

AValiação DA ADESIVIDADE LIGANTE-ESCÓRIA DE ALTO-FORNO RESFRIADA AO AR (ACBFS) E DE ACIARIA (LD) USANDO TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES

Bárbara Luiza Riz de Moura
Jamilla Lutif Emi Sudo Teixeira
Patrício José Moreira Pires

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES)
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC)

Renata Antoun Simão

Engenharia Metalúrgica e de Materiais
COPPE – Universidade Federal Do Rio De Janeiro (UFRJ)

Mahdieh Khedmati

Yong-Rak Kim, Ph.D.

Department of Civil Engineering
University of Nebraska-Lincoln

RESUMO

Substituir agregados naturais por escória siderúrgica em pavimentos é objeto de estudo de muitos trabalhos devido aos potenciais benefícios para indústria e meio ambiente. A escória de alto-forno e a escória de aço são opções interessantes porque têm características desejáveis, como abrasão, dureza, ângulo de fricção, rugosidade e estabilidade para diversas aplicações em pavimentos. Dentre essas aplicações, o uso de escórias em misturas de concreto asfáltico é considerado viável técnica e economicamente, pois substituir agregados naturais por coprodutos industriais pode reduzir custos e preservar o meio ambiente. Ambas as escórias são similares em muitos aspectos com uma diferença dominante na adesão ao ligante asfáltico - fortemente relacionada às características superficiais dos materiais. Este estudo pretende avaliar as características de adesão escória-ligante por meio de caracterização físico-geométrica-química da superfície para elucidar os mecanismos de adesão que podem afetar o desempenho das misturas asfálticas. Assim, duas escórias (escória de alto-forno resfriada a ar e escória de aço Linz-Donawitz) foram submetidas à fluorescência de raios-X (FRX), à energia livre de superfície (SFE), à microscopia de varredura laser (LSM) e à microscopia de força atômica (AFM). Os resultados obtidos foram correlacionados ao ensaio tradicional de água fervente (ASTM D3625), que, apesar de empírico, pode indicar rapidamente em laboratório a ligação adesiva ligante-agregados. Os resultados mostraram uma forte influência da composição química (em particular, do teor de óxido de silício) na adesão da escória.

Palavras-chave: escória de aciaria, escória de alto-forno, adesividade, energia livre de superfície, microscopia de força atômica, mineralogia de agregados.

ABSTRACT

The replacement of natural aggregates by steel slag in pavements has been the subject of many works due to the potential benefits for the industry and the environment. Blast furnace slag and steel slag are interesting options because they have desirable characteristics such as abrasion, hardness, friction angle, roughness, and stability for various applications toward pavement construction. Among the different applications, the use of slag in asphalt concrete mixtures is considered feasible technically and economically, since the replacement of natural aggregates by industrial co-products can reduce the costs and preserve the environment. Both slags are generally similar in many aspects with a dominant difference in the adhesion to the asphalt binder (strongly related to the surface characteristics). This study aims to evaluate the adhesion characteristics in the binder-slag system through physical-geometric-chemical surface characterization to better understand the adhesion mechanisms that may affect the performance of asphalt mixtures. To achieve this goal, two different slags (air-cooled blast furnace slag and Linz-Donawitz steel slag) were subjected to X-ray fluorescence (FRX), surface free energy (SFE), scanning laser microscopy (LSM) and atomic force microscopy (AFM). The results obtained were correlated with a traditional boiling water test (ASTM D3625), which is an empirical test but it can easily indicate in laboratory the adhesive bonding of binder to aggregates. The results showed a strong influence of chemical composition (in particular silicon oxide content) on slag adhesion.

Keywords: steel slag, blast furnace slag, adhesivity, surface free energy, atomic force microscopy, aggregate mineralogy.

1. INTRODUÇÃO

Os coprodutos industriais provenientes da siderurgia têm sido cada vez mais estudados e empregados nas diversas camadas de pavimento. Destacam-se aqui o uso de escórias de alto-forno resfriadas ao ar, na literatura internacional referida como *Air-Cooled Blast Furnace Slag* (ACBFS) e a escória de aciaria, *Steel Slag* ou LD (*Linz-Donawitz*, relativo ao tipo de refino). A primeira (ACBFS) é resultado do carbonato de cálcio reduzido que se associa ao óxido de silício, além de outros compostos remanescentes do processo, como óxidos de alumínio e de magnésio. A segunda (LD) é composta majoritariamente pelos óxidos de cálcio e de ferro, seguidos pelos de silício, de magnésio e de manganês (Rondón-Quintana *et al.*, 2019; Aziz *et al.*, 2014). A escória ACBFS possui propriedades atraentes à função, como destaca Wang (2016), tais como solidez, resistência à abrasão e alto ângulo de fricção, devido à forma angular, que justificam a sua aplicação. Da mesma forma, a escória de aciaria LD possui características favoráveis à sua aplicação em pavimentos, tais como alta estabilidade, propriedades friccionais promissoras e resistência à decapagem (Teixeira *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2018).

Embora existam vários trabalhos que avaliam a escória siderúrgica como agregado mostrando resultados satisfatórios quando este material é empregado em misturas asfálticas, os efeitos dos diferentes tipos de escória (ACBFS vs. LD) não estão claramente definidos. Quimicamente, essas duas escórias apresentam diferenças consideráveis em relação às porcentagens de óxidos de SiO₂ e Fe₂O₃ (Rondón-Quintana *et al.*, 2019; Aziz *et al.*, 2014). Esses dois óxidos desempenham um papel importante em relação à adesão entre o ligante asfáltico e o agregado de escória. A adesão é a capacidade do agregado de ser envolvido pelo ligante, geralmente devido à interação química, à adesão física e ao intertravamento mecânico – ou uma junção desses. Uma boa adesão ligante-agregado é fundamental para se evitar os danos por fadiga e por umidade (Hou *et al.*, 2018; Vasconcelos *et al.*, 2008). Trincas nessa interface são indicativos de baixa adesividade entre os compostos da matriz betuminosa. De acordo com Curtis *et al.* (1993), a interação entre ligante e agregado é muito mais influenciada pela química do agregado que pela do ligante, no que diz respeito à adesão entre eles e ao dano à umidade.

Embora as propriedades físicas do agregado, tais como rugosidade e área superficial, influenciem na adesão do sistema ligante-agregado, segundo Yoon e Tarrer (1988), não há uma forte correlação entre esses parâmetros com a adesão do conjunto. Os autores concluem que são as propriedades químicas e eletroquímicas realmente determinantes para a adesividade na matriz betuminosa. Agregados que são negativamente carregados em presença de água, como é o caso dos agregados silicosos, possuem baixa adesividade ao ligante asfáltico (que, assim como esses agregados, também são de caráter ácido). Paralelamente a isso, aqueles que possuem carga positiva quando em meio aquoso, apresentando compostos como cálcio, magnésio, ferro e alumínio têm grande afinidade ao ligante (Bernucci *et al.*, 2008). Corroborando com isso, o trabalho desenvolvido por Cala *et al.* (2019b) apresenta uma proposta de índice de dano à umidade em que são avaliados agregados com diferentes litogias. Os autores concluíram que o SiO₂ é um dos principais óxidos responsável pelos danos devido à umidade e que outros óxidos como Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO e MgO são importantes para evitar esses mesmos danos.

Nos trabalhos de Zaidi *et al.* (2019) e Bhasin *et al.* (2001) os autores apresentam os valores das componentes de energias de superfície e seus valores totais para agregados de diferentes mineralogias. O primeiro traz essas informações para agregados granítico e calcário e o segundo para agregados granítico e basáltico. Em ambos os casos, a notória diferença dos valores entre

as componentes ácida e básica e do valor total pode ser devida ao fato da considerável diferença na composição desses agregados.

Assim, fica clara que a interação ligante-agregado está diretamente relacionada às características internas químico-mecânicas de pequena escala. Portanto, a compreensão da inter-relação de propriedades microestruturais, mineralógicas e químicas de escórias é essencial para uma definição adequada de sua utilização. As interações coesivas (dentro do próprio ligante asfáltico) e adesivas (na interface ligante-agregado) estão relacionadas à energia de superfície dos materiais componentes. Essa energia de superfície pode ser usada para medir o trabalho da força adesiva entre os materiais. As alterações termodinâmicas na energia superficial estão relacionadas com a desassociação dos materiais e, conseqüentemente, das trincas na matriz (Cheng *et al.*, 2002; Bhasin e Little, 2009). Dessa forma, este trabalho visa a avaliar por meio de metodologias distintas de análise de superfície, as forças de adesão do sistema ligante-escória, de forma a compreender melhor os mecanismos de adesão entre estes materiais e verificar dentre diferentes escórias do processo siderúrgico, as principais diferenças que podem afetar o desempenho destes em misturas asfálticas.

2. OBJETIVO E ESCOPO

Este trabalho tem como objetivo determinar parâmetros de adesão do sistema escória-ligante em laboratório por meio de técnicas avançadas de análise de superfície. Busca-se, dessa forma, correlacionar estes parâmetros com propriedades físicas, química e ensaios de adesividade comumente empregados para avaliar a adesão de agregados ao ligante betuminoso.

Para atender aos objetivos da pesquisa, duas amostras de escória (ACBFS e LD) foram coletadas em empresa siderúrgica local. Testes de Fluorescência de Raios-X (FRX), Energia Livre de Superfície (*Surface Free Energy* - SFE) e Microscopia de Varredura a Laser (*Laser Scanning Microscopy* - LSM) foram realizados nos materiais estudados. Além disso, os procedimentos de SFE e Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) foram modificados, incluindo a análise entre o sistema ligante-escória para investigar a energia livre da superfície e o trabalho de adesão considerando as interações ligante-escória. A hipótese baseada nas características internas químico-mecânicas de pequena escala foi confirmada com base na norma ASTM D3625 para efeito de água em teste de agregado revestido betuminoso realizado nas duas amostras de escória combinada com a classe 50/70 de aglutinante de asfalto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para o ensaio de rugosidade utilizando LSF e FRX, as amostras de escória foram coletadas após o processo interno da empresa de britagem para adequação da granulometria para uso como agregado em pavimentação. Para os ensaios de SFE e AFM, os blocos de escória foram obtidos antes de serem submetidos ao processo de britagem, para que fosse possível a posterior extração de amostras cilíndricas de 23 mm de diâmetro com o auxílio de uma furadeira de bancada e de uma serra-copo de vídea (30 mm de diâmetro). Das amostras obtidas para cada coproduto, metade foi polida e a outra metade não, mantendo sua rugosidade natural, conforme Figura 1, de forma a avaliar o efeito da rugosidade e inferir em possível efeito da adesão mecânica.



Figura 1: Amostras cilíndricas de ACBFS e LD extraídas para realização dos ensaios de SFE e AFM

A amostra de cimento asfáltico usado para avaliar as energias de superfície e trabalho de adesão ligante-escória foi um CAP de penetração 50/70, com penetração de 57 dmm a 25°C e ponto de amolecimento em 49,9°C. Foi obtido por usina de asfalto local, sendo proveniente da refinaria Duque de Caixias (REDUC). Os demais parâmetros do CAP estavam em conformidade com os limites da ASTM, segundo dados do relatório técnico fornecido pela refinaria.

3.2. Ensaios realizados

3.2.1. Ângulo de contato baseado na Energia Livre de Superfície (SFE)

Molhabilidade é a facilidade com que um líquido se espalha sobre uma superfície. Essa propriedade pode ser observada quando uma gota repousa sobre uma superfície sólida nivelada e aquela interage com esta: quanto mais espalhada a gota estiver, maior será a energia de superfície da interface. As forças adesivas entre os dois materiais serão fortes, portanto, quanto maiores forem as energias livres de superfície dos materiais analisados.

Devido às dificuldades em se medir diretamente a tensão superficial de um sólido, algumas aproximações são usadas para estimar esse parâmetro, usando, por exemplo, o ângulo de contato. Trata-se do ângulo Θ que se estabelece entre a tangente a uma gota de líquido e o sólido onde esta foi depositada (Kwok e Neumann, 1999). Quanto menor esse ângulo, maiores o espalhamento do líquido e a energia superficial do substrato. A relação reconhecida por Young (1804) apresentada na Equação 1 reconhece um equilíbrio mecânico entre as três tensões interfaciais: sólido-vapor (γ_{sv}), sólido-líquido (γ_{sl}) e líquido-vapor (γ_{lv}).

$$\gamma_{lv} \cos\Theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (1)$$

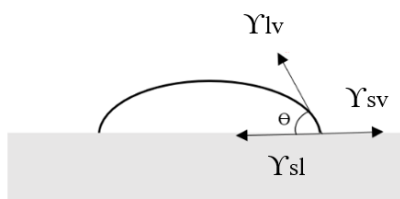


Figura 2: Esquema das tensões interfaciais numa gota depositada sobre um sólido

Nos ensaios realizados cujos resultados serão apresentados neste artigo, o ângulo Θ é determinado por um goniômetro automatizado (Ramé-Hart, 100-00) e uma câmera CCD captura a imagem da gota, trata e torna possível a medida do ângulo de contato nas duas extremidades da gota. Para caracterização do substrato, foram utilizados três líquidos já com suas energias de superfície conhecidas e cadastradas no software: água destilada, glicerol (líquidos polares) e diiodometano (líquido apolar). O ensaio forneceu 100 medidas de ângulo à direita e à esquerda da gota em 20 segundos e os valores médios são analisados. Além disso, o programa utilizado também fornece a energia de superfície do sólido.

As amostras não polidas não puderam ser avaliadas – conforme Figura 3, pois absorveram

rapidamente os líquidos propostos; as análises que serão apresentadas nos resultados são relativas às amostras polidas e, portanto, não há influência do travamento mecânico entre substrato e líquido, já que a rugosidade foi macroscopicamente eliminada. Ambos os tipos de escória foram avaliados para os três líquidos e, assim, as escórias polidas tiveram suas energias de superfície caracterizadas no software.

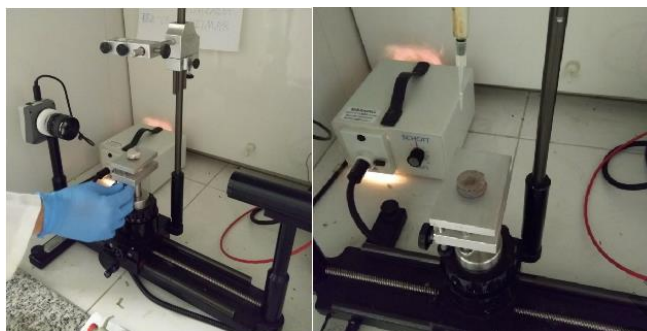


Figura 3: Amostra de ACBFS polida posicionada e amostra de LD não polida posicionada com a gota absorvida

Além dos líquidos comumente utilizados para caracterização das energias de superfície, também foi realizado, nesta pesquisa, o ensaio de SFE usando uma amostra de ligante CAP 50/70 como líquido nas amostras polidas a uma temperatura de ensaio estabelecida em 80°C para avaliar qualitativamente a molhabilidade do ligante às escórias. Conforme Figura 4, a amostra não fica apenas apoiada como antes; ela é envolvida numa espécie de estufa, com dimensões adequadas ao ensaio, que mantém a temperatura no substrato, bem como no ligante. O ligante foi previamente colocado na seringa e quando este atingia uma certa viscosidade para formar uma gota, era liberado da seringa em forma de gota sobre a escória. A análise passa a ser qualitativa, visto que o ligante asfáltico não está inserido no rol de líquidos cadastrados no software de análise de SFE e não há informações a respeito da sua energia de superfície. Assim, as características dos substratos (energia de superfície previamente determinadas) foram inseridas e as informações a respeito do ângulo de contato médio e do trabalho da força de adesão foram obtidas, sendo possível compará-las.



Figura 4: Esquema do ensaio SFE com o ligante asfáltico

3.2.2. Trabalho da Força de Adesão baseada na Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Microscopia de Força Atômica (AFM) vem sendo utilizada para ampliar o estudo das propriedades microrreológicas dos ligantes, além do seu comportamento microestrutural quando submetido a uma carga (Macedo *et al.*, 2018). No passado, as características adesivas eram avaliadas por métodos em escala macroscópica, avaliando a energia de superfície, por exemplo, o que implica em possíveis grandes erros. O AFM tornou-se, recentemente, uma

alternativa interessante para estudo da adesão (Xu *et al.*, 2016). O procedimento mede as forças fundamentais de aproximação e retração do material da ponta ao substrato de contato e uma curva é plotada, possibilitando a medida da força adesiva entre diferentes materiais com composições atômicas distintas, pela análise gráfica, conforme Figuras 5a e 5b. O trabalho da adesão - em destaque na Figura 5c – equivale numericamente à área que o gráfico de retração forma com o eixo x.

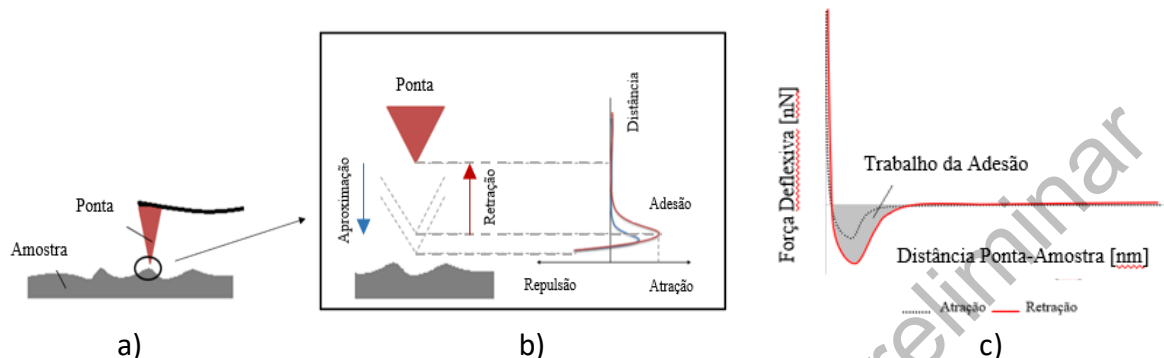


Figura 5: a) Esquema do ensaio, b) curva de AFM e c) curva genérica de AFM com trabalho de adesão em destaque

Em geral, o uso de AFM por pesquisadores da área de pavimentação se faz para avaliar as características do ligante asfáltico, sendo este o substrato a ser submetido ao contato com uma ponta de AFM. Nesse estudo, no entanto, o substrato consistiu em amostras polidas de ACBFS e LD. A ponta do AFM foi coberta por um filme de ligante asfáltico antes do contato no substrato. Dessa forma, pode-se quantificar o trabalho de adesão entre ligante-escória.

Em cada amostra, foram feitos três mapas em três regiões distintas. Cada mapa afere um quadrado de 10 μm de lado, dividido em 64 subdivisões; fornecendo, portanto, 64 gráficos para uma área de 100 μm^2 . Os valores apresentados no item Resultados são sempre as médias para cada mapa. É possível obter o trabalho de adesão médio com o software JPK do equipamento que, não é gerado diretamente; é preciso fazer um compilado de todos os 64 valores (de cada mapa com 100 μm^2) e, assim, obter o valor médio em cada um deles.

Uma ponta de silício de constante elástica não determinada – podendo variar entre 20 e 80 kN/m e de frequência entre 319 e 367 Hz – foi instalada no AFM para ensaiar em uma gota de cimento asfáltico de petróleo 50/70, que havia sido previamente aquecida, a fim de que ela entrasse em contato com o ligante e o retivesse. Essa mesma ponta – agora com ligante –, foi usada nas amostras de ACBFS e LD, para permitir a avaliação do trabalho da força de adesão médio, não mais entre o silício e os agregados, mas entre esses e o ligante. Para uma comparação coerente, uma ponta com as mesmas especificações, sem o ligante, também foi ensaiada nas escórias.

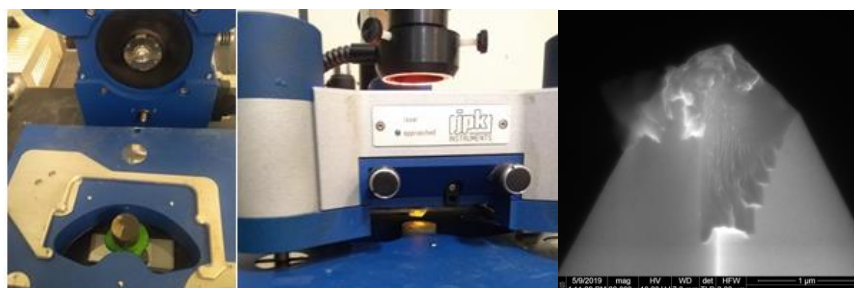


Figura 6: Amostras de LD e ACBFS posicionadas no AFM e ponta-ligante vista ao MEV

3.2.3. Rugosidade baseada na Microscopia de Varredura a Laser (LSM)

Acredita-se que o intertravamento mecânico entre ligante e agregado é fator que influencia na capacidade do substrato em ser recoberto pelo cimento asfáltico, sendo esta função da rugosidade dos agregados. As amostras de ACBFS e LD para esse ensaio são aquelas já britadas para uso como agregado graúdo. A rugosidade foi determinada em múltiplos locais da superfície das escórias usando um microscópio de varredura a laser. Esse microscópio (também chamado LSM, do inglês *Laser Scanning Microscope*) coleta imagens óticas, mas também dados da superfície em alta resolução, a medida em que combina a luz do laser com luz branca. A imagem em alta resolução da amostra é obtida pela intensidade de reflexão dos feixes do laser, assim, a topografia é traçada analisando a intensidade do retorno do feixe do laser à posição z.

3.2.4. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para determinar os óxidos apresentados nas amostras de escória siderúrgica, foram realizadas análises semi-quantitativas de fluorescência de raios-X (XRF) nas amostras de escórias (ACBFS e LD) com um Malvern Panalytical (Modelo X'Pert PRO MPD) difratômetro usando radiação de cobre. Amostras representativas de escórias de aço seco em estufa (com partículas menores e mais finas) foram esmagadas até que um pó passante na peneira n° 200 (abertura 0,075 mm) fosse atingido. As amostras de pó foram escaneadas de 4 a 70° (2 θ) em incrementos de 0,04° em 1 segundo de tempo de contagem.

3.2.5. ASTM D3625 para efeito da água em ebulição em agregados com revestimento betuminoso

Esse ensaio é um procedimento rápido para visualização da perda de adesividade em misturas asfálticas não compactadas sob ação da água em ebulição. O ensaio foi feito para as amostras de 250g de escórias (LD e ACBFS) com teor de 5% de CAP (12,5g). Por ser a LD mais densa, uma diferença notável no volume de sólidos foi observada. Sendo assim, uma terceira amostra de LD (com massa superior a 250g, porém de mesmo volume de agregados utilizado para ACBFS - aproximadamente 94 cm³) e 12,5 g de ligante asfáltico foi utilizada. Quando já recobertos pelo ligante, cada mistura foi colocada em um béquer contendo 500 ml de água destilada submetido à temperatura de 115°C e o conjunto permaneceu em estufa por 10 minutos. Ao fim do processo, a mistura foi drenada e vertida em uma cerâmica branca para facilitar a visualização.

4. RESULTADOS

4.1. Energia Livre de Superfície

O Ângulo de Contato para cada agregado em cada um dos líquidos foi encontrado – Tabela 1.

Tabela 1: Valores de ângulo para cada líquido para ACBFS e LD

Substrato	Líquidos		
	Água destilada	Glicerol	Diiodometano
ACBFS	63,38°	93,59°	43,48°
LD	65,41°	81,55°	48,04°



Figura 7: Gotas sobre ACBFS polida usando a) água, b) glicerol e c) diiodometano e gotas d) água, e) glicerol e f) diiodometano.

sobre LD polida usando d) água, e) glicerol e f) diiodometano

Com esses valores de ângulos, foi possível determinar as energias de superfície para os substratos, que equivalem a 34,65 ergs/cm² e 36,75 ergs/cm² para ACBFS e LD, respectivamente. Para efeito de comparação, no trabalho de Kim e Teixeira (2006), encontraram-se os valores para agregados naturais (calcário) variando de 19,1 a 22,1 ergs/cm². Pode-se concluir que as escórias possuem uma energia de superfície bastante superior em relação aos agregados naturais e, dentre elas, a LD apresenta o maior valor, o que implica em melhor característica adesiva. Porém a diferença não foi significativa entre as duas escórias, contrariando o que era esperado.

Os resultados para SFE modificado, usando o ligante asfáltico como líquido, estão apresentados na Tabela 2. Por meio dos ângulos, o valor do trabalho da adesão do ligante nos agregados foi fornecido pelo software e a relação porcentual entre os valores de ACBFS e LD está apresentada.

Tabela 2: Valores de ângulo de contato entre ligante asfáltico e agregados

Agregado	ACBFS	LD
Média Θ de contato	58,41 ± 0,11	56,94 ± 0,06
Trabalho da adesão ACBFS/LD	98,44 % ~ 98,76%	

Os valores de trabalho de adesão para as duas escórias não apresentam a disparidade esperada nesse ensaio. Haja visto que a LD se adere melhor pelo ligante, era previsto que ela apresentasse um valor de trabalho de adesão superior ao da ACBFS. Essa incoerência pode ser explicada porque a obtenção do trabalho da adesão por meio do ângulo do contato em agregados não é considerado adequado, visto que os agregados possuem altos valores de energia livre de superfície, quando comparados ao ligante asfáltico. Há dificuldade, sobretudo, pela heterogeneidade da composição do material e da distribuição dos poros na superfície (Bhasin, 2006; Moraes, 2017).

4.2. Trabalho da Força de Adesão

Prosseguindo com os resultados do AFM, seguem os comparativos de trabalho da adesão para as pontas de 20-80 kN/m, uma delas sem ligante e a outra com; o que significa que os resultados da ponta sem o ligante medem a afinidade do agregado ao silício, enquanto os da ponta com ligante avaliam a interação do ligante com a escória. Nas Figuras 8 e 9, apresentam-se os valores médios dos mapas 1 para a ACBFS e a LD, sem e com o ligante, para avaliação da variação da área do gráfico de retração abaixo do eixo horizontal. Importante destacar que em cada ensaio, o mapa corresponde a uma região daquela amostra específica, não havendo correspondência entre o mesmo mapa do ensaio da ponta sem e com ligante. A Figura 10 mostra o comparativo para todos os mapas nas amostras para a mesma ponta, sem e com o ligante asfáltico 50/70.

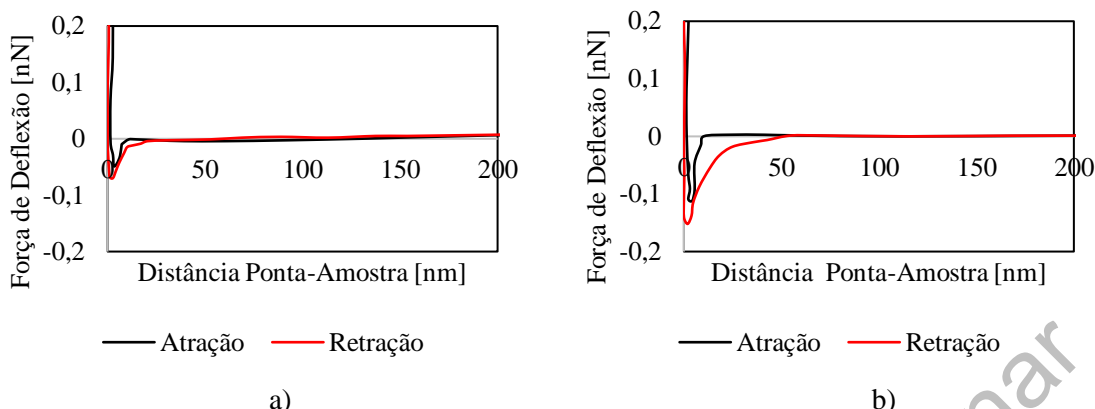


Figura 8: Mapas 1 do trabalho da força de adesão para ACBFS para a) ponta sem ligante e b) ponta com ligante

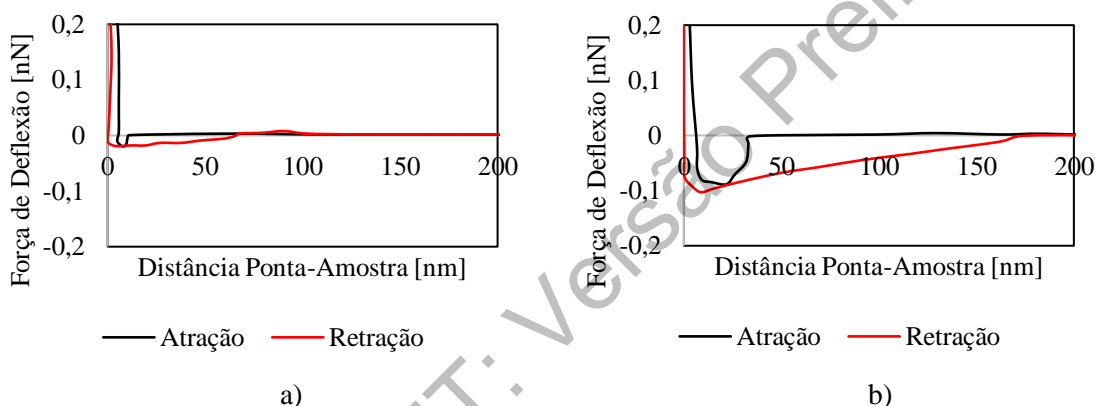


Figura 9: Mapas 1 do trabalho da força de adesão para LD: a) ponta sem ligante e b) ponta com ligante

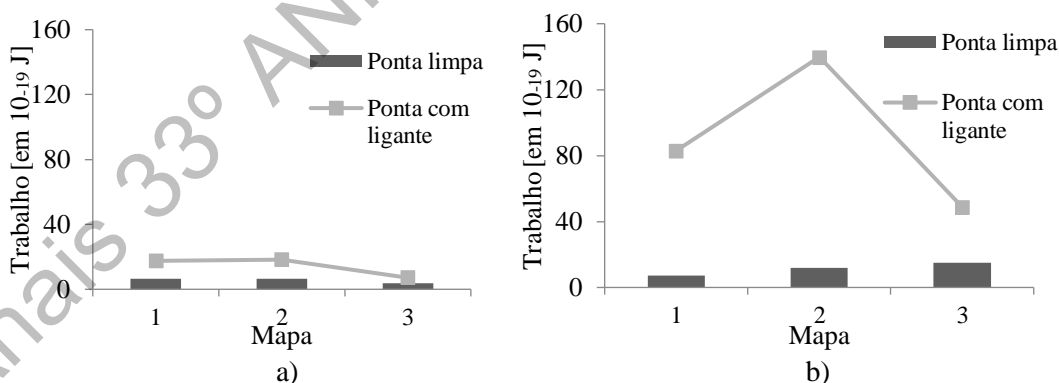


Figura 10: Trabalho da força de adesão para a) ACBFS e b) LD

Observando a Figura 10, a interação escória-ligante foi maior para a escória LD nas três regiões ensaiadas, em relação aos valores da escória ACBFS. Mas o que se destaca nesses resultados são os elevados valores de trabalho da adesão para a escória LD quando ensaiada com a ponta com ligante; o mesmo não ocorre para o agregado ACBFS. Esse resultado revela uma forte interação entre o agregado LD e o cimento asfáltico. O mesmo pode ser notado na Figura 9, com o aumento da área do gráfico de retração abaixo do eixo x, em que a força de atração não se reduz imediatamente à medida em que o conjunto ponta-ligante se afasta do agregado.

4.3. Rugosidade

O ensaio de rugosidade traz um comparativo entre as escórias ACBFS e LD. Por fim, as superfícies dos agregados, conforme Figura 12.

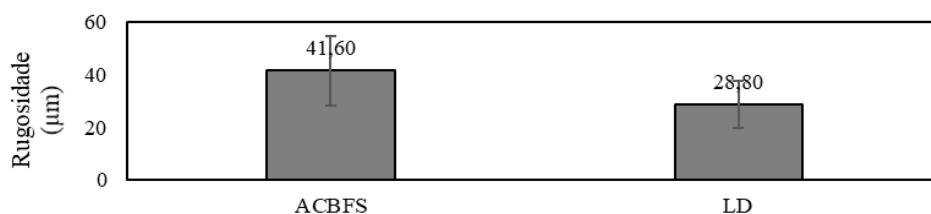


Figura 11: Rugosidade para ACBFS e LD de alta expansão

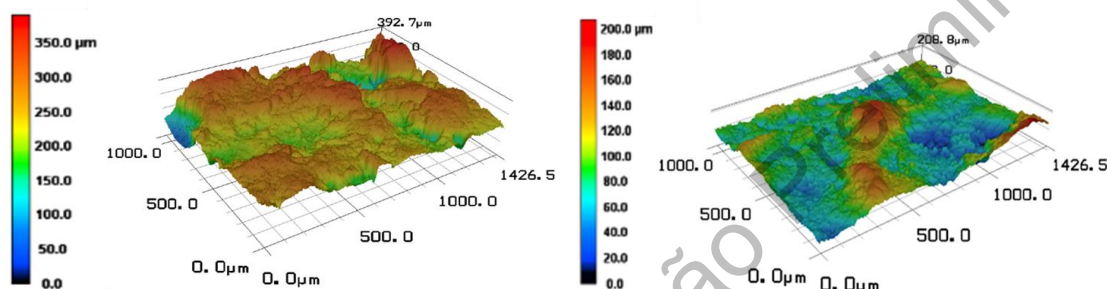


Figura 12: Superfície 3D nas escórias ACBFS e LD de alta expansão, respectivamente

A partir dos valores apresentados, a rugosidade da ACBFS é notoriamente superior à da LD. Esse parâmetro tem um importante papel na adesividade ligante-agregado devido ao possível intertravamento mecânico possibilitado pela alta irregularidade da superfície das partículas. Porém, apesar da ACBFS apresentar valores superiores de rugosidade, isso não foi determinante para garantir uma adesão satisfatória do ligante à este tipo de escória. De acordo com Yoon e Tarrer (1988), as propriedades físicas do agregado – tais como área superficial e rugosidade – influenciam na facilidade de adesão entre ligante e agregado, mas não há uma forte correlação entre esses fatores. Em seu trabalho, concluem que as propriedades químicas e eletroquímicas são determinantes para a adesividade na matriz betuminosa, corroborando com os resultados aqui encontrados. Outros ensaios de forma de agregados devem ser executados pra verificar a influência de outros parâmetros de forma, além da rugosidade aqui avaliada.

4.4. Caracterização química por meio do FRX

Nas Tabela 3 constam as composições obtidas no ensaio de fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela 3: Composição química das escórias pelo XRF*

Óxidos	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
ACBFS	5,2	9,3	32,4	0,1	4,5	41,2	0,55	2,7
LD	5	4,9	12,7	1,3	0,16	43,4	3,2	26,4

*outros elementos com percentuais <1% não estão reportados na tabela

Como já comentado, agregados silicosos são menos adesivos ao ligante asfáltico quando comparados aos agregados pobres em sílica. Corroborando com isso, os trabalhos desenvolvidos por Cala *et al.* (2019a, 2019b) concluíram que agregados félsicos (ricos em silício) possuem menor resistência ao dano por umidade que os máficos, cuja composição principal é magnésio e ferro e com baixo teor de silício. Isso porque, segundo os autores, o SiO₂ é o principal óxido responsável por intensificar os danos à umidade e os demais óxidos, como

Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO e MgO – típicos de rochas máficas –, são importantes para evitar esses mesmos danos. Além disso, conclui também que outro óxido comum em agregados félsicos, CaO , não apresentou correlação com a avaliação do dano à umidade proposto.

A Tabela 3 apresenta a composição química das escórias ACBFS e LD. A primeira delas é rica em óxidos de silício, de cálcio e de alumínio, apresentando uma basicidade binária ($\text{BB} = \% \text{CaO} / \% \text{Si}_2\text{O}$) superior a 1, indicando tratar-se de um composto básico. Apesar disso, a insatisfatória adesividade ao ligante aponta que o CaO e o Al_2O_3 (indicado como óxido importante para redução do dano à umidade) não são capazes de suprir a atuação do SiO_2 . Paralelamente a isso, a escória de aciaria LD é composta principalmente pelos óxidos de cálcio, ferro e silício. Pode-se avaliar a boa adesividade desse agregado devido à presença do óxido de ferro e ao baixo teor de sílica, visto que o óxido de cálcio não exerce grande influência nesse aspecto, conforme comentado. Estes resultados confirmam os resultados encontrados para o AFM, onde o maior trabalho de adesão foi obtido pela escória LD ao ligante.

4.5 Ensaio de Adesividade de Agregado ao Ligante - *Boiling Test* (ASTM D3625)

O ensaio para verificação da adesividade da norma americana ASTM D3625 evidenciou visualmente a diferença entre a adesão do ligante às escórias, conforme Figura 13, em que ACBFS apresenta menos revestimento do ligante em relação às duas porções de LD testadas (volume e massa iguais aos da ACBFS).



Figura 13: Resultado *Boiling Test*: a) LD igual em volume; b) LD igual em massa e c) ACBFS.

5. CONCLUSÕES

Os efeitos das características físicas, químicas e termoquímicas (energia de superfície e trabalho de adesão) dos agregados siderúrgicos na adesividade destes ao ligante asfáltico foi estudado neste trabalho por meio de uso de técnicas avançadas de análise de superfície. Diante dos resultados apresentados é possível concluir que:

- O efeito de intertravamento mecânico obtido pela rugosidade do agregado não foi preponderante para o aumento da adesividade escória-ligante no presente estudo, visto que o agregado de maior rugosidade possuiu adesividade insatisfatória no ensaio tradicional de água fervente. É importante salientar que há outros ensaios para averiguação dos parâmetros mecânicos de superfície do agregado, tais como a forma, angularidade e textura que não estão aqui apresentados, mas esses serão obtidos e avaliados em trabalhos futuros.
- A composição química e os estudos sobre as energias de superfície foram mais esclarecedores e tenderam ao resultado que a prática já havia indicado (ACBFS tem má adesividade e LD tem boa adesividade);

- A análise da composição química, juntamente com a de outros trabalhos, permite dizer que o alto teor de óxido de sílica aproxima o comportamento do agregado siderúrgico ao de uma rocha félsica, que apresenta baixa adesividade ao ligante. Paralelamente a isso, o óxido de ferro é preponderante para a boa adesividade da escória de aciaria LD. O óxido de cálcio, presente nos dois agregados analisados (com teor em torno de 40% para ambos), dá o caráter básico para as escórias, mas não prepondera sobre a questão da adesividade.
- O ensaio de SFE por meio do ângulo de contato para análise da energia livre de superfície apresentou valores muito próximos para ACBFS e LD. Além disso, para o trabalho de adesão com o ligante, apresentaram valores cuja relação percentual está entre 98,44 % e 98,76%. Assim, o ensaio de SFE não se apresenta como uma opção adequada para a avaliação da energia livre de superfície e do trabalho da força de adesão para os agregados em estudo.
- O ensaio de Microscopia de Força Atômica apresentou resultados de trabalho da força de adesão coerentes com a prática, i.e., o trabalho de adesão para LD foi superior ao apresentado para ACBFS. A adaptação do ensaio de AFM utilizando ponta “de ligante” mostrou-se promissora para avaliar a adesão agregado-ligante, visto que a escória de aciaria LD apresentou valores superiores de trabalho de adesão em relação a ACBFS.
- De uma maneira geral, conclui-se que a escória LD possuiu uma melhor adesividade ao ligante betuminosos de acordo com os resultados obtidos pelas técnicas avançadas de análise de superfície empregadas. No entanto, ressalta-se que ambas as escórias têm potencial para aplicação em pavimentos asfálticos, de acordo com a literatura. Os efeitos da diferença encontrada na adesão escória-ligante nos parâmetros mecânicos de misturas asfálticas devem ser avaliados. Embora a LD possua maior potencial de adesão, a possível atuação da ACBFS não pode ser desprezada e sua aplicação pode ser viabilizada com o uso de melhoradores de adesividade. Este estudo está em andamento para avaliação destes efeitos no desempenho de misturas e serão apresentadas quando disponíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à doutora Thaísa Ferreira Macedo e à equipe técnica dos laboratórios de Caracterização de Superfícies e de Superfícies Poliméricas e Asfálticas da COOPE UFRJ pelo apoio prestado na realização dos ensaios de AFM e SFE e à empresa Arcelor Mittal Tubarão pelo apoio financeiro para realização deste estudo. A segunda autora também agradece à CAPES pela bolsa de pós-doutorado (Programa de Pós-Doutorado no. 88881.171157/2018-01) obtida para, entre outros, realização deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM – American Society for Testing Materials. ASTM D3625/D3625M – 12. *Standard Practice for Effect of Water on Bituminous-Coated Aggregate Using Boiling Water*.
- Aziz, M. M. A.; M. R. Hainin; H. Yaacob; Z. Sli; F.-L. Chang e A. M. Adnan (2014) Characterisation and Utilisation of Steel Slag for the Construction of Roads and Highways. *Materials Research Innovation*, v. 18, n. 6, p. 255-259.
- Bernucci, L. B.; L. M. G. Motta; J. A. P. Ceratti e J. B. Soares (2008) *Pavimentação Asfáltica - Formação Básica para Engenheiros*. Patrocínio Petrobrás. Rio de Janeiro.
- Bhasin, A.; D. N. Little; K. L. Vasconcelos e E. Masad (2001) Surface Free Energy to Identify Moisture Sensitivity of Materials for Asphalt Mixes. *Transportation Research Record*, p. 37-45.
- Bhasin, A. (2006) Development of Methods to Quantify Bitumen-Aggregate Adhesion and Loss of Adhesion Due to Water. Dissertação submetida em Texas A&M University.
- Bhasin, A. e D. N. Little (2009) Application of Microcalorimeter to Characterize Adhesion Between Asphalt Binders and Aggregates. *Materials in Civil Engineering*, v. 21, n. 6, p. 235–243.
- Cala A.; S. Caro; M. L. -Jacobsen e Y. R. -Agramonte (2019a) Understanding the Role of the Chemical Composition of Aggregates on the Moisture Susceptibility of Asphalt Mixtures. *Anais do Transportation Research Board 98th Annual Meeting*, Washington, p. 1–7.
- Cala A.; S. Caro; M. L. -Jacobsen e Y. R. -Agramonte (2019b) Impact of the Chemical Composition of Aggregates

- on the Adhesion Quality and Durability of Asphalt-Aggregate Systems. *Construction and Building Materials*, v. 216, p. 661-672.
- Cheng, D.; D. N. Little; R. L. Lytton e J. C. Holste (2002) Surface Energy Measurement of Asphalt and Its Application to Predicting Fatigue and Healing in Asphalt Mixtures. *Journal of the Transportation Research Board*, v. 1810, n. 2, p. 44-53.
- Curtis, C. W.; K. Ensley; J. Epps (1993) Fundamental Properties of Asphalt-Aggregate Interactions Including Adhesion and Absorption. *Strategic Highway Research Program*, Washington.
- Hou, Y.; X. Ji; J. Li e X. Li (2018) Adhesion Between Asphalt and Recycled Concrete Aggregate and Its Impact on the Properties of Asphalt Mixture. *Materials*, v. 11, n. 12, p. 2528-2543.
- Kim, Y. R.; J. E. S. Lutf (2006) Material Selection and Design Consideration for Moisture Damage of Asphalt Pavement. Dissertação submetida em Universidade Nebraska-Lincoln.
- Kim, K.; S. H. Jo; N. Kim e H. Kim (2018) Characteristics of Hot Mix Asphalt Containing Steel Slag Aggregate According to Temperature and Void Percentage. *Construction and Building Materials*, v. 188, p. 1128-1136.
- Kwok, D. Y.; A. W. Neumann (1999) Contact Angle Measurement and Contact Angle Interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 81, p. 167-249.
- Macedo, T. F.; P. H. Osmari; L. F. M. Leite; R. A. Simão; F. T. S. Aragão (2018) Procedimento Experimental para Obtenção de Propriedades Viscoelásticas do Ligante com o Uso do AFM. *Anais do 32º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Gramado, p. 1736-1745.
- Moraes, R.; R. Velasquez; H. Bahia (2017) Using Bond Strength and Surface Energy to Estimate Moisture Resistance of Asphalt-Aggregate Systems. *Construction and Building Materials*, v. 130, p. 156-170.
- Rondón-Quintana, H. A.; J. C. Ruge-Cárdenas; M. M. Farias (2019) Behavior of Hot-Mix Asphalt Containing Blast Furnace Slag as Aggregate: Evaluation by Mass and Volume Substitution. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 31, n. 2.
- Teixeira, J. E. S. L.; A. G. Schumacher; P. M. Pires; V. T. F. C. Branco e H. B. Martins (2019) Expansion Level of Steel Slag Aggregate Effects on Both Material Properties and Asphalt Mixture Performance. *Journal of the Transportation Research Record*.
- Vasconcelos, K. L.; A. Bhasin; D. N. Little e J. B. Soares (2008) Medidas de Adesão entre Agregado e Ligante Asfáltico. *Transportes*, v. XVI, n. 1, p. 17-24.
- Wang, G. (2016) *The Utilisation of Slag in Civil Infrastructure Construction*. Woodhead Publishing, p. 201-238.
- Xu, M.; J. Yi; D. Feng; Y. Huang e D. Wang (2016) Analysis of Adhesive Characteristics of Asphalt Based on Atomic Force Microscopy and Molecular Dynamics Simulation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, p. 12393-12403.
- Yoon, H. H.; A. R. Tarrer (1988) Effect of Aggregate Properties on Stripping. *Transportation Research Record*, p. 37-43.
- Young, T. (1804) An Essay to the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, p. 65-87.
- Zaidi, S. B. A.; G. D. Airey; J. Grenfell; R. M. Alfaqawi; I. Ahmed; N. Ahmad e M. Haynes (2019) Moisture Susceptibility of Hydrated Lime Modified Mastics Using Adhesion Tests Methods and Surface Free Energy Techniques. *International Journal of Pavement Engineering*, p. 1-13.

Bárbara Luiza Riz de Moura (barbaralmoura@gmail.com)

Jamilla Lutf Emi Sudo Teixeira (jamilla.teixeira@ufes.br)

Patrício José Moreira Pires (patricio.pires@gmail.com)

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo
Av. Fernando Ferrari, 514- Vitória, ES, Brasil

Renata Antoun Simão (renata@metalmat.ufrj.br)

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

COPPE – Universidade Federal Do Rio De Janeiro (UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Mahdich Khedmati (mahdich.khedmati@huskers.unl.edu)

Yong-Rak Kim, Ph.D. (yong-rak.kim@unl.edu)

Department of Civil Engineering

University of Nebraska-Lincoln - 362 Whittier Research Center - Lincoln, NE, U.S.