalise aos pavimentos rodoviários. No entanto, os principais estudos desenvolvidos têm-se centrado fundamentalmente na modificação de materiais cimentícios, que representam uma percentagem insignificante na constituição da rede rodoviária nacional. Grande parte da rede rodoviária nacional é constituída por pavimentos betuminosos (cerca de 94%), o que justifica o investimento nesta área de pesquisa, com o objetivo da superfície do pavimento passar a ser multifuncional (Sauer 2015; Baum et al. 2010; Maia 2012).

De seguida são enumerados vários exemplos, que comprovam o êxito de alguns trabalhos desenvolvidos com o objetivo de resolver problemas, tanto estruturais como funcionais das vias rodoviárias. Conseguindo encontrar superfícies multifuncionais, autolimpantes e com capacidades de purificar o ar.

➤ Utilização da nanotecnologia na Arquitetura e em Edifícios. Baseia-se no conceito do efeito da flor de Lotus, com o principal objetivo de tornar as superfícies autolimpantes e fotocatalíticas para aplicação em interior e exterior de edifícios. Através das modificações dos materiais com TiO_2 (incorporação em volume de nanopartículas ou funcionalização da

superfície com nanopartículas) durante o processo de fabrico obteve-se características interessantes, assim como superfícies foto-catalisadoras e autolimpantes (capazes de purificar o ar; superfícies que se limpam sozinhas com as águas da chuva, e com maior resistência ao envelhecimento). Os materiais de construção que mais se destacaram com essas propriedades desejadas foram os seguintes: betão, vidro e as tintas de construção (Luther & Zweck 2006).

➤ Desenvolvimento de um pavimento fotocatalítico com capacidade de diminuir concentrações de poluentes do ar. Venturini & Bacchi (2009) em colaboração com institutos de pesquisa de prestígio, desenvolveram uma tecnologia fotocatalítica, baseada numa solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 .

Numa primeira fase foram realizados ensaios de laboratório de forma a obter a melhor solução aquosa e mistura betuminosa a utilizar. Na composição da solução aquosa foi dada especial atenção à escolha do TiO_2 a ser empregue, de modo a obter maior eficácia associada às condições de utilização. Uma variável importante na realização do tratamento fotocatalítico é a temperatura de aplicação, a qual influencia a eficiência catalítica e a aderência. A aplicação utilizada neste trabalho é logo após a colocação da camada de desgaste a quente, aspergir a solução e criar um filme fino na superfície (método a quente).

Numa segunda fase foi aplicada a solução aquosa de TiO_2 considerada ótima em campo (interior de Milão). Segundo Venturini e Bacchi (2009) depois de vários ensaios, concluíram que nem todos os tipos de dióxido de titânio apresentam a mesma capacidade fotocatalítica. Naturalmente, as percentagens de eficiência laboratorial (entre 50% e 70%) não são as mesmas que em campo (entre 50% e 55%), devido a vários fatores, incluindo o clima da zona onde é aplicado.

A eficiência fotocatalítica não foi a única característica a ser avaliada, também as características de segurança e de impacto ambiental foram avaliadas. Segundo Venturini e Bacchi (2009), quando o TiO_2 se encontra à superfície existe uma diminuição de gases poluentes, enquanto as características mecânicas dos pavimentos são mantidas e o ciclo de vida normal é garantido.

Segundo Chen e Liu (2010) estudaram uma solução para contribuir a combater as emissões de poluentes no ar, através de superfícies asfálticas funcionais. Neste trabalho relatam sobre a

fotocatalise e permeabilidade em uma mistura betuminosa aberta, usando o semicondutor TiO_2 como um potencial foto-catalisador. Através dos ensaios realizados em laboratório foi avaliado o efeito penetrante no betume do TiO_2 , o efeito do atrito superficial, a humidade e intensidade da luz para a remoção de NO_x . À escala laboratorial Chen e Liu (2010), realizaram uma simulação do ambiente de tráfego rodoviário com recurso a um sistema desenvolvido por eles em laboratório. Esta experiência indicou que o semicondutor tem uma boa função, no que concerne à purificação do ar. Após aplicação *in situ* da solução de nanopartículas, Chen e Liu (2010) concluem que a taxa de descontaminação variou entre 6% e 12% quando exposto ao tráfego rodoviário real, a variação de resultados deve-se ao fator vento, temperatura e humidade. Os ensaios de campo mostraram que o TiO_2 tem potencial no que concerne à purificação do ar contaminado pelos veículos durante um longo período de tempo.

Superfícies fotocatalíticas com capacidade de reduzir óxidos de azoto derivados do tráfego. Baum (2010) em colaboração com o Instituto BAST, estudou superfícies fotocatalíticas com capacidade de reduzir óxidos de azoto derivados do tráfego. Em condições laboratoriais, testou várias soluções de nanopartículas de TiO_2 (como um potencial redutor de NO_x), com o objetivo de reduzir poluentes do ar. Depois de seleccionar a solução ótima em laboratório, fez um estudo piloto com a aplicação *in situ*.

As áreas seleccionadas para deposição das nanopartículas à superfície foram:

- um pavimento betuminoso aberto de uma estrada ativa (aplicação a frio da solução com um rolo, ver Figura 15 a);
- paredes de betão de um túnel (aplicação a frio da solução por aspersão Figura 15 b);
- barreiras acústicas de uma autoestrada (aplicação da solução através de aspersão ilustrado na Figura 16).

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que depois de funcionalizar a superfície do túnel não se obteve resultados muito significativos. O melhor resultado obtido foi à entrada e saída do túnel (cerca de 15%). A explicação desta baixa eficiência resume-se à necessidade de contacto do semicondutor com luz UV, fundamental para que exista uma reacção fotocatalítica, o que justifica os melhores resultados obtidos a entrada e saída do túnel.

O resultado obtido para o troço de estrada também não foi muito significativo (abaixo dos 10%), ou seja, não houve uma redução clara de contaminação do ar. Enquanto que para as barreiras acústicas os resultados também não foram muito significativos em geral, tendo-se destacado a zona de maior área exposta à radiação UV, com uma redução de NO_2 entre 30% e 40%. Também foram retiradas amostras deste projeto-piloto para avaliar a existência de contaminação do solo. Este resultado foi positivo, ou seja, o TiO_2 não representa qualquer tipo de perigo para o meio ambiente.



Figura 15 - Campos de aplicação de nanopartículas: a) aplicação num troço de estrada, através do espalhamento de uma solução; b) túnel onde foram aplicadas as nanopartículas (Baum et al. 2010)



Figura 16 - Aplicação da solução de nanopartículas em barreiras acústicas através de aspersão (Baum et al. 2010)

Desenvolvimento de substratos betuminosos com capacidade multifuncional, ou seja, ecoeficientes com capacidade autolimpantes. Este trabalho de investigação teve como objetivo a implementação de um processo inovador para alterar a superfície de pavimentos betuminosos, tornando-as multifuncionais. O semicondutor selecionado para o desenvolvimento deste trabalho foi o TiO_2 , o qual no âmbito dos processos fotocatalíticos tem sido o mais utilizado. O betume e os substratos betuminosos foram caracterizados através

de diferentes técnicas visando a avaliação de diferentes propriedades (estruturais, químicas, morfológicas, óticas e fotocatalíticas).

Segundo Fernandes (2011), foram preparadas soluções aquosas de nanopartículas de TiO_2 com pH ácido e pH básico. Foi efetuado inicialmente um estudo prévio que visou a avaliação do pH da solução aquosa de nanopartículas quando em contacto com o betume.

Pela técnica de AFM concluiu-se que a solução aquosa de pH ácido quando aspergido à superfície do betume provoca a degradação das “estruturas tipo abelha”, ao contrário do pH básico (Fernandes 2011). Encontrado o pH ótimo, foram preparadas soluções aquosas com diferentes concentrações de nanopartículas de TiO_2 e depositadas sobre a superfície de substratos betuminosos pela técnica de aspersão (criando um filme fino), também foram feitas outras amostras onde se incorporou nanopartículas de TiO_2 no substrato betuminoso durante o processo de mistura.

Fernandes (2011) concluiu que o rendimento de fotocatalise mais elevado foi obtido nos provetes aspergidos, cerca de 60%, e 45% pela técnica de incorporação em volume. Ainda, independentemente da técnica utilizada, os melhores resultados foram obtidos nas amostras que continham maior concentração de dióxido de titânio 10g/L (Fernandes 2011).

Nos EUA em 2011 enfrentam um desafio importante no controle da poluição do ar. Como solução Hassan e Okeil (2011) estudaram como fabricar um pavimento fotocatalítico capaz de purificar o ar das emissões do tráfego, através da oxidação de poluentes atmosféricos, incluindo NO_x , a partir da adição de TiO_2 na superfície dum pavimento betuminoso. A integração das nanopartículas na superfície do pavimento foi feita através do método de aspersão de uma solução de nanopartículas (Figura 17).

Durante o estudo, as concentrações de NO_x foram monitorizadas em áreas revestidas e em áreas de comparação (área não revestida). Com o propósito de caracterizar os subprodutos da reação fotocatalítica foram retiradas amostras do escoamento da água. Depois de três semanas de estudo concluiu-se que durante os primeiros quatro dias o processo fotocatalítico era muito ativo, mas nos dias seguintes sofreram uma ligeira diminuição na taxa de degradação de NO_x . Os resultados das amostras retiradas do escoamento de água, em comparação com outras amostras retiradas num local próximo, mas sem o revestimento no pavimento, não

representaram uma diferença significativa. Segundo Hassan e Okeil (2011), não existe qualquer perigo de contaminação para o meio ambiente.

A renovação da atividade fotocatalítica ocorre através do processo de autolimpeza (águas da chuva). Passados seis meses, verificou-se que o tráfego não afetou a eficiência do revestimento fotocatalítico, em comparação com a eficiência inicial. Ao longo deste projeto foi identificado o impacto que a humidade relativa, velocidade do vento e a radiação solar podem ter na eficiência fotocatalítica. Com base nos resultados do programa experimental, Hassan e Okeil (2011) demonstram que esta tecnologia tem potencial para ser adotada na construção de novos pavimentos.



Figura 17 - Método de aplicação das nanopartículas de TiO_2 (Hassan & Okeil 2011)

Em 2013 Dias (2013) teve como objetivo de trabalho o estudo do envelhecimento superficial de camadas de betume asfáltico modificado com nanopartículas e micropartículas (TiO_2 e ZnO). Segundo Dias (2013), os betumes foram modificados utilizando dois métodos diferentes. O primeiro foi por incorporação volumétrica de nanopartículas de TiO_2 , micropartículas de TiO_2 e micropartículas de ZnO em ligante asfáltico convencional. O segundo método foi por aspersão superficial do betume com soluções aquosas de nanopartículas de TiO_2 com pH alcalino e ácido. O betume aspergido com pH alcalino apresentou um espectro de transmitância por FTIR semelhante ao do betume original. Quanto ao efeito das partículas no envelhecimento, (Dias 2013) conclui após ter realizado todos os ensaios, que nas várias modificações efetuadas os resultados não foram significativos, isto é não existiu grande variação das propriedades do betume em comparação com o betume padrão.

Assim como, o projeto de investigação “*Projekt Innovaton City*” o principal objetivo foi avaliar o impacto das superfícies fotocatalíticas quando sujeitas a vento. O trabalho consistiu na análise dos valores dos poluentes do ar antes e após a remodelação da superfície de passeios pedonais. A renovação da área de ensaio foi feita com blocos de betão modificados com propriedades fotocatalíticas (blocos com nanopartículas de TiO_2 integradas em volume no betão). Os ensaios foram realizados para uma velocidade de vento de 3,5m/s e 0,8m/s (velocidades equivalentes a 13 km/h e 3 km/h). Depois da análise dos resultados obtidos, Bruse (2015) conclui que, os melhores resultados foram alcançados nos dias com menor intensidade de vento. A Tabela 2 apresenta os resultados e percentagens de redução dos poluentes no decorrer deste trabalho.

Tabela 2 - Resultados da simulação da purificação do ar (Bruse 2015)

Velocidade do ar (m/s)	Degradação do NO (%)	Degradação do NO2 (%)
0,8	3 – 7	4 – 12
3,5	≈ 2	≈ 3

No que respeita a resultados obtidos com outras variáveis modificadoras, assim como: técnicas de aplicação; soluções utilizadas e aplicadas *in situ* e em laboratório, simulação aos diversos ambientes a que está sujeita a superfície funcionalizada, foram feitos ainda os seguintes estudos:

- Avaliação da influência das condições ambientais sobre revestimento fotocatalítico na degradação de óxidos de azoto (NOx) (Melo & Trichês 2012);
- Materiais fotocatalíticos na Bélgica: do laboratório à sua aplicação *in situ* (Beeldens 2013);
- Avaliação de pavimentos fotocatalíticos e a eficácia em aplicações em ambiente real. Estudo estatístico através da aplicação por aspersão (Dylla et al. 2013);
- Durabilidade da oxidação NO em superfícies de pavimentos tratados com dióxido de titânio (Bocci et al. 2016).

A título de curiosidade a *Alcoa Architectural Products* (2015) desenvolveu um painel *EcoClean* com capacidades autolimpantes e purificadoras do ar. Na Figura 18 é ilustrado, de

forma resumida, este painel funcionalizado com um filme fino de dióxido de titânio sobre a superfície pré-tratada de alumínio.

O processo inicia-se quando o dióxido de titânio é exposto à radiação UV (Figura 18 a), os elétrons excitados nas moléculas de TiO_2 transferem energia para o oxigénio e humidade do ar, formando radicais livres (superóxido ânion e o radical hidroxilo), são oxidantes poderosos e podem atacar qualquer composto orgânico ao seu redor (apresentado na Figura 18 b). Estes também têm capacidade de limpar outros tipos de contaminantes dos edifícios e do ar, assim como, óxidos de nitrogénio e componentes primários do *SMOG*. Os radicais livres reagem com compostos orgânicos causando a sua decomposição, este ciclo constante é parte do efeito autolimpante (Figura 18 c). Quando as moléculas de óxido de nitrogénio se aproximam dos radicais livres gerados à superfície do painel, ocorre a sua transformação formando iões de nitrato que não são nocivos (Figura 18 d). Sendo a superfície muito hidrofóbica, a água não danifica a sua superfície, ao invés disso, a cobertura tem alta afinidade com a água e não forma gotas. A água da chuva escoo livremente à sua superfície retirando as partículas depositadas da poluição entre outros resíduos assim como poeiras (Figura 18 e) (Alcoa 2015).

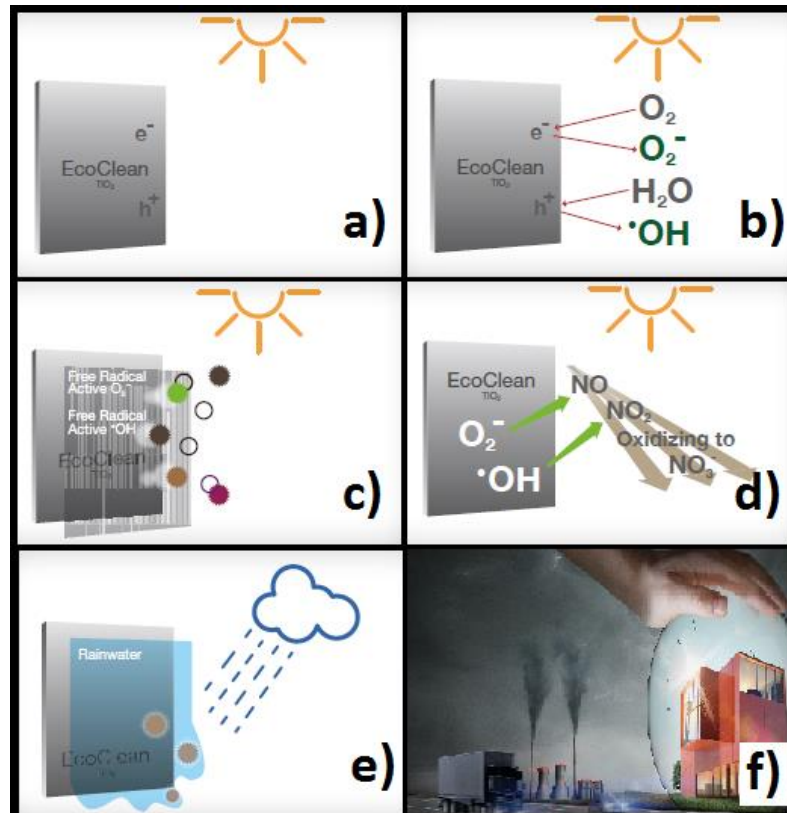


Figura 18 - Ilustração do funcionamento do painel EcoClean (Alcoa 2015)

A utilização deste tipo de painel resulta num edifício sempre limpo dando melhor aspeto de aparência e menor custo de manutenção. Outra curiosidade é a capacidade purificadora do ar, uma área de 930 metros quadrados de painel *EcoClean* é equivalente a 80 árvores, esta quantidade é suficiente para reduzir o *SMOG* provocado por 4 carros diários. Isto resulta num produto final com impacto positivo na qualidade do meio ambiente, com o objetivo de tornar o mundo onde vivemos mais limpo (Figura 18 f) (Alcoa 2015)

Conclui-se dos estudos anteriormente anunciados que com inserção de um novo material nas misturas betuminosas pode resultar em benefícios significativos das características, assim como, do comportamento mecânico. Tal facto pode então conduzir a uma maior durabilidade do pavimento rodoviário que, por consequência, minimiza as ações de manutenção e reabilitação.

Os estudos anteriores referidos revelam que com a aplicação de nanopartículas, se verifica também uma maior relação entre pavimento e segurança. Todas estas vantagens culminam numa mais valia que se traduz na otimização da função que relaciona o custo/benefício. De facto, trata-se de uma temática que merece destaque e atenção, tendo em conta que há indicações claras da União Europeia, no sentido de todos os países reduzirem a sinistralidade rodoviária assim como a poluição ambiental (Azevedo et al. 2009).

2.3.1 Atividade e reação de uma superfície fotocatalítica

A atividade fotocatalítica resulta das propriedades internas dos materiais semicondutores que podem ser aplicados sobre a superfície de diferentes substratos. O dióxido de titânio corresponde a um dos materiais mais utilizados, especialmente quando se deseja alcançar propriedades fotocatalíticas combinadas com características autolimpantes. O processo de fotocatalise inicia-se pela absorção de um fóton com energia igual ou superior ao hiato de energia do semicondutor, gerando-se um par eletrão-lacuna que migra para a superfície e participa nas reações redox, que promove a degradação de agentes poluentes (Fujishima et al. 2000; Ishibal et al. 2007; Dalton et al. 2002). Embora existam estudos de outros materiais semicondutores aplicados, assim como o óxido de zinco (ZnO) cuja atividade fotocatalítica é satisfatória, o TiO_2 é o mais utilizado devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e elevada estabilidade química (Vinu & Madras 2010; Lackhoff 2002).

O dióxido de titânio surge na natureza sob três formas cristalinas diferentes, conhecidas como rutilo, anatase e broquite, como é apresentado na Figura 19. Rutilo é a modificação mais estável em relação a temperaturas elevadas, anatase e broquite adaptam-se melhor a temperaturas mais baixas, mas quando são submetidos a temperaturas superiores a 800°C estes transformam-se em rutilo. As fases cristalinas anatase e o rutilo têm uma estrutura tetragonal, mas apresentam hiatos de energia diferentes, 3,2 eV e 3,0 eV. A fase cristalina broquite apresenta-se sob uma estrutura cristalina ortorrômbica (Tabaei et al. 2012; Alireza Khataee 2012; Shaheed & Hussein 2014; Tang et al. 1994). A Figura 19 mostra esquematicamente as três fases cristalinas do TiO_2 .

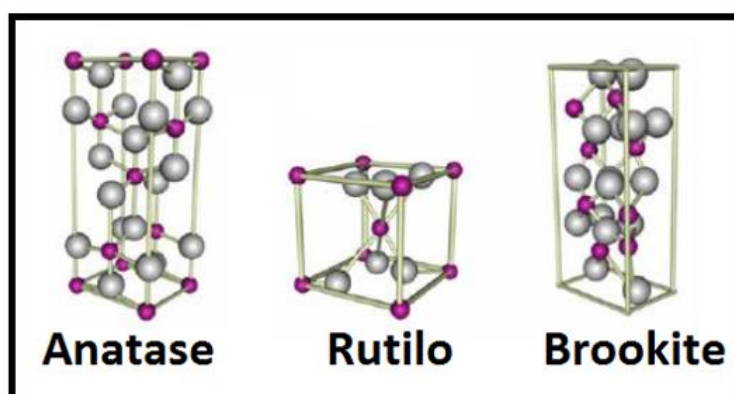


Figura 19 - Formas cristalinas de dióxido de titânio: as esferas roxas representam o titânio (Ti) e as cinzentas o oxigênio (O) [adaptado de (Alireza Khataee 2012)]

A fotocatalise é geralmente definida como a catálise de uma reação fotoquímica numa superfície revestida por um semicondutor. Devido a sua estrutura eletrónica, os semicondutores possuem uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução vazia (BC), na presença de radiação UV estes absorvem energia suficiente para participarem em reações de oxidação. Quando um fóton colide com a superfície do TiO_2 com uma energia igual ou superior ao seu hiato energético (E_g), um eletrão é foto-excitado de um nível de energia inferior (BV) para um nível de energia superior (BC). Este fenómeno origina uma lacuna na BV, assim é gerado um par de eletrão/lacuna (e^-/h^+) (Figura 20). Alguns destes pares difundem-se até à superfície do catalisador e aí permanecem. Assim sendo, estão criadas as condições necessárias para que os pares e^-/h^+ possam participar em reações redox, onde os eletrões reduzem moléculas recetoras e as lacunas oxidam espécies dadoras (Carneiro et al. 2011; Vega et al. 2011; Luther & Zweck 2006).

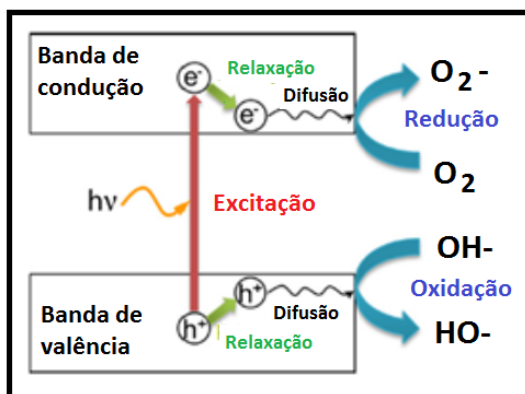


Figura 20 - Esquema de oxidação e redução de semicondutores [adaptado de (Nakata & Fujishima 2012)]

As seguintes reações de (1) a (6) descrevem o processo fotocatalítico (Chen & Poon 2009; Dalton et al. 2002; Wang et al. 2016; Zhao & Yang 2003). A reação começa quando um semicondutor é exposto à luz UV, quando o semicondutor absorve energia igual ou superior ao intervalo de banda, um elétron é transferido da BV para a BC (Equação 1). Nesta reação, h^+ tem um grande poder redutor, este reage com água (humidade ambiente) para gerar hidróxido (OH^*) qual apresenta também alto poder oxidante. Por outro lado, e^- é responsável pela redução da molécula de oxigênio para gerar anião superóxido (O_2^-) que possui um grande poder de degradação de poluentes (Equações 1 e 2). O anião superóxido reage com (H^+), decomposição da água e forma (HO_2^*) (Equação 3). A partir destes radicais os gases prejudiciais são degradados, principalmente gases NO_x (Equação 5 e 6).



Também é importante referir as técnicas de execução do revestimento das superfícies com nanopartículas, para obter os efeitos desejados. As técnicas que mais se destacam são as de deposição química e física em fase de vapor, métodos sol-gel e deposição de filmes finos sobre diferentes superfícies (através de aspersão). Devido aos baixos custos de produção e relativa facilidade de transferência de tecnologia, a deposição de nanopartículas em fase líquida tem despertado muito interesse. Os equipamentos utilizados são muito simples e de custo reduzido (Lackhoff 2002; Bracht & Lammer 2011).

2.3.2 Capacidades autolimpantes

A história dos materiais com capacidade autolimpante iniciou-se quando se constatou que na natureza existe uma planta (a folha da flor de Lotus) com capacidade autolimpante. Lotus é uma planta que se desenvolve em águas sujas, mesmo assim verifica-se que as suas folhas não acumulam sujidade. Este fenómeno é conhecido como efeito de Lotus ou efeito autolimpante, isto é quando uma superfície tem capacidade de remover toda sujidade dela em contacto com humidade. O princípio de funcionamento resulta fundamentalmente da presença de saliências microscópicas na superfície das folhas, transformando assim, a superfície num material que consegue repelir a água, ou seja, numa superfície super-hidrofóbica.

A Figura 21 apresenta um exemplo de uma textura da folha de Lotus e de um têxtil com superfície autolimpante, assim como um esboço exemplar do funcionamento de uma superfície funcionalizada. Resumindo, as gotas de água rolam com muita facilidade sobre a superfície com nanopartículas arrastando as poeiras que se encontram sobre a mesma (Dickson & Orchestra 2015).

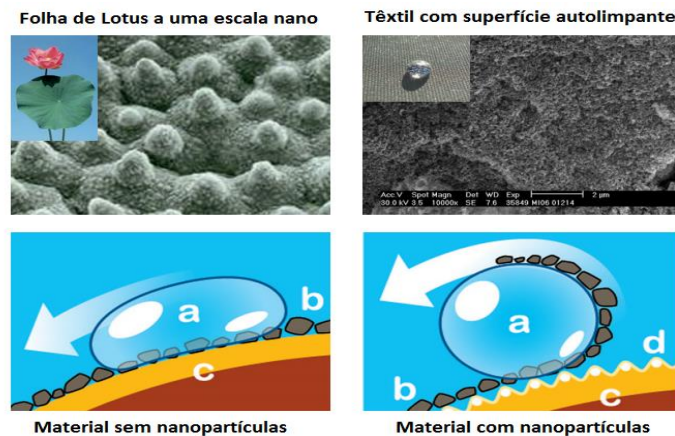


Figura 21 - Superfícies autolimpantes inspiradas na natureza: a - gota de água; b - partículas de sujidade; c - tecido; d - nanopartículas(Dickson & Orchestra 2015)

3. ESTUDO DE PAVIMENTOS AUTOLIMPANTES E FOTOCATALÍTICOS

Este capítulo é dedicado à apresentação da metodologia e dos materiais usados, assim como dos procedimentos adotados na aplicação de nanopartículas sobre o ligante betuminoso ao longo do trabalho.

3.1 Metodologia utilizada

Para o desenvolvimento deste trabalho de dissertação seguiu-se a metodologia esquematicamente apresentada na Figura 22.

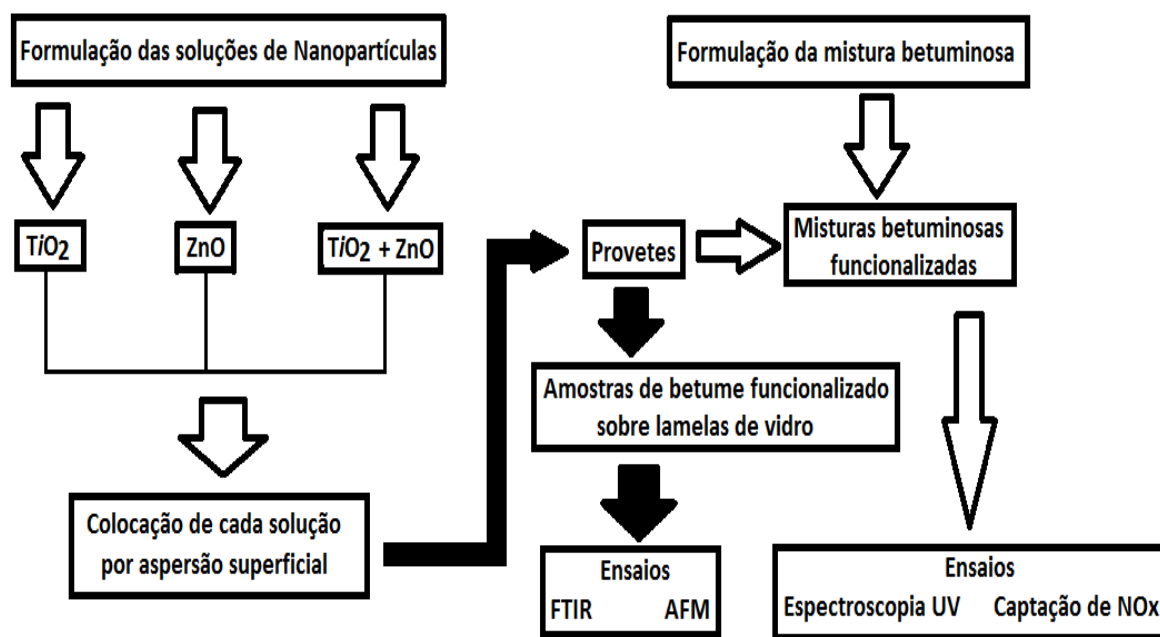


Figura 22 - Metodologia adotada no âmbito da realização deste trabalho

De forma resumida, o trabalho desenvolvido baseou-se na formulação e preparação de provetes de uma mistura betuminosa, assim como a preparação separadamente das soluções de nanopartículas a utilizar (TiO_2 , ZnO). As amostras betuminosas fabricadas foram de dois tipos diferentes, ligante betuminoso sobre lamelas de vidro para utilização nos ensaios de FTIR e AFM e provetes de mistura betuminosa com formato prismático para o ensaio de espectroscopia. De seguida as soluções aquosas de nanopartículas (TiO_2 , ZnO , TiO_2+ZnO)

foram depositadas à superfície do betume através do processo de aspersão. As amostras nas lamelas serviram para a realização do ensaio de infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR) avaliando as ligações químicas no betume, enquanto a microscopia de força atômica (AFM) serviu para avaliar as características morfológicas e superficiais do betume. Os provetes prismáticos foram submetidos aos ensaios de Espectroscopia UV de forma avaliar a fotodegradação (autolimpeza).

3.2 Materiais utilizados

Para desenvolver este trabalho, sendo que o objetivo é estudar a capacidade autolimpante e fotocatalítica, foi necessário selecionar um ligante betuminoso e as partículas que vão conferir as propriedades desejadas aos materiais.

O ligante betuminoso utilizado é um Elaster 13/60 fornecido pela Cepsa, sendo este um betume modificado e comercial, contém estireno-butidieno-estireno, é importante conhecer algumas das suas propriedades. O betume Elaster 13/60 depois de submetido aos ensaios de penetração e anel e bola apresenta um ponto de amolecimento a 63,1 °C (EN 1427) e uma penetração de 46 (0,1mm), o fabricante recomenda que a gama de fabrico de misturas seja efetuada dentro do intervalo de temperatura que varia entre os 155 a 160 °C, assim como o gama de compactação das misturas sejam no intervalo de temperatura entre 150 a 160 °C (Cepsa 2016).

As partículas selecionadas foram o dióxido de titânio e o óxido de zinco. Nesta seleção teve-se em conta trabalhos já realizados e referidos no estado da arte.

No que diz respeito ao TiO_2 , este é um material semicondutor que apresenta elevada estabilidade química, ausência de toxicidade, apresenta características de propriedades autolimpantes e disponibilidade em abundância, o que significa que pode ser obtido a baixos custos. O TiO_2 é um óxido semicondutor do tipo n, com um *band gap* de 3,2 eV. Este material permite a sua utilização num alargado espectro de aplicações tecnológicas (GisChem 2016; Engel et al. 2013). Neste trabalho foram utilizadas nanopartículas de TiO_2 , uma vez que as suas propriedades se tornam mais benéficas quando o semicondutor se apresenta à escala nanométrica.

O óxido de zinco é classificado como um semicondutor do tipo *n*. Ele é um semicondutor de elevada estabilidade química, pouco tóxico, baixo custo e excelente para a fabricação de dispositivos emissores de luz UV, como acontece no TiO_2 . Este material utilizado à escala nanométrica leva a que se obtenham novas funcionalidades nos materiais de maior desempenho (Weis 2013). O ZnO é de grande interesse devido às prometedoras aplicações ótico-elétricas. As propriedades ótico-elétricas do ZnO tornam-se invulgares quando se reduz a dimensão, ou seja, na ordem da escala nano. A combinação de um elevado hiato de energia com uma elevada energia de ligação torna o ZnO um material desejável como um material ótico na região do UV e estável à temperatura ambiente. O ZnO possui um valor de *band gap* de 3,37 eV. Este semicondutor apresenta propriedades óticas e elétricas únicas, nomeadamente baixa constante dielétrica, boas propriedades fotoelétricas e piezoelétricas (Janisch et al. 2005; Machado 2013).

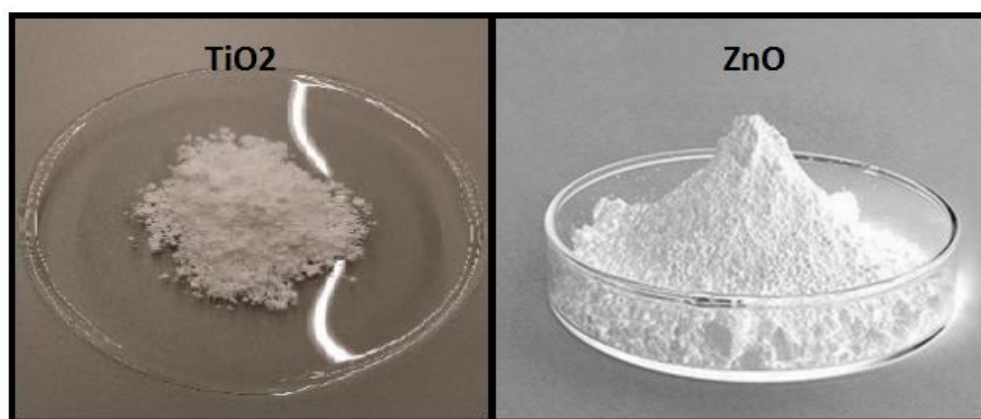


Figura 23 - Materiais utilizados no processo de modificação do betume

3.3 Formulação da mistura betuminosa

Para a realização deste trabalho optou-se por uma mistura betuminosa aberta. Esta seleção teve como principal fator tratar-se de uma camada de desgaste com capacidade de atenuação do ruído rodoviário, característica de carácter ambiental que se pretende melhorar conferindo-lhe a capacidade fotocatalítica, autolimpante e, adicionalmente, características melhoradas de atrito. A mistura selecionada foi designada por AC6 Elaster 13/60, todo o processo de fabrico foi executado de acordo com a norma (EN 12697-35: Misturas betuminosas – Métodos de ensaio para misturas a quente – Misturas laboratoriais).

A norma EN 12697-35 descreve a metodologia de elaboração de uma mistura betuminosa em laboratório, para a preparação de provetes. A mistura betuminosa é preparada a uma temperatura de referência, dentro de um intervalo de tempo reduzido, de forma a evitar o envelhecimento do betume durante o fabrico. A temperatura de fabrico e compactação depende da classe do betume com que se trabalha (Duarte 2010). A Tabela 3 apresenta as dimensões da laje betuminosa fabricada, temperaturas e tempo da amassadura para o fabrico da mesma.

Tabela 3 - Dados da laje e temperaturas utilizadas no seu fabrico

Dimensões da laje (cm): 75 * 49 * 2,5cm³	
Temperaturas	
Referência (EN 12697-35): 150(°C)	
Betume	180 (°C)
Agregados	165 (°C)
Mistura	150 (°C)
Compactação 145 (°C)	
Tempo de amassadura de acordo com EN 12697-35: 2 minutos	

A dimensão máxima dos agregados foi limitada a 6 mm, com o objetivo de melhorar as características funcionais do pavimento. A curva granulométrica apresentada na Figura 24 resulta da combinação dos materiais utilizados, como apresenta a Tabela 4. A curva granulométrica consistiu basicamente na adição de diversas frações de agregados, existentes no laboratório de engenharia civil, em diferentes percentagens (Tabela 5).

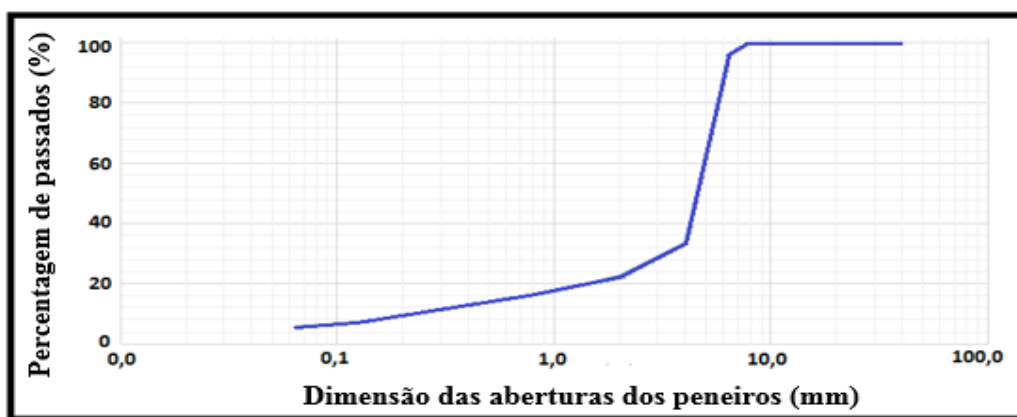


Figura 24 - Representação da curva granulométrica da mistura betuminosa AC6

Tabela 4 - Percentagem de agregados usados na mistura betuminosa

Abertura dos peneiros (mm)	Brita	Pó	Filer	
	4/6	0/4	comercial	AC6
12,5	100	100	100	100
10	100	100	100	100
6,3	94	100	100	95,7
4	11	91	100	33,7
2	4	67	100	22,6
0,5	3	35	100	13,9
0,125	1	14	98,7	7,2
0,063	1	9	91,5	5,7

Tabela 5 - Percentagens do agregado utilizado na mistura betuminosa

Agregados	Percentagem utilizada (%)
Brita 4/6	72
Pó 0/4	25
Filer comercial (calcário)	3

O provete betuminoso final foi fabricado através da realização das seguintes etapas:

- Seleção dos agregados a utilizar na mistura.
- Colocação dos agregados e do filer calcário na estufa, a uma temperatura de 110 °C durante 24 horas para secagem dos agregados.
- Pesagem dos agregados nas percentagens correspondentes, de seguida colocando em estufa a uma temperatura de 165 °C durante duas horas (Figura 25).
- Aquecimento do betume até este atingir a temperatura de mistura, cerca de 180 °C.
- Envolvimento dos agregados com o betume numa misturadora (Figura 25), durante um período de 2 minutos, de acordo com a norma EN 12697-35.
- Colocação da mistura betuminosa num molde metálico retangular (Figura 27), compactando de seguida a 145 °C, o betume apresenta a viscosidade ideal a esta temperatura para melhor compactação.

A Figura 25 e Figura 26 apresentam os equipamentos utilizados para o fabrico da laje, desde a secagem dos materiais até à compactação da mistura AC6.



Figura 25 - Equipamento: (esquerda) estufa de secagem de agregados; (direita) misturadora



Figura 26 - Equipamento de compactação

Assim, a mistura é constituída por agregados praticamente uniformes, contém 6% de betume Elaster 13/60 e o volume de vazios existentes na laje final é de cerca 11% (Figura 27).

Para o conjunto de ensaios propostos neste trabalho, foram cortados da laje de pavimento produzida, provetes quadrados.



Figura 27 - Laje fabricada em molde metálico

3.3.1 Preparação das soluções aquosas de nanopartículas

O objetivo desta fase do trabalho centra-se na otimização da concentração da solução aquosa a ser aplicada. Como já anteriormente referido, os nanomateriais utilizados na constituição das soluções aquosas foram TiO_2 e ZnO .

Foram preparadas 3 soluções aquosas com as seguintes concentrações:

- Solução de nanopartículas de TiO_2 (4g/L);
- Solução de micropartículas de ZnO (1g/L);
- Solução combinada de TiO_2 (4g/L) + ZnO (1g/L).

A solução aquosa de nanopartículas foi preparada com 4g/L de nanopartículas de TiO_2 (comercial), utilizando água destilada como diluente, o mesmo foi feito para as restantes concentrações (Figura 28).

A escolha da solução combinada dos semicondutores recai sobre a reflexão dos trabalhos futuros de Fernandes (2011). Ela explica que o TiO_2 está condicionado ao seu campo de aplicação, devido à preferência de absorção de luz na região UV do espectro eletromagnético. Uma possível solução consiste na redução do hiato de energia, de modo que o efeito fotocatalítico ocorra também na presença de luz visível. Segundo Fernandes (2011), a estratégia adotar seria a dopagem do material semiconductor, através da introdução de

elementos de transição de modo a criar uma armadilha de elétrons e/ou lacunas. Deste modo o ZnO poderia funcionar como dopante, e deste modo seria possível aumentar a eficiência do processo fotodegradação.



Figura 28 - Soluções aquosas de nano/micropartículas

O pH das soluções foi sujeito a uma modificação, sendo que Fernandes (2011) a partir da análise AFM verificou que as soluções com pH ácido provocam alterações morfológicas com dano físico no betume, ou seja, provoca a degradação das “estruturas tipo abelha” que são características deste material. Além disso, conclui que as soluções aquosas com pH alcalino (pH=8) são vantajosas, não só porque conduzem à formação de agregados de menor dimensão, mas também porque conferem carga elétrica negativa na superfície do material semiconductor (Fernandes 2011). Também Dias (2013), na elaboração do seu trabalho de dissertação, conclui através da análise FTIR, que o pH alcalino da solução aquosa é aquele que se aproxima mais das frequências de vibração do betume original (Dias 2013). Com base das análises e resultados obtidos anteriormente por estas autoras, optou-se por utilizar neste trabalho uma solução aquosa de pH básico (pH=8). O equipamento utilizado nas medição do pH das soluções aquosas é um Hanna Instruments, apresentado na Figura 29.



Figura 29 - Equipamento utilizado para medição do pH, Hanna Instruments

3.3.2 Preparação dos provetes de ensaio e aplicação das nanopartículas

A técnica adotada para a aplicação da solução das nanopartículas foi o método de aspersão da solução. Segundo Fernandes (2011) e Hassan (2012), entre outros, as soluções aspergidas foram as que se destacaram mais quanto à eficiência do semicondutor à fotocatalise, sendo que este que só funciona com radiação UV. Além disso, este método é de fácil aplicação, não requer o recurso a equipamentos dispendiosos e complexos.

A preparação dos provetes foi dividida em duas fases, numa primeira fase foram utilizadas lamelas de vidro para a deposição do betume. Foi necessário o aquecimento do betume para que o mesmo fosse vertido para as lamelas, e com auxílio de uma espátula o betume foi espalhado pela área da lamela. De seguida foram aspergidas as soluções aquosas (TiO_2 , ZnO , TiO_2+ZnO) gerando um filme fino à superfície do betume. As lamelas foram aquecidas, com recurso de uma placa de aquecimento, e de seguida foram aspergidas as soluções aquosas sobre o betume aquecido a 60 graus Celcius (temperatura próxima do ponto de amolecimento), para que haja uma afixação dos semicondutores. É importante referir que se teve o cuidado de manter a distância entre betume e pulverização da solução, para garantir a regularidade do filme fino adicionado na superfície da amostra, assim como, foi aspergido em três fazes a solução para garantir um filme uniforme.

Numa segunda fase, foi aspergida a solução aquosa sobre os provetes prismáticos da mistura betuminosa aberta AC6 (Figura 30) produzida. A aplicação das soluções foi idêntica à aplicação sobre lamelas, a solução foi aspergida à superfície do provete.

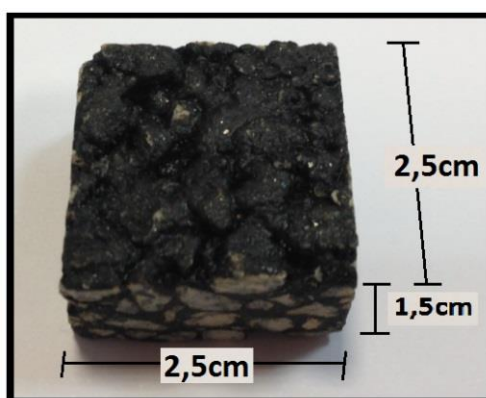


Figura 30 - Amostra de mistura betuminosa AC6

Para a realização do ensaio de microscopia de força atômica (AFM), utilizou-se também uma camada fina de betume sobre lamelas de vidro, mas as lamelas usadas para este ensaio são de dimensões reduzidas (devido às limitações do equipamento) como se vê na Figura 31. As amostras preparadas para o ensaio de AFM que servirão para análise de aspetos morfológicos foram as seguintes:

- (B) – Lamela de vidro apenas com betume Elaster (13/60);
- (B+ TiO_2) – Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 ;
- (B+ZnO) – Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) com uma solução aquosa de micro de ZnO;
- (B+ TiO_2 +ZnO) – Lamelas de vidro com betume Elaster (13/60) com uma solução aquosa combinada de micro- nanopartículas de TiO_2 e ZnO.

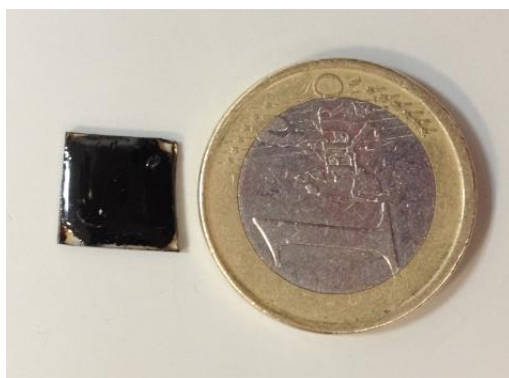


Figura 31 - Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) para análise AFM

As outras lamelas aspergidas foram usadas para a realização do ensaio de infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR). Para a análise individual das nanopartículas de TiO_2 e ZNO por esta técnica recorreu-se a pastilhas KBr (brometo de potássio). As amostras preparadas para análise das características das ligações químicas foram as seguintes:

- (B) – Lamela de vidro apenas com betume Elaster (13/60);
- (B+ TiO_2) – Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) e uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 ;
- (B+ZnO) – Lamela de vidro com betume Elaster (13/60) e uma solução aquosa de micro de ZnO;
- (B+ TiO_2 +ZnO) – Lamelas de vidro com betume Elaster (13/60) e uma solução aquosa combinada de micro- nanopartículas de TiO_2 e ZnO;

- (K TiO_2) – Pastilha KBr contendo apenas nanopartículas em bruto de TiO_2 ;
- (K ZnO) – Pastilha KBr contendo apenas micro- nanopartículas em bruto de ZnO.

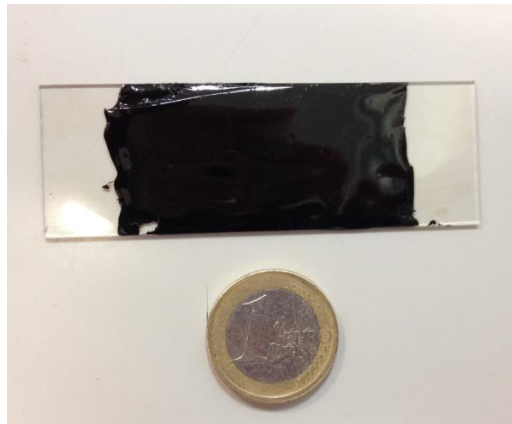


Figura 32 - Lamela em vidro com betume

Para a realização do ensaio UV-Visível, utilizou-se a técnica de aspersão das diferentes soluções de nanopartículas sobre os provetes prismáticos aquecidos de mistura betuminosa (Figura 33). Foram preparadas três amostras em laboratório para cada solução:

- (MB) – Amostra padrão da MB AC 6;
- (MB+ TiO_2) – MB com solução de nanopartículas de TiO_2 ;
- (MB+ZnO) – MB com solução de micropartículas de ZnO;
- (MB+ TiO_2 +ZnO) – MB com uma combinação de solução de nanopartículas de TiO_2 e micropartículas de ZnO.

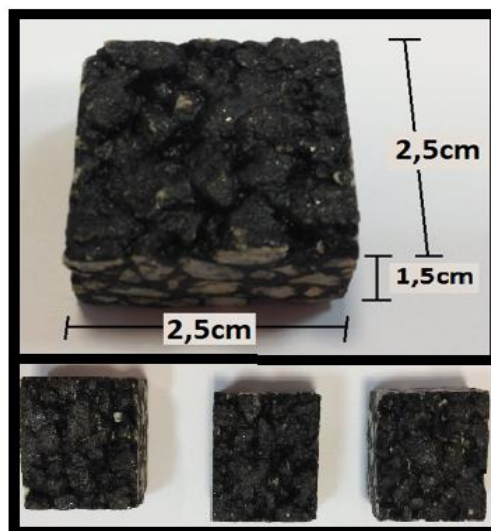


Figura 33 - Provetes de ensaio (AC6)

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Microscopia de Força Atômica (Caracterização Morfológica e Superficial)

A morfologia superficial dos materiais pode ser analisada através da técnica de microscopia de força atômica, AFM (do inglês *Atomic force Microscopy*). A microscopia de força atômica é uma técnica não destrutiva. O seu funcionamento assenta no princípio de varrimento de uma ponta sobre a superfície da amostra a observar. Como é visível na Figura 34, a ponta está montada na extremidade livre de um cantilever, em que esta percorre a superfície da amostra e com a informação que adquire, dita o mapa tridimensional (Butt et al. 2005; Saraiva et al. 2008). Devido às forças de interação entre a ponta da viga e a superfície da amostra, a ponta deverá sofrer uma deflexão. Um feixe laser incide na extremidade da ponta sendo este refletido e, posteriormente lido por um fotodetector (Saraiva et al. 2008).

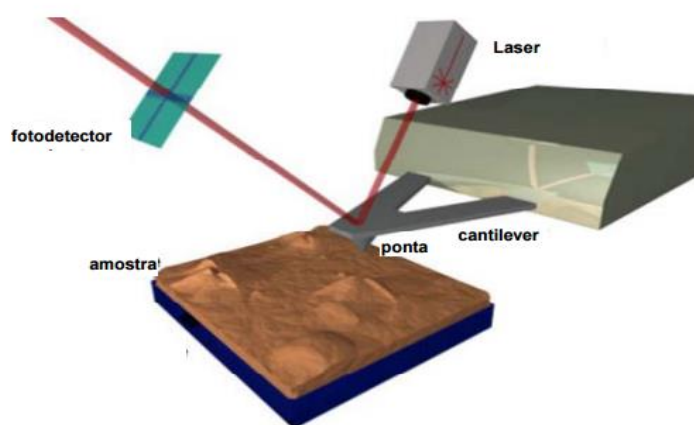


Figura 34 - Representação do princípio de funcionamento do AFM (Saraiva et al. 2008)

Deste modo, todas as deflexões resultantes das forças de interação são convertidas em sinais elétricos que são depois processados. A variação da força resultante na ponta está associada aos movimentos de deflexões do cantilever. Este sistema encontra-se equipado com materiais piezoelétricos que forçam a ponta a ser constantemente encostada contra a superfície da amostra. Os piezoelétricos sofrem deformação no eixo y com a aplicação de uma tensão, que obriga assim a ponta a percorrer todo o relevo da superfície da amostra. O relevo da superfície da amostra vai promover na ponta deflexões, através da medida de deflexão constrói-se a imagem topográfica da superfície, o que é equivalente a dizer que o feixe de luz é desviado e

todos os aspetos morfológicos da amostra podem ser desenhados através de um programa computacional adequado (Butt et al. 2005; Saraiva et al. 2008; Olharnano 2015).

O AFM pode operar no modo de contacto ou modo de contacto intermitente, entre outros métodos menos utilizados. No primeiro caso, quando a ponta se aproxima da superfície da amostra ocorre uma interação entre os átomos causando uma deflexão como resultado de forças de Van der Waals (Saraiva et al. 2008). As forças resultantes da aproximação da ponta com a superfície da amostra podem ser do tipo repulsivo ou atrativo, como mostra na Figura 35. É importante referir que a ponta percorre a superfície da amostra na direção x ou y, enquanto o detetor transforma toda informação recebida pelo sinal numa resposta segundo a direção z (Fernandes 2011).

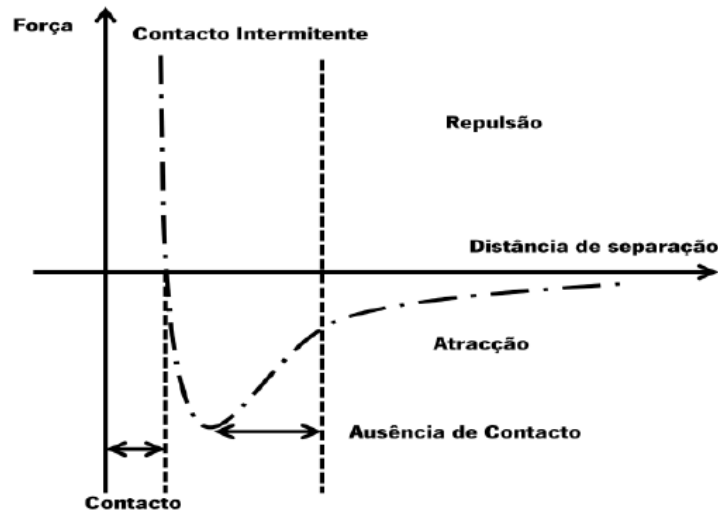


Figura 35 - Representação esquemática das Forças de Van der Waals em função da distância entre a ponta e a superfície da amostra (Fernandes 2011).

As imagens de AFM apresentadas neste trabalho foram obtidas através do microscópio MultiMode STM controlado pelo sistema Nanooscope III, o cantilever e o equipamento usados são apresentados na Figura 36 e Figura 37, este foi disponibilizado pela Universidade do Minho.

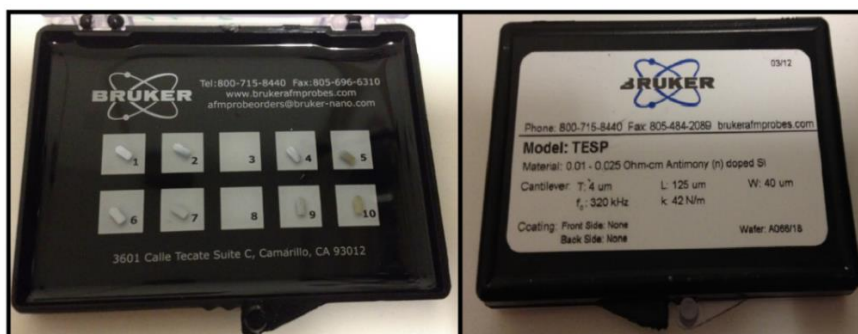


Figura 36 - Pontas de cantilever da Bruker e características



Figura 37 - Composição da aparelhagem necessária para o ensaio AFM: à esquerda, conjunto computacional para leituras controlado pelo sistema Nanooscope III da Digital Instruments; à direita, apresenta-se o Microscópio MultiMode

3.4.2 Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (Caracterização Química)

A espectroscopia de infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma técnica usada para detetar as vibrações das moléculas quando recebe uma radiação. Esta é uma técnica não destrutiva, bastante utilizada devido à sua simplicidade, a qual serve para obter informações referentes às ligações químicas dos materiais. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes, resultando num registo do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier (interferograma). A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier. Na Figura 38 é apresentado um esquema desta técnica (Nicolet 2001; Gorla & Angst 2006).



Figura 38 - Técnica do processo de uma análise de uma amostra (Leite 2008)

O FTIR atua na região do espectro infravermelho onde as moléculas vibram em frequências específicas, cada molécula tem associado um modo de vibração, a designada a frequência natural de vibração. Este ensaio utiliza a luz com comprimento de onda na banda dos infravermelhos, fazendo com que a mesma atravesse a amostra e interaja. A amostra irá então absorver a radiação nas frequências de vibração das ligações intramoleculares correspondentes, no final é registado através de um espectrómetro o espectro infravermelho, que representa a combinação entre a energia que é absorvida e a frequência emitida (Leite 2008; Gorla & Angst 2006). A Tabela 6 apresenta algumas ligações químicas e o respetivo número de onda obtidos para os materiais usados neste estudo através da aplicação da espectroscopia.

Tabela 6 - Número de onda referente à ligação química

Referência	Ligação	Número de onda	Fonte
<i>TiO₂</i>	O-H	3620-3418	(Mino et al. 2012)
<i>TiO₂</i>	H-O-H	1620	(Mino et al. 2012)
ZnO	O-H	3435	(Anžlovar et al. 2012)
ZnO	H-O-H	1646	(Prakoso 2012)
Betume	C-H (CH ₃ e CH ₂)	2900-3000	(Zhang et al. 2016)
Betume	C-H (CH ₃ e CH ₂)	2850	(Zhang et al. 2016)
Betume	C=C	1600	(Yao et al. 2013)
Betume	C-H	1460	(Yao et al. 2013)
Betume	C=O	1700	(Cong et al. 2016)
SBS	C=C (butadieno)	966	(Masson et al. 2001)
SBS	C-H (estireno)	699-750	(Masson et al. 2001)

SBS	C-H (butadieno)	910	(Masson et al. 2001)
SBS	C-H (butadieno)	730-650	(Masson et al. 2001)

Os dados obtidos através da técnica de FTIR podem ser apresentados de três formas diferenciadas: no modo de absorção, transmissão e reflexão. Os modos de transmissão e reflexão permitem a obtenção de informações qualitativas sobre as ligações químicas da amostra (Harry 2010; Sibilía 1988).

Concluindo, esta técnica é vantajosa em vários aspetos: é rápida de se executar, não é destrutiva pelo que a amostra continua viável após análise, é uma técnica universal que pode ser aplicada a sólidos, líquidos e gases (Leite 2008). Como todas as técnicas esta também tem as suas desvantagens no que diz respeito à análise de amostras de misturas complexas, o resultado do seu espectro será uma mistura dos diversos espectros dos componentes da amostra, dificultando assim a identificação das bandas correspondentes às moléculas presentes. Uma maneira de contornar este problema é realizar uma simplificação da composição da amostra (Silva 2010).

Em suma, com este ensaio é possível perceber até que ponto a integração das nanopartículas na superfície do betume alteram a sua estrutura química. Os espectros de FTIR apresentados neste trabalho foram obtidos através do equipamento AVATAR 360 FT-IR da Multi-bounce HATR.

3.4.3 Espectroscopia UV – Visível (Caracterização Ótica)

O espectrofotómetro é uma ferramenta importante e versátil, amplamente utilizada para a análise em diversas áreas como química, física, biologia, bioquímica, materiais, engenharia química e aplicações clínicas e industriais (KASVI 2016). Este ensaio tem o objetivo de avaliar a fotodegradação, ou seja, medir a autolimpeza.

A espectrofotometria é um método que estuda a interação da luz com a matéria. A partir desse princípio permite a realização de diversas análises, é utilizada para identificar e quantificar substâncias químicas a partir da medição da absorção e transmissão de luz que passa através da amostra (calcula a quantidade de luz que uma amostra consegue absorver, transmitir e

refletir). Cada composto químico absorve, transmite ou reflete luz ao longo de um determinado intervalo de comprimento de onda (KASVI 2016).

O princípio de funcionamento do equipamento está ilustrado na Figura 39. Há uma fonte de luz e um dispositivo chamado monocromador o qual divide a luz (comprimentos de ondas individuais), o comprimento de onda de luz acerta na amostra (cubete), o feixe de luz passa através da amostra e é lido pelo detetor, ou seja, mede a quantidade de fótons que o atravessa (Rocha & Teixeira 2004). Todos os materiais com maior/menor dificuldade absorvem luz, dependendo de vários fatores, como por exemplo, a interação dos fótons de luz com a estrutura dos átomos. Deste modo, a quantidade de luz transmitida pelo material depende da quantidade de luz refletida e absorvida pelo mesmo.

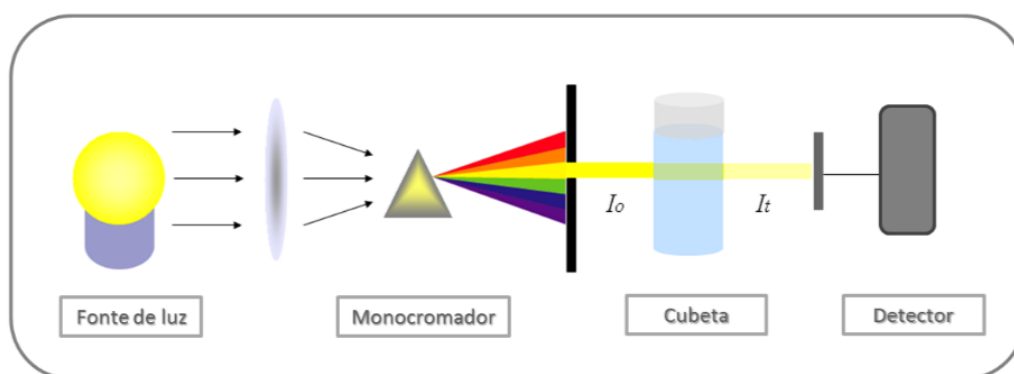


Figura 39 - Princípios do funcionamento do espectrofotômetro (Fernández 2015)

A intensidade de luz antes de passar pela amostra é representada por (I_0) e após a passagem pela mesma a intensidade é representada por (I_t). Deste modo, a transmitância é definida pela razão (I_t/I_0) (Sabino 2007).

O espectrofotômetro é muito sensível e qualquer interferência pode mostrar um resultado errado. As cuvettes têm um papel fundamental, começando pela sua limpeza, a correta utilização é essencial para a obtenção de resultados corretos e fiáveis. É muito importante ter cuidado ao manusear as cuvettes, mesmo uma ligeira impressão digital pode interferir nos resultados. Antes de se utilizar um espectrofotômetro é sempre feita uma calibração, que é fundamental para garantir que as medições obtidas no aparelho sejam precisas.

Da análise dos espectros é possível obter informação relativa ao índice de refração (n), coeficiente de extinção (K) e hiato de energia (E_g) (Sabino 2007). As propriedades óticas e

elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de espécies (átomos ou iões) na malha cristalina, característica de um sólido, faz com que as orbitais destas espécies interajam entre si formando conjuntos de níveis de energia designadas de banda.

Existem duas bandas de energia, a de maior energia e a de menor energia, ou seja, banda de valência (BV) e banda de condução (BC). Entre elas existe o hiato de energia. Segundo Sabino (2007), no que diz respeito à condutividade elétrica, existem fundamentalmente, 3 tipos de materiais:

- Condutores: neste tipo de materiais a BC e a BV encontram-se sobrepostas, ou seja, não existe band-gap.
- Semicondutores: BC vazia e BV totalmente preenchida, o que equivale a dizer que existe um hiato de energia (varia entre 0 e 4 eV).
- Isoladores: BC vazia e BV totalmente preenchida. O hiato de energia é superior a 5 eV não existindo, portanto, condução.

Para avaliação de fotodegradação dos substratos betuminosos foi utilizada uma solução de Rodamina B (RB) com concentração de 5ppm. Esta serve para avaliar o efeito de autolimpeza da superfície do pavimento modificado através de aspersão de semicondutores. A Rodamina B é um composto químico orgânico (corante) (Figura 40), ela tem afinidade com carga negativa e carga positiva, o que facilita observar os resultados de autolimpeza (Fettkenhauer 2015).

A degradação do corante pode caracterizar a degradação de um composto orgânico que possa existir à superfície dos pavimentos, por exemplo, óleos depositados. Através desta avaliação pode ser classificada a autolimpeza do material que está destinada a evitar a presença de compostos indesejáveis à superfície.

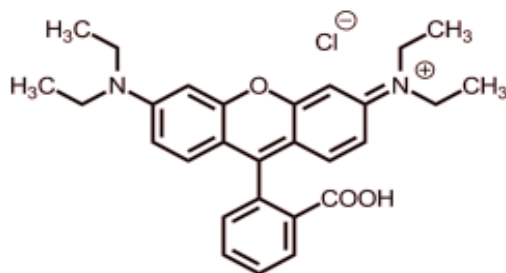


Figura 40 - Formula química da Rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$)(Fettkenhauer 2015)

A velocidade da degradação fotocatalítica da solução aquosa de RB pode ser escrita como é representada na Equação (7). Onde C representa a concentração da solução aquosa de RB e η corresponde à ordem reação. Para uma reação química que ocorra com uma cinética de primeira ordem (n-1), a integração da Equação (7) resulta na Equação (8 e 9).

$$-\frac{dC}{dt} = k C^n \quad (7)$$

$$\frac{dC}{C} = -k dt \rightarrow \int_0^t \frac{dC}{C} = -k \int_0^t dt \quad (8)$$

Ou seja:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k t \quad (9)$$

Em que C_0 e C_t representam as concentrações de RB no instante $t = 0$ e $t = t$. A Equação (9) corresponde à equação de uma reta, com ordenada na origem igual a zero e cujo declive é igual a k (velocidade aparente da reação). A Equação (9) pode ainda ser apresentada pela sua versão não linear de acordo com a seguinte expressão:

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (10)$$

Por outro lado, para baixas concentrações a absorvância A, pode ser relacionada com a concentração da solução através da lei de Beer-Lambert (Equação (11)). O coeficiente de extinção molar é representado por ϵ , e l representa o percurso ótico da luz através de uma célula, atendendo que estes dois parâmetros são constantes ao longo do tempo pode-se escrever a seguinte relação da Equação (12).

$$A = \epsilon l C \quad (11)$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0} \quad (12)$$

Um dos principais parâmetros que permite quantificar a eficiência dos processos de fotodegradação é representado por η (rendimento), que pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\eta^{(\%) } = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (13)$$

A solução de RB foi preparada com água destilada com um pH de 5,5. Em cada gobelé foi mergulhado um provete de MB com um volume de 30 ml de solução RB (Figura 41). Após a colocação do provete no gobelé, este foi fechado com um filme fino transparente para evitar a evaporação da solução da RB. Caso este fenómeno ocorra, isto poderá aumentar a concentração da solução que pode levar ao aumento do pico máximo de absorção.



Figura 41 - Mistura betuminosa na solução de Rodamina B

Em seguida, o gobelé foi colado numa câmara escura com a finalidade de garantir a adsorção total antes de expor a luz UV. Para garantir a adsorção total foram retiradas as medições das amostras nos seguintes tempos: tempo inicial (zero hora), 3 horas e 6 horas.

A medição feita às 6 horas corresponde à hora zero quando submetido à ação da radiação UV. Estas horas de repouso têm a intenção de não alterar os resultados dos espectros de absorvância quando submeter à fotodegradação. Sendo que só a solução da RB não sofre do fenómeno do efeito de adsorção não foi necessário submeter a este tempo de repouso. Após 6 horas as amostras nos gobelés são colocadas numa câmara de simulação e expostas à ação de luz UV artificial (Figura 42). Foram retiradas amostras de 3 ml de solução RB ao longo do tempo e colocadas em cuvettes de plástico a fim de serem medidos os espectros de

absorvância (Figura 43). As medições foram feitas nos seguintes tempos, em horas de exposição à luz: 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 24.

Neste trabalho o equipamento utilizado foi o UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu, ver Figura 44, para fazer as leituras da degradação da Rodamina B. A irradiação de luz foi fornecida artificialmente por uma lâmpada de 300 W, da marca OSRAM Ultra-Vitalux, que simula a radiação solar.



Figura 42 - Camara de simulação, distância ($a= 22$ cm) é da lâmpada á superfície da RB e a de ($b= 12$ cm) é do centro da gobelé ao centro da lâmpada.

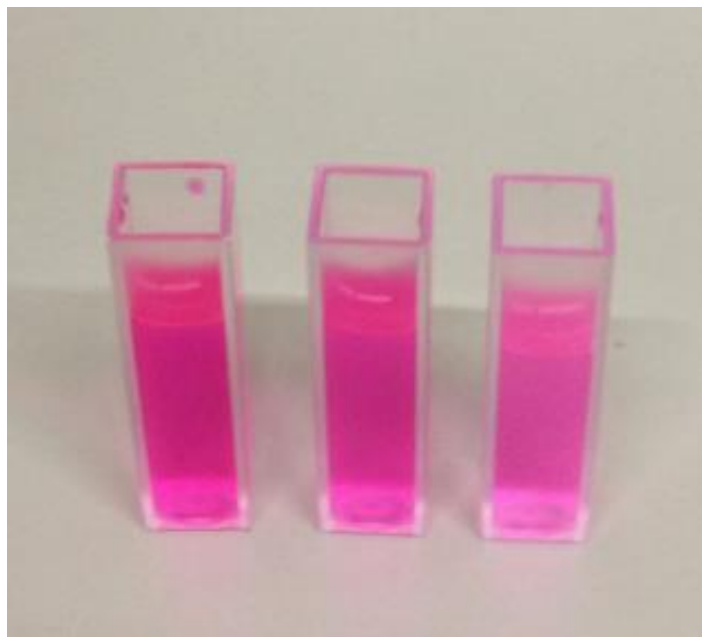


Figura 43 - Cuvette com solução de RB para fazer leituras

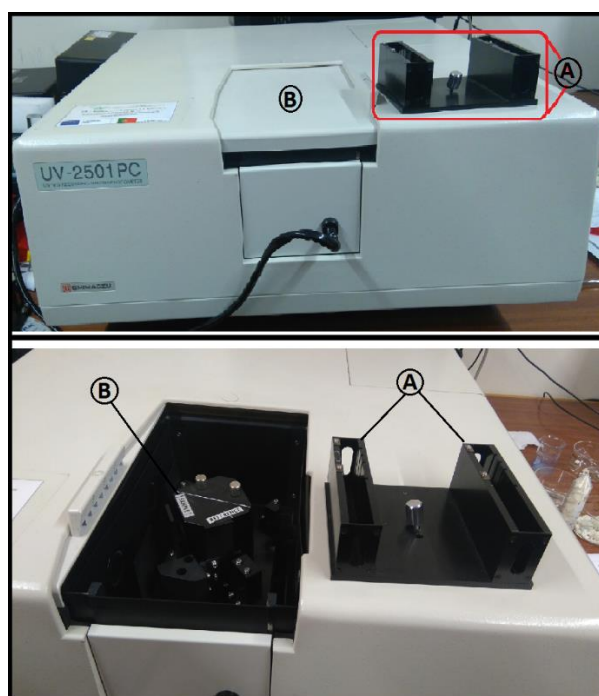


Figura 44 - Equipamento UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu (UV-2501PC): A) suporte para colocar cubetas e fazer leituras; B) caixão onde a peça (A) é aparafusada para cumprir a sua função

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Espectros das ligações químicas por FTIR

O FTIR tem como finalidade de analisar as ligações químicas das amostras betuminosas funcionalizadas, ou seja, com as soluções aquosas de micro/nanopartículas (TiO_2 , ZnO , TiO_2+ZnO) à superfície. O FTIR mostra a presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica, devido à excitação molecular.

Na Figura 45 é apresentada a espectroscopia do ligante Elaster 13/60 com e sem as micro/nanopartículas. No Capítulo 3.4.2 a Tabela 6, apoia a interpretação dos resultados de FTIR. No espectro do TiO_2 é possível notar que as bandas mais ativas estão localizadas nos comprimentos de onda $2923,11\text{cm}^{-1}$ e $2860,79\text{cm}^{-1}$, que correspondem aos modos de vibração de alongamento dos carbonetos de hidrogênio e são referentes à vibração do alongamento assimétrico do C-H (CH_3 e CH_2) e do alongamento simétrico do C-H (CH_3 e CH_2) (Zhang et al. 2016). O pico $1596,46\text{cm}^{-1}$ está relacionado com as vibrações do C=C aromático, e o pico $1431,68\text{cm}^{-1}$ com a flexão do C-H (Yao et al. 2013). A banda referente a $959,55\text{cm}^{-1}$ corresponde a vibrações relativas a ligações C=C em cadeia, estas não pertencem ao anel aromático (provavelmente existe a presença de butadieno), a banda $684,76\text{cm}^{-1}$ indica provavelmente, a existência de estireno (Masson et al. 2001).

Em relação ao pico aproximadamente de 1750 cm^{-1} , este está associado a vibrações de flexão das moléculas de água H-O-H. Pela análise das imagens (Figura 46 e Figura 47) o pico presente no comprimento de onda 3450 cm^{-1} está relacionado com a água presente no ZnO e TiO_2 (Anžlovar et al. 2012; Prakoso 2012). A razão do aparecimento de água decorre provavelmente de uma deficiente secagem do material (pastilhas KBr), que foram utilizados para efetuar os ensaios FTIR.

É possível notar pelos espectros que a presença de ZnO apresentou maior impacto neste ligante, apresentando um impacto na transmitância dos grupos funcionais (entre 80% e 100%). Enquanto à combinação dos semicondutores estes comportam-se no espectro como um ajuste entre o TiO_2 e ZnO separadamente.

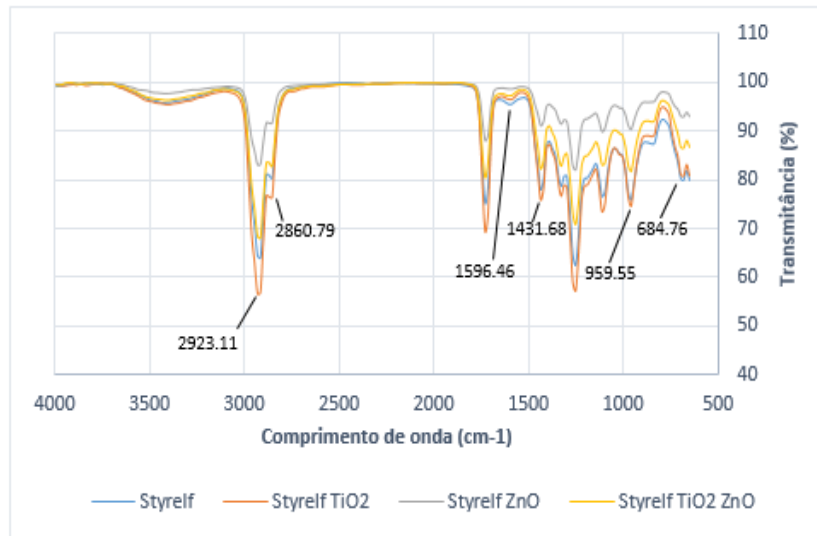


Figura 45 - Espectro de transmitância resultante da caracterização química do betume Elaster (13/60) modificado utilizando FTIR

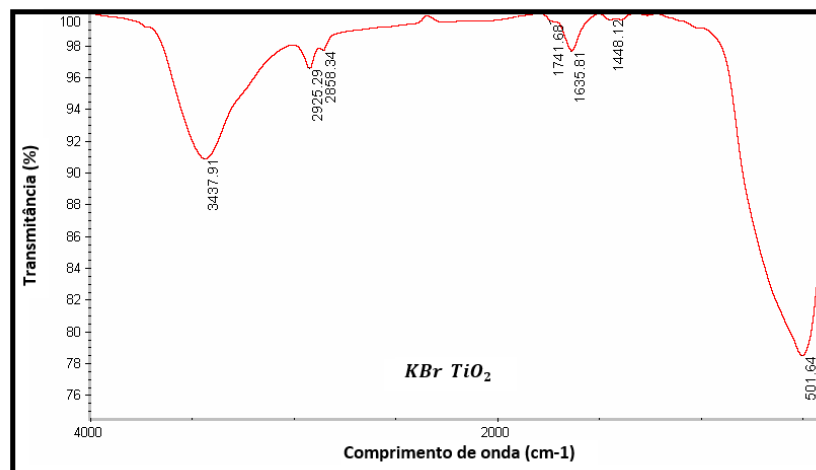


Figura 46 - Espectro de transmitância resultante as pastilhas KBr com nanopartículas de TiO_2

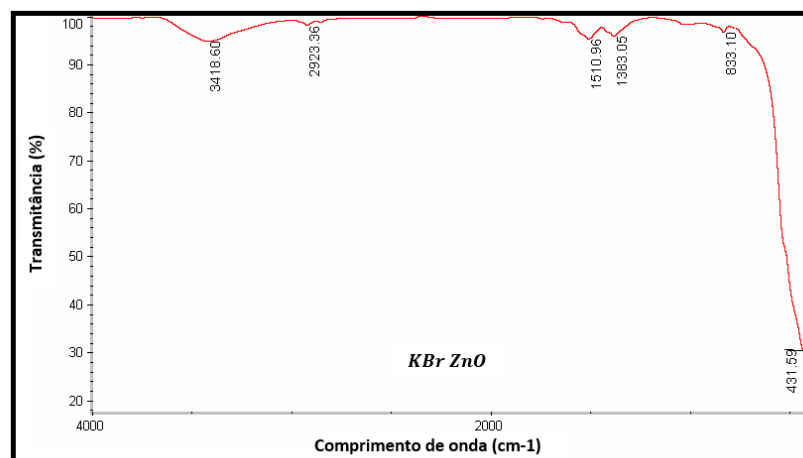


Figura 47 - Espectro de transmitância resultante as pastilhas KBr com micropartículas de ZnO

4.2 Análise da Morfologia por Microscopia de Força Atômica

O betume é constituído por uma mistura muito complexa de hidrocarbonetos, como se pode verificar na análise do espectro de FTIR realizado. Com o objetivo de avaliar o efeito das soluções de micro/nanopartículas à superfície do betume recorreu-se à análise AFM. Neste trabalho, a avaliação microestrutural recaiu na deteção da existência das “estruturas tipo abelha”, que são características típicas do betume.

Na Figura 48 apresenta-se a imagem da superfície topográfica de AFM do betume Elaster 13/60. Através da observação da imagem identificam-se a presença de elementos de descontinuidade à superfície do betume. São representados por um conjunto de zonas claras (elevações) e escuras (depressões) que ocorrem alternadamente. Estas são as estruturas do tipo abelha que foram claramente identificadas no ligante asfáltico sem a presença de micro/nanopartículas.

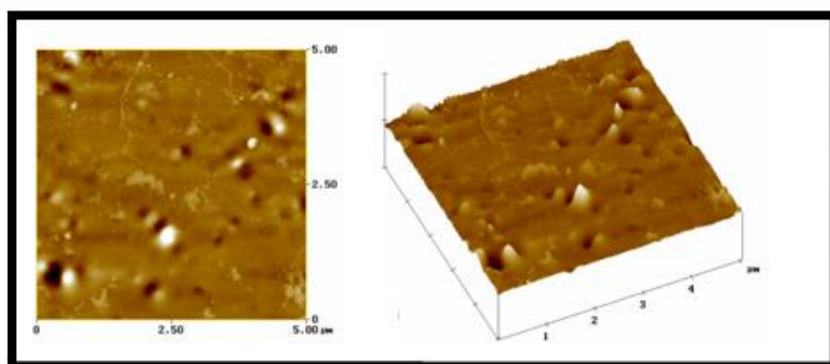


Figura 48 - Imagem de AFM da superfície do betume Elaster 13/60 (5×5μm)

As “estruturas tipo abelha” estão também presentes na amostra com a solução de nanopartículas de TiO_2 e na combinada com TiO_2+ZnO (Figura 49 e Figura 51), ao contrário da amostra que contém apenas micropartículas de ZnO (Figura 50). O desaparecimento da estrutura do tipo abelha com a adição de ZnO prova claramente uma degradação do betume.

Quanto à rugosidade máxima das amostras, os valores resultantes podem ser consultados na Tabela 7, o ligante asfáltico sem alteração superficial é o detentor da maior rugosidade. Em comparação, quando o betume contém TiO_2 houve uma alteração diminutiva dessa propriedade em cerca de 1%. As amostras só com ZnO isolado e com a combinação de $ZnO+TiO_2$ apresentam uma atenuação de rugosidade de 41,8% e 44,7%. Além disso, o

comprimento médio da estrutura de abelha sofreu uma redução de 30% para o TiO_2 e 22,5% para a combinação de semicondutores.

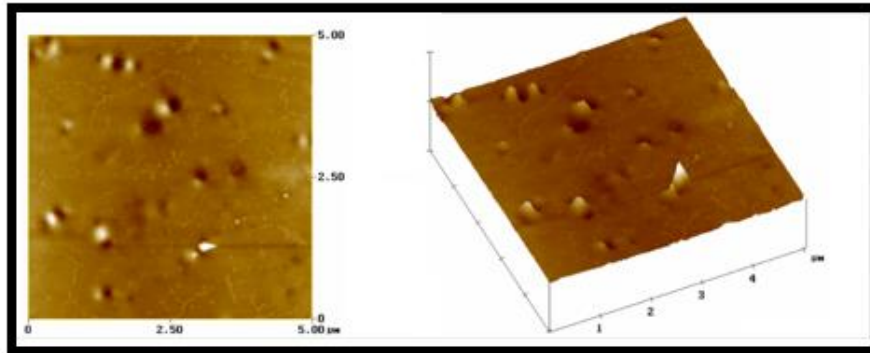


Figura 49 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de nanopartículas de TiO_2 ($5 \times 5 \mu m$)

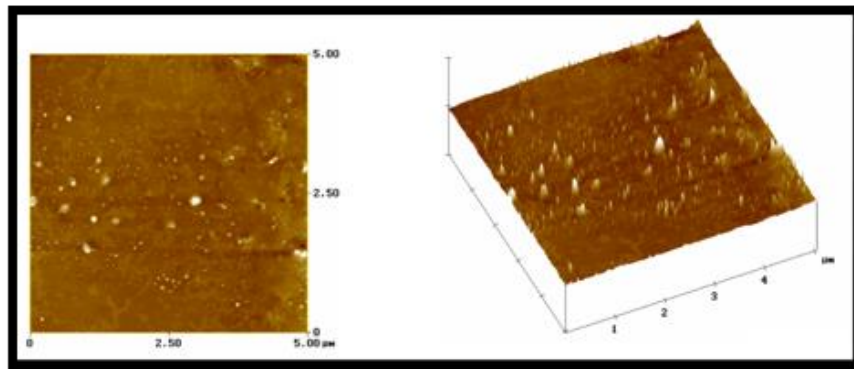


Figura 50 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de micropartículas de ZnO ($5 \times 5 \mu m$)

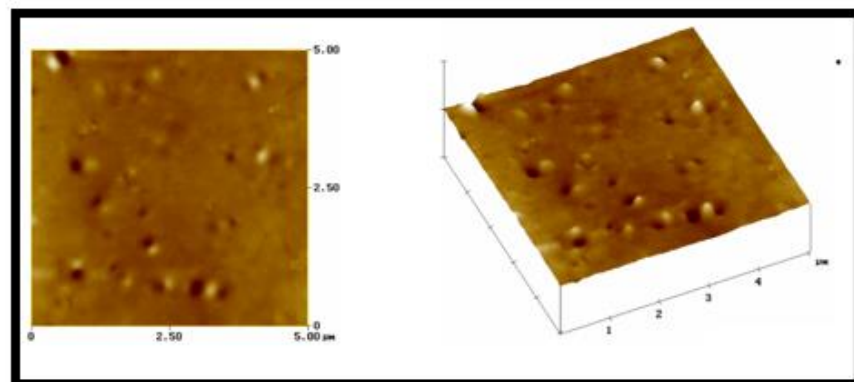


Figura 51 - Imagem de AFM da superfície do betume aspergido com uma solução aquosa de micro/nanopartículas de TiO_2+ZnO ($5 \times 5 \mu m$)

Tabela 7 - Resultados do AFM para as amostras de Elaster 13/60

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

Em suma, pelos valores resultantes e observações deste ensaio verifica-se que, quando se adiciona micropartículas de ZnO ao ligante asfáltico existe uma redução da rugosidade máxima do betume. Os valores, tanto do ZnO isolado assim como da combinação com ZnO são muito semelhantes. Quando se adiciona o ZnO existe um impacto superficial maior como se pode observar nas imagens de AFM, ou seja, existe uma degradação do betume (das estruturas tipo abelha). Quanto ao ZnO combinado com TiO₂ essa estrutura permanece à superfície o que significa que existe um equilíbrio entre os dois materiais.

4.3 Avaliação das propriedades fotocatalíticas e autolimpantes dos substratos betuminosos modificados

As propriedades fotocatalíticas e autolimpantes das MB AC6 funcionalizadas foram avaliadas pela espectrometria UV-Visível, através de irradiação de luz UV e da medição da variação da absorvância de uma solução aquosa de RB. Neste trabalho, verificou-se que a cor da solução da RB foi desaparecendo ao longo do tempo de exposição à radiação. A RB apresenta inicialmente uma cor rosa brilhante, quando em contacto com o material semiconductor é possível observar uma aceleração do processo fotocatalítico e autolimpante através da alteração de cor. Na Figura 52 é visível a perda de cor da solução nos gobelés e nas cuvettes correspondentes ao final de um período de 24 horas exposto a radiação UV. Este comportamento indica que com a presença dos semicondutores ocorrem mecanismos de oxidação-redução, ou seja, o semiconductor atua como catalisador das reações redox. Observou-se que ocorreu uma perda de cor de RB no gobelé que contém o provete de mistura betuminosa não funcionalizado, o que significa que também houve alguma degradação. Este fenómeno pode estar relacionado com os agregados expostos à superfície das laterais do provete.

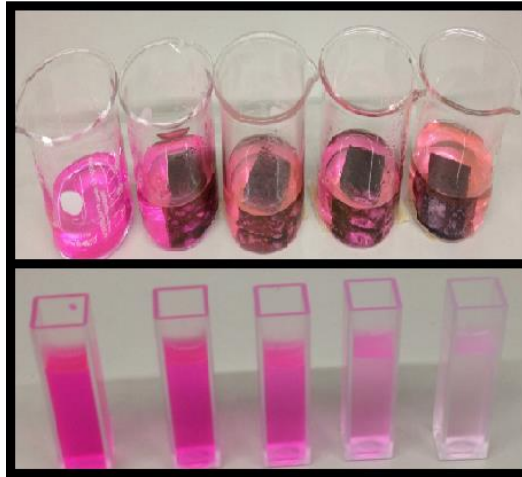


Figura 52 - Amostras de Rodamina B no gobelé e respetiva cuvete, depois de submetidas a radiação UV para análise (descrição das soluções da esquerda para a direita: RB, AC6, TiO_2 , ZnO, TiO_2+ZnO)

A Figura 53, Figura 54, Figura 55 e Figura 56 apresentam os espectros de absorvância da solução de RB para as diferentes modificações (com e sem partículas). A análise dos espectros de absorvância permite avaliar a variação da sua concentração, C , em função do tempo.

Na Figura 53 pode notar-se a diminuição do valor da absorvância máxima medida no decorrer do tempo (corresponde-te ao comprimento de onda de 554nm). Enquanto na Figura 54, também se observa a redução do pico, mas com uma deslocação de comprimento de onda ao longo do tempo (tempo inicial = 554nm, depois de 24h = 535nm). Isto deve-se à ativação das nanopartículas de TiO_2 com a luz UV.

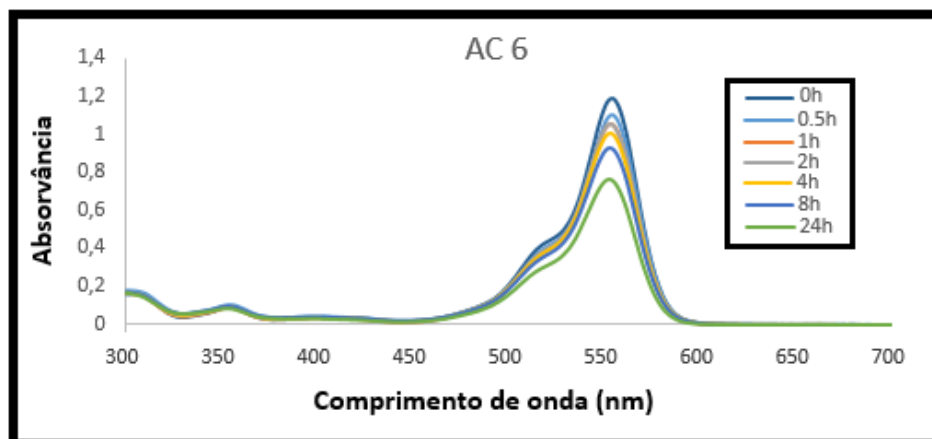


Figura 53 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com o provete não modificado

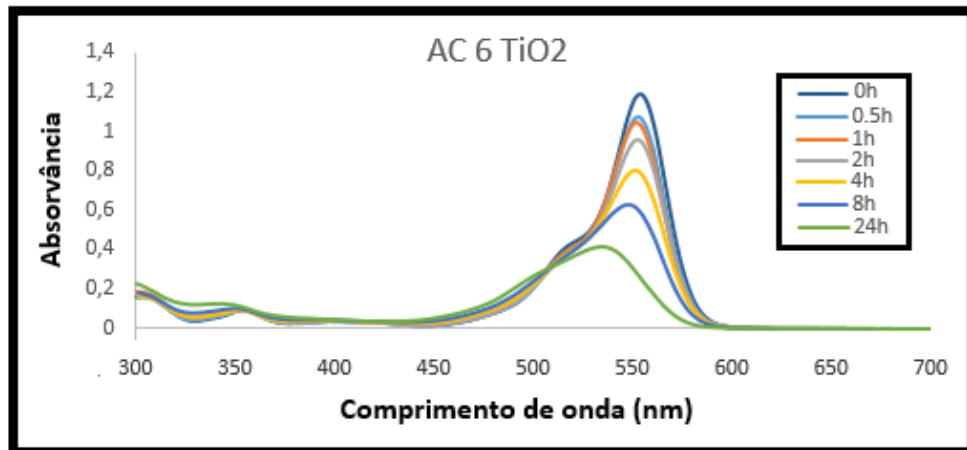


Figura 54 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (TiO₂)

Na Figura 55 é possível identificar inicialmente também uma redução do pico da degradação da RB no comprimento de onda de 554nm. Após 24 horas, o pico foi-se deslocando para a zona de 550nm de onda. Enquanto na Figura 56, a solução combinada não foge à regra e é possível observar a redução do pico assim como a deslocação do comprimento de onda onde é detetado (tempo inicial = 554nm, após 24h = 532nm).

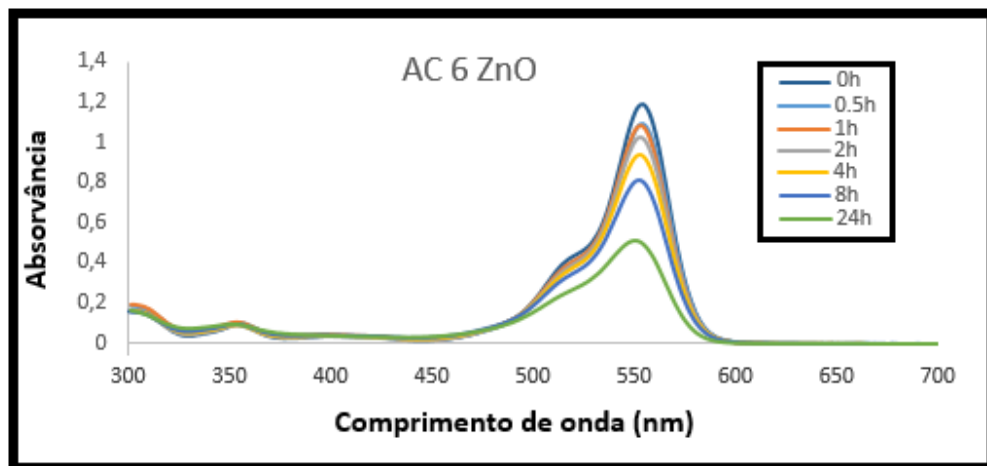


Figura 55 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (ZnO)

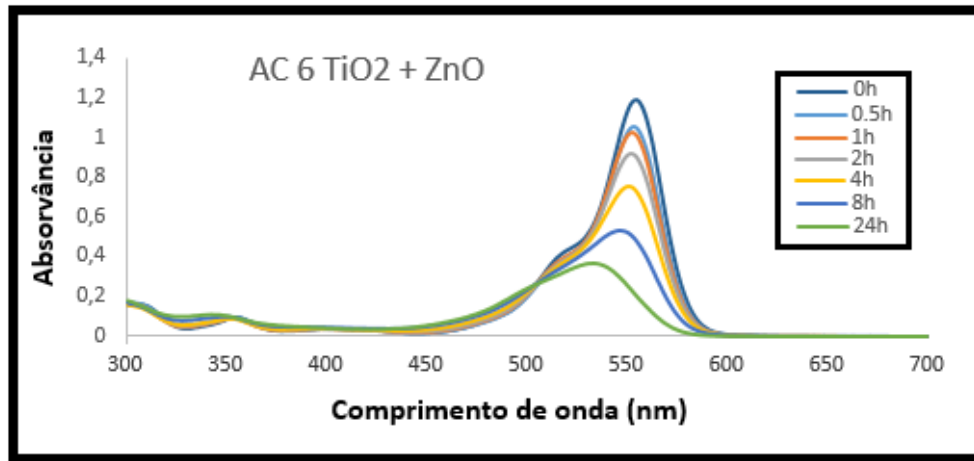


Figura 56 - Espectro de absorvância de uma solução aquosa de RB com provete modificado (TiO_2+ZnO)

Resumindo, nos espectros de absorvância é possível identificar a redução de pico, a maior queda foi identificada no espectro da Figura 54, assim como o deslocamento de comprimento de onda mais notório é verificado no mesmo espectro e para o espectro da solução combinada (Figura 56).

Na Figura 57 apresentam-se os valores correspondentes ao rendimento do processo de fotodegradação das amostras betuminosas. Assim como do rendimento só da solução de RB, de modo analisar a fotólise do corante com o objetivo de evitar erros nos resultados.

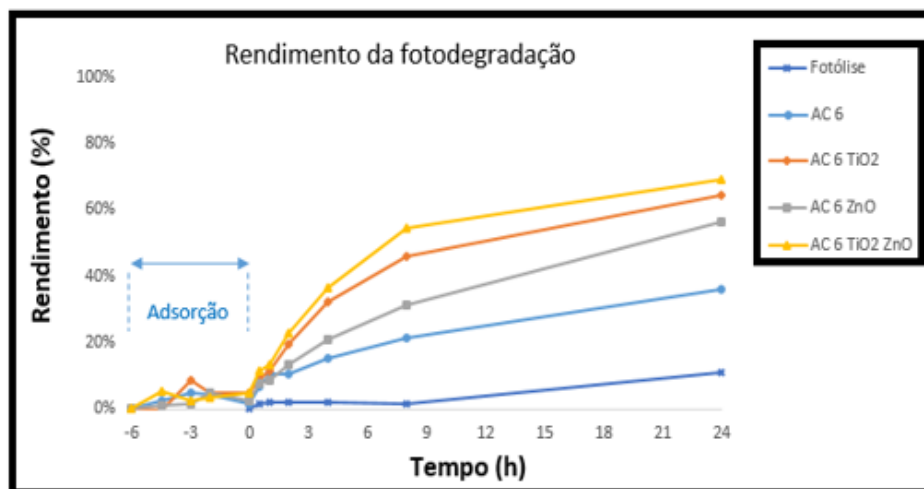


Figura 57 - Rendimento da degradação da RB

Observando a Figura 57, conclui-se que os rendimentos de fotodegradação mais elevados após um período de 24 horas apresentam a seguinte ordem: $TiO_2 + ZnO > TiO_2 > ZnO$. Os valores de rendimento mais elevados foram obtidos para a amostra com a solução combinada (cerca de 69%) com a correção da fotólise o rendimento desta solução é de cerca de 58% após 24 horas. Na Tabela 8 são apresentados os valores resultantes dos rendimentos (sem correção), para análise da evolução dos nanomateriais nos períodos de ensaio. É de notar que a solução de ZnO após 8 horas é a solução que mostra maior crescimento de rendimento da fotodegradação.

Tabela 8 - Resultados dos rendimentos da fotodegradação ao longo do tempo

Tempo das medições dos espectros (h)	AC6+TiO ₂ (%)	AC6+ZnO (%)	AC6+(TiO ₂ +ZnO) (%)	Maior reação durante o intervalo
0	5	3	5	-----
0,5	9	8	11	AC6 (TiO ₂ +ZnO)
1	12	9	13	AC6 TiO ₂
2	20	13	23	AC6 (TiO ₂ +ZnO)
4	32	21	37	AC6 (TiO ₂ +ZnO)
8	46	32	55	AC6 (TiO ₂ +ZnO)
24	64	57	69	AC6 ZnO

A análise dos resultados da Tabela 8 indicia alguns fenómenos de reação. Inicialmente a melhor resposta ocorre para as soluções que contêm TiO_2 (até às 8 horas), mas no final do ensaio as soluções de ZnO apresentam uma aceleração dos rendimentos em comparação com o TiO_2 . Possivelmente após 24 horas o rendimento da solução de ZnO poderá até ultrapassar o rendimento da solução de TiO_2 devido ao maior hiato de energia.

Quanto à velocidade da reação fotocatalítica, esta foi calculada através da Equação (9). Para o efeito, foi efetuado um ajuste por regressão linear dos valores experimentais relativos às amostras. Os resultados da velocidade para as diferentes amostras são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados da velocidade de reação dos micro/nanomateriais

Velocidade da reação AC 6			
Período em horas	AC6 TiO₂ (10 ⁻³ min ⁻¹)	AC6 ZnO (10 ⁻³ min ⁻¹)	AC6 (TiO₂+ZnO) (10 ⁻³ min ⁻¹)
0	0	0	0
0,5	3,2	2,7	4,0
1	2,0	1,5	2,4
2	1,8	1,2	2,2
4	1,6	1,0	1,9
8	1,3	0,8	1,6
24	0,7	0,6	0,8

Concluindo, o melhor rendimento é obtido para a solução combinada (TiO₂+ZnO), assim como a perda de velocidade de TiO₂+ZnO foi menor que a do TiO₂. Isto significa que a combinação de partículas é a que apresenta melhor eficiência fotocatalítica. Quando o TiO₂ é misturado com outro semicondutor cuja banda de condução está num potencial menor, os elétrons presentes na banda de condução deste podem ser transferidos para o segundo semicondutor. Deste modo as micropartículas de ZnO atuam como um dopante sobre as nanopartículas de TiO₂ sendo capaz de melhorar as características das superfícies, ou seja, aumenta a resposta de fotodegradação (Sasikala et al. 2009; Zeng et al. 2009).

A eficiência final da autolimpeza é importante para a degradação dos compostos que estão em contacto com a superfície dos pavimentos (por exemplo óleos), esta capacidade permite melhorar a segurança rodoviária. Ou seja, na presença de óleos à superfície, as águas da chuva são suficientes para a remoção desses resíduos, isto é para garantir o atrito pneu/pavimento adequado.

5. CONCLUSÕES

5.1. Considerações Finais

No âmbito desta dissertação foram funcionalizadas superfícies asfálticas através da aspersão das várias soluções aquosas contendo nanopartículas de TiO_2 (4g/L), micropartículas de ZnO (1g/L) e uma combinação de ambos semicondutores TiO_2+ZnO (4g/L e 1g/L).

As soluções aquosas foram definidas com base em trabalhos já realizados, que visaram avaliar o pH ideal para a constituição das soluções aquosas produzidas. De acordo com os resultados referentes ao estado de arte pode concluir-se que pH básico (pH=8) apresentou os melhores resultados químicos e estruturais, ou seja, em relação à reologia apresentou um espectro de FTIR idêntico ao do betume inicial. Quanto à microestrutura, verificou-se pela técnica AFM a presença da estrutura do tipo abelha no betume, após a aspersão de solução com nanopartículas de TiO_2 e com pH básico, o que significa não ter degradado as características superficiais do betume. Relativamente à técnica de aplicação por aspersão, foi efetuada uma pesquisa bibliográfica que visou avaliar a temperatura, para maior eficiência catalítica e melhor aderência das partículas ao betume, quando estes pulverizados por uma solução aquosa.

Os substratos betuminosos funcionalizados foram submetidos a vários ensaios. Através dos espectros de transmitância obtidos por FTIR, verificou-se que a solução de nanopartículas de TiO_2 é a que exhibe as frequências de vibração mais próximas do betume original, enquanto à transmitância existe uma diminuição com cerca de 10% entre o betume de referência e o betume funcionalizado com TiO_2 , o que significa que as ligações químicas são muito idênticas. A solução de ZnO foi a que provocou maior impacto no ligante, em comparação com o betume padrão, houve uma diminuição de transmitância de cerca 30%. Quanto à solução combinada, esta apresentou propriedades químicas muito próximo do TiO_2 , a solução de TiO_2+ZnO sofreu uma diminuição de transmitância com cerca de 18% quando comparado ao betume padrão.

O resultado obtido da topografia superficial através da técnica de AFM mostra a presença da estrutura tipo abelha para a solução de TiO_2 , e igualmente para a solução combinada,

enquanto que para a solução com ZnO é visível o desaparecimento dessa estrutura típica do betume, o que significa que só a presença do ZnO provoca um dano físico no betume. Quanto à rugosidade, em comparação com o betume padrão, houve uma redução de 1% para a solução de TiO_2 , 41,8% para a solução de ZnO e 44,7% para a combinada com os semicondutores.

Através do cálculo referente à fotodegradação, conclui-se que os valores de rendimento mais eficientes foram obtidos para a combinação dos semicondutores (69%, seguido pela solução de TiO_2 , 64%, e por último a solução de ZnO, 57%), também se confirma que a solução combinada com os semicondutores é a que perde menos velocidade de reação ao longo das 24 horas.

5.2. Trabalhos futuros

Os resultados apresentados neste trabalho tiveram como objetivo avaliar a solução aquosa de micro/nanopartículas mais eficiente à fotodegradação quando aplicada à superfície de um pavimento. A escolha da utilização de uma solução aquosa tem especialmente interesse devido à técnica de aplicação (sendo esta uma técnica básica e de custos reduzidos, não requerendo a utilização de equipamentos complexos).

No ensaio de fotodegradação por UV-visível, propunha uma alteração ao procedimento experimental que foi adotado, verificou-se que parte da fotodegradação que ocorreu durante o ensaio foi influenciada pelos agregados em contacto com a RB. Neste caso sugere-se o recobrimento com betume das laterais do provete de ensaio, de modo que não existam agregados em contacto direto com a solução da RB.

Considerando os resultados obtidos de fotodegradação e a sua tendência evolutiva ao longo do tempo, seria de maior interesse uma exploração das micropartículas do semicondutor de ZnO separado e combinado com o TiO_2 , para um período de tempo mais elevado, deste modo seria possível verificar se o ZnO ao longo tempo ultrapassa os rendimentos do TiO_2 . Também a substituição das micropartículas de ZnO por nanopartículas, pode oferecer uma resposta mais eficiente à fotocatalise, tornando possível um melhor espalhamento superficial do semicondutor sobre a superfície.

Também é fundamental em trabalhos seguintes uma análise após desgaste superficial dos pavimentos modificados para identificar se as micro/nanopartículas ainda permanecem no betume, submetendo a novos ensaios de fotodegradação e avaliando o seu rendimento (autolimpeza).

Outra análise interessante seria a aplicação da solução aquosa ótima obtida em laboratório, num troço real de um pavimento em bom estado. Sabendo que no verão os nossos pavimentos atingem facilmente temperaturas suficientes para a deposição das micro/nanopartículas pela técnica de aspersão, este troço permitiria avaliar ao longo do tempo o envelhecimento do betume e a autolimpeza do pavimento.

Por último, e o mais importante, seria submeter o pavimento funcionalizado a uma simulação de captação de poluentes no ar, e tentar relacionar a quantidade de área superficial com a quantidade de degradação de gases prejudiciais (NO_x emitido fundamentalmente pelos veículos). Já existem métodos conhecidos recentemente para a simulação da captação desses poluentes, o mais utilizado atualmente é a simulação dentro de uma caixa específica em laboratório. Resumindo essa caixa de simulação e composta por vários mecanismos: termómetro, válvulas de gás, simulador de humidade e lâmpada para simular o UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcoa, 2015. Reynobond with EcoClean Can a building really clear the air while it cleans itself?
- Alireza Khataee, G.A.M., 2012. *My library My History Books on Google Play Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications @ Books.Google.Com.My*, Available at: <http://books.google.com.my/books?id=-AfNV215sPAC&lpg=PA1&pg=PA20#v=onepage&q&f=false>.
- Anžlovar, A. et al., 2012. Polyol-mediated synthesis of zinc oxide nanorods and nanocomposites with poly(methyl methacrylate). *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- Arbit, 2015. Bitumen im Asphaltstraßenbau – Eigenschaften, Einfluss, Entwicklung.
- Azevedo, V. et al., 2009. Congresso Saúde e Qualidade de Vida. Os Acidentes Rodoviários: Um Problema de Saúde Pública no Jovens. In Porto, pp. 218–228.
- Baum, A. et al., 2010. BAST - Photokatalytische Oberflächen: Reduzierung von verkehrsbedingten Stickoxiden und Nährstoffeintragen. *34*, p.171.
- Beeldens, A., 2013. *Photocatalytic materials in Belgium: from laboratory to on site applications*, Lovaina.
- Binnig, G., Quate, C.F. & Gerber, C., 1986. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), pp.930–933.
- Bocci, E. et al., 2016. Durability of NO Oxidation Effectiveness of Pavement Surfaces Treated with Photocatalytic Titanium Dioxide. *Arabian Journal for Science and Engineering*, pp.1–7.
- Bracht, A. & Lammer, M., 2011. *Hessen-Nanotech News*, Hessen.
- Branco, F., Pereira, P. & Santos, L., 2008. *Pavimentos rodoviários* Edições Al., Coimbra.
- Bruse, M., 2015. *Mikroskalige Simulation des photokatalytischen NOx-Abbaus in Stadtstrassen mit PHOTOMENT*, Essen.
- Bund, 2016. Nanotechnologie und nanomaterialien. *Friends of the Earth Germany*. Available at: http://www.bund.net/themen_und_projekte/nanotechnologie/nanomaterialien/ [Accessed June 11, 2016].
- Bundesministerium B.F., B. für B. und F., 2015. Aktionsplan Nanotechnologie 2015. , p.68. Available at: http://www.bmbf.de/pub/aktionsplan_nanotechnologie.pdf.
- Butt, J., Cappella, B. & Kappl, M., 2005. Force measurements with the atomic force microscope Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*. *59*, p.152.
- Callies, C., 2013. Das Vorsorgeprinzip und seine Auswirkungen auf die Nanotechnologie.
- Cardoso, P.D., 2012. *Desenvolvimento de revestimentos termosensitivos baseados em microcápsulas para aplicação em pavimentos rodoviários*. Universidade do Minho.
- Carneiro, J.O. et al., 2013. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*, *38*, pp.594–601. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005>.
- Carneiro, J.O. et al., 2011. Self-cleaning smart nanocoatings. In *Nanocoatings and Ultra-Thin Films: Technologies and Applications*. pp. 397–413.
- Cepasa, 2016. Betume asfáltico modificado com polímeros, do tipo elastomérico, que cumpre as especificações da norma UNE EN 14023 para um betume PMB 45/80-60.
- Chemie.DE, 2016. Bitumen. Available at: <http://www.chemie.de/lexikon/Bitumen.html>.
- Chen, J. & Poon, C. sun, 2009. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, *44*(9), pp.1899–1906.

- Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360132309000134>.
- Chen, M. & Liu, Y., 2010. NO_x removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), pp.375–379.
- Cong, P. et al., 2016. Effects of long-term aging on the properties of asphalt binder containing diatoms. *Construction and Building Materials*, 123, pp.534–540.
- Dalton, J.S. et al., 2002. Photocatalytic Oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. , pp.415–422.
- Dalton, J.S. et al., 2002. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: A surface spectroscopic approach. *Environmental Pollution*, 120(2), pp.415–422.
- Dias, E., 2013. *Alteração das características superficiais de camadas asfálticas de pavimentos com nanopartículas e micropartículas: Estudo de envelhecimento*. Universidade do Minho.
- Dickson & Orchestra, M., 2015. Selbstreinigender Markisenstoff: für höchste Ansprüche - inspiriert von der Natur .
- Duarte, R., 2010. *Aplicação das normas europeias nas misturas betuminosas*. Universidade do Porto.
- Dylla, H. et al., 2013. Evaluating photocatalytic asphalt pavement effectiveness in real-world environments through developing models: a statistical and kinetic study. *Road Materials and Pavement Design*, 14(sup2), pp.92–105.
- ECHA, E.C.A., 2016. Compreender o RPB. Available at: <http://echa.europa.eu/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr> [Accessed July 8, 2016].
- Engel, A., Dillert, R. & Bahnemann, D., 2013. Photokatalytischer NO_x-Abbau: Von den wissenschaftlichen Grundlagen zur Anwendung im Straßenverkehr.
- Eurobitume, 2016. The bitumen industry in Europe. Available at: <http://www.eurobitume.eu/bitumen/industry/?L=0> [Accessed May 6, 2016].
- Europäischen Kommission, G.F., 2004. Auf dem Weg zu einer europäischen Strategie für Nanotechnologie.
- Fernandes, F., 2011. *Desenvolvimento de argamassas ecoeficientes-capacidade autolimpante*. Universidade do Minho.
- Fernández, G., 2015. Esquema de un espectrofotómetro. Available at: <http://www.quimicaorganica.net/esquema-espectrofot%C3%B3metro.html> [Accessed November 7, 2016].
- Fettkenhauer, C., 2015. *Ionothermale Synthese funktioneller Kohlenstoffnitrid basierter Materialien*. Universidade de Potsdam.
- Feynman, R., 1960. “*There’s plenty of room at the bottom (reprint from the speech given at the annual meeting of the West Coast section of the American Physical Society)*”. , USA.
- Flores, S. & Ruffoni, N. a, 2015. Uma análise de experiências internacionais em ações estratégicas de promoção e incentivo ao desenvolvimento da nanotecnologia. , pp.1–20.
- Francisco, A., 2012. *Comportamento estrutural de pavimentos rodoviários flexíveis*. Instituto Politécnico de Bragança.
- Fujishima et al., 2000. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Photochemistry and Photobiology*, 1, pp.1–21.
- GisChem, 2016. Titandioxid. , pp.3–5.
- Gorla, F. & Angst, C., 2006. *Screening moderner chemisch-physikalischer Analysemethoden für bituminöse Baustoffe*, Oberbuchseiten.
- Guazzelli, M. & Perez, J., 2009. *Nanotecnologia - A manipulação do invisível* .
- Hack, B., 2007. *Evaluierung der CPF-Technologie hinsichtlich der Mikroverkapselung von leichtflüchtigen Substanzen*. Technische Universität München.
- Harry, J.E., 2010. Introduction to Plasma Technology.

- Hassan, M. & Okeil, A., 2011. *Field and Laboratory Investigation of Photocatalytic Pavements*,
Helmbrecht, D.U., 2007. *Nanotechnologie*, Bonn.
- Hessisches Ministerium, W.V. und L., 2006. Nanotechnologien im Automobil. Innovationspotenziale in Hessen für die Automobil- und Zuliefer-Industrie. , pp.1–52.
- Hirsch, V. et al., 2001. Zusammensetzung und Eigenschaften von polymermodifizierten Bitumen.
- Hoffknecht, A. & Teichert, O., 2007. *Nutzung der Nanotechnologie für sicherheitstechnische Anwendung*, Dusseldorf.
- Hospodka, M., 2013. *Alterungsmechanismen von Bitumen und Simulation der Alterung im Labor*. Universität für Bodenkultur, Institut für Verkehrswesen.
- Ishibal, Y. et al., 2007. Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation. *Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation*, pp.106–111.
- Janisch, R., Gopal, P. & Spaldin, N.A., 2005. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO - present status of the field. *Journal Of Physics-Condensed Matter*, 17(27), pp.R657–R689. Available at: <http://www.iop.org/EJ/abstract/0953-8984/17/27/R01>
- KASVI, 2016. Espectrofotometria - Princípios e aplicações. Available at: <http://www.kasvi.com.br/espectrofotometria-principios-aplicacoes/>.
- Lackhoff, M., 2002. *Photokatalytische Aktivität ambienter Partikelsysteme*. Technische Universität München.
- Leite, J.G., 2008. *Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património*. Universidade do Porto.
- Leve, J. & Ott, G., 2011. *Nanomaterialien: Anwendungen im Umweltbereich*, Karlsruhe, Baden-Wuerttemberg.
- Lopes, Ó., 2009. *Misturas Betuminosas – Dos Pavimentos*. FEUP.
- LUBW, Landesanstalt für Umwelt, M. und N., 2009. *Nanomaterialien: Arbeitsschutzaspekte*, Baden-Wuerttemberg.
- Luther, W. & Zweck, A., 2006. *Anwendungen der Nanotechnologie in Architektur und Bauwesen*, Dusseldorf.
- Machado, S.M.N., 2013. *Deposition and characterization of ZnO nanoparticles*. Universidade do Minho.
- Maia, I., 2012. *Caraterização De Patologias Em Pavimentos Rodoviários*. Universidade do Porto.
- Masson, J.F., Pelletier, L. & Collins, P., 2001. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(6), pp.1034–1041.
- de Melo, J.V.S. & Trichês, G., 2012. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). *Building and Environment*, 49(1), pp.117–123.
- Menezes, M.V.P. de, 2008. *Estudo das Características de Superfície de Pavimentos Rodoviários para Análise da Segurança do Tráfego*. Universidade Técnica de Lisboa. Available at: <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt>.
- Mino, L. et al., 2012. Particles morphology and surface properties as investigated by HRTEM, FTIR, and periodic DFT calculations: From pyrogenic TiO₂ (P25) to nanoanatase. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(32), pp.17008–17018.
- Nakata, K. & Fujishima, A., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), pp.169–189. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556712000421>.

- Nanum, 2016. Óxido de Zinco. Available at: <http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&escolha=21&idIdioma=1> [Accessed February 19, 2016].
- Nicolet, T., 2001. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp.1–8. Available at: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf> \n<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.073> [Accessed August 1, 2016].
- Olharnano, 2015. Entenda a Microscopia de Força Atômica (AFM). Available at: [http://olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-for%C3%A7a-at%C3%B4mica-\(AFM\)](http://olharnano.com/artigos/4001/191001/Entenda-a-microscopia-de-for%C3%A7a-at%C3%B4mica-(AFM)) [Accessed August 2, 2016].
- Partl, P.M.N., 2011. Asphalt und Bitumen Geschichte-Bitumen-Asphalt. , pp.1–27.
- PASCHEN, H. et al., 2004. *Nanotechnologie* Springer-Verlag Berlin, ed., Heidelberg.
- Pereira, P.A.A. et al., 2007. A reabilitação da rede rodoviária no século XXI : a contribuição da inovação para uma visão global da reabilitação rodoviária.
- Prakoso, S.P., 2012. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Undoped Nanocrystalline ZnO Particles Prepared by Co-Precipitation. *Materials Sciences and Applications*, 03(08), pp.530–537.
- Radenberg, M., 2014. *Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Strassenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskornungen*, Bochum.
- Robertson, R.E., 1991. Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance.
- Rocha, F.R.P. & Teixeira, L.S.G., 2004. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Química Nova*, 27(5), pp.807–812.
- Sabino, M.E.L., 2007. *Desenvolvimento de filmes finos de óxido condutores e transparentes de ZnO para aplicação em células solares*. UFOP - CETEC - UEMG.
- Saraiva, A.F., Borges, R. & Godinho, M., 2008. *Microscopia de força atômica*. Universidade de Lisboa.
- Sasikala, R. et al., 2009. Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9), pp.3621–3630.
- Sauer, J., 2015. *Pilotstudien zu photokatalytischen Oberflächen Photokatalytische Lärmschutzwandoberflächen zur Minderung der Stickoxidbelastung*,
- Shaheed, M.A. & Hussein, F.H., 2014. Preparation and Applications of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 02(01), pp.9–11. Available at: <http://www.omicsgroup.org/journals/preparation-and-applications-of-titanium-dioxide-and-zinc-oxide-nanoparticles-JREAC.1000e109.php?aid=36138>.
- Sibilia, J., 1988. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis. In pp. 115–119.
- Silva, P., 2010. *Síntese de pré-polímeros de isocianato terminal para modificação de betumes. Caracterização reológica de betumes*. Universidade Técnica de Lisboa.
- Steinfeldt, M. et al., 2003. *Mit Nanotechnologie zur Nachhaltigkeit? Prospektive Technologiebewertung einer zukünftigen Schlüsseltechnologie*,
- Tabaei, H.S.M., Kazemeini, M. & Fattahi, M., 2012. Preparation and characterization of visible light sensitive nano titanium dioxide photocatalyst. *Scientia Iranica*, 19(6), pp.1626–1631.
- Tang, H. et al., 1994. OPTICAL PROPERTIES OF ANATASE (TiO₂). *Pergamon Solid State Communications*, 92(3), pp.267–271.
- Taniguchi, N., 1974. *On the Basic Concept of Nano-Technology" Part 2.*, Tokyo.

- Thienel, K.-C., 2013. *Werkstoffe des Bauwesens, Bituminöse Baustoffe*, Munchen.
- Umweltbundesamt, 2016. Nanotechnologie - neue Chancen, neue Risiken. Available at: <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/chemikalien/nanotechnologie/> [Accessed July 10, 2016].
- Vega, A.A., Keshmiri, M. & Mohseni, M., 2011. Composite template-free TiO₂ photocatalyst: Synthesis, characteristics and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), pp.127–135.
- Vinu, R. & Madras, G., 2010. Environmental Remediation by Photocatalysis. *Indian Institute of Science*, 90.
- Wang, D. et al., 2016. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material. *Construction and Building Materials*, 107, pp.44–51. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.164>.
- Weiderer, R., 2016. Nanotechnologie in der heutigen Zeit. Available at: <http://www.biomet-dresden.de/category/nanotechnologie> [Accessed June 12, 2016].
- Weis, C., 2013. *Untersuchung von Zinkoxid-Nanopartikeln mithilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung und UV/Vis-Spektroskopie*. Friedrich-Alexander-Universität.
- Wynand, S., 2011a. Applications of Nanotechnology in Road Pavement Engineering. In K. Gopalakrishnan et al., eds. *Nanotechnology in Civil Infrastructure - A paradigm shift*. Springer-Verlag.
- Wynand, S., 2011b. *Nanotechnology in Civil infrastructure - A paradigm shift* K. Gopalakrishnan et al., eds., Springer-Verlag.
- Yao, H. et al., 2013. Rheological Properties and Chemical Bonding of Asphalt Modified with Nanosilica. *Journal of Materials in Civil Engineering*, (November), pp.1619–1630.
- Zeng, Y. et al., 2009. Enhanced toluene sensing characteristics of TiO₂-doped flowerlike ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 140(1), pp.73–78.
- Zhang, H. et al., 2016. High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 114, pp.323–332. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.118>.
- Zhao, J. & Yang, X., 2003. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building and Environment*, 38(5), pp.645–654.
- Ziegler, C., 2010. Nano-Materialien in der Bauwirtschaft.