

Funcionalização de Mistura Betuminosa para Fotocatálise através de Pulverizações Sucessivas

Cátia Afonso¹, Iran Rocha Segundo², Orlando Lima Jr.³, Elisabete Freitas³, Natália Homem⁴, Salmon Landi Jr.⁵ e Joaquim Carneiro¹

¹ Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), Campus de Azurém, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal; email: catiaj_afonso@hotmail.com <https://www.cf-um-up.pt/>

² ISISE, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal e Centro de Física das Universidades do Minho e do Porto (CF-UM-UP), Campus de Azurém, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal;

³ ISISE, Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal;

⁴ Digital Transformation CoLab (DTx), Campus de Azurém, Universidade do Minho, 4800-058 Guimarães, Portugal;

⁵ Instituto Federal Goiano, 75901-970 Rio Verde, Brasil;

Sumário

As misturas betuminosas funcionalizadas com capacidade fotocatalítica promovem a limpeza do ar, sendo consideradas técnicas que contribuem para o novo modelo socioeconómico conhecido como Green Recovery, por serem consideradas tecnologias limpas. Nesta investigação, a mistura betuminosa AC 10 foi funcionalizada a partir da técnica de pulverizações sucessivas, que é composta por duas aspersões: a primeira por uma resina epóxi diluída, seguida da segunda, a qual é preparada com partículas de nano-TiO₂ e micro-PTFE. O melhor resultado foi obtido com 0.25g de resina, as misturas atingiram super-hidrofobicidade e tiveram desempenho semelhante em relação à molhabilidade.

Palavras-chave: misturas betuminosas inteligentes; fotocatalise; funcionalização; pavimentos sustentáveis; dióxido de titânio.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição atmosférica é um dos principais problemas ambientais devido aos seus efeitos em diversos domínios, por exemplo, na degradação da saúde humana, intensificação do efeito de estufa e a ocorrência de chuvas ácidas. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), mais de 90% da população mundial vive em áreas onde a concentração de poluentes excede os limites máximos, causando mais de 4 milhões de mortes prematuras, enquanto nove em cada dez respiram ar muito poluído [1].

Alguns dos principais poluentes atmosféricos são partículas finas ou os gases, tais como, óxidos de azoto (NO_x), ou seja, óxido nítrico (NO) e o dióxido de azoto (NO₂), e SO_x, compostos de enxofre e moléculas de oxigénio [2–4]. Recentemente, surgiram técnicas inovadoras para melhorar a qualidade do ar urbano, tais como a oxidação de poluentes com base em materiais fotocatalíticos [5]. Os materiais fotocatalíticos contribuem para a melhoria do meio ambiente degradando poluentes atmosféricos e desta forma, contribuindo para a sustentabilidade do meio ambiente.

Entre os fotocatalisadores existentes, o dióxido de titânio (TiO₂) é um dos semicondutores mais estudados e aplicados para funcionalizarem materiais diversos da Engenharia dos Materiais e da Engenharia Civil, inclusive as misturas betuminosas. Esse semicondutor permite a degradação de gases nocivos quando ativadas pela radiação ultravioleta (UV) [6–8]. As partículas de nano-TiO₂ têm sido aplicadas em pavimentos rodoviários, especialmente em misturas betuminosas, para purificação do ar, devido a proximidade imediata dos gases de escape dos veículos [9–11].

Existem vários métodos de funcionalização de misturas betuminosas com nano-TiO₂, nomeadamente incorporação em volume, modificação de ligante betuminoso, espalhamento e revestimento por pulverização. Normalmente, é aplicado através do revestimento por pulverização (utilizando uma pistola de pintura), uma vez que este método requer menos nanopartículas, que são colocadas sobre a superfície, maximizando a eficiência fotocatalítica. Entre as técnicas de avaliação disponíveis para medir a eficiência fotocatalítica, as mais importantes são a degradação de (i) poluentes gasosos (por exemplo, NO_x e SO_x) utilizando um reator e (ii) corantes (por exemplo, rodamina B, Azul de Metileno, e Laranja de Metileno) sob uma solução aquosa [8].

A maior parte da investigação sobre a funcionalização dos pavimentos foi dedicada à avaliação do impacto dos processos sob o ponto de vista mecânico e reológico [12–14], dopagem das nanopartículas semicondutoras ou combinação com outros materiais para aumentar a eficiência fotocatalítica [15], análise dos efeitos antienvhecimento [13], monitoração da qualidade do ar e quantificação da degradação dos gases a escala real [16,17], e avaliação do desempenho despoluidor de NO_x por simulação computacional [18].

De forma sucinta, destes trabalhos conclui-se que os desfiladeiros urbanos aumentam o tempo de residência do NO, diminuindo o seu contacto com a superfície fotocatalítica, aumentando as interações moleculares, e consequentemente, a eficiência fotocatalítica. Contudo, as áreas de sombra reduzem a eficiência fotocatalítica devido à baixa irradiação solar [18]. Nenhuma degradação evidente de NO_x foi observada a uma escala real, uma vez que é muito difícil avaliar em condições reais de despoluição, ou seja, em ambientes exteriores [17]. A eficiência fotocatalítica é menor nas misturas betuminosas (funcionalizada pela modificação de ligantes betuminoso) do que nos materiais de matriz de cimento (funcionalizada pela incorporação a granel) devido ao encapsulamento das nanopartículas pelo ligante betuminoso. Além disso, o nano-TiO₂ aumenta a resistência à fadiga e ao envelhecimento dos ligantes betuminosos [12].

Manter o atrito do pavimento em níveis seguros é uma das preocupações principais da engenharia de transportes. A presença de água, gelo, e neve sobre a superfície reduz drasticamente o atrito contribuindo para o aumento dos acidentes rodoviários [19–21]. Assim, é essencial drenar ou repelir rapidamente a água superficial e remover/evitar o gelo e a neve, que podem ser realizados através da promoção da capacidade super-hidrofóbica com a aplicação de partículas como TiO₂ [22,23], ou TiO₂ combinado com ZnO [23], SiO₂ [24], PTFE [25], polímero de flúor com nano-CaO [26], hidróxidos duplos em camadas de magnésio-alumínio [27], entre outros sobre pavimentos betuminosos geralmente por pulverização de revestimento [5,23,25,27]. Uma superfície super-hidrofóbica é caracterizada por um ângulo de contacto de água elevado (superior a 150°) [20,23,25].

Quanto às misturas betuminosas fotocatalíticas e super-hidrofóbicas, a imobilização das partículas permanece um desafio para a técnica de revestimento por pulverização. Além disso, essa capacidade deve ser avaliada em condições reais para testar a sua eficiência [5]. Contudo, há provas de que os revestimentos super-hidrofóbicos formam uma camada impermeável sobre a superfície do material, evitando danos causados pela água [22].

Assim, para além de melhorar as propriedades da mistura betuminosa, os investigadores estão preocupados com a avaliação do processo de funcionalização a partir de diferentes perspetivas, aumentando a eficiência, análise em escala real, melhoria do processo de imobilização, entre outros. No entanto, a maioria dos estudos tem-se concentrado na funcionalização de uma única nova função. A combinação de diferentes capacidades, por exemplo, fotocatalítica, super-hidrofóbica, e autolimpeza, pode resultar num produto final melhorado, uma mistura betuminosa multifuncional. Além disso, a aplicação destas capacidades em misturas recicladas separadamente é rara, e em conjunto como um material multifuncional é inexistente ou desconhecido. No entanto, é fortemente recomendado, pois a dimensão ecossocial do material de engenharia civil é melhorada e o custo de produção diminui devido à redução da utilização de matérias-primas [5,28–31].

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho de investigação é desenvolver as capacidades fotocatalíticas, e super-hidrofóbicas numa mistura betuminosa com melhor imobilização (fixação das partículas) a partir de resultados obtidos noutro estudo [32] e analisar os parâmetros do processo de funcionalização.

2 Materiais

Para alcançar o objetivo desta investigação, foi realizado o processo de imobilização das partículas por dois revestimentos pulverizados sucessivamente sobre duas misturas betuminosas do tipo AC10, uma convencional e outra reciclada (30% de fresado). O primeiro revestimento consiste numa resina epóxi diluída e o segundo numa solução designada por BS, selecionada de trabalhos prévios. Após a conceção, produção, e corte das duas misturas,

foi preparada uma solução de partículas utilizando nano-TiO₂ e micro-politetrafluoretileno (micro-PTFE) em álcool etílico. De seguida, esta solução foi utilizada num processo de pulverização sucessivo, sendo aplicada após a pulverização de uma resina diluída sobre cada uma das misturas betuminosas. A avaliação do processo de imobilização das partículas foi baseada na eficiência fotocatalítica e no ângulo de contacto com a água.

2.1 Materiais

Foi adotado uma mistura betuminosa do tipo AC 10 (Quadro 1) para esta investigação, em que R é uma mistura convencional que pode ser tomado por referência, e F é uma mistura composta por 30% de fresado (do inglês, *reclaimed asphalt pavement* - RAP). O RAP é o material reciclado mais comum introduzido nas misturas betuminosas [33]. O Quadro 1 mostra a sua composição granulométrica, percentagem de ligante betuminoso (ambos calculados por peso), baridade aparente (BA), baridade máxima teórica (BMT) e volume de vazios (VV).

Quadro 1: Principais características da mistura betuminosa em estudo.

Mistura Betuminosa	% 4/10	% 0/4	% Filer	% RAP 0/6	% Ligante betuminoso	% Ligante Virgem	BMT (g/cm ³)	BA (g/cm ³)	VV (%)
R	68	28	4	-	5,5	5,5	2,428	2,305	5,1
F	67	-	3	30	5,4	3,5	2,446	2,334	4,6

As partículas utilizadas no processo de funcionalização foram nano-TiO₂ e micro-PTFE com dimensões entre 200-300 nm. Foi selecionada uma resina epoxídica com dois componentes: (i) resina epóxi composta por Bisfenol A, e (ii) adutora poliamina cicloalifático. De acordo com o fornecedor, para aplicações em pavimentos, a melhor proporção de mistura é de 2/1 em massa. As suas principais propriedades são a densidade de 1,10 g/cm³; aplicação de temperatura ideal entre 10 e 30 °C; adesão >3 N/mm²; e período de cura de 24 h. As resinas epoxídicas são normalmente utilizadas em pavimentos rodoviários, e já foram testados como ligantes no método de funcionalização de espalhamento [25,34].

2.2 Solução de partículas

Em estudos anteriores a este, [32], foram avaliadas diferentes soluções contendo diferentes solutos e solventes e com diferentes concentrações. Através da eficiência fotocatalítica e do ângulo de contacto com a água a solução que continha 8 g/L (4 g/L de nano-TiO₂ e 4 g/L de micro-PTFE) em álcool etílico foi a que apresentou melhor desempenho, sendo designada por BS. Esta solução foi pulverizada sobre a mistura betuminosa cortada R (referência) com 25 x 25 x 15 mm³ de dimensões e taxa de pulverização de 8 mL/cm² à temperatura ambiente.

2.3 Preparação da amostra (Imobilização das Partículas)

As misturas betuminosas foram funcionalizadas através de dois revestimentos de pulverização sucessivos: primeiro, pulverizando uma resina epóxi diluída e depois pulverizando a solução BS (Quadro 2). A resina epóxi foi diluída utilizando acetato de butilo com uma proporção de 1:1 em massa. Para cada mistura, todas as amostras foram pulverizadas com 0,25g e 0,50g de resina diluída, e posteriormente em duas das amostras foi pulverizada também a solução BS. Deste modo, para cada mistura verificou-se o seu comportamento apenas com resina diluída (por exemplo, R 0.25g, ou seja, mistura R com 0.25g de resina diluída) e, seguidamente com resina diluída mais a solução BS (por exemplo, R 0.25g-BS em que R corresponde ao tipo de mistura com 0.25g de resina diluída e, de seguida com solução BS).

Quadro 2: Nome das amostras para a imobilização da melhor solução (BS).

Mistura	Amostra	Resina Diluída (mg/cm ²)	BS (mL/cm ²)
R (referência)	R 0,25g	0,10	-
	R 0,25g-BS	0,10	8
	R 0,5g	0,20	-
	R 0,5g-BS	0,20	8
F (Com RAP)	F 0,25g	0,10	-
	F 0,25g-BS	0,10	8

F 0,5g	0,20	-
F 0,5g-BS	0,20	8

As misturas betuminosas cortadas foram pulverizadas, na face superior da amostra, com 0,25 e 0,50g da resina diluída resultando numa razão de cobertura de 0,1 e 0,2 mg/cm². Esta relação de cobertura muito baixa explica-se pelo facto de que uma relação de cobertura elevada pode levar ao afundamento das partículas. Este processo foi semelhante ao utilizado por Arabzadeh et al. [25].

3 Métodos

3.1 Eficiência Fotocatalítica

De acordo com a literatura, a eficiência fotocatalítica foi analisada pela degradação da rodamina B (RhB) [35,36]. As amostras cortadas foram imersas em 30 mL de 5 ppm de solução aquosa de RhB. Os sistemas foram dispostos dentro de uma caixa, 25 cm abaixo de uma lâmpada de simulação de luz solar com uma densidade de potência de 11 W/m². Inicialmente, as amostras foram acondicionadas no escuro durante 3 h, e depois foram expostas à luz durante 8 h [9,37,38]. Assim, a adsorção/dessorção inicial e a fotocatalise foram divididas, e este fenómeno pode ser analisado com precisão. Para evitar a evaporação da solução de RhB, que aumenta a concentração da solução, os sistemas foram cobertos com uma película aderente transparente com menos de 10% de absorvância e reflectância (entre 292 e 900 nm), permitindo uma transmissão quase total da luz para as amostras. A fim de medir a eficiência fotocatalítica, a absorvância máxima (554 nm) do corante foi monitorizada em função do tempo (utilizando um PC Shimadzu 3101), e determinada a partir da Equação (1), de acordo com [9].

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

onde Φ é a eficiência fotocatalítica, A e A₀ representam a absorvância máxima da solução de RhB para o tempo "t" e 0 h após a irradiação, respetivamente.

3.2 Ângulo de contacto com a água

O ângulo de contacto com a água (AC) foi realizado para avaliar a molhabilidade das misturas betuminosas e caracterizar a sua hidrofiliidade/hidrofobicidade. Quanto mais alto o AC, mais baixa a molhabilidade [5,25]. O equipamento OCA 15 plus Dataphysics foi utilizado, na realização de 3 leituras de 5 µL de água em 2 amostras durante 2 min, à temperatura e humidade relativa do ambiente (Figura 2).

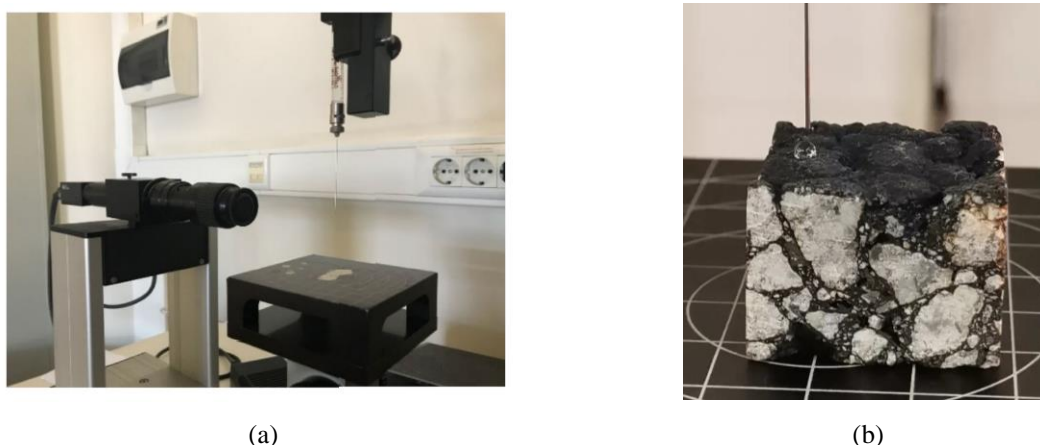


Fig. 2. Ensaio do ângulo de contacto com a água: (a) OCA 15 plus Dataphysics [32]; (b) detalhe da gota de água sobre uma amostra de mistura betuminosa.

4 Resultados

4.1 Microscopia Eletrónica de Varredura da solução de partículas

Uma vez que a melhor solução foi a que continha 8 g/L (4 g/L de nano-TiO₂ e 4 g/L de micro-PTFE) em álcool etílico [32], recorreu-se à Microscopia Eletrónica de Varredura (SEM) para verificar a sua distribuição pela mistura betuminosa. A Figura 3 mostra a distribuição do nano-TiO₂ e micro-PTFE numa escola nanométrica. É possível observar que as partículas estão uniformemente separadas por toda a superfície da amostra e que o seu tamanho varia entre 300 – 310 nm cobrindo dessa forma grande parte da superfície.

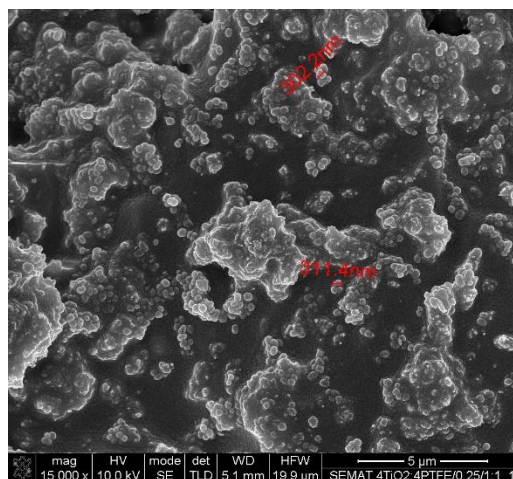
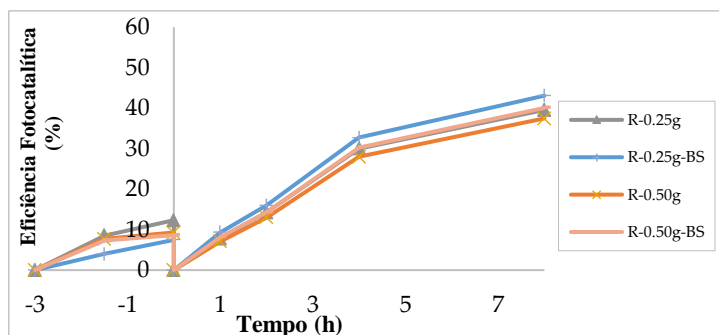


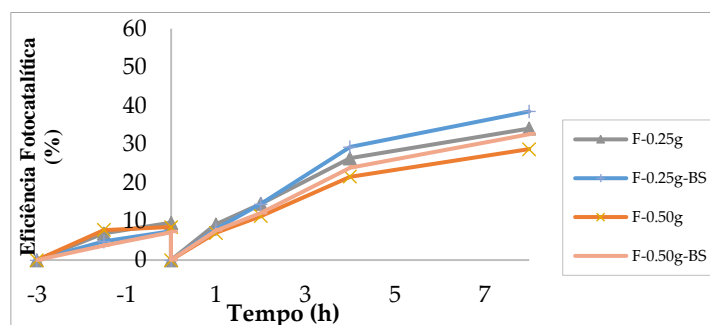
Fig. 3. Representação micrográfica de 4TiO₂-4PTFE (SEM)

4.2 Eficiência Fotocatalítica

A Figuras 4 mostra os resultados da eficiência fotocatalítica das misturas com resina e a solução BS. Observa-se que todas as amostras estudadas, com 0,25g e 0,5g de resina diluída apresentam uma boa eficiência fotocatalítica. No entanto, o melhor desempenho foi conseguido por todas as misturas caracterizadas por R 0,25g-BS uma vez que apresentam uma eficiência fotocatalítica superior, 43 % e 38 %, respetivamente.



(a)



(b)

Fig. 4. Resultados da eficiência fotocatalítica: (a) Mistura R com resina e BS; (b) Mistura F com resina e BS.

4.3 Ângulo de contacto com a água (Molhabilidade)

A Figura 5 mostra o ângulo de contacto da água (AC) ao longo do tempo das misturas betuminosas R (referência) e F (com 30% de RAP). Pode-se observar que a molhabilidade das misturas betuminosas é semelhante. Relativamente à mistura R, a pulverização da resina diminui o AC (Figura 6a), sendo o desempenho para a pulverização com 0,25 g de resina superior. Quando a mistura foi funcionalizada com BS (Figura 6b), o AC aumentou para as ambas amostras de resina (0,25 g e 0,5 g). No caso da mistura F, a pulverização da resina também diminuiu o AC com a quantidade de resina (Figura 7a). Quando a mistura foi funcionalizada com BS, o AC também aumenta para todas as amostras (Figura 7b). No entanto, as duas misturas podem ser utilizadas para desenvolver uma superfície super-hidrofóbica (AC > 150).

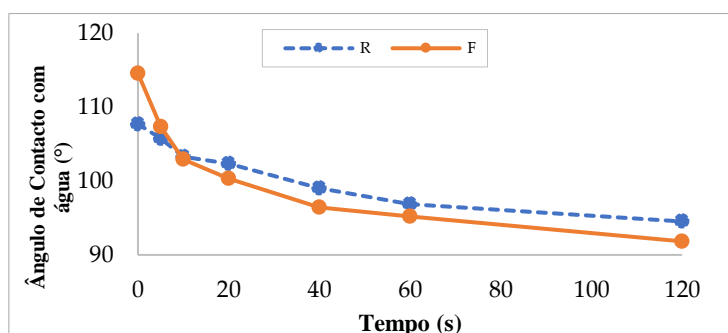
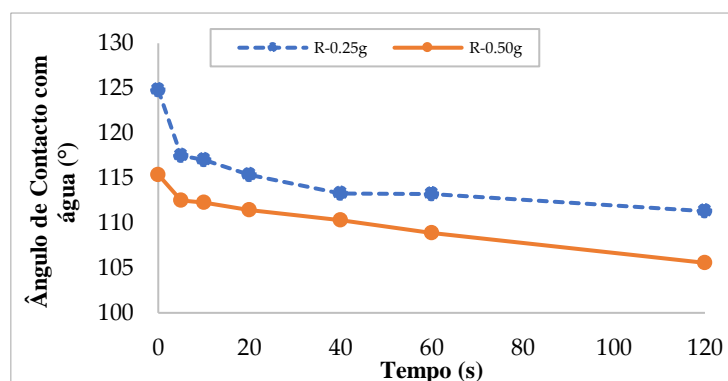
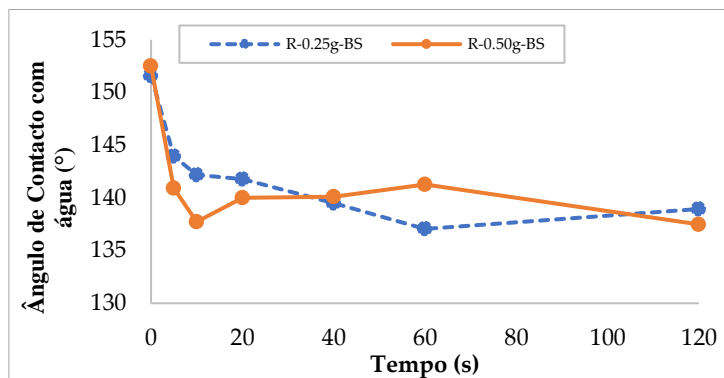


Figura 5. Resultados do ângulo de contato da água para as misturas sem tratamento (R—referência e F—com 30% de RAP).

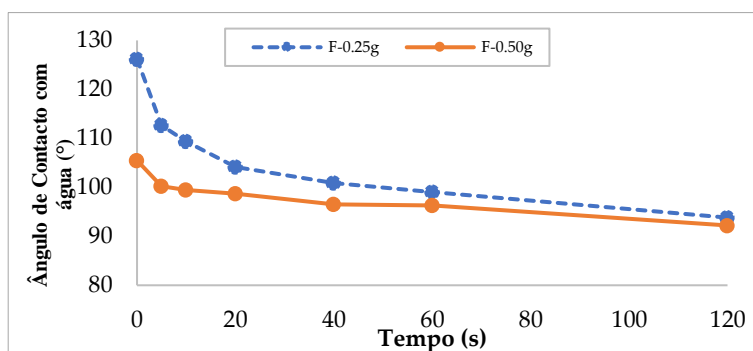


(a)

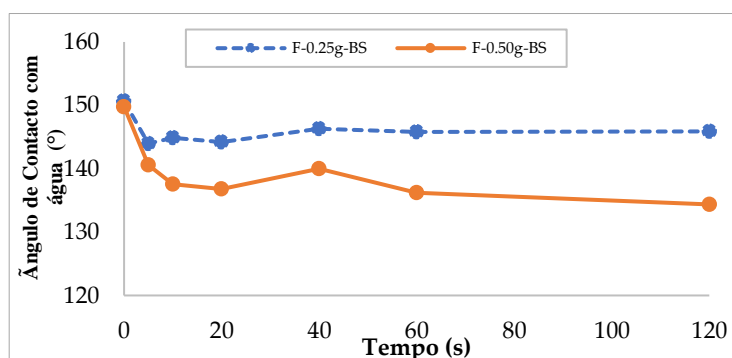


(b)

Figura 6. Resultados do ângulo de contato da água para a Mistura R: (a) com resina e (b) resina+BS.



(a)



(b)

Figura 7. Resultados do ângulo de contato da água para a Mistura F: (a) com resina e (b) resina+BS.

4.4 Efeito da mistura betuminosa na fotocatalise após o processo de funcionalização

Para a fotocatalise, enquanto a mistura R apresentou uma eficiência média de 37 % antes da funcionalização (com apenas resina), a mistura betuminosa reciclada F, teve 25 %, respetivamente. Após a aplicação da solução BS, os resultados foram de 33 % para a mistura R e 27 % para a mistura F, respetivamente. Em conclusão, a mistura de referência teve um desempenho melhor do que a mistura reciclada e este desempenho pode ser explicado pela composição dos agregados, que pode afetar a eficiência, conforme referido em conclusões anteriores [37].

Além disso, a adsorção/dessorção (após 3 h no escuro) é maior para a mistura de referência do que para a mistura reciclada (8 % para R e 7 % para F em média para todos os resultados com e sem BS). Maior adsorção/dessorção representa maior quantidade de corante sobre a superfície da mistura e, conseqüentemente, sobre o semicondutor, degradando-o mais facilmente. Esses factos provavelmente contribuíram para os melhores resultados fotocatalíticos, provenientes dos sucessivos revestimentos por pulverização (0,25 g de resina e BS; 43 % para R e 39 % para F). Assim, para a fotocatalise, a mistura convencional apresentou os melhores resultados fotocatalíticos comparando com a mistura reciclada.

5 CONCLUSÕES

O principal objetivo desta investigação foi apresentar o processo de desenvolvimento das capacidades fotocatalíticas e super-hidrofóbica em misturas betuminosas, através de um processo baseado em duas etapas, e analisar os parâmetros da funcionalização do processo. Do ponto de vista científico, este estudo contribui para o desenvolvimento de pavimentos ecossociais amigáveis. Do ponto de vista pedagógico, contribui para sensibilizar quanto a problemas de saúde pública relevantes, tais como poluição atmosférica e segurança rodoviária, apresentando soluções inovadoras para as enfrentar.

Para o efeito, uma mistura betuminosa reciclada e outra convencional foram funcionalizadas usando dois revestimentos de pulverização consecutivos: (i) o primeiro com resina diluída e (ii) o segundo com a solução BS. Esta segunda etapa teve como objetivo melhorar o processo de imobilização das partículas sobre a superfície das misturas betuminosas. Dos resultados, tiram-se as seguintes conclusões:

- A pulverização da resina diluída diminuiu a eficiência fotocatalítica e o melhor resultado foi com a solução de partículas, 0,25g-BS para ambas as misturas betuminosas. Para as misturas R e F, respetivamente, a pulverização da resina reduz o ângulo de contacto e a capacidade super-hidrofóbica foi alcançada com as amostras contendo BS.
- A mistura betuminosa com RAP foi mais eficaz quanto à capacidade super-hidrofóbica após a funcionalização pela resina diluída e a solução BS. Quanto à fotocatalise, a mistura convencional apresentou melhor resultado.

Em geral, pode-se concluir que a técnica de pulverização sucessiva de uma resina diluída e a pulverização com partículas pode proporcionar a capacidade super-hidrofóbica para quantidades baixas de resina (menos de 0,50 g) e que a capacidade fotocatalítica diminuiu com a utilização da resina. Os melhores resultados observaram-se para 0,25 g de resina com BS. Contudo, mais estudos são essenciais para explicar os resultados e, conseqüentemente, para os melhorar. Uma hipótese é que as partículas podem afundar-se nas camadas espessas de resina, perdendo a sua eficácia para as novas capacidades. As misturas betuminosas recicladas multifuncionais e inteligentes podem ser incluídas no domínio da tecnologia limpa e, nesta circunstância, contribuir para a transição para um novo modelo “Green Recovery”. Além disso, a introdução de materiais reciclados em misturas betuminosas é fortemente recomendada, pois sua incorporação aumenta a sustentabilidade dos pavimentos rodoviários desde o início da vida útil.

6 AGRADECIMENTOS

Esta investigação foi financiada pelos projetos NanoAir PTDC/FISMAC/6606/2020 através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, UIDB/04650/2020 e UIDB/04029/2020.

7 REFERÊNCIAS

1. World Health Organization. WHO Global Air Quality Guidelines. Particulate Matter (PM_{2.5} and PM₁₀), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide;
2. Giunta, M.; Lo Bosco, D.; Leonardi, G.; Scopelliti, F. Estimation of Gas and Dust Emissions in Construction Sites of a Motorway Project. *Sustainability* 2019, *11*, 7218, doi:10.3390/su11247218.
3. Giunta, M. Assessment of the Impact of CO, NO_x and PM₁₀ on Air Quality during Road Construction and Operation Phases. *Sustainability* 2020, *12*, 10549, doi:10.3390/su122410549.

4. Giunta, M. Assessment of the environmental impact of road construction: Modelling and prediction of fine particulate matter emissions. *Build. Environ.* 2020, 176, 106865, doi:10.1016/j.buildenv.2020.106865.
5. Rocha Segundo, I.; Freitas, E.; Branco, V.T.F.C.; Landi, S.; Costa, M.F.; Carneiro, J.O. Review and analysis of advances in functionalized, smart, and multifunctional asphalt mixtures. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021, 151, 111552, doi:10.1016/j.rser.2021.111552.
6. Zabihi-Mobarakeh, H.; Nezamzadeh-Ejhieh, A. Application of supported TiO₂ onto Iranian clinoptilolite nanoparticles in the photodegradation of mixture of aniline and 2, 4-dinitroaniline aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 26, 315–321, doi:10.1016/j.jiec.2014.12.003.
7. Nezamzadeh-Ejhieh, A.; Bahrami, M. Investigation of the photocatalytic activity of supported ZnO–TiO₂ on clinoptilolite nano-particles towards photodegradation of wastewater-contained phenol. *Desalin. Water Treat.* 2015, 55, 1096–1104, doi:10.1080/19443994.2014.922443.
8. Rocha Segundo; Freitas; Landi Jr.; Costa; Carneiro Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review. *Coatings* 2019, 9, 696, doi:10.3390/coatings9110696.
9. Carneiro, J.O.; Azevedo, S.; Teixeira, V.; Fernandes, F.; Freitas, E.; Silva, H.; Oliveira, J. Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. *Constr. Build. Mater.* 2013, 38, 594–601, doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005.
10. Yu, H.; Dai, W.; Qian, G.; Gong, X.; Zhou, D.; Li, X.; Zhou, X. The NO_x Degradation Performance of Nano-TiO₂ Coating for Asphalt Pavement. *Nanomaterials* 2020, 10, 897, doi:10.3390/nano10050897.
11. Bocci, E.; Riderelli, L.; Fava, G.; Bocci, M. Durability of NO Oxidation Effectiveness of Pavement Surfaces Treated with Photocatalytic Titanium Dioxide. *Arab. J. Sci. Eng.* 2016, 41, 4827–4833, doi:10.1007/s13369-016-2168-5.
12. Dell’Antonio Cadorin, N.; Victor Staub de Melo, J.; Borba Broering, W.; Luiz Manfro, A.; Salgado Barra, B. Asphalt nanocomposite with titanium dioxide: Mechanical, rheological and photoactivity performance. *Constr. Build. Mater.* 2021, 289, 123178, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123178.
13. Trujillo-Valladolid, M.; Alcántar-Vázquez, B.; Ramírez-Zamora, R.-M.; Ossa-López, A. Influence of aging on the physicochemical behavior of photocatalytic asphalt cements subjected to the natural environment. *Constr. Build. Mater.* 2021, 295, 123597, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.123597.
14. Fakhri, M.; Shahryari, E. The effects of nano zinc oxide (ZnO) and nano reduced graphene oxide (RGO) on moisture susceptibility property of stone mastic asphalt (SMA). *Case Stud. Constr. Mater.* 2021, 15, e00655, doi:10.1016/j.cscm.2021.e00655.
15. Chen, C.; Tang, B.; Cao, X.; Gu, F.; Huang, W. Enhanced photocatalytic decomposition of NO on portland cement concrete pavement using nano-TiO₂ suspension. *Constr. Build. Mater.* 2021, 275, 122135, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.122135.
16. Jensen, H.; Pedersen, P.D. Real-life Field Studies of the NO_x Removing Properties of Photocatalytic Surfaces in Roskilde and Copenhagen Airport, Denmark. *J. Photocatal.* 2021, 2, 71–81, doi:10.2174/2665976X01999200811155905.
17. Fernández-Pampillón, J.; Palacios, M.; Núñez, L.; Pujadas, M.; Sanchez, B.; Santiago, J.L.; Martilli, A. NO_x depolluting performance of photocatalytic materials in an urban area – Part I: Monitoring ambient impact. *Atmos. Environ.* 2021, 251, 118190, doi:10.1016/j.atmosenv.2021.118190.
18. Sanchez, B.; Santiago, J.L.; Martilli, A.; Palacios, M.; Núñez, L.; Pujadas, M.; Fernández-Pampillón, J. NO depolluting performance of photocatalytic materials in an urban area - Part II: Assessment through Computational Fluid Dynamics simulations. *Atmos. Environ.* 2021, 246, 118091, doi:10.1016/j.atmosenv.2020.118091.
19. Dalhat, M.A. Water resistance and characteristics of asphalt surfaces treated with micronized-recycled-polypropylene waste: Super-hydrophobicity. *Constr. Build. Mater.* 2021, 285, 122870, doi:10.1016/j.conbuildmat.2021.122870.
20. Lee, E.; Kim, D.H. Simple fabrication of asphalt-based superhydrophobic surface with controllable

- wetting transition from Cassie-Baxter to Wenzel wetting state. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2021, 625, 126927, doi:10.1016/j.colsurfa.2021.126927.
21. Tarpoudi Baheri, F.; Poulikakos, L.D.; Poulikakos, D.; Schutzius, T.M. Ice adhesion behavior of heterogeneous bituminous surfaces. *Cold Reg. Sci. Technol.* 2021, 192, 103405, doi:10.1016/j.coldregions.2021.103405.
 22. Wu, C.; Li, L.; Wang, W.; Gu, Z.; Li, H.; Lin, X.; Wang, H. Coating on Asphalt Pavement. *Nanomaterials* 2021, 11, 1–19.
 23. Rocha Segundo, I.; Ferreira, C.; Freitas, E.F.; Carneiro, J.O.; Fernandes, F.; Landi Jr., S.; Costa, M.F. Assessment of photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties on hot mix asphalts coated with TiO₂ and/or ZnO aqueous solutions. *Constr. Build. Mater.* 2018, 166, 500–509, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.01.106.
 24. Gao, Y.; Qu, L.; He, B.; Dai, K.; Fang, Z.; Zhu, R. Study on effectiveness of anti-icing and deicing performance of super-hydrophobic asphalt concrete. *Constr. Build. Mater.* 2018, 191, 270–280, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.009.
 25. Arabzadeh, A.; Ceylan, H.; Kim, S.; Gopalakrishnan, K.; Sassani, A. Superhydrophobic Coatings on Asphalt Concrete Surfaces. *Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board* 2016, 2551, 10–17, doi:10.3141/2551-02.
 26. Nascimento, J.H.O.; Pereira, P.; Freitas, E.; Fernandes, F. Development and characterization of a superhydrophobic and anti-ice asphaltic nanostructured material for road pavements. *Proc. 7th Int. Conf. Maint. Rehabil. Pavements Technol. Control. New Zealand, 28–30 August 2012.*
 27. Peng, C.; Zhang, H.; You, Z.; Xu, F.; Jiang, G.; Lv, S.; Zhang, R.; Yang, H. Preparation and anti-icing properties of a superhydrophobic silicone coating on asphalt mixture. *Constr. Build. Mater.* 2018, 189, 227–235, doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.08.211.
 28. Torres de Rosso, L.; Victor Staub de Melo, J. Impact of incorporating recycled glass on the photocatalytic capacity of paving concrete blocks. *Constr. Build. Mater.* 2020, 259, 119778, doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.119778.
 29. Xu, Y.; Chen, W.; Jin, R.; Shen, J.; Smallbone, K.; Yan, C.; Hu, L. Experimental investigation of photocatalytic effects of concrete in air purification adopting entire concrete waste reuse model. *J. Hazard. Mater.* 2018, 353, 421–430, doi:10.1016/j.jhazmat.2018.04.030.
 30. Praticò, F.G.; Vaiana, R.; Giunta, M. Sustainable Rehabilitation of Porous European Mixes. *Proc. ICSDC 2011; Am. Soc. Civ. Eng. Reston, VA, USA, 2012, 535–541.*
 31. Praticò, F.G.; Giunta, M.; Mistretta, M.; Gulotta, T.M. Energy and Environmental Life Cycle Assessment of Sustainable Pavement Materials and Technologies for Urban Roads. *Sustainability* 2020, 12, 704, doi:10.3390/su12020704.
 32. Rocha Segundo, I.; Zahabizadeh, B.; Landi, S.; Lima Jr., O.; Afonso, C.; Borinelli, J.; Freitas, E.; Cunha, V.M.C.F.; Teixeira, V.; Costa, M.F.M.; et al. Functionalization of Smart Recycled Asphalt Mixtures: A Sustainability Scientific and Pedagogical Approach. *Sustainability* 2022, 14, 573, doi:10.3390/su14010573.
 33. Akhtar Hossain, M. Effect of Water Submergence on the Characteristics of Bituminous Mixes Using Reclaimed Asphalt Pavement. *Eur. J. Biophys.* 2018, 6, 1, doi:10.11648/j.ejb.20180601.11.
 34. Wang, D.; Leng, Z.; Hüben, M.; Oeser, M.; Steinauer, B. Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material. *Constr. Build. Mater.* 2016, 107, 44–51, doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.164.
 35. Zhang, W.; Xiao, X.; Zeng, X.; Li, Y.; Zheng, L.; Wan, C. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles using SnS₂/RGO hybrid as co-catalyst: DFT study and photocatalytic mechanism. *J. Alloys Compd.* 2016, 685, 774–783, doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.199.
 36. Kale, B.M.; Wiener, J.; Militky, J.; Rwwiire, S.; Mishra, R.; Jacob, K.I.; Wang, Y. Coating of cellulose-

- TiO₂ nanoparticles on cotton fabric for durable photocatalytic self-cleaning and stiffness. *Carbohydr. Polym.* 2016, *150*, 107–113, doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.006.
37. Rocha Segundo, I.G. da; Landi Jr., S.; Oliveira, S.M.B.; Freitas, E.F. de; Carneiro, J.A.O. Photocatalytic asphalt mixtures: Mechanical performance and impacts of traffic and weathering abrasion on photocatalytic efficiency. *Catal. Today* 2019, *326*, 94–100, doi:10.1016/j.cattod.2018.07.012.
38. Zahabizadeh, B.; Segundo, I.R.; Pereira, J.; Freitas, E.; Camões, A.; Tavares, C.J.; Teixeira, V.; Cunha, V.M.C.F.; Costa, M.F.M.; Carneiro, J.O. Development of Photocatalytic 3D-Printed Cementitious Mortars: Influence of the Curing, Spraying Time Gaps and TiO₂ Coating Rates. *Buildings* 2021, *11*, 381, doi:10.3390/buildings11090381.