

## EFEITOS DO EXTRATO DE LIMÃO NA PROTEÇÃO CONTRA DANOS EM ASFALTO CAUSADOS PELA LUZ VISÍVEL

Effects of lemon extract on protection against asphalt damage caused by visible light

Lucas Força Mariani<sup>1</sup>, Geovana Thiara Rodrigues de Lima<sup>1</sup>, Endrik Nardotto Rios<sup>2</sup>,  
Orlando Chiarelli-Neto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico de Engenharia Civil do Centro Universitário do Espírito Santo, <sup>2</sup>Mestrado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa e coordenador/professor do Curso de Engenharia Civil do Unesc, <sup>3</sup>Professor Integral do Centro Universitário do Espírito Santo- UNESC e Doutor em Bioquímica do pela Universidade de São Paulo – USP.

### RESUMO

A irradiação solar tem causado danos na estrutura asfáltica e a adição de componentes antioxidantes tendem a ser uma estratégia de proteção. O foco aqui foi investigar o efeito foto-protetor do extrato de limão em amostras de asfalto desafiadas pela irradiação visível. As amostras foram divididas em grupos G1 (escuro) e G2 (irradiadas), sendo algumas delas tratadas com extrato de limão Taiti (*Citrus aurantifolia*) para verificação da fotoproteção. Análises para rugosidade e clareamento foram investigadas macroscopicamente, bem como o ensaio de resistência à compressão (MPa). A estatística foi realizada pelo programa Origin 7,0, sendo significativo a  $p < 0,05$  valores médios de MPa das amostras desafiadas em relação ao controle. Os corpos de prova tratados com extrato de limão mantiveram maior preservação quanto à rugosidade e clareamento. Notável que amostras tratadas diariamente com o extrato de limão e submetidas à irradiação apresentaram resistência à compressão 26% maior (2.78 Mpa,) que o grupo irradiado sem extrato (2.20 Mpa). Os dados indicam que os componentes presentes no extrato do limão foram capazes de aumentar a resistência à compressão (MPa) após irradiação com luz visível. Os resultados abrem uma nova janela para investigações quanto aos efeitos foto protetores do limão nos componentes asfálticos.

**Palavras-Chave:** Asfalto, oxidação, durabilidade, limão.

### ABSTRACT

Solar irradiation has caused damage to the asphalt structure and the addition of antioxidant components tend to be a protection strategy. The focus here was to investigate the photo-protective effect of lemon extract on asphalt samples challenged by visible irradiation. The sample were divided into G1 (dark) and G2 (irradiated) groups, some of them being treated with Taiti lemon extract (*Citrus aurantifolia*) to verify photoprotection. Analyzes for roughness and bleaching were investigated macroscopically as well as the compressive strength test (MPa). The statistic was performed by the Origin 7.0 program, being significant at  $p < 0.05$  mean values of MPa of the challenged samples in relation to the control. The specimens treated with lemon extract maintained greater preservation as regards roughness and bleaching. Note that samples treated daily with lemon extract and submitted to irradiation presented 26% higher compressive strength (2.78 MPa) than

Autor correspondente: ochiarelli@unesc.br

the irradiated group without extract (2.20 MPa). The data indicate that the components present in the lemon extract were able to increase the compressive strength (MPa) after irradiation with visible light. The results open a new window for investigations into the photo protective effects of lemon on asphalt components.

**Keywords:** Asphalt, oxidation, durability, lemon.

## INTRODUÇÃO

O asfalto é um ligante betuminoso derivado do petróleo utilizado na construção de pavimentos (ARAÚJO, 2013; BERNUCCI et al, 2008). Apesar de cuidados nas etapas construtivas terem sido tomados nas últimas décadas (BERNUCCI et al., 2008; D'ANTONA, 2009, CAVALCANTI, 2010; AHMADINIA et al., 2011), o crescente número de veículos tem causado aceleração dos danos no asfalto (BHAGEERATHY, et al, 2014). Dados mostram que as adições de polímeros diminuem as deformações permanentes, trincas por fadiga e aumentam a flexibilidade e durabilidade (SULYMAN et al, 2016), rigidez (AHMADINIA et al, 2012; MOGHADDAM et al, 2012; SADADIWALA, 2015; SILVA, 2005; ARAÚJO, 2013; MENARIA; SANKHLA, 2015; SOJOB, 2016; COELHO et al, 2018). Embora o asfalto apresente interação com polímeros, a literatura carece de informações sobre medidas de prevenção ao envelhecimento do pavimento (NOGUEIRA, 2008) ocasionado por radicais livres, que são átomos, ou grupo de átomos, que possuem elétrons desemparelhados (TURINI, 2002). O processo redox advém da transferência de elétrons (radicais livres), geralmente em direção aos hidrocarbonetos do cimento asfáltico de petróleo (CAP), com 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) que, quando submetidos à foto-excitação solar, transferem energia para o oxigênio molecular que se modifica em oxigênio reativo, atacando duplas ligações dos componentes asfálticos, danificando a estrutura e formando os trincos e rachaduras evidentes nas vias (BERNUCCI et al., 2008). Apesar das tentativas de melhora do asfalto, espécies reativas de oxigênio (EROs) são geradas por meio da foto-excitação de compostos asfálticos pela luz solar, as quais aceleram os danos (TONIAL, 2001; WHITE, 2006).

Para atenuar esse processo redox faz-se necessário investigar a aplicação de agentes antioxidantes na estrutura asfáltica. O limão é uma fruta cítrica originária do

sudoeste da Ásia, e sua árvore produz o fruto durante todo o ano. Seu suco possui sabor fortemente cítrico e azedo, pois apresenta uma grande quantidade do ácido cítrico, que, por si, apresenta uma quantidade relevante de potássio, vitamina A e flavonoides (PEREIRA, 2012).

As frutas cítricas também apresentam compostos bioativos, dentre estes se destacam o ácido ascórbico, os compostos fenólicos e os carotenoides, todos apresentando ação antioxidante (DUZZIONI et al., 2010), como os flavonoides, que apresentam grande grupo de metabólitos secundários da classe dos polifenóis, componentes de baixo peso molecular encontrados em diversas espécies vegetais, como o limão, com grande propriedade antioxidante (BARREIROS et al., 2006). A-miricetina é a que apresenta um caráter antioxidante mais efetivo, seguida da quercetina, que possui uma capacidade de atuar como agente antioxidante cinco vezes superior à das vitaminas E e C (Revista Aditivos & Ingredientes, 2009). Em decorrência desses fatores, a adição de supressores de EROs na estrutura asfáltica parece ser uma janela de investigação. Utilizar o limão como matéria-prima antioxidante é economicamente viável, pois seu cultivo é adequado em regiões tropicais, e cientificamente abundantes em flavonoides antioxidantes necessários para o projeto. O objetivo aqui é investigar, por meio de ensaios macroscópicos e resistência à compressão (MPa), os efeitos do extrato de limão na estrutura asfáltica antes e após irradiação com luz visível.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

Os experimentos foram realizados no laboratório de química do Centro Universitário do Espírito Santo UNESC – Colatina. O traço utilizado na preparação das amostras foi baseado na mistura concreto betuminoso usinado a quente CBUQ-FAIXA C, conforme protocolo do DNIT 031/2006, que se caracteriza: 18,97% de brita 1; 30,36% de brita 0; 43,64% de pó de pedra; 1,90% filler e 5,13% de CAP 50/70. Índice de forma de agregado-ME-86/94: graduação B de  $f = 0,82$ ; graduação C de  $f = 0,84$ ; graduação D de  $f = 0,80$  e a média de três de  $f = 0,82$ .





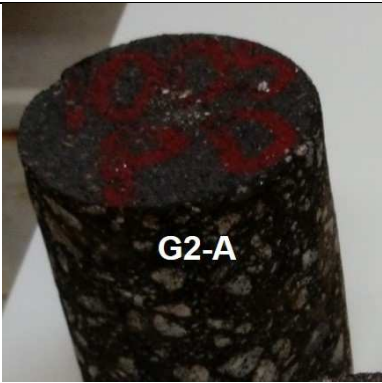



A produção dos corpos de prova seguiu o ensaio Marshal, método de ensaio DNER-ME 043 (1995) e as amostras apresentavam 1,2Kg de CBUQ e altura de 63,5 mm (+/-1,3). Todos os corpos de prova foram constituídos com traço padrão. As amostras foram divididas em dois grupos. O grupo G1 foi constituído por amostras

em duplicata não irradiadas (mantidas no escuro) e o grupo G2 por amostras em triplicata irradiadas em irradiador de luz visível por 500 horas ( $100\text{W}/\text{m}^2/\text{s}$ ) produzido nas instalações no laboratório de engenharia civil do UNESC. O irradiador e a dose de luz foram baseados em dados da literatura (MATOS et al; 2010; CHIARELLI-NETO et al 2014). Amostras do grupo G1 foram subdivididas G1A (sem adição de extrato e mantida no escuro) e G1B (com uma única adição de extrato e mantida no escuro). Amostras do grupo G2 foram subdivididas em G2A (mantida apenas sob irradiação visível); G2B (com uma única adição de extrato e mantida sob irradiação visível) e G2C (com aplicações diárias do extrato e mantida sob irradiação visível). Os corpos de prova incubados com banho de extrato foram desafiados a volumes de 400 mL overnight (HUANG et al; 2002). Vinte e quatro horas após o processo de incubação e irradiação, os corpos de prova foram posicionados em suporte na máquina EMIC DL30000N e a análise de resistência a compressão simples foi avaliada até romper o limite de escoamento do material, obtendo-se os dados de força máxima em Mpa.

Os grupos G1 e G2 foram produzidos em duplicata para o ensaio de tensão-deformação gerado através do equipamento EMIC DL30000N. A estatística foi realizada pelo programa Origin 7,0, aplicando o teste t de Student para os dois grupos, sendo significativo a  $p < 0,05$  os valores médios de MPa das amostras desafiadas em relação ao controle.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Após incubações e irradiações os corpos de prova apresentaram características macroscópicas distintas, conforme observado na tabela 01. Os grupos da tabela G1A são sem adição de extrato e mantidos no escuro, G1B com uma única adição de extrato e mantidos no escuro, G2A mantidos apenas sob irradiação visível, G2B com uma única adição de extrato e mantidos sob irradiação visível e G2C com aplicações diárias do extrato e mantidos sob irradiação visível. As imagens à esquerda da tabela são amostras observadas antes e as imagens a direita são após todas as etapas de incubações com os extratos de limão e irradiações no espectro do visível (400 a 750 nm).

Amostras	Antes	Após
G1A	 A cylindrical asphalt sample with a dark, dense surface. Red markings '1035' and 'EX' are visible on the top surface. The label 'G1-A' is centered at the bottom of the image.	 The same cylindrical asphalt sample after treatment, showing a lighter, more porous appearance. The red markings '1035' and 'EX' are still visible. The label 'G1-A' is centered at the bottom of the image.
G1B	 A cylindrical asphalt sample with a dark, dense surface. Red markings '1035' and 'EX' are visible on the top surface. The label 'G1-B' is centered at the bottom of the image.	 The same cylindrical asphalt sample after treatment, showing a lighter, more porous appearance. The red markings '1035' and 'EX' are still visible. The label 'G1-B' is centered at the bottom of the image.
G2A	 A cylindrical asphalt sample with a dark, dense surface. Red markings '1035' and 'EX' are visible on the top surface. The label 'G2-A' is centered at the bottom of the image.	 The same cylindrical asphalt sample after treatment, showing a lighter, more porous appearance. The red markings '1035' and 'EX' are still visible. The label 'G2-A' is centered at the bottom of the image.
G2B	 A cylindrical asphalt sample with a dark, dense surface. Red markings '1035' and 'EX' are visible on the top surface. The label 'G2-B' is centered at the bottom of the image.	 The same cylindrical asphalt sample after treatment, showing a lighter, more porous appearance. The red markings '1035' and 'EX' are still visible. The label 'G2-B' is centered at the bottom of the image.

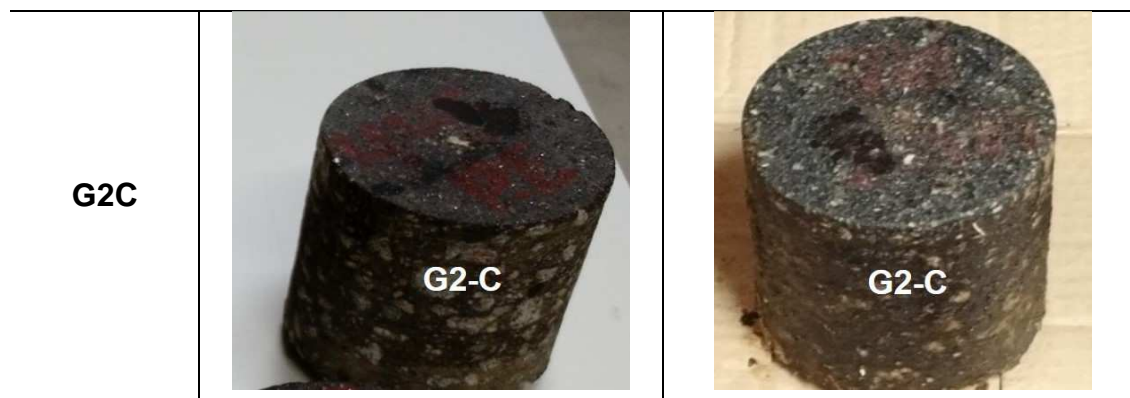


Tabela 01: Características macroscópicas dos corpos de prova antes e após tratamento e irradiação.

A tabela 01 mostra que, após o tempo de irradiação de 504 horas (vinte e um dias de experimento), os corpos de prova apresentaram variações macroscópicas. É possível avaliar a olho nu que todos os grupos apresentaram clareamento dos corpos de prova após experimentação. Notável que no grupo G2A (não desafiada com extrato de limão e submetida à irradiação visível) apresentou características superficiais áspera e rugosa (análise de tato) e clareamento acentuado (G2A – tabela 01) em relação aos demais grupos. O grupo G2B (desafiado inicialmente com uma dose do extrato de limão) e G2C (desafiado com doses diárias do extrato de limão), ambos submetidos à irradiação visível, apresentaram preservação das amostras quanto à rugosidade e clareamento em relação ao grupo submetido unicamente às irradiações (G2A) (ver tabela 01). Esses dados, por sua vez, sugerem que uma única aplicação do extrato de limão é suficiente para fotoproteção da estrutura asfáltica frente à irradiação visível.

Além das alterações macroscópicas indicarem possíveis alterações nos corpos de prova, ensaio de resistência à compressão (MPa) das amostras experimentadas neste estudo também foram investigadas após irradiação. Os dados da tabela 02 mostraram 2,39 e 2,40 Mpa, respectivamente, para G1A e G1B; 2,20 e 2,60 Mpa, respectivamente, para os grupos G2A e G2B (ver tabela 02).

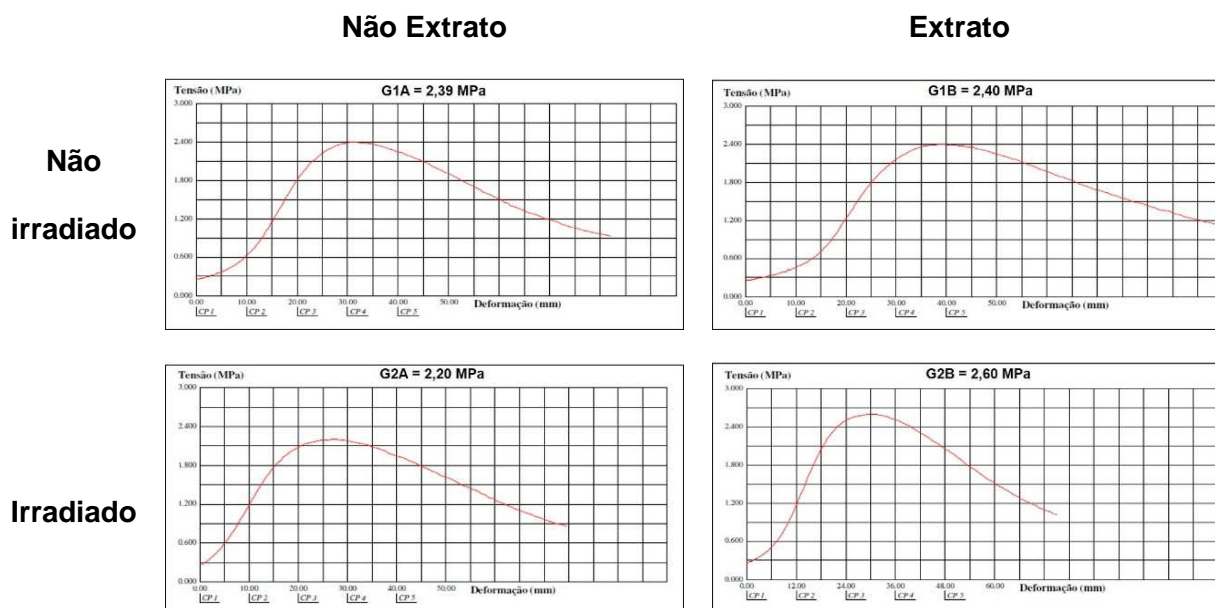


Tabela 02: Gráficos da Tensão (MPa) em função da deformação (mm) dos grupos G1 e G2.

Na tabela 02 os dados de G1A e B mostraram que a aplicação do extrato não interferiu na resistência à compressão quando não irradiados. Por outro lado, quando as amostras foram submetidas à irradiação, o grupo administrado com extrato de limão, por uma única vez, apresentou maior resistência à compressão (G2B=2,60 Mpa mostrado na tabela 02). Esse resultado mostra que uma única aplicação do extrato intensifica a fotoproteção na superfície asfáltica, tornando-se mais viável, já que o uso contínuo poderia ser operacionalmente mais inacessível.

Notável que quando submetido apenas à irradiação ocorreu clareamento (oxidação de foto produtos) acompanhado da queda da resistência à compressão, observado em G2A com 2,20 Mpa, que foi abaixo do grupo controle escuro G1A com 2,39 MPa (ver tabela 02). Vale ressaltar que o processo oxidativo já ocorre desde a usinagem, e experimentos realizados com adição de polímeros mostram que é possível reduzir a deformação permanente causada por intempéries (alta temperatura ambiente) responsáveis pelo processo oxidativo durante a vida útil do asfalto (SILVA, 2017).



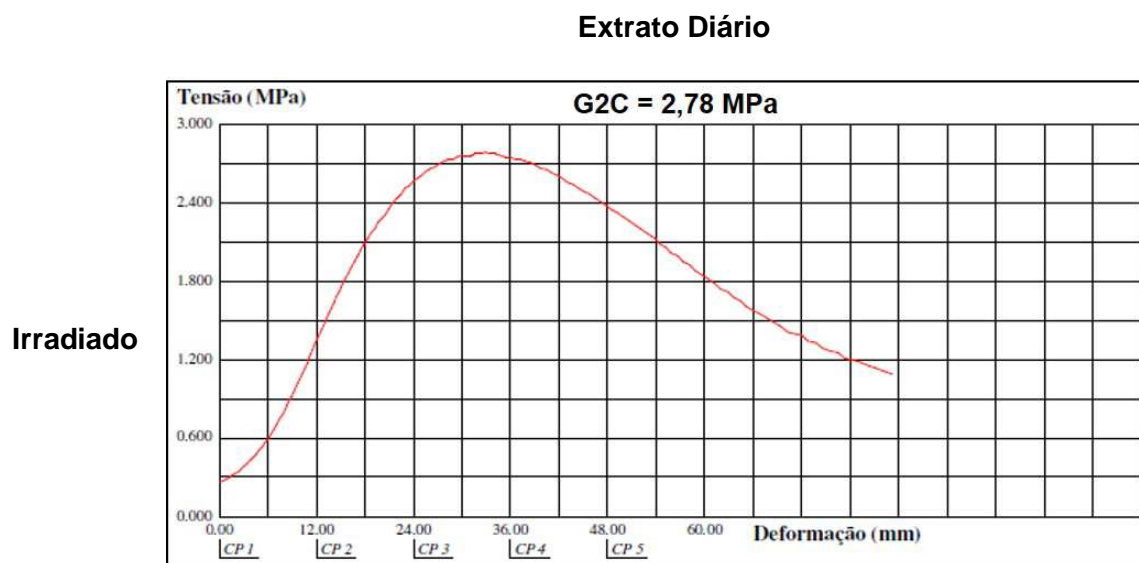


Tabela 3: Gráfico da Tensão (MPa) em função da deformação (mm) do grupo G2C.

O grupo G2C, submetido à aplicação constante do extrato de limão, obteve uma resistência à compressão de 2,78 MPa (tabela 03); 26,4% maior comparado com o grupo G2A (controle), sem aplicação do extrato e não irradiado (tabela 02). É importante destacar que o grupo submetido a apenas uma aplicação do extrato obteve também resistência à compressão 18,2% maior após irradiação com luz visível (tabela 02). A fotoproteção do asfalto à luz visível tem sido pouco discutida na literatura. Os dados produzidos neste artigo mostram que a aplicação do extrato de limão indica maior resistência à compressão (MPa) quando submetida à irradiação visível, semelhante aos achados realizados em corpos de asfalto submetidos à aplicação de polímeros (agregados de garrafa PET) também desafiados na faixa e do espectro visível do sol (COELHO et al, 2018).

## CONCLUSÃO

Os dados sugerem que os componentes do extrato de limão preservam a estrutura asfáltica contra o clareamento redox causado pela luz visível e promove maior resistência à compressão contra os possíveis danos causados pela irradiação visível (faixa 400 a 750 nm). Os resultados se mostraram promissores e abrem uma janela de pesquisa para fotoproteção de asfalto. Novas propostas experimentais de



aplicação quantificada de extrato de limão na usinagem dos corpos de prova bem como controle de temperatura serão investigados.

### AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao Departamento de Estradas e Rodagem do ES e ao Centro Universitário do Espírito Santo por oportunizar a produção dos corpos de prova, realização das irradiações e ensaios de compressão.

### REFERÊNCIAS

ALVES, Clayton Q. et al . Métodos para determinação de atividade antioxidante in vitro em substratos orgânicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 10, p. 2202-2210, 2010.

AHMADINIA, Esmail et al. Using waste plastic bottles as additive for Stone mastic asphalt. **Materials & Design**. v. 32, n. 10, p. 4844–4849, 2011.

\_\_\_\_\_. Performance evaluation of utilization of waste polyethylene terephthalate (PET) in Stone mastic asphalt. **Construction and Building Materials**, v.36, p. 984-989, 2012.

ARAÚJO, Luiz Eduardo Oliveira de. **Estudo das interações químicas, físicas e reológicas de ligante asfáltico modificado a temperatura intermediária com fibras de poliéster reciclado**. 2013.128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos da Amazônia) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2013.

BARREIROS, André L. B. S.; DAVID, Jorge M.; DAVID, Juceni P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 1, p. 113-123, Feb. 2006 .

BERNUCCI, Liedi Bariani et al. **Pavimentação Asfáltica**. 3. ed. Rio de Janeiro: Imprinta, 2008.

BHAGEERATHY, K. P. et al. Uso de resíduos de plástico biomecânico na construção de estradas betuminosas. **Revista Internacional de Engenharia e Tecnologia Avançada**, v. 3, n. 6, p. 89-91, agosto de 2014.

CAVALCANTI, Leonardo Santana. **Efeito de alguns modificadores de ligante na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <[http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&o\\_obra=182738](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&o_obra=182738)>. Acesso em: 03 Set. 2015.

CHIARELLI-NETO, Orlando. **Fotoquímica de Superfícies (Asfalto)**. Jornada Acadêmica de Engenharia – UNESC 2014.

CHIARELLI-NETO, Orlando et al. Melanin photosensitization and the effect of visible light on epithelial cells. **Plos One**, v. 9, n. 11, 2014. Disponível em: <<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0113266>>. Acesso em: 03 Set. 2015.

COELHO, M. L; RIOS, N. E; PEREIRA, M. C; CHIARELLI-NETO, O. Agregados de garrafa pet tornam o asfalto mais resistente após irradiação com luz visível. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2018.

D'ANTONA, Daniela M. G.; FROTA, Consuelo A. Da. Estudo de misturas asfálticas com ligante modificado pelo polímero EVA para pavimentos urbanos de Manaus - AM. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 1, p. 13-18, 2011.

DUZZIONI, Alexandra Gelsleichter. **Avaliação da atividade antioxidante e quantificação dos principais constituintes bioativos de algumas variedades de frutas cítricas**. 2009. 114 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, 2009. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/100948>>.

MAZARACKI, Tamara. **Limão ajuda na digestão e na dieta**. Disponível em: <<http://www.minhavidacom.br/alimentacao/materias/18128-limao-ajuda-na-digestaoe-na-dieta>>. Acesso em: 01 Set. 2015.

MELO, Dultevir. **Oxidação do Asfalto**. Disponível em: <[http://www.der.pr.gov.br/arquivos/File/10EncontroTecnico/12\\_Oxidacao\\_do\\_Asfalto\\_Dultevir\\_Melo.pdf](http://www.der.pr.gov.br/arquivos/File/10EncontroTecnico/12_Oxidacao_do_Asfalto_Dultevir_Melo.pdf)>. Acesso em: 01 Set. 2015.

MENARIA, Yash; SANKHLA, Rupal. Use of Waste Plastic in Flexible Pavements - Green Roads. **Journal of Civil Engineers**. v. 5, p. 299-311, 2015.

MOGHADDAM, T. B.; KARIM, M. R. Properties of SMA Mixtures Containing Waste Polyethylene Terephthalate. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 6, n. 2, p. 612-622, 2012.

NOGUEIRA, Mônica Grassi. **Comparação do comportamento em campo de concretos asfálticos com CAP 30-45 e com CAP 50-70 para revestimentos de pavimentos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/D.3.2008.tde-10112008-120420.

PEREIRA, Viviane. Limão, um poderoso antioxidante. **Revista dos Vegetarianos**, a. 4, v. 41, 2010. Disponível em: <<http://www.revistavegetarianos.com.br/noticias/limao-um-poderoso-antioxidante/>>. Acesso em: 01 Set. 2015.

REVISTA ADITIVOS & INGREDIENTES. **Os Flavonoides como Antioxidantes.**

Disponível em:

<[http://www.insumos.com.br/aditivos\\_e\\_ingredientes/materias/200.pdf](http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/200.pdf)>. Acesso em: 01 Set. 2015.

REVISTA FINLAYS TEA SOLUTIONS. **Os Antioxidantes.** Disponível em:

<<http://www.revistafi.com/materias/83.pdf>>. Acesso em: 01 Set. 2015.

SADADIWALA, P. H; PATEL, P. P. Utilização de resíduos de plástico em mistura bituminosa. **International Journal Of Advanced Tecnologia em Engenharia e Ciência.** v. 03, n. 1, p. 296-300, março de 2015.

SILVA, Raphael H. C. **Asfalto Modificado por Polímero.** Disponível em:

<<http://repositorio.pgsskroton.com.br/bitstream/123456789/16401/1/RAPHAEL%20H ENRIQUE%20CLARO%20DA%20SILVA.pdf>>. Acesso em: 03 Dez. 2017.

SILVA, Patricia B. et al. **Estudo em Laboratório e em Campo de Misturas Asfáltica SMA 0/8S e SMA 0/16.** Disponível em:

<<http://www.andit.org.br/vjornada/Trabalho%20Final/Trabalho%20V-014.pdf>>. Acesso em: 03 Set. 2015.

SOJOBI, A. O; NWOBODO, E. S; ALADEGBOYE, J. O. Reciclagem de polietileno Tereftalato (PET) Resíduos de garrafas plásticas em betão betuminoso asfáltico. **Cogent Engineering.** v. 3, p. 1-28, 2016.

SULYMAN, M.; HAPONIUK, J.; FORMELA, K. Utilization of Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) in Engineering Materials: A Review. **International Journal of Environmental Science and Development.** v. 7, n. 2, p. 100-108, 2016.

TURINI, Marilene. **Aplicação de RPE no Estudo de Radicais Livres me Petróleo sob Lâmpada de Mercúrio.** Londrina, 2002. Disponível em:

<[http://www.uel.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/tcc/marilene\\_turini.pdf](http://www.uel.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/tcc/marilene_turini.pdf)>. Acesso em: 03 Set. 2015.

TONIAL, I. A. **Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na vida de Fadiga de Pavimentos.** Tese de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ, COPPE-UFRJ, 2001.

WHITE, J.R. Polymer Aging: Physics, Chemistry or Engineering Time to Reflect. **Comptes Rendus Chimie,** v. 9, p. 1396-1408, 2006.

ZANIN, Tatiana. **Alimentos ricos em antioxidantes.** 2015. Disponível em:

<<http://www.tuasaude.com/alimentos-ricos-em-antioxidantes/>>. Acesso em: 01 Set. 2015.