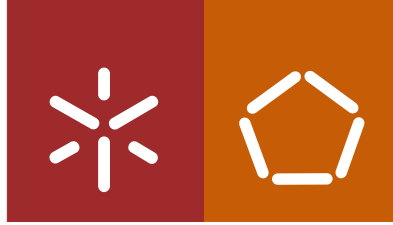




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Jaffer Bressan Borinelli

**Desenvolvimento de revestimento antigelo,
fotocatalítico e autolimpante para pavimentos
flexíveis com o uso de nano e micromateriais**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Jaffer Bressan Borinelli

**Desenvolvimento de revestimento antigelo,
fotocatalítico e autolimpante para pavimentos
flexíveis com o uso de nano e micromateriais**

Projeto de Dissertação de Mestrado
Mestrado em Engenharia Urbana

Trabalho efetuado sob a orientação da
Professora Doutora Elisabete Fraga de Freitas
e do
Professor Doutor Joaquim Oliveira Carneiro

junho de 2019

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

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

Gostaria de dirigir o meu agradecimento à Professora e orientadora Elisabete Fraga de Freitas, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, que contribuiu de forma intensa em meu trabalho de tese, por compartilhar comigo seu tema de pesquisa e pela coragem de ousar trabalhar com novas ideias e conceitos. Por sua dedicação, pela compreensão e apoio imprescindíveis em todos os momentos pelos quais passei.

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

Aos colegas de laboratório do Departamento de Vias de Comunicação, que ao longo dos trabalhos desenvolvidos foram extremamente generosos comigo, estando sempre dispostos a colaborar nos ensaios e compartilhar seus conhecimentos comigo.

Por fim, quero agradecer à minha família e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado quando mais precisei. À minha noiva por todo amor, carinho, suporte e disposição em me acolher nos dias mais difíceis. Aos meus pais pelo amor incondicional, incentivo na realização da formação académica e por toda ajuda e preocupação ao longo deste percurso. Aos meus irmãos e avós pelo grande apoio que foram e me deram a força necessária para nunca desistir dos meus objetivos. Aos meus sogros e cunhados pelo carinho e apoio.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTO ANTIGELO, FOTOCATALÍTICO E AUTOLIMPANTE PARA PAVIMENTOS FLEXÍVEIS COM O USO DE NANO E MICROMATERIAIS

Agências governamentais gastam uma grande quantia do orçamento para melhorar a segurança, a fim de reduzir os acidentes rodoviários. Revestimentos superhidrofóbicos sobre misturas betuminosas estão sendo estudados para proporcionar repelência rápida da água e também efeitos de autolimpeza. Essas novas capacidades, superhidrofóbicas e autolimpantes, podem ser uma solução para se ter estradas mais seguras, removendo a água rapidamente e também removendo a sujeira. Desta forma, evita-se a formação de gelo e a aderência entre o pavimento e o gelo é reduzida, sendo mais eficiente que os métodos convencionais de remoção de gelo. Em outro contexto, devido à sua capacidade de degradar poluentes orgânicos como óleos e gorduras adsorvidas, as superfícies fotocatalíticas também são consideradas autolimpantes. Esta característica é de grande importância na segurança viária por evitar derrapagens causadas pela presença desses compostos. Ainda, os setores de transporte e de atividades industriais são as principais fontes que contribuem para a emissão de poluentes como os óxidos de azoto NO_x (principalmente NO e NO_2) e compostos orgânicos voláteis, que estão entre os mais perigosos, aumentando o risco de problemas respiratórios sendo altamente desejável a redução destes poluentes. Nesse sentido, o processo de oxidação avançada baseado no uso de materiais semicondutores demonstra alta eficiência na purificação de ar. Nesta investigação, as misturas betuminosas foram funcionalizadas com politetrafluoretileno (PTFE), em microescala, e dióxido de titânio (TiO_2), em nano escala. O método camada por camada (LBL) foi utilizado para aplicar a resina epóxi, de metacrilato ou de poliuretano de modo a aderir as partículas de PTFE e TiO_2 à superfície do pavimento. Um programa de ensaios experimentais foi desenvolvido e conduzido para avaliar o efeito de diferentes fatores incluindo o tipo de mistura (AC 6 e AC 10), a concentração de partículas de PTFE e TiO_2 , taxa de aplicação e tipos de resinas, e com base nisso se definir o melhor revestimento. As misturas betuminosas funcionalizadas foram caracterizadas pelo ângulo de contato da água (WCA), observação da formação de gelo, eficiência fotocatalítica, ensaio da fita-cola, ensaio do pêndulo britânico, ensaio de resistência à adesão ao gelo e avaliação da macrotextura por laser. Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que a aplicação desses materiais sobre as misturas betuminosas foi realizada com sucesso, alcançando ou melhorando as novas capacidades.

Palavras-chave: Autolimpeza; Dióxido de Titânio; Fotocatálise; Politetrafluoretileno; Superhidrofóbicas.

DEVELOPMENT OF ANTI-ICING, PHOTOCATALYTIC AND SELF-CLEANING COATING FOR FLEXIBLE PAVEMENTS USING NANO AND MICROMATERIALS

Government agencies spend a large amount of the budget to improve safety in order to reduce road accidents. Superhydrophobic coatings are being studied over asphalt mixtures in order to provide fast water repelling and also self-cleaning effects. These new capabilities, superhydrophobic and self-cleaning ones, can be a solution to have safer roads by removing the water quickly and also cleaning the dirt particles. In this way, the ice formation is avoided and the adhesion between the pavement and the ice is reduced, being more efficient than the conventional ice removal methods. In another context, due to its ability to degrade organic pollutants such as oils, photocatalytic surfaces are also considered self-cleaning. This feature is of great importance in road safety by avoiding skidding caused by the presence of these compounds. In addition, the transportation and industrial sectors are the main sources of emission of pollutants such as NO_x (mainly NO and NO_2) and volatile organic compounds, which are among the most dangerous, increasing the risk of respiratory problems. Having said that, the reduction of these pollutants is highly desirable. In this sense, the advanced oxidation process based on the use of semiconductor materials demonstrates high efficiency in air purification. In this research, asphalt mixtures were functionalized by Polytetrafluorethylene (PTFE), in microscale, and Titanium Dioxide (TiO_2), in nanoscale, for this purpose. The layer-by-layer method (LBL) was used to apply the epoxy, methacrylate or the polyurethane resin in order to adhere the PTFE and the TiO_2 particles to the pavement surface. A program of experimental tests was developed and conducted to evaluate the effect of different factors including the type of blend, PTFE and TiO_2 particle concentration and its application rate and the resin type for the purpose of finding the best superhydrophobic coating. The functionalized asphalt mixtures were characterized by the Water Contact Angle (WCA), Icing Observation, Photocatalytic Efficiency, Scotch Tape Test, British Pendulum Test, Ice Adhesion Strength Test and Evaluation of Macrotexture using Laser. By the results, it can be concluded that the application of these nano/micromaterials over asphalt mixtures was carried out successfully, achieving or improving the new capabilities.

Keywords: Photocatalysis; Polytetrafluorethylene; Self-Cleaning; Superhydrophobic; Titanium Dioxide.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1. Enquadramento temático..... | 1 |
| 1.2. Objetivos | 2 |
| 1.3. Estrutura da dissertação | 3 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1. Constituição e comportamento dos pavimentos..... | 4 |
| 2.2. Características e propriedades superficiais dos pavimentos | 8 |
| 2.3. Nanotecnologia, nano e micromateriais..... | 11 |
| 2.4. Propriedades e materiais superhidrofóbicos | 13 |
| 2.4.1. Superfícies superhidrofóbicas naturais | 16 |
| 2.4.2. Superfícies superhidrofóbicas sintéticas | 17 |
| 2.5. Propriedade fotocatalítica e autolimpante | 21 |
| 2.6. Utilização de resinas em pavimentos..... | 25 |
| 3. MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA | 28 |
| 3.1. Materiais utilizados | 28 |
| 3.1.1. Misturas betuminosas..... | 28 |
| 3.1.2. Nanomaterial e micromaterial | 30 |
| 3.1.3. Resinas | 30 |
| 3.2. Métodos | 31 |
| 3.2.1. Determinação da baridade máxima teórica..... | 31 |
| 3.2.2. Medição do ângulo de contacto entre as gotas de água e as amostras..... | 32 |
| 3.2.3. Observação da formação de gelo..... | 33 |
| 3.2.4. Avaliação da capacidade fotocatalítica | 34 |
| 3.2.5. Ensaio da fita-cola..... | 36 |
| 3.2.6. Ensaio de pêndulo britânico | 37 |
| 3.2.7. Ensaio de aderência do gelo à mistura betuminosa | 38 |
| 3.2.8. Avaliação da macrotextura através do ensaio de mancha de areia | 39 |
| 3.2.9. Ensaio de avaliação da macrotextura em mesa equipada com laser..... | 40 |
| 3.2.10. Procedimento de aplicação da solução..... | 42 |
| 3.3. Metodologia do estudo..... | 43 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1. Fase 1 – Avaliação do ângulo de contacto de misturas funcionalizadas com solução..... | 43 |
| 3.3.2. Fase 2 – Avaliação do ângulo de contacto das misturas funcionalizadas com resina e solução..... | 44 |
| 3.3.3. Fase 3 – Avaliação quanto às capacidades antigelo e fotocatalítica, resistência ao deslizamento e adesão das partículas à superfície | 45 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 47 |
| 4.1. Fase 1 – Avaliação do ângulo de contacto de misturas funcionalizadas com solução..... | 47 |
| 4.2. Fase 2 – Avaliação do ângulo de contacto das misturas funcionalizadas com resina e solução BS | 51 |
| 4.2.1. Lote A – Avaliação das resinas | 51 |
| 4.2.2. Lote B – Avaliação inicial das misturas funcionalizadas com resina e solução | 52 |
| 4.2.3. Lote C – Avaliação da quantidade de resina e de solução | 55 |
| 4.2.4. Lote D – Avaliação da proporção entre resina e solvente..... | 56 |
| 4.2.5. Lote E – Avaliação quanto ao desgaste..... | 57 |
| 4.2.6. Lote F – Avaliação quanto à quantidade de resina | 58 |
| 4.3. Fase 3 – Avaliação quanto às capacidades antigelo e fotocatalítica, resistência ao deslizamento e ao desgaste | 60 |
| 4.3.1. Avaliação quanto ao tempo de congelamento da gota | 60 |
| 4.3.2. Avaliação quanto à capacidade fotocatalítica..... | 63 |
| 4.3.3. Avaliação quanto à adesão das partículas à superfície do provete | 65 |
| 4.3.4. Avaliação quanto ao deslizamento | 66 |
| 4.3.5. Avaliação quanto à adesão do gelo..... | 67 |
| 4.3.6. Avaliação quanto à macrotextura | 69 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RESPECTIVAS FUTURAS | 72 |
| 5.1. Conclusão | 72 |
| 5.2. Sugestões para trabalhos futuros | 74 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 76 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Representação das solicitações, tensões e extensões existentes em um pavimento (Pereira et al., 2008)..... | 4 |
| Figura 2 – Constituição tipo de pavimento rodoviário flexível (Silva, 2005) | 5 |
| Figura 3 – Microtextura e macrotextura em pavimentos (Roberts e Nicholls, 2008)..... | 9 |
| Figura 4 – Representação do comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica pelo modelo de Wenzel (Gong et al., 2010)..... | 14 |
| Figura 5 – Representação do comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica pelo modelo de Cassie-Baxter (Gong et al., 2010) | 14 |
| Figura 6 – Classificação das superfícies de acordo com a sua molhabilidade (Imagem adaptada por Rocha Segundo, 2018)..... | 15 |
| Figura 7 – Imagens feitas pelo SEM da superfície superhidrofóbica da folha de lótus (Feng et al., 2002) | 16 |
| Figura 8 – Comportamento das gotas de água em superfície betuminosa não revestida (esquerda) e revestida (direita) com CaO (Nascimento et al., 2012) | 18 |
| Figura 9 – Esquema da aplicação de PTFE nas misturas betuminosas adaptado de Arabzadeh et al. (2016) apud Rocha Segundo (2018)..... | 19 |
| Figura 10 – Exemplo da medição do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície betuminosa (Arabzadeh et al., 2016)..... | 20 |
| Figura 11 – Esquema da degradação do NO, adaptado de Hassan et al. (2012)..... | 23 |
| Figura 12 – Curva granulométrica das misturas e limites | 29 |
| Figura 13 – Superfície das misturas utilizadas neste trabalho..... | 30 |
| Figura 14 – Picnómetro utilizado para a determinação da BMT (procedimento volumétrico)..... | 32 |
| Figura 15 – Equipamento OCA 15 Plus Dataphysics para a medição do ângulo de contacto. | 33 |
| Figura 16 – Frigorífico adaptado com câmara de alta resolução e termómetro..... | 34 |
| Figura 17 – Câmara de simulação de irradiação de luz UV..... | 35 |
| Figura 18 – Equipamento UV- <i>Scanning Spectrophotometer Shimadzu</i> (UV-2501PC) | 36 |
| Figura 19 – Ensaio da fita-cola para verificar a adesão do revestimento à superfície betuminosa..... | 37 |
| Figura 20 – Calibração e nivelamento do pêndulo britânico..... | 38 |
| Figura 21 – Equipamento utilizado no ensaio de <i>pull-off</i> | 39 |
| Figura 22 – Etapas do ensaio de mancha de areia realizado | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 23 – Equipamento a laser desenvolvido no laboratório de Vias de Comunicação da Universidade do Minho para medir a textura | 41 |
| Figura 24 – Resultados do ensaio de macrotextura com o equipamento a laser (Valério da Silva, 2017) | 42 |
| Figura 25 – Esquema do suporte e pistola utilizados para a aspersão de material | 42 |
| Figura 26 – Lajes funcionalizadas com o melhor revestimento superhidrofóbico e de referência | 46 |
| Figura 27 – Ângulo de contacto das misturas de referência | 48 |
| Figura 28 – Ângulo de contacto das misturas com a funcionalizações distintas de TiO ₂ e de PTFE dissolvidos em etanol ou acetona | 49 |
| Figura 29 – Ângulo de contacto para os provetes funcionalizados com solução de PTFE e TiO ₂ dissolvidos em acetona ou etanol | 50 |
| Figura 30 – Ângulo de contacto das misturas funcionalizadas em relação ao tipo de solvente | 51 |
| Figura 31 – Ângulo de contacto dos provetes de referência e dos funcionalizados com resina..... | 52 |
| Figura 32 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina epóxi diluída em tolueno (1:1) e a solução BS..... | 54 |
| Figura 33 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de metacrilato diluída em tolueno (1:1) e a solução BS..... | 54 |
| Figura 34 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno (1:1) e a solução BS..... | 54 |
| Figura 35 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno e solução BS ou solução com 40 g/l de PTFE e 40 g/l de TiO ₂ dispersos em etanol..... | 56 |
| Figura 36 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno em diferentes proporções | 57 |
| Figura 37 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados submetidos ao desgaste | 58 |
| Figura 38 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) em diferentes quantidades de aspersão e a solução BS..... | 60 |
| Figura 39 – Gotas de água nos provetes de referência submetidos à temperatura negativa..... | 61 |
| Figura 40 – Gotas de água submetidos à temperatura negativa..... | 61 |
| Figura 41 – Relação entre o tempo e a temperatura de congelamento dos provetes da mistura AC 6..... | 62 |
| Figura 42 – Relação entre o tempo e a temperatura de congelamento dos provetes da mistura AC 10..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 43 – Solução de Rodamina B (RhB) extraída dos gobelés para a medição de absorbância | 63 |
| Figura 44 – Eficiência fotocatalítica dos provetes da mistura AC 6..... | 64 |
| Figura 45 – Eficiência fotocatalítica dos provetes da mistura AC 10..... | 64 |
| Figura 46 – Massa de material retida na fita-cola | 65 |
| Figura 47 –Valores de PTV das faixas de referência e funcionalizadas das lajes obtidos através do Pêndulo Britânico | 67 |
| Figura 48 – Lajes funcionalizadas com o melhor revestimento superhidrofóbico e as placas do ensaio <i>pull-off</i> | 68 |
| Figura 49 – Força de adesão do gelo após congelamento dos provetes da mistura AC 6 | 69 |
| Figura 50 – Força de adesão do gelo após congelamento dos provetes da mistura AC 10 | 69 |
| Figura 51 –Representação em 3D de uma parcela da superfície das lajes funcionalizadas com resina e a solução BS..... | 70 |
| Figura 52 – Valores da profundidade média de perfil (MPD) das lajes funcionalizadas obtidos através do equipamento a laser | 71 |

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 – Temperaturas dos materiais e diferentes etapas de fabrico da mistura | 28 |
| Quadro 2 – Características das misturas betuminosas | 29 |
| Quadro 3 – Concentração de nanomateriais e de micromateriais | 43 |
| Quadro 4 – Nomenclatura e significado das amostras da Fase 1 | 47 |
| Quadro 5 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote A..... | 52 |
| Quadro 6 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote B | 53 |
| Quadro 7 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote C | 55 |
| Quadro 8 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote D | 57 |
| Quadro 9 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote E..... | 58 |
| Quadro 10 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote F..... | 59 |
| Quadro 11 – Nomenclatura e significado das amostras funcionalizadas com a solução de 1 ml de resina e aspersão da solução BS | 61 |
| Quadro 12 – Nomenclatura e significado das faixas das lajes funcionalizadas..... | 66 |
| Quadro 13 – Nomenclatura e significado das placas com poliéster ensaiadas nas faixas das lajes funcionalizadas | 68 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO TEMÁTICO

Milhões de dólares são anualmente gastos em remoções de gelo ou neve das rodovias e pistas em aeroportos em regiões frias. A presença de neve ou gelo em superfícies pavimentadas podem causar acidentes de tráfego, danos ao pavimento, congestionamentos, perdas de tempo e energia, perdas financeiras e mortes de utentes deste serviço. Inúmeras pesquisas estão em andamento para melhorar a resistência do pavimento aos danos induzidos pelo gelo (McCartney, 2014).

Um dos métodos mais comuns de descongelamento é a utilização de sais. Entretanto, muitos estudos mostraram que o uso desses materiais afeta seriamente o desempenho do pavimento, além de corroer as estruturas metálicas próximas, e a poluir o meio ambiente (Shi et al., 2011)

As várias estratégias de controle e operação de manutenção em estradas afetadas pela ação do gelo e neve podem ser classificadas em três categorias: (i) antigelo; (ii) descongelamento e (iii) remoção mecânica. A técnica antigelo é uma estratégia de controle de neve e gelo para prevenir a formação ou desenvolvimento desses na superfície do pavimento por aplicações, geralmente por espalhamento, de um determinado produto químico depressor do ponto de congelamento. A técnica de descongelamento consiste em destruir a ligação entre a neve ou gelo e a superfície do pavimento por meios químicos e/ou mecânicos. A remoção mecânica é uma estratégia que envolve um processo físico de tentar remover uma acumulação de material por meio de aragem ou sopro sem o uso de produtos químicos.

Nos últimos anos, novos métodos têm sido estudados para prevenir a formação de camadas de gelo nos pavimentos, como o derretimento térmico com o aquecimento de líquidos, aquecimento do pavimento por micro-ondas (Hopstock e Zanko, 2005), cabos térmicos instalados nas estruturas (Zhou et al., 2011) e pavimentos eletricamente condutivos (Zuofu et al., 2003). Entretanto, o alto consumo de energia nessas tecnologias limitou o desenvolvimento e aplicação desses métodos.

Para diminuir os problemas de manutenção dessas estruturas, o uso de misturas betuminosas superhidrofóbicas (repelentes à água) e sistemas de pavimentos aquecidos vem ganhando atenção como alternativas inteligentes e econômicas em relação às práticas tradicionais de remoção de gelo e neve (Ceylan et al., 2014; Gopalakrishnan et al., 2015). Enquanto os sistemas de pavimentos aquecidos são

utilizados para o derretimento superficial de gelo e neve, as misturas repelentes à água evitam ou reduzem a formação desses (Arabzadeh et al., 2016).

O presente trabalho visa melhorar as características funcionais e, por consequência, o desempenho da estrutura do pavimento, uma vez que a camada superficial é aquela que se encontra exposta. Essa é formada por uma mistura betuminosa que tem a função de resistir à ação direta do tráfego e clima, assumindo todas as funções funcionais (Silva, 2005). Para se tentar melhorar as características dessa camada serão introduzidos novos nano e micromateriais, com o intuito da mesma adquirir novas e benéficas propriedades antigelo e autolimpante. Desta forma é essencial conhecer-se as características e propriedades dos pavimentos flexíveis para assim se poder estudar novas técnicas com o uso de nano e micromateriais que resistam às ações referidas anteriormente e encontrar soluções eficazes e inovadoras para que sejam conferidas propriedades às camadas superficiais que constituem os pavimentos.

1.2. OBJETIVOS

O principal objetivo desta dissertação de mestrado é o desenvolvimento, para a camada superficial, de um revestimento superhidrofóbico com o uso de nano e micropartículas a partir de diferentes técnicas com a finalidade de promover um pavimento mais seguro em períodos de chuva e reduzir a formação de gelo e neve. Além disso, melhorar suas características autolimpantes de fotodegradação de compostos orgânicos e poluentes. Para atingir este objetivo foram estudadas metodologias de simulação de condições que ocorrem em ambientes de baixa temperatura e avaliadas as características superficiais através de ensaios convencionais e avançados.

Como objetivos secundários, que conduzirão à caracterização do revestimento superhidrofóbico e autolimpante, foram definidos os seguintes: i) avaliar a repelência à água da superfície de misturas betuminosas a partir, principalmente, da medição do ângulo de contacto da água e do atrito das misturas; ii) avaliar a formação de gelo sobre a superfície dos pavimentos superhidrofóbicos após a sua simulação em ambientes de baixa temperatura; iii) identificar as técnicas mais eficientes sob o ponto de vista de repelência da água e, eventualmente, alguma mudança nas propriedades superficiais, iv) avaliar a capacidade fotocatalítica dos revestimentos com melhor desempenho; v) avaliar a adesão das partículas à superfície betuminosa funcionalizada; e vi) avaliar a aderência do gelo à superfície betuminosa funcionalizada.

1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos: 1. Introdução; 2. Revisão bibliográfica; 3. Materiais, métodos e metodologia; 4. Resultados e discussão; 5. Considerações finais e perspectivas futuras, além das Referências Bibliográficas.

Neste primeiro capítulo, tema deste trabalho foi apresentado e enquadrado, foram definidos os objetivos para a realização deste trabalho, e a estrutura da dissertação.

A seguir, no Capítulo 2 são apresentadas as principais referências da literatura sobre a infraestrutura rodoviária, constituição e comportamento dos pavimentos, bem como suas características superficiais. Também são abordados os temas relacionados com as propriedades de materiais superhidrofóbicos e autolimpantes e são apresentados os materiais no domínio da nanotecnologia e as técnicas para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas. Ademais, é apresentada uma breve pesquisa sobre resinas utilizadas em pavimentos rodoviários de forma a criar um revestimento que seja capaz de suportar as ações do tráfego.

No Capítulo 3 são apresentados os vários materiais utilizados ao longo do estudo, fazendo-se uma breve descrição das suas características. Adicionalmente, são descritos todos os ensaios realizados. Além do processo de formulação e produção de misturas betuminosas, são apresentados os processos que conduziram à obtenção dos revestimentos, desde a preparação até à sua aplicação, constituindo a metodologia do estudo.

O Capítulo 4 é constituído pela apresentação e análise dos resultados de caracterização superficial e mecânica dos vários revestimentos. Além da justificação dos resultados obtidos, são expostas algumas decisões realizadas ao longo do processo, dado que as mesmas foram consequência dos resultados que estavam a ser obtidos.

As principais conclusões obtidas neste estudo, formadas pelas respostas aos objetivos definidos inicialmente, e os trabalhos futuros que ainda poderão ser realizados de forma a complementar e a aprimorar este estudo, são apresentados no Capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONSTITUIÇÃO E COMPORTAMENTO DOS PAVIMENTOS

As infraestruturas de transporte apresentaram, na generalidade, uma enorme evolução desde a Segunda Grande Guerra, quer ao nível da sua extensão quer ao volume de tráfego e das respetivas cargas (Freitas e Pereira, 2001). Os diferentes tipos de pavimentos são o resultado da associação de camadas de diferentes materiais, contribuindo com comportamentos diferentes quando solicitados pelas cargas dos veículos e em combinação com determinadas condições do ambiente em que está inserido.

Os pavimentos rodoviários estão sujeitos a dois tipos de solicitações, aquelas geradas pelo tráfego e aquelas pelos agentes climáticos, como apresentado na Figura 1. Ações verticais repetidas e ações tangenciais entre o pneu e o pavimento basicamente representam as solicitações geradas do tráfego. A primeira, gera esforços de compressão e tração, devido à flexão, nas camadas betuminosas e esforços de compressão nas camadas granulares. Quanto às solicitações dos agentes climáticos, essas são constituídas pela ação da água (que diminui a capacidade de carga das camadas granulares e do solo de fundação) e pela ação da temperatura (que provoca o envelhecimento do betume e propicia deformações permanentes, além de fendilhamento térmico) (Silva, 2005).

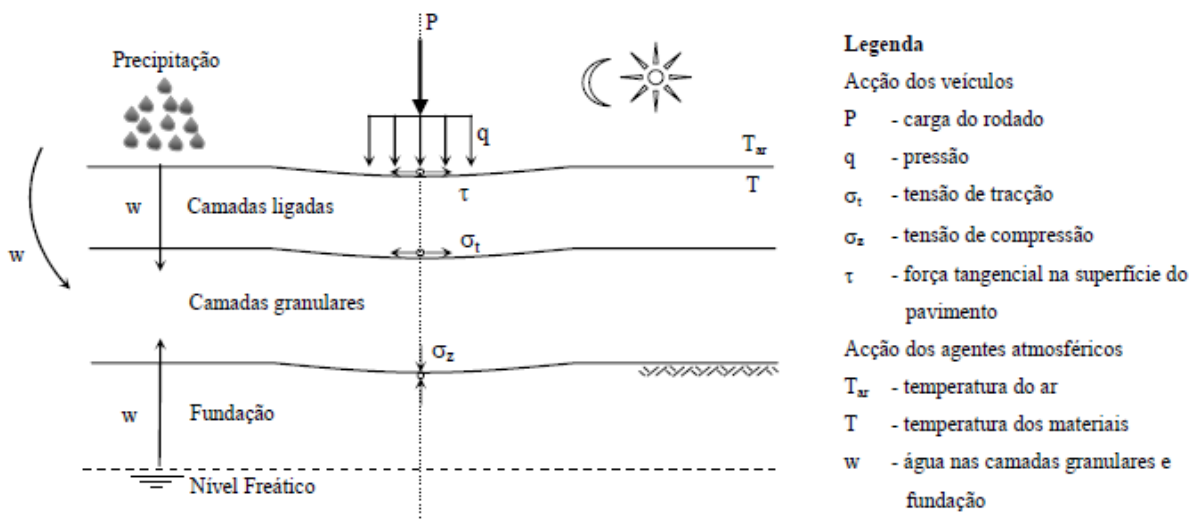


Figura 1 – Representação das solicitações, tensões e extensões existentes em um pavimento (Pereira et al., 2008)

De acordo com sua constituição e comportamento, os pavimentos rodoviários podem ser classificados como flexíveis, rígidos e semirrígidos (Pereira et al., 2008). Os pavimentos que constituem a maior parte

da Rede Rodoviária de Portugal são os flexíveis que apresentam camadas superiores formadas por misturas de materiais estabilizados com ligantes hidrocarbonados, comumente o betume asfáltico, e as inferiores com uma ou duas camadas constituídas por material granular, como apresentado na Figura 2. As camadas superiores dos pavimentos, constituídas por materiais granulares estabilizados com ligante, geralmente são formadas pela camada superficial, camada de regularização e uma camada de base. As camadas inferiores, realizadas com materiais granulares inertes não ligados (estabilizados mecanicamente), geralmente são formadas por uma base granular e uma sub-base granular. Entretanto, a coexistência de bases betuminosas e granulares não é habitual (Silva, 2005).

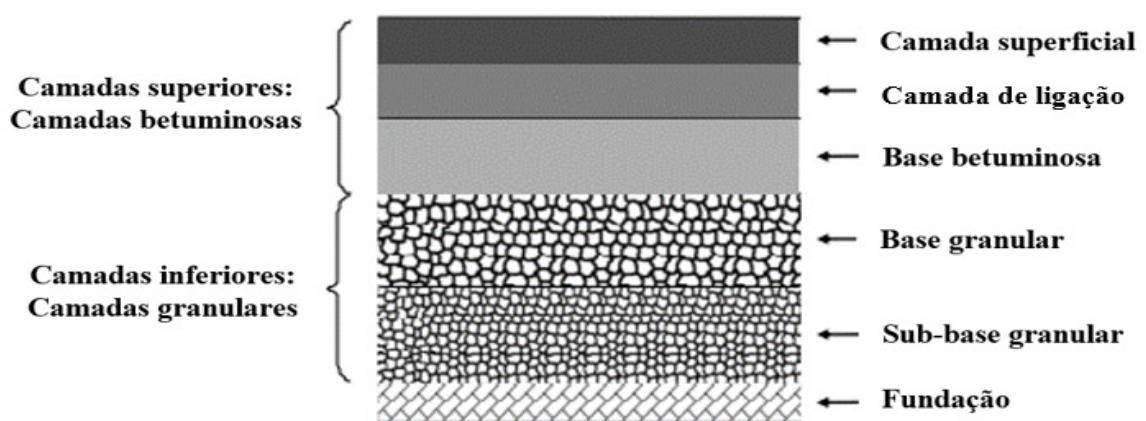


Figura 2 – Constituição tipo de pavimento rodoviário flexível (Silva, 2005)

As camadas de um pavimento podem distinguir-se pelas funções que desempenham, onde a camada superficial protege todas as outras das infiltrações de água, não permitindo que a água exterior penetre para as camadas inferiores e para o solo de fundação garantindo a impermeabilização dessas camadas de forma a assegurar as características estruturais. Ainda, garante o conforto e segurança aos utentes do pavimento em questão (Pereira et al., 2008). A principal capacidade do pavimento em suportar cargas do tráfego está nas camadas de regularização e de base que asseguram as funções estruturais (Pereira e Miranda, 1999).

Para a garantia de uma superfície mais regular para apoiar a camada superficial, executa-se a camada de regularização que também contribui para a resistência global da estrutura. A base betuminosa, quando executada, tem basicamente uma função estrutural. Para diminuir as tensões de compressão na sub-base, executa-se a camada de base granular com a função estrutural de redução das pressões verticais. Por sua vez, a sub-base granular tem a função de diminuir as tensões de compressão na

fundação permitindo que esta seja capaz de suportar a circulação de obra e homogeneizar as características mecânicas da superfície (Silva, 2005).

Segundo Silva (2005), a constituição do pavimento, como o número de camadas e materiais utilizados, depende das solicitações às quais este será submetido durante o período de vida projetado. Com o crescimento da intensidade de tráfego, as espessuras das camadas betuminosas têm aumentado e, atualmente, os pavimentos são constituídos preferencialmente por uma base betuminosa, em preferência a utilização de uma base granular.

Ao nível das solicitações do tráfego, um aumento do volume e agressividade tem-se registado juntamente com a exigência de uma maior qualidade dos pavimentos quanto à segurança e comodidade. Destarte, é fundamental melhorar o comportamento das misturas betuminosas e aperfeiçoar os métodos de dimensionamento de pavimentos (Silva, 2005).

Quanto às questões climáticas, muitos milhões de dólares são anualmente gastos em remoções de gelo ou neve das rodovias e pistas em aeroportos em regiões frias. A presença de neve ou gelo em superfícies pavimentadas podem causar acidentes de tráfego, perdas financeiras e mortes de utentes deste serviço. Inúmeras pesquisas estão em andamento para melhorar a resistência do pavimento aos danos induzidos pelo congelamento (McCartney, 2014).

Durante o processo de formação do gelo na superfície do pavimento betuminoso, a água penetra a estrutura porosa do pavimento e, em seguida, formam-se cristais de gelo dentro desta, originando uma espécie de âncora após a penetração da água nos vazios e seu conseqüente congelamento (Peng et al., 2018).

De forma geral, sabe-se que as conseqüências da formação de gelo em pavimentos são graves e variadas gerando riscos de segurança para os utentes, impedindo o movimento de veículos, ocasionando a deterioração das estradas, pontes e outros meios rodoviários, além do facto da remoção da neve e gelo ser um processo caro que envolve diversos custos de mão-de-obra, equipamentos e materiais.

Para diminuir os problemas de manutenção dessas estruturas, o uso de misturas betuminosas superhidrofóbicas (repelentes à água) e sistemas de pavimentos aquecidos vem ganhando atenção como alternativas inteligentes e económicas em relação às práticas tradicionais de remoção de gelo e neve (Ceylan et al., 2014; Gopalakrishnan et al., 2015). Enquanto os sistemas de pavimentos aquecidos são

utilizados para o derretimento superficial de gelo e neve, as misturas repelentes à água evitam ou reduzem a formação desses (Arabzadeh et al., 2016).

Segundo Walsh (2011), as entidades responsáveis começaram a valorizar a durabilidade dos pavimentos rodoviários e a sua manutenção face à sua acentuada degradação. Ou seja, independentemente do tipo de infraestrutura, a durabilidade da superfície do pavimento é uma característica importante no fornecimento de soluções para o dimensionamento e conservação de um pavimento.

Assim como os pavimentos rodoviários, as ciclovias assumem um lugar importante nas infraestruturas de transporte, de forma a promover o uso da bicicleta como um veículo de transporte. As ciclovias têm despertado expectativas do público em que novos padrões de qualidade mais elevados sejam criados e estabelecidos de forma a torná-las mais atraentes, seguras e adequadas aos ciclistas (Design, 2003).

A superfície desse tipo de pavimento pode ser preferencialmente de betão betuminoso, ou ainda de betão, placas de cimento ou materiais agregados, devendo a escolha da superfície depender da suavidade, resistência à derrapagem, estética e recursos disponíveis (Manton & Clifford, 2001). Segundo AASHTO (1999), algumas entidades locais optaram por materiais bem graduados como a gravilha acarretando em menor tempo de construção e menor custo de final em comparação à solução com revestimento betuminoso ou de betão. Entretanto, essas entidades consideram esse tipo de solução apenas para ciclovias em zonas rurais, pois observaram fácil erosão em situações de chuva intensa ou inundação e uma redução na resistência ao escorregamento.

A ciclovia partilhada com tráfego motorizado é, muitas vezes, implementada após a construção da estrada, com o seu dimensionamento sendo associado ao desta. Semelhante ao efetuado em pavimentos de estradas, o projeto e a seleção do pavimento utilizados em ciclovias tem sua maior diferença nas cargas atuantes sobre as plataformas, sendo mais reduzidas nessas comparativamente com as estradas (Ramos, 2008). Quando inserida na faixa de rodagem de uma rodovia, a ciclovia deve seguir os parâmetros adotados na estrada (Design, 2003).

O manual London Cycling Design Standards (London Cycling Design Standards, 2016), baseado na publicação emitida por Mineral Products Association (2009), coloca as ciclovias na categoria de veículos leves de forma a permitir o uso mais frequente de veículos de limpeza e manutenção.

A publicação de Transport for London (2016), fornece variadas recomendações em relação aos projetos de ciclovias, sua construção e manutenção, descrevendo tipos de soluções a serem aplicadas. Esta

entidade desenvolveu suas opções construtivas baseadas no facto de alguns ciclistas usarem preferencialmente a estrada em detrimento da ciclovia anexa a esta, devido a primeira apresentar melhor qualidade de circulação. O ligante, a base e a sub-base da via para ciclistas devem ser escolhidos e aplicados de acordo com os padrões de projeto de rodovias da autoridade local e de maneira apropriada ao contexto de forma a manter os padrões de circulação apresentados na via adjacente.

Portanto, quando composto por material betuminoso, conclui-se que as vias de transporte rodoviário e cicloviário compartilham o mesmo tipo de pavimento quando a ciclovia é definida após a construção da rodovia ou quando construída adjacente a essa. Quando não, sabe-se que a estrutura apresenta uma espessura mais delgada, em relação a do pavimento rodoviário, pela carga menos expressiva. Em todas situações, os padrões seguidos pelas diferentes instituições sugerem o dimensionamento baseado nos pavimentos rodoviários.

Mesmo quando sujeitos a ações do tráfego e às condições climáticas, a principal função dos pavimentos é assegurar uma superfície de circulação que permita o deslocamento dos veículos e bicicletas de forma segura, confortável e econômica durante todo o seu período de vida. Essas condições devem ser garantidas no dimensionamento e conceção das vias, levando em consideração quer os aspetos funcionais quer os estruturais (Lima da Silva, 2013). O primeiro é responsável por assegurar as características funcionais relacionadas com as exigências dos utentes, conforto e segurança de circulação e a segunda pela capacidade do pavimento de suportar as cargas dos meios de transporte sem sofrer alterações excessivas que ultrapassem determinados valores limites, de forma a preservar as características funcionais (Pereira e Miranda, 1999).

2.2. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DOS PAVIMENTOS

O comportamento inadequado dos condutores associados às deficiências da infraestrutura rodoviária é o principal fator que contribui para a ocorrência de acidentes na malha rodoviária portuguesa (Seco et al., 2008). Segundo Monteiro Azevedo (2001), no quesito segurança do pavimento, além do traçado das estradas, estão presentes características como a regularidade, a rugosidade e condições de drenabilidade e permeabilidade da água superficial. De acordo com Barros (2004), pode-se ainda citar a aderência pneu/pavimento que está relacionada com características superficiais como a textura e o coeficiente de atrito.

O estado funcional de um pavimento deve ser avaliado quanto às características geométricas da superfície e quanto às suas características físicas. Onde o pavimento deverá possuir um perfil longitudinal e transversal de acordo com as especificações de projeto, e ainda possuir uma rugosidade ótima do ponto de vista da segurança e do conforto (Fontes, 2009).

Destarte, a camada superficial torna-se a mais importante para os utentes uma vez que suas características influenciam a segurança, o conforto e os custos operacionais. Ainda, aliada à sua importância, o crescimento do tráfego tem a conduzir maiores exigências da superfície ao nível de segurança e conforto (Menezes, 2008).

Segundo Faria da Silva (2016), a textura é responsável por diversas interações entre o pneu e o pavimento, com o atrito, ruído, aderência, projeção de água e desgaste do pneu. Sua contribuição está dependente da textura dos agregados, da sua granulometria, das técnicas de acabamento e estado da superfície. É uma característica importante para a circulação cómoda e económica e caracteriza-se pela rugosidade que o pavimento apresenta e pode ser medida pelos desníveis que a superfície apresenta em relação a uma superfície plana, e, então, ser caracterizada como microtextura, macrotextura (Figura 3) ou megatextura (Miller et al., 2007; The National Academies Press, 2016)

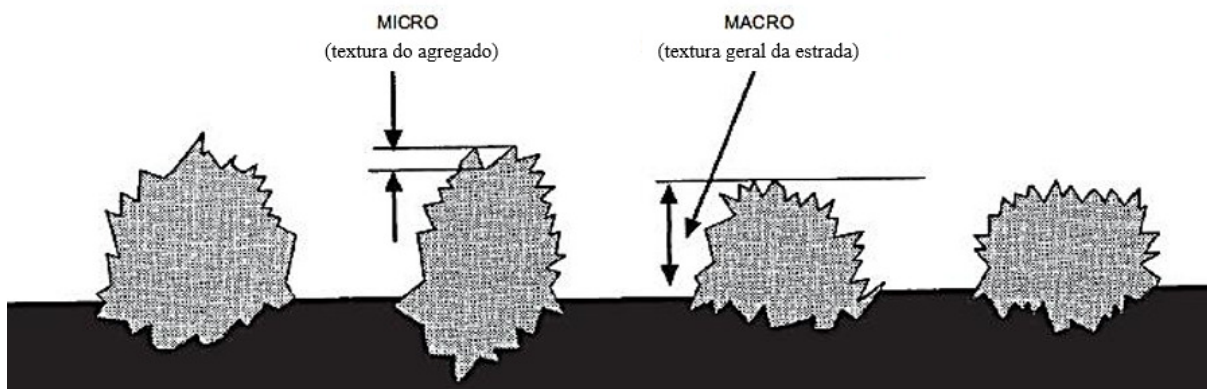


Figura 3 – Microtextura e macrotextura em pavimentos (Roberts e Nicholls, 2008)

Apresentando valores de comprimento de onda das irregularidades inferiores a 0,5 mm e amplitudes verticais inferiores a 0,2 mm, a microtextura está diretamente relacionada com as propriedades individuais dos agregados (American Concrete Pavement Association, 2007). Influenciada pelo polimento dos agregados, assume elevada importância na aderência entre o pneu e o pavimento devido sua influência na qualidade antiderrapante de um pavimento (Pinto, 2003). Nos estudos realizados pela National Academies of Sciences Engineering and Medicine (2009), a microtextura garante adequados níveis de atrito tanto em pavimentos secos como em molhados, para velocidades de circulação mais

baixas. Outros autores enfatizam a importância da microtextura também para velocidades mais elevadas (Dupont e Ganga, 1995).

Com valores de irregularidade entre 0,5 mm e 50 mm e amplitudes verticais entre 0,1 mm e 20 mm, a macrotextura é definida pela forma, tamanho e granulometria dos agregados, bem como pelo método de acabamento da superfície (American Concrete Pavement Association, 2007). Segundo Forster (1989), a prática de velocidades elevadas contribui para a redução do atrito que é condicionado pela macrotextura. Ainda, estudos mostram que a deterioração da resistência à derrapagem com velocidades elevadas está relacionada com o decréscimo da macrotextura (Chelliah et al., 2002).

Por sua vez, a megatextura apresenta valores de comprimento de onda entre 50 mm e 500 mm e amplitude vertical entre 0,1 mm e 50 mm (American Concrete Pavement Association, 2007). De acordo com National Cooperative Highway Research Program (2000), quando esses limites são ultrapassados, passa a ser apontada como irregularidade. Associada ao ruído, consumo de combustível e deterioração dos veículos, a megatextura é normalmente resultante de deformações que acontecem na superfície (Pinto, 2003).

O coeficiente de atrito e a textura são características superficiais inerentes à circulação em segurança de um veículo sobre um pavimento (Santos Couchinho, 2011). Segundo Lu (1996), a ocorrência de acidentes pode ser agravada com um desadequado coeficiente de atrito, principalmente quando as condições climáticas apresentam a ocorrência de precipitação, neve e gelo. Ademais, devido à exposição dos agregados ao tráfego e a sua consequente perda da textura causada pela compactação efetuada pelo tráfego, o atrito sofre uma redução ao longo do tempo (Davis, 2001).

A porosidade da superfície, o polimento dos agregados, entre outras degradações, são fatores que influenciam diretamente a resistência à derrapagem (Haas et al., 1994). Essa resistência diminui quando o pavimento se encontra molhado, de forma que os níveis de atrito dependem de fatores como a textura, a idade da superfície, a intensidade do tráfego, geometria da estrada e porosidade dos agregados (Chelliah et al., 2002)

Ainda que não apresentem uma correlação direta, vários estudos indicam que existe uma relação entre a resistência à derrapagem oferecida pelo pavimento e as propriedades da mistura, de forma que essas propriedades podem ser obtidas através de uma adequada formulação da mistura da superfície (Davis, 2001). Segundo Kandhal e Frazier Parker (1998), além dessa relação, as propriedades dos agregados

como a (i) dureza, (ii) mineralogia, (iii) forma, (iv) textura, (v) angularidade, (vi) resistência à abrasão e (vii) resistência ao polimento, apresentam influência nos valores de atrito. Ademais, Panagouli e Kokkalis (1998) indicam que existe uma relação entre as propriedades de diferentes misturas e os níveis de atrito, para diferentes velocidades, onde para velocidades mais elevadas os níveis de atrito mais consistentes estão relacionados à superfície de textura grossa, enquanto para velocidades mais baixas as superfícies de textura fina apresentam melhor desempenho.

Ao se pensar no bem-estar do condutor, um fator preponderante num pavimento rodoviário é o ruído provocado pela circulação e pela interação entre o pneu e o pavimento. Segundo Freitas (2008), as características da superfície do pavimento, principalmente a textura, porosidade e a presença de água na superfície, têm uma combinação para a ocorrência dessa componente.

As estruturas compostas por material betuminoso vêm sendo usadas cada vez mais em ciclovias, devido sua construção ser relativamente mais rápida comparada à execução em estruturas de pavimentos rígidos modulares, possuir acabamento uniforme e superfície livre de juntas (reduzindo o risco de acidentes envolvendo ciclistas), e possuir superfície plana de forma a facilitar o deslocamento e proporcionar a resistência adequada à derrapagem (Mineral Products Association, 2009).

2.3. NANOTECNOLOGIA, NANO E MICROMATERIAIS

Segundo Faruk *et al.* (2014), a nanotecnologia é um termo utilizado para englobar a concepção, construção e utilização de estruturas funcionais com pelo menos uma dimensão característica em nanômetros (bilionésima parte do metro). A análise de estruturas e compostos na escala nanométrica foi possível nos anos 80, graças à invenção do microscópio de tunelamento e, posteriormente, com o microscópio de força atômica. Por sua vez, os micromateriais apresentam dimensão característica em micrômetros, equivalente à milionésima parte do metro.

A nanotecnologia é a ciência que possibilita manipular átomos e moléculas de forma a criar estruturas denominadas nano estruturas. Ao proporcionar a capacidade de agrupar átomos ou moléculas, que possuem um determinado arranjo espacial e uma determinada composição de forma, a nanotecnologia propicia a obtenção de estruturas com novas propriedades (Dresselhaus, M., Lin, Y.-M., Rabin, O., Black, M., Kong, J., & Dresselhaus, 2010).

As principais abordagens para a manipulação à escala nanométrica são i) “*top-down*” (de cima para baixo) e ii) “*bottom-up*”. A primeira consiste na diminuição de uma estrutura de maior dimensão até dimensões da escala de nanómetros, mantendo as propriedades originais dos materiais. Essa requer um grande domínio de toda a tecnologia envolvida implicando a utilização de equipamentos sofisticados e mão-de-obra qualificada. Por sua vez, na abordagem “*bottom-up*” os materiais são manipulados à escala dos átomos ou das moléculas, para se obter estruturas de dimensões maiores não envolvendo tantos recursos de mão-de-obra, em relação à abordagem anterior, tornando esta mais perceptível ao cientista, que combina conjuntos de átomos e moléculas para criar nanomateriais (Feynman, 2002; Guazzelli e Perez, 2009).

Apesar dos materiais betuminosos serem geralmente utilizados em larga escala para a construção de rodovias, o comportamento mecânico desses materiais depende fortemente da sua microestrutura e propriedades físicas em micro e nano escalas (Partl et al., 2011). Na construção civil, essa tecnologia faz progresso na melhoria das propriedades mecânicas dos materiais, diminuição da degradação precoce do betão, redução de custos de produção, aumento da segurança rodoviária pelo desenvolvimento de pavimentos com capacidade fotocatalítica e autolimpantes e de propriedades como a repelência à água, ao gelo e ao óleo (Jiménez, 2006).

As nanopartículas de sílica (SiO_2) têm sido aplicadas em medicamentos, engenharia e na indústria para reforçar os elastómeros como uma solução reológica. A vantagem desse nanomaterial reside no baixo custo de produção e nas características de alto desempenho. A nanosílica é um material inorgânico relativamente novo que é usado devido às suas propriedades potencialmente benéficas como: (i) grande área superficial; (ii) forte adsorção; (iii) boa capacidade de dispersão; (iv) alta pureza química; e (v) excelente estabilidade (Lazzara e Milioto, 2010).

A utilização de argila betonífica de sódio por Syroezhko *et al* (2003) para reforçar o betume, mostrou melhora na resistência ao fendilhamento devido ao gradiente térmico e melhora nas propriedades reológicas a baixas temperaturas. Nos estudos de Li, Zhang e Ou (2006), utilizaram-se nanopartículas de SiO_2 e TiO_2 na otimização da resistência à abrasão do pavimento, de forma a evitar a formação de fendas. Ainda, Costa *et al* (2007) desenvolveram materiais betuminosos com características autolimpantes e fotocatalíticas com o uso de nanopartículas de TiO_2 . Num estudo sobre compósitos de cimento, Han, Yu e Kwon (2009) utilizaram nanotubos de carbono (CNT's) para monitoramento sensitivo do fluxo de tráfego de veículos. Zare-Shahabadi *et al* (2010) fizeram o uso de nanopartículas de silicato

para melhorar as propriedades reológicas do material betuminoso e sua durabilidade, evitando o fendilhamento ocasionado pela temperatura do pavimento.

Devido a essas propriedades potencialmente benéficas, a nanossilica tem o potencial de ser usada como um modificador de betume para melhorar o seu desempenho quanto ao antienvelhecimento, fissuramento por fadiga e resistência à formação de trilhas de roda (Yang e Tighe, 2013). Estudos mostram que quando 1% a 2% de sílica ativa são adicionados à mistura betuminosa, a penetração diminui, a ductilidade é reduzida, o ponto de amolecimento aumenta, a recuperação da deformação elástica melhora e também melhoram a sua suscetibilidade à temperatura (Sarsam, 2015). Em outro estudo, Sarsam (2013) constatou que o aumento da sílica ativa de 1% a 4% aumentou significativamente a viscosidade e o ponto de amolecimento do material betuminoso e diminuiu o valor de penetração. Ghasemi *et al.* (2012) relatam uma melhoria no comportamento mecânico quando acrescentado 2% de nanossilica com 5% de estireno-butadieno-estireno (SBS) na mistura betuminosa.

Devido à área que as rodovias ocupam e sua proximidade com a fonte emissora de gases dos veículos, pavimentos rodoviários fotocatalíticos têm despertado grande interesse de pesquisadores por capturar e degradar compostos orgânicos e gases nocivos. Com o intuito de promover um pavimento fotocatalítico, Rocha Segundo *et al.* (2019) funcionalizaram misturas betuminosas com nanopartículas de TiO_2 por incorporação e por aspersão em solução aquosa. No processo por incorporação, concluíram que o teor de TiO_2 de 3% foi o que apresentou melhores resultados, enquanto no processo por aspersão, as taxas de pulverização mais eficazes foram de 8 ml/cm² e de 16 ml/cm². Em termos de avaliação quanto à fotodegradação, a técnica por aspersão foi a que apresentou melhores resultados.

Segundo Pereira, Freitas e Nascimento (2011) a engenharia de pavimentos tem sido uma das áreas promissoras no campo dos micro e nanomateriais, em consequência da capacidade dessas estruturas em interagir com diferentes superfícies sólidas, como no caso de materiais betuminosos ao lhes acrescentar propriedades de repelência à água, ao gelo e ao óleo, contribuindo para a segurança rodoviária.

2.4. PROPRIEDADES E MATERIAIS SUPERHIDROFÓBICOS

Atualmente, os métodos frequentemente utilizados para a remoção de gelo incluem pulverização de substâncias para o derretimento do gelo, remoção manual ou mecânica e a utilização da energia solar. No entanto, esses métodos podem proporcionar a ação de poluentes ao ambiente, corroer estruturas

metálicas, reduzir o desempenho de ligantes betuminosos ou, ainda, apresentar um custo de operação e material elevados (Peng et al., 2018).

Pelos motivos supracitados, uma das áreas em crescimento na aplicação de nano e micromateriais é a de desenvolvimento de novos materiais com a finalidade de proporcionar diferentes funcionalidades como repelência a água e capacidade de reduzir a adesão do gelo a essas superfícies. A repelência à água por materiais betuminosos pode ser descrita por dois modelos: i) modelo de Wenzel e o ii) modelo de Cassie-Baxter.

O modelo proposto por Wenzel em 1936 considera que a água pode penetrar todas as micro geometrias que caracterizam a rugosidade da superfície (Figura 4), onde a rugosidade é um dos parâmetros mais importantes para determinar se a superfície é hidrofóbica ou hidrófila, visto que se pode determinar a intensidade da energia de superfície e , por conseguinte, sua molhabilidade (Gong et al., 2010).



Figura 4 – Representação do comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica pelo modelo de Wenzel (Gong et al., 2010)

Por sua vez, o modelo proposto por Cassie e Baxter (1944) baseia-se na hipótese de que em uma dada superfície áspera, a água fica suspensa sobre as rugosidades da superfície, de forma que o ângulo de contacto aparente pode ser resultado de contribuições das diferentes fases que compõem a superfície, como pode ser observado na Figura 5. Segundo Nascimento *et al* (2012), este modelo é o mais indicado para o estudo de misturas betuminosas.



Figura 5 – Representação do comportamento de uma gota sobre uma superfície superhidrofóbica pelo modelo de Cassie-Baxter (Gong et al., 2010)

A relação entre a rugosidade e a molhabilidade de uma superfície foi definida por Wenzel (1936) que afirmou que ao adicionar rugosidade à superfície maior será o ângulo de contato entre a água e o material e, conseqüentemente, o aumento da sua molhabilidade. Assim, a molhabilidade de uma superfície pode ser medida através do ângulo de contacto de uma gota de água e a superfície do material (WCA - *Water Contact Angle*). O ângulo de contacto entre um líquido e uma superfície rugosa é dado pela Equação (1).

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

Onde:

θ_w é o ângulo de contacto de equilíbrio entre o líquido e a superfície rugosa;

R_f é o fator rugosidade definido como a razão entre a área real projetada e o ângulo de contacto equivalente medido numa superfície lisa. Dado que R_f é sempre maior que 1;

θ é o ângulo de contacto equivalente medido numa superfície lisa.

Segundo Guo e Liu (2007), existem quatro classificações de superfícies segundo sua molhabilidade (Figura 6): (i) hidrofílica quando seu WCA for inferior a 30 °; (ii) hidrofóbica quando 90 ° < WCA < 120 °; (iii) entre hidrofóbica e superhidrofóbica quando 120 ° < WCA < 150 °; e (iv) um material é definido como superhidrofóbico quando é igual ou superior a 150 °. Assim, uma menor área de contato entre a gota e o material superhidrofóbico reduz o efeito de âncora, citado anteriormente, e faz com que as gotas de água não se agarrem à superfície, podendo sair facilmente quando sopradas ou direcionadas devido à inclinação do plano em que se encontra (Guo e Liu, 2007).

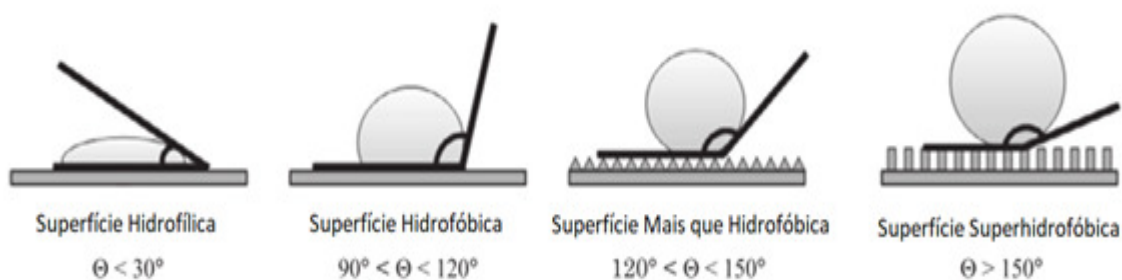


Figura 6 – Classificação das superfícies de acordo com a sua molhabilidade (Imagem adaptada por Rocha Segundo, 2018)

Os benefícios de se ter pavimentos hidrofóbicos seriam de repelir a água e o gelo, sendo menos sensíveis ao dano por humidade, para além de melhorar a adesividade ligante-agregado. Ademais, quando se trata

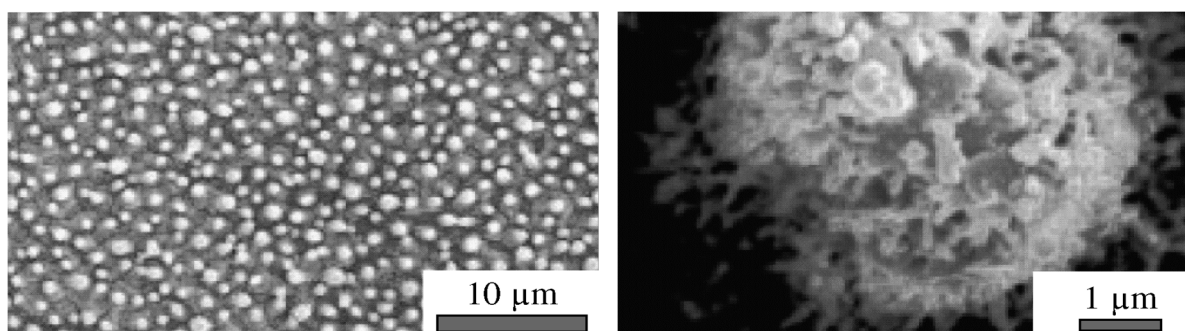
de uma mistura betuminosa de granulometria aberta, ou seja, uma mistura propensa ao fenômeno da colmatção dos poros (preenchimento dos vazios por sujeira), pode-se obter a propriedade autolimpante, de modo a facilitar a drenabilidade da água.

Além dos problemas de segurança viária e altos custos de manutenção causados pela formação de gelo em locais de clima frio, a expansão da água pelo seu congelamento gera pressão nos vazios de misturas betuminosas. A consequência desse fenômeno pode ocasionar o desprendimento do filme de ligante na interface ligante/agregado podendo causar problemas como deformação permanente, fendilhamento por fadiga, desagregação e, ainda, aparecimento de covas (Rocha Segundo, 2018).

Além de retardar a formação de gelo, as superfícies com alta repelência à água e baixa energia superficial diminuem diretamente a aderência entre o pavimento e o gelo, bem como a força normal para separar o gelo da superfície (Hejazi et al., 2013).

2.4.1. SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS NATURAIS

Segundo Feng et al. (2002), muitos exemplos de superfícies superhidrofóbicas podem ser encontrados na natureza. O mais conhecido entre eles é o da folha de lótus. Com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM), estudos sobre a folha de lótus revelam que a sua superfície contém papilas distribuídas aleatoriamente numa escala de 5 μm a 10 μm , que consistem em nano estruturas com o diâmetro típico de 100 nm a 200 nm (Figura 7). Essas estruturas complexas ampliam a capacidade hidrofóbica do filme de cera na superfície da folha de forma a obter um WCA de 150 ° a 160 ° e um ângulo crítico de rolamento menor que 2°. Desta forma, a superfície da folha mantém-se limpa e a captação da luz solar é maximizada. Outras plantas como a tulipa, iris, eucalipto e ginko biloba possuem folhas com essa propriedade, bem como insetos da família *Gerridae* que possuem a capacidade de se deslocarem sobre a superfície da água.



a) Papilas da folha de lótus

b) Nano estruturas da folha de lótus

Figura 7 – Imagens feitas pelo SEM da superfície superhidrofóbica da folha de lótus (Feng et al., 2002)

2.4.2. SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS SINTÉTICAS

Como descrito anteriormente, a principal característica que torna as superfícies superhidrofóbicas é a sua textura, geralmente em micro e nano escala. Esta micro e nano escala faz-se necessária tanto para elevar o WCA como para diminuir o ângulo de rolamento. Com base nesses princípios, várias abordagens sintéticas foram desenvolvidas para a preparação de superfícies com revestimentos superhidrofóbicos. Ao induzir a microrrugosidade e introduzir matérias de revestimento com baixa energia superficial, uma superfície superhidrofóbica pode ser criada artificialmente (Shibuichi et al., 1996).

Segundo Kim (2008), um dos primeiros métodos patenteados para o fabrico de superfícies superhidrofóbicas foi desenvolvido em 1945. O processo consistia em preparar tecidos superhidrofóbicos ao mergulhar materiais têxteis (intrinsecamente ásperos devido à estrutura fina dos fios) numa solução com 4% em peso de metil-siliconado seguida de secagem a 100 °C. Os tecidos processados dessa maneira deram WCA superiores a 150 °.

O primeiro estudo sistemático sobre o efeito da rugosidade nos ângulos de contacto entre a água e superfície foi feito por Johnson e Dettre (1964). Ao pulverizar ceras em substratos de vidro planos, eles controlaram a rugosidade da superfície através de tratamentos térmicos pós-pulverização. Com essas amostras, eles mostraram que o ângulo de contacto aumenta continuamente à medida que a rugosidade superficial se intensifica (Kim, 2008).

Tendo em conta os problemas ocasionados pela formação de gelo nos pavimentos betuminosos e inspirados na capacidade de autolimpeza de estruturas superhidrofóbicas naturais, têm sido feito estudos que visam a elaboração de revestimentos superhidrofóbicos para retardar o processo de congelamento de superfícies betuminosas em ambientes frios (Cheng et al., 2006).

Segundo Fang et al. (2013), existem atualmente duas principais técnicas para a introdução de nanomateriais em pavimentos betuminosos. O primeiro é por incorporação em volume, onde o nanomaterial é adicionado à mistura betuminosa ainda em seu processo de produção (antes da sua aplicação em campo), e o segundo por aspersão, onde o nanomaterial é uniformemente aspergido na superfície do pavimento com o auxílio de um dispositivo.

Considerando o custo de aplicação e dos nanomateriais ser relativamente menor em relação à técnica de incorporação na mistura betuminosa, neste trabalho adotar-se-á a técnica de aspersão. Ademais, como a mistura betuminosa possui grande viscosidade e componentes muito complexos, a técnica por

incorporação é de difícil aplicação devido à compatibilidade dos nanomateriais aos componentes do betume, bem como a polaridade, tamanho das partículas e a interação entre as interfaces da estrutura molecular entre o betume e o nanomaterial (Fang et al., 2013).

As técnicas para produzir superfícies superhidrofóbicas podem ser classificadas em duas categorias: (i) produzir uma superfície rugosa a partir de um material de baixa energia superficial ou (ii) modificar a superfície rugosa com um material de baixa energia superficial (Ganesh et al., 2011). Alguns trabalhos com êxito desenvolvidos nessa área são listados a seguir:

(i) Saito, Takai e Yamauchi (1997) produziram um revestimento superhidrofóbico ao misturar tetrafluoretileno e fluoreto de polivinilideno e verificaram que a adesão da camada de gelo diminuiu de acordo com o aumento da rugosidade do revestimento superhidrofóbico.

(ii) Mishchenko et al. (2010) estudaram o comportamento de gotículas dinâmicas que entram em contacto com superfícies nano e microestruturadas super arrefecidas. A análise experimental mostra que os materiais superhidrofóbicos altamente ordenados podem ser concebidos para permanecerem totalmente isentos de gelo até $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, devido à sua capacidade de repelir a água antes que ocorra a formação do gelo. Ainda, concluem que o gelo acumulado abaixo dessas temperaturas pode ser facilmente removido.

(iii) Ao utilizar uma dispersão coloidal com copolímero fluoroacrilato nanoparticulado modificado com nanopartículas de CaO, Nascimento et al. (2012) obtiveram revestimentos betuminosos superhidrofóbicos. A mistura betuminosa com nanopartículas incorporada apresentou aumento de 338% em sua rugosidade e uma redução de 95% no trabalho de adesão. Ainda, mostraram que o ângulo de contacto entre uma gota de água e a superfície betuminosa revestida com a dispersão coloidal foi de 163 ° , enquanto para a não revestida foi de 92 ° , como pode ser observado na Figura 8. Após decorridos 30 minutos, a mistura betuminosa modificada manteve-se com o mesmo valor de WCA, enquanto a não revestida variou para 0 ° .



Figura 8 – Comportamento das gotas de água em superfície betuminosa não revestida (esquerda) e revestida (direita) com CaO (Nascimento et al., 2012)

(iv) Pan et al. (2016) desenvolveram um revestimento superhidrofóbico com ângulo de contacto de 158° e excelente proteção contra o gelo e corrosão ao pulverizar uma solução de polimetil-metacrilato e nanopartículas de sílica hidrofóbica numa superfície de aço.

(v) Com o uso de politetrafluoretileno (PTFE), conhecido comercialmente por teflon, Arabzadeh et al. (2016) desenvolveram revestimentos superhidrofóbicos para misturas betuminosas. Primeiramente, aplicaram resina epóxi dissolvida em xileno em amostras de misturas betuminosas com superfície lisa. Em seguida, sobrepuseram o PTFE em solução de acetona em diferentes concentrações e taxas de aplicação (Figura 9). Com exceção da amostra com menor concentração em título (10%) e menor tempo de aplicação que obteve um ângulo de 125° , todas as outras apresentaram valores iguais ou superiores a 150° , sendo considerados materiais superhidrofóbicos (Figura 10). O maior ângulo medido foi de 166° na amostra com solução cujo título indicava 40% e 12s de aplicação. As amostras não revestidas, não apresentaram formação cilíndrica de gotas em sua superfície. Ainda, com o auxílio de um microtribómetro, verificaram que as amostras com menor tempo de aplicação apresentaram menores valores de atrito. Quanto à resistência ao rolamento, as amostras não tratadas apresentaram valores do teste do pêndulo britânico (PTV – *Pendulum Test Value*) de 70 (quando seca), 60 (quando húmida) e 48 (após congelamento), enquanto as amostras tratadas apresentaram valores de 81 (seca) e 77 (húmidas e após congelamento).

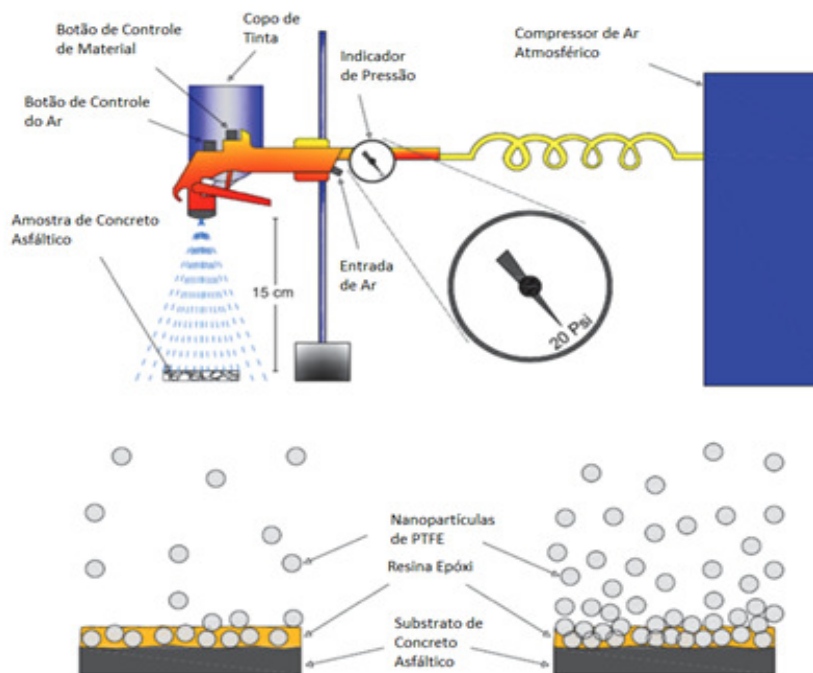


Figura 9 – Esquema da aplicação de PTFE nas misturas betuminosas adaptado de Arabzadeh et al. (2016) apud Rocha Segundo (2018)

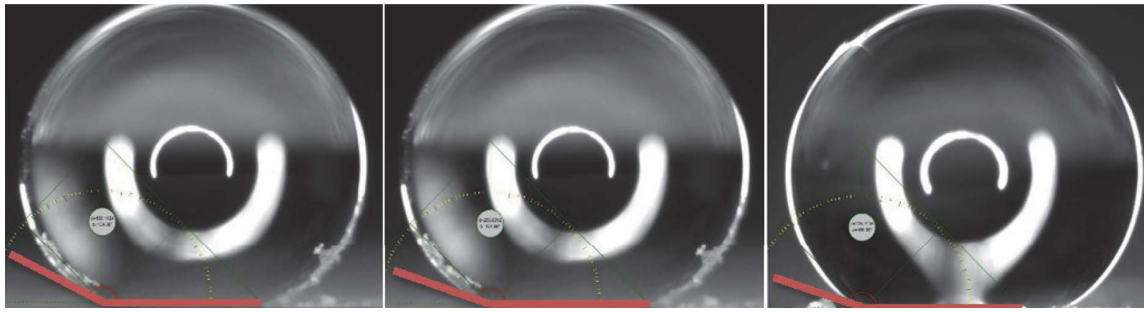


Figura 10 – Exemplo da medição do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície betuminosa (Arabzadeh et al., 2016)

(vi) Para diminuir a formação de gelo na superfície do pavimento, Peng et al. (2018) estudaram um revestimento superhidrofóbico com a pulverização de partículas em escala micrométrica e nanométrica de SiO_2 modificadas por um agente de fixação de silano (KH550) com borracha de silicone vulcanizada à temperatura ambiente (RTV). O teste do ângulo de contato e os resultados da observação morfológica da superfície indicaram que os ângulos de contacto das gotas de água aumentaram efetivamente devido às micro/nano estruturas ásperas da superfície superhidrofóbica produzida. O maior ângulo de contacto medido foi $166,7^\circ$ as partículas de SiO_2 foram pulverizadas numa taxa de 4 ml/m^2 . Quanto ao processo de congelamento das gotas de água na superfície do pavimento, verificou-se que àquele com o revestimento superhidrofóbico pôde retardar o tempo de congelamento em 25 minutos quando comparado ao de superfície sem revestimento, num mesmo ambiente de arrefecimento. No tocante à força de adesão entre o gelo e a superfície revestida houve diminuição de 84% comparada com a referência a uma temperatura de -5°C . A resistência à tração apresentada pela camada de RTV contendo 30 partes por cem partes (phr) SiO_2 foi 13 vezes maior em relação à camada com apenas RTV sem a adição de SiO_2 , o que é suficiente para suportar a tensão horizontal do veículo. Em suma, pode-se concluir que este revestimento possui propriedades antigelo e mecânicas superiores no pavimento betuminoso.

Esses estudos mostram que as superfícies superhidrofóbicas têm a capacidade de repelir a água e podem ter um efeito antigelo adequado. Como mencionado anteriormente, os pavimentos betuminosos são afetados pelas cargas dos veículos e devem satisfazer algumas propriedades mecânicas. Por conseguinte, os revestimentos repelentes à água devem satisfazer algumas dessas propriedades. Devido ao contacto dos pneus com o pavimento betuminoso, o revestimento deve resistir à tração, bem como estar suficientemente ligado ao pavimento. Entretanto, poucas pesquisas relevantes enfocam na influência desta propriedade em pavimentos betuminosos.

2.5. PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICA E AUTOLIMPANTE

A propriedade autolimpante é importante para os pavimentos rodoviários por contribuir para a retirada da sujidade da superfície aumentando o atrito entre o sistema pneu-pavimento garantindo maior segurança aos utentes do sistema rodoviário. Segundo Fujishima, Rao e Tryk (2000), a propriedade autolimpante pode ser garantida em superfícies superhidrofóbicas ou superhidrofilicas sem a necessidade de se incorporar uma nova nanopartícula. Baseada no efeito da flor de lótus (superfície superhidrofóbica), esta capacidade superficial pode ser fundamentada no fato das gotas de água poderem rolar mais facilmente sobre as superfícies levando consigo a sujidade que nelas estavam depositadas. Por sua vez, as superfícies superhidrofilicas podem possuir características autolimpantes uma vez que as gotas de água são espalhadas sobre a superfície que é mais facilmente lavada por remoção de sujidade adsorvida na superfície durante os períodos de chuva.

Em outro contexto, devido à sua capacidade de degradar poluentes orgânicos como óleos e gorduras adsorvidas, as superfícies fotocatalíticas também são consideradas autolimpantes. Esta característica é de grande importância na segurança viária por evitar derrapagens causadas pela presença desses compostos (Carneiro et al., 2013). Ao funcionalizar as misturas betuminosas com nanomateriais que concedam essa característica, pode-se evitar a colmatação dos poros e facilitar a drenabilidade da água, principalmente em pavimentos betuminosos porosos (drenantes) e garantir mais segurança aos utentes.

Atualmente, a emissão dos poluentes na atmosfera é uma das maiores preocupações no mundo. De modo geral, os setores de transporte e de atividades industriais são as principais fontes que contribuem para a emissão desses poluentes. Nomeadamente, os óxidos de azoto NO_x (principalmente NO e NO_2) e compostos orgânicos voláteis, que estão entre os mais perigosos, aumentando o risco de problemas respiratórios. Portanto, é altamente desejável a redução destes poluentes. Nesse sentido, o processo de oxidação avançada baseado no uso de materiais semicondutores demonstra alta eficiência na purificação de ar (Faraldos et al., 2016) ou líquidos efluentes (Baranda et al., 2014).

Alguns materiais semicondutores agem como agentes catalisadores em reações redox que promovem a fotodegradação de poluentes. Quando esses materiais, na presença de água (humidade) e de oxigênio, são irradiados pela luz ultravioleta (UV) emitida pelo sol são gerados radicais livres reativos que têm a capacidade de degradar poluentes orgânicos transformando-os em CO_2 e água, SO_2 em H_2SO_4 e NO_x em HNO_3 , entre outros (Fujishima e Honda, 1972; M. M. Hassan et al., 2010; Liu et al., 2015).

Agrios e Pichat (2005) afirmam que por apresentar baixa toxicidade, baixos custos de aplicação e compra, alta estabilidade e superhidrofilidade, o principal semiconductor que promove a capacidade fotocatalítica é o dióxido de titânio (TiO_2). Este material pode ser encontrado em três minerais compostos (anatase, rutilo e brookita), sendo a forma anatase a que apresenta a maior eficiência quanto à capacidade fotocatalítica (Bilmes et al., 2002).

O processo de fotodegradação de poluentes pode ser descrito como apresentado entre as Equações (2) e (11) (Agrios e Pichat, 2005; Chen e Poon, 2009; Zhao e Yang, 2003). Este é iniciado quando o TiO_2 absorve um fóton de energia maior que o hiato de energia (*band gap* do inglês). Desta forma, um elétron (e^-) passa da banda de valência para a banda de condução ($h\nu$), devido à diferença de energia entre essa, criando pares de elétrons-buraco (h^+) (*electron-hole* do inglês) que também são excitados, tornando-os agentes oxidantes e redutores, como observado na Equação (2). Esta energia é necessária para se iniciar o processo de fotocatalise heterogênea.



Como apresentado na Equação (3), o h^+ , com grande poder redutor, ao reagir com a água (humidade) gera hidroxilas (OH^\cdot) que apresentam grande poder oxidante. Por sua vez, o e^- realiza a redução da molécula de oxigênio para superóxido aniônico (O_2^-), como pode ser observado na Equação (4), que possui grande poder de degradação de poluentes.



Em seguida, o superóxido aniônico (O_2^-) reage com o H^+ , desassociado da água, dando origem ao HO_2^\cdot , como representado na Equação (5).



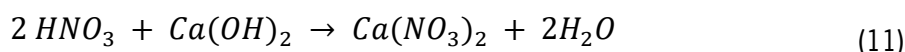
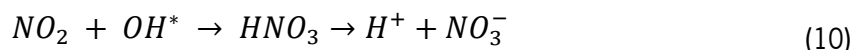
Então, os gases poluentes são degradados a partir dos radicais formados anteriores, como mostram as Equações (6) e (7).



Em seu trabalho, Osborn et al. (2013) apresentam as equações simplificadas relativas à fotodegradação do NO, aqui apresentadas para oxidação do NO₂ e do NO nas Equações (8) e (9), respetivamente.



Por sua vez, o nitrato (resultado da fotocatalise) é solubilizado em água, sendo removido pela chuva, como observado na Equação (10). Sais, como o nitrato de cálcio, são produzidos quando o nitrato entra em contacto com superfícies alcalinas, vide Equação (11).



A descrição do processo de fotodegradação de poluentes foi baseado nos trabalhos realizados para simplificar o entendimento do processo de degradação do gás NO que ocorre na superfície de um pavimento funcionalizado com TiO₂, que se encontra de forma esquemática na Figura 11.

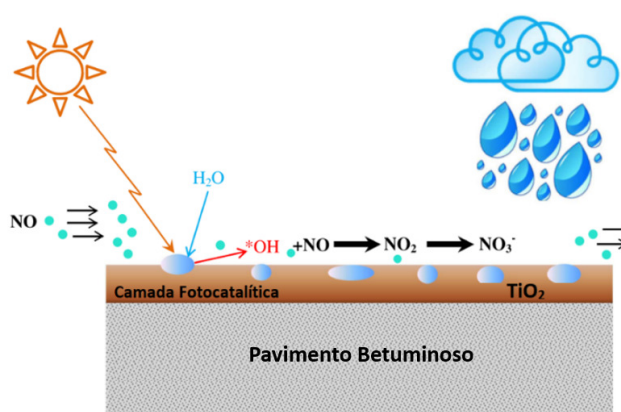


Figura 11 – Esquema da degradação do NO, adaptado de Hassan et al. (2012)

Segundo Bilmes et al. (2002), nos últimos anos, um grande número de soluções foram identificadas e testadas. Algumas delas baseiam-se na aplicação de partículas de dióxido de titânio diretamente no

pavimento rodoviário, uma vez que o efeito de fotocatalise é facilitado com a proximidade à fonte poluidora (Russell, 2010) e a habilidade do pavimento suportar os subprodutos acumulados da reação (Martinez et al., 2011).

Entretanto, o principal desafio dos pavimentos fotocatalíticos é a fixação das nanopartículas, influenciadas principalmente pelas intempéries, uma vez que a sua eficiência reduz em aproximadamente 80% em 100 dias (Bocci et al., 2016).

Desde a aferição dos benefícios da fotocatalise, pesquisadores têm dedicado seus trabalhos em busca do adequado suporte e sistema que este material pode ser fixado, seguindo os seguintes requisitos: (i) o processo de fixação do TiO_2 não deve inibir o efeito de fotocatalise, (ii) as partículas de TiO_2 devem ter boa adesão à superfície, (iii) a superfície deve ser quimicamente inerte, (iv) uma vez que a fotocatalise é uma reação superficial, a base de aplicação do TiO_2 deve possuir uma grande área superficial específica, e (v) a base de suporte deve ser compatível com o meio em que está inserida (Ângelo et al., 2013).

Em seu estudo, Carneiro et al. (2013) avaliou os benefícios da adição de nanopartículas de dióxido de titânio em misturas betuminosas de forma a conferir a propriedade fotocatalítica. Para aderir o TiO_2 , dois métodos de aplicação foram utilizados: (i) solução aquosa com dióxido de titânio, aplicada por pulverização, e (ii) TiO_2 como um aditivo, incorporado à mistura betuminosa. Chegaram à conclusão de que o uso de TiO_2 como aditivo (incorporação de volume) à mistura betuminosa foi capaz de promover a fotodegradação de um poluente orgânico. A eficiência fotocatalítica máxima de 45% foi obtida para amostras com a maior concentração de TiO_2 (com um teor de 6% em peso de betume). Quando usado como um revestimento de pulverização, o dióxido de titânio melhorou a eficiência fotocatalítica a 60% (para amostras pulverizadas com a solução de concentração 10 g / l). O estudo concluiu que a técnica de pulverização, ao contrário da incorporação de volume, tem grandes vantagens uma vez que melhorara a eficiência fotocatalítica, não produz quaisquer alterações na estrutura do betume e reduz substancialmente os custos da aplicação.

Ao longo das pesquisas bibliográficas feitas, observou-se a existência de importantes referências sobre a funcionalização quanto à fotocatalise de misturas betuminosas. Uma vez que os pavimentos rodoviários estão mais próximos das maiores emissões poluentes e possuem grande área superficial, esses possuem grande potencial fotocatalítico ao ser funcionalizado com TiO_2 . A partir dessa técnica, é possível promover capacidade fotocatalítica e autolimpante de forma a garantir benefícios sob o ponto de vista ambiental

com a captação de gases poluentes e ganhos na segurança viária dada pela degradação de óleos e gorduras nas superfícies desses pavimentos.

2.6. UTILIZAÇÃO DE RESINAS EM PAVIMENTOS

De forma a conferir diferentes propriedades à superfície do pavimento, existem vários tipos de soluções utilizadas para se ligar outros materiais à superfície do pavimento, após execução, como: resina epóxi, resina de poliuretano, resina acrílica e resina de metacrilato.

Constituída por dois componentes que são previamente misturados nas proporções indicadas pelo fornecedor, a resina epóxi é a mais antiga e, ainda, a mais utilizada. Um dos componentes é um endurecedor, responsável pela cura, enquanto o outro é a resina, que se apresenta de uma forma mais fluida. As propriedades da resina são alcançadas em função das proporções dos dois componentes, onde o tempo de cura varia entre 3 e 4 horas para aplicações em pavimentos com temperaturas superiores a 10 ° C (Izeppi et al., 2010).

Por sua vez, as resinas de poliuretano foram desenvolvidas essencialmente para diminuir o tempo de cura em temperaturas mais baixas, em comparação com outros sistemas (Izeppi et al., 2010). Em comparação com resinas epóxis, as de poliuretano apresentam maior flexibilidade e adesividade e não endurecem da mesma forma ao longo do tempo. Contudo, após vários anos de tráfego a sua durabilidade é inferior à das resinas epóxis (The Highways Agency et al., 2004).

Assim como a resina epóxi, a resina de acrílico é constituída por dois componentes, no entanto, apresenta um tempo de cura mais rápido do que as resinas epóxi, que se inicia apenas após o espalhamento dos agregados, que contêm o agente de cura.

De forma a confirmar a durabilidade e o custo benefício de um revestimento antiderrapante, o Departamento de Rodovias de Hong Kong (Highways Department of Hong Kong, 2012) com anos de experiências e de ensaios locais concluiu que o sistema antiderrapante baseado em resina epóxi apresenta melhores resultados em relação às acrílicas e de poliuretano.

Derivadas da resina acrílica, as resinas de metil metacrilato (monómero do acrílico) caracterizam-se principalmente pelo rápido endurecimento, possibilidade de aplicação em temperaturas muito baixas e indiferença à humidade relativa do ar. Indicadas para o uso em locais com intensos tráfegos e movimentações de veículos por serem altamente resistentes aos ataques abrasivos, são muito úteis para

situações com tempo limitado para a aplicação do revestimento e onde se procura, simultaneamente, boa adesão, boa resistência mecânica e química a ácidos e alcalinos. Devido à possibilidade de cura em temperaturas negativas, esse tipo de resina é indicado em áreas de congelamento (Azevedo, 2010). Estes revestimentos, assim como os à base de resinas de poliuretano, são normalmente utilizados quando é necessária uma resistência adicional ou específica, em relação às resinas epóxi.

Para a aplicação em pavimentos, as resinas podem ser classificadas em duas categorias de acordo com a temperatura de aplicação: aplicadas a frio ou aplicadas a quente. Adequada a volumes de tráfego baixos a médios, a aplicação a quente permite uma abertura ao tráfego em média de 20 minutos após a sua aplicação. Em contrapartida, a aplicação a frio, normalmente utilizada para volumes de tráfego elevados, apresenta um período mínimo de cura de 1 hora (The Highways Agency et al., 2004).

Quando aplicadas a quente (termoplásticas), o material que agregará as características desejadas à superfície do pavimento é previamente misturado com a resina, que neste caso é um termoplástico, armazenados e aquecidos em camiões para posterior aplicação na face desejada (Izeppi et al., 2010).

No processo a frio, não é necessário o aquecimento da resina e o ligante utilizado é o termoendurecível (resinas epóxis, de poliuretanos e de metil metacrilato). Este processo, costuma apresentar desempenho superior, tendo maior durabilidade em relação aos termoplásticos. Porém, este ligante tende a ser mais caro e apresentar cura mais lenta em comparação aos utilizados no processo a quente (Hampshire Conty Council, 2010).

Segundo Hampshire County Council (2010), os ligantes termoplásticos e os de metil metacrilato podem ser aplicados em superfícies de misturas betuminosas novas, logo após 24 horas. Contudo, recomenda-se um período de passagem de tráfego mais longo. Por sua vez, as resinas epóxis e de poliuretano devem ser aplicadas em superfícies novas após, pelo menos, três semanas da abertura ao tráfego. Este fato decorre do desgaste sofrido pelo betume da superfície do pavimento subjacente após a passagem de tráfego e, conseqüentemente, expondo os agregados de forma a permitir uma boa ligação com o sistema de resina.

A seguir, são apresentados alguns trabalhos desenvolvidos com a aplicação de resina:

(i) Em seu estudo, Faria da Silva (2016) avalia o efeito da aplicação de revestimentos superficiais na melhoria de características como o atrito, textura e aderência nos pavimentos, bem como a sua influência no desempenho mecânico. Para este trabalho, foram selecionados dois tipos diferentes de resinas para

a ligação de uma camada antiderrapante ao pavimento existente: uma resina epóxi (mais rígida) e uma resina à base de poliuretano (mais flexível). Os revestimentos de resina epóxi refletiram um acréscimo no módulo de rigidez e, conseqüentemente, numa menor vida útil à fadiga, enquanto aqueles com resinas de poliuretano apresentam melhor comportamento, face à resina epóxi, no processo de fadiga devido sua maior flexibilidade. Os revestimentos à base de resina sofreram uma desagregação pouco acentuada, sobretudo num desgaste da sua cor e, mesmo o revestimento com resina epóxi, aplicado sobre a mistura a frio, obteve um desempenho adequado, mostrando uma interação entre camadas melhor do que se esperava.

(ii) Como mencionado anteriormente, Arabzadeh et al. (2016) desenvolveram revestimentos superhidrofóbicos para misturas betuminosas com o uso de politetrafluoretileno (PTFE). De forma a aderir o PTFE à superfície do pavimento, foi aplicada resina epóxi de duas partes dissolvida em xileno em amostras de misturas betuminosas com superfície lisa. Em seguida, o PTFE disperso em acetona foi pulverizado sobre a resina epóxi.

(iii) Para a otimização da capacidade superhidrofóbica e resistência à derrapagem de revestimentos hidrofóbicos em pavimentos betuminosos, Nahvi et al. (2018), utilizaram o método de camada por camada (LBL), devido à superfície não planar do betão betuminoso, para depositar PTFE. Em seus estudos, uma camada de resina epóxi foi pulverizada sobre o substrato e, em seguida, o PTFE. A resina epóxi foi misturada com xileno e depositado por 3 s na superfície de cada amostra betuminosa.

3. MATERIAIS, MÉTODOS E METODOLOGIA

Este capítulo pretende descrever os materiais e métodos utilizados ao longo deste trabalho, bem como a metodologia adotada, com o intuito de enunciar e justificar os procedimentos adotados para a aplicação de nano e micromateriais na superfície de pavimentos betuminosos e posteriores ensaios de caracterização.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados neste estudo podem ser divididos em três grupos: i) misturas betuminosas, ii) nanomaterial e micromaterial e iii) resinas.

3.1.1. MISTURAS BETUMINOSAS

Neste estudo, utilizar-se-ão misturas betuminosas para a camada superficial com texturas diferentes, de forma a avaliar a sua capacidade antigelo e de fotodegradação. A escolha de duas misturas betuminosas diferentes teve como objetivo a análise do comportamento de diferentes regularidades superficiais e, conseqüentemente, da influência da quantidade de ligante no ângulo de contacto (WCA) quanto à repelência à água.

Todo processo de fabricação seguirá a norma europeia EN 12697-35 (2016) que descreve a metodologia para a realização de uma mistura betuminosa em ambiente de laboratório. Para evitar o envelhecimento da mistura, o processo de fabrico desta deve ser rápido, de modo que as temperaturas do betume, aplicação e compactação estejam dentro dos valores fixados, para cada tipo de classe de betume da mistura escolhida, como apresentado no Quadro 1. Ainda, é importante ressaltar que os agregados serão de origem granítica.

Quadro 1 – Temperaturas dos materiais e diferentes etapas de fabrico da mistura

| Materiais | Temperatura |
|-------------|-------------|
| Betume | 160 °C |
| Agregados | 180 °C |
| Mistura | 165 °C |
| Compactação | 155 °C |

As misturas betuminosas a serem utilizadas são: (i) Mistura I: AC 6 Surf PMB 45/80-60; e (ii) Mistura II: AC 10 Surf PMB 45/80-60. A mistura I apresenta uma granulometria uniforme, é composta em sua maioria por agregados intermediários (4/6) e por um ligante betuminoso comercial (em um percentual de 6%), o qual é modificado pelo polímero SBS (estireno-butadieno-estireno). Ademais, apresenta um volume de vazios elevado, o que proporcionará melhorias quanto às características superficiais. A mistura II é considerada rugosa para camadas delgadas e composta por ligante betuminoso comercial (em um percentual de 5,5%), o qual é modificado por SBS. No Quadro 2, são apresentados os percentuais de formulação das misturas e as suas principais propriedades: Baridade Máxima Teórica (BMT) e Volume de Vazios (Vv). A Figura 12 apresenta a curva granulométrica das misturas betuminosas.

Quadro 2 – Características das misturas betuminosas

| Mistura | Filler (%) | Pó 0/4 (%) | Brita 4/6 (%) | Brita 4/10 (%) | Ligante betuminoso (%) | BMT (g/cm ³) | Vv (%) | Nomenclatura Europeia |
|---------|------------|------------|---------------|----------------|------------------------|--------------------------|--------|-------------------------|
| AC 6 | 3 | 25 | 72 | - | 6 | 2,436 | 9,9 | AC 6 Surf PMB 45/80-60 |
| AC 10 | 4 | 28 | - | 68 | 5,5 | 2,431 | 4,2 | AC 10 Surf PMB 45/80-60 |

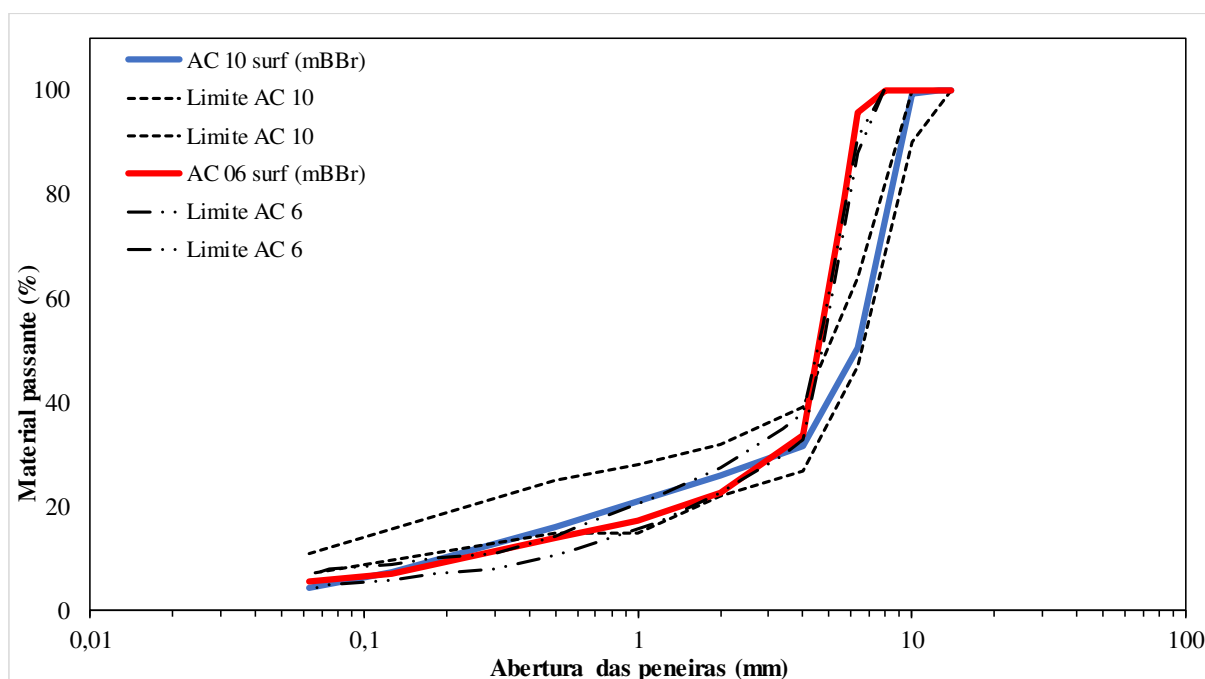


Figura 12 – Curva granulométrica das misturas e limites

As constituições quanto à textura das superfícies das misturas avaliadas podem ser observadas na Figura 13. Para a realização dos ensaios, as amostras foram confeccionadas com as seguintes dimensões: 30 x 40 x 3 cm³ para a mistura AC 6 e 30 x 40 x 3 cm³ para a AC 10.



a) Mistura I

b) Mistura II

Figura 13 – Superfície das misturas utilizadas neste trabalho

Para a análise do ângulo de contato, as lajes foram cortadas em provetes com geometria prismática de 25 x 25 x 30 mm³.

3.1.2. NANOMATERIAL E MICROMATERIAL

De forma a promover as características desejadas à superfície do pavimento, foram utilizados nesta investigação o politetrafluoretileno (PTFE) e o dióxido de titânio (TiO₂). As razões por ter se escolhido as micropartículas de politetrafluoretileno (número CAS 9002-84-0), da Sigma Aldrich, com tamanho de 1 µm, é por este ser um dos materiais mais conhecidos para reduzir a força de adesão do gelo devido sua baixa energia superficial e estabilidade química, além de apresentar resultados satisfatórios em trabalhos pioneiros em relação à repelência à água. As nanopartículas de dióxido de titânio (Aeroxide TiO₂ P25: 80% e 20% rutilo), da Quimidroga com tamanho entre 23 nm e 28 nm, foram empregues a fim de se promover a capacidade fotocatalítica e autolimpante garantindo benefícios sob o ponto de vista ambiental com a captação de gases poluentes e ganhos na segurança viária dada pela degradação de óleos e gorduras nas superfícies desses pavimentos.

3.1.3. RESINAS

No que diz respeito à resina, foram selecionadas para este estudo três tipos diferentes: i) resina bicomponente epóxi, ii) bicomponente à base de metacrilato e iii) monocomponente à base de

poliuretano. As proporções de mistura para as resinas foram pré-estabelecidas pelo fornecedor (NeoAsfalto – Portugal).

A introdução de diferentes resinas teve como objetivo propor uma solução mais resistente ao desgaste ao longo do tempo, de modo a prevenir intervenções precoces na via, além de analisar se estas proporcionam melhores características hidrofóbicas. A resina epóxi foi selecionada por estar disponível facilmente no mercado e seu preço inferior às demais. Como um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um pavimento antigelo, que torna necessária a utilização de materiais que possam ser empregados em situações de temperaturas mais baixas visto a possibilidade de se utilizar a tecnologia ao longo de todo o ano. Por isso, optou-se por também estudar o desempenho das resinas de metacrilato e de poliuretano que, segundo trabalhos anteriormente realizados, podem ser aplicadas em temperaturas mais baixas e são indiferentes à humidade relativa do ar.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. DETERMINAÇÃO DA BARIDADE MÁXIMA TEÓRICA

Uma vez que a formulação da mistura betuminosa é baseada em características volumétricas, faz-se necessário identificar se a mistura betuminosa produzida cumpre as características definidas inicialmente. Uma forma é a determinação da baridade máxima teórica (BMT), que constitui a relação entre a massa e volume de uma mistura betuminosa, sem vazios, a uma temperatura conhecida.

A norma EN 12697-5 (2018) determina que esta grandeza por ser obtida através de diversos métodos. Assim, para este estudo, a baridade máxima teórica foi definida pelo procedimento volumétrico (procedimento A), com o auxílio do picnómetro.

Primeiramente, o picnómetro com um volume conhecido é pesado ainda vazio. Coloca-se no picnómetro uma amostra de mistura betuminosa seca e não compactada e o conjunto deve ser pesado. A seguir, o picnómetro deve ser completado com água destilada até ficar praticamente cheio e, com recurso à introdução de vácuo a 4 kPa e à utilização de mesa vibratória, é retirado o ar do seu interior durante 15 minutos. Ao terminar a remoção de ar, procede-se o enchimento do picnómetro com água. Então, o picnómetro deve ser colocado em banho-maria a uma temperatura de 25 °C por, pelo menos, 30 minutos de forma a garantir que o conjunto esteja em equilíbrio de temperatura. Ao terminar esse período, o

exterior do picnómetro deve ser limpo e pesado imediatamente. Ao fim do processo, obtém-se todas as grandezas para a determinação baridade máxima teórica das misturas betuminosas em estudo.

A Figura 14 apresenta o picnómetro sobre a mesa vibratória ao longo do processo de eliminação de ar do seu interior. Ao lado esquerdo, encontra-se o recipiente com água a temperatura controlada de 25 °C onde o picnómetro será colocado para o processo de banho-maria.



Figura 14 – Picnómetro utilizado para a determinação da BMT (procedimento volumétrico)

3.2.2. MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO ENTRE AS GOTAS DE ÁGUA E AS AMOSTRAS

A capacidade superhidrofóbica é garantida para materiais com ângulo de contacto de uma gota de água e a superfície do material (WCA) maiores que 150 °, como apresentado no capítulo Revisão Bibliográfica. Para se medir o ângulo de contacto de uma gota de água e a superfície do material (WCA), gotas de água com 5 µL foram depositadas, com o auxílio de uma micropipeta, pelo menos em quatro pontos diferentes sobre a superfície de cada amostra. As gotas, devem ser grandes o suficiente para a sua deposição na superfície, e pequenas o suficiente para diminuir o efeito da gravidade sobre suas formas. Então, deve-se esperar para que essas entrem em equilíbrio estático.

Como visto anteriormente, para aferir a capacidade das superfícies de repelirem a água, existem os seguintes modelos: i) modelo de Wenzel (1936) considera que a água penetra nas microgeometrias da rugosidade da superfície; enquanto o ii) modelo de Cassie e Baxter (1944), considera que a água fica suspensa sobre a rugosidade da superfície. De acordo com Nascimento et al. (2012), o segundo modelo é o mais indicado para o estudo de misturas betuminosas.

Utilizando o equipamento OCA 15 *plus dataphysics* (Figura 15), uma gota de água de 5 μL é depositada suavemente na superfície a partir de uma seringa localizada acima do provete. Então, o perfil da gotícula é capturado com uma câmera de alta resolução. As linhas tangentes são desenhadas na interface sólido/líquido e líquido/ar, e, então, o ângulo de contacto é medido. Foram realizadas medidas do ângulo de contato de cada gota durante 2 minutos para os tempos 0, 5, 10, 20, 40, 60 e 120 segundos sob as condições ambientais da sala (humidade relativa e temperatura), sendo calculada a média dos valores para cada intervalo de tempo.

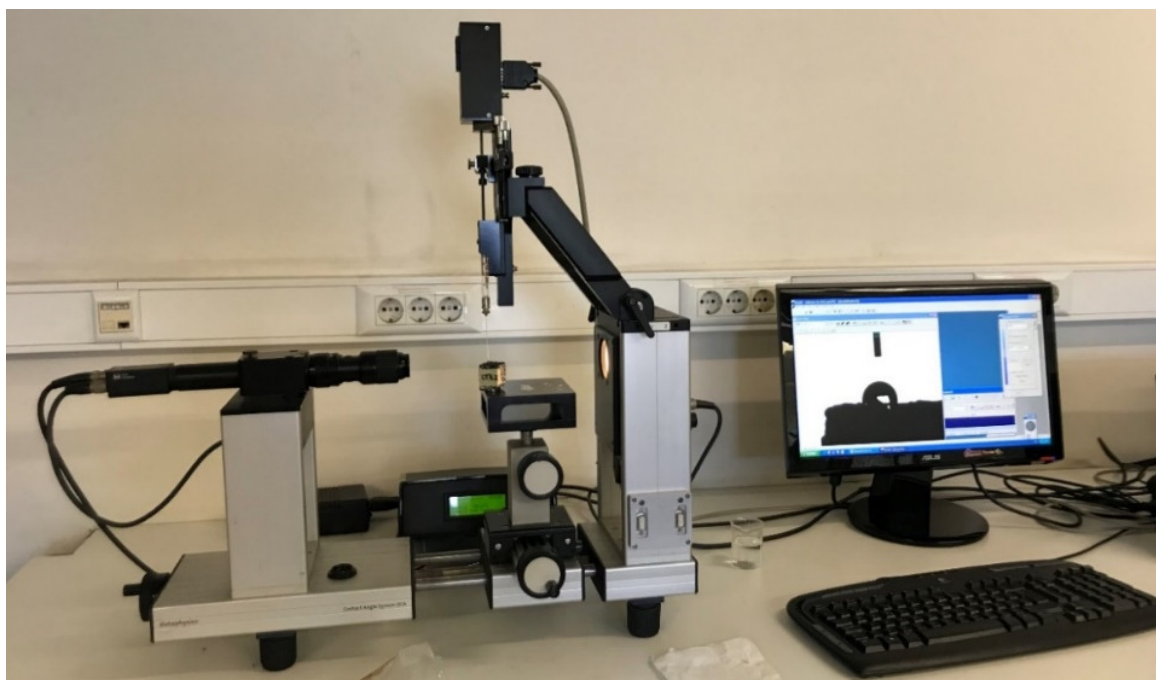


Figura 15 – Equipamento OCA 15 Plus Dataphysics para a medição do ângulo de contacto.

3.2.3. OBSERVAÇÃO DA FORMAÇÃO DE GELO

Segundo Peng et al. (2018), o tempo de congelamento de gotículas de água pode ser usado como um dos indicadores para avaliar o desempenho antigelo das superfícies superhidrofóbicas. Ao se depositar as gotas de água nas superfícies das amostras, essas devem ser colocadas numa câmara refrigerada a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. As condições de formação de gelo devem ser observadas e controladas por um termômetro. Assim, deve-se anotar a temperatura em que a água passou ao estado sólido, sendo essa considerada a sua temperatura de congelamento. Procedeu-se o registo fotográfico das amostras juntamente à medição de temperatura (Figura 21).



Figura 16 – Frigorífico adaptado com câmera de alta resolução e termômetro

3.2.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

Segundo Silva Ferreira (2016), ao estudar a interação da luz com a matéria, a espectrofotometria é um método que permite a realização de diversas análises ao identificar e quantificar substâncias químicas a partir da medição da absorção e transmissão de luz que passa através da amostra de forma a se medir a quantidade de luz que uma amostra absorve, transmite e reflete.

A avaliação da eficiência fotocatalítica é baseada na medição da degradação de Rodamina B (RhB) em função do tempo de irradiação de luz ultravioleta artificial (Carneiro et al., 2013). A fim de se avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras, procedeu-se à realização de ensaios no espectrofotômetro através da aquisição do espectro de absorbância de uma solução aquosa do corante Rodamina B (RhB), um composto orgânico de coloração rosa, em função do tempo de irradiação da luz ultravioleta (UV). Para se quantificar a eficiência dos processos de fotodegradação, um dos principais parâmetros é o rendimento (η), que pode ser calculado através da Equação (12) da Lei de Beer-Lambert.

$$\eta = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (12)$$

Onde:

η é a eficiência fotocatalítica (rendimento) em %;

A_0 é a absorbância máxima da solução RhB para o tempo inicial após a irradiação;

A é a absorbância máxima da solução RhB para o tempo “t” após a irradiação.

Primeiramente, a solução de Rodamina B é preparada com água destilada. Coloca-se 40 ml dessa solução em cada gobelé e, então, submerge-se uma amostra de mistura betuminosa, de referência ou funcionalizada. Após a colocação do provete no gobelé, este é selado com uma película plástica transparente, com pelo menos 90% de transmitância na faixa de comprimento de onda entre 292 nm e 900 nm, para se evitar a evaporação da solução, pois, caso esse fenômeno ocorra, poderá aumentar a concentração da solução levando ao aumento do pico máximo de absorção.

Posteriormente, o gobelé deve ser colocado numa câmara escura por 3h para garantir a absorção total da solução pelos provetes antes de expô-los à luz. Para a garantia da adsorção total deve-se medir as amostras em determinados tempos (0 hora, 1,5 hora e 3 horas).

A medição feita às 3h, corresponderá à hora zero quando devem ser submetidas à ação da radiação UV. Então, as amostras devem ser colocadas numa câmara de simulação (Figura 17) e expostas à ação de luz UV artificial com radiação de 7 W/m a uma distância de 25 cm da lâmpada de 300 W (OSRAM Ultra Vitalux lamp), que simula as condições de irradiação solar.



Figura 17 – Câmara de simulação de irradiação de luz UV

Para a avaliação da capacidade de fotodegradação dos provetes, foram retiradas amostras de 3 ml da solução aquosa durante o processo para a medição do espectro de absorbância e da concentração de Rodamina B no equipamento *UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu*, modelo UV-2501PC, como apresentado na Figura 18. Desta forma, a diminuição da variação da concentração da solução aquosa indica a degradação dos poluentes orgânicos.

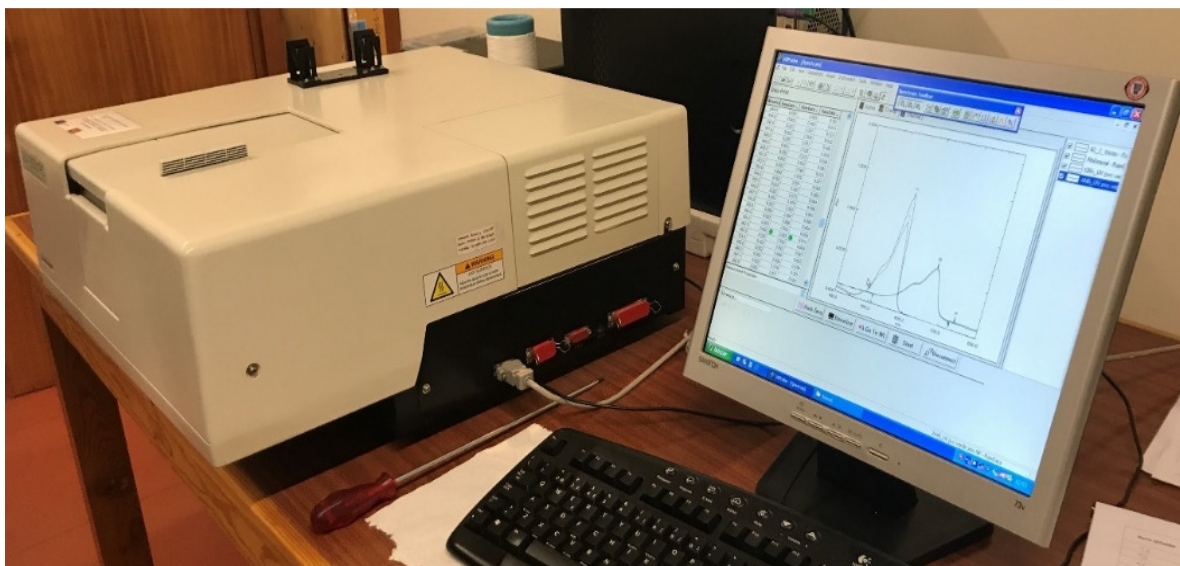


Figura 18 – Equipamento UV-Scanning Spectrophotometer Shimadzu (UV-2501PC)

3.2.5. ENSAIO DA FITA-COLA

Usado por mais de 40 anos para testar a aderência de uma camada de revestimento ou de tinta a um substrato, o ensaio da fita-cola (do inglês *Scotch Tape Test*) é definido como um método para avaliar a adesão de um revestimento a um substrato (Drdácký et al., 2012). Destarte, fez-se uso deste ensaio para se verificar a adesão do revestimento à superfície betuminosa.

Giorgi et al. (2006) usaram uma fita-cola 3 M Scotch transparente cortado em pedaços, não inferior a 2 cm de comprimento, e com uma área de superfície de contacto de cerca de 4 cm². Para a realização do ensaio, o pedaço de fita-cola foi pressionado contra a superfície de ensaio, e, após 3 min, foi destacado usando uma pinça de aço. Indicaram que o processo de destaque deve ser feito com uma ação rápida e constante.

Seguindo exemplos da literatura, para a realização do ensaio utilizou-se a fita-cola Scotch 600 3M com força de adesão de 3,5 N/cm. A fita-cola foi cortada em pedaços com 1,9 x 5 cm², pesada e aplicada à superfície do provete (Figura 19). Então, a fita-cola é alisada no lugar com o próprio dedo. Depois de percorridos 90 segundos da aplicação, aproveitando a extremidade livre, remove-se a fita puxando-a rapidamente em um ângulo perpendicular à superfície. A área da fita é então inspecionada e procede-se à medição da massa descolada da superfície dos provetes. Repetiu-se o ensaio três vezes para cada provete somando-se a massa desprendida final. Quanto menos material ficar retido na fita-cola, melhor é a adesão deste à superfície do provete.



a) Fita-cola utilizada no ensaio b) Fita-cola aplicada nos provetes c) Massa retida na fita-cola
Figura 19 – Ensaio da fita-cola para verificar a adesão do revestimento à superfície betuminosa

3.2.6. ENSAIO DE PÊNDULO BRITÂNICO

O ensaio modificado do pêndulo britânico pode ser utilizado para se avaliar a resistência à derrapagem da superfície. O ensaio deve ser realizado de acordo com a norma europeia EN 13036-4 (2011), utilizando um equipamento portátil, constituído por um pêndulo com uma superfície de borracha que desliza sobre o material a ser ensaiado, de forma a simular a travagem de um veículo numa superfície molhada a uma velocidade de 50km/h.

Realizada através da avaliação da energia absorvida pelo atrito, a medição do coeficiente de atrito é uma medição localizada e expressa em PTV (*Pendulum Test Value*). A medição deste ensaio representa indiretamente o atrito longitudinal entre a interface pneu-pavimento numa travagem com as características citadas.

De acordo com a norma anteriormente citada, o ensaio inicia-se pela definição do local onde será aplicado e a sua calibração através do seu nível bolha e com sua leitura calibrada para zero, como pode ser observado na Figura 20. Em seguida, a superfície deve ser molhada com água e o ensaio iniciado. O pêndulo deve ser posicionado de forma horizontal e preso, para posteriormente ser largado. Quando liberado, percorre sua trajetória até a outra extremidade do equipamento, que possui um ponteiro que acompanha o pêndulo até ele atingir seu ponto máximo.

O processo deve ser repetido cinco vezes, sempre com a molhagem da superfície e o registo de cada resultado. Segundo a norma europeia, caso as leituras venham a diferir em mais de três medições, o ensaio deve ser repetido até se obter três leituras sucessivas iguais. Vale ressaltar que a temperatura da água deve ser medida ao final do ensaio.

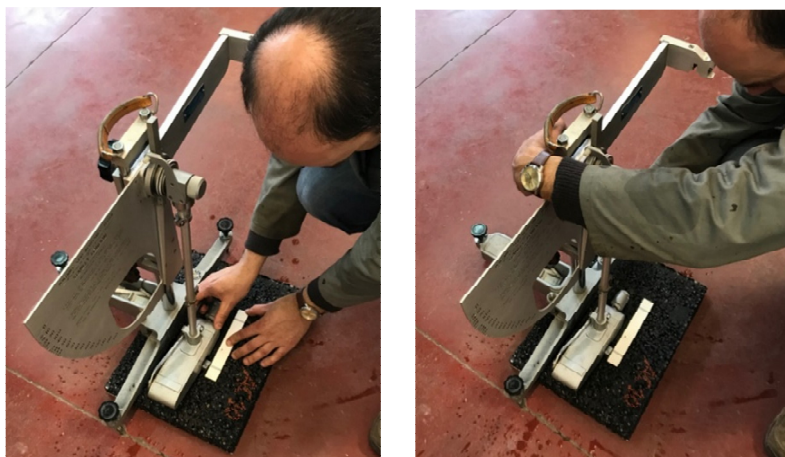


Figura 20 – Calibração e nivelamento do pêndulo britânico

Este ensaio é normalizado para a temperatura de 20 °C. Entretanto, caso seja realizado a temperatura diferente, deve ser feita a correção uma vez que para temperaturas inferiores o pavimento apresenta maiores valores de PTV e o oposto para temperaturas superiores.

3.2.7. ENSAIO DE ADERÊNCIA DO GELO À MISTURA BETUMINOSA

A força de adesão do gelo na mistura betuminosa pode ser considerada como outro indicador para avaliar o desempenho antigelo das superfícies superhidrofóbicas. A força de tração vertical aplicada à camada de gelo na mistura betuminosa pode ser usada para simular a tensão de tração causada pelo pneu. Desta forma, a força de aderência entre a camada de gelo e o pavimento betuminoso revestido com material superhidrofóbico pode ser avaliada através do ensaio de *pull-off*.

O objetivo do ensaio de *pull-off* é determinar a força de adesão entre a superfície e um determinado revestimento através de um equipamento que aplica uma carga de tração sob uma placa que se encontra aderida à superfície do revestimento, como pode ser observado na Figura 21. De acordo com a norma europeia EN 1050-12 (2016), a placa de tração deve possuir 50 mm de diâmetro, contudo, para este ensaio foram utilizadas placas de 38,5 mm de diâmetro disponíveis no Laboratório de Vias de Comunicação, pois o objetivo era comparar os diferentes revestimentos. Ademais, para garantir a aderência entre o gelo e a superfície da mistura betuminosa, adaptou-se a placa de tração com um filtro de poliéster, de modo a garantir a presença de água na superfície para a formação do gelo. Desta forma, os filtros foram previamente submersos em água destilada de modo que estes estivessem completamente saturados ao serem colocados na superfície em estudo. Após a colocação das placas de tração e do filtro de poliéster na superfície das placas betuminosas, o conjunto foi colocado numa câmara

refrigerada na temperatura de -10 °C até o congelamento da água. Então, procedeu-se o ensaio e à coleta de dados.



a) Equipamento



b) Frigorífico e equipamento

Figura 21 – Equipamento utilizado no ensaio de *pull-off*

Vale destacar que a aplicação da carga é realizada manualmente através de um manípulo lateral, de forma que o incremento de carga deve ser de acordo com a força de adesão esperada e de forma uniforme. Em cada ensaio registou-se a força máxima e o tempo de rutura. Então, a Equação (13) é utilizada para se determinar a força de adesão.

$$f_u = \frac{F_u}{A} \quad (13)$$

Onde:

f_u é a força de adesão em N/mm²;

F_u é a carga de rutura em N;

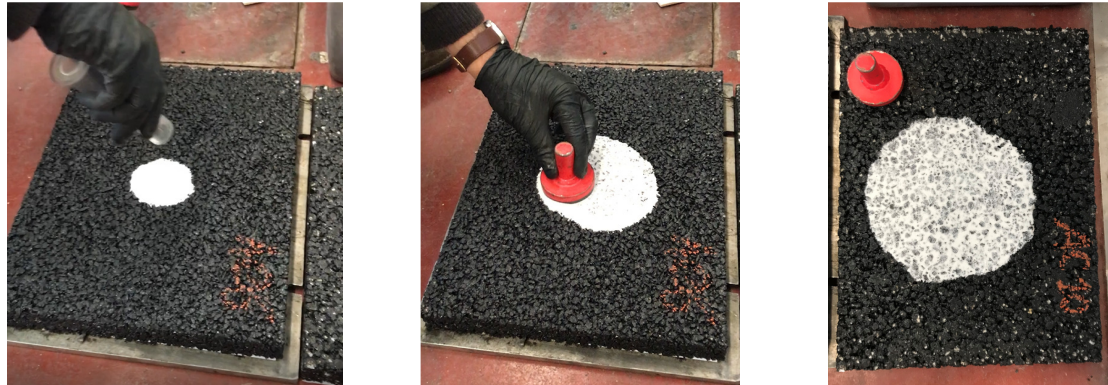
A é a área de contacto entre a placa e a superfície em mm².

3.2.8. AVALIAÇÃO DA MACROTEXTURA ATRAVÉS DO ENSAIO DE MANCHA DE AREIA

A avaliação da macrotextura pode ser realizada através do ensaio de mancha de areia, que consiste basicamente no espalhamento, com o auxílio de um pistão, de um determinado volume de areia monogranular sobre a superfície do pavimento, seguindo os preceitos da norma EN 13036-1 (2010).

O processo deve ser iniciado com a superfície seca e limpa, de forma a garantir que a medição realizada seja a mais realista e, conseqüentemente, correta. Na seqüência, deve-se colocar um determinado volume de areia (ou esferas de vidro, como no caso deste trabalho, especificadas na EN 13036-1 de

2010) sobre a superfície betuminosa, e, com o auxílio de um pistão, espalha-se o volume de areia de forma circular (Figura 22). O espalhamento deve acontecer até a obtenção de uma mancha de areia, o mais circular possível, cujo tamanho não se consegue aumentar. A determinação do diâmetro médio deve, então, ser realizada através da medição de quatro diâmetros igualmente espaçados na circunferência.



a) Deposição das esferas de vidro b) Espalhamento das esferas de vidro c) Mancha final

Figura 22 – Etapas do ensaio de mancha de areia realizado

Este método serve para analisar a macrotextura do pavimento ao se obter a profundidade média da textura superficial do mesmo. A profundidade média da textura (PMT), expressa em mm, é obtida através da Equação (14).

$$PMT = \frac{4V}{\pi D^2} \quad (14)$$

Onde:

PMT é a profundidade média da mancha de areia;

V é o volume de esferas de vidro conhecido (mm^3);

D é o diâmetro médio da mancha final (mm);

3.2.9. ENSAIO DE AVALIAÇÃO DA MACROTEXTURA EM MESA EQUIPADA COM LASER

Como alternativa ao ensaio de mancha de areia, o Laboratório de Vias de Comunicação desenvolveu um equipamento laser para a medição da profundidade média da textura (Figura 23). O equipamento deve

ser posicionado sobre a superfície a analisar, e é constituído por uma mesa metálica onde está incorporado um motor que permite movimentar o laser num plano horizontal, de forma a medir a distância entre esse plano e a superfície da laje, para cada posição conhecida do laser no plano. Através da medição da altura da superfície em vários pontos de uma determinada área, definida num programa associado ao equipamento, pode-se avaliar a profundidade da textura com o laser. Ainda neste programa, deve-se definir o espaçamento entre pontos e a velocidade de leitura (Faria da Silva, 2016).

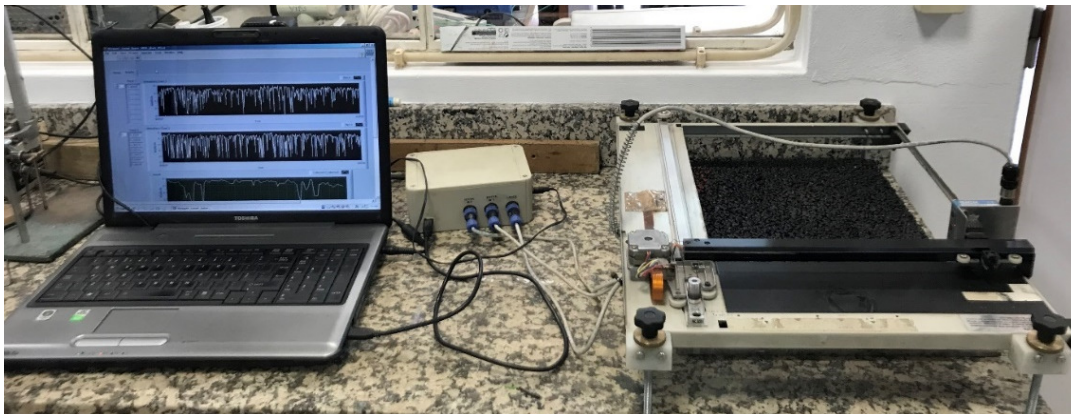


Figura 23 – Equipamento a laser desenvolvido no laboratório de Vias de Comunicação da Universidade do Minho para medir a textura

Segundo Valério da Silva (2017), este equipamento apresenta resultados mais fidedignos, em relação ao ensaio da mancha de areia que é pontual, por permitir registar valores nos planos x, y e z da macrotextura em contínuo além de captar irregularidades longitudinais da superfície com incrementos horizontais de 0,2 mm para uma resolução vertical até 0,01 mm.

A macrotextura e a rugosidade são propriedades quantificáveis através do método da profundidade média do perfil (do inglês *Mean Profile Depth - MPD*), expressa em mm, obtida com base na Equação (15). Ademais, este método permite desenhar a superfície em um gráfico 3D (Figura 24) para realização de análises qualitativas.

$$MPD = \frac{1^{\circ} \text{ Pico} + 2^{\circ} \text{ Pico}}{2} - \text{Nível médio} \quad (15)$$

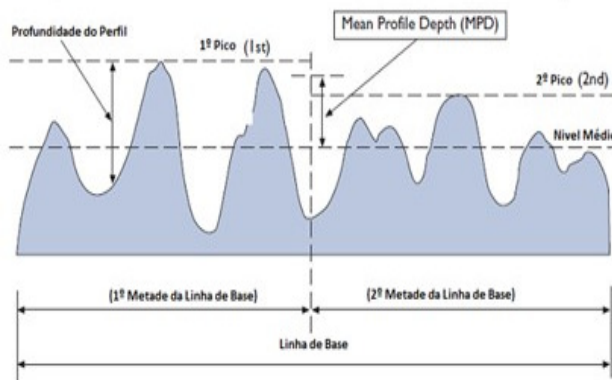
Onde:

MPD é a profundidade média do perfil (mm);

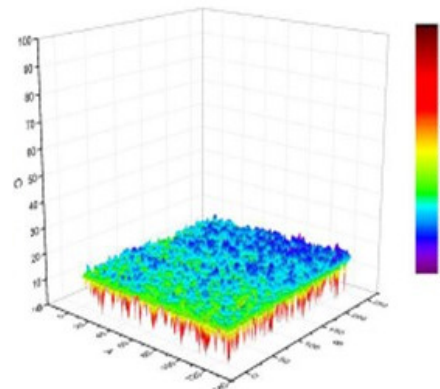
1° Pico é o valor máximo da profundidade de um intervalo (mm);

2º Pico é o valor máximo da profundidade de um intervalo (mm);

Nível médio é o valor médio da profundidade (mm).



a) Determinação do valor MPD



b) Macrotextura da superfície 3D

Figura 24 – Resultados do ensaio de macrotextura com o equipamento a laser (Valério da Silva, 2017)

3.2.10. PROCEDIMENTO DE APLICAÇÃO DA SOLUÇÃO

Destaca-se que todos os processos de aspersão realizados neste trabalho seguiram o esquema apresentado na Figura 25. A funcionalização dos primeiros provetes e lajes de misturas betuminosas ocorreu com a aspersão das soluções e resinas sobre a superfície dos provetes a uma distância de 30 cm, com o auxílio de uma pistola de vazão de 100 ml/min e pressão limitada a 20 psi. A pistola é acionada manualmente e, então, a solução é aspergida com a ajuda do ar comprimido que é liberado. Assim, esta é depositada na superfície em questão.

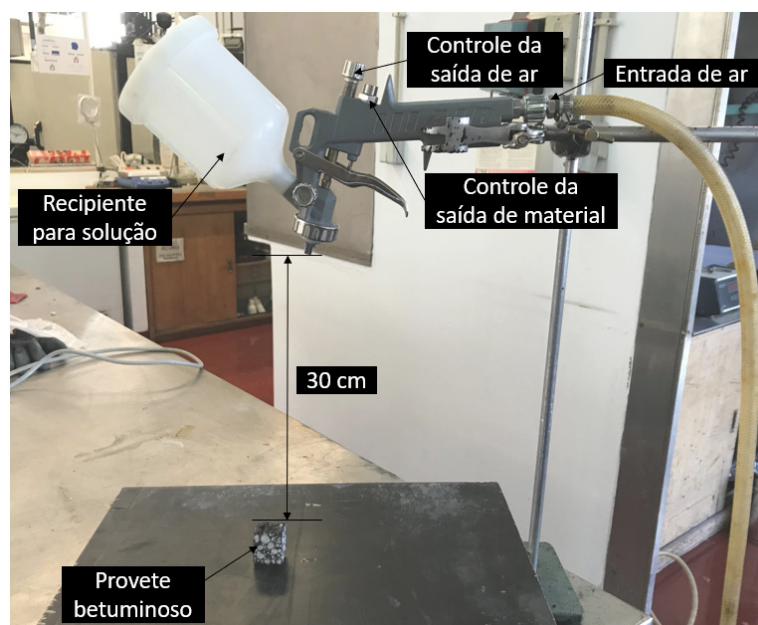


Figura 25 – Esquema do suporte e pistola utilizados para a aspersão de material

3.3. METODOLOGIA DO ESTUDO

De forma a atingir os objetivos propostos neste estudo, foram definidas três fases de estudo, após a seleção dos materiais e das misturas, a seguir apresentadas.

3.3.1. FASE 1 – AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DE MISTURAS FUNCIONALIZADAS COM SOLUÇÃO

A Fase 1 tem como objetivo definir a solução com as nano e micropartículas baseada na pesquisa bibliográfica de forma a obter uma superfície superhidrofóbica em pavimentos betuminosos. As suas propriedades físicas serão avaliadas pelos resultados de ângulo de contacto (WCA).

A definição das concentrações dos materiais utilizados foi baseada em resultados de trabalhos anteriores. Uma vez que a pistola é acionada manualmente, optou-se por aspergir sempre o mesmo volume de solução de forma a se melhor controlar a dispersão de material. Cada solução foi aplicada em quatro provetes (dois com a mistura AC 6 e dois com a mistura AC 10). Assim, foram funcionalizados 36 provetes para a escolha da solução com maior valor do WCA e 4 provetes foram mantidos como referência.

O sucesso desta técnica reside na capacidade de se conseguir aspergir as soluções com as partículas com o maior grau de dispersão possível, de modo a se evitar a formação de agregados.

Quadro 3 – Concentração de nanomateriais e de micromateriais

| Referência | Concentração PTFE (g/l) | Concentração TiO ₂ (g/l) | Acetona (CH ₃) ₂ CO (ml) | Etanol C ₂ H ₅ OH (ml) | Água H ₂ O (ml) |
|------------|-------------------------|-------------------------------------|---|--|----------------------------|
| Solução 1 | - | 4 | - | - | 20 |
| Solução 2 | - | 4 | 20 | - | - |
| Solução 3 | 4 | - | 20 | - | - |
| Solução 4 | - | 4 | - | 20 | - |
| Solução 5 | 4 | - | - | 20 | - |
| Solução 6 | 4 | 4 | 20 | - | - |
| Solução 7 | 4 | 4 | - | 20 | - |
| Solução 8 | 2 | 2 | 20 | - | - |
| Solução 9 | 2 | 2 | - | 20 | - |

O revestimento foi avaliado medindo-se o ângulo de contacto de quatro gotas de água destilada despejadas aleatoriamente sobre a superfície de cada provete, com o auxílio do equipamento OCA 15

plus dataphysics. Desta forma, foi possível eleger as concentrações que apresentaram melhores resultados referentes à capacidade hidrofóbica para cada mistura (AC 6 e AC 10).

3.3.2. FASE 2 – AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DAS MISTURAS FUNCIONALIZADAS COM RESINA E SOLUÇÃO

A Fase 2 tem por objetivo a avaliação do comportamento, quando à hidrofobicidade, dos diferentes tipos de resina aplicados na superfície de pavimentos betuminosos, juntamente com a solução com melhor desempenho que foi escolhida na Fase 1.

Devido à superfície não planar do betão betuminoso, optou-se por usar a técnica de revestimento LBL (*layer by layer* do inglês). Esta técnica consiste em, primeiramente, aspergir uma camada de material de ligação (para este trabalho foram utilizadas as diferentes resinas supracitadas) sobre o substrato e, posteriormente, pulverizar os materiais que proporcionarão as características desejadas (superhidrofóbica, autolimpante e fotocatalítica) na concentração que apresentou melhores resultados na fase anterior para cada mistura (AC 6 e AC 10).

Dois diferentes cenários podem acontecer durante a deposição das partículas e das resinas. O primeiro é a quantidade do nanomaterial e micromaterial exposto na superfície ser insuficiente. Neste caso, a quantidade de partículas de PTFE ou de dióxido de titânio aderidas à superfície será muito pequena ou as partículas afundarão na resina. Quanto ao segundo cenário, a dosagem das partículas é alta, acarretando com que algumas delas acumulem-se na superfície sem se ligarem ao substrato e a deposição dessas partículas não será económica.

De forma a dissolver as resinas para aumentar sua trabalhabilidade, utilizou-se o tolueno por ser um solvente em comum indicado para cada uma delas. As definições das concentrações utilizadas foram baseadas em trabalhos anteriores. As soluções foram aspergidas sobre a superfície betuminosa dos provetes a uma distância de 30 cm com o auxílio de uma pistola de vazão de 100 ml/min e pressão limitada a 20 psi.

Mais uma vez, os revestimentos foram avaliados medindo-se o ângulo de contacto de duas gotas de água destilada despejadas aleatoriamente sobre a superfície de cada provete, com o auxílio do equipamento OCA 15 *plus dataphysics*. Em casos onde houve muita diferença entre as medições de cada gota, despejaram-se outras até que se houvesse uma tendência entre os resultados. Desta forma, foi possível

eleger a combinação de resina com a solução definida na Fase 1 que apresentou melhor resultado referente à capacidade hidrofóbica em cada mistura (AC 6 e AC 10).

3.3.3. FASE 3 – AVALIAÇÃO QUANTO ÀS CAPACIDADES ANTIGELO E FOTOCATALÍTICA, RESISTÊNCIA AO DESLIZAMENTO E ADESÃO DAS PARTÍCULAS À SUPERFÍCIE

A avaliação das capacidades antigelo e fotocatalítica, bem como a resistência ao deslizamento e ao desgaste, serão avaliados nesta fase. As soluções utilizadas basearam-se nos resultados obtidos nas fases anteriores para o revestimento que apresentou os maiores ângulos de contacto.

Para a avaliação da capacidade de retardar a formação de gelo na superfície, foram feitas as caracterizações em temperatura negativa (-10 °C). Foram depositadas três gotas de forma aleatória na superfície de cada provete. As gotas ao serem depositadas têm aspeto transparente e ao congelar-se tornam-se opacas, sendo fácil a determinação do ponto de congelamento. Procedeu-se o registo fotográfico das amostras juntamente à medição da temperatura da superfície dos provetes.

Com o intuito de se avaliar o desempenho fotocatalítico dos provetes, procedeu-se à realização de ensaios no espectrofotómetro através da aquisição do espectro de absorbância de uma solução aquosa do corante Rodamina B (RhB) para cada amostra, em função do tempo de irradiação da luz ultravioleta. Para garantir a adsorção total da solução pelos provetes antes de expô-los à irradiação UV, colocaram-se os gobelés contendo os provetes e a solução com RhB numa câmara escura por 3h e mediu-se a absorbância nos tempos -3h, -1,5h e 0h para cada provete. Após a estabilização adsorção, o conjunto foi exposto à ação de luz UV artificial e a medição da absorbância foi feita para os tempos 1h, 2h, 4h e 8h. Para a avaliação, a diminuição da variação da concentração da solução aquosa indica a degradação dos poluentes orgânicos.

Para se avaliar a adesão do revestimento à superfície betuminosa, fez-se uso do ensaio de fita-cola. Para a realização desse, utilizou-se a fita-cola Scotch 600 3M com força de adesão de 3,5 N/cm, e cortada em pedaços de área 1,9 x 5 cm², aplicando-se uma área de 1,9 x 2,0 cm² sobre a superfície do provete e o restante da fita como apoio. Foram aplicadas duas fitas em cada provete e feita a soma do material retido nelas. A avaliação da eficiência de adesão do revestimento é feita através da comparação de massa retida na fita. Quanto menor a massa de material retido na fita-cola, melhor é a adesão deste à superfície do provete.

Tornar o pavimento betuminoso repelente à água foi o primeiro passo deste estudo. Para se garantir a segurança de circulação sobre revestimentos de superhidrofóbicos, a resistência à derrapagem deve ser avaliada. Por isso, procedeu-se ao ensaio de Pêndulo Britânico para a medição dessa característica superficial essencial. Para isso, fabricou-se uma laje para cada mistura (AC 6 e AC 10) com dimensões 30,0 x 40,0 x 3,0 cm³ que foram separadas em três faixas, como apresenta a Figura 26. As faixas F1 e F2 foram funcionalizadas com a combinação que apresentou maior tempo de congelamento da gota de água e maior adesão das partículas à superfície do provete. A terceira faixa, FRef, permaneceu sem funcionalização para servir como referência.

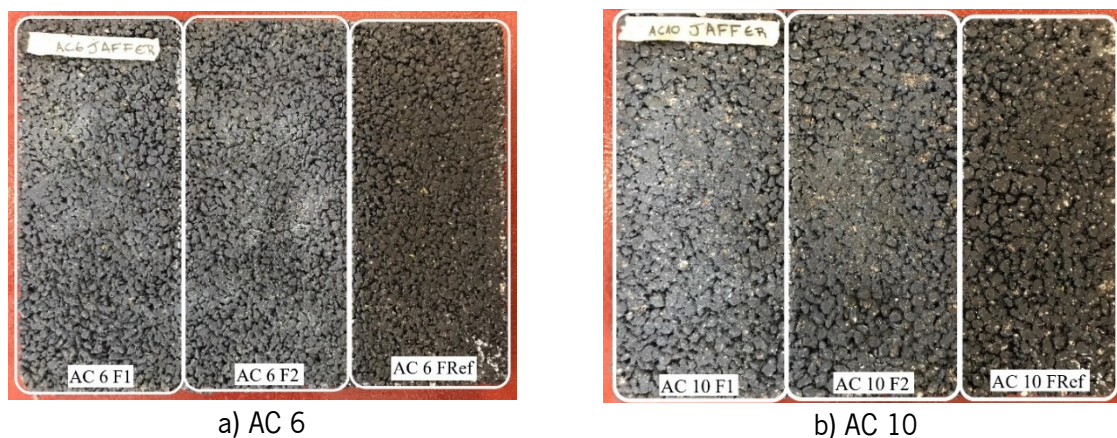


Figura 26 – Lajes funcionalizadas com o melhor revestimento superhidrofóbico e de referência

Outro indicador para avaliar o desempenho antigelo das superfícies superhidrofóbicas é a avaliação da força de adesão do gelo na mistura betuminosa. Esta foi avaliada através do ensaio de *pull-off* para as lajes funcionalizadas para o ensaio de Pêndulo Britânico. Vale lembrar que, para garantir a aderência entre o gelo e a superfície da mistura betuminosa, adaptou-se a placa de tração com um filtro de poliéster embebido em água. Após a colocação das placas de tração e do filtro de poliéster na superfície das placas betuminosas, o conjunto foi colocado numa câmara frigorífica na temperatura de -10 °C até o congelamento da água. Então, procedeu-se o ensaio e à coleta de dados.

Para a caracterização da superfície de ambas as lajes funcionalizadas, procedeu-se à avaliação quanto à macrotextura através da mesa equipada com laser, como alternativa ao ensaio de mancha de areia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A finalidade deste capítulo é apresentar, analisar e relacionar os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental desenvolvido e, como consequência, dar resposta aos objetivos deste trabalho. Desta forma, para se analisar as novas características adquiridas pela superfície betuminosa, os vários revestimentos criados foram comparados com as misturas de referência (sem a aplicação de um revestimento superhidrofóbico).

4.1. FASE 1 – AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DE MISTURAS FUNCIONALIZADAS COM SOLUÇÃO

A realização do ensaio de ângulo de contacto na Fase 1 é determinante para se definir a melhor solução a aspergir sobre a superfície do pavimento, uma vez que um dos principais objetivos deste trabalho é criar um revestimento antigelo.

Para facilitar a leitura dos resultados da Fase 1, apresenta-se no Quadro 4 a nomenclatura e respetivo significado de cada provete. Vale destacar que, quando não informado, os ensaios foram realizados à temperatura da sala. Como era o esperado, a solução com PTFE e água não apresentou solubilidade e, por isso, não foi representada.

Quadro 4 – Nomenclatura e significado das amostras da Fase 1

| Nomenclatura | Significado |
|--------------------------------------|--|
| AC 6 | Mistura AC 6 de referência (sem aplicação de PTFE, TiO ₂ e/ou resinas) |
| AC 10 | Mistura AC 10 de referência (sem aplicação de PTFE, TiO ₂ e/ou resinas) |
| AC 6 TiO ₂ -W | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de água (H ₂ O) |
| AC 6 TiO ₂ -ETH | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 6 TiO ₂ -CET | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 6 PTFE-ETH | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de PTFE disperso em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 6 PTFE-CET | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de PTFE disperso em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 6 TiO ₂ PTFE-ETH-4 g/l | Amostra de AC 6 aspergida com 2 g/l de TiO ₂ e 2 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 6 TiO ₂ PTFE-CET-4 g/l | Amostra de AC 6 aspergida com 2 g/l de TiO ₂ e 2 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 6 TiO ₂ PTFE-ETH-8 g/l | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ e 4 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 6 TiO ₂ PTFE-CET-8 g/l | Amostra de AC 6 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ e 4 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |

| Nomenclatura | Significado |
|---------------------------------------|---|
| AC 10 TiO ₂ -W | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de água (H ₂ O) |
| AC 10 TiO ₂ -ETH | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 10 TiO ₂ -CET | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ disperso em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 10 PTFE-ETH | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de PTFE disperso em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 10 PTFE-CET | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de PTFE disperso em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 10 TiO ₂ PTFE-ETH-4 g/l | Amostra de AC 10 aspergida com 2 g/l de TiO ₂ e 2 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 10 TiO ₂ PTFE-CET-4 g/l | Amostra de AC 10 aspergida com 2 g/l de TiO ₂ e 2 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |
| AC 10 TiO ₂ PTFE-ETH-8 g/l | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ e 4 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 10 TiO ₂ PTFE-CET-8 g/l | Amostra de AC 10 aspergida com 4 g/l de TiO ₂ e 4 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de acetona (CH ₃) ₂ CO |

As duas misturas betuminosas de referência foram submetidas ao ensaio do ângulo de contacto (WCA) para se avaliar sua repelência à água. Vale lembrar que o betume utilizado nas misturas é modificado pelo polímero SBS que, por sua vez, deve apresentar valores de WCA superiores aos do betume convencional. Desta forma, procedeu-se à medição do ângulo de contacto nos provetes de referência (sem a funcionalização com as partículas de TiO₂ e de PTFE). Na Figura 27 pode-se observar que a mistura AC 6 aparenta maiores valores do ângulo de contacto em relação à mistura AC 10. Pode-se constatar que o percentual de betume de cada mistura foi fator influente nos resultados do ângulo de contacto, uma vez que o betume apresenta características hidrofóbicas, isto é, ambas misturas apresentaram resultados entre 90° e 120°, podendo se concluir que são superfícies hidrofóbicas.

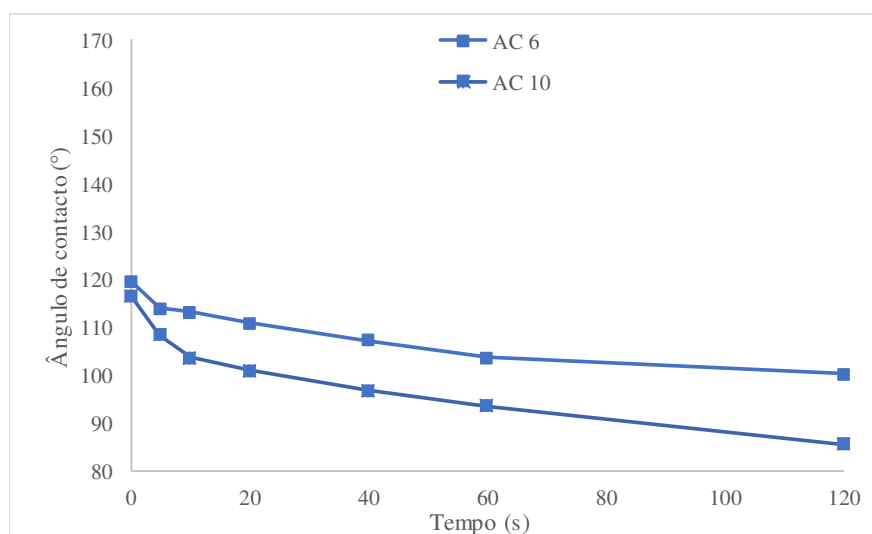
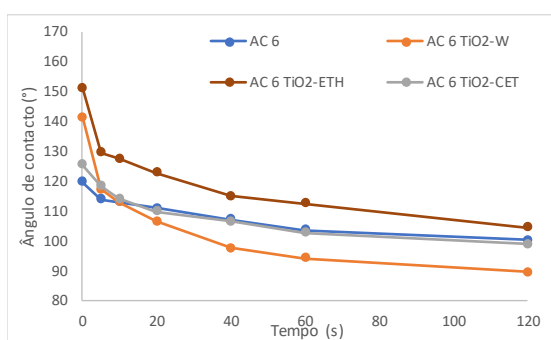
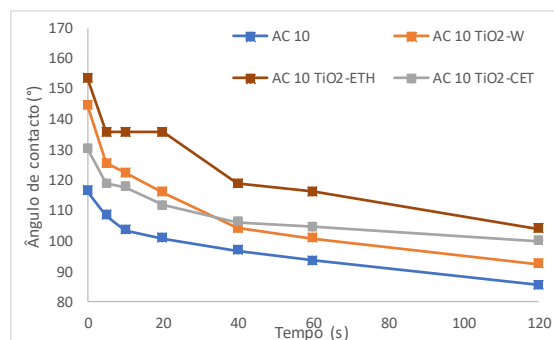


Figura 27 – Ângulo de contacto das misturas de referência

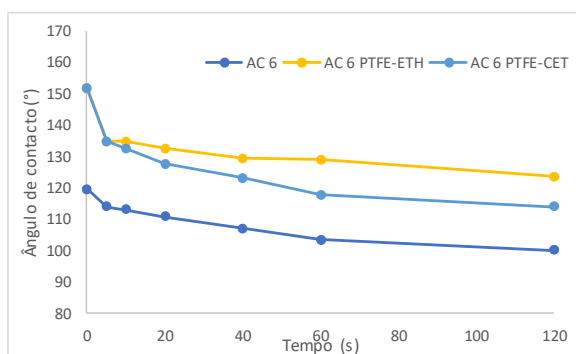
A Figura 28 apresenta os valores de ângulo de contacto em função do tempo para os provetes de referência e àqueles funcionalizados distintamente com PTFE e TiO_2 . Para àqueles funcionalizados com o TiO_2 , a melhor solução (maior ângulo de contato) em ambas misturas, foi para a solução com etanol, apresentando valores levemente superiores a 150° . Quer a mistura AC 6 quer a mistura AC 10, que foram funcionalizadas com TiO_2 em acetona ou água, apresentaram resultados de ângulo de contacto inferiores a 150° e superiores a 120° , indicando uma superfície mais que hidrofóbica. Por sua vez, as soluções com PTFE, apesar do ângulo de contacto inicial ser similar para as soluções com etanol e acetona, o seu comportamento ao longo do tempo variou de forma diferente entre as misturas. Para a mistura AC 6 a solução que apresentou melhor resultado ao longo do tempo foi a com o etanol, enquanto para a mistura AC 10 a que apresentou melhor resultado foi a solução com acetona. Entretanto, pela pequena quantidade de amostras e, conseqüentemente, pequena variabilidade no ensaio, não se pôde definir uma tendência desta solução quanto ao percentual de betume de cada mistura.



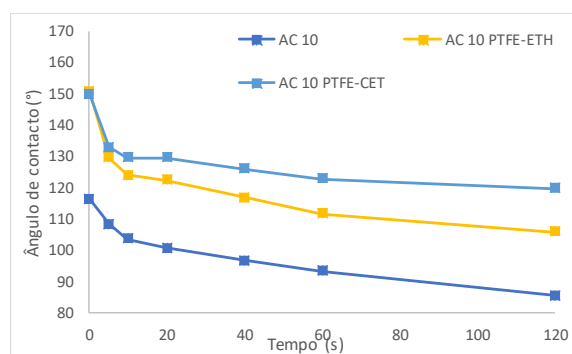
a) AC 6 de referência e funcionalizadas com TiO_2



b) AC 10 de referência e funcionalizadas com TiO_2



c) AC 6 de referência e funcionalizadas com PTFE



d) AC 10 de referência e funcionalizadas com PTFE

Figura 28 – Ângulo de contacto das misturas com a funcionalizações distintas de TiO_2 e de PTFE dissolvidos em etanol ou acetona

A Figura 29 apresenta a variação do ângulo de contacto em função do tempo para cada mistura (AC 6 e AC 10) funcionalizada com PTFE e TiO_2 dissolvidos em etanol ou acetona. Observa-se que em todos os

tratamentos, foram atingidos ângulos de contacto superiores a 150° (superhidrofóbicas) e, conseqüentemente, superiores aos das misturas de referência, melhorando a hidrofobicidade dos provetes.

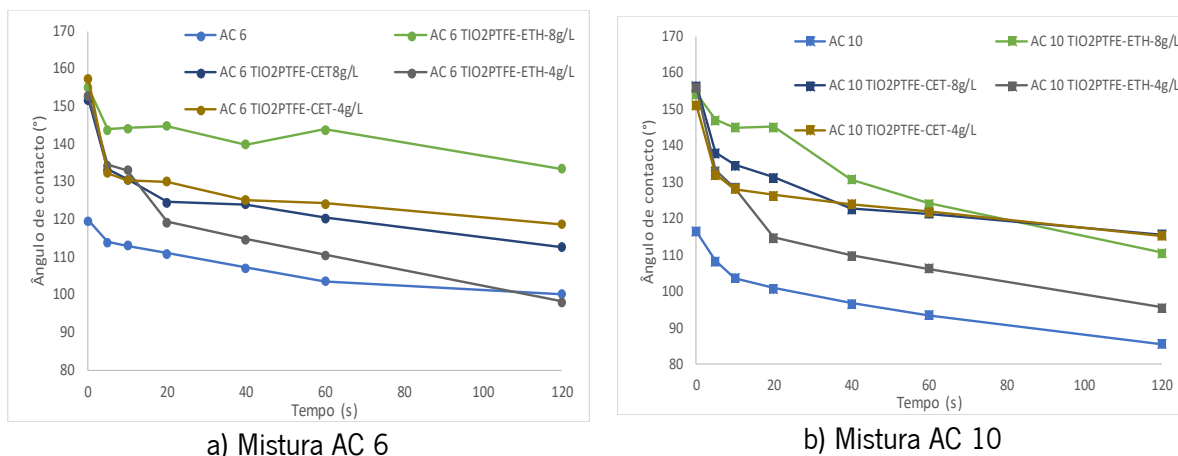


Figura 29 – Ângulo de contacto para os provetes funcionalizados com solução de PTFE e TiO_2 dissolvidos em acetona ou etanol

Para uma avaliação quanto ao tipo de solvente utilizado (etanol ou acetona), procedeu-se à criação da Figura 30. Em ambas misturas (AC 6 e AC 10), os melhores resultados de ângulo de contacto foram obtidos para a solução de 4 g/l de PTFE, 4 g/l de TiO_2 dissolvidos em 20ml de etanol. Para as soluções com acetona, os resultados foram muito similares, exceto para a solução com TiO_2 , que apresentou o pior resultado tanto para a mistura AC 10, quando para a mistura AC 6 (esta com resultados similares ao do provete de referência). Isso sugere uma menor interação entre o TiO_2 com a acetona e uma melhor interação deste com o etanol. Este desempenho também pode ser observado nas amostras funcionalizadas com PTFE e TiO_2 apresentadas anteriormente, onde os melhores resultados de ângulo de contacto foram obtidos nos provetes funcionalizados com etanol.

Portanto, conclui-se que todos os tratamentos apresentaram melhorias quanto à hidrofobicidade da superfície, e os resultados mais promissores de ângulo de contacto, quer para a mistura AC 6 quer para a mistura AC 10, ocorreram para a funcionalização com 4 g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 em solução com 20 ml de etanol. Por conseguinte, esta solução foi definida como a melhor solução para ser utilizada nas fases seguintes e será chamada de solução BS (*Best solution*).

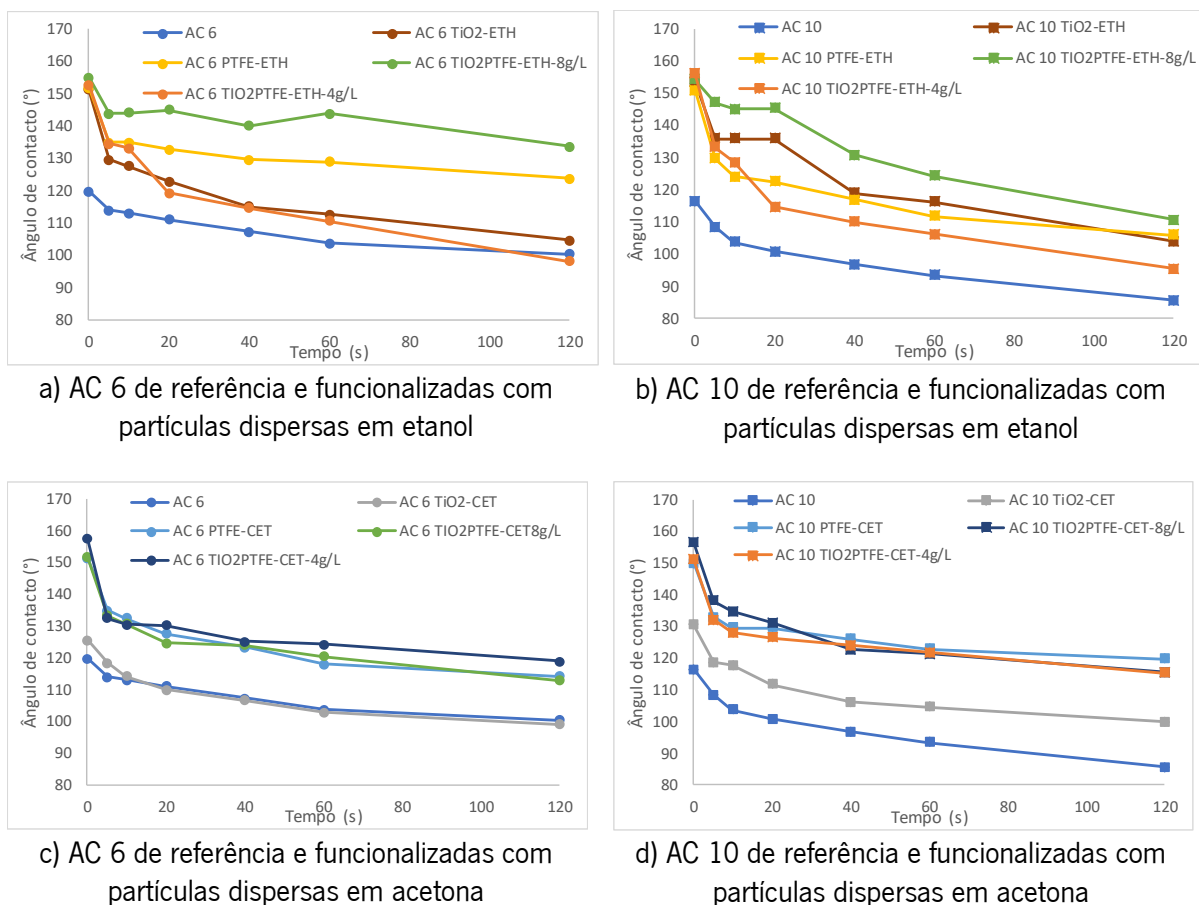


Figura 30 – Ângulo de contacto das misturas funcionalizadas em relação ao tipo de solvente

4.2. FASE 2 – AVALIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO DAS MISTURAS FUNCIONALIZADAS COM RESINA E SOLUÇÃO BS

Esta fase foi subdividida em duas. Primeiro, foi feita a avaliação do ângulo de contacto apenas das resinas, para se poder analisar o seu efeito, e depois as resinas foram funcionalizadas com a solução escolhida na Fase 1.

4.2.1. LOTE A – AVALIAÇÃO DAS RESINAS

Para a avaliação das resinas quanto à hidrofobicidade, funcionalizaram-se os provetes das misturas AC 6 e AC 10 com os diferentes tipos de resina (epóxi, metacrilato e poliuretano). A avaliação do comportamento das resinas é essencial pois serão o meio que fará a ligação entre o pavimento e as partículas dos materiais aspergidos, isto é, serão o meio de fixação das partículas. Ainda, mantiveram-se os provetes de referência para comparação com aqueles funcionalizados.

Para facilitar a leitura dos resultados do Lote A, apresenta-se no Quadro 5 a nomenclatura e respetivo significado de cada provete funcionalizado. Vale destacar que, quando não informado, os ensaios foram realizados à temperatura da sala.

Quadro 5 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote A

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|---|
| AC 6 EPX | Mistura AC 6 aspergida com 20 ml de resina epóxi |
| AC 10 EPX | Mistura AC 10 aspergida com 20 ml de resina epóxi |
| AC 6 MET | Mistura AC 6 aspergida com 20 ml de resina metacrilato |
| AC 10 MET | Mistura AC 10 aspergida com 20 ml de resina metacrilato |
| AC 6 POL | Mistura AC 6 aspergida com 20 ml de resina poliuretano |
| AC 10 POL | Mistura AC 10 aspergida com 20 ml de resina poliuretano |

Como observado na Figura 31, as resinas apresentam valores iniciais de ângulo de contacto inferiores aos dos provetes não funcionalizados. Entre as resinas, a que apresentou melhor desempenho foi a de metacrilato, que iniciou o ensaio com 103 ° (AC 6) e 104 ° (AC 10) e teve um leve decaimento até os 120 s, onde apresentou ângulos de contacto de 98 ° (AC 6) e 96 ° (AC 10), mantendo sua classificação como hidrofóbica. As demais resinas apresentaram ângulo de contacto inicial entre 85 ° e 91 °. Apesar das resinas não apresentarem resultados ao nível de superfícies superhidrofóbicas, decidiu-se seguir o estudo com os três tipos de resina de modo a avaliar a interação desta com as partículas de PTFE e TiO₂.

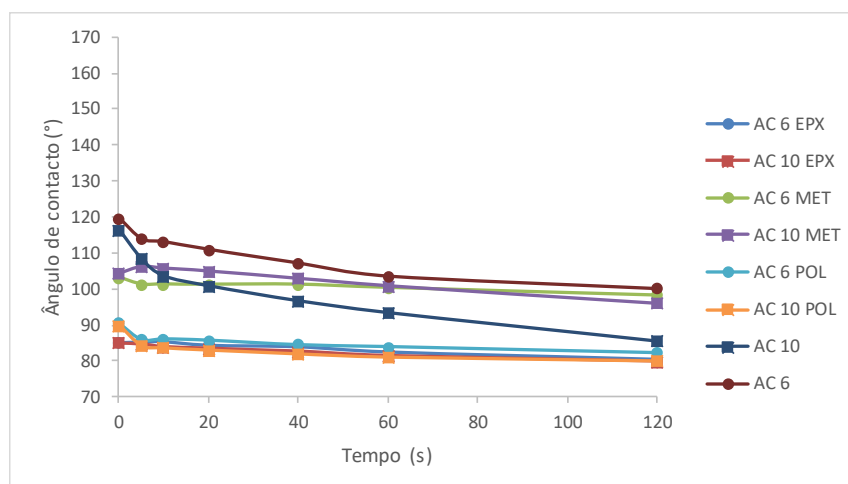


Figura 31 – Ângulo de contacto dos provetes de referência e dos funcionalizados com resina

4.2.2. LOTE B – AVALIAÇÃO INICIAL DAS MISTURAS FUNCIONALIZADAS COM RESINA E SOLUÇÃO

Por sua vez, o Lote B visa avaliar o ângulo de contacto para as misturas funcionalizadas com resina e a solução escolhida na Fase 1 (BS). A solução para cada mistura (AC6 e AC 10) foi aplicada de duas

formas: i) sobre a superfície funcionalizada com as resinas e ii) em solução com as resinas. A distinção dessas formas serviu para se avaliar a influência da dispersão das nanopartículas de TiO_2 e micropartículas de PTFE nas resinas.

O Quadro 6 apresenta a nomenclatura e respectivo significado de cada provete funcionalizado. Os ensaios foram realizados à temperatura da sala. Todos os provetes foram funcionalizados com 20 ml de solução de resina diluída em tolueno na proporção de 1:1.

Quadro 6 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote B

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|--|
| AC 6 EPX-BS | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 EPX+BS | Mistura AC 6 aspergida com 4g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) |
| AC 10 EPX-BS | Mistura AC 10 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 10 EPX+BS | Mistura AC 10 aspergida com 4g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) |
| AC 6 MET-BS | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 MET+BS | Mistura AC 6 aspergida com 4g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) |
| AC 10 MET-BS | Mistura AC 10 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 10 MET+BS | Mistura AC 10 aspergida com 4g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) |
| AC 6 POL-BS | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POL+BS | Mistura AC 6 aspergida com 4g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) |
| AC 10 POL-BS | Mistura AC 10 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 10 POL+BS | Mistura AC 10 aspergida com 4 g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 dispersos em 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) |

Observa-se na Figura 32, Figura 33 e Figura 34 que, mesmo os provetes sendo funcionalizados com as partículas de PTFE e TiO_2 , o ângulo de contacto inicial não é suficiente para se caracterizar as superfícies como superhidrofóbicas. Inclusive, apresentam valores inferiores aos provetes de referência (AC 6 e AC 10). Os valores iniciais mais próximos aos de referência e acima de 100° ocorreram nos provetes funcionalizados com a resina de metacrilato, nomeadamente AC 6 MET+BS, AC 6 MET-BS, AC 10 MET+BS e AC 10 MET-BS, com 113° , 111° , 113° e 106° , respetivamente.

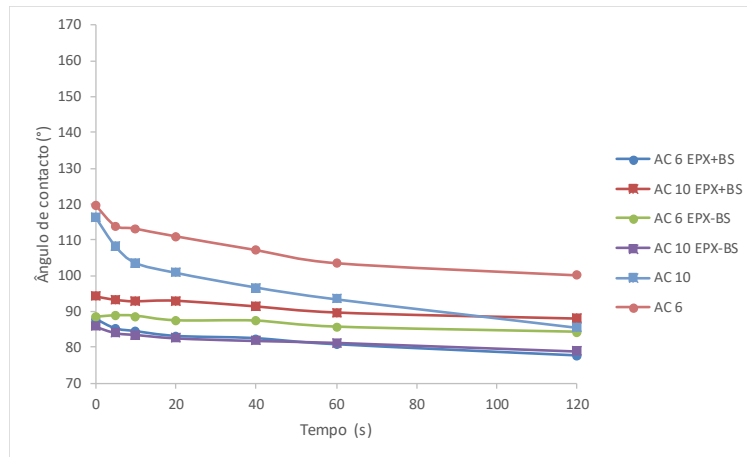


Figura 32 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina epóxi diluída em tolueno (1:1) e a solução BS

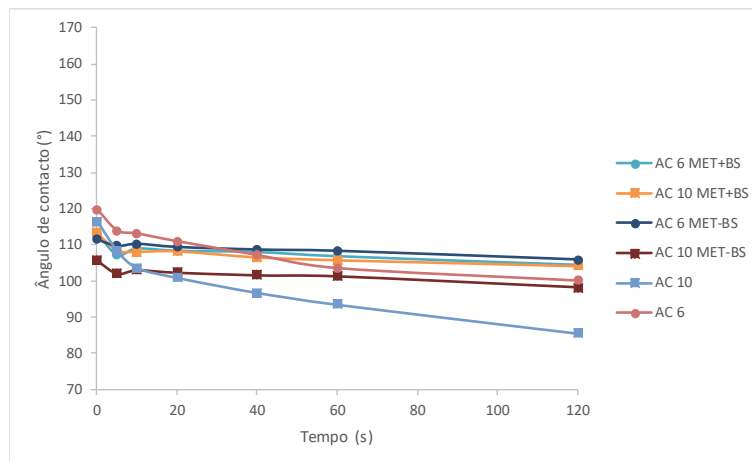


Figura 33 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de metacrilato diluída em tolueno (1:1) e a solução BS

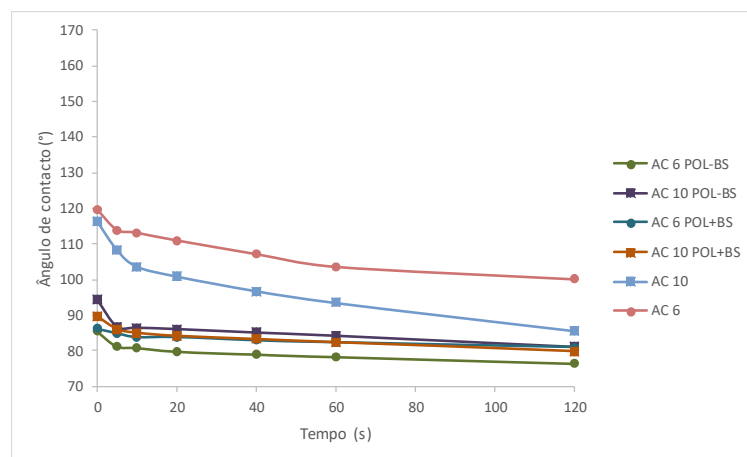


Figura 34 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno (1:1) e a solução BS

Visto que os valores encontrados assemelham-se aos da Fase A, pode-se concluir que os ângulos de contacto medidos referem-se aos da gota em contacto com a resina, tendo pouca influência das partículas de PTFE e de TiO₂. A razão da baixa hidrofobicidade pode ser atribuída à forma como as partículas de PTFE e TiO₂ são depositadas na camada de resina. Quando a quantidade de partículas é pequena, elas afundam na camada adesiva e o acúmulo de partículas não é suficiente para cobrir toda a superfície da amostra de maneira uniforme.

Ademais, o fato das partículas serem aspergidas juntamente com a resina, ou posteriormente em solução com etanol não resultou em diferenças significativas, o que sugere que a quantidade de resina é demasiada para essa quantidade de partículas, de forma que as partículas não ficam aderidas à superfície e acabam por afundar na película de resina.

4.2.3. LOTE C – AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE RESINA E DE SOLUÇÃO

No Lote C procurou-se avaliar se a diminuição da espessura de resina ou o aumento da quantidade da solução BS aspergida proporcionariam um ângulo de contacto superior, de forma a despistar o efeito da imersão de partículas na resina. Para isso, escolheu-se a resina que apresentou menor ângulo de contacto na fase anterior, a de poliuretano. Esta foi aspergida em quantidades diferentes (10 ml e 20 ml) e, posteriormente, sobrepostas pela solução BS e por uma solução com 40 g/l de PTFE e 40 g/l de TiO₂ dispersos em 20 ml de etanol. O Quadro 7 apresenta a nomenclatura e respetivo significado de cada provete funcionalizado.

Quadro 7 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote C

| Nomenclatura | Significado |
|----------------|---|
| AC 6 POL10-BS | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 10 POL10-BS | Mistura AC 10 aspergida primeiramente com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POL-BS40 | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 g/l de TiO ₂ e 40 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |
| AC 10 POL-BS40 | Mistura AC 10 aspergida primeiramente com 20 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 g/l de TiO ₂ e 40 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH) |

Em ambos os provetes funcionalizados com apenas 10 ml de resina de poliuretano e posterior aspersão da solução BS, observa-se na Figura 35 que o ângulo de contacto inicial aumentou significativamente em relação aos provetes funcionalizados no lote anterior. A conclusão que se pode chegar é que a

quantidade de resina continua a estar acima da ótima, de forma que as partículas de TiO_2 e de PTFE afundam na película criada. Este fato também pode ser observado para as amostras AC 6 POL-BS40 e AC 10 POL-BS40, que mesmo com uma concentração 5 vezes superior à da solução BS, o ângulo de contacto inicial foi levemente superior, passando de $85,49^\circ$ para $111,90^\circ$ e de $94,42^\circ$ para $100,98^\circ$, respetivamente.

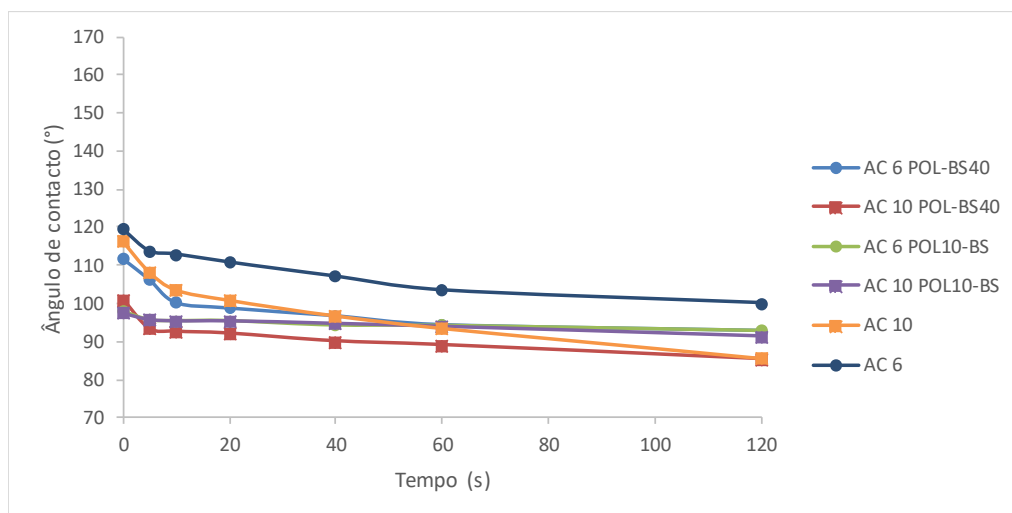


Figura 35 –Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno e solução BS ou solução com 40 g/l de PTFE e 40 g/l de TiO_2 dispersos em etanol

4.2.4. LOTE D – AVALIAÇÃO DA PROPORÇÃO ENTRE RESINA E SOLVENTE

Uma vez que os resultados desejados não estavam a ser alcançados, procurou-se avaliar se a proporção entre a resina e o tolueno estaria a contribuir para os valores de ângulo de contacto encontrado, uma vez que o tolueno é um solvente do betume e poderia estar a interferir no processo de funcionalização. As proporções escolhidas basearam-se em trabalhos anteriores, sendo a relação de 1:1 a mais recorrente. O Quadro 8 apresenta a nomenclatura de cada provete funcionalizado e sua respetiva descrição. Vale destacar, que para fins de análise, um dos provetes foi aspergido com resina e solução BS a apenas 15 cm de distância. Entretanto, os resultados obtidos não demonstraram que esse fato acarretou diferenças significativas para o ângulo de contacto e decidiu-se prosseguir com valor anterior (30 cm) para o restante das funcionalizações.

Através da Figura 36 pode-se concluir que a melhor proporção para a diluição da resina de poliuretano em tolueno é de 1 parte de resina para 1 parte de tolueno. Sendo assim, nas etapas seguintes adotou-se essa proporção. Entretanto, nenhum dos provetes apresentou ângulo de contacto superior ao das amostras de referência.

Quadro 8 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote D

| Nomenclatura | Significado |
|----------------------------|---|
| AC 6 POLSEMTOL10-BS (15cm) | Mistura AC 6 aspergida (15cm) com 10 ml de resina poliuretano e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLSEMTOL5-BS | Mistura AC 6 aspergida com 5 ml de resina poliuretano e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLSEMTOL10-BS | Mistura AC 6 aspergida com 10 ml de resina poliuretano e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLTOL10-BS | Mistura AC 6 aspergida com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLTOL10(2:1)-BS | Mistura AC 6 aspergida com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (2:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLTOL10(4:1)-BS | Mistura AC 6 aspergida com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (4:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC 6 POLSEMTOL5-BS | Mistura AC 6 aspergida primeiramente com 5 ml de resina poliuretano e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |

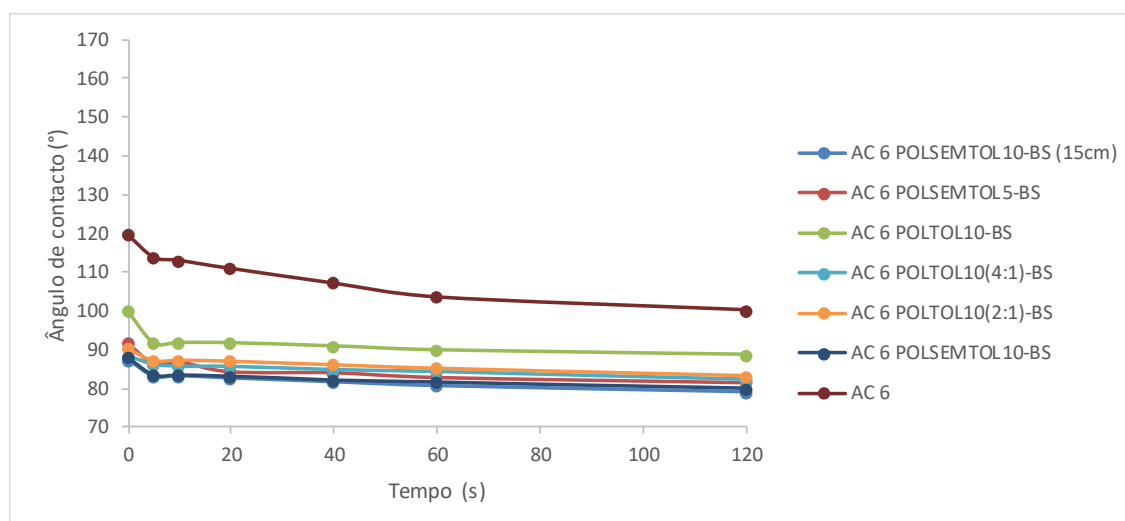


Figura 36 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina de poliuretano diluída em tolueno em diferentes proporções

4.2.5. LOTE E – AVALIAÇÃO QUANTO AO DESGASTE

Uma alternativa para se verificar se as partículas estariam a ser absorvidas pela película de resina, é submeter os provetes ao desgaste aleatório da superfície, de forma a remover parte da película deixando expostas as partículas de PTFE e de TiO_2 . Para isso, utilizaram-se os provetes funcionalizados em lotes anteriores, para possível comparação, bem como a criação de um novo provete, chamado de AC 6 POL5-80, com uma concentração 10 vezes superior à da solução BS para verificar se essa nova concentração conseguiria saturar a resina e as partículas de PTFE e de TiO_2 e por isso surgissem na superfície.

Quadro 9 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote E

| Nomenclatura | Significado |
|------------------------|---|
| AC 6 POL5-80 | Mistura AC 6 aspergida com 5 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml de solução e, posteriormente, com 80 g/l de TiO ₂ e 80 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH). |
| AC 6 POL5-80 DES | Mistura AC 6 aspergida com 5 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml de solução e, posteriormente, com 80 g/l de TiO ₂ e 80 g/l de PTFE dispersos em 20 ml de etanol (C ₂ H ₅ OH). Desgaste após cura da resina. |
| AC 6 POLTOL10-BS DES | Mistura AC 6 aspergida com 10 ml de solução de resina poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1. Desgaste após cura da resina |
| AC 6 POLSEMTOL5-BS DES | Mistura AC 6 aspergida com 5 ml de resina poliuretano e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1. Desgaste após cura da resina |

A Figura 37 comprova que as partículas de PTFE e de TiO₂ estavam submersas na película de resina. Em todos os casos, o ângulo de contacto registado após o desgaste foi superior, sendo a superfície caracterizada como mais que hidrofóbica. Entretanto, a necessidade de se ter o desgaste para um melhor desempenho quanto à repelência à água não é desejável por dois motivos: i) na abertura da rodovia, o efeito desejado ainda não estará a acontecer; e ii) uma vez que as rodas dos veículos costumam trafegar na maior parte do tempo sob a mesma trilha, o desgaste poderia ocorrer apenas nessas trilhas, deixando a região entre os eixos com este efeito reduzido.

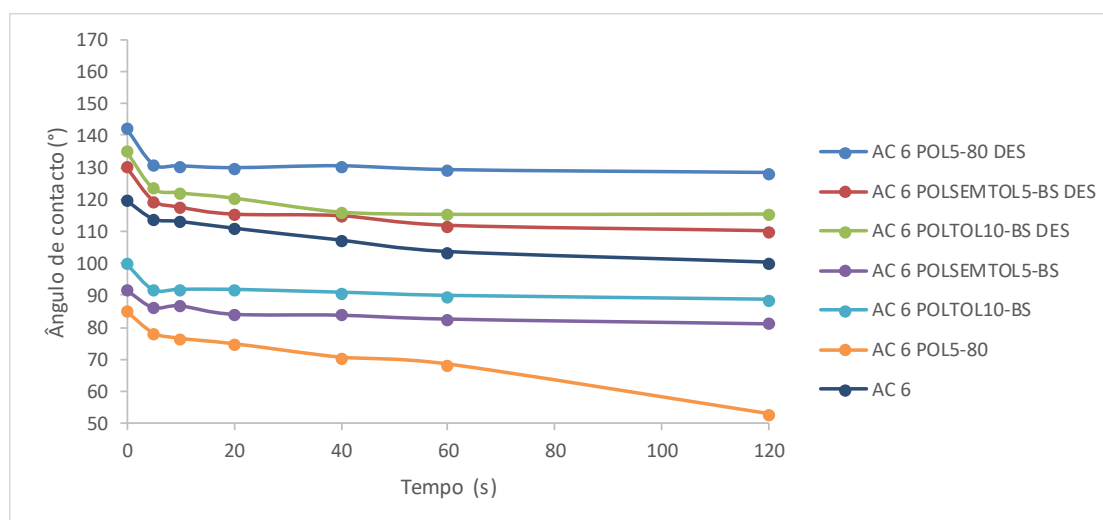


Figura 37 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados submetidos ao desgaste

4.2.6. LOTE F – AVALIAÇÃO QUANTO À QUANTIDADE DE RESINA

Ainda na tentativa de suprimir o efeito da submersão das partículas na resina, no Lote F procurou-se avaliar se a diminuição da película de resina proporcionaria um ângulo de contacto superior. Para isso,

escolheu-se a resina mais utilizada em trabalhos anteriores, a resina epóxi. Esta foi diluída em tolueno na proporção que apresentou maior ângulo de contacto na Fase 1 (1:1) e aspergida em quantidades entre 1 ml e 5 ml e, posteriormente, sobrepostas pela solução BS dispersa em 20 ml de etanol. Através do Quadro 10 pode-se obter o significado da nomenclatura de cada provete funcionalizado.

Quadro 10 – Nomenclatura e significado das amostras do Lote F

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|---|
| AC6 EPX1-BS | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 EPX1-BS | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 EPX2-BS | Mistura AC 6 aspergida com 2 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 EPX2-BS | Mistura AC 10 aspergida com 2 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 EPX3-BS | Mistura AC 6 aspergida com 3 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 EPX3-BS | Mistura AC 10 aspergida com 3 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 EPX4-BS | Mistura AC 6 aspergida com 4 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 EPX4-BS | Mistura AC 10 aspergida com 4 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 EPX5-BS | Mistura AC 6 aspergida com 5 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 EPX5-BS | Mistura AC 10 aspergida com 5 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |

O maior ângulo de contacto medido ($151,47^\circ$) ocorreu para 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão da solução BS, como observa-se na Figura 38. A conclusão a que se pode chegar é que as partículas de PTFE e de TiO_2 encontravam-se na superfície devido à espessura reduzida da película de resina, e não afundaram nesta como nos outros provetes. Vale ressaltar que a quantidade ótima de resina aqui encontrada está ligada à solução BS e, por essa razão, pode variar caso a solução de partículas aspergida sobre a película de resina seja diferente.

Por fim, para despistar o efeito das partículas serem absorvidas pela película de resina, empregou-se apenas 1 ml de cada tipo de resina (epóxi, metacrilato e poliuretano) dissolvida em tolueno (1:1) deixando expostas as partículas de PTFE e de TiO_2 da solução BS.

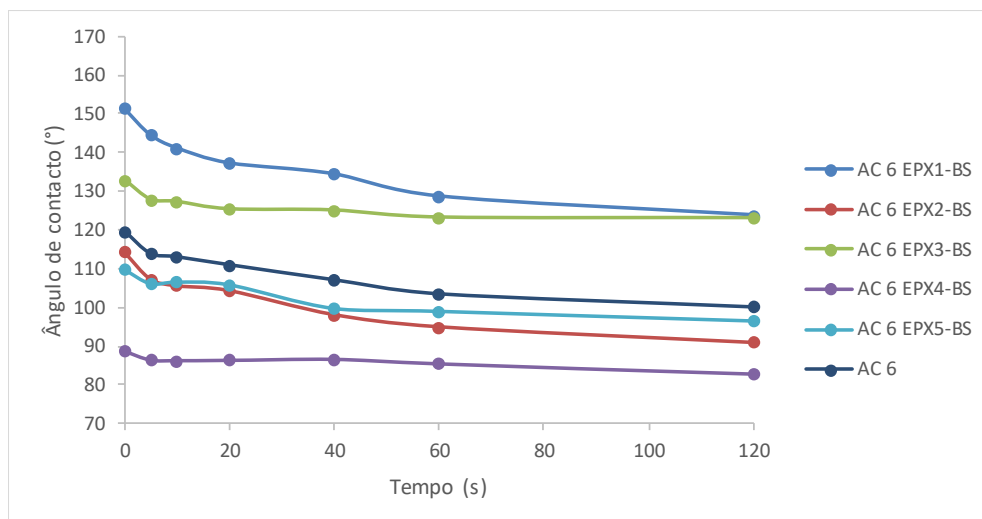


Figura 38 – Ângulo de contacto dos provetes funcionalizados com resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) em diferentes quantidades de aspersão e a solução BS

4.3. FASE 3 – AVALIAÇÃO QUANTO ÀS CAPACIDADES ANTIGELO E FOTOCATALÍTICA, RESISTÊNCIA AO DESLIZAMENTO E AO DESGASTE

A Fase 3 foi subdividida em seis partes: i) avaliação quanto ao tempo de congelamento da gota sob a superfície do pavimento, ii) avaliação quanto à eficiência fotocatalítica; iii) avaliação quanto à adesão das partículas à superfície betuminosa; iv) avaliação quanto à resistência à derrapagem; v) avaliação quanto à adesão do gelo à superfície e; vi) avaliação quanto à macrotextura.

4.3.1. AVALIAÇÃO QUANTO AO TEMPO DE CONGELAMENTO DA GOTA

O tempo de congelamento das gotas de água depositadas sobre a superfície dos provetes, bem como a temperatura superficial, pode ser usado como um dos indicadores para avaliar o desempenho antigelo do revestimento superhidrofóbico. Uma vez que foi despistado o efeito das partículas serem absorvidas pela película de resina, empregou-se apenas 1 ml de solução de cada tipo de resina (epóxi, metacrilato e poliuretano) dissolvida em tolueno (1:1) deixando expostas as partículas de PTFE e de TiO_2 da solução BS. Ainda, de forma a investigar se o aumento das partículas ajudaria no retardamento do tempo de congelamento das gotas, aspergiram-se 40 ml da solução BS em outros provetes. O Quadro 11 apresenta a nomenclatura dada aos provetes, bem como o seu significado.

A Figura 39 apresenta as gotas depositadas sobre a superfície dos provetes de referência no instante inicial e após o congelamento e a Figura 40 apresenta as gotas depositadas sobre a superfície de dois provetes funcionalizados no instante inicial e após o congelamento.

Quadro 11 – Nomenclatura e significado das amostras funcionalizadas com a solução de 1 ml de resina e aspersão da solução BS

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|--|
| AC6 X1BS2 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 X1BS4 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 X1BS2 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 X1BS4 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 L1BS2 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina de poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 L1BS4 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina de poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 L1BS2 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina de poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 L1BS4 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina de poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 T1BS2 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina de metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC6 T1BS4 | Mistura AC 6 aspergida com 1 ml de solução de resina de metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 T1BS2 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina de metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 |
| AC10 T1BS4 | Mistura AC 10 aspergida com 1 ml de solução de resina de metacrilato dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 40 ml da solução escolhida na Fase 1 |



a) Instante inicial



b) Instante após o congelamento total

Figura 39 – Gotas de água nos provetes de referência submetidos à temperatura negativa



a) Instante inicial



b) Instante após o congelamento

Figura 40 – Gotas de água submetidos à temperatura negativa

As condições de congelamento de cada gota foram observadas e a temperatura da superfície medida no instante do congelamento. Quando a água obviamente se tornou gelo na superfície da amostra, a temperatura da superfície foi considerada como sua temperatura de congelamento. A Figura 41 e a Figura 42 apresentam a relação entre o tempo e a temperatura de congelamento para os provetes das misturas AC 6 e AC 10, respectivamente. Em comparação com os provetes de controle, a única amostra que não apresentou aumento no tempo de congelamento e diminuição da temperatura de congelamento foi o tratamento com 1 ml de resina de poliuretano dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da solução BS. Em todos os outros casos, houve melhora tanto no tempo quanto na temperatura de congelamento. Isso pode ser explicado pelo fato das gotas de água nos provetes de referência terem uma grande área de contato sólido-água, devido seu menor ângulo de contacto, o que contribui para o processo de transferência de calor da gotícula de água para a superfície, enquanto que os provetes funcionalizados exibem menor área de contato sólido-água.

Comparando o tempo e a temperatura de congelamento de todos os provetes, pode-se concluir que, quer para a mistura AC 6 quer para a mistura AC 10, os provetes funcionalizados com 1 ml de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da solução BS foram os que apresentaram maior retardamento na formação de gelo. Para a mistura AC 6 funcionalizada com esse conjunto, a temperatura de congelamento das gotas foi de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (49 min), $-10,28\text{ }^{\circ}\text{C}$ (50 min) e em $-10,31\text{ }^{\circ}\text{C}$ (50 min). Enquanto que para o provete de referência AC 6 o congelamento de cada gota ocorreu em $-4,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (19 min), $-4,53\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 min) e em $-6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (24 min). Para a mistura AC 10 funcionalizada com esse conjunto, a temperatura de congelamento das gotas foi de $-7,97\text{ }^{\circ}\text{C}$ (40 min), $-9,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ (48 min) e $-10,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ (53 min) e para o provete de referência AC 10 foi de $-3,86\text{ }^{\circ}\text{C}$ (19 min), $-4,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20 min), $-4,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (26 min), $-4,81\text{ }^{\circ}\text{C}$ (29 min) e $-4,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ (18 min).

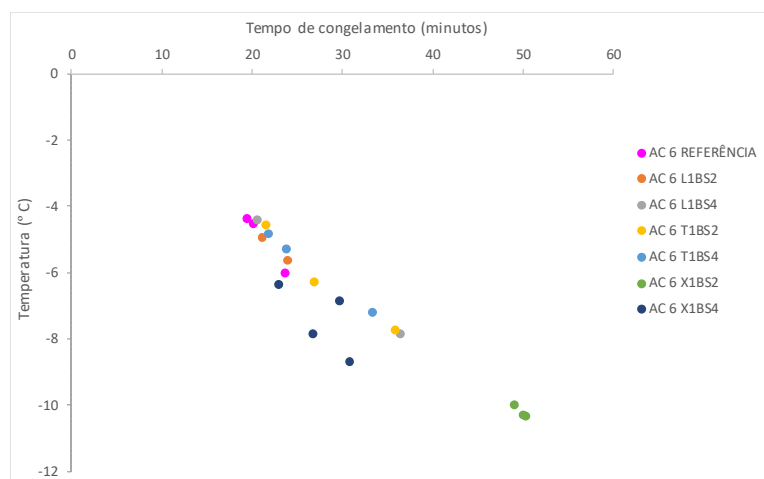


Figura 41 – Relação entre o tempo e a temperatura de congelamento dos provetes da mistura AC 6

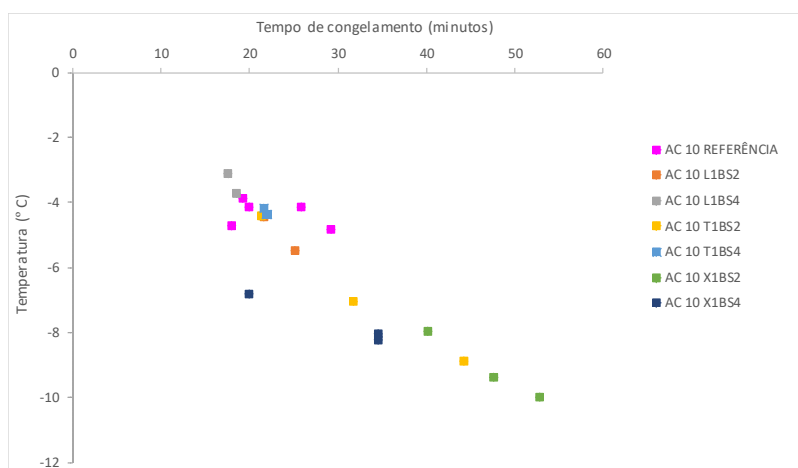


Figura 42 – Relação entre o tempo e a temperatura de congelamento dos provetes da mistura AC 10

4.3.2. AVALIAÇÃO QUANTO À CAPACIDADE FOTOCATALÍTICA

As propriedades fotocatalíticas e autolimpantes das provetes funcionalizados foram avaliados pela espectrometria UV-Visível pela irradiação de luz UV e da medição da variação da absorbância de uma solução aquosa de Rodamina RhB. A eficiência final de autolimpeza torna-se importante para a degradação dos compostos que estão em contacto com a superfície dos pavimentos pois permite melhorar a segurança rodoviária ao ajudar a remover resíduos superficiais.

Ao se executar o ensaio, notou-se que a coloração rosa da solução de RhB foi tornando-se mais clara (Figura 43), à medida que o conjunto era exposto à radiação UV. Este comportamento indica que a presença das partículas de TiO_2 atuam como catalisador das reações redox. Observou-se também que esta perda de cor da rodamina também aconteceu no gobelé com os provetes de referência, o que indica que também houve degradação.

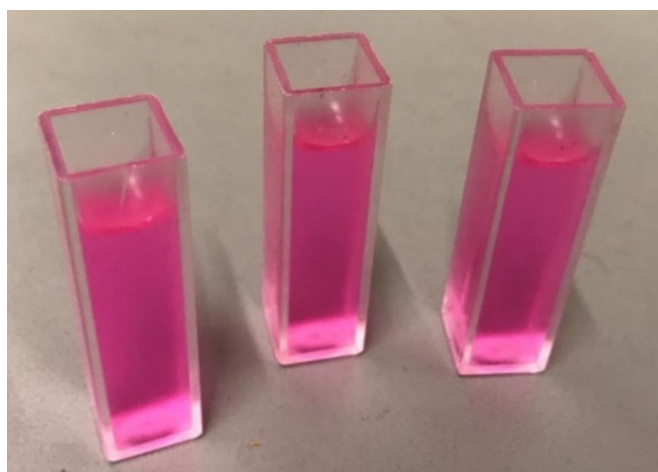


Figura 43 – Solução de Rodamina B (RhB) extraída dos gobelés para a medição de absorbância

A Figura 44 e a Figura 45 apresentam os valores referentes ao rendimento do processo de fotodegradação dos provetes de ambas misturas (AC 6 e AC 10). Como o esperado, após 8h de exposição à luz UV, observou-se que os piores rendimentos de fotodegradação ocorreram para os provetes de referência em ambas as misturas (31% para AC 6 e 27% para AC 10). Os demais provetes tiveram rendimentos de fotodegradação mais elevados após o período de 8h em relação aos de referência, variando entre 34% e 47% para a mistura AC 6 e entre 30% e 46% para a mistura AC 10.

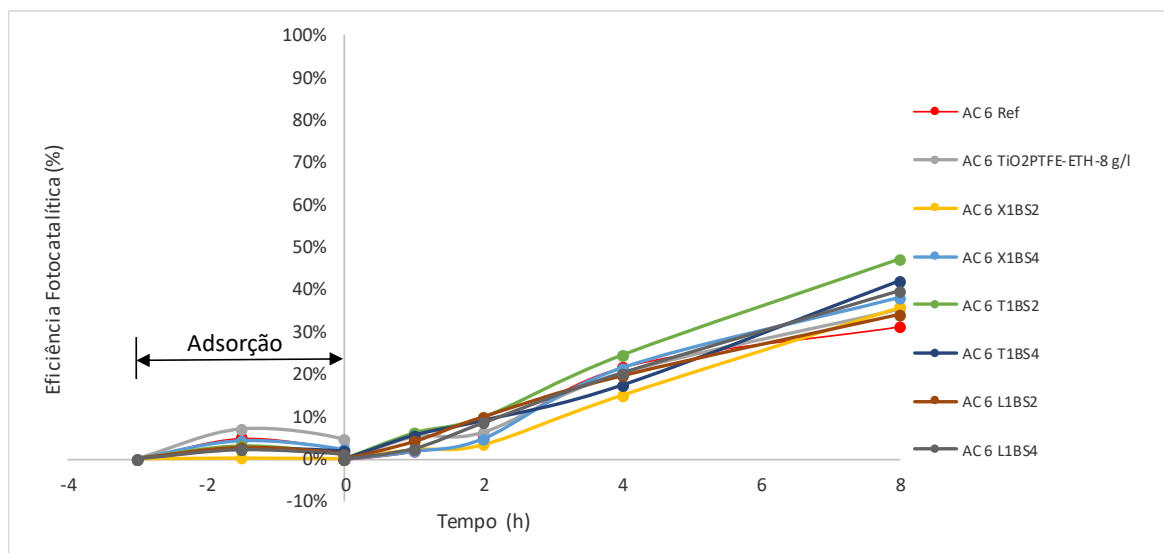


Figura 44 – Eficiência fotocatalítica dos provetes da mistura AC 6

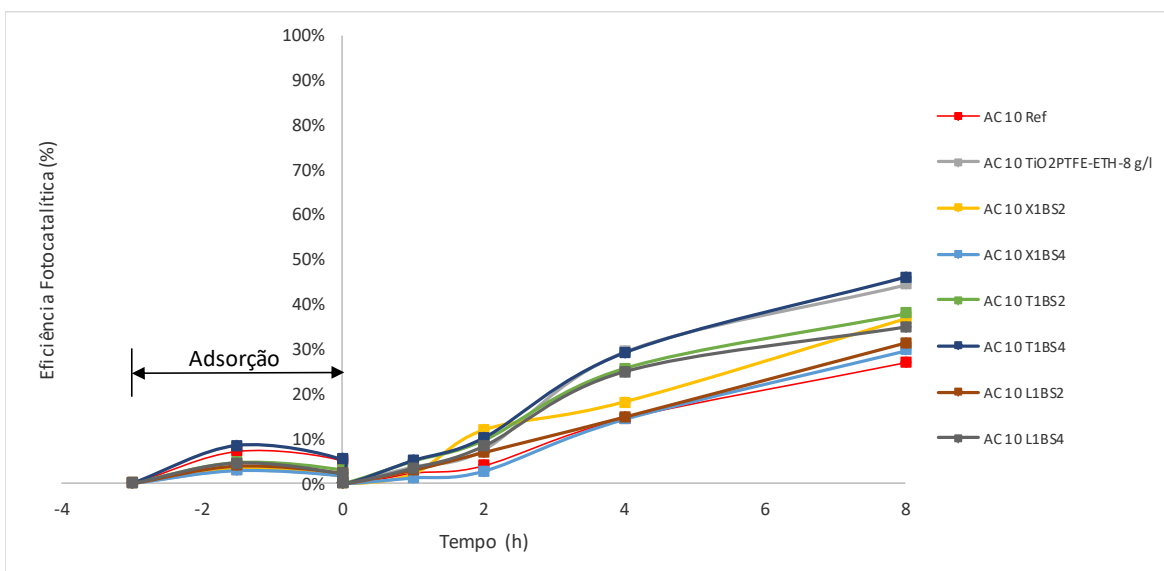


Figura 45 – Eficiência fotocatalítica dos provetes da mistura AC 10

Os melhores rendimentos medidos são referentes às amostras AC 6 T1BS2 e AC 10 T1BS4, ou seja, ambos com a resina de metacrilato. No entanto, esses provetes apresentavam uma das faces laterais

com maior cobertura betuminosa que os demais. Este fator pode ter influenciado na degradação da rodamina, uma vez que os provetes de referência também apresentaram degradação. Portanto, este ensaio serviu para indicar que o revestimento com TiO_2 e PTFE de facto aumenta a eficiência fotocatalítica do pavimento em até 16% na mistura AC 6 e 20% na mistura AC 10. No entanto, a escolha do melhor revestimento a ser aplicado nas lajes da Fase 3 terá como base os resultados de tempo e temperatura de congelamento da gota de água e a resina que proporcionou maior adesão das partículas à superfície dos provetes.

4.3.3. AVALIAÇÃO QUANTO À ADESÃO DAS PARTÍCULAS À SUPERFÍCIE DO PROVETE

Para se avaliar a adesão do revestimento à superfície betuminosa, fez-se uso do ensaio de fita-cola. Foram aplicadas duas fitas em cada provete e feita a soma do material retido nelas (Figura 46). Como era esperado, os provetes de referência não apresentaram massa retida nas fitas. Os provetes com aplicação apenas da solução BS tiveram a maior massa retida entre as amostras (0,0016 g na mistura AC 6 e de 0,0014 g na mistura AC 10). Uma vez que quanto menor a massa de material retido na fita-cola, melhor é a adesão deste à superfície do provete, a resina que apresentou melhor desempenho foi a epóxi, com apenas 0,0003 g de material retido na fita em ambas as misturas e aplicação de 20 ml da solução BS, e de 0,005 g (AC 6) e 0,006 g (AC 10) quando aplicados 40 ml da solução BS.

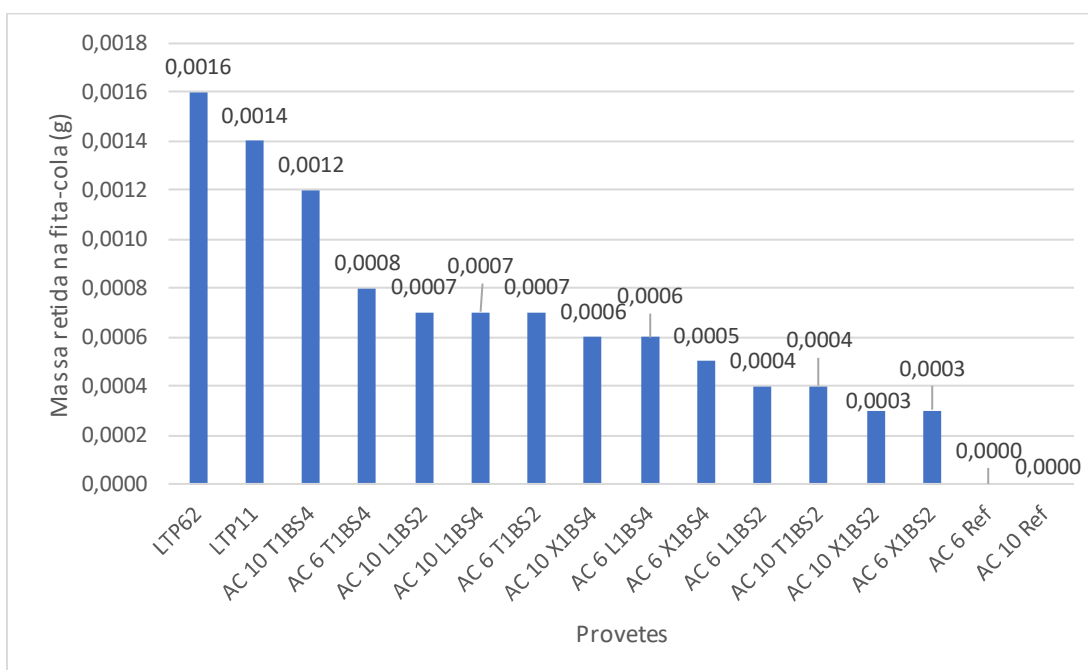


Figura 46 – Massa de material retida na fita-cola

4.3.4. AVALIAÇÃO QUANTO AO DESLIZAMENTO

Uma vez que o revestimento que apresentou melhor resultado quanto à resistência ao descolamento das partículas e quanto às capacidades antigelo foi o revestimento com 1 ml de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da solução BS, seguiu-se para a avaliação deste quanto à sua resistência ao deslizamento através do ensaio do Pêndulo Britânico. As lajes para cada mistura (AC 6 e AC 10) foram separadas em três faixas. A primeira e segunda foram funcionalizadas com a combinação que apresentou maior tempo e temperatura de congelamento da gota de água e melhor adesão das partículas à superfície do provete. A terceira faixa permaneceu sem funcionalização para servir como referência. A nomenclatura de cada faixa e seu respectivo significado encontra-se descrita no Quadro 12.

Quadro 12 – Nomenclatura e significado das faixas das lajes funcionalizadas

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|--|
| AC6 6 F1 | Faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 da laje de mistura AC 6 |
| AC 6 F2 | Faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 da laje de mistura AC 6 |
| AC6 FRef | Faixa de referência da laje de mistura AC 6 |
| AC 10 F1 | Faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 F2 | Faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução escolhida na Fase 1 da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 FRef | Faixa de referência da laje de mistura AC 10 |

A Figura 47 apresenta os valores de PTV obtidos para cada faixa das lajes. O valor medido de PTV nas superfícies de referência foi de 63 para ambas as misturas (AC 6 e AC 10). A medição da resistência à derrapagem nas faixas funcionalizadas da mistura AC 6 manteve-se em 63 na faixa F1 e decresceu levemente para 62 na faixa F2. Nas faixas funcionalizadas da mistura AC 10, o cenário é praticamente o mesmo, com 61 para a faixa F1 e 63 para a faixa F2. Os resultados obtidos revelam que em ambas as misturas as faixas de referência apresentam PTV praticamente igual ao das faixas funcionalizadas. Em termos de resistência ao deslizamento, os maiores benefícios ocorrerão a temperaturas baixas uma vez que as soluções de funcionalização encontradas limitam a formação de gelo e neve, tornando a áreas pavimentadas menos escorregadias nessas situações e, portanto, menos perigosas. Ademais, as gotas de água, em superfícies superhidrofóbicas, são facilmente sopradas ou rolam para as áreas com menor hidrofobicidade, deixando o pavimento livre de água.

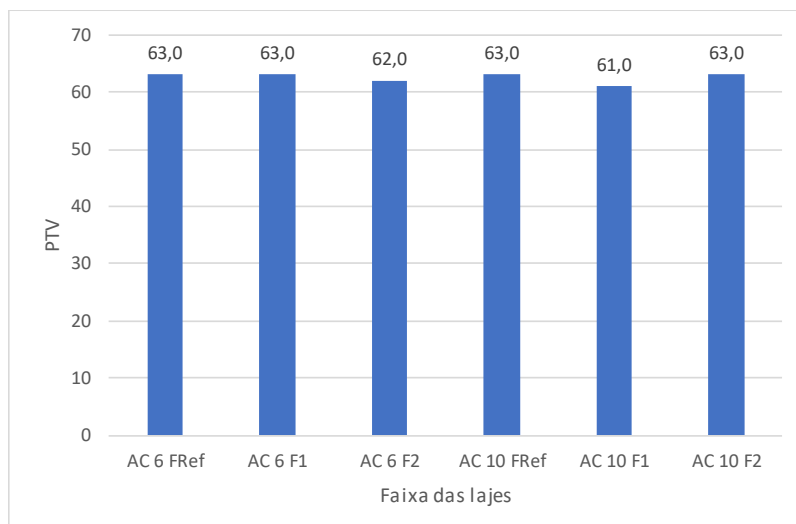


Figura 47 –Valores de PTV das faixas de referência e funcionalizadas das lajes obtidos através do Pêndulo Britânico

4.3.5. AVALIAÇÃO QUANTO À ADESÃO DO GELO

Para a avaliação quando à adesão do gelo na superfície betuminosa, utilizaram-se as lajes funcionalizadas com a solução de 1 ml de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da solução BS, por ser a que apresentou melhores resultados quanto à resistência ao desgaste e quanto à capacidade antigelo. A nomenclatura de cada placa ensaiada nas suas faixas específicas e seu respectivo significado encontra-se descrita no Quadro 13.

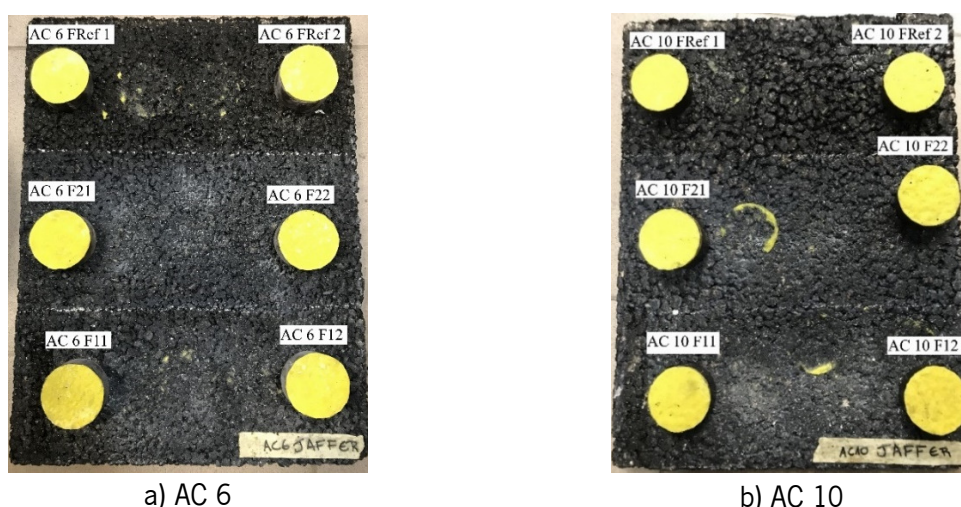
A força de adesão do gelo foi considerada quando a placa do equipamento *pull-off* e o filtro de poliéster se desprenderam da superfície da laje. Pode-se observar na Figura 48 que em todos os casos o desprendimento ocorreu na superfície entre a laje/revestimento superhidrofóbico e o filtro de poliéster.

A Figura 49 e a Figura 50 mostram as forças de adesão do gelo na superfície das lajes das misturas AC 6 e AC 10. Devido ao efeito da textura superficial, foi mais fácil separar o gelo da superfície na mistura de referência AC 6 (1,06 kN e 1,00 kN) em relação à mistura de referência AC 10 (1,48 kN e 1,32 kN). Em ambos os casos, as forças de adesão das amostras de referência são mais altas do que as das amostras de mistura funcionalizadas com a solução superhidrofóbica. A primeira razão é que o revestimento superhidrofóbico preenche os poros do pavimento até certo ponto e limita a penetração da água nos vazios da mistura betuminosa. Quando a temperatura diminui até ao ponto de congelamento da água, uma "estrutura de âncora de gelo" na superfície da mistura betuminosa sem tratamento se forma e aumenta a força de adesão desta para com a superfície, enquanto que isso ocorre de forma

menos expressiva na mistura betuminosa funcionalizada. Outra razão é que a área de contato da gota nas superfícies funcionalizadas é muito menor do que nas misturas de referência. Tendo por base essas explicações, conclui-se que este revestimento superhidrofóbico pode reduzir significativamente a força de adesão da camada de gelo superficial.

Quadro 13 – Nomenclatura e significado das placas com poliéster ensaiadas nas faixas das lajes funcionalizadas

| Nomenclatura | Significado |
|--------------|---|
| AC6 6 F11 | Placa 1 ensaiada na faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 6 |
| AC6 6 F12 | Placa 2 ensaiada na faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 6 |
| AC6 6 F21 | Placa 1 ensaiada na faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 6 |
| AC6 6 F22 | Placa 2 ensaiada na faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 6 |
| AC6 FRef 1 | Placa 1 ensaiada na faixa de referência da laje de mistura AC 6 |
| AC6 FRef 2 | Placa 2 ensaiada na faixa de referência da laje de mistura AC 6 |
| AC 10 F11 | Placa 1 ensaiada na faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 F12 | Placa 2 ensaiada na faixa 1 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 F21 | Placa 1 ensaiada na faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 F22 | Placa 2 ensaiada na faixa 2 aspergida com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e, posteriormente, com 20 ml da solução BS da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 FRef 1 | Placa 1 ensaiada na faixa de referência da laje de mistura AC 10 |
| AC 10 FRef 2 | Placa 2 ensaiada na faixa de referência da laje de mistura AC 10 |



a) AC 6

b) AC 10

Figura 48 – Lajes funcionalizadas com o melhor revestimento superhidrofóbico e as placas do ensaio

pull-off

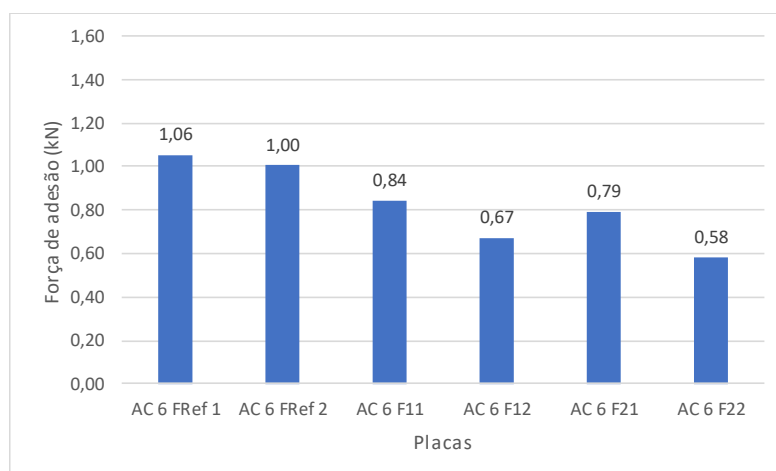


Figura 49 – Força de adesão do gelo após congelamento dos provetes da mistura AC 6

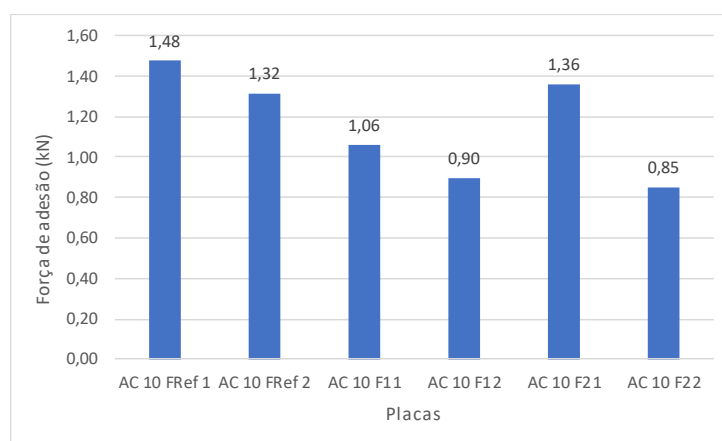


Figura 50 – Força de adesão do gelo após congelamento dos provetes da mistura AC 10

4.3.6. AVALIAÇÃO QUANTO À MACROTEXTURA

A avaliação da macrotextura e rugosidade deu-se através do método da profundidade média do perfil (do inglês *Mean Profile Depth - MPD*), expressa em mm, pois o ensaio da mancha de areia precisou de uma área maior que as das faixas, e os resultados obtidos não representavam apenas as faixas funcionalizadas ou as de referência. A área de medição definida para cada faixa das lajes funcionalizadas foi de 11 x 11 cm², com o espaçamento entre pontos de 1 mm a uma velocidade de 300 pontos por minuto. Desta forma, obtém-se um elevado número de medições e, por conseguinte, a obtenção de um valor de profundidade média de textura mais rigoroso.

A medição da profundidade da textura feita pelo equipamento a laser resultou, com recurso ao software Origin, na reprodução em 3D da superfície das lajes antes e após a colocação do revestimento superhidrofóbico. Esta representação é apresentada na Figura 51 onde se pode observar através de uma

graduação de cores a variação da textura ao longo da área analisada. Entretanto, a observação dos gráficos não permite delinear uma avaliação quantitativa da textura da superfície, limitando apenas à percepção visual do seu aspeto. Assim, de forma a apresentar uma quantificação das características da textura recorreu-se ao cálculo da profundidade média de perfil (MPD).

Os valores de MPD dos vários revestimentos ficaram entre 1,03 mm e 1,11 mm para a mistura AC 6 e entre 1,00 mm e 1,44 mm para a mistura AC 10, enquanto que para as faixas não funcionalizadas ficaram entre 1,07 mm e 1,38 mm, respetivamente (Figura 52). Tanto para a mistura AC 6 quanto para a mistura AC 10, as faixas sem o revestimento tiveram valores intermédios, comparados aos das parcelas revestidas, ou seja, a aplicação dos diferentes materiais não apresentou um impacto claro no valor do MPD obtido com o laser. Ademais, as alterações na microtextura não são necessariamente verificadas na macrotextura.

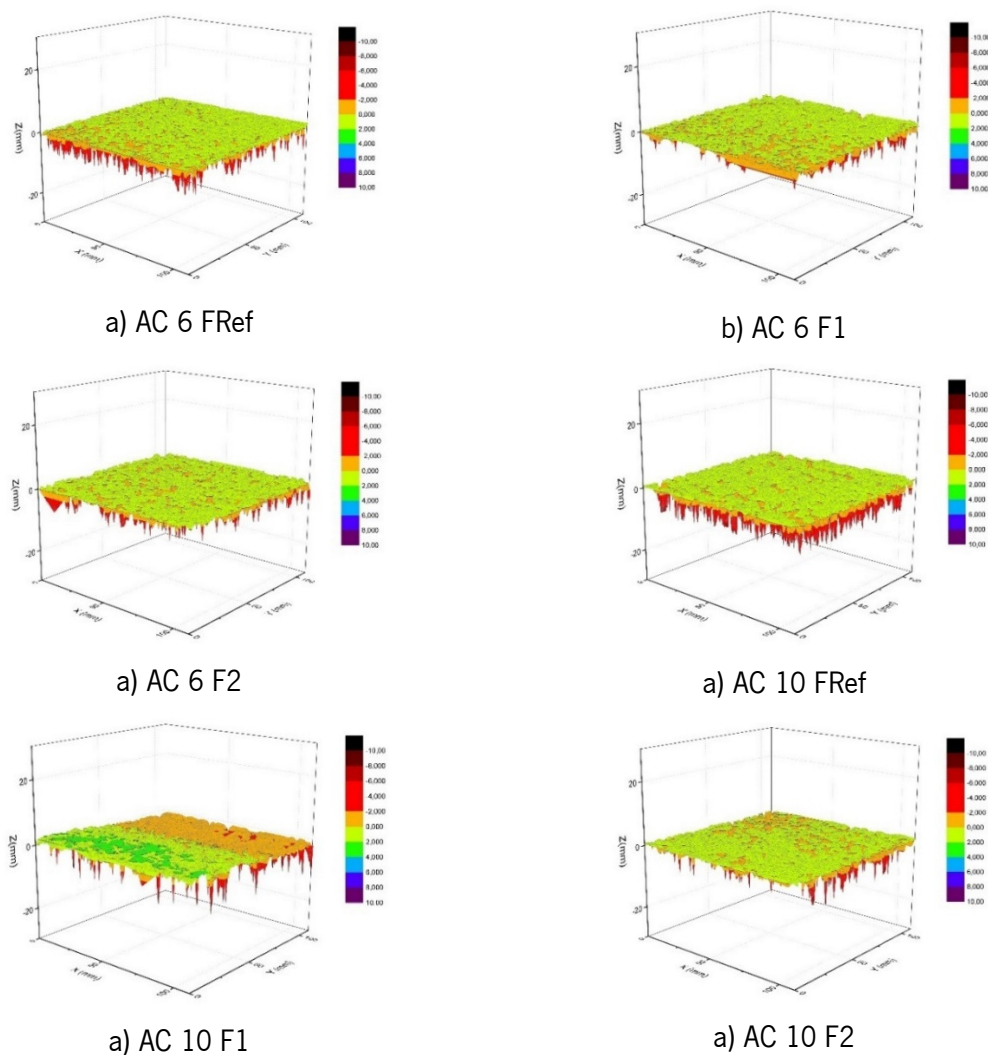


Figura 51 –Representação em 3D de uma parcela da superfície das lajes funcionalizadas com resina e a solução BS

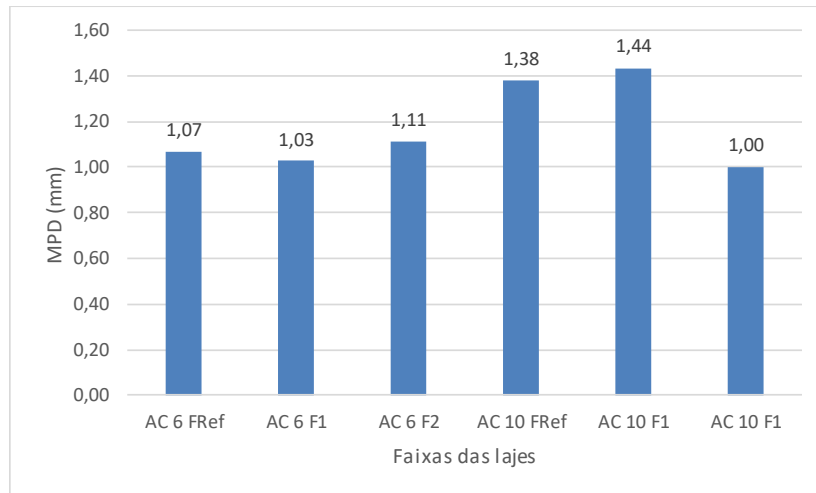


Figura 52 – Valores da profundidade média de perfil (MPD) das lajes funcionalizadas obtidos através do equipamento a laser

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RESPECTIVAS FUTURAS

5.1. CONCLUSÃO

O presente estudo concentrou-se na caracterização e avaliação de superfícies betuminosas funcionalizadas com revestimentos que se pretendeu serem superhidrofóbicos, para aplicações em superfícies de pavimentos flexíveis de forma a torná-los livres de gelo e neve. O método camada por camada (LBL) foi utilizado de forma a aderir as partículas de PTFE e TiO_2 à superfície do pavimento. Um programa de ensaios experimentais foi desenvolvido e conduzido para avaliar o efeito de diferentes fatores incluindo o tipo de mistura (AC 6 e AC 10), a concentração de partículas de PTFE e TiO_2 , taxa de aplicação e tipos de resinas, e com base nisso se definir o melhor revestimento.

De forma a atingir os objetivos propostos neste estudo, a metodologia foi dividida em três fases. A primeira consistiu em definir a solução com as nano e micropartículas que proporcionasse uma superfície superhidrofóbica avaliadas pelos resultados de ângulo de contacto (WCA). Após esta definição, procedeu-se à Fase 2 onde se avaliou o comportamento quando à hidrofobicidade dos diferentes tipos de resina aplicados na superfície de pavimentos betuminosos juntamente com a solução com melhor desempenho que foi escolhida na Fase 1. A avaliação das capacidades antigelo e fotocatalítica, bem como a resistência ao deslizamento e ao desgaste, foram avaliados na Fase 3.

Com base nos resultados obtidos de ângulo de contacto dos provetes funcionalizados na Fase 1, concluiu-se que a concentração de 4 g/l de PTFE e 4 g/l de TiO_2 em solução com 20 ml de etanol, então chamada de Solução BS, foi a mais promissora para as misturas AC 6 e AC 10. Esta solução foi empregue na Fase 2 após a aspersão das diferentes resinas. Observou-se que a relação entre a quantidade de partículas aspergidas na superfície e a espessura da película de resina é um dos fatores mais influentes neste estudo. Quando a quantidade de partículas de PTFE e de dióxido de titânio aderidas à superfície é muito pequena e a película de resina mais espessa, as partículas afundam na resina. Por isso, foram avaliadas diferentes taxas de aplicação e chegou-se à conclusão de que o maior ângulo de contacto alcançado foi para a combinação de apenas 1 ml de resina dissolvida em tolueno na proporção de 1:1 e posterior aplicação da Solução BS.

Para a avaliação da capacidade de retardar a formação de gelo na superfície, foram feitas as caracterizações em temperatura negativa ($-10\text{ }^\circ\text{C}$). os provetes que apresentaram maior tempo de congelamento e menores temperatura de congelamento foram os provetes com a solução de 1 ml de

resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da Solução BS. Para a mistura AC 6 funcionalizada dessa forma, a temperatura de congelamento rondou os $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o tempo os 50 min, enquanto que no provete de referência AC 6 o congelamento ocorreu próximo dos $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e dos 20 min. Por sua vez, a mistura AC 10 apresentou uma temperatura de congelamento das gotas em torno de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e dos 48 min sendo que para os provetes de referência AC 10 se registou cerca de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempos inferiores a 29 min.

Quanto à melhoria no rendimento da fotodegradação proporcionada pelas partículas de TiO_2 e de PTFE, estas aumentaram a eficiência fotocatalítica em todos os casos quando aplicadas. Os melhores resultados ocorreram nos provetes funcionalizados com resina de metacrilato e a Solução BS.

Para se avaliar a adesão do revestimento à superfície betuminosa, fez-se uso do ensaio de fita-cola. A resina que apresentou melhor desempenho foi a epóxi, com apenas 0,0003 g de material retido na fita em ambas as misturas e aplicação de 20 ml da solução BS.

A resistência ao deslizamento das faixas das lajes de referência e funcionalizadas com 1 ml de solução de resina epóxi dissolvida em tolueno (1:1) e posterior aspersão de 20 ml da solução BS foi avaliado com o ensaio do Pêndulo Britânico. Os resultados obtidos revelam que em ambas as misturas as faixas de referência apresentam PTV praticamente igual ao das faixas funcionalizadas. Em termos de resistência ao rolamento, os maiores benefícios ocorrerão a temperaturas baixas uma vez que as soluções de funcionalização encontradas limitam a formação de gelo e neve, tornando a áreas pavimentadas menos escorregadias nessas situações e, portanto, menos perigosas. Ademais, as gotas de água, em superfícies superhidrofóbicas, são facilmente sopradas ou rolam para as áreas com menor hidrofobicidade, deixando o pavimento livre de água e sujidade.

Quanto à força de adesão do gelo, as lajes funcionalizadas foram avaliadas quando a placa do equipamento *pull-off* e a o filtro de poliéster saturado em água se desprenderam da superfície da laje. Para ambas as misturas, as forças de adesão das amostras de referência são mais altas do que as das amostras de mistura funcionalizadas com a solução superhidrofóbica. A primeira razão é que o revestimento superhidrofóbico preenche os poros do pavimento até certo ponto e limita a penetração da água nos vazios da mistura betuminosa. Quando a temperatura diminui até ao ponto de congelamento da água, uma "estrutura de âncora de gelo" na superfície da mistura betuminosa sem tratamento se forma e aumenta a força de adesão desta para com a superfície, enquanto que isso ocorre de forma menos expressiva na mistura betuminosa funcionalizada. Outra razão é que a área de contato da gota

nas superfícies funcionalizadas é muito menor do que nas misturas de referência. Tendo por base essas explicações, conclui-se que este revestimento superhidrofóbico pode reduzir significativamente a força de adesão da camada de gelo superficial.

A avaliação da macrotextura e rugosidade deu-se através do método da profundidade média do perfil. Tanto para a mistura AC 6 quanto para a mistura AC 10, as faixas sem o revestimento tiveram valores intermédios, comparados aos das parcelas revestida, ou seja, a aplicação dos diferentes materiais não apresentou um impacto claro no valor do MPD obtido com o laser.

Devido ao exposto, o método LBL de deposição de material parece ser promissor quanto ao desempenho antigelo, fotocatalítico, de resistência ao deslizamento e à adesão das partículas à superfície. A dosagem de partículas de PTFE e de TiO_2 e, especialmente, a espessura da película de resina são fatores significativos que afetam hidrofobicidade. Entretanto, deve-se considerar o aspecto económico para a escolha da quantidade de PTFE, TiO_2 e de resina.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para estudos futuros, outras técnicas de deposição, como a pintura eletrostática, podem ser consideradas. Embora o efeito do PTFE e TiO_2 no ambiente seja muito menor em comparação às influências prejudiciais de produtos químicos de degelo, seus efeitos devem ser investigados e quantificados. Além disso, a durabilidade desse revestimento deve ser investigada em profundidade, porque se esses materiais forem usados na superfície de pavimentos flexíveis, eles devem permanecer duráveis quando sujeitos a cargas pesadas e condições climáticas extremas.

Uma vez que o ensaio de ângulo de contacto apresentou diferentes valores para os mesmos provetes, seria interessante submetê-los ao microscópio eletrónico de transmissão (MET) de forma a avaliar a dispersão de material na superfície de cada provete e caracterizar morfologicamente o ligante betuminoso aspergido por nano e micropartículas, e também se avaliar o possível afundamento das partículas na película de resina.

De forma a caracterizar os grupos funcionais e as ligações formadas entre as resinas, superfície betuminosa e partículas e PTFE e TiO_2 , seria fazer a análise da reação desses elementos através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

No ensaio de fotodegradação verificou-se que parte da fotodegradação que ocorreu durante o ensaio foi influenciada pelas faces laterais dos provetes em contacto com a solução de rodamina B (RhB). Sugere-se o recobrimento das laterais do provete de ensaio, de modo que não existam agregados e betume em contacto direto com a solução de RhB. A capacidade fotocatalítica foi avaliada através da degradação de um composto orgânico (corante Rodamina B). Para melhor explorar a capacidade para fins de degradação de gases, ensaios de captação de gases (SO_2 e/ou NO_x) podem ser estudados.

Outra análise interessante seria a aplicação da solução final num troço real de um pavimento em bom estado, de forma a avaliar a capacidade superhidrofóbica e fotocatalítica nesse troço ao longo do tempo

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials). (1999). *Guide for the development of bicycle facilities* (American Association of State Highway and Transportation Officials, Org.). Recuperado de http://www.azmag.gov/Documents/pdf/cms.resource/PWB-RBTF_2008_Guide-for-Development-of-Bicycle-Facilities83606.pdf

Agrios, A. G., e Pichat, P. (2005). State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 35(7–8), Pag. 655–663. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-1627-6>

American Concrete Pavement Association. (2007). Current Perspectives on Pavement Surface Characteristics. *Concrete Pavement Research & Technology*.

Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L. M., e Mendes, A. (2013). An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of Environmental Management*, Vol. 129, p. 522–539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.006>

Arabzadeh, A., Ceylan, H., Kim, S., Gopalakrishnan, K., e Sassani, A. (2016). Superhydrophobic Coatings on Asphalt Concrete Surfaces: Toward Smart Solutions for Winter Pavement Maintenance. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, V. 2551(1), Pag. 10–17. <https://doi.org/10.3141/2551-02>

Azevedo, A. M. P. (2010). *Guião para a execução e reabilitação de pavimentos á base de resinas sintéticas* (Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto). Recuperado de http://digitool.fe.up.pt:1801/webclient/DeliveryManager?custom_att_2=simple_viewer&metadata_a_request=false&pid=235414

Baranda, A. B., Fundazuri, O., e Martínez De Marañón, I. (2014). Photodegradation of several triazidic and organophosphorus pesticides in water by pulsed light technology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 286, Pag. 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.03.015>

Bilmes, S. A., Mandelbaum, P., Alvarez, F., e Victoria, N. M. (2002). Surface and Electronic Structure of Titanium Dioxide Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 104(42), Pag. 9851–

9858. <https://doi.org/10.1021/jp0010132>
- Bocci, E., Riderelli, L., Fava, G., e Bocci, M. (2016). Durability of NO Oxidation Effectiveness of Pavement Surfaces Treated with Photocatalytic Titanium Dioxide. *Arabian Journal for Science and Engineering*, V. 41(12), Pag. 4827–4833. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2168-5>
- Carneiro, J. O., Azevedo, S., Teixeira, V., Fernandes, F., Freitas, E., Silva, H., e Oliveira, J. (2013). Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*, V. 38, Pag. 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005>
- Cassie, A. B. D., e Baxter, S. (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, V. 40, Pag. 546–551. <https://doi.org/10.1039/tf94444000546>
- Ceylan, H., Gopalakrishnan, K., Kim, S., e Cord, W. (2014). Heated Transportation Infrastructure Systems : Existing and Emerging Technologies. *Civil, Construction and Environmental Engineering Conference Presentations and Proceedings.23*.
- Chelliah, T., Stephanos, P., Smith, T., e Kochen, B. (2002). Developing a design policy to improve pavement surface characteristics. *Pavement Evaluation Conference, 2002, Roanoke, Virginia, USA*, 1–19.
- Chen, J., e Poon, C. sun. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, V. 44(9), Pag. 1899–1906. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>
- Cheng, Y. T., Rodak, D. E., Wong, C. A., e Hayden, C. A. (2006). Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. *Nanotechnology*, V. 17(5), Pag. 1359–1362. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/032>
- Cincotto, Maria Alba, Maria Angélica Covelo SILVA, H. C. C. (1995). Argamassas de revestimento: características, propriedades e métodos de ensaio. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.
- Costa, A. C. F. M., Vilar, M. A., Lira, H. L., Kiminami, R. H. G. A., e Gama, L. (2007). Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica*, V. 52(324), Pag. 255–259.

<https://doi.org/10.1590/s0366-69132006000400007>

Davis, R. M. (2001). *Comparison of surface characteristics of hot-mix asphalt pavement surfaces at the Virginia Smart Road*. Dissertação de Mestrado. Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University.

Design, C. R. (2003). APPLICATION GUIDE AG26 (Version 2) FOOTWAY AND CYCLE ROUTE DESIGN , CONSTRUCTION Prepared for Highways Infrastructure Group , Highways Agency TRL Limited. *Cycle*, V. 26 (Version 2).

Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., e Valach, J. (2012). Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, V. 45(4), Pag. 505–520. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9778-x>

Dresselhaus, M., Lin, Y.-M., Rabin, O., Black, M., Kong, J., & Dresselhaus, G. (2010). Nanowires. In *Springer Handbook of Nanotechnology*.

Dupont, P., e Ganga, Y. (1995). Skid Resistance and Texture of Road Surfaces on Difficult Sites. *XX World Road Congress. Montreal*, 35–39. Montreal.

Fang, C., Yu, R., Liu, S., e Li, Y. (2013). Nanomaterials applied in asphalt modification: A review. *Journal of Materials Science and Technology*, V. 29(7), Pag. 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.008>

Faraldos, M., Kropp, R., Anderson, M. A., e Sobolev, K. (2016). Photocatalytic hydrophobic concrete coatings to combat air pollution. *Catalysis Today*, V. 259, Pag. 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.025>

Faria da Silva, J. C. (2016). *Estudo da durabilidade de revestimentos de pavimentos*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.

Faruk, A. N. M., Chen, D. H., Mushota, C., Muya, M., e Walubita, L. F. (2014). Application of Nano-Technology in Pavement Engineering: A Literature Review. *Geo-Hubei 2014 International Conference on Sustainable Civil Infrastructure*, 9–16. <https://doi.org/10.1061/9780784478448.002>

- Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., ... Zhu, D. (2002). Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial. *Advanced Materials*, V. 14(24), Pag. 1857–1860. <https://doi.org/10.1002/adma.200290020>
- Feynman, R. P. (2002). There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1), 60–66. <https://doi.org/10.1109/84.128057>
- Fontes, L. P. T. L. (2009). *Optimização do desempenho de misturas betuminosas com betume modificado com borracha para reabilitação de pavimentos*. Universidade do Minho e Universidade Federal de Santa Catarina.
- Forster, S. W. (1989). Pavement microtexture and its relation to skid resistance. *Transportation Research Record*, V. 1215, Pag. 151–164. Recuperado de <http://dx.doi.org/>
- Freitas, E. F. (2008). Contribuição da Superfície dos Pavimentos para a Produção de Ruído. *Engenharia civil*, p. 21–32. Recuperado de <http://hdl.handle.net/1822/8434>
- Freitas, E. F., e Pereira, P. A. A. (2001). Estudo da evolução do desempenho dos pavimentos rodoviários flexíveis. In *Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho*.
- Fujishima, A., e Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, V. 238(5358), Pag. 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Fujishima, A., Rao, T. N., e Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 1, p. 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- Ganesh, V. A., Raut, H. K., Nair, A. S., e Ramakrishna, S. (2011). A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 21, p. 16304–16322. <https://doi.org/10.1039/c1jm12523k>
- Ghasemi, M., Marandi, M., Tahmooresi, M., Jalal kamali, R., e Taherzade, R. (2012). Modification of Stone Matrix Asphalt with Nano-SiO₂. In *Journal of Basic and Applied Scientific Research* (Vol. 2).
- Giorgi, R., Dei, L., e Baglioni, P. (2006). A New Method for Consolidating Wall Paintings Based on Dispersions of Lime in Alcohol. *Studies in Conservation*, V. 45(3), Pag. 154. <https://doi.org/10.2307/1506761>

- Gong, M. G., Liu, Y. Y., e Xu, X. L. (2010). A new model for the formation of contact angle and contact angle hysteresis. *Chinese Physics B*, V. 19(10). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/19/10/106801>
- Gopalakrishnan, K., Ceylan, H., Kim, S., Yang, S., e Abdulla, H. (2015). Electrically conductive mortar characterization for self-heating airfield concrete pavement mix design. *International Journal of Pavement Research and Technology*, V. 8(5), Pag. 315–324. [https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8\(5\).315](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(5).315)
- Guazzelli, M. J., e Perez, J. (2009). Nanotecnologia: A manipulação do invisível. In *Nanotecnologia*.
- Guo, Z., e Liu, W. (2007). Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure. *Plant Science*, V. 172(6), Pag. 1103–1112. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2007.03.005>
- Haas, R., Hudson, W., e Zaniewski, J. (1994). Modern Pavement Management. In Krieger Publishing Company (Org.), *Krieger Publishing Company* (Vol. 102). <https://doi.org/10.1073/pnas.0409727102>
- HAMPSHIRE COUNTY COUNCIL ENVIRONMENT DEPARTMENT TECHNICAL ADVICE GROUP. (2010). Guidance Document on Surfacing Options for Highways. In ENVIRONMENT DEPARTMENT (Org.), *Hampshire County Council Environment Department Technical Advice Group*.
- Han, B., Yu, X., e Kwon, E. (2009). A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring. *Nanotechnology*, V. 20(44), Pag. 445501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/44/445501>
- Hassan, M. M., Dylla, H., Mohammad, L. N., e Rupnow, T. (2010). Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement. *Construction and Building Materials*, V. 24(8), Pag. 1456–1461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.009>
- Hassan, M., Mohammad, L. N., Asadi, S., Dylla, H., e Cooper, S. (2012). Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. *Journal of Materials in Civil Engineering*, V. 25(3), Pag. 365–371. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000613](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000613)

- Hejazi, V., Sobolev, K., e Nosonovsky, M. (2013). From superhydrophobicity to icephobicity: Forces and interaction analysis. *Scientific Reports*, V. 3, Pag. 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep02194>
- Henry, J. J. (2000). *Evaluation of Pavement Friction Characteristics - A synthesis of Highway Practice* (Transporta; National Academy Press, Org.). Washington, DC.
- Highways Department of Hong Kong. (2012). *Guidance Notes on Preservation of Bituminous Carriageway*.
- Hopstock, D. M., e Zanko, L. M. (2005). *Minnesota Taconite as a Microwave-Absorbing Road Aggregate Material for Deicing and Pothole Patching Applications*. University of Minnesota Duluth.
- Isackson, C. (2009). The Role of Asset Management in Highway Safety. *The International Journal of Pavement Engineering & Asphalt*, Pag. 36.
- Izeppi, E. de L., Flintsch, G. W., e McGhee, K. (2010). Field Performance of High Friction Surfaces. In *Associate Principal Research Scientist Virginia Transportation Research Council Transportation Innovation*. <https://doi.org/FHWA/VTRC 10-CR6>
- Jiménez, F. E. P. (2006). *Manual de pavimentação - CEPSA Betumes*. Barcelona.
- Johnson, R. E., e Dettre, R. H. (1964). Contact angle hysteresis. III. Study of an idealized heterogeneous surface. *Journal of Physical Chemistry*, V. 68(7), Pag. 1744–1750. <https://doi.org/10.1021/j100789a012>
- Kim, S. H. (2008). Fabrication of superhydrophobic surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, V. 22(3–4), Pag. 235–250. <https://doi.org/10.1163/156856108X305156>
- Lazzara, G., e Milioto, S. (2010). Dispersions of nanosilica in biocompatible copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, V. 95(4), Pag. 610–617. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007>
- Li, H., Zhang, M. hua, e Ou, J. ping. (2006). Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear*, V. 260(11–12), Pag. 1262–1266. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.08.006>
- Lima da Silva, F. A. (2013). *Reabilitação de Pavimentos Rodoviários em Ambiente Urbano*. Dissertação

de Mestrado. Universidade de Aveiro.

Liu, W., Wang, S., Zhang, J., e Fan, J. (2015). Photocatalytic degradation of vehicle exhausts on asphalt pavement by TiO₂ /rubber composite structure. *Construction and Building Materials*, V. 81, Pag. 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.034>

London Cycling Design Standards. (2016). Construction , including surfacing. In *London Cycling Design Standards* (Vol. 1).

Lu, J. (2007). Vehicle Traction Performance on Snowy and Icy Surfaces. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, V. 1536(1), Pag. 82–89. <https://doi.org/10.3141/1536-12>

Martinez, T., Bertron, A., Ringot, E., e Escadeillas, G. (2011). Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. *Building and Environment*, V. 46(9), Pag. 1808–1816. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.03.001>

McCartney, S. (2014). The Case for Heated Runways - Researchers Seek Ways to Warm Snowy Airport Surfaces. Recuperado 23 de outubro de 2018, de The Wall Street Journal website: <https://www.wsj.com/articles/winter-flight-canceled-how-about-heated-runways-1392852391>

Menezes, M. V. P. de. (2008). *Estudo das Características de Superfície de Pavimentos Rodoviários para Análise da Segurança do Tráfego* (Dissertação de Mestrado. Universidade Técnica de Lisboa). Recuperado de <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt>

Miller, R. W., Vedula, K., Hossain, M., e Cumberledge, G. (2007). Assessment of AASHTO Provisional Standards for Profile Data Collection and Interpretation. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, V. 1889(1), Pag. 134–143. <https://doi.org/10.3141/1889-15>

Mineral Products Association. (2009). *Construction and surfacing of footways and cycle ways using asphalt*. (November).

Mishchenko, L., Hatton, B., Bahadur, V., Taylor, J. A., Krupenkin, T., e Aizenberg, J. (2010). Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets. *ACS Nano*, V. 4(12), Pag. 7699–7707. <https://doi.org/10.1021/nn102557p>

- Monteiro Azevedo, M. da C. (2001). *Pavimentos*. Universidade do Porto, Porto.
- Nahvi, A., Kazem Sadoughi, M., Arabzadeh, A., Sassani, A., Hu, C., Ceylan, H., e Kim, S. (2018). Multi-objective Bayesian Optimization of Super hydrophobic Coatings on Asphalt Concrete Surfaces. *Journal of Computational Design and Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jcde.2018.11.005>
- Nascimento, J. H. O., Pereira, P., Freitas, E., e Fernandes, F. (2012). Development and characterization of a superhydrophobic and anti-ice asphaltic nanostructured material for road pavements. *7th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control*.
- Osborn, D., Hassan, M., Asadi, S., e White, J. R. (2013). Durability Quantification of TiO₂ Surface Coating on Concrete and Asphalt Pavements. *Journal of Materials in Civil Engineering*, V. 26(2), Pag. 331–337. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000816](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000816)
- Pan, S., Wang, N., Xiong, D., Deng, Y., e Shi, Y. (2016). Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion. *Applied Surface Science*, V. 389, Pag. 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.138>
- Panagouli, O. K., e Kokkalis, A. G. (1998). Skid resistance and fractal structure of pavement surface. *Chaos, Solitons and Fractals*, V. 9(3), Pag. 493–505. [https://doi.org/10.1016/S0960-0779\(97\)00085-4](https://doi.org/10.1016/S0960-0779(97)00085-4)
- Partl, M. N., Gubler, R., e Hugener, M. (2011). Nano-Science and -Technology for Asphalt Pavements. *Presented at the 1st Int. symposium on nanotechnology in construction. Paisley, Scotland*, 343–355. <https://doi.org/10.1039/9781847551528-00343>
- Peng, C., Chen, P., You, Z., Lv, S., Xu, F., Zhang, W., ... Zhang, H. (2018). The anti-icing and mechanical properties of a superhydrophobic coating on asphalt pavement. *Construction and Building Materials*, V. 190, Pag. 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.128>
- Pereira, P., Branco, F., e Santos, L. P. (2008). *Pavimento Rodoviários* (Almedina, Org.).
- Pereira, P., Freitas, E., e Nascimento, J. (2011). *O Uso Da Nanotecnologia No Desenvolvimento De Cosméticos*. Recuperado de <http://201.20.115.105/home/handle/123456789/1180>
- Pereira, P., e Miranda, V. (1999). *Gestão da conservação dos pavimentos rodoviários*. Universidade do

Minho.

- Pinto, J. I. B. R. (2003). *Joana Pinto*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto.
- Ramos, P. A. M. (2008). *Projecto de Ciclovias*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto.
- Roberts, C., e Nicholls, J. C. (2008). *Design Guide for Road Surface Dressing* (6th ed; Transport Research Laboratory, Org.). Crowthorne, Berkshire, UK.
- Rocha Segundo, I. G. da. (2018). *Avaliação das Capacidades Fotocatalítica, Superhidrofóbica e Autolimpante de Misturas Betuminosas Funcionalizadas com TiO₂ e ZnO*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho.
- Rocha Segundo, I. G. da, Landi, S., Oliveira, S. M. B., Freitas, E. F. de, e Carneiro, J. A. O. (2019). Photocatalytic asphalt mixtures: Mechanical performance and impacts of traffic and weathering abrasion on photocatalytic efficiency. *Catalysis Today*, Pag. 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.012>
- Russell, B. C. (2010). Revision of the labrid fish genus *Pseudolabrus* and allied genera. *Records of the Australian Museum, Supplement*, V. 9, Pag. 1–72. <https://doi.org/10.3853/j.0812-7387.9.1988.95>
- Saito, H., Takai, K., e Yamauchi, G. (1997). Water- and ice-repellent coatings. *JOCCA - Surface Coatings International*, Vol. 80, p. 168–171. <https://doi.org/10.1007/BF02692637>
- Santos Couchinho, R. P. (2011). Medição do coeficiente de atrito da superfície de pavimentos. *3º Congresso Rodoviário Português*. Lisboa.
- Sarsam, S. I. (2014). Improving Asphalt Cement Properties by Digestion With Nano Materials. *Research and Application of Material*, V. 1(6), Pag. 61. <https://doi.org/10.12966/ram.09.01.2013>
- Sarsam, S. I. (2015). Impact of nano materials on rheological and physical properties of asphalt cement. *International Journal of Advanced Materials Research*, V. 1(1), Pag. 8–14.
- Seco, Á., Ferreira, S., Silva, A., e Costa, A. (2008). Segurança rodoviária - Manual do planeamento de acessibilidades e transportes. In *Ccdrn*. Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte CCDRN.

- Shi, X., Fay, L., Yang, Z., Nguyen, T. A., e Liu, Y. (2011). Corrosion of Deicers to Metals in Transportation Infrastructure: Introduction and Recent Developments. *Corrosion Reviews*, V. 27(1–2). <https://doi.org/10.1515/correv.2009.27.1-2.23>
- Shibuichi, S., Onda, T., Satoh, N., e Tsujii, K. (1996). Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure. *Journal of Physical Chemistry*, V. 100(50), Pag. 19512–19517. <https://doi.org/10.1021/jp9616728>
- Silva, H. M. R. D. da. (2005). *Tese_Doutoramento_vfinal+PARTE2*. Tese de Doutorado. Universidade do Minho.
- Syroezhko, A. M., Begak, O. Y., Fedorov, V. V., e Gusarova, E. N. (2003). Modification of Paving Asphalts with Sulfur. *Russian Journal of Applied Chemistry*, V. 76(3), Pag. 491–496. <https://doi.org/10.1023/A:1025633608493>
- The Highways Agency, Scottish Executive, Welsh Assembly Government, e The Department for Regional Development Northern Ireland. (2004). Design Manual for Roads and Bridges: Volume 1. *Design Manual for Roads and Bridges*.
- The National Academies Press (Org.). (2016). Guide for Pavement Friction. In *Guide for Pavement Friction*. <https://doi.org/10.17226/23038>
- Valério da Silva, L. (2017). *Influência da composição dos revestimentos superficiais no seu desempenho*.
- Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, V. 28(8), Pag. 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>
- Yang, J., e Tighe, S. (2013). A Review of Advances of Nanotechnology in Asphalt Mixtures. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, V. 96, Pag. 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.08.144>
- Zare-Shahabadi, A., Shokuhfar, A., e Ebrahimi-Nejad, S. (2010). Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles. *Construction and Building Materials*, V. 24(7), Pag. 1239–1244. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.013>
- Zhao, J., e Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review. *Building*

and Environment, V. 38(5), Pag. 645–654. [https://doi.org/10.1016/S0360-1323\(02\)00212-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1323(02)00212-3)

Zhou, X., Yang, Z. J., Chang, C., e Song, G. (2011). Numerical Assessment of Electric Roadway Deicing System Utilizing Emerging Carbon Nanofiber Paper. *Journal of Cold Regions Engineering*, V. 26(1), Pag. 1–15. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)cr.1943-5495.0000033](https://doi.org/10.1061/(asce)cr.1943-5495.0000033)

Zuofu, H., Zhuoqiu, L., e Zuquan, T. (2003). Finite Element Analysis and Design of Electrically Conductive Concrete for Roadway Deicing or Snow-Melting System. *ACI Materials Journal*, V. 100(6), Pag. 469–476. <https://doi.org/10.14359/12953>