

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIAS E RECURSOS NATURAIS**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**  
**CAMPUS I – CAMPINA GRANDE**  
**ÁREA GEOTÉCNICA**

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS**  
**MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Autor: Paulo Germano Tavares Marinho Filho

Dissertação Apresentada ao Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande/ PB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.

**Campina Grande – Paraíba**

**Junho – 2017**

**PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO**

**Dissertação Apresentada ao Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande/ PB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.**

**Área de Concentração - Geotecnia**

Prof. D. Sc. Lêda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena  
Orientadora

Campina Grande – Paraíba  
JUNHO – 2017

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Autor: **PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO**

Título: **AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Área de Concentração – Geotécnica

Dissertação defendida e aprovada em: 06/06/2017

Pela Banca Examinadora:

---

Profa. D.Sc. (Orientadora) Lêda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

---

Prof. D.Sc. (Examinador Interno) John Kennedy Guedes Rodrigues  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

---

Prof. D.Sc.(Examinador Interno) Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

---

Prof. PhD. (Examinador Externo) Francisco Thiago Sacramento Aragão  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Vânia, que sempre dedicam amor e apoio imensurável em tudo que planejo. À Lari, meu amor e companheira de todas as horas; e aos meus irmãos de sangue e da vida.

Antes Engenheiro, agora Mestre, esta vitória é nossa!

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela oportunidade e condições de concluir esta etapa de minha vida.

Aos meus pais, por se doarem tanto e por tanto amor e confiança que depositam em mim. Vocês são meu maior tesouro.

À Lari, minha amada namorada, por tanto amor, companheirismo, incentivo, muita paciência e ajuda em todos os momentos desta pesquisa e da vida. Amo você!

À minha orientadora, Lêda Lucena, que se tornou durante todo este tempo em que entrei na área de pesquisa, uma amiga, professora e incentivadora. Obrigado por todas as oportunidades.

Ao amigo Jonny Dantas, pela boa convivência, ensinamentos e incentivo.

Ao amigo Matheus C. Lopes, pela boa convivência, amizade e auxílio em fases experimentais e de análise da pesquisa. Estou torcendo pelo seu sucesso, cara!

À Yana e Alana, pesquisadoras iniciantes, que tanto auxiliaram na fase experimental. Meus parabéns por serem focadas e organizadas, tenho certeza de que terão muito sucesso.

Aos professores Adriano, Kennedy, Verushcka, Ana Maria, pelos ensinamentos oportunos e boa convivência sempre.

Aos colegas de mestrado, Mauro, Pablio, Laiana, Thays, Daniel e Nataliene por termos trilhado esse caminho juntos, foi muito bom estar com vocês.

Aos técnicos da família LEP, Jadilson e Ildinho, por terem auxiliado e ensinado sempre que possível, além de tudo pelo companheirismo.

Às empresas que forneceram material para esta pesquisa e a Índira, que auxiliou bastante na etapa final de pesquisa.

Aos professores do departamento de engenharia agrícola, Mozaniel e Rilton, que se doaram com tempo e empenho para conseguirmos obter o nitrogênio líquido para execução de ensaios.

Ao Departamento de Engenharia Civil/UFCG que proporcionou a oportunidade de cursar o mestrado e ensinamentos repassados.

## RESUMO

Atualmente tem-se desenvolvido pesquisas voltadas para melhoria do desempenho das misturas asfálticas a fim que estes sejam duráveis, que apresentem menores deformações permanentes e tenham uma maior vida de fadiga. Para isto, tem-se utilizado técnicas de modificação de ligantes asfálticos, e.g. polímeros, fíleres, fibras e recentemente os nanomateriais, quem têm apresentado viabilidade técnica e econômica para este fim. Esta pesquisa tem por objetivo estudar a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio na modificação de ligantes asfálticos tipo CAP 50/70 e ligante 55/75-E. As nanopartículas foram adicionadas nos teores de 0%, 3%, 4% e 5%, no estado pura e modificada superficialmente pelo uso de três agentes distintos (ácido oleico, álcool benzílico e oleilamina). A pesquisa foi dividida em quatro etapas: a primeira etapa consistiu na análise da Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) destes ligantes, na segunda etapa foi realizada a avaliação destes por meio de ensaios físicos (penetração e ponto de amolecimento) e reológicos [viscosidade rotacional, grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) e varredura linear de amplitude (LAS)], na terceira etapa os ligantes foram submetidos à exposição de radiação UV natural e variações térmicas durante o período de 3 meses e analisados por meio de FTIR e ensaios reológicos e a última etapa consistiu na modificação superficial das nanopartículas a fim de melhorar a dispersão do material na matriz asfáltica. Os resultados indicaram a viabilidade técnica da incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ao ligante tipo CAP 50/70, pois aumentaram a vida de fadiga, a resistência a deformações e retardaram o processo de envelhecimento, além disto, a modificação superficial das nanopartículas com oleilamina melhorou a interação da partícula com o ligante, contribuindo para melhoria dos parâmetros supracitados. A incorporação do nano $\text{TiO}_2$  aos ligantes do tipo 55/75-E não forneceu melhorias significativas quanto ao observado para o CAP 50/70, embora tenha apresentado resultados superiores ao ligante de referência (55/75-E puro). A incorporação de nanopartículas modificadas superficialmente com oleilamina ao ligante 55/75-E proporcionou maior resistência ao envelhecimento e menor suscetibilidade a deformações permanentes e trincas, no entanto, estes ganhos foram mais expressivos para o CAP 50/70.

**PALAVRAS-CHAVE:** Reologia, Envelhecimento, Modificação Superficial.

## ABSTRACT

Researches have been carried out on improving the performance of asphalt binders so they can be durable, present less permanent deformation and longer fatigue life. For this, asphalt binder modification techniques have been used, e.g. polymers, fillers, fibers and, more recently, nanomaterials, which have presented technical and economic feasibility. This research aims to study the incorporation of titanium dioxide nanoparticles in the modification of asphalt binders CAP 50/70 and 55/75-E. The nanoparticles were added to the base asphalt binder at concentrations of 3, 4 and 5% of weight, in both pure and surface modified states. Three different agents were used for the surface modification: oleic acid, benzyl alcohol and oleylamine. The research was divided into four stages: the first one consisted in the analysis of the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of these binders, in the second one the binders were evaluated by means of physical (penetration and softening point) and rheological [rotational viscosity, performance grade (PG), multiple stress creep recovery (MSCR) and linear amplitude sweep (LAS)] tests, in the third stage the binders were exposed to natural UV radiation and thermal variations during a period of 3 months and analyzed by means of FTIR and rheological tests, and the last stage consisted in the surface modification of the nanoparticles. The results indicated the technical feasibility of the incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles to the binder CAP 50/70, since it increased fatigue life, resistance to deformations and delayed the aging process. In addition, the surface modification of the nanoparticles with oleylamine improved the interaction of the particles with the binder, contributing to the improvement of the parameters mentioned above. The incorporation of nanoTiO<sub>2</sub> to the 55/75-E binder did not provide as significant results as the observed for CAP 50/70, although it presented better results than the base binder. The incorporation of surface modified nanoparticles with oleylamine to the 55/75-E binder provided higher resistance to aging and less susceptibility to permanent deformations and cracks, although less expressive than the verified for CAP 50/70.

**Keywords:** rheology, aging, surface modification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos componentes químicos dos ligantes asfálticos .....	20
Figura 2 - Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica .....	25
Figura 3 - Execução do ensaio de BBR .....	27
Figura 4 - Esquema da aplicação de tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico .....	28
Figura 5 - Defasagem entre tensão e deformação em amostras ensaiadas no DSR .....	29
Figura 6 - Representação vetorial de parâmetros reológicos.....	30
Figura 7 – Representação esquemática do ensaio de MSCR.....	32
Figura 8 - Curva limite entre zonas de baixa e alta elasticidade de ligantes asfálticos .....	34
Figura 9 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio .....	35
Figura 10 - Translação das curvas mestre para temperatura de referência.....	36
Figura 11 - Varredura de frequência de amostra de ligante asfáltico .....	37
Figura 12 - Varredura de amplitude de amostra de ligante asfáltico.....	38
Figura 13 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico.....	40
Figura 14 - Escalas de comprimento de partículas de ligantes asfálticos em função de seu comprimento.....	44
Figura 15 - Representação esquemática das regiões de estabilidade e instabilidade de um sistema coloidal .....	52
Figura 16 – Estrutura molecular de dióxido de titânio nas formas de (a) anatase e (b) rutilo..	53
Figura 17 - Curvas de análises térmicas DTA E TGA .....	60
Figura 18 - Difração de Raio-X das partículas de TiO <sub>2</sub> .....	61
Figura 19 - Análise granulométrica das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	61
Figura 20 – Ensaio de penetração sendo executado .....	66
Figura 21 - Execução do ensaio de ponto de amolecimento .....	67
Figura 22 - Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos..	68
Figura 23 - Estufa RTFO (Rolling Thin Film Oven) .....	69
Figura 24- Reômetro de cisalhamento direto (DSR) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/UFMG.....	69
Figura 25 - Amostras de ligantes asfálticos modificadas submetidas a exposição UV.....	73
Figura 26- Dados pluviométricos dos meses de exposição UV dos ligantes modificados com nanopartículas .....	73
Figura 27 - Temperaturas de máxima e mínima a que os ligantes modificados foram submetidos quando expostos a radiação UV .....	74
Figura 28 - procedimento de modificação superficial de nanopartículas .....	75
Figura 29 - FTIR do CAP 50/70 modificado com TiO <sub>2</sub> .....	76
Figura 30 - FTIR do ligante 55/75-E modificado com TiO <sub>2</sub> .....	78
Figura 31 - Ensaio de penetração para amostras de CAP 50/70.....	79
Figura 32 - Ensaio de penetração para as amostras de ligante 55/75-E .....	80
Figura 33 - Relação da penetração retida para o CAP50/70.....	81
Figura 34 - Relação da penetração retida para o ligante 55/75-E.....	81
Figura 35 - Ensaio de ponto de amolecimento de amostras de CAP 50/70.....	82
Figura 36 - Ensaio de ponto de amolecimento de amostras de ligante 55/75-E.....	83
Figura 37 - Índice de suscetibilidade térmica (IST) das amostras de CAP 50/70.....	84
Figura 38 - Índice de suscetibilidade térmica das amostras de ligante 55/75-E.....	84
Figura 39 - Viscosidade Rotacional do CAP 50/70 modificado .....	85

Figura 40 - Viscosidade Rotacional do ligante 55/75-E modificado.....	86
Figura 41 - Grau de desempenho do CAP 50/70 e teores de nanopartículas .....	87
Figura 42 - Grau de desempenho do ligante 55/75-E e teores de nanopartículas .....	88
Figura 43 - Estimativa de temperatura de falha para o CAP 50/70 e teores.....	88
Figura 44 - Estimativa de temperatura de falha para o CAP 55/75-E e teores.....	89
Figura 45 - Índice de envelhecimento (AI) do CAP 50/70 e teores .....	89
Figura 46 - Índice de envelhecimento (AI) do ligante 55/75-E e teores .....	90
Figura 47 - Curvas mestras do CAP 50/70 + 0%, 3%, 4%, 5% de nanoTiO <sub>2</sub> .....	91
Figura 48 - Ângulos de fase obtidos na varredura de frequência do CAP 50/70 .....	92
Figura 49 - Curva mestra de  G*  do ligante 55/75-E + 0%, 3%, 4%, 5% nanoTiO <sub>2</sub> .....	94
Figura 50 - Ângulos de fase obtidos na varredura de frequência do ligante 55/75-E .....	95
Figura 51 - Compliâncias não recuperáveis para o CAP 50/70 e teores de nanoTiO <sub>2</sub> .....	97
Figura 52 - Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO <sub>2</sub> .....	98
Figura 53 - Porcentagem de recuperação a 100 Pa e 3200 Pa para o CAP 50/70 e teores.....	99
Figura 54 - Porcentagem de recuperação a 100 Pa e 3200 Pa para o ligante 55/75-E e teores .....	100
Figura 55 - Jnr diff para amostras de CAP 50/70 e teores.....	100
Figura 56 - Jnr diff para amostras de ligante 55/75-E e teores.....	101
Figura 57 - Curva de porcentagem e recuperação versus compliância não-recuperável (Jnr) a 3200 Pa <sup>-1</sup> .....	102
Figura 58 - Parâmetros A e B para o CAP 50/70 + nanoTiO <sub>2</sub> .....	103
Figura 59 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E + nanoTiO <sub>2</sub> .....	103
Figura 60 - Estimativa da vida de fadiga do CAP 50/70 nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nanoTiO <sub>2</sub> .....	104
Figura 61 - Estimativa da vida de fadiga do ligante 55/75-E nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nanoTiO <sub>2</sub> .....	105
Figura 62 - Curvas de tensão x deformação para o CAP 50/70 e teores de TiO <sub>2</sub> .....	106
Figura 63 - Curvas de tensão x deformação para o ligante 55/75-E e teores de TiO <sub>2</sub> .....	107
Figura 64 - Gráfico de intensidade do dano para ligante 55/75-E.....	108
Figura 65 - Gráfico de intensidade do dano para ligante 55/75-E .....	109
Figura 66 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 virgem e envelhecido.....	110
Figura 67 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 3% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	110
Figura 68 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 4% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	111
Figura 69 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 5% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	111
Figura 70 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E virgem e envelhecido.....	112
Figura 71 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 3% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	112
Figura 72 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 4% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	113
Figura 73 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 5% de nanoTiO <sub>2</sub> virgem e envelhecido .....	113
Figura 74 - Grau de desempenho para o CAP 50/70 com teores de modificação e períodos de exposição .....	114

Figura 75 - Grau de desempenho para o ligante 55/75-E com teores de modificação e períodos de exposição .....	115
Figura 76 - Índice de envelhecimento para o CAP 50/70 e teores nanoTiO <sub>2</sub> incorporado ....	116
Figura 77 - Índice de envelhecimento para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO <sub>2</sub> incorporadas.....	117
Figura 78 - Compliâncias não recuperáveis para o CAP 50/70 e teores de nanoTiO <sub>2</sub> .....	118
Figura 79 - Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO <sub>2</sub> ...	119
Figura 80 - Parâmetros A e B para o CAP 50/70 com os teores de modificação para os meses 0, 1, 2 e 3 de exposição UV .....	121
Figura 81 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E com os teores de modificação para os meses 0, 1, 2 e 3 de exposição UV .....	122
Figura 82 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 0% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	123
Figura 83 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 3% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	123
Figura 84 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 4% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	124
Figura 85 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 5% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	124
Figura 86 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 0% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	125
Figura 87 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	126
Figura 88 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 4% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	126
Figura 89 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 5% nanoTiO <sub>2</sub> durante os meses de exposição UV .....	127
Figura 90 - Grau de desempenho para CAP 50/70 + 3% nanoTiO <sub>2</sub> modificados .....	128
Figura 91 - Grau de desempenho para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO <sub>2</sub> modificados .....	129
Figura 92 - Índice de envelhecimento para o CAP 50/70.....	129
Figura 93 - Índice de envelhecimento para o ligante 55/75-E.....	130
Figura 94 - Compliâncias não recuperáveis com o CAP 50/70 + 3% nanoTiO <sub>2</sub> modificados .....	131
Figura 95 - Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO <sub>2</sub> modificados .....	131
Figura 96 - Parâmetros A e B para o CAP 50/70 + nanoTiO <sub>2</sub> .....	132
Figura 97 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E + nanoTiO <sub>2</sub> .....	133
Figura 98 - Número de ciclos até a falha para o CAP 50/70 modificado com nanoTiO <sub>2</sub> .....	134
Figura 99 - Número de ciclos até a falha para o ligante 55/75-E modificado com nanoTiO <sub>2</sub> .....	134
Figura 100 - Curvas de tensão x deformação para o CAP 50/70 + TiO <sub>2</sub> incorporado .....	135
Figura 101 - Curvas de tensão x deformação para o ligante 55/75-E + TiO <sub>2</sub> incorporado.....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos.....	23
Tabela 2 – Classificação de PG para alguns tipos de ligantes.....	31
Tabela 3 - Classificação de nível de carregamento do pavimento com base nos valores de Jnr .....	33
Tabela 4 - Valores estimados de Jnr para tensão de 3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo.....	33
Tabela 5 – Resumo de ensaios empíricos da revisão da literatura .....	49
Tabela 6 - Resumo de ensaios reológicos da revisão da literatura .....	50
Tabela 7 - Caracterização das propriedades físicas do ligante asfáltico cedido pela Construtora Rocha.....	57
Tabela 8 - Caracterização das propriedades físicas do ligante asfáltico cedido pela JBR Engenharia.....	58
Tabela 9 - Caracterização do nano-TiO <sub>2</sub> fornecida pela empresa InterBrasil .....	59
Tabela 10 - Composição química das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	62
Tabela 11- Grupos de compostos orgânicos identificados por FTIR de acordo com o número de onda e modo de vibração para CAP 50/70 modificado com TiO <sub>2</sub> .....	77
Tabela 12 - Grupos de compostos orgânicos identificados por FTIR de acordo com o número de onda e modo de vibração para ligante 55/75-E modificado com TiO <sub>2</sub> .....	78
Tabela 13 - Variação do ponto dos amolecimentos para o CAP 50/70 e ligante 55/75-E .....	83
Tabela 14 - Perda de massa dos ligantes submetidos a simulação de envelhecimento em estufa RTFO.....	86
Tabela 15 – Aumentos relativos da propriedade  G*  dos teores relacionados ao ligante puro	92
Tabela 16 - Aumentos relativos da propriedade  G*  dos teores de CAP 50/70 pós RTFO.....	93
Tabela 17 - Aumentos relativos da propriedade  G*  dos teores relacionados ao ligante 55/75- E puro .....	94
Tabela 18 - Aumentos relativos da propriedade  G*  dos teores do ligantes 55/75-E pós RTFO .....	95
Tabela 19 – Comparativo entre os valores de rigidez do ligante 55/75-E e o CAP puro e modificado com nanoTiO <sub>2</sub> .....	96
Tabela 20 - Valores estimados para vida de fadiga do CAP 50/70 e teores de TiO <sub>2</sub> .....	104
Tabela 21 Valores estimados para vida de fadiga do ligante 55/75-E e teores de TiO <sub>2</sub> .....	105
Tabela 22 - Parâmetros C obtidos da curva de intensidade de dano para ligante 55/75-E.....	108
Tabela 23 – Parâmetros C obtidos da curva de intensidade de dano para ligante 55/75-E....	109
Tabela 24 - Custo de materiais utilizados na pesquisa .....	136
Tabela 25 - Custos dos ligantes modificados com nanopartículas .....	137
Tabela 26 - Resumo dos resultados obtidos na pesquisa – 1ª etapa .....	138
Tabela 27 - Resumo de resultados obtidos na pesquisa – 2ª etapa .....	139
Tabela 28 - Resumo de resultados obtidos na pesquisa – 3ª etapa.....	140

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
AI	Aging Index
BBR	Bending Beam Rheometer
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Cálcio
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
cm	Centímetro
CNT	Confederação Nacional de Transportes
Cos	Cosseno
cP	Centipoise
DTT	Direct Tension Test
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termo-Gravimétrica
EVA	Ethylene-Vinyl Acetate
f	Frequência
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
FHWA	Federal Highway Administration
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Grama
G*	Módulo Complexo de Cisalhamento
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Dissipação
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
ISC	Índice de Suscetibilidade Térmica
Jnr	Compliancia não Recuperável
kPa	Quilopascal
LAS	Linear Amplitude Sweep

log	Logaritmo
min	Minuto
mL	Mililitros
mm	Milímetro
MMT	Montmorilonita
MPa	Megapascal
nm	nanômetros
NS	Nano-sílica
Pa	Pascal
%Rec	Percentual de Recuperação
PG	Performance Grade
rpm	Rotações por Minuto
R\$	Reais
RTFO	Rolling Thin Film Oven
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene
sen	Seno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Sílica
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavement System
t	Tempo
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
MSCR	Multiple Stress Creep Recovery
N	Newton
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
NCHRP	National Cooperative Highway Research Program
Nf	Número de Ciclos até a Falha
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV	Ultraviolet
VECD	Viscoelastic Continuum Damage
ZnO	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1 Objetivos</b> .....	<b>17</b>
1.1.1 Objetivo Geral .....	17
1.1.2 Objetivos Específicos .....	17
<b>1.2 Organização da Dissertação</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Ligantes asfálticos</b> .....	<b>19</b>
2.1.1 Química de ligantes asfálticos .....	22
<b>2.2 Defeitos em pavimentos flexíveis</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3 Reologia dos Ligantes Asfálticos</b> .....	<b>26</b>
2.3.1 Performance Grade .....	30
2.3.2 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) .....	31
2.3.3 Curva Mestre .....	35
2.3.4 LAS (Linear Amplitude Sweep).....	36
<b>2.4 Ligantes Asfálticos Modificados</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5 Modificação de materiais com nanopartículas</b> .....	<b>44</b>
<b>2.6 Ligantes asfálticos modificados com nanopartículas</b> .....	<b>45</b>
<b>2.7 Modificação de superfície de nanopartículas</b> .....	<b>51</b>
<b>2.8 Dióxido de Titânio</b> .....	<b>53</b>
<b>2.9 Considerações Finais</b> .....	<b>55</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
<b>3.1 Materiais</b> .....	<b>57</b>
3.1.1 Ligante asfáltico CAP 50/70 .....	57
3.1.2 Ligante asfáltico 55/75 - E.....	58
3.1.3 Nanopartículas .....	58
3.1.4 Modificadores de superfície .....	62
<b>3.2 Métodos</b> .....	<b>62</b>
3.2.1 Procedimento de mistura .....	64
3.2.2 Primeira etapa – Análise de ligantes por meio de FTIR.....	64
3.2.3 Segunda etapa – Determinação das propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO <sub>2</sub> .....	65
3.2.4 Terceira etapa – exposição UV dos ligantes asfálticos.....	73
3.2.5 Quarta Etapa - Modificação de superfície de nanopartículas .....	74
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>76</b>
<b>4.1 Análise química de ligantes modificados por meio de FTIR</b> .....	<b>76</b>
<b>4.2 Determinação e análise das propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO<sub>2</sub></b> .....	<b>79</b>
4.1.1 Ensaio de Penetração .....	79
4.1.2 Ensaio de Ponto de Amolecimento.....	81
4.1.3 Viscosidade Rotacional .....	85
4.1.4 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO) .....	86
4.2.1 Grau de desempenho (PG).....	87

4.2.2 Curva Mestra .....	90
4.2.3 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR).....	96
4.2.4 Varredura linear de amplitude (LAS) .....	102
<b>4.3 Análise reológica dos ligantes submetidos a exposição UV .....</b>	<b>109</b>
4.3.1 FTIR .....	110
4.3.2 – Grau de desempenho (PG).....	114
4.3.3 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) .....	117
4.3.4 Varredura linear de amplitude (LAS) .....	119
<b>4.4 Análise dos ligantes modificados com nanopartículas modificadas superficialmente</b>	
<b>127</b>	
4.4.1 Grau de desempenho (PG).....	128
4.4.2 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) .....	130
4.4.3 Varredura linear de amplitude (LAS) .....	132
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>141</b>
<b>5.1 Sugestões para futuras pesquisas .....</b>	<b>142</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>144</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A modificação de ligantes asfálticos é uma prática corriqueira a fim de aumentar a resistência deste às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas, além de, conseqüentemente, melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos com manutenções. Relatórios da NCHRP (National Cooperative Highway Research Program), como o de nº 459 de 2001, apontam a utilização de materiais, como fíleres, fibras, escórias e materiais poliméricos, para modificação de ligantes. O uso de asfaltos modificados favorece a redução da frequência de manutenção e promove maior vida útil de serviço em pavimentos submetidos a condições mais severas (READ & WHITEOAK, 2003).

A utilização da nanotecnologia nos últimos anos, nas mais diversas áreas, vem crescendo fortemente. Li et al. (2017) fazem uma revisão acerca do desenvolvimento de nanomateriais e aplicação desta tecnologia a ligantes asfálticos, abordando técnicas para caracterizar os nanomateriais e testes para avaliação do ligante asfáltico modificado utilizando a análise reológica, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), microscopia de força atômica, entre outros. Estudos recentes (You et. al., 2010; Shafabakhsh et al., 2014; Golestani et al. 2015) relatam a introdução benéfica de materiais com partículas em escala nano aos ligantes asfálticos, possibilitando que a aplicação da nanotecnologia no campo da engenharia de pavimentos pode vir a sanar problemas antigos deste campo de estudo (Faruk, 2014). Problemas estes que são recorrentes nos pavimentos brasileiros como trincamento prematuro por fadiga ou por variações térmicas excessivas e deformações permanentes.

Alguns autores (Saeed et al., 2010; Yao et al., 2012 e Xiao et al., 2017) indicam que a introdução de nanopartículas em ligantes asfálticos modificados por polímeros também é benéfica uma vez que estes identificaram melhores relações entre o polímero e a matriz asfáltica a partir da adição destas partículas, diminuindo a segregação do polímero e promovendo melhor estabilidade à estocagem do asfalto modificado.

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o nono elemento mais farto do planeta, sendo utilizado na indústria como pigmentador devido à sua coloração branca. Este possui elevada resistência a ataques químicos, desgaste térmicos e à degradação de raios UV, sendo utilizado, em forma de nanopartículas, na produção industrial de cosméticos, fármacos, filtros solares, placas solares e entre outras aplicações.

Estudos (Shafabakhsh et al., 2014; Tanzadeh et al., 2012; Sun et al., 2011) indicam que a adição de nanopartículas de dióxido de titânio em misturas asfálticas ocasiona melhoria na

resistência do material à fadiga, deformações permanentes e envelhecimento oxidativo. Entretanto, Li et al. (2008) destacam que, em razão da elevada energia superficial das partículas de dióxido de titânio, pode ser necessário um tratamento para melhorar a dispersão devido à fácil agregação das partículas. De acordo com Shen (2009), modificações superficiais de nanopartículas podem ser utilizadas para prevenir agregação, melhorar estabilidade em suspensões e alcançar a compatibilidade de nanopartículas com matrizes sólidas. Apesar dos trabalhos supracitados indicarem a viabilidade da utilização do  $\text{TiO}_2$ , existem lacunas que não foram preenchidas, e.g. a influência deste no comportamento reológico de ligantes asfálticos.

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio na de interação entre as nanopartículas e o ligante asfáltico.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar o efeito da utilização de nanopartículas de dióxido de titânio como agentes modificadores incorporados a ligantes asfálticos puros e modificados com polímero (SBS).

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos deste estudo, pode-se destacar:

- avaliar os efeitos da introdução das partículas de dióxido de titânio nas propriedades físicas e reológicas de ligantes asfálticos;
- estudar a influência do dióxido de titânio no envelhecimento de ligantes asfálticos submetidos ao procedimento RTFO e à simulação de envelhecimento por raios UV;
- verificar as mudanças químicas ocasionadas pela introdução do dióxido de titânio nos ligantes asfálticos por meio do FTIR;
- estudar a influência da modificação superficial das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , por meio da utilização de álcool benzílico, oleilamina e ácido oleico, nas propriedades reológicas de ligantes modificados.

## **1.2 Organização da Dissertação**

Esta dissertação é composta de cinco capítulos, sendo apresentada a seguir uma breve descrição dos assuntos abordados em cada um deles.

Capítulo 1 – composto por introdução, objetivos e organização do trabalho;

Capítulo 2 – compreende a fundamentação teórica, onde foram abordados assuntos mais relevantes ao desenvolvimento deste trabalho tais como: principais defeitos em pavimentos asfálticos, reologia de ligantes asfálticos e estudos envolvendo nanotecnologia em ligantes asfálticos;

Capítulo 3 – consiste na descrição dos métodos experimentais e/ou procedimentos de ensaios utilizados bem como os materiais e equipamentos necessários ao alcance dos objetivos da pesquisa;

Capítulo 4 – são apresentados os resultados obtidos com as devidas análises realizadas durante a fase experimental;

Capítulo 5 – são apresentadas as conclusões do trabalho com sugestões para futuras pesquisas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são realizadas abordagens sobre assuntos relevantes para o desenvolvimento desta pesquisa. Inicialmente são apresentadas definições e propriedades de ligantes asfálticos em geral, abordando também as principais problemáticas presentes em misturas asfálticas em condições de trabalho. Em seguida são introduzidas noções de ligantes asfálticos modificados para melhoramento do desempenho destes.

Posteriormente são apresentados exemplos de estudos que utilizam materiais, em escala nanométrica, para melhorar o desempenho de misturas asfálticas, com enfoque em nanopartículas de dióxido de titânio, objeto deste trabalho.

O capítulo é finalizado com apresentação de noções reológicas e de parâmetros de envelhecimento de ligantes asfálticos para avaliação de suas propriedades e desempenho.

### 2.1 Ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos são materiais constituídos, principalmente, de hidrocarboneto e heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, vanádio, níquel, enxofre, entre outros), e possuem propriedades adesivas, comportamento termoviscoelástico, são impermeáveis à água, pouco reativos, além de terem características de flexibilidade e alta resistência à ação de ácidos inorgânicos, sais e álcalis (BERNUCCI et al., 2007). Por possuírem tais propriedades são materiais que podem ser utilizados na engenharia em obras de impermeabilização, proteção contra corrosão e pavimentação.

Além da presença de hidrocarbonetos, os ligantes podem apresentar em sua composição heteroátomos cuja presença e percentual são função da fonte do petróleo, modificações induzidas, técnicas de processamento e envelhecimento em serviço. Segundo Sultana (2014), embora as porcentagens de heteroátomos sejam pequenas, são estas que conferem polaridade aos ligantes.

O método mais empregado para o fracionamento do ligante asfáltico é o de separação dos seus constituintes em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este processo utiliza cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama e possui a denominação SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos), fazendo referência às letras iniciais de cada constituinte obtido no processo. Na cromatografia, o asfalto é diluído em n-heptano e um filtro capta a parte solúvel, genericamente denominada maltenos que compreendem os saturados, aromáticos e resinas, enquanto que a parte insolúvel precipitada são os asfaltenos.

Os quatro principais constituintes do ligante asfáltico extraídos pelo SARA podem ser definidos conforme apresentado por Bernucci (2007):

- asfaltenos: constituem entre 5% a 25% do ligante asfáltico, e quanto maior sua quantidade mais rígido e mais viscoso será o ligante. Deve ser levada em consideração a forma do asfaleno, tendo efeito mais considerável os de partícula de forma mais esférica. Em sua constituição, possuem aglomerados de compostos polares e polarizáveis formados por associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas. A coloração do ligante preto ou marrom escuro é conferida por esta parcela.

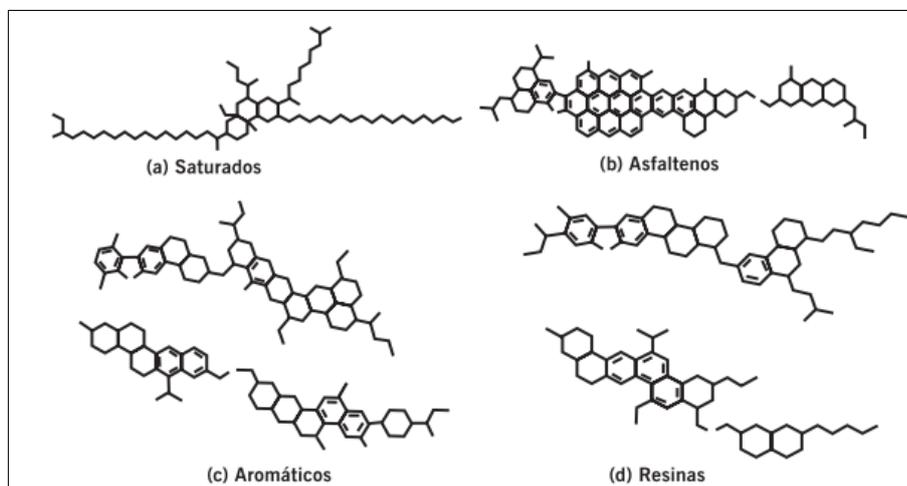
- resinas: sólidos ou semissólidos marrom-escuros, com natureza polar e fortemente adesiva. A constituição apresenta-se principalmente por hidrocarbonetos, com pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Sua proporção no ligante governa o comportamento do mesmo como solução (sol) ou gelatina (gel).

- aromáticos: considerados o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos. Estes componentes aromáticos são de baixa massa molar e têm maior proporção no ligante, variando de 40% a 65% da sua constituição. São caracterizados como um líquido viscoso amarelo polar, com cadeiras não-saturadas de carbono.

- saturados: compõem entre 5% e 20% do ligante e são caracterizados como cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos. A forma física dos saturados é de óleos viscosos não-polares transparentes.

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática dos componentes químicos dos ligantes asfálticos comentados anteriormente.

Figura 1 - Esquema dos componentes químicos dos ligantes asfálticos



Fonte: (Shell, 2003)

Segundo Leite (1990), os ligantes asfálticos têm suas propriedades e constituições químicas variando em função da fonte de extração do petróleo e do processo de refinamento. A qualidade destes ligantes é especificada e controlada por propriedades como viscosidade, suscetibilidade térmica e resistência ao envelhecimento. Para Zegarra (2007), a variedade dos componentes dos ligantes asfálticos apresenta-se como uma das complexidades do seu estudo.

A qualidade e propriedades químicas de cada ligante asfáltico estão ligadas principalmente à sua fonte de extração e às técnicas utilizadas no fracionamento da matéria prima. (ROBERTSON, 2001)

Sultana (2014) explica que devido à complexidade e grande número de estruturas e moléculas individuais, que formam o ligante asfáltico, não é possível modelar sua composição química exata e sua relação com as propriedades reológicas. Uma abordagem mais prática para entender a relação entre a composição química e as propriedades dos ligantes asfálticos consiste na classificação da composição química do ligante em diferentes atributos tais quais tamanho molecular, caráter iônico (ácido, básico, etc.), e polaridade. Desses atributos, verificou-se que a polaridade das moléculas é mais útil na compreensão da relação entre a química e a reologia do ligante. O autor ainda afirma que os saturados têm a menor polaridade, enquanto os asfaltenos possuem a maior; a polaridade dos aromáticos e resinas situa-se entre esses dois extremos.

Dealy (1979) relata em seu estudo que, em comparação com um ligante de referência, o ligante com uma maior quantidade de asfaltenos apresentou maior viscosidade, e o ligante com uma maior quantidade de maltenos apresentou menor viscosidade.

Em 1987, nos Estados Unidos, o Programa Estratégico de Pesquisas Rodoviárias (SHRP) começou a desenvolver um novo sistema de classificação para materiais utilizados em concretos asfálticos e de dimensionamento de misturas asfálticas. As pesquisas da SHRP produziram a metodologia Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE). Os objetivos das pesquisas da SHRP eram estender a vida útil e reduzir os custos de manutenção de pavimentos, minimizando falhas prematuras. Um resultado importante advindo deste programa de pesquisa foi o desenvolvimento de especificações técnicas como critério de escolha de ligantes asfálticos (PG, MSCR, LAS) e de misturas (Flow Number, Módulo de Resiliência) para o controle de três falhas principais: deformações permanentes, trincamento por fadiga e trincas térmicas.

### 2.1.1 Química de ligantes asfálticos

A principal ferramenta para análise da composição química de ligantes asfálticos é o SARA, no entanto, este apresenta-se como uma ferramenta complexa e custosa para separação das fases do ligante asfáltico. O procedimento chega a demorar dois dias e utiliza grande quantidade de solvente, que não pode ser descartado no meio ambiente, o que cria problemas de disposição (Meléndez et al., 2012).

Em meio a esta problemática, Meléndez et al. (2012) e Hao (2017) utilizaram a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na identificação de frações SARA em diferentes tipos de ligantes asfálticos. Segundo Meléndez et al. (2012), a utilização da espectroscopia de infravermelho para identificação dos compostos SARA apresenta-se como uma técnica que envolve pouco manuseio de amostras, de maneira rápida e com custos mínimos.

A FTIR é uma técnica utilizada na análise química de materiais na identificação de matéria orgânica, polimérica e em alguns casos materiais inorgânicos. Com esta técnica é possível realizar uma análise molecular da amostra e o resultado é uma análise qualitativa da estrutura molecular.

O procedimento baseia-se no princípio da aplicação de um feixe de luz infravermelha que é composta de múltiplos comprimentos de onda nas amostras, onde os compostos químicos orgânicos presentes na mesma os absorvem em determinadas faixas de comprimentos de onda e são detectados a partir de sua transmitância. Os comprimentos de onda são relacionados a substâncias puras conhecidas e correlacionados com grupos funcionais (Portugal, 2016). Mothé (2009) explica que, para ligantes, é indicado trabalhar com a região da radiação infravermelho entre  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ , onde a absorção obtida é expressa por um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção.

O teste pode ser feito com amostras em estados diferentes como pó, sólido, filmes finos ou líquidos. Após a colocação da amostra no equipamento, a radiação infravermelho é aplicada e então registra-se a absorbância do material a esta radiação, podendo ser transformada no final do ensaio em transmitância. A partir da amplitude das bandas aplicadas é possível analisar a estrutura molecular da amostra em análise.

Li et al. (2017) explica que a análise do FTIR é realizada com base na intensidade das bandas do espectro expresso graficamente como transmitância e absorbância. Baseado nessas intensidades e posições de comprimento de onda, o nível de interação molecular e ligações químicas do ligante asfáltico podem ser analisadas. A Tabela 1, apresentada por Yao et al.

(2016), mostra os grupos funcionais do ligante asfáltico contendo carbonila (C=O), que servem de referência na identificação dos números de onda.

Tabela 1- Grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos

Assinatura de banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
S=O alongamento do asfalto	1030
C=C alongamento (aromático) do asfalto	1603
C=O alongamento (conjugado) do asfalto	1700
C=O alongamento (carbonila) do asfalto	1670-1820
C=O alongamento (aldeído) do asfalto	1720-1740
C=O alongamento (amida) do asfalto	1640-1690
C=O alongamento (anidrido) do asfalto	1800-1830
C=O alongamento (éster) do asfalto	1735-1750
O-H alongamento do asfalto	3594-3735
C-H dobra simétrica de CH <sub>3</sub> do asfalto	1376
C-H dobra assimétrica do -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - do asfalto	1437-1458
C-H alongamento simétrico (alifático) do asfalto	2853
C-H alongamento assimétrico (alifático) do asfalto	2954

Fonte: Yao et al., 2016

Cravo (2016) afirma que independente da modificação da amostra, do processo de envelhecimento e nível de degradação, a técnica de infravermelho é oportuna na identificação do grau de oxidação da amostra, identificando produtos carbonilados gerados durante o processo oxidativo.

Para Cavalcante (2016), os ligantes asfálticos, quando submetidos a processos termo-oxidativos causados pela perda de voláteis, apresentam mudanças em suas características físicas e químicas, formando ligações de hidrogênio durante o processo degradativo. Elseifi et al. (2010) afirmam que, apesar dos órgãos reguladores não possuírem normativas que regulem a composição química dos ligantes asfálticos, é benéfica a busca pela identificação dos componentes dos ligantes e pela correlação destes com o seu desempenho.

## 2.2 Defeitos em pavimentos flexíveis

Os pavimentos flexíveis devem ter condições que proporcionem aos usuários conforto, segurança e economia ao trafegar. Condições precárias dos pavimentos podem acontecer devido a falhas nas fases de projeto ou construção, sejam elas no controle de qualidade dos materiais

(tipo de ligante asfáltico, teor e quantidade de vazios bem como propriedade dos agregados como adesividade e granulometria), controle da fase de usinagem ou na compactação da mistura. A norma DNIT 005 (2003) lista os principais defeitos que ocorrem nos pavimentos flexíveis brasileiros, sendo eles: fissuras, afundamentos, ondulações, escorregamento de massa, exsudação, desgaste e buracos.

Os afundamentos, ondulações e escorregamento de massa podem se confundir como característicos da deformação permanente da mistura asfáltica. As fissuras podem ter relação com a estrutura da própria mistura, que pode vir se tornar um defeito maior pela fadiga, ou ter influência externa das condições das camadas do pavimento. A exsudação compreende o excesso de ligante na mistura asfáltica, que não é absorvida pelos agregados, aparecendo na superfície do pavimento. O desgaste tem relação com a aspereza, ou abertura da granulometria da mistura, que sofre esforços tangenciais com a passagem dos veículos arrancando seus agregados. Os buracos podem ser consequência dos problemas já comentados, que propiciam a fragilidade das camadas do pavimento que vai se decompondo pouco a pouco.

A deformação permanente e trincas por fadiga serão principais objetos deste estudo, uma vez que a reologia possui arcabouço para correlacionar propriedades dos ligantes asfálticos com tais defeitos.

O Asphalt Institute (2001) caracteriza a deformação permanente por uma seção de superfície de mistura asfáltica que não se encontra mais em sua posição original de projeto. Recebe essa denominação por representar o acúmulo de pequenas quantidades de deformações irreversíveis que ocorrem quando o pavimento é submetido à aplicação de cargas. As deformações por trilha de roda são o exemplo mais comum de deformação permanente.

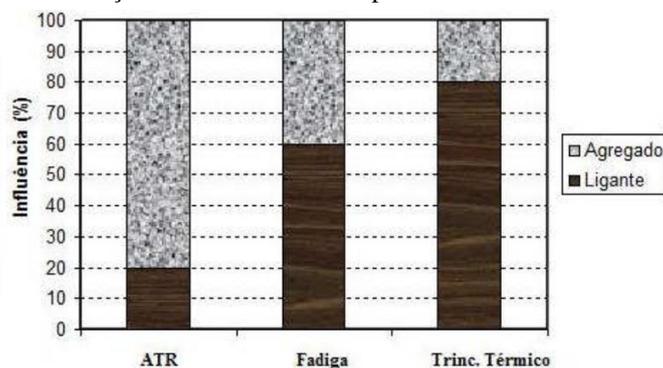
Moura (2010) afirma que dentre os diversos tipos de defeitos a que um pavimento está sujeito, a deformação permanente em trilha de roda é um dos mais prejudiciais pelo fato de propiciar degradação acelerada da estrutura do pavimento, reduzir consideravelmente conforto ao rolamento, segurança do usuário e aumentar os custos operacionais.

Outra problemática deste tipo de defeito é que em dias chuvosos é comum a acumulação de água ao longo do trecho de afundamento, reduzindo de forma elevada a segurança da pista por não garantir o contato pneu e pista de rolamento, podendo ocasionar hidroplanagem do veículo.

Autores como Garba (2002) e Xu & Huang (2012) associam a maior parcela da ocorrência de deformação permanente às propriedades e qualidade dos agregados utilizados, à espessura do pavimento asfáltico, ao teor de ligante e ao volume de vazios utilizado na dosagem da mistura.

A FHWA (2002) apresenta o gráfico da Figura 2 que demonstra a relação entre os agregados e ligante asfáltico e os principais defeitos das misturas asfálticas (trincas por fadiga, trincas térmicas e deformação permanente).

Figura 2 - Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica



Fonte: FHWA (2002)

Ainda, segundo o Asphalt Institute (2001), as deformações permanentes ocorrem tipicamente quando o pavimento se encontra sob exposição a temperaturas elevadas, sendo um problema que possui relação tanto com o ligante asfáltico como com os agregados utilizados. Indica-se para a solução do problema a utilização de materiais que possuem maior rigidez, o que para o ligante asfáltico significa suportar maiores tensões de cisalhamento, onde o ligante comporta-se mais como um sólido elástico.

De acordo com o Asphalt Institute (2001), a ocorrência de trincamento por fadiga ocorre devido à aplicação de tensões que sobrecarregam a estrutura do pavimento. Este defeito é progressivo, na medida em que quando as primeiras trincas aparecem na estrutura do pavimento, tendem a deteriorar a estrutura do pavimento rapidamente na medida em que o mesmo é solicitado.

Segundo Hintz (2012), as trincas por fadiga estão tipicamente associadas ao ligante asfáltico ou na interface ligante asfáltico-agregado, o que confere ao ligante papel crítico no desempenho global da fadiga do pavimento. A autora ainda esclarece acerca do comportamento viscoelástico do material, explicando que os ligantes apresentam comportamento viscoelástico que varia de acordo com tempo, taxa de carregamento e temperatura.

Martins (2014) explica que a formação de trincas por fadiga é um processo complexo e que é função das propriedades do ligante, das características da mistura asfáltica e da estrutura do pavimento. Segundo Johnson (2010), a fadiga é tipicamente caracterizada pelas trincas que aparecem ao longo das rodovias sob o efeito de cargas repetitivas. O aparecimento de tais

fissuras acelera o processo de deterioração das misturas asfálticas por permitir a infiltração de água às camadas subjacentes do pavimento, reduzindo assim sua vida útil e o conforto para quem o utiliza.

A reologia dos ligantes asfálticos possuem papel importante para avaliação do desempenho dos ligantes asfálticos frente a variação de temperatura e frequência de cargas aplicadas, dando condições para escolha do melhor ligante a ser utilizado para as condições a que serão submetidas as misturas asfálticas.

### **2.3 Reologia dos Ligantes Asfálticos**

A análise reológica dos ligantes asfálticos foi desenvolvida com o intuito de mensurar os seus parâmetros mecânicos, que até então não eram considerados por produtores de asfalto ou até mesmo engenheiros da área da pavimentação (Bahia, 1995).

A partir da implantação da metodologia SUPERPAVE por meio do programa SHRP, as metodologias de dimensionamento de pavimentos Hveem e Marshall foram substituídas por novos ensaios para caracterização dos ligantes e análise das misturas asfálticas. A análise reológica dos ligantes asfálticos foi adotada a fim de evitar o caráter limitador dos ensaios empíricos, uma vez que estes não relacionam adequadamente o comportamento e desempenho de misturas asfálticas em campo e laboratório. A utilização de ensaios reológicos nos ligantes asfálticos permite a associação de seus resultados, como resistência à deformação permanente e a trincas por fadiga e térmicas, com ensaios mecânicos já existentes para misturas asfálticas, possibilitando a comparação do comportamento e influência do ligante na mistura asfáltica como um todo.

A reologia pode ser definida como o estudo das deformações e fluxo da matéria. O estudo da reologia pode ser estendido para o entendimento de propriedades e comportamentos de materiais poliméricos e.g. ligantes asfálticos, lubrificantes, tintas, plásticos e borrachas (BARNES et al., 1993).

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos afetam o desempenho do pavimento. Roberts et al. (1996) afirmam que estas propriedades variam durante o processo de produção da mistura asfáltica e continuam a se modificar durante a etapa de serviço do pavimento

Os principais equipamentos que fazem parte da metodologia SUPERPAVE para medição de propriedades reológicas são o viscosímetro rotacional, o reômetro de flexão de viga (Bending Beam Rheometer – BBR) e o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

O BBR, normatizado pela AASHTO T 313 (2012), permite medir a rigidez, a baixas temperaturas, e propriedades de relaxação de ligantes asfálticos. O ensaio consiste na utilização de uma pequena viga de ligante asfáltico, que é colocada bi apoiada dentro de uma câmara de banho líquido para resfriamento. A viga então é submetida à aplicação de uma carga em seu centro para que seja medida a deflexão ao longo do tempo (Figura 3).

Falchetto (2014) afirma que estudos recentes têm demonstrado que as misturas asfálticas quando submetidas a baixas temperaturas apresentam comportamentos semelhantes ao de concretos, cerâmicas ou rochas. A ideia principal do ensaio é determinar a rigidez do ligante asfáltico à baixa temperatura baseado na medida de deflexão, propriedades da viga padronizadas e nas medidas de como ocorre a relaxação do ligante asfáltico às tensões induzidas pela carga aplicada ao centro da viga.

Figura 3 - Execução do ensaio de BBR



Fonte: Pavementinteractive.org

O ensaio tem como objetivo verificar o comportamento das tensões internas no pavimento submetido a decréscimos extremos e súbitos de temperatura. Esta variação de temperatura pode ocorrer de maneira tão rápida que não permita a dissipação destas tensões, criando as fendas térmicas.

A norma ASTM D6816-11 determina que é possível identificar do ensaio de BBR a temperatura crítica na qual o asfalto inicia o processo de trincamentos térmicos e a temperatura em que ocorre a falha do material sob a tensão a que o ligante é submetido. Segundo o NCHRP nº 673, o BBR é utilizado em combinação com o direct tension test (DTT) para determinar a temperatura mínima de PG dos ligantes asfálticos. O DTT é um ensaio de fratura dos ligantes

asfálticos e não é considerado um ensaio reológico. Neste ensaio, o ligante é colocado em moldes específicos, submetido a baixas temperaturas e então são aplicadas tensões de tração. Os únicos dados obtidos neste teste são tensão e deformação na falha a baixas temperaturas, que são utilizados para analisar o desempenho do ligante a baixa temperatura.

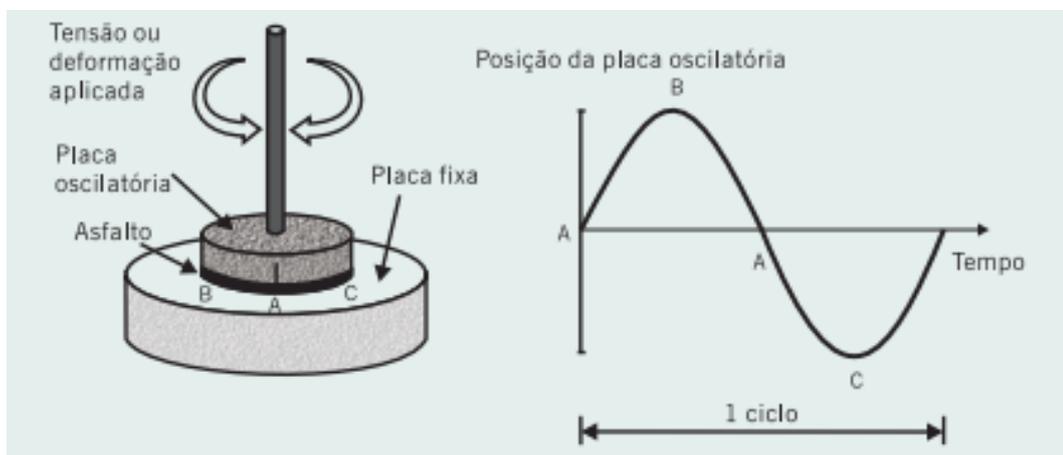
Outro ensaio importante na medição do comportamento reológico dos ligantes asfálticos é o viscosímetro rotacional. Este é utilizado para mensurar a viscosidade de ligantes asfálticos submetido a altas temperaturas, comumente utilizadas nas fases de usinagem e compactação destes materiais.

A determinação da viscosidade dos ligantes asfálticos é importante para o controle das fases de bombeamento e mistura, permitindo determinar as temperaturas supracitadas sem comprometimento da trabalhabilidade. Portanto, a partir do gráfico temperatura versus viscosidade, obtido neste ensaio, pode-se extrair tais faixas de temperaturas.

Segundo Airey (2003), este ensaio, a exemplo dos tradicionais como a penetração e o ponto de amolecimento, não permite quantificar as características reológicas intrínsecas de grupos diferentes de ligantes asfálticos modificados. De acordo com Domingos et al. (2012), o tempo de reação entre o modificador e o ligante asfáltico deve ser mantido dentro de um determinado limite para evitar o aumento de viscosidade de forma que comprometa a utilização do ligante asfáltico modificado.

O DSR é utilizado para avaliar as propriedades de rigidez e elasticidade de ligantes asfálticos às temperaturas intermediárias e altas. A estrutura do equipamento consiste de duas placas planas paralelas que atuam aplicando cisalhamento à amostra de ligante asfáltico, onde cada oscilação completa da placa superior corresponde a um ciclo (Figura 4).

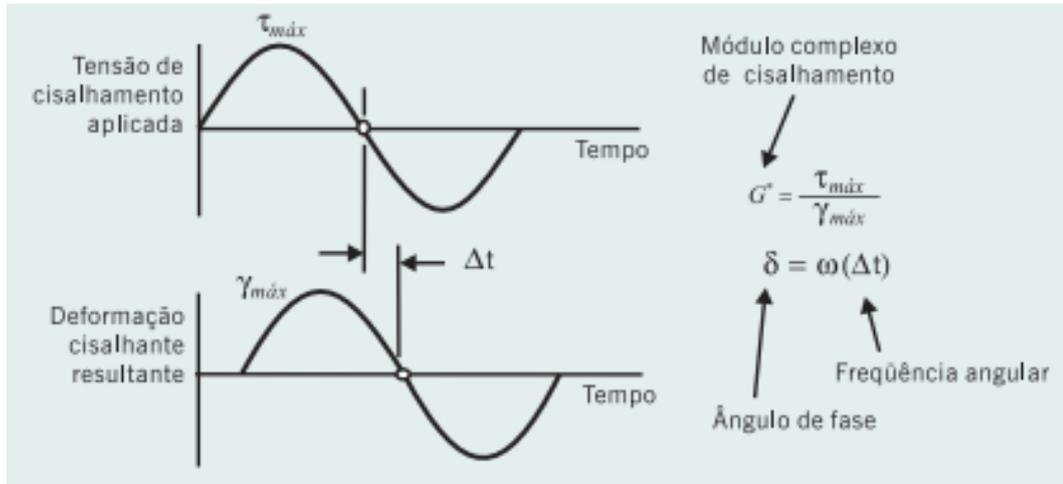
Figura 4 - Esquema da aplicação de tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico



Fonte: Bernucci et al. (2010)

O ângulo de fase indica o nível de defasagem no tempo entre a solicitação imposta e a resposta do ligante, este parâmetro pode ser utilizado para indicar o nível de elasticidade do material. A Figura 5 ilustra o ciclo de tensão, deformação e cálculo do ângulo de fase.

Figura 5 - Defasagem entre tensão e deformação em amostras ensaiadas no DSR



Fonte: Bernucci et al. (2010)

Segundo Fernandes (2009), por meio dos ensaios do DSR, é possível determinar parâmetros viscoelásticos como módulo dinâmico de cisalhamento,  $|G^*|$ , módulo de armazenamento,  $G'$ , módulo de perda,  $G''$ , ângulo de fase ( $\delta$  - delta) e viscosidade. O módulo dinâmico pode ser definido como a razão entre a máxima tensão de cisalhamento e a máxima deformação, podendo ser decomposto em componente elástica ( $G'$ ) (Equação 1) e componente viscosa ( $G''$ ) (Equação 2) (Figura 6).

$$G' = G^* \cos \delta \quad (1)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (2)$$

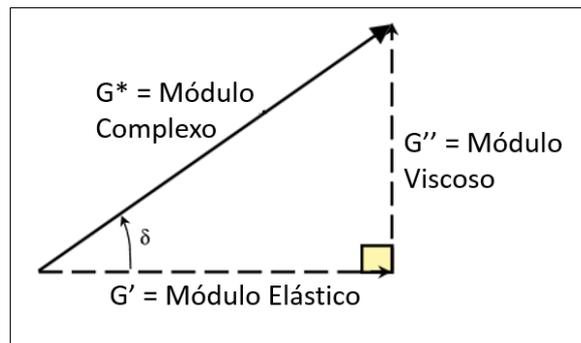
Onde  $G^*$ : módulo dinâmico;

$G'$ : módulo elástico;

$G''$ : módulo viscoso;

$\delta$ : ângulo de fase;

Figura 6 - Representação vetorial de parâmetros reológicos



Quando o ângulo de fase é zero, o material apresenta resposta imediata às solicitações, característica do comportamento completamente elástico. Enquanto que, quando o ângulo de fase é de  $90^\circ$ , o material apresenta comportamento semelhante a um líquido, ocorrendo maior defasagem entre a solicitação e a resposta. O ligante asfáltico apresenta valores intermediários do ângulo de fase, entre  $0$  e  $90^\circ$ , sendo denominado como material viscoelástico por nunca apresentar comportamento unicamente elástico ou viscoso.

### 2.3.1 Performance Grade

O grau de performance (PG) faz parte dos testes desenvolvidos para caracterização dos ligantes asfálticos segundo a metodologia SUPERPAVE. Este tem como princípio correlacionar as propriedades das misturas asfálticas com as condições nas quais serão utilizadas, o que envolve principalmente condições climáticas e de temperaturas do ligante e do ambiente em que são utilizados.

É um método de classificação dos ligantes asfálticos para utilização em misturas asfálticas, substituindo as classificações efetuadas pelo teste de penetração. Nesta classificação faz-se referência ao desempenho em diferentes temperaturas.

As propriedades físicas do ligante mudam de acordo com a variação térmica, logo o PG determina uma faixa de temperatura na qual o ligante atenda a critérios de desempenho como resistência às deformações permanentes a altas temperaturas e a trincamentos térmicos.

Segundo a norma ASTM D6373/16, o parâmetro utilizado para determinação do limite superior de PG é o  $|G^*|/\text{sen}\delta$ . Em cada temperatura de teste, este parâmetro deve possuir valores superiores a  $1,00$  kPa para amostras não envelhecidas e valores superiores a  $2,20$  kPa para amostras envelhecidas após procedimento Rolling Thin Film Oven Test (RTFO).

O ligante tem sua classificação representada da seguinte maneira:

**PG XX – XX**

Onde PG significa o grau de performance, os primeiros dois dígitos a temperatura de máxima em que o ligante asfáltico pode ser trabalhado e os dois dígitos seguintes, seguidos do sinal negativo, representam a mais baixa temperatura que o ligante pode ser submetido sem comprometer o seu desempenho. A Tabela 2 apresenta classificações de PG para alguns tipos de ligantes.

Tabela 2 – Classificação de PG para alguns tipos de ligantes

		Alta Temperatura, °C				
		52	58	64	70	76
Baixa Temperatura, °C	-16	52-16	58-16	64-16	70-16	76-16
	-22	52-22	58-22	64-22	70-22	76-22
	-28	52-28	58-28	64-28	70-28	76-28
	-34	52-34	58-34	64-34	70-34	76-34
	-40	52-40	58-40	64-40	70-40	76-40

= Ligante Puro  
 = Ligante Puro de Alta Qualidade  
 = Ligante Modificado

Fonte: Pavementinteractive.org

A temperatura mínima do PG é determinada com base nas instruções descritas na norma ASTM D6816-11. Segundo a norma, é necessária a realização do ensaio de BBR em amostras de ligantes asfálticos envelhecidas a curto prazo (RTFO) ou a longo prazo (PAV).

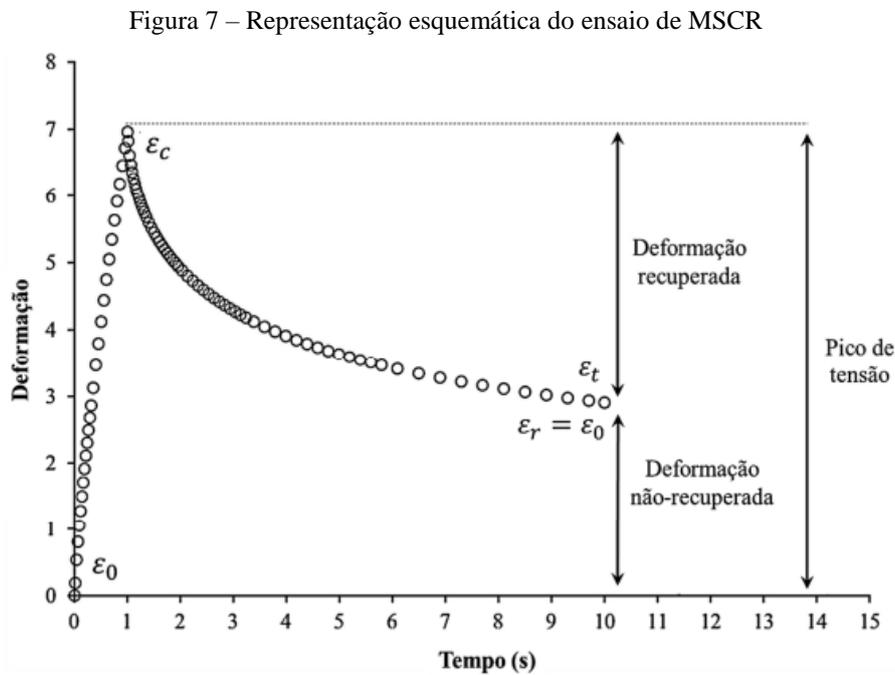
### 2.3.2 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)

A ASTM D7405-15 define o ensaio de MSCR como um método utilizado na identificação da presença de resposta elástica do ligante asfáltico e a mudança desta resposta sob dois níveis de tensão distintos a temperatura específica. Ainda pode ser verificada a compatibilidade da fluência não recuperável, ou compliância não recuperável, sendo um indicador de resistência do material à deformações permanentes. A temperatura de ensaio é escolhida com auxílio do ensaio de PG antes e após o procedimento RTFO, sendo utilizada a menor temperatura dentre as analisadas.

O ensaio deve ser realizado na temperatura máxima de desempenho (PG) do ligante asfáltico após o procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO).

Neste são aplicados 20 ciclos de tensão ao ligante asfáltico, sendo os 10 primeiros ciclos sob a tensão de 0,1 kPa e os demais sob a tensão de 3,2 kPa. A duração de cada ciclo é de 10 segundos, compreendendo para cada um a aplicação de carga durante 1 segundo e relaxação de carga durante 9 segundos. A fase de menor carga tem a função de avaliar a resposta elástica do material para tráfego normal e a outra fase a resposta elástica ao tráfego intenso.

A Figura 7 apresenta uma esquematização do comportamento do material durante o ensaio em função do tempo de aplicação de carga.



A partir do gráfico da Figura 7 extraem-se os valores de deformações para o cálculo da compliância não-recuperável  $J_{nr}(\sigma, N)$  e a porcentagem de recuperação  $\%Rec(\sigma, N)$ , segundo as Equações 3 e 4:

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\text{Deformação não-recuperada}}{\text{Tensão aplicada}} \quad (3)$$

$$\%Rec(\sigma, N) = \frac{\text{Pico de tensão} \times \text{Deformação não-recuperada} \times 100}{\text{Pico de tensão}} \quad (4)$$

Os valores são calculados individualmente para cada ciclo, e então, calculada a média para os 10 ciclos aplicados em cada carga, sendo  $\sigma$  a tensão aplicada e  $N$  o número do ciclo

para o cálculo de cada parâmetro. Gama (2016) explica que o parâmetro  $J_{nr}$  é apresentado como indicador de resistência à deformação permanente, sendo quanto menor o seu valor, maior a sua resistência à deformação permanente. Enquanto que %Rec indica a resposta elástica do material, de modo que quanto maiores estes valores, mais elástica é a resposta do ligante asfáltico.

A Federal Highway Administration (FHWA) desenvolveu uma classificação para ligantes asfálticos com base nos valores de  $J_{nr}$  (3,2 kPa) para os níveis de carregamento de tráfego. Essa classificação é apresentada na norma AASHTO M320, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação de nível de carregamento do pavimento com base nos valores de  $J_{nr}$

Propriedade	$J_{nr}$ (kPa <sup>-1</sup> )	Tipo de tráfego	Número de passadas em um eixo padrão
Jnr a 3,2 kPa na temperatura máxima de PG	2,0 - 4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	1,0 - 2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
	0,5 - 1,0	Muito pesado (V)	> 30 milhões
	0 - 0,5	Extremamente pesado (E)	> 100 milhões

Fonte: AASHTO M320 (2016)

A FHWA também apresenta valores mínimos recomendados para %Rec de ligantes asfálticos para  $J_{nr}$  de 3,2 kPa (Tabela 4). A equação apresentada traça uma curva limite entre ligantes asfálticos considerados de alta e baixa elasticidade como mostrado na Figura 8. Os valores se limitam até o valor de %Rec de 2,00 kPa<sup>-1</sup> significando que não há recomendação entre o percentual mínimo de recuperação para os ligantes asfálticos com valores de  $J_{nr}$  superiores a 2,0 kPa<sup>-1</sup> (Domingos, 2011).

Tabela 4 - Valores estimados de  $J_{nr}$  para tensão de 3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo

Complância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) para tensão de 3,2kPa (kPa <sup>-1</sup> )	Percentual de recuperação mínimo (%)
1,01 a 2,00	30
0,51 a 1,00	35
0,251 a 0,50	45
0,125 a 0,25	50

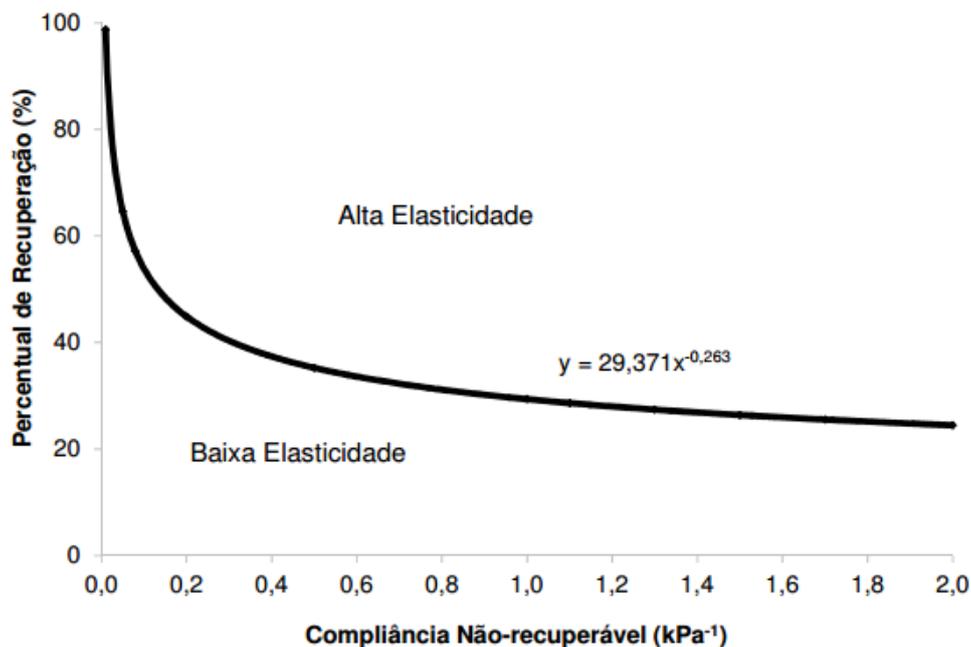
Fonte: FHWA (2010)

Apesar dos critérios de resistência apresentados serem baseados nos valores obtidos para  $J_{nr}$  de 3,2 kPa, os valores de  $J_{nr}$  de 0,1 kPa também são representativos para análise da

sensibilidade do material à mudança nos níveis de tensão. Para tanto, deve ser calculada a relação entre as compliâncias não-recuperáveis de 3,2 kPa e 0,1 kPa (Equação 5), sendo recomendado que este valor não ultrapasse 75%.

$$Jnr\ diff = \left( \frac{Jnr\ 3200 - Jnr\ 100}{Jnr\ 100} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Figura 8 - Curva limite entre zonas de baixa e alta elasticidade de ligantes asfálticos



Segundo Domingos (2011), a vantagem deste método de análise está no controle da temperatura e das aplicações de solicitações no sistema, de forma mais próxima ao que ocorre na realidade, ao invés de aproximações e/ou ajustes para a obtenção de propriedades intrínsecas dos ligantes asfálticos.

Apesar do ensaio de MSCR apresentar como um de seus parâmetros de análise a capacidade de recuperação elástica e ductilidade de um polímero na matriz asfáltica, este ensaio também pode ser aplicado para análise das propriedades dos ligantes asfálticos convencionais, ou seja, não modificados por polímeros. Os parâmetros principais para análise destes ligantes passam a ser o  $Jnr$  e o  $Jnr\ diff$ , como foi mostrado no estudo de Soenen et al. (2014), onde foram estudados ligantes não modificados e modificados por polímero, comparando seu comportamento frente aos resultados do MSCR. Os autores identificaram que, para as tensões aplicadas, os asfaltos convencionais apresentavam baixos valores de recuperação elástica, em torno de 10%, enquanto que os modificados apresentaram altos valores, 90%. Porém, quando

analisados os Jnr, além dos ligantes modificados, alguns ligantes convencionais também apresentaram baixos valores deste parâmetro, indicando resistência a deformações permanentes.

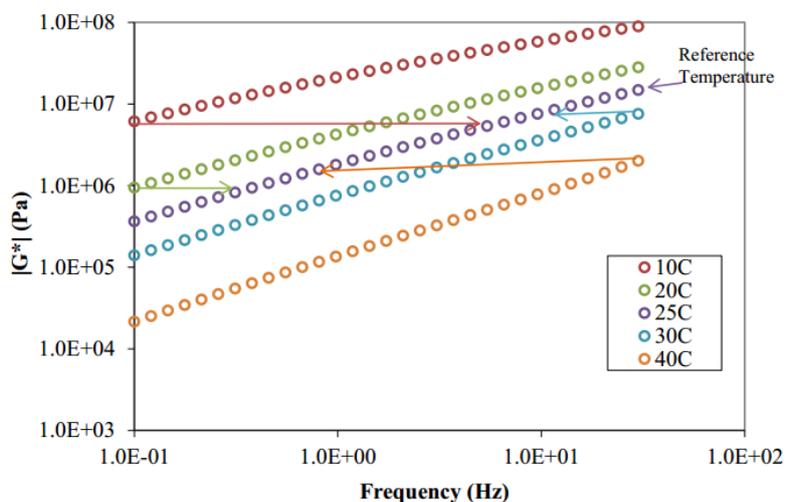
### 2.3.3 Curva Mestra

Materiais de comportamento viscoelástico apresentam propriedades variáveis em função do tempo e temperatura. Desta maneira, torna-se interessante a verificação de propriedades como módulo dinâmico, que indica a rigidez, e ângulo de fase, que indica o nível de elasticidade, em função da variação de frequência de aplicação de carga e variação de temperaturas.

Segundo Faxina (2006), as propriedades reológicas podem ser representadas pela variação do módulo complexo ( $G^*$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência sob temperatura constante, este modelo de representação é denominado de curva mestra.

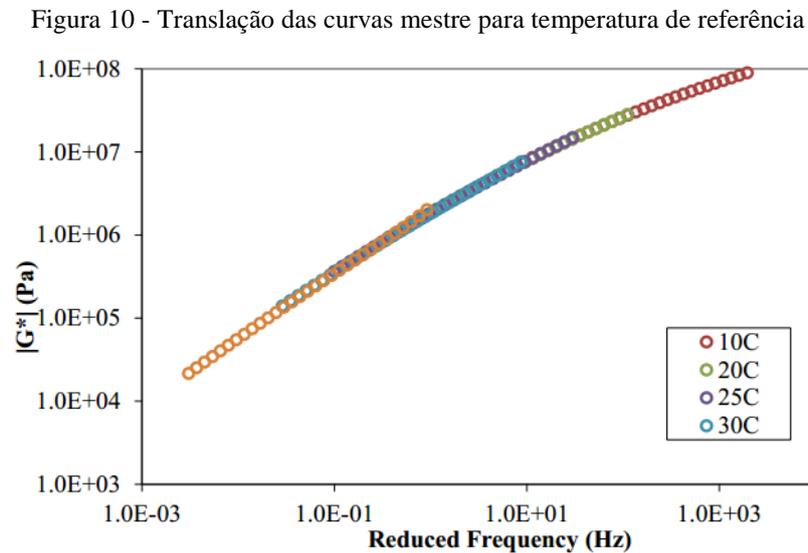
Para a construção de uma curva mestra é necessário efetuar uma varredura de frequência para determinadas temperaturas e, em seguida, transladar na escala tempo os dados obtidos das curvas geradas para se ajustarem a uma única curva de função suavizada para a temperatura de referência. Segundo Lima (2008), a obtenção da curva mestra permite uma melhor avaliação das propriedades do ligante com relação aos níveis e frequência de solicitações aplicadas sob determinadas temperaturas. A Figura 9 apresenta um exemplo das curvas geradas no ensaio de varredura de frequência.

Figura 9 - Representação de curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio



Fonte: Hintz (2012)

A Figura 10 representa a translação das curvas para uma única temperatura de referência, indicando o comportamento do ligante asfáltico a altas temperaturas e baixas frequências ou a baixas temperaturas e altas frequências.



Fonte: Hintz (2012)

### 2.3.4 LAS (Linear Amplitude Sweep)

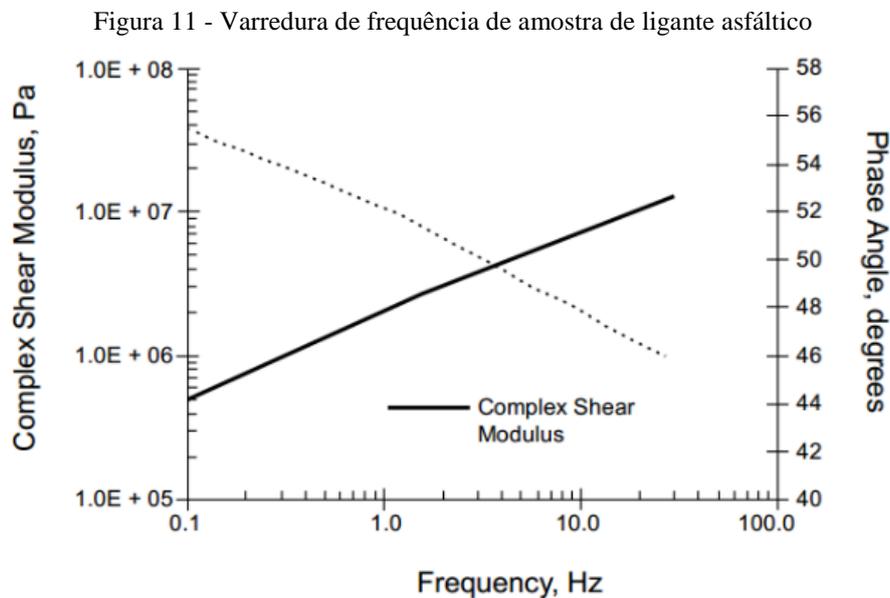
Segundo Gama (2016), anteriormente utilizava-se o parâmetro  $G^* \cdot \text{sen} \delta$  como critério de predição da resistência à fadiga de ligantes asfálticos, no entanto, no SHRP foram realizados estudos que constataram a fraca correlação entre este parâmetro do ligante asfáltico e a sua resistência à fadiga. Isto decorre do fato de o ensaio ser realizado na faixa de viscoelasticidade linear, enquanto que danos por fadiga ocorrem na faixa de viscoelasticidade não-linear e com altas deformações.

Outro ensaio utilizado para determinação da fadiga de ligantes asfálticos é o time sweep test. Entretanto, segundo Hintz (2013), este não representa um método prático para especificação da resistência à fadiga dos ligantes asfálticos devido ao longo período de ensaio e que alguns reômetros convencionais não foram projetados para suportar tempos de execução de testes tão longos.

A AASHTO TP 101-14 apresenta a metodologia do ensaio de LAS utilizada para determinação da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio da aplicação de carregamentos cíclicos empregando amplitudes de carga linearmente crescentes. Estudos como os de Johnson & Bahia (2010) e Hintz & Bahia (2013) guiaram o desenvolvimento desta metodologia de ensaio com a proposta de medir a resistência ao dano de ligantes asfálticos por

meio da aplicação de torções cíclicas entre as placas do DSR utilizando acréscimo de cargas de amplitude para acelerar o dano. A taxa de dano acumulada pode ser um indicador de desempenho quanto à fadiga do ligante asfáltico para determinadas condições estruturais e de tráfego do pavimento.

Este ensaio consiste em duas fases. Na primeira fase é realizada uma varredura de frequência (entre 0,2 e 30 Hz com amplitude de deformação de 0,1%) aplicada ao ligante asfáltico, no regime de viscoelasticidade linear, para obtenção das características reológicas do material e do parâmetro  $\alpha$ , que representa as condições do material sem danos. A Figura 11 apresenta a execução da primeira fase de ensaio, com a variação do módulo dinâmico de cisalhamento e ângulo de fase em função da frequência.



O valor de  $\alpha$  pode ser calculado utilizando a teoria do dano viscoelástico contínuo (VECD). Cada informação para módulo dinâmico  $[|G^*(\omega)]$  e ângulo de fase  $[\delta(\omega)]$  para cada frequência deve ser convertido para módulo de armazenamento  $[G'(\omega)]$  mostrado na Equação 6:

$$G'(\omega) = |G^*(\omega)| \cdot \cos \delta(\omega) \quad (6)$$

Após conversão, traça-se um novo gráfico, em escala logarítmica, de  $\omega$  em função de  $G'(\omega)$  onde é gerada uma curva de tendência apresentada na Equação 7.

$$\log G'(\omega) = m (\log \omega) + b \quad (7)$$

Onde, m: coeficiente angular

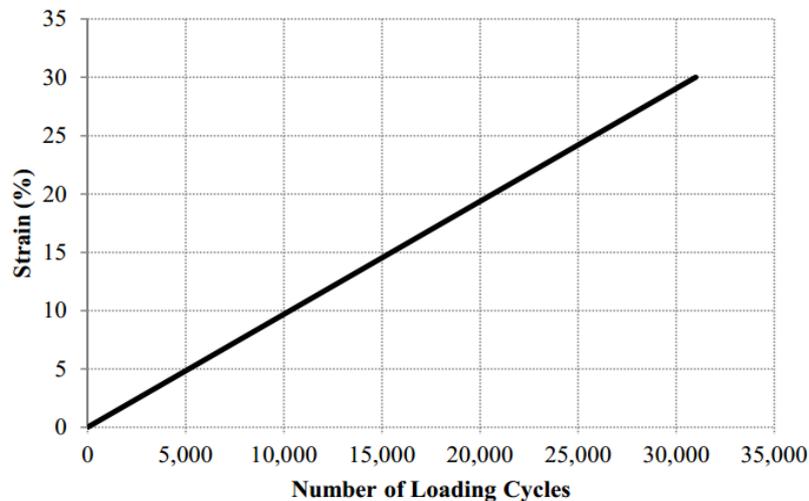
b: coeficiente linear

O valor de m é obtido por meio da Equação 7 e utilizando-se a Equação 8 pode-se determinar o valor de  $\alpha$ :

$$\alpha = 1/m \quad (8)$$

A segunda parte do teste compreende uma varredura de amplitude de deformação, partindo de deformações de 0,1% até 30% com aplicação de carga na frequência de 10 Hz. A Figura 12 representa a segunda fase do ensaio em que são medidas as deformações induzidas em função do número de ciclos aplicados para acelerar o processo de dano à amostra.

Figura 12 - Varredura de amplitude de amostra de ligante asfáltico



Fonte: Hintz (2012)

Os resultados da varredura de amplitude podem ser analisados como proposto por Kim et al. (2006) e estão descritos na norma AASHTO TP101-14. O acúmulo de dano ou intensidade de dano  $[D(t)]$  ao corpo de prova é calculada utilizando o somatório da Equação 9.

$$D(t) \cong \sum_{i=1}^n [\pi \gamma_0^2 (C_{i-1} - C_i)]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} (t_i - t_{i-1})^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (9)$$

Onde:  $C(t) = \frac{|G^*(t)|}{|G^*|_{inicial}}$

$|G^*|$  = módulo dinâmico de cisalhamento (MPa)

$t$  = tempo de teste (segundos)

O somatório de dano acumulado deve ser iniciado a partir do primeiro ponto. Os dados incrementais de  $D(t)$  para cada ponto subsequente devem ser somados ao valor de  $D(t)$  anterior. Este somatório deve ser realizado até o último ponto do teste, onde a deformação aplicada é de 30%.

Para cada ponto de um dado tempo  $t$ , os valores de  $C(t)$  e  $D(t)$  são calculados, assumindo que  $C$  em  $D(0)$  é 1, e  $D(0) = 0$ . A relação entre  $C(t)$  e  $D(t)$  podem ser definidos pela Equação 10:

$$C_t = C_0 C_1 (D)^{C_2} \quad (10)$$

Onde:

$C_0 = 1$ , o valor inicial de  $C_1, C_2$  são coeficientes de ajuste da curva por meio da linearização da equação adaptado de Hintz et al. (2011), mostrado na equação 11.

$$\log(C_0 - C_t) = \log(C_1) + C_2 \cdot \log(D_t) \quad (11)$$

Utilizando a equação acima,  $C_1$  é determinado pelo anti-log do intercepto e  $C_2$  é calculado como a declividade da linha formada pelo  $\log(C_0 - C_t)$  versus  $\log(D(t))$ . Para o cálculo de ambos,  $C_1$  e  $C_2$ , dados correspondentes a danos menores que 10 devem ser ignorados.

O valor de  $D(t)$  na falha é  $D_f$ , dado pela Equação 12, sendo definido como a redução do módulo inicial  $|G^*|$  sob o pico de carga.

$$D_f = \left( \frac{C_0 - C_{\text{pico de carga}}}{C_1} \right)^{1/C_2} \quad (12)$$

Os parâmetros  $A$  e  $B$  para dano à fadiga podem então ser calculados pelas Equações 13 e 14:

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi C_1 C_2)^\alpha} \quad (13)$$

Onde:  $f$  = frequência aplicada (10 Hz)

$$k = 1 + (1 + C_2) \alpha$$

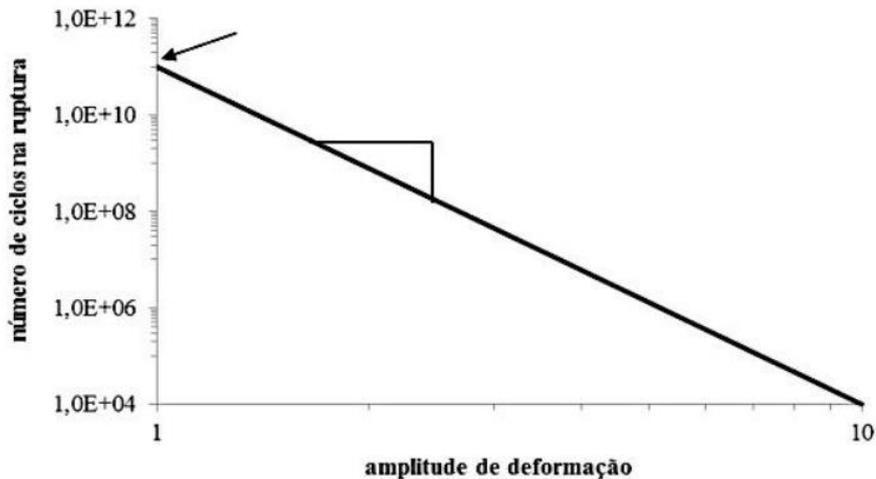
$$B = 2\alpha \quad (14)$$

Portanto, a resistência à fadiga do ligante pode ser calculada conforme equação 15.

$$N_f \text{ (Nº de ciclos até a falha)} = A \times (\text{nível de deformação aplicada})^{-B} \quad (15)$$

A Figura 13 é conhecida como curva de Wohler (Schütz 1996 apud Johnson 2010) ou curva de fadiga. Nela estão apresentados os parâmetros A e B, dependentes das características do material, e que são coeficientes de um modelo de falha que pode ser utilizado para misturas asfálticas. O parâmetro A representa a integridade do material em função do dano acumulado, modelo desenvolvido por Johnson (2010) em que o módulo inicial da amostra ( $G^* \cdot \text{sen} \delta$ ) reduz em 35%, sendo valores maiores representativos ao aumento da vida de fadiga. Enquanto que o parâmetro B é calculado a partir da varredura de frequência e depende do valor de  $\alpha$ , representando a sensibilidade do material ao nível de deformação.

Figura 13 - Curva de Fadiga de ligante asfáltico



Fonte: Johnson (2010)

O número de ciclos até a falha ( $N_f$ ) indica supostamente o volume de tráfego suportado pela mistura asfáltica em função da deformação e da estrutura do pavimento (Gama, 2016).

## 2.4 Ligantes Asfálticos Modificados

Para Zhang et al. (2015), o aumento das solicitações impostas pelo tráfego aliado às variações climáticas, provocadas pelos fenômenos meteorológicos, tem causado a deterioração

prematura de pavimentos flexíveis construídos com ligantes asfálticos convencionais, tornando necessária a modificação destes a fim de melhorar as suas propriedades e desempenho.

Agentes modificadores ou aditivos são utilizados com a função de melhorar as propriedades elásticas e mecânicas dos ligantes asfálticos. Fang et. al. (2013) afirma que a modificação do ligante tem como papel melhorar propriedades do material como adesividade, suscetibilidade térmica, resistência à oxidação, resistência ao envelhecimento e durabilidade. Segundo Azarhoosh (2015) as trincas por fadiga são um dos principais defeitos estruturais que ocorrem em misturas asfálticas à temperaturas ambientes. A utilização de agentes modificadores nos ligantes asfálticos fazem com que estes apresentem maior durabilidade quanto a vida de fadiga.

Xu & Huang (2012) afirmam que a deformação permanente está relacionada a pavimentos de espessura delgadas, portanto em projetos que apresentem tais dimensões é recomendado a utilização de ligantes asfálticos modificados para resistir a tais deformações.

Read & Whiteoak (2003) fizeram considerações para que a utilização de agentes modificadores seja considerada viável e econômica. Segundo os autores o modificador deve possuir disponibilidade para ser utilizado (ou seja, não ser restrito em quantidade), resistir à degradação causada pelas temperaturas (as quais os ligantes asfálticos são submetidos), ser compatível com o ligante asfáltico (evitando separação de fases), aumentar a resistência ao escoamento à altas temperaturas (de forma que não o torne demasiadamente viscoso nas temperaturas de mistura e aplicação, nem também torna-lo duro ou frágil a baixas temperaturas), ser capaz de ser processado em equipamentos convencionais, garantir adesividade com os agregados e ser fisicamente e quimicamente estável durante as etapas de estocagem, aplicação e em serviço.

A NCHRP (2001) apresenta um quadro genérico com os principais modificadores utilizados em ligantes asfálticos e suas contribuições no comportamento destes (Quadro 1). Os mais utilizados são os fíleres, extensores, polímeros elastômeros e polímeros plastômeros. A maioria destes contribui para o aumento da resistência das misturas asfálticas à deformação permanente, podendo também agir contra trincas térmicas e ao envelhecimento oxidativo. O Quadro 1 não apresenta os nanomodificadores de ligantes asfálticos pelo fato de serem objeto de estudos mais recentes e sua contribuição no ligante e na mistura asfáltica ainda estão sob análise.

Quadro 1 - Principais modificadores de ligantes asfálticos

Tipo de modificador	Classe	Efeito					
		DP <sup>a</sup>	TF <sup>b</sup>	TBT <sup>c</sup>	DU <sup>d</sup>	EO <sup>e</sup>	
Fíler	Negro de Fumo	X				X	
	Mineral: Cal Hidratada	X				X	
	Cinzas	X					
	Cimento Portland	X					
Extensores	Enxofre	X	X	X			
	Lignina de madeira				X		
Polímeros-Elastômeros	Estireno-butadieno (SB)	X		X			
	Estireno-butadieno-estireno (SBS)	X	X	X			
	Estireno-isopropeno (SIS)	X					
	Estireno-butadieno-borracha látex (SBR)	X		X			
	Policloropreno látex	X		X			
	Borracha natural	X					
	Acrilonila-butadieno-estireno (ABE)	X					
Polímeros-Plastômeros	Etileno-vinil-acetato (EVA)	X	X				
	Monômero Etileno-propileno-dieno (MEPD)	X					
	Etileno-acrilato (EA)	X					
	Poliisobutileno	X					
	Polietileno (alta e baixa densidade)	X		X			
Borracha de Pneu	Diferentes tamanhos, tratamentos e processos	X	X	X			
Oxidantes	Compostos Manganeses	X					
	Aromáticos				X		
	Naftênicos						
	Parafínicos			X			
	Gás óleo leve			X			
	Hidrocarbonetos	Asfaltenos: processo com resina (ROSE)	X				
		Asfaltenos: processo (DAS)	X				
		Asfaltenos: processo (DEMEX)	X				
		Óleo de Xisto				X	X
		Asfaltos Naturais: Trindade	X	X	X	X	
Gilsonite		X			X		
Antistrips	Aminas: Amidoaminas				X		
	Aminas				X		
	Poliamidas				X		
	Cal Hidratada				X		
	Organometálicos				X		
Fibras	Polipropileno	X	X	X			
	Poliéster	X		X			
	Aço	X	X	X			
	Reinforcement	X	X	X			
	Natural: Celulose	X					
	Mineral	X					
Antioxidantes	Carbonato: Chumbo			X		X	
	Zinco			X		X	
	Negro de Fumo	X				X	
	Sais de cálcio					X	
	Cal hidratada				X	X	
	Fenóis					X	
	Aminas				X	X	

<sup>a</sup> Deformação permanente<sup>c</sup> Trincamento em baixas temperaturas<sup>e</sup> Envelhecimento oxidativo<sup>b</sup> Trincamento por fadiga<sup>d</sup> Dano por umidade

Fonte: NCHRP report 459

Segundo Polacco et al. (2004) é comum a adição de polímeros em ligantes asfálticos sendo, geralmente, incorporados teores, variando entre 4 e 6% deste material ao ligante. Esta introdução pode conduzir a um melhor desempenho mecânico e redução da suscetibilidade térmica e da deformação permanente. Ainda segundo o autor, os ligantes modificados por polímeros podem ser agrupados em três categorias: elastômeros termoplásticos, plastômeros e polímeros reativos. A primeira categoria é capaz de promover melhoramento de propriedades elásticas, como exemplo os modificados com adição de SBS (estireno-butadieno-estireno). Enquanto as demais podem conferir maior rigidez e redução de deformações da mistura quando submetida a cargas, como exemplo os modificados com a incorporação de EVA (etileno-acetato de vinila).

O copolímero SBS é um copolímero tribloco de estireno e butadieno, um exemplo de elastômero termoplástico, composto por domínios rígidos de poliestireno dispersos em uma matriz flexível elastomérica de polibutadieno (SILVA et al., 2002, apud SOBREIRO, 2014).

Segundo Airey (2003) este tipo de polímero tem sido bastante utilizado na modificação de ligantes asfálticos em função do seu comportamento termoplástico: sob altas temperaturas, o SBS, apresentam baixa viscosidade, o que facilita a mistura; sob baixas temperaturas, ou naquelas próximas à temperatura de uso do material, apresentam características altamente elásticas.

Airey (2003) e Polacco et al. (2015) destacam que os blocos de poliestireno conferem resistência e durabilidade em altas temperaturas, enquanto o polibutadieno fornece ao material sua grande elasticidade.

Segundo Farias et al. (2016) e Castillo et al. (2016) as adições poliméricas nos ligantes asfálticos conferem a estes, alta resistência a deformações permanentes, trincas térmicas, fadiga, menor suscetibilidade térmica e redução de desagregação entre a matéria asfáltica e os agregados.

Entretanto, um aspecto limitador ao uso de SBS, na modificação de ligantes asfálticos, é a tendência de separação de fases do ligante modificado durante o processo de estocagem em temperaturas elevadas. Quando o SBS é adicionado ao ligante, a competição entre as cadeias poliméricas e os asfaltenos pela solvatação dos maltenos pode causar uma instabilidade na mistura se a quantidade deste último for insuficiente. A estabilidade da mistura asfalto-polímero pode ser conseguida por meio da adição de óleos e/ou reticulantes (WEN et al., 2001) ou ainda pela introdução de nanopartículas.

## 2.5 Modificação de materiais com nanopartículas

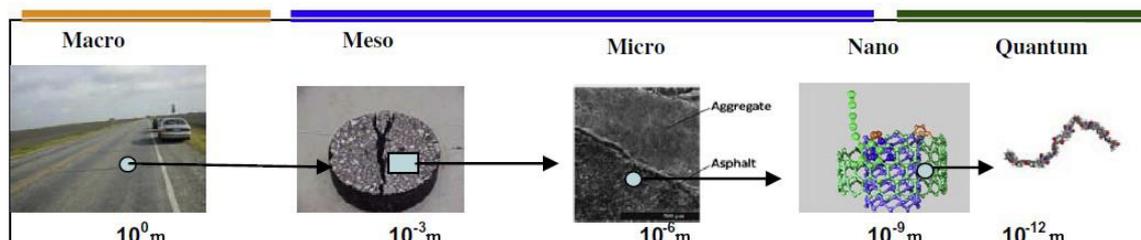
Segundo Melo (2014), o desenvolvimento da engenharia por muitos anos ocorreu utilizando as propriedades dos materiais convencionais, entretanto estes apresentam limitações para algumas aplicações do cotidiano, conduzindo ao seu aperfeiçoamento ou desenvolvimento de novos materiais. Na última década, a utilização de nanocompósitos tem se mostrado como ferramenta poderosa na modificação de materiais para produção de tecnologias avançadas na utilização em diversas áreas, incluindo a engenharia.

Kelsall (2004) define que nanotecnologia compreende projeto, construção e utilização de estruturas com pelo menos uma dimensão em nanômetros. Estruturas com estas dimensões podem apresentar propriedades não encontradas em partículas na escala macro.

A nanoescala refere-se a partículas com dimensões de  $10^{-9}$  metros, o que compreende o mesmo tamanho de dois átomos empilhados um sobre o outro. De modo geral, todos os materiais são compostos por nanopartículas, uma vez que são formados por arranjos atômicos. Os nanomateriais são materiais feitos sob medida nestas dimensões oferecendo propriedades completamente novas e que são justificadas pela sua grande área superficial além de efeitos quânticos. (BJÄRKVIK & FRANZÉN, 2012)

A Figura 14 apresenta as dimensões de partículas dos ligantes asfálticos de acordo com sua escala.

Figura 14 - Escalas de comprimento de partículas de ligantes asfálticos em função de seu comprimento



Fonte: Fang et al. (2013)

Tobón et al. (2012) utilizaram nanopartículas de sílica com o intuito de aumentar a resistência mecânica de corpos de argamassa, por meio da adição de 5 e 10% de nanosílica comercial ao cimento Portland. Os autores verificaram que a adição de nanosílica tem efeito positivo na resistência à compressão simples de argamassas, sendo que os maiores valores foram obtidos para a incorporação de 10% com aumento de resistência de 90% após 3 dias de

cura. Além disso, após 7 dias de cura, o corpo de prova com 10% de nanosílica apresentou a mesma resistência do corpo de prova de controle após 28 dias de cura.

Melo e Trichês (2017) analisaram as propriedades do concreto de cimento Portland modificado com nano  $\text{TiO}_2$  para utilização em pavimentos rígidos. Os autores utilizaram cimento Portland CII-Z-32 e três formas distintas do dióxido de titânio: anatase I (entre 10-30 nm), anatase II (entre 50-80 nm) e rutilo (entre 10 – 40 nm). Os teores utilizados foram de 3%, 6% e 10%. A mistura foi colocada em processo de cura e ensaiada após 3, 7 e 28 dias. Os melhores resultados foram obtidos pela incorporação de anatase II e rutilo quanto aos aspectos de resistência a compressão simples e redução da porosidade do material, minimizando o ataque de agentes agressivos e poluentes à estrutura.

## **2.6 Ligantes asfálticos modificados com nanopartículas**

Além da incorporação de nanopartículas em argamassas e blocos de concreto, algumas pesquisas têm apontado a viabilidade da utilização de nanopartículas em ligantes asfálticos, conforme apresentado no decorrer deste tópico. Zhang et al. (2016) destacam, nas conclusões de seus estudos, que a modificação do ligante asfáltico com polímero e com nanopartículas pode promover a compatibilidade entre polímeros e a matriz asfáltica, ocasionando maior dispersão no sistema e melhorando a estabilidade do ligante.

No estudo de Farias et al. (2016), os autores utilizaram a incorporação de nanoargilas em ligantes asfálticos e verificaram os benefícios de tal modificação. Desta forma, foram analisadas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos antes e após a adição dos nanomodificadores.

Jahromi & Khodaii (2009) comentam que enquanto adições de polímeros variam em torno de 3% a 7% em peso de ligante asfáltico, os nanocompósitos necessitam de quantidades em torno de 2% a 5%, tornando a modificação menos custosa dependendo do material a ser incorporado. Considerando o custo e a dispersão das nanopartículas na matriz asfáltica, o teor de nanopartículas deve ser mínimo.

Fang et al. (2013) analisaram em seu estudo a adição de dois tipos de nanoargilas: nanofil-15 e cloisite 15A nas porções de 2%, 4% e 7%. Os dois materiais conferiram propriedades diferentes ao ligante asfáltico. Enquanto a Cloisite ofereceu decréscimo da penetração e aumento do ponto de amolecimento, o Nanofil quase não alterou os parâmetros supracitados. A análise reológica foi realizada apenas para os teores de 7% de ambos os materiais, onde se obtiveram resultados que demonstraram aumento da rigidez e decréscimo do ângulo de fase, que podem significar redução dos efeitos do envelhecimento ao ligante asfáltico.

No estudo de Farias et al. (2016) também foram utilizados dois tipos de nanoargilas na modificação do ligante asfáltico, a montmorilonita e a Cloisite 20A para modificação de um CAP 50/70 e também associado com SBS. O teor escolhido dos materiais incorporados foi de 4% sendo confeccionados os seguintes ligantes: (i) ligante convencional, (ii) ligante modificado com 4% de montmorilonita, (iii) ligante modificado com 4% de Cloisite 20A, (iv) ligante modificado com 4% de SBS, (v) ligante modificado com 4% de SBS associado a 4% de montmorilonita e (vi) ligante modificado com 4% de SBS associado com 4% de Cloisite 20A.

Em relação aos ensaios empíricos, todas as amostras demonstraram aumento da viscosidade, do ponto amolecimento e redução da penetração, sendo as alterações mais consideráveis para o teor (v). Com relação aos ensaios reológicos, excluída a amostra com 4% de montmorilonita por estar fora do limite máximo proposto em norma, as demais amostras apresentaram resultados positivos para recuperação elástica, acréscimos nos valores do módulo complexo e decréscimo para o ângulo de fase, indicando efeitos de resistência à deformação permanente.

Além da utilização da nanoargila na modificação dos ligantes asfálticos, neste estudo foi demonstrado que se torna viável a incorporação de nanopartículas em conjunto com polímeros, pelo fato das nanopartículas intensificarem a interação do polímero com o ligante asfáltico. As nanopartículas fornecem maior área superficial de reação ao nanocompósito.

You et al. (2011) concluíram em seu estudo que a incorporação de nanopartículas de argila promoveram melhoras no módulo dinâmico de cisalhamento ( $|G^*|$ ) e aumento da viscosidade do ligante. Neste estudo as argilas utilizadas para modificação do ligante asfáltico foram apenas denominadas como componentes A e B e adicionados nas proporções de 2% e 4% no ligante asfáltico de PG 64-28. Os autores verificaram que a adição da nanoargila A obteve resultados que indicaram maior resistência à trincas ocasionadas por baixas temperaturas quando comparadas ao ligante puro e ao componente B. A nanoargila B promoveu maiores viscosidades e módulo complexo do que o componente A

Golestani et al. (2015) discutiram os benefícios da modificação de ligante asfáltico com nanoargila e SBS. O ligante utilizado foi de PG 58-10, e a nanoargila foi adicionada em diferentes proporções, em massa, em relação ao SBS incorporado. As modificações foram feitas a  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  em misturador de alto cisalhamento a 4500 rpm durante 2h. Os resultados mostraram que a nanoargila pode melhorar as propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico modificado por polímero, bem como sua estabilidade à estocagem. Para o ligante modificado com SBS com nanoargila ocorreu redução da penetração na ordem de 43%, e os

aumentos no ponto de amolecimento e viscosidade foram da ordem 90 e 565% respectivamente. A melhora nas propriedades reológicas é representada pelo aumento de  $G^*$  e diminuição de  $\delta$ .

Alguns estudos (Shafabakhsh et al., 2015; Khattak et al., 2012; Kavussi & Barghabany, 2015) mostraram que a utilização de nanopartículas podem incrementar a vida útil de um pavimento quanto a fadiga. Kavussi & Barghabany (2015) apresentam em seu estudo a utilização de nano argila, cal hidratada e nanopartículas de cal hidratada, onde obtiveram um acréscimo de 40% na vida útil de fadiga do pavimento utilizando 6% de nano argila. As amostras com adição de 10% de nano partículas de cal comparadas às amostras com 10% de cal obtiveram um acréscimo de 49% na vida útil de fadiga.

A associação de nanopartículas aos ligantes asfálticos não ocorre de forma isolada. Estudos como os de Zhang et al. (2016) apresentam composição de diferentes teores de nanopartículas (nano  $\text{CaCO}_3$ , nano  $\text{ZnO}$ , nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nano  $\text{TiO}_2$  e nano MMT) em associação sendo adicionados à matriz asfáltica, buscando maior interação entre as partículas e o ligante. Os autores realizaram ensaios reológicos como PG e BBR, e ainda o ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), obtendo maior desempenho para situações de baixas e altas temperaturas. Alguns teores chegaram a atingir ductilidades de 100 cm e acréscimos no ponto de amolecimento de  $30^\circ\text{C}$ , enquanto que a análise de FTIR demonstrou que a adição de nanomateriais aos ligantes modificados geraram maior dispersão do polímero na matriz asfáltica.

Ali et al. (2016) investigaram as propriedades físicas e reológicas de ligante asfáltico 60/70 com incorporação de 3, 5 e 7% de nanopartículas de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em peso. Para a adição das nanopartículas, o ligante foi aquecido a  $150\text{-}160^\circ\text{C}$  e a mistura realizada em agitador mecânico de alto cisalhamento a 5000 rpm durante 90 minutos. Os valores de penetração diminuíram na ordem de 61, 64 e 45% para as incorporações de 3, 5 e 7% respectivamente, enquanto os valores de ponto de amolecimento aumentaram na ordem de 11, 15 e 11% para as mesmas incorporações. O ensaio de estabilidade à estocagem indicou que o ligante modificado se mostrou estável depois de ser armazenado à altas temperaturas. O ângulo de fase  $\delta$  diminuiu com a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos teores de 3 e 5%, enquanto o módulo complexo  $G^*$  aumentou significativamente. Os resultados indicaram 5% como o teor ótimo a ser utilizado.

Enieb e Diab (2016) avaliaram a viabilidade do uso de nanosílica (NS) como agente modificador de ligantes asfálticos. As características do ligante com 0, 2, 4 e 6% de NS em peso foram avaliados com base na penetração, ponto de amolecimento, viscosidade, e mudanças nas ligações químicas usando espectroscopia FTIR. Os resultados dos testes mostraram que as modificações com NS aumentaram o ponto de amolecimento e a viscosidade, enquanto que

diminuíram a penetração do ligante. A penetração diminuiu, em média, 36%, enquanto o ponto de amolecimento aumentou, em média, 3°C. O espectro infravermelho indicou que ambos os ligantes, modificado e puro, são formados por grupos funcionais e estruturas moleculares semelhantes.

Jahromi & Khodaii (2009) compararam ligantes asfálticos não modificados e modificados com nanoargilas por meio de ensaios reológicos. Para tal, foi utilizado ligante de penetração 60/70 e dois tipos de nanoargilas: nanofil-15 e cloisite-15A. A modificação do ligante foi realizada em agitador mecânico a 150°C e 550 rpm por 30 min, nos teores de 2, 4 e 7% em peso. Os resultados dos ensaios mostraram que a nanoargila modificou as propriedades reológicas do ligante, aumentando sua rigidez, resistência ao envelhecimento e módulo complexo, além de diminuir seu ângulo de fase.

Sun *et al.* (2016) buscaram aumentar o desempenho do ligante asfáltico sob altas temperaturas por meio da modificação com nanopartículas de SiO<sub>2</sub>. Após definir o teor ótimo de 5% SiO<sub>2</sub> + 2% agente silano, procedeu-se à realização dos ensaios no reômetro de cisalhamento dinâmico, onde foi verificado que as nanopartículas de SiO<sub>2</sub> podem, realmente, melhorar o desempenho do ligante sob altas temperaturas. Além disso, do teste de varredura de frequência, foi evidenciado que as nanopartículas promoveram um melhor desempenho do ligante sob baixas frequências.

Zhang *et al.* (2015) utilizou 3 tipos de nanopartículas distintas para modificação de ligantes asfálticos: dióxido de sílica, dióxido de titânio e óxido de zinco. As partículas foram modificadas superficialmente antes da incorporação ao ligante asfáltico. A pesquisa comparou ligantes asfálticos puros e modificados antes e após modificação de superfície. A análise de resultados demonstrou que a modificação superficial melhorou a compatibilidade entre o ligante e as nanopartículas, diminuindo a diferença entre os pontos de amolecimento, a penetração, e aumentando a viscosidade do ligante.

As Tabelas 5 e 6 apresentam o resumo dos resultados supracitados para modificação de ligantes asfálticos a partir da incorporação de nanopartículas. Estas apresentam os autores dos estudos, as nanopartículas utilizadas e diâmetros, sendo na Tabela 5 apresentados resultados de estudos realizados com ensaios empíricos e na Tabela 6 resultados de ensaios reológicos.

Tabela 5 – Resumo de ensaios empíricos da revisão da literatura

Autores	Nanopartícula	Diâmetro (nm)	Pen. <sup>a</sup> (0,1 mm)	PA <sup>b</sup> (°C)	Visc. (cP)
					135°C
<b>Ali et al. (2016)</b> (Ligante 60/70 - PG 69/19)	Base	-	70,0	46,0	630
	3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	27,6	51,0	760
	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	25,5	53,0	970
	7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	38,2	51,0	1080
<b>Ashish et al. (2016)</b> (Ligante AC-10)	Base	-	86,0	45,0	400
	2% nanoargila	-	-	-	558
	4% nanoargila	-	-	-	775
	6% nanoargila	-	-	-	1175
<b>Jafari e Babazadeh (2016)</b> (Ligante PG 58-22)	Base	-	-	-	275
	0,5% PPA <sup>c</sup>	-	-	-	338
	1% PPA	-	-	-	463
	1,5% PPA	-	-	-	588
<b>Golestani et al. (2015)</b> (Ligante PG 58-10)	Base	-	98,0	47,0	233
	1,5% nanoargila	-	87,0	54,0	487
	6% SBS	-	61,0	85,0	1347
	1,5% nanoargila + 6% SBS	-	56,0	89,5	1549
<b>Hong-liang et al. (2016)</b> (Ligante SK-70)	Base	-	74,4	49,8	-
	5% ZnO	-	67,8	56,6	-
	5% TiO <sub>2</sub>	-	62,6	61,7	-
	5% CaCO <sub>3</sub>	-	65,3	54,8	-
	5% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	63,4	50,7	-
	5% MMT <sup>d</sup>	-	60,3	54,4	-
	3% ZnO + 0,5% TiO <sub>2</sub> + 3,7% SBS	-	63,8	80,3	-
	5% CaCO <sub>3</sub> + 4% SBR	-	61,9	72,1	-
5% ZnO + 4,2% SBS	-	65,2	82,1	-	

<sup>a</sup>Penetração<sup>b</sup>Ponto de amolecimento<sup>c</sup>Ácido polifosfórico<sup>d</sup>Montmorilonita

Tabela 6 - Resumo de ensaios reológicos da revisão da literatura

Autores	Nanopartícula	Diâmetro (nm)	PG (°C)	MSCR					LAS	
				Jnr 0,1 kPa	Jnr 3,2 kPa	Jnr diff	% Rec 0,1 kPa	%Rec 3,2 kPa	Nf 2,5%	Nf 5%
<b>Ali et al. (2016)</b> (Ligante 60/70 - PG 69/19)	Base	-	69 (temp. de falha)	0,0040	0,170	41,50	-	-	-	-
	3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	74 (temp. de falha)	0,0026	0,092	34,38	-	-	-	-
	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	78 (temp. de falha)	0,0013	0,043	32,08	-	-	-	-
	7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	76 (temp. de falha)	0,0016	0,052	31,50	-	-	-	-
<b>Ashish et al. (2016)</b> (Ligante AC-10)	Base	-	70	2,00	2,12	0,06	2,3	0,6	-	280
	2% nanoargila	-	70	1,75	1,84	0,05	2,7	0,8	-	542
	4% nanoargila	-	76	0,89	0,94	0,06	6,1	3,3	-	548
	6% nanoargila	-	82	0,35	0,37	0,06	12,5	9,3	-	637
<b>Jafari e Babazadeh (2016)</b> (Ligante PG 58-22)	Base	-	58 (contínuo)	3,38	4,12	0,22	0,0	-3,0	7716	1675
	0,5% PPA	-	63 (contínuo)	1,41	1,73	0,23	8,4	1,8	16152	2264
	1% PPA	-	68,2 (contínuo)	1,85	2,68	0,45	15,1	0,0	47477	5374
	1,5% PPA	-	74,7 (contínuo)	1,30	2,54	0,95	32,4	2,6	85483	7619
<b>Kavussi e Barghabany (2015)</b> (Ligante PG 58-22)	Base	-	-	-	-	-	-	-	3624	-
	2% cloisite 30B (nanoargila)	13	-	-	-	-	-	-	3809	-
	6% cloisite 30B (nanoargila)	13	-	-	-	-	-	-	5018	-
	5% nanocal hidratada	-	-	-	-	-	-	-	3673	-
	10% nanocal hidratada	-	-	-	-	-	-	-	3142	-
	20% nanocal hidratada	-	-	-	-	-	-	-	2257	-

## 2.7 Modificação de superfície de nanopartículas

As nanopartículas podem proporcionar melhorias aos materiais convencionais, entretanto, um dos problemas encontrado ao se trabalhar com estas dimensões de partículas é aglomeração destas devido elevada razão área de superfície/volume, o que faz com que a energia livre total do sistema seja alta, resultante principalmente da elevada energia livre de Gibbs de superfície. Portanto, para diminuição dessa energia, as partículas tendem a se aglomerar ou crescer durante a síntese (BECK JUNIOR, 2011).

Estas particularidades formam facilmente aglomerados, onde as partículas se agrupam entre si e dificultam a dispersão no meio desejado. Uma maneira de minimizar a baixa interação entre a nanopartícula e o meio dispersivo é por meio da modificação da superfície de nanopartículas (Rong et al., 2006).

A aplicação bem-sucedida de nanopartículas depende tanto da síntese como da modificação superficial destas partículas. A modificação superficial pode melhorar as características inerentes das nanopartículas e servir para preparar nanocompósitos inexistentes na natureza. Para melhorar, ou alterar a dispersão das nanopartículas e a compatibilidade entre as nanopartículas e outros materiais, são necessários métodos físicos ou químicos para alterar as propriedades físicas, químicas, mecânicas e a estrutura superficial das nanopartículas.

De acordo com os princípios de modificação de superfície, a modificação superficial de nanopartículas pode ser dividida em modificação química parcial, modificação mecânica e química, modificação de membrana externa, modificação de superfície de alta energia, modificação de superfície usando reações de precipitação, esterificação, acoplamento e enxerto.

A modificação de superfície ocorre por meio do revestimento físico de adsorção de enxerto, dependendo das propriedades da superfície da partícula. (Wang & Hong, 2011). Li et al. (2008) afirma que é importante promover a dispersão das partículas de dióxido de titânio, visto que este apresenta alta energia superficial favorecendo a aglomeração das partículas, tomando a técnica de modificação de superfície como solução para este problema.

A dispersão de nanopartículas acarreta um movimento contínuo e aleatório que confere uma maior estabilidade frente à precipitação, conhecido como movimento browniano. A Figura 15 apresenta um diagrama esquemático das regiões de estabilidade e instabilidade de um sistema coloidal considerando os efeitos do movimento Browniano e da gravidade em função da aglomeração das partículas (Beck Junior, 2011)

Verifica-se na Figura supracitada que quando as partículas se aglomeraram inicia-se o efeito da gravidade sobre estas, e quando o tamanho destas atinge um valor crítico, o efeito da

gravidade é dominante sobre o movimento Browniano, resultando em precipitação (BECK JUNIOR, 2011).

Figura 15 - Representação esquemática das regiões de estabilidade e instabilidade de um sistema coloidal



Portanto, a dispersão de um solvente, de natureza hidrofóbica ou hidrofílica e que determina as condições de síntese e as propriedades das nanopartículas, e um surfactante, que funciona como agente estabilizador e passivante da superfície das partículas, assegura a sua monodispersão e evita aglomerações (MAGALHÃES, 2014). O uso dessa técnica embora leve a um controle de tamanho, apresenta dificuldades na purificação/lavagem das partículas e, no caso de metais, geralmente os processos de lavagem levam a oxidação. Outro aspecto desvantajoso, é a preparação de pequena quantidade de partículas por síntese (MARTINEZ, 2013).

A eficiência do processo de dispersão de nanopartículas depende, portanto, das características individuais do sistema e da natureza do surfactante. O dióxido de titânio faz parte da família dos óxidos metálicos, sendo comum para estes tipos de materiais a utilização de determinados modificadores de superfície como o ácido oleico (ALCÂNTARA, 2007; VIALI, 2009), álcool benzílico e oleilamina (MOURDIKOU DIS & MARZÁN, 2013).

O ácido oleico, fórmula química  $C_{18}H_{34}O_2$ , é um ácido graxo que ocorre naturalmente em diversas gorduras animais e vegetais e também em óleos, sendo este inodoro e incolor (em amostras comerciais pode apresentar coloração amarelada). Este é um dos agentes tensoativos mais utilizados em síntese e revestimento de nanopartículas, pois ajuda a prevenir aglomeração destas além de manter seu formato esférico original (LOPES, 2017).

O álcool benzílico, fórmula química  $C_7H_8O$ , é o álcool mais simples da série aromática. Líquido incolor com odor aromático é usado principalmente como solvente geral para tintas e revestimentos a base de resinas epóxi (LOPES, 2017).

A Oleilamina (OAm), fórmula química  $C_{18}H_{37}N$ , é uma alquilamina primária de cadeia longa que pode agir como doador de elétrons sob altas temperaturas. A OAm é líquida à temperatura ambiente, o que simplifica os procedimentos de lavagem que seguem a síntese química das nanopartículas. No entanto, devem ser tomadas precauções durante seu manuseio, uma vez que a OAm pode ser corrosiva para a pele. O alto ponto de ebulição ( $\approx 350^\circ C$ ) possibilita seu uso sob aquecimento severo, além disto pode agir não só como solvente para vários compostos orgânicos e inorgânicos, mas também como surfactante ou até agente redutor (MOURDIKOU DIS & MARZÁN, 2013).

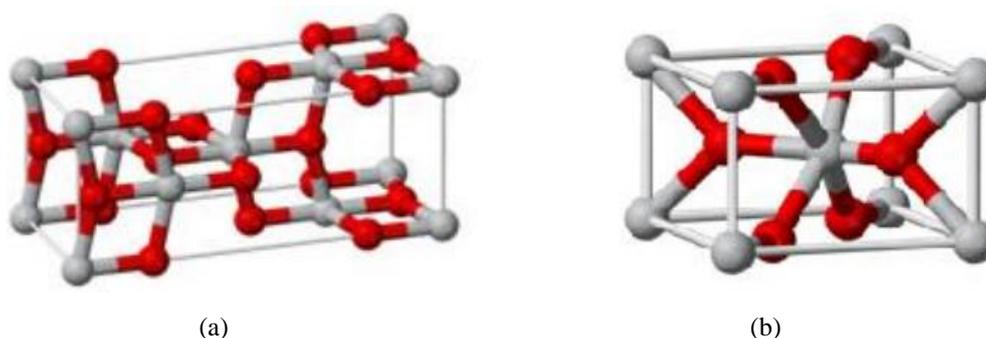
## 2.8 Dióxido de Titânio

Olsen (2013) apresenta o dióxido de titânio como material proveniente do titânio, nono elemento mais farto do planeta, sendo 5 vezes menos abundante que o ferro e 100 vezes mais abundante que o cobre. Este possui forma de metal sólido em temperatura ambiente, é mais leve que o ferro e pode ser encontrado em alguns minerais incluindo rutilo, ilmenita e leucóxene.

Ainda segundo Olsen (2013) o uso mais comum para o  $TiO_2$  é a pigmentação branca. No entanto, o material possui outros usos como revestimentos para hastes de solda, fabricação de metais e aplicações catalíticas (neste caso principalmente, partículas em escala nano).

O material pode apresentar-se de três formas distintas: Anatase (I e II) e Rutilo. Com estrutura molecular cristalina, as unidades do cristalino estão representadas na Figura 16: anatase (a) e rutilo (b). A Rutilo é a fase mais comum e mais estável do dióxido de titânio, enquanto que a Anatase é estável até temperaturas de cerca de  $550$  a  $750^\circ C$ , mudando lentamente de forma até se tornar Rutilo.

Figura 16 – Estrutura molecular de dióxido de titânio nas formas de (a) anatase e (b) rutilo.



Segundo Shen (2009) um fator importante com relação ao dióxido de titânio é que este possui excelente resistência à ataques químicos, boa estabilidade térmica e resistência à degradação UV, sendo a forma Rutilo a mais resistente a este tipo de degradação em relação a forma anatase.

Fuqiang Huang (2010) afirma que o dióxido de titânio vem sendo largamente estudado nas últimas duas décadas. O material é considerado como bastante versátil e vem sendo utilizado para várias aplicações como composição de painéis fotovoltaicos, sensores eletrônicos, revestimento contra corrosão, pigmento branco em tintas, cremes dentais e de proteção solar, dentre outras aplicações.

Shafabakhsh et. al. (2014) utilizaram nanopartículas de dióxido de titânio em misturas asfálticas para avaliação de parâmetros mecânicos. Em seu estudo, comprovou-se que a incorporação de 5% de óxido de titânio ao ligante era ideal para o aumento do ponto de amolecimento, da viscosidade e da ductilidade, enquanto que a penetração era reduzida. Os autores realizaram ensaios mecânicos para analisar deformações permanentes, onde também foi confirmada a hipótese de que as deformações seriam reduzidas com a incorporação do nanomaterial ao ligante. No entanto, as propriedades reológicas estudadas limitaram-se a viscosidade rotacional e o grau de desempenho em função da temperatura (PG).

No estudo de Zhang et al. (2015) três tipos de nanopartículas foram incorporados à matriz asfáltica sendo eles dióxido de sílica, dióxido de titânio e óxido de zinco. Estes materiais foram selecionados para a finalidade de verificar sua relação com a capacidade de resistir ao envelhecimento a raios UV do ligante modificado. No entanto, para utilização destas nanopartículas em escala nanométrica, os autores utilizaram a modificação da superfície das nanopartículas com sua diluição em tolueno contendo  $\gamma$ -(2,3-epoxypropoxy) agitando a solução durante 5 horas. Em seguida, o tolueno era removido por meio de um processo de filtração e as nanopartículas modificadas foram repetidamente lavadas com acetona. Para secagem, o material foi colocado em um forno a vácuo sob a temperatura de 120°C durante 4 horas.

Após todo o processo de modificação das nanopartículas, o ligante asfáltico pôde ser modificado. A pesquisa utilizou para efeito comparativo amostras de ligante asfáltico puro e ligante modificado com nanopartículas antes e depois do processo de modificação. Os resultados mostraram que houve diferenças do comportamento do ligante asfáltico com nanopartículas comuns e as modificadas para ensaios de ponto de amolecimento, penetração, ductilidade e viscosidade rotacional. O autor justificou estas modificações sob a prerrogativa de que o tratamento das nanopartículas casou uma maior interação entre o ligante e o material incorporado. No entanto fica o questionamento quanto a reações do ligante asfáltico e resquícios

de agente modificador das nanopartículas, ou até mesmo o encapsulamento das nanopartículas por este material. Nas conclusões fica a recomendação de avaliação de ensaios reológicos para avaliar melhor as propriedades e comportamento do ligante utilizado e de sua modificação.

Outra aplicação desenvolvida para o dióxido de titânio na pavimentação é sua aplicação diluindo o material e borrifando esta solução sobre a camada asfáltica para diminuição de agentes poluidores e melhoria da qualidade do ar de regiões metropolitanas, sendo os principais poluentes avaliados os óxidos de nitrogênio. No estudo de Hassan et al. (2012) faz-se uma análise comparativa entre a aplicação do dióxido de titânio diluído e a incorporação do material como modificador ao ligante asfáltico. As conclusões do artigo mostram que o material apresenta propriedades “limpantes” ao ar quando utilizado como revestimento, porém o mesmo fenômeno não ocorre quando o material é incorporado ao ligante asfáltico provavelmente devido ao fato de possuir poucas partículas de dióxido de titânio da superfície não permitindo a reação deste com o ar ambiente. Por fim, a incorporação do dióxido de titânio como agente modificador não alterou as condições de trabalho, mas houve alterações nos valores de módulo complexo. A exposição do ligante aos raios UV aparentemente não acelerou o processo de envelhecimento.

## **2.9 Considerações Finais**

Diante da revisão da literatura, apresentada neste capítulo, percebe-se que a pavimentação tem, continuamente, passado por mudanças com o desenvolvimento de novos materiais e metodologias de análise dos constituintes e da estrutura de pavimento. O aumento crescente das solicitações de tráfego, variação das condições as quais os ligantes estão submetidos, busca pela redução de custos e aumento da vida útil dos pavimentos tem levado a pesquisas que buscam solucionar tais questionamentos.

O avanço da modificação de materiais para o campo da nanotecnologia tem revolucionado o olhar com qual se tem tratado os materiais de construção em geral. A literatura tem mostrado adições, em pequenas proporções, de agentes modificadores nanoparticulados à ligantes asfálticos que tem promovido melhorias no comportamento reológico destes e em propriedades mecânicas de misturas asfálticas. A utilização da reologia para análise dos ligantes asfálticos tem se mostrado uma ferramenta poderosa, pois associa o comportamento dos ligantes asfálticos sob os efeitos de variações de temperatura e aplicação de tensões sob frequências distintas a sua contribuição no comportamento da mistura asfáltica final.

Segundo estudos (Lazzara et al., 2010; Li et al., 2017) a utilização de nanopartículas na modificação de ligantes asfálticos apresentam-se como alternativas de baixo custo e que conferem ao ligante, propriedades de alto desempenho. Foi possível alcançar com a adição das nanopartículas ao CAP 50/70 propriedades semelhantes às do ligante 55/75-E, provavelmente reduzindo custos da modificação de ligantes asfálticos.

A partir do que foi apresentado, este estudo tem o intuito de contribuir com a literatura acerca da modificação de ligantes asfálticos, no caso em estudo um ligante comum na região (CAP 50/70) e um ligante modificado previamente com polímero elastômero (SBS), com a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio. A literatura existente mostrou que a adição do dióxido de titânio ao ligante asfáltico, melhora propriedades da mistura asfáltica, no entanto, não foram encontrados estudos que façam um apanhado da reologia destes ligantes modificados e a função da nanopartícula no desempenho dos ligantes modificados. Também serão estudadas modificações superficiais das nanopartículas de dióxido de titânio na tentativa de minimizar as possíveis aglomerações que podem ocorrer facilmente em nanopartículas devido a elevada área e energia superficial.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os procedimentos utilizados durante a fase experimental da pesquisa e especificações para a obtenção das propriedades físicas e reológicas de acordo com as normas de órgãos reguladores nacionais e internacionais (ABNT, DNIT, AASHTO e ASTM).

#### 3.1 Materiais

No presente estudo foram utilizados os ligantes classificados como CAP 50/70 e o ligante modificado com SBS classificado como 55/75-E. A escolha destes dois tipos de ligante foi estabelecida pelo fato destes possuírem corriqueira utilização na Região Nordeste do Brasil.

##### 3.1.1 Ligante asfáltico CAP 50/70

O ligante asfáltico CAP 50/70 foi cedido pela empresa Construtora Rocha. A Tabela 7 apresenta a caracterização das propriedades físicas do ligante.

Tabela 7 - Caracterização das propriedades físicas do ligante asfáltico cedido pela Construtora Rocha

Ensaio	Métodos	Unidade	Especificação	Resultado
Penetração	ABNT 6576	0,1 mm	50 a 70	57
Ponto de amolecimento	NBR 6560	°C	>46	49
Viscosidade rotacional				
a 135°C, SP 21, 20 rpm	NBR 15184	cP	> 274	370
a 150°C, SP 21, 50 rpm			> 112	184
a 177°C, SP 21, 100 rpm			57 a 285	67,5
Índice de suscetibilidade térmica	-		(-1,5) a (+0,7)	-1,15
Varição de massa	-	% massa	< 0,5	0,04
Aumento do ponto de amolecimento	NBR 6560	°C	< 8	3,5
Penetração retida	NBR 6576	%	> 55	139

Na caracterização do ligante asfáltico foram atingidos todos os requisitos das especificações, possibilitando enquadrá-lo como CAP 50/70.

### 3.1.2 Ligante asfáltico 55/75 - E

O ligante asfáltico modificado com polímero SBS foi cedido pela empresa JBR Engenharia. A Tabela 8 apresenta a caracterização das propriedades físicas deste material.

Tabela 8 - Caracterização das propriedades físicas do ligante asfáltico cedido pela JBR Engenharia

Ensaio	Métodos	Unidade	Especificação	Resultado
Penetração	ABNT 6576	0,1 mm	45 a 70	56
Ponto de amolecimento	NBR 6560	°C	> 55	52
Viscosidade rotacional				
a 135°C, SP 21, 20 rpm	NBR 15184	cP	< 3000	978
a 150°C, SP 21, 50 rpm			< 2000	464
a 177°C, SP 21, 100 rpm			< 1000	157
Índice de suscetibilidade térmica	-			-0,44
Recuperação elástica a 25°C	NBR 15086	%	> 75	82
Varição de massa	-	% massa	< 1	0,05
Aumento do ponto de amolecimento	NBR 6560	°C	< 7	3,5
Porcentagem de penetração original	NBR 6576	%	> 60	77

Na caracterização deste ligante observou-se que os requisitos das especificações foram atingidos, exceto para o ponto de amolecimento que ficou 3°C abaixo do especificado. Além dos parâmetros básicos, foi analisado o índice de suscetibilidade térmica do ligante modificado, que apesar de não existir especificação, ao ser comparado com o ligante convencional, percebe-se sua menor suscetibilidade a variação de temperatura. O teor de polímero utilizado nesta modificação não foi identificado pela empresa que cedeu o material, no entanto, segundo a classificação apresentada na Tabela 8, foi classificado como 55/75-E.

### 3.1.3 Nanopartículas

As nanopartículas utilizadas no presente trabalho foram adquiridas com a empresa InterBrasil sob denominação de TiO<sub>2</sub> – dióxido de titânio FR 767, classificado dentre os produtos da empresa como Rutilo. A Tabela 9 apresenta testes realizados pela empresa para especificação do produto.

Tabela 9 - Caracterização do nano-TiO<sub>2</sub> fornecida pela empresa InterBrasil

Item	Especificação	Resultado
TiO <sub>2</sub>	≥ 93	93,9
Alvura (comparação com o padrão)	APROXIMADO	PASSOU
Poder de iluminação (Número de Reynold)	≥ 1800	1940
R (%)	≥ 98	98,9
105 °C Volátil	≤ 0,8	0,4
Matéria solúvel em água (%)	≤ 0,5	-
Ph	6,5 ~ 8,5	7,5
Absorção de óleo (g/100g)	≤ 21	20
Finesa % (45μ resíduo de peneira)	≤ 0,05	0,01
Dispersibilidade (%)	≥ 5,75	6,25
Resistividade (Ω.m)	≥ 80	261
Cor	L	≥ 98
	B	≤ 2,4

Como o material é usualmente utilizado em indústrias de plásticos e tintas, este deve ter determinadas características para que seu uso seja bem sucedido como poder de iluminação, alvura, finesa e dispersibilidade. Diante desta análise realizada pela empresa, o material enquadra-se nas especificações do padrão de qualidade internacionais.

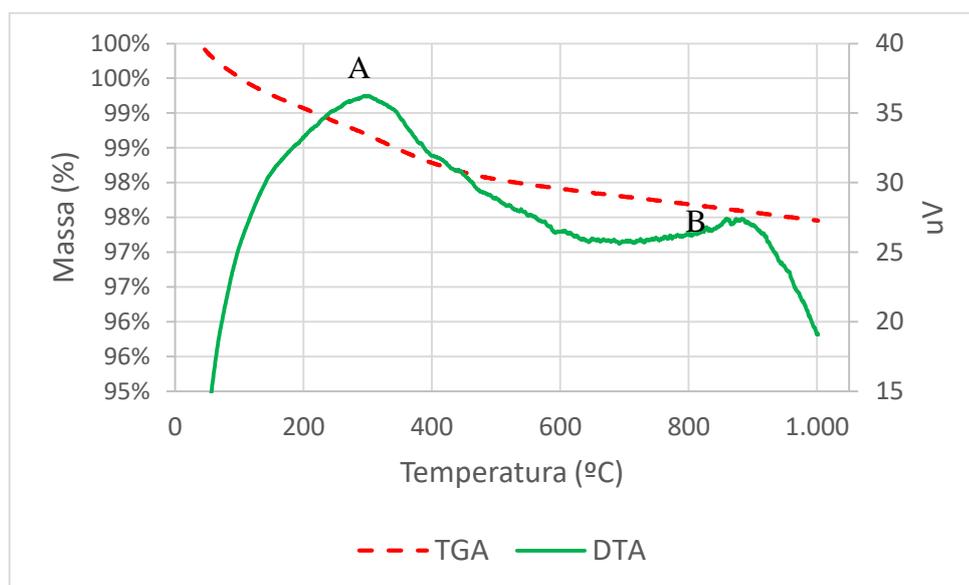
As partículas de dióxido de titânio foram analisadas para verificação de seu grau de pureza, granulometria e comportamento térmico, visto que as duas primeiras propriedades equivalem à validação do material como nanopartículas e a segunda para análise do seu comportamento frente à variação de temperatura, assim como acontece nos ligantes asfálticos durante seu processo de usinagem e compactação.

Os ensaios utilizados foram granulometria por difração a laser, variação termodiferencial (DTA), variação termogravimétrica (DTG), difração e fluorescência de Raio-X. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.1.3.1 Análises térmicas

As análises térmicas diferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG) foram realizadas em equipamento BP Engenharia, Modelo RB 3000, operando a 12,5°C/min. A temperatura máxima utilizada nas análises térmicas foi de 300°C e o padrão utilizado nos ensaios de DTA foi o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinado. A Figura 17 apresenta os resultados das análises DTA E DTG.

Figura 17 - Curvas de análises térmicas DTA E TGA

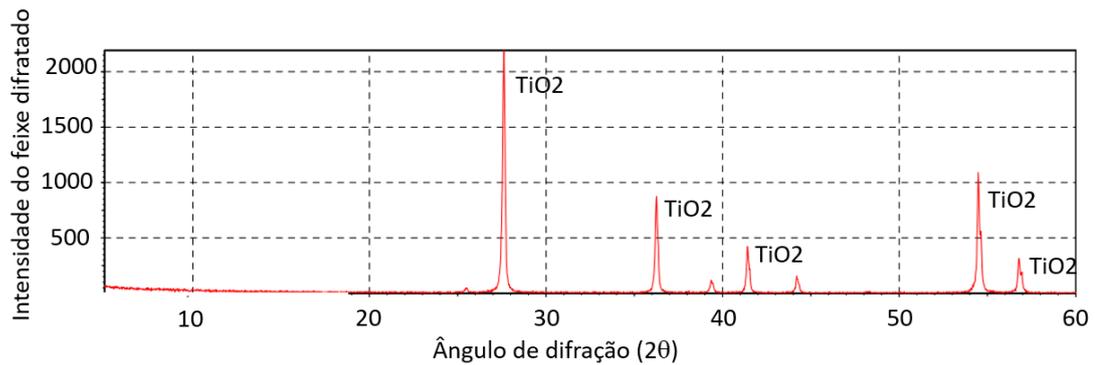


Na DTA estão apresentados dois eventos, ou picos, a 300°C (evento A) e a 900°C (evento B) aproximadamente, que representam algum tipo de mudança de fase exotérmica do material sob análise. Os resultados da TGA demonstraram que o material apresenta baixa perda de massa, em torno de 2,5%, que pode ser atribuída aos eventos comentados, quando submetido a altas temperaturas, permitindo que este não se decomponha quando submetido a temperaturas de trabalho dos ligantes asfálticos, acima de 150°C.

### 3.1.3.2 Difração de Raio-X

A difração de Raio-X possibilita determinar a estrutura de sólidos cristalinos, conhecer o arranjo dos átomos em retículos cristalinos ou em um único cristal de uma determinada substância, baseado nos padrões de interferência de radiação X difratada por estes retículos, permitindo determinar os principais elementos que compõem o material (solo). Este ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de  $2^\circ < 2\theta < 30^\circ$  e  $\lambda 1,54^\text{Å}$ . A Figura 18 apresenta os resultados da difração de Raio-X realizada para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A análise de difração de Raio-X permitiu conferir a presença de estruturas cristalinas na amostra analisada, sendo determinados apenas picos de dióxido de titânio, o que comprova a pureza do material.

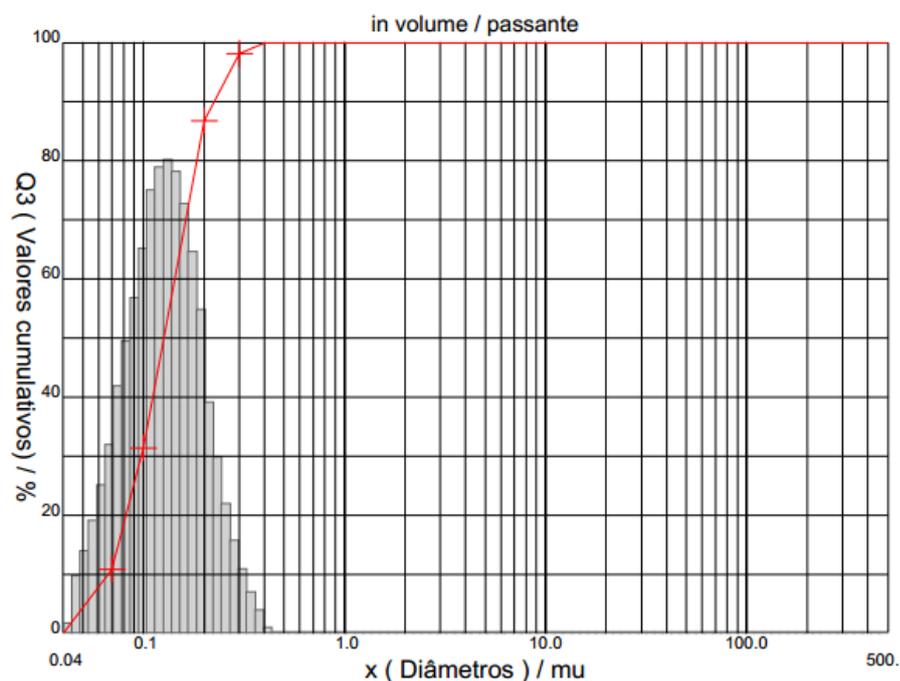
Figura 18 - Difração de Raio-X das partículas de  $\text{TiO}_2$



### 3.1.3.3 Análise granulométrica por difração a laser

A análise utiliza uma relação proporcional entre a concentração e o tamanho de partículas a partir da difração a laser. Para realização deste ensaio, a amostra foi beneficiada em peneira ABNT nº 80(0,18mm), e dispersa em 250 ml de água destilada em agitador Hamilton Beach modelo N-5000 na velocidade de 17.000 rpm, por 20 minutos; em seguida, a dispersão foi colocada em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal, que é de 150 unidades de difração/área de incidência. A Figura 19 apresenta a difração a laser realizada para as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A análise granulométrica permitiu conferir o diâmetro efetivo do dióxido de titânio nanoparticulado, que se estabeleceu na faixa de 200 nm.

Figura 19 - Análise granulométrica das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$



### 3.1.3.4 Análise química por fluorescência de raios-X

A análise consiste em submeter à amostra a uma fluorescência de raios X para identificação dos componentes físico-químicos do material. O material foi beneficiado em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074mm) e o ensaio realizado em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A Tabela 10 apresenta a análise química realizada para as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Por meio da análise química tornou-se possível conferir a pureza do material, que apresenta em sua composição cerca de 90% de dióxido de titânio e outros compostos em menores quantidades.

Tabela 10 - Composição química das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

Composto químico	(%)
TiO <sub>2</sub>	90,37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,197
SO <sub>3</sub>	1,573
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,992
ZrO <sub>2</sub>	0,991
SiO <sub>2</sub>	0,567
NbO	0,119

### 3.1.4 Modificadores de superfície

Os agentes modificadores de superfície foram: ácido oleico, adquirido com a empresa Lab Synth, e álcool benzílico e Oleilamina, ambos adquiridos com a empresa Sigma-Aldrich.

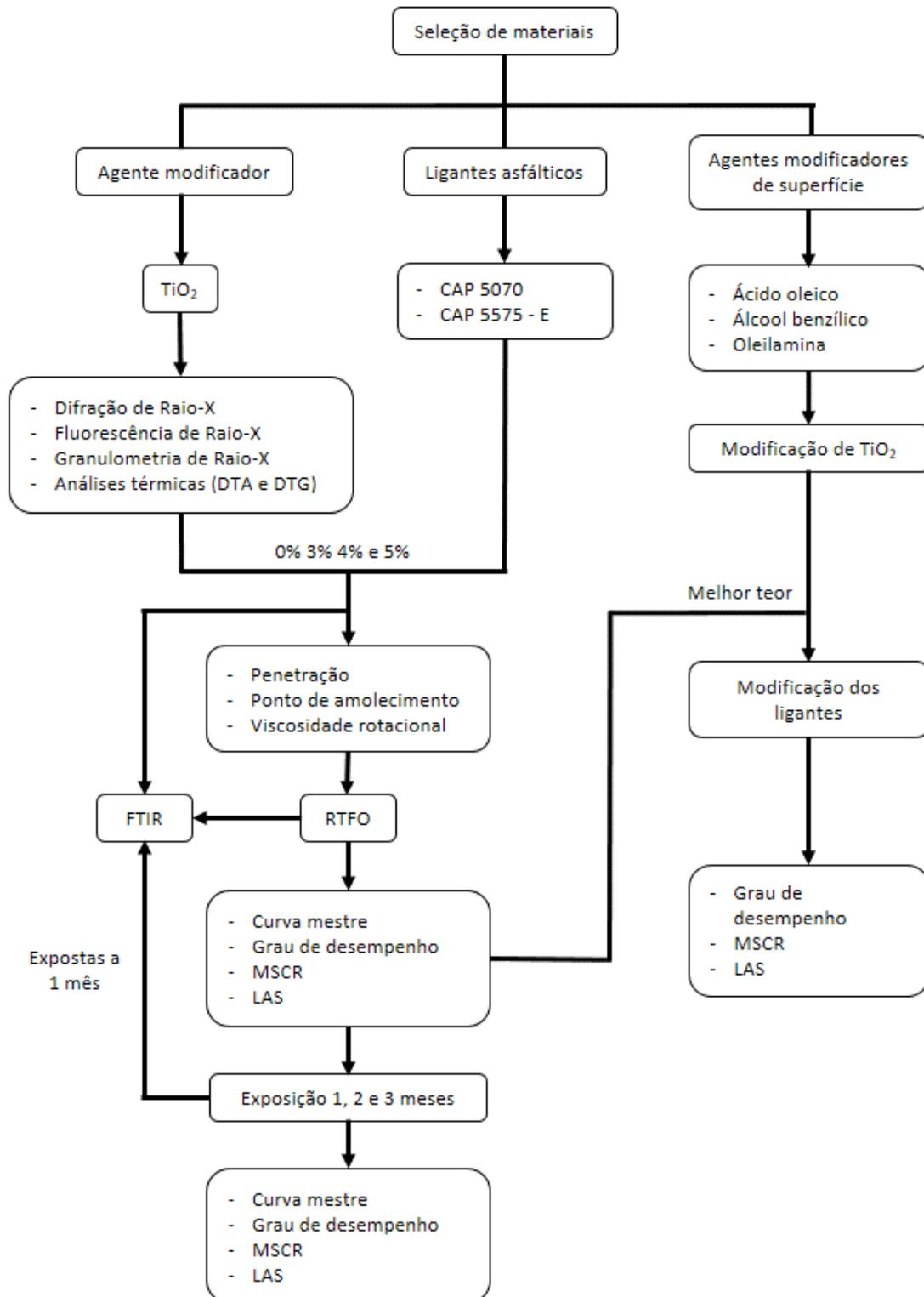
## 3.2 Métodos

Nesta seção serão apresentadas as etapas realizadas durante a pesquisa, compreendendo cinco fases. O Fluxograma 1 apresenta a sequência de atividades do trabalho.

O programa experimental da pesquisa foi realizado em quatro etapas e cada análise foi realizada no mínimo em duplicata. Na primeira etapa, foi realizada a incorporação do dióxido de titânio de titânio nos CAP 50/70 e 5575-E e realizada a análise de FTIR destes ligantes modificados com dióxido de titânio nanoparticulado nos teores 0%, 3%, 4% e 5%.

Na segunda etapa foi realizada a determinação das propriedades físicas e reológicas dos CAP 50/70 e 5575-E modificados com dióxido de titânio nanoparticulado nos teores supracitados.

Fluxograma 1 – Sequência das atividades desenvolvidas na pesquisa na fase metodológica



A terceira etapa consistiu em envelhecer as amostras modificadas em estufa RTFO e expor as amostras de ligantes asfálticos não modificados e modificados (0%, 3%, 4% e 5% de  $\text{TiO}_2$ ) às condições de campo sob efeito da variação térmica, umidade e radiação solar, e em

seguida, realizada uma avaliação do comportamento reológico destes ligantes por meio dos ensaios de grau de desempenho (PG), recuperação de deformações sob múltiplas tensões (MSCR) e varredura linear de amplitude (LAS). Estes ligantes também passaram por uma análise de FTIR para verificar o comportamento químico do agente modificador nos ligantes e se houve modificações na estrutura do material após envelhecimento a curto prazo (RTFO) e exposição às condições de campo.

Na fase final, quarta etapa, foi realizada a alteração de superfície do agente modificador ( $\text{TiO}_2$ ) utilizando três modificadores distintos: álcool benzílico, ácido oleico e oleilamina, a fim de verificar a melhoria da interação entre as partículas de dióxido de titânio e a matriz asfáltica também por meio de ensaios reológicos (PG, MSCR, LAS).

### **3.2.1 Procedimento de mistura**

Para o desenvolvimento da pesquisa, teores do dióxido de titânio nanoparticulado foram incorporados aos ligantes puro (CAP 50/70) e modificado (55/75-E). Os teores incorporados nos ligantes tiveram como base o estudo de Shafabakhsh (2014), onde o autor utilizou os teores de 1%, 3%, 5% e 7% de material nanoparticulado na realização de ensaios mecânicos de misturas asfálticas. Como conclusão, a pesquisa do autor mostrou que para os ensaios realizados, o teor de 5% seria ideal para incorporação do ligante utilizado e obteve melhores resultados nos ensaios de consistência e mecânicos. Portanto, optou-se por incorporar os teores de 3%, 4% e 5% e verificar aspectos de consistência e reológicos do ligante modificado com nanopartículas.

Os ligantes, sem adição de  $\text{TiO}_2$ , foram colocados em um misturador mecânico e aquecidos até a temperatura de  $150 \pm 5$  °C. O material foi agitado pelas hélices do aparelho a 2000 rpm durante 90 minutos a fim de garantir a homogeneidade da mistura sendo incorporado lentamente a porcentagem de cada teor pré-estabelecido para cada tipo de ligante.

### **3.2.2 Primeira etapa – Análise de ligantes por meio de FTIR**

Após incorporação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  nos teores de 3%, 4% e 5%, conforme procedimento de mistura, foi realizada a análise da composição química dos ligantes por meio do ensaio de FTIR para verificar se houve alterações na química do ligante após a inserção das nanopartículas na matriz asfáltica.

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra

O ensaio foi realizado no LAMMEN – Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Estas análises foram realizadas em 16 varreduras de espectro com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado foi um espectrômetro BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70.

### **3.2.3 Segunda etapa – Determinação das propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO<sub>2</sub>**

Os ligantes nos teores apresentados anteriormente foram caracterizados por meio de ensaios físicos e reológicos. Em seguida, passaram pelo processo de envelhecimento a curto prazo em estufa RTFO. Posteriormente foram realizadas as mesmas análises citadas anteriormente.

#### **3.2.3.1 Determinação de propriedades físicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO<sub>2</sub>.**

A determinação das propriedades físicas por meio de ensaios empíricos foi realizada pelo fato de serem ensaios atualmente utilizados pelas normas brasileiras na classificação dos ligantes asfálticos. Os procedimentos de ensaios utilizados estão apresentados nas normas apresentadas na Quadro 2 e brevemente descritos em seguida.

Quadro 2 - Ensaio para caracterização de ligantes asfálticos

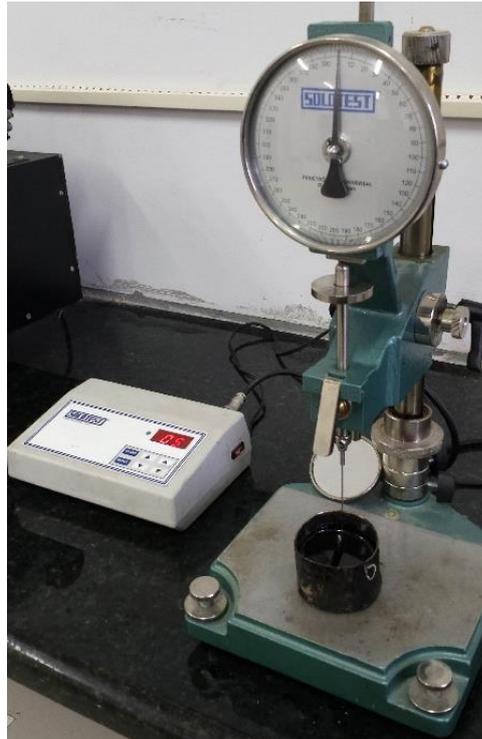
<b>Ensaio</b>	<b>Norma técnica</b>
Penetração	DNIT – ME 155/2010
Ponto de amolecimento	DNIT – ME 131/2010
Viscosidade Rotacional	NBR 15184/2004
Ensaio de durabilidade – RTFOT	NBR 15235/2009

##### **3.2.3.1.1 Ensaio de penetração**

O ensaio de penetração é um dos ensaios de consistência para caracterização do ligante utilizados pela normativa brasileira. No experimento é medida a profundidade, em décimos de

milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra verticalmente uma amostra de ligante com volume padronizado durante 5 segundos, à temperatura de 25°C. Quanto maior a consistência do ligante menor a penetração da agulha padrão. A Figura 20 apresenta a execução do ensaio de penetração.

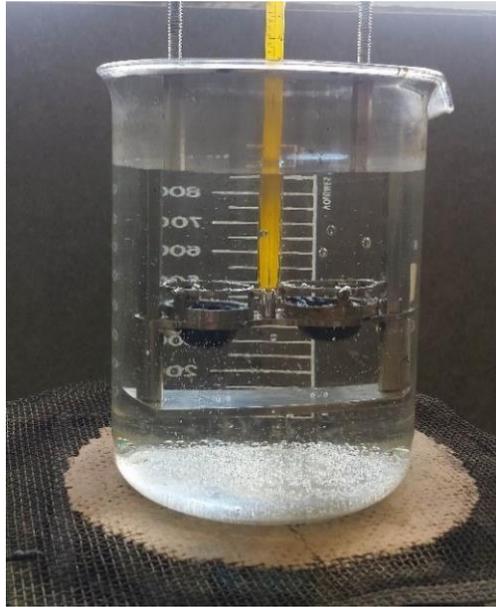
Figura 20 – Ensaio de penetração sendo executado



### 3.2.3.1.2 Ponto de amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento é utilizado na determinação do ponto de fusão de ligantes asfálticos, onde o ligante é submetido a um aquecimento gradual em banho de água a uma taxa de 5°C/minuto. Neste, são colocadas no béquer duas amostras de ligante em anéis padronizados sob carga de duas bolas de aço com dimensões e peso também padronizadas, daí o ensaio é popularmente conhecido como ensaio de anel e bola. Uma placa de referência é alocada próxima ao fundo do béquer, onde quando o asfalto começa a escoar fazendo com que as esferas toquem esta placa. Neste momento são documentadas as temperaturas do ensaio, que não podem diferir mais que 1°C entre as duas amostras ensaiadas. Este ensaio e a penetração possuem correlação inversamente proporcionais, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de amolecimento conseqüentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão. Sendo assim classificados como ensaios que medem a consistência dos ligantes asfálticos. A Figura 21 apresenta o ensaio de ponto de amolecimento sendo executado.

Figura 21 - Execução do ensaio de ponto de amolecimento



Uma vez obtidos os resultados dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento, torna-se possível calcular o índice de suscetibilidade térmica ou índice de penetração do ligante, representado pela Equação 16. Este parâmetro indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura.

$$ISC = \frac{(500)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad (16)$$

Onde:

$(T^{\circ}C)$  = Ponto de amolecimento

PEN = Penetração a 25°C, 100 g, 5 seg

### 3.2.3.2.1 Viscosidade Rotacional

Apesar deste ensaio fazer parte da metodologia SUPERPAVE e ser classificado como ensaio reológico, é correntemente utilizado pelas normas brasileiras para classificação dos ligantes asfálticos. Este teste merece destaque pelo fato de permitir identificar propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e estocagem.

O ensaio consiste na colocação de um cilindro com ranhuras padrão (spindle) dentro de uma cubeta com amostra de asfalto. Em seguida, é aplicado um torque a uma haste ligada ao cilindro. O asfalto é aquecido em temperaturas pré-fixadas em norma, de 135, 150 e 177 °C, a 20, 50 e 100 rpm, respectivamente. A Figura 22 apresenta os viscosímetros utilizados para realização da medição das viscosidades dos ligantes asfálticos.

Figura 22 - Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos



#### 3.2.3.2.4 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

O processo de usinagem já ocasiona degradação das misturas asfálticas, quebrando ligações e volatilizando alguns componentes, por isto torna-se importante avaliar a mistura antes e após a simulação de envelhecimento a curto prazo realizada mediante a utilização do Rolling Thin-Film Oven (RTFO) (Figura 23).

A realização dos ensaios obedeceu ao preconizado pela NBR 15235/2005 e foi realizado para todos os ligantes estudados nesta pesquisa. O procedimento de simulação do envelhecimento dos ligantes dura 85 minutos, sob a temperatura de 165°C, onde as amostras ficam rotacionando e submetidas a aplicação de jatos de ar, conforme a norma preconiza.

Ao final do procedimento as amostras foram pesadas e comparadas com o peso antes e depois do teste, para que fossem determinadas as perdas de massa (Equação 17). As amostras após envelhecidas foram novamente caracterizadas por meio dos ensaios empíricos e reológico de viscosidade rotacional.

$$\Delta M = \left( \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (17)$$

Onde:

$\Delta M$  = variação em massa (%)

$M_{inicial}$  = massa do CAP antes do RTFO (g)

$M_{final}$  = massa do CAP após o RTFO (g)

Após o processo de envelhecimento e com os dados da penetração, antes e após tal procedimento, é possível fazer uma análise ao ensaio de penetração após as amostras passarem pelo procedimento em estufa RTFO. Esta análise é a penetração retida, apresentada pela Equação 18, que representa a sensibilidade do material ao envelhecimento.

$$PEN_{retida} = \frac{PEN_{final}}{PEN_{inicial}} \times 100 \quad (18)$$

Figura 23 - Estufa RTFO (Rolling Thin Film Oven)



### 3.2.3.2 Determinação de propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO<sub>2</sub>.

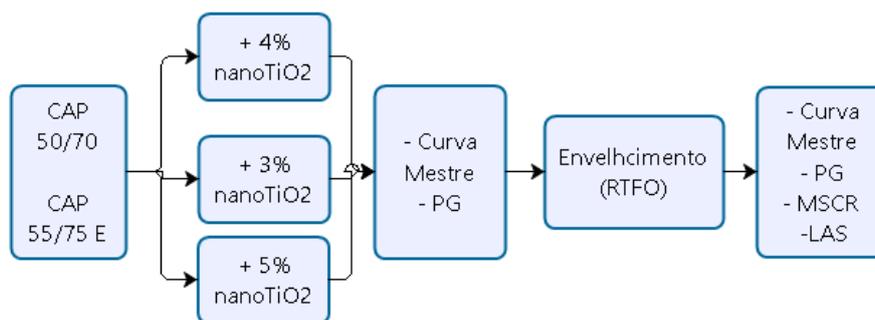
A verificação de parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos puro e modificados foram realizados por meio da utilização do DSR da série Discovery Hybrid Rheometer (DHR-1) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) apresentado na Figura 24.

Figura 24- Reômetro de cisalhamento direto (DSR) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/UFCG.



A reologia do ligante asfáltico da presente pesquisa foi realizado por meio dos ensaios de PG (Performance Grade), MSCR (Multiple Stress Creep Recovery), Curva Mestre e LAS (Linear Amplitude Sweep). O programa de ensaios para os ligantes asfálticos está apresentado no fluxograma 2.

Fluxograma 2 – Sequência de testes realizados para os ligantes modificados



### 3.2.3.2.1 Grau de Desempenho (PG)

Para realização dos ensaios de grau de desempenho foram confeccionadas as amostras de ligante asfáltico possuindo 25 mm de diâmetro com 1 mm de espessura. Nesta fase foram ensaiadas apenas as amostras de ligantes asfálticos pós modificação e envelhecidas em estufa RTFO.

O ensaio consistiu na variação de temperatura partindo de 46°C com degraus de 6°C, verificando para cada degrau o parâmetro  $G^*/\sin\delta$  que não deve possuir valores menores que 1,00 kPa para ligantes que não passaram pelo processo de simulação do envelhecimento e não devem possuir valores menores que 2,20 kPa para ligantes envelhecidos em estufa RTFO. Ao atingir valores menores que os limites impostos pela norma para o parâmetro  $G^*/\sin\delta$ , o ensaio era finalizado.

As amostras envelhecidas em RTFO e ensaiadas no teste de grau de desempenho podem ser analisadas segundo o índice de envelhecimento (AI) que utiliza o parâmetro  $G^*/\sin\delta$  antes e após o procedimento de envelhecimento para avaliação do comportamento do ligante. Segundo Azahar et al. (2016), o índice de envelhecimento é importante por mostrar a suscetibilidade do material ao envelhecimento e descreve o desenvolvimento da rigidez do material em diferentes períodos da vida de serviço do pavimento. O AI pode ser calculado pela seguinte fórmula da Equação (19):

$$AI = \frac{G^*/\text{sen}\delta \text{ pósRTFO}}{G^*/\text{sen}\delta \text{ préRTFO}} \quad (\text{Equação 19})$$

O software utilizado para o ensaio foi o FASTTRACK, desenvolvido pela TA Instruments, mesma fabricante do reômetro. O programa, ao final de cada ensaio, gerava relatórios com os parâmetros medidos para cada degrau de temperatura.

### 3.2.3.2.2 Curva Mestra

No ensaio de curva mestra foram confeccionadas amostras de ligante asfáltico com 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, sendo analisadas as amostras antes e após RTFO.

Assim como no PG, o ensaio de curva mestra foi executado partindo de 46°C com degraus de 6°C até a temperatura de 82°C. As frequências utilizadas foram partiram de  $10^{-6}$  a  $10^0$ . Em cada degrau de temperatura era verificada a frequência de aplicação de torque e medidos os parâmetros de módulo dinâmico de cisalhamento ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ). Como este ensaio não possui instruções normativas para serem seguidas e sua análise baseia-se na literatura e observações da resposta do material aos esforços aplicados frente a variações do: módulo complexo (kPa), frequência (Hz), ângulo de fase (°) e temperatura (°C).

As curvas mestres são utilizadas para expressar o comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos em função da temperatura e da taxa de carregamento em uma ampla faixa de frequência baseada no princípio da superposição tempo-temperatura. (Wang et al. (2016). Uma temperatura de referência foi escolhida e os dados coletados em várias temperaturas foram transportados considerando a frequência de carga até que as curvas se fundissem em uma única curva.

### 3.2.3.2.3 Multiple Stress Creep Recovery

Da mesma forma que o ensaio de grau de desempenho (PG) foram confeccionadas amostras de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para o ensaio de MSCR. As amostras selecionadas para o ensaio foram as amostras após o procedimento RTFO. Para realização deste ensaio, fez-se necessária a realização dos PG para cada ligante e teor, antes e após RTFO.

A partir dos PG determinados foram comparados os valores entre cada teor antes e após envelhecimento, a menor temperatura entre os PGs era escolhida como temperatura de ensaio para o MSCR, pelo fato de ser a temperatura em que o ligante estaria dentro das condições de trabalho, segundo parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  analisados.

No ensaio foram realizados 10 ciclos para tensão de baixa (100 Pa) e 10 ciclos para tensão de alta (3200 Pa). Para cada ciclo foram determinados os valores  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_c$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_{10}$ , da curva de deformação versus tempo. Com os valores foram calculados a porcentagem de recuperação elástica (%R), compliância não recuperável (Jnr) e sensibilidade a níveis de deformações (Jnr diff).

#### **3.2.3.2.4 Linear Amplitude Sweep**

Neste ensaio foram confeccionadas amostras de ligante modificado, possuindo 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, envelhecidas em RTFO. A norma AASHTO TP 101 (2013) determina que as amostras devem ser envelhecidas em RTFO e PAV para realização deste ensaio, no entanto, tratando-se de uma limitação do laboratório, o ensaio foi realizado apenas para as amostras envelhecidas em RTFO.

Antes de iniciar o teste, a geometria de teste do reômetro foi aquecida a 64°C para que quando a amostra fosse inserida, garantisse aderência às geometrias que conseqüentemente viriam a aplicar as cargas de teste. Para realização deste ensaio foi necessário o abastecimento do reservatório de Nitrogênio líquido do DSR para que as amostras fossem resfriadas à temperatura de 25°C, essa determinada pela revisão da literatura para as amostras com o grau de desempenho semelhantes às que foram classificadas as deste estudo. A temperatura de teste é indicada pela norma, calculando-se que o somatório dos valores de máximo e mínimo de PG deve ser a temperatura de teste. No entanto, foi detectada o desprendimento da amostra da geometria de teste. Com base nos estudos de Hintz (2013) e Nascimento (2015), que utilizaram ligantes de classificação do PG iguais ao do presente estudo, a temperatura de 25°C foi escolhida para execução dos testes de LAS.

Neste ensaio as amostras primeiramente passaram por uma varredura de frequência semelhante ao procedimento realizado durante o ensaio de curva mestra, porém, realizada apenas na temperatura de 25°C, com as frequências de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 e 30 Hz e deformação controlada de 0,1%.

Em seguida, na mesma amostra são aplicados pequenos torques sob a frequência de 10 Hz. O carregamento da amostra é acrescido de forma que a deformação varie deste 0 até 30% com o número de ciclos de 31.000. A cada 10 ciclos de carga são gravados cada valor de tensão de cisalhamento aplicada, bem como os valores de ângulo de fase e módulo complexo.

### 3.2.4 Terceira etapa – exposição UV dos ligantes asfálticos

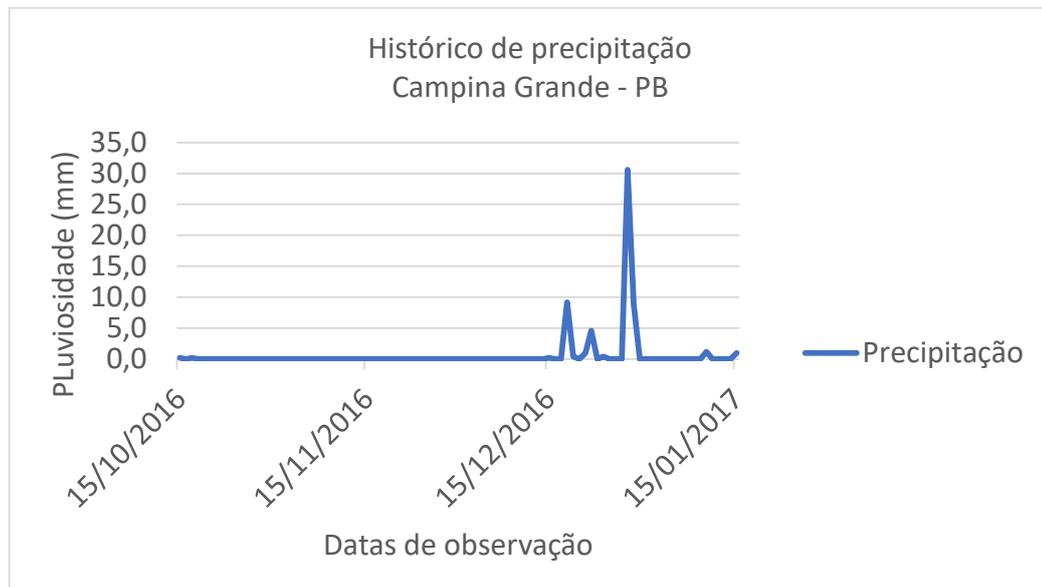
Após os ligantes modificados passarem pelo processo de envelhecimento (RTFO), foram confeccionadas as amostras reológicas mostradas na Figura 25 que foram submetidas a variações de temperatura, umidade e radiação solar durante os períodos supracitados e que posteriormente foram avaliadas reologicamente.

Figura 25 - Amostras de ligantes asfálticos modificadas submetidas a exposição UV



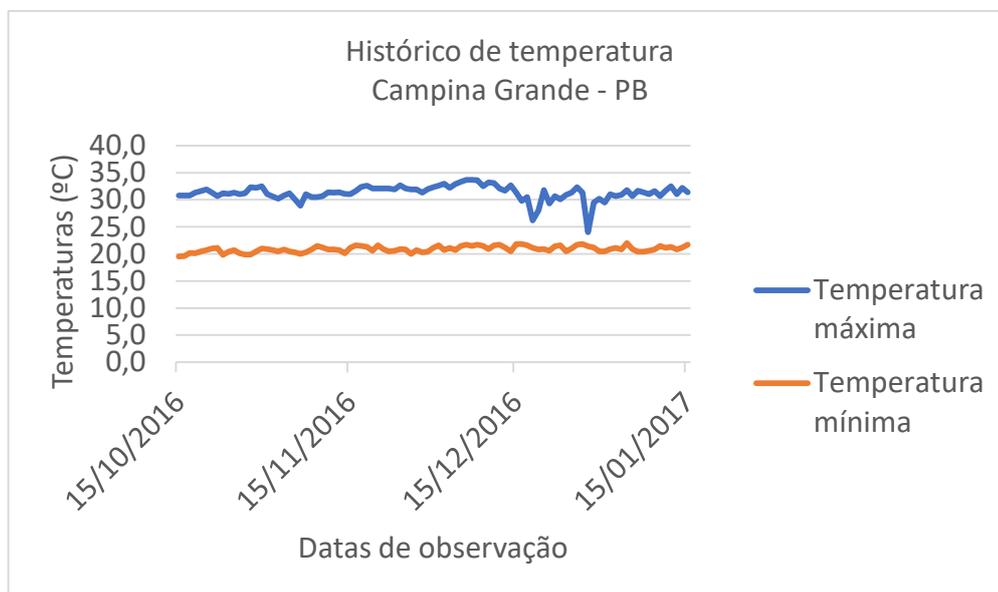
Os dados pluviométricos e variação de temperatura são mostrados nas Figuras 26 e 27. Observa-se que durante o período de exposição houve poucas chuvas e temperaturas máximas médias de 30°C e mínimas em torno de 20°C.

Figura 26- Dados pluviométricos dos meses de exposição UV dos ligantes modificados com nanopartículas



Fonte: INMET

Figura 27 - Temperaturas de máxima e mínima a que os ligantes modificados foram submetidos quando expostos a radiação UV



Fonte: INMET

As amostras que passaram por este procedimento de exposição também foram ensaiadas no DSR por meio dos ensaios de PG, MSCR e LAS. Nestas amostras também foram analisadas por meio do FTIR para verificação de possíveis alterações ou reações do dióxido de titânio com a matriz asfáltica.

### 3.2.5 Quarta Etapa - Modificação de superfície de nanopartículas

A modificação de superfície das nanopartículas de dióxido de titânio foi realizada afim de minimizar a aglomeração das partículas e facilitar sua dispersão na matriz asfáltica. Os materiais utilizados para esta modificação foram o ácido oleico, álcool benzílico e a oleilamina.

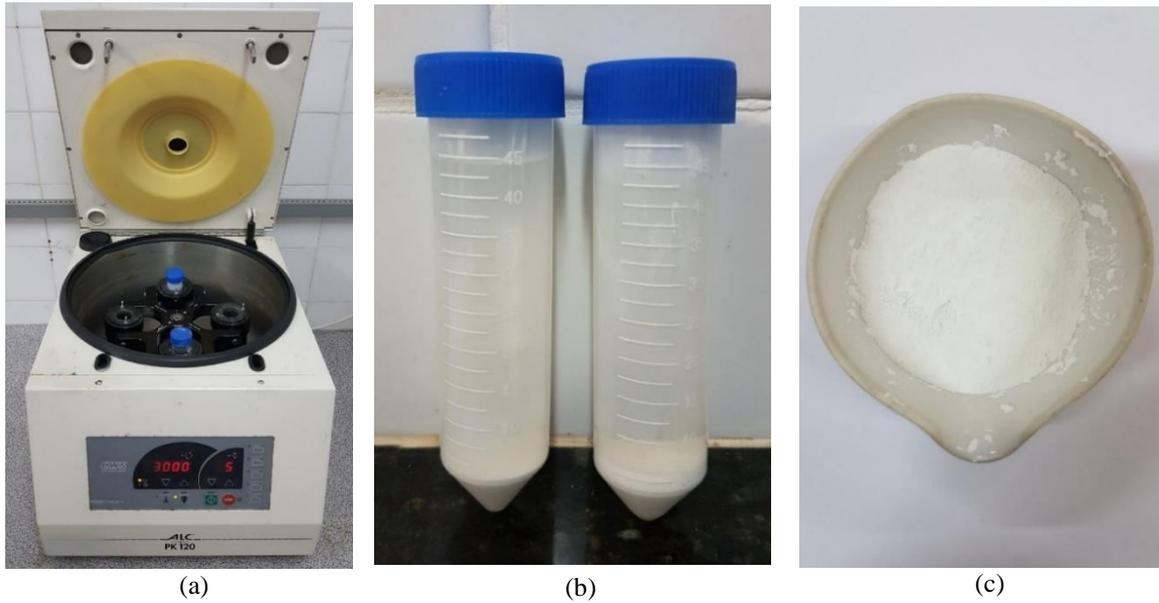
A modificação foi realizada por meio de agitação magnética dispondo as nanopartículas de dióxido de titânio em uma proporção 1:2 com relação ao meio dispersor. A agitação ocorreu pelo período de 4 horas sob temperatura ambiente. Ao final do processo, as amostras foram dissolvidas em álcool etílico e centrifugadas durante 10 min a 3000 rpm. Após este procedimento, as amostras foram dispostas em estufa a 60°C para volatilizar o álcool, restando apenas as partículas modificadas superficialmente.

A partir destas nanopartículas, foram realizadas 6 novas misturas, sendo 3 com CAP 50/70 e 3 com 55/75-E. O teor de nanopartículas utilizados para esta fase foi escolhido com base na análise das fases anteriores do presente estudo, sendo escolhido o que forneceu

melhores resultados. Estes ligantes modificados foram submetidos a análise reológica pelos ensaios de PG, MSCR e LAS.

A Figura 28 apresenta o processo de (a) centrifugação, (b) separação de fase entre agente modificador e nanopartículas após modificação e centrifugação e nanopartículas ao final do processo de modificação.

Figura 28 - procedimento de modificação superficial de nanopartículas



## 4 RESULTADOS

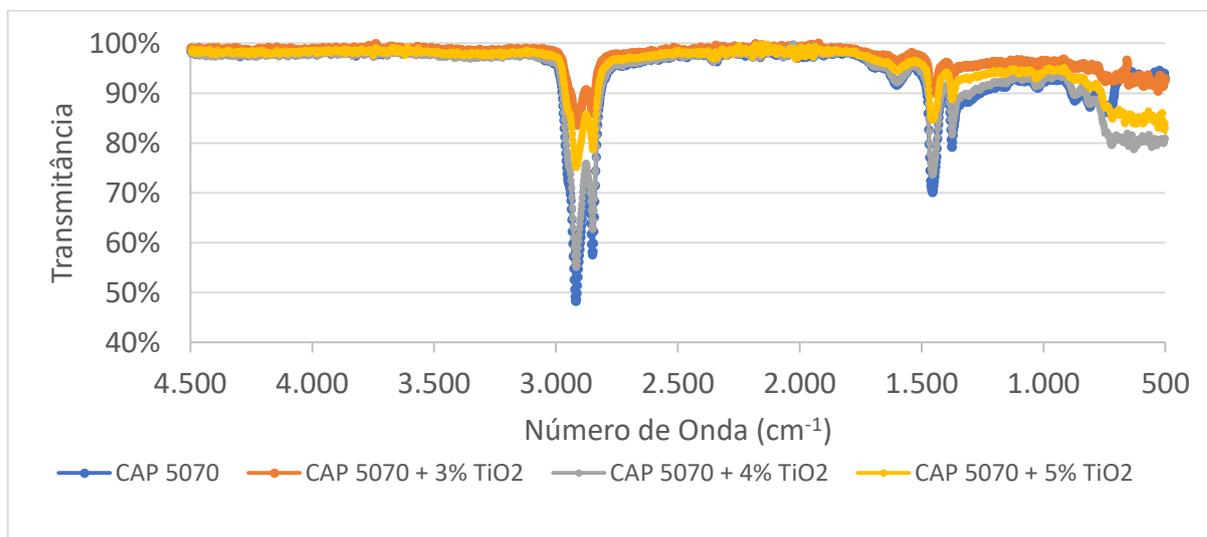
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados químicos, físicos e reológicos obtidos durante a fase experimental desta pesquisa.

### 4.1 Análise química de ligantes modificados por meio de FTIR

Os CAP 50/70 e ligante 55/75-E modificados com os teores de 3%, 4% e 5% foram submetidos ao ensaio de FTIR para que fosse possível analisar os grupamentos funcionais da estrutura dos mesmos, representados nas Figuras 29 e 30, respectivamente.

O comportamento dos eventos apresentados nas Figuras 29 e 30 é semelhante ao encontrado no estudo de Fernandes (2007). No entanto, para o CAP 50/70, a transmitância das amostras é superior ao encontrado pelo autor, principalmente para o ligante puro, que apresenta os maiores picos. O ligante com o teor de 3% de nanoTiO<sub>2</sub> apresentou os menores picos, e o teor de 4% apresentou picos praticamente sobrepostos à amostra pura.

Figura 29 - FTIR do CAP 50/70 modificado com TiO<sub>2</sub>



A Tabela 11 apresenta os compostos orgânicos identificados no ensaio de FTIR de acordo com o número de onda do pico e sua respectiva transmitância, apresentando 4 eventos principais.

Tabela 11- Grupos de compostos orgânicos identificados por FTIR de acordo com o número de onda e modo de vibração para CAP 50/70 modificado com TiO<sub>2</sub>

<b>CAP 50/70 + 0%, 3%, 4% e 5% de TiO<sub>2</sub></b>		
Posição das bandas (cm <sup>-1</sup> )	Correspondente	Modo de vibração
727	R (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	Rotação
1460 - 1377	Deformação de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> de estruturas alifáticas	Deformação
1614	Alongamento C = C	Alongamento
2922 - 2852	Presença de estiramentos de C - H	Estiramento

Elseifi et al. (2012) comentam em seu estudo que os eventos identificados nos intervalos de 1600-400 cm<sup>-1</sup> e 2920-2850 cm<sup>-1</sup> podem estar relacionados a asfaltenos. Entretanto, estas bandas podem não ser exclusivas dos asfaltenos, uma vez que o componente polar dos maltenos também pode exibir picos nas mesmas faixas. Em estudo anterior (Elseifi et al., 2010), foi constatado que o teor de asfaltenos nos ligantes asfálticos é um importante parâmetro pois está ligado ao nível de fragilidade do ligante na mistura asfáltica. Teores maiores deste componente tornam a mistura mais rígida e menos elástica, enquanto que maiores teores de maltenos tornam o ligante flexível e elástico.

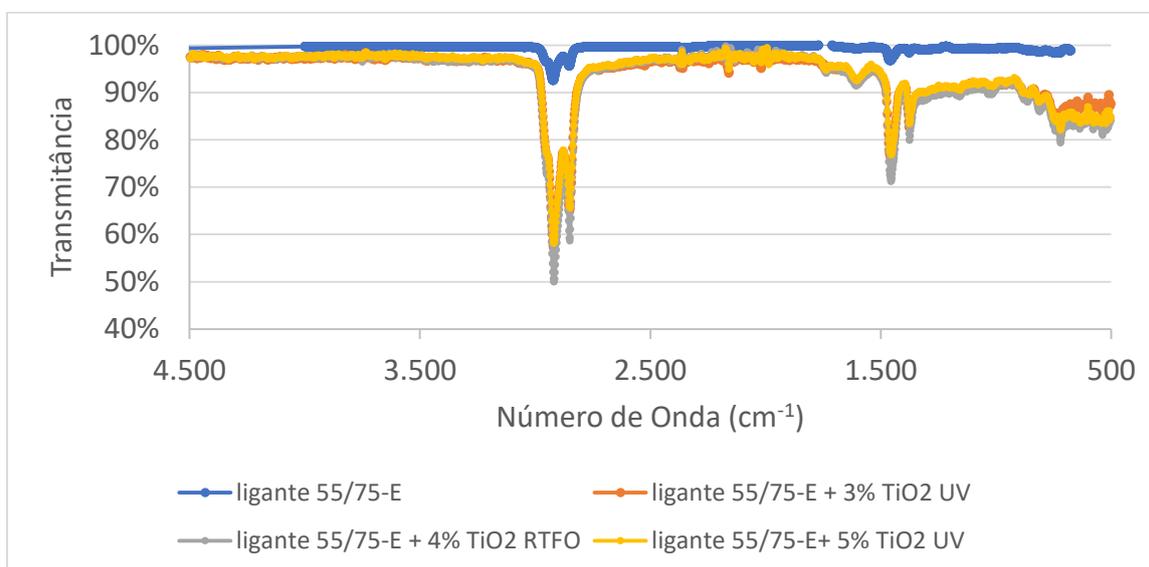
O ligante asfáltico, sem adição de TiO<sub>2</sub>, apresentou maiores transmitâncias do que os ligantes modificados, o que pode significar diminuição dos componentes polares (asfaltenos e resinas). A diminuição dos componentes polares pode se relacionar com a predominância dos componentes de baixa polaridade, os maltenos (saturados e aromáticos), indicando que a modificação do CAP 50/70 com nanopartículas de dióxido de titânio foi positiva e conferiu maior poder de elasticidade ao CAP 50/70. Ensaios complementares como o ensaio de MSCR podem indicar quantitativamente estas mudanças.

Sun et al. (2016) utilizaram nanopartículas de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) para modificação de ligantes asfálticos e também realizaram a caracterização dos grupos químicos do ligante por meio da espectroscopia de infravermelho. Os autores identificaram poucas diferenças entre os picos antes e após modificação, constatando que a reação química entre as nanopartículas do SiO<sub>2</sub> e o ligante asfáltico é muito baixa, consistindo de modificação física e baixa atuação química. A partir dos resultados apresentados, a mesma análise pode ser atribuída ao nanoTiO<sub>2</sub>, uma vez que as curvas de infravermelho obtiveram comportamento semelhante, com baixas variações em relação ao ligante puro.

O resultado de FTIR apresentado com a utilização do ligante 55/75-E (Figura 30) mostra que os picos são menores para o ligante com teor de 0% de nanoTiO<sub>2</sub>, enquanto que os demais

teores apresentaram curvas praticamente sobrepostas e com picos bem definidos. Demonstrando que, com a incorporação do nanoTiO<sub>2</sub>, houve perda da elasticidade do material.

Figura 30 - FTIR do ligante 55/75-E modificado com TiO<sub>2</sub>



A Tabela 12 apresenta os eventos detectados para o ligante asfáltico 55/75-E nos teores de modificação supracitados.

Tabela 12 - Grupos de compostos orgânicos identificados por FTIR de acordo com o número de onda e modo de vibração para ligante 55/75-E modificado com TiO<sub>2</sub>

<b>CAP 55/75 + 3%, 4% e 5% de TiO<sub>2</sub></b>		
Posição das bandas (cm <sup>-1</sup> )	Correspondente	Modo de vibração
1458 - 1377	Deformação de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> de estruturas alifáticas	Deformação
2922 - 2852	Presença de estiramentos de C - H	Estiramento

A composição de maltenos e asfaltenos, conforme comentado por Elseifi (2012) aplicado a este caso do ligante 55/75-E, mostra que o ligante após modificação com as nanopartículas de dióxido de titânio apresentou picos mais bem definidos superiores ao ligante antes da modificação, podendo ter havido reação do nanoTiO<sub>2</sub> com o polímero SBS na matriz asfáltica, diminuindo o poder de elasticidade da mistura pois após a modificação pode ter ocorrido predominância dos componentes polares asfaltenos.

## 4.2 Determinação e análise das propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-TiO<sub>2</sub>

### 4.1.1 Ensaio de Penetração

As Figuras 31 e 32 apresentam os resultados do ensaio de penetração para as amostras modificadas com dióxido de titânio nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% antes e pós RTFO, para os ligantes asfálticos CAP 50/70 e 55/75-E, respectivamente.

Verifica-se que para ambos os ligantes houve queda dos valores de com a adição de nanopartículas de dióxido de titânio. A queda dos valores de penetração pode ser traduzida no aumento da dureza dos ligantes modificados.

A resolução n° 19 da Agência Nacional de Petróleo - ANP (2005) estabelece uma faixa de classificação para os valores da penetração dos ligantes CAP 50/70 e a resolução ANP n° 32 (2007) para o ligante asfáltico 55/75-E. Os limites estabelecidos estão apresentados nas Figuras 31 e 32, respectivamente. Para as amostras do CAP 50/70, todos os teores atingiram o valor mínimo. Para o ligante 55/75-E, com a redução das penetrações na medida em que era aumentado o teor de nanopartícula incorporada, ocorreu de o teor de 5% de nanoTiO<sub>2</sub> incorporado não ter atingido o valor mínimo especificado.

Figura 31 - Ensaio de penetração para amostras de CAP 50/70

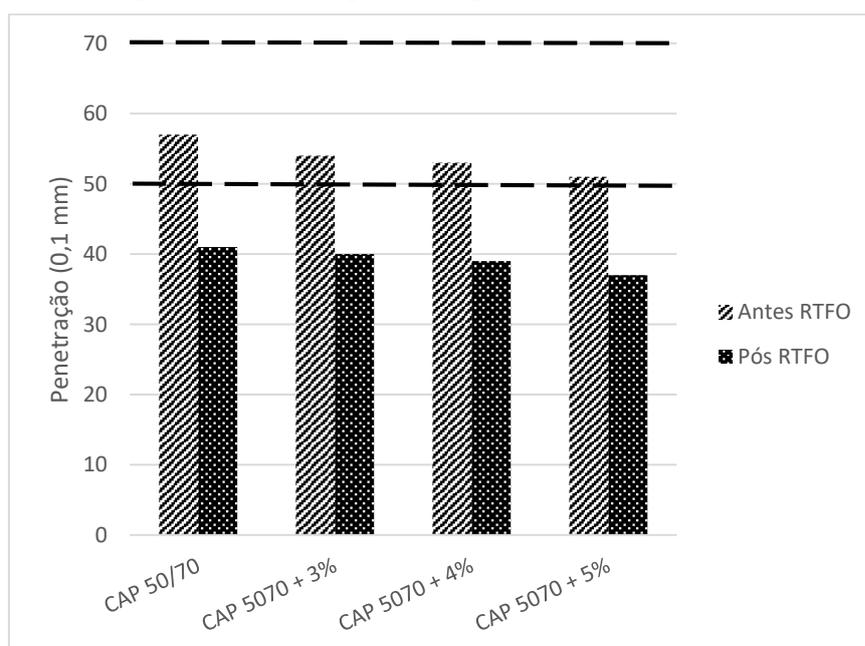
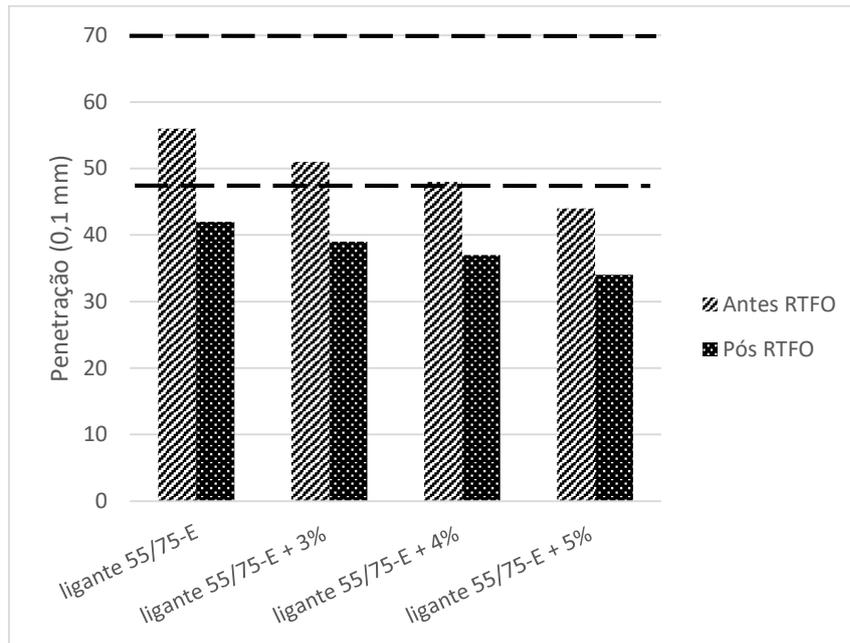


Figura 32 - Ensaio de penetração para as amostras de ligante 55/75-E



Alguns autores (Jahromi, 2009, Ali et al. 2016, Sun et al., 2016, Shafabakhsh & Ani, 2015) demonstram que é comum a diminuição da penetração na medida em que são adicionadas nanopartículas aos ligantes asfálticos, portanto sendo aceitáveis os valores obtidos para este ensaio, ou seja, penetração decrescente à medida em que os teores de nanoTiO<sub>2</sub> eram acrescidos. Isto se deve, provavelmente, ao fato de se estar adicionando cargas particuladas à matriz asfáltica, o que tem como consequência aumentar a viscosidade do material e sua rigidez.

A análise da penetração retida, relação entre a penetração antes e após o procedimento de RTFO, está apresentada nas Figuras 33 e 34, para os CAP 50/70 e ligante 55/75-E, respectivamente.

Segundo Silva (2011), a penetração retida mede a capacidade que um ligante possui de manter sua característica de penetração após o procedimento de envelhecimento em estufa RTFO. Quanto mais próximo de 100%, menor é a alteração do valor de penetração ao envelhecimento RTFO.

Na Figura 33, verifica-se que o ligante asfáltico modificado apresenta maior valor de penetração retida do que o CAP 50/70, evidenciando menor tendência ao envelhecimento. Os valores de penetração dos teores modificados possuem pequena variação quando comparados entre si, o que pode representar estabilização do material quanto aos teores utilizados. A mesma análise pode ser feita para a adição de TiO<sub>2</sub> aos ligantes asfálticos. Então, todos os teores possuem índice de penetração retida em torno dos 70%, com pequenas variações dos valores entre os ligantes não modificados e os modificados, indicando pouca alteração da

suscetibilidade do material ao envelhecimento a curto prazo, mesmo quando incorporadas nanopartículas.

Figura 33 - Relação da penetração retida para o CAP50/70

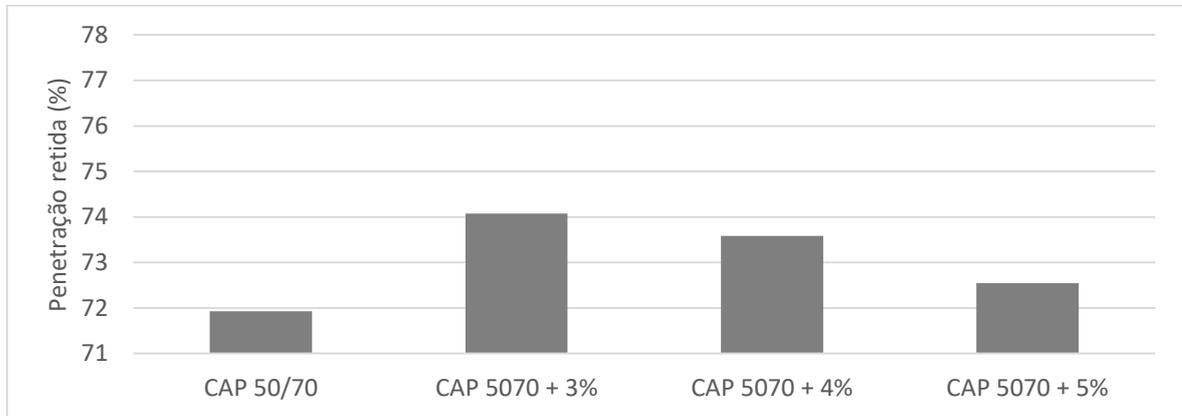
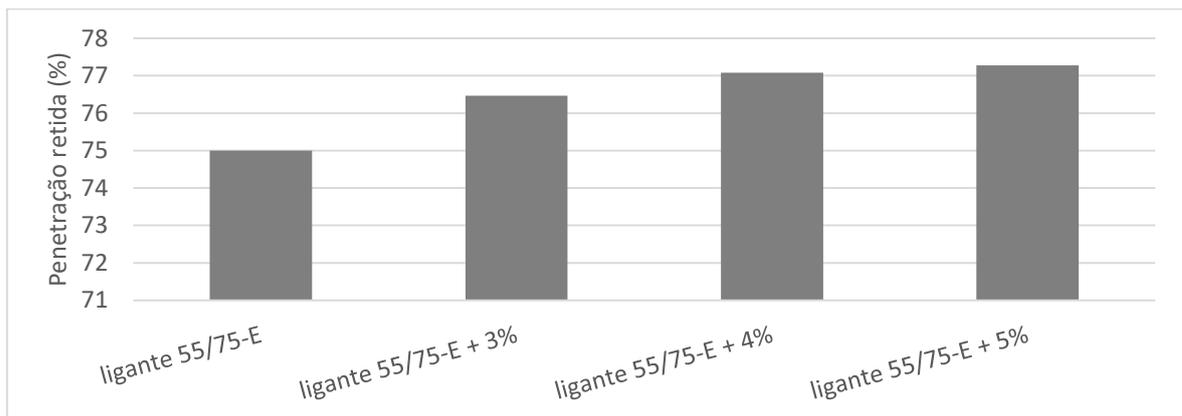


Figura 34 - Relação da penetração retida para o ligante 55/75-E



#### 4.1.2 Ensaio de Ponto de Amolecimento

As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados obtidos no ensaio de ponto de amolecimento para os CAP 50/70 e ligante asfáltico 55/75-E, respectivamente, modificados com nanopartículas de dióxido de titânio.

Para o CAP 50/70, pode-se verificar que houve aumentos nas temperaturas de ponto de amolecimento na medida em que eram acrescidos os teores de nanoTiO<sub>2</sub>. A análise é análoga para ao ligante 55/75-E. Em ambos os casos o aumento máximo alcançado chega a 2°C.

A resolução da ANP nº 19 (2005) estabelece os limites mínimos para os valores de ponto de amolecimento para o CAP 50/70, este limite está apresentado na Figura 35. Para o CAP 50/70, o limite mínimo foi alcançado para ambos os casos, antes e pós RTFO. Enquanto que

para o ligante 55/75-E (Figura 36), o valor mínimo só foi atingido para os ligantes pós RTFO, indicando que o ligante não envelhecido torna-se fluido com facilidade, não atendendo ao que recomenda a norma. Apesar disto, os ligantes que foram modificados com nanoTiO<sub>2</sub> tiveram aumento do ponto de amolecimento, ficando acima do valor mínimo, o que não ocorreu com o ligante não modificado. Pode-se destacar que dentre os teores trabalhados, o teor de 5% foi o que se situou mais próximo do valor mínimo requerido pela ANP n°32 (2007).

Os estudos de Shafabakhsh & Ani (2015), Sun et al. (2016), Zhang et al. (2015) e Zhang et al. (2016) demonstraram que na medida em que nanopartículas são adicionadas a ligantes asfálticos o ponto de amolecimento tende a aumentar. Os estudos também demonstraram a relação entre o ponto de amolecimento e a penetração, sendo estes dois parâmetros inversamente proporcionais, pois um indica rigidez da mistura e outro a suscetibilidade do material a mudanças de temperatura. Na medida em que a carga particulada é adicionada ao ligante, este torna-se mais resistente a variações térmicas. No campo, isto reflete na maior resistência do material tornar-se fluido, o que contribui para a resistência a deformações permanentes.

Figura 35 - Ensaio de ponto de amolecimento de amostras de CAP 50/70

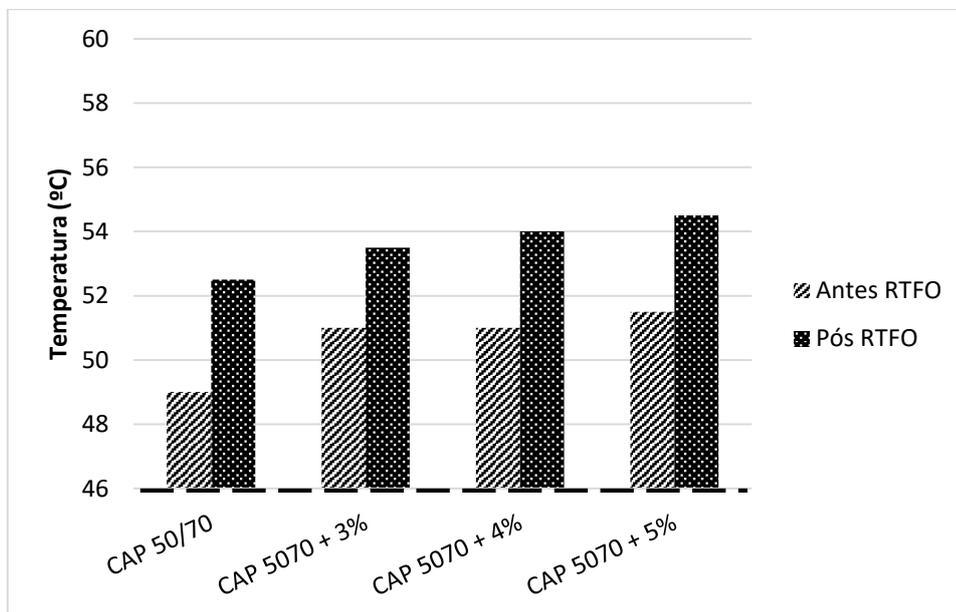
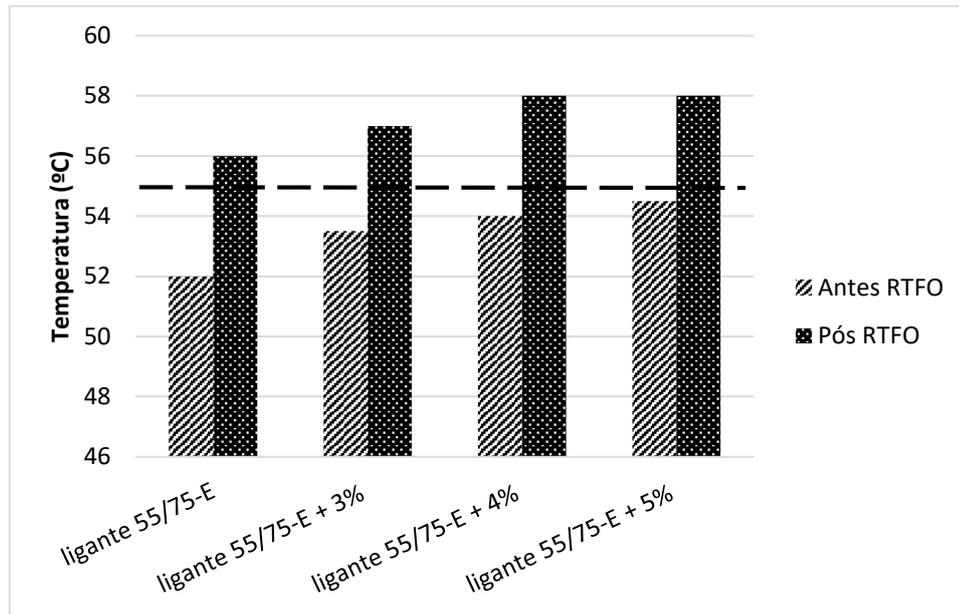


Figura 36 - Ensaio de ponto de amolecimento de amostras de ligante 55/75-E



A Tabela 13 apresenta a variação dos pontos de amolecimento para os dois ligantes estudados (comparados antes e após o procedimento RTFO). A Norma DNIT 95 (2006) – EM determina que para o CAP 50/70 o aumento máximo do ponto de amolecimento seja de 8°C. Dentre os resultados apresentados, verifica-se que as variações foram de 2,5°C para o teor de 3% e de 3,0°C para os teores de 4 e 5% de modificação, sendo estes inferiores ao obtido para o ligante puro (3,5°C), provavelmente ocasionados pela adição das nanopartículas de dióxido de titânio.

A Norma DNIT 129 (2011) – EM especifica que para o ligante 55/75-E a variação máxima para o ponto de amolecimento deve estar dentro da faixa de -5 a +7°C. Observa-se que para os teores estudados, 0%, 3%, 4% e 5%, foram obtidos valores de variação do ponto de amolecimento dentro do que recomenda a norma.

As reduções dos valores de ponto de amolecimento podem ser indicativo de menor envelhecimentos dos ligantes asfálticos, pois o ponto de amolecimento tem relação com a rigidez do material. Os ligantes após o procedimento de envelhecimentos possuem maior rigidez, e, portanto, possuem acréscimos nos valores de ponto de amolecimento.

Tabela 13 - Variação do ponto dos amolecimentos para o CAP 50/70 e ligante 55/75-E

Variação do ponto de amolecimento (°C)				
Teores de nanoTiO <sub>2</sub>	0%	3%	4%	5%
CAP 50/70	3,5	2,5	3,0	3,0
ligante 5575-E	4,0	3,5	4,0	3,5

Outro parâmetro que pode ser analisado a partir dos resultados obtidos de penetração e ponto de amolecimento é o índice de suscetibilidade térmica (IST). A resolução da ANP (2005) estabelece uma faixa para os valores de IST, variando de -1,5 a +0,7 para ligantes sem adições. Segundo Bernucci et al. (2006), a maioria dos ligantes asfálticos possuem o IST entre -1,5 e 0. Valores maiores que +1 representam ligantes oxidados, pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebrações em temperaturas mais baixas enquanto que valores menores que -2 indicam ligantes muito suscetíveis a variações de temperatura.

Analisando a Figura 37, que apresenta os resultados do CAP 50/70, tem-se que os ligantes modificadas obtiveram valores dentro das faixas estabelecidas pela ANP. Os dados obtidos demonstram que o ligante puro possui alta suscetibilidade, visto que se apresenta mais próximo do limite do que as demais composições de ligante associado com nanoTiO<sub>2</sub>, demonstrando que a adição do material nanoparticulado diminuiu a suscetibilidade da mistura.

Para o ligante 55/75-E, apresentado na Figura 38, o mesmo comportamento ocorreu. Portanto, é perceptível que o ligante modificado com polímero possui menor suscetibilidade, uma vez que o ligante convencional (CAP 50/70) apresenta IST de 1,15 e o modificado com polímero SBS possui IST de 0,44. Quando associadas as nanopartículas tem o mesmo efeito de reduzir o IST do ligante, melhorando a propriedade do material de resistir a variação de temperatura, mantendo sua consistência.

Figura 37 - Índice de suscetibilidade térmica (IST) das amostras de CAP 50/70

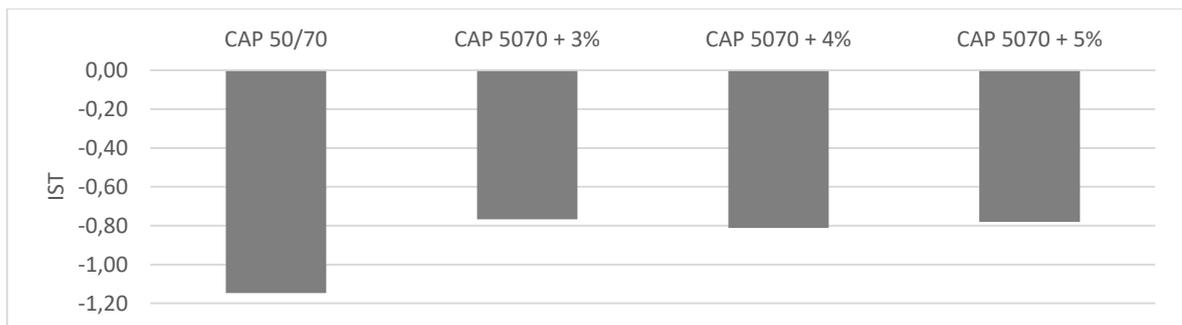
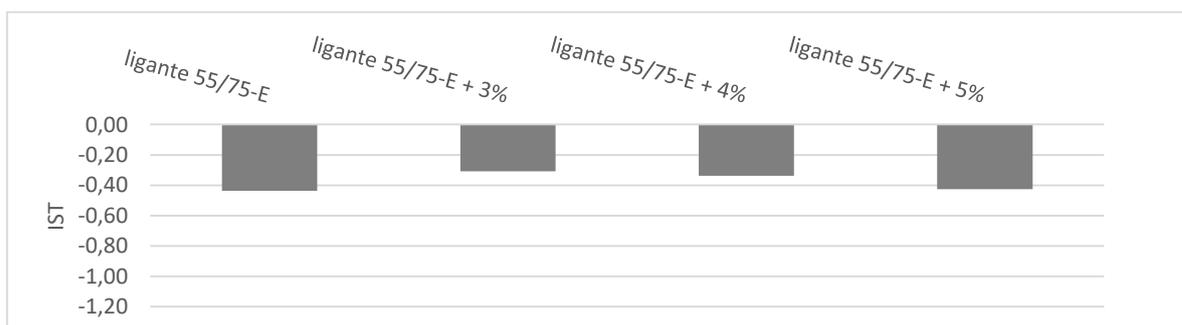


Figura 38 - Índice de suscetibilidade térmica das amostras de ligante 55/75-E



### 4.1.3 Viscosidade Rotacional

As Figuras 39 e 40 apresentam as viscosidades rotacionais obtidas com os CAP 50/70 e ligante 55/75-E, respectivamente, puros e modificados nos teores de 3%, 4% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub> antes e após o procedimento de RTFO.

Para o CAP 50/70, da Figura 39, observa-se que o ligante puro possui viscosidade abaixo das obtidas quando o ligante é modificado, isto é um indicador de sua baixa viscosidade, ou seja, alta fluidez. Para as misturas realizadas nos teores de 0%, 3%, 4% e 5%, os valores de viscosidade se confundem, observando-se que, o ligante puro pós RTFO apresenta viscosidade semelhante às misturas modificadas antes do procedimento de envelhecimento. Esse comportamento já era esperado em razão dos resultados dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento.

Na Figura 40 é possível perceber que antes do RTFO, os ligantes modificados com nanopartículas obtiveram viscosidades maiores que o ligante 55/75-E não modificado. Após o processo de envelhecimento a curto prazo, estes teores atingiram viscosidades menores que o ligante não modificado, indicando que o a modificação com nanopartículas diminui o envelhecimento do ligante impedindo que ocorram incrementos dos valores de viscosidade. A diferença de viscosidade entre os ligantes modificados com relação ao puro foram de 73 cP, para o teor de 3%, 65 cP, para o teor de 4% e 57 cP para o teor de 5%.

Figura 39 - Viscosidade Rotacional do CAP 50/70 modificado

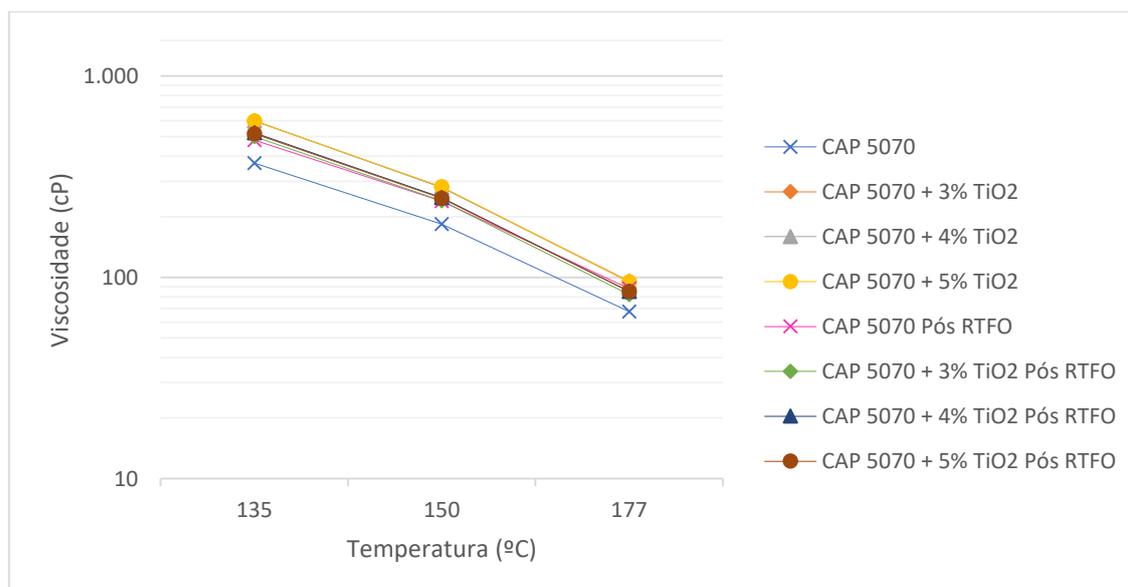
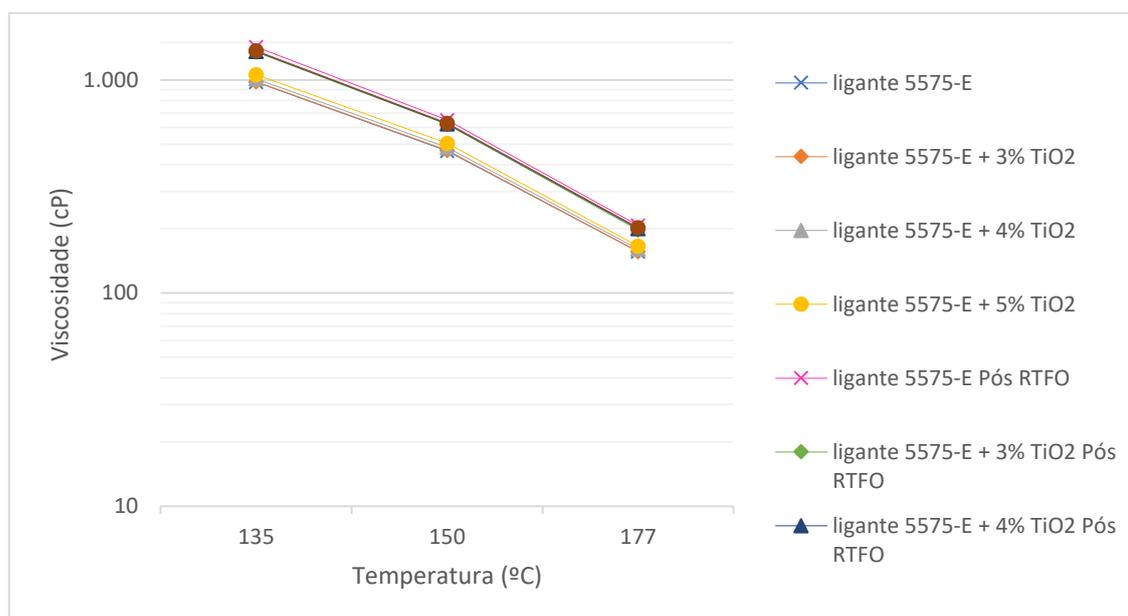


Figura 40 - Viscosidade Rotacional do ligante 55/75-E modificado



#### 4.1.4 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

A Tabela 14 apresenta os resultados das variações de massa dos ligantes modificados com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  após a realização do procedimento em RTFO. Os ligantes confeccionados com CAP 50/70 estão em conformidade com a Norma DNIT-095/2006-EM, que preconiza variações de massa inferiores a 0,5%. Os ligantes produzidos com 55/75-E também estão de acordo com a Norma DNIT 129/2011-EM, com variações de massa menores que 1%.

Tabela 14 - Perda de massa dos ligantes submetidos a simulação de envelhecimento em estufa RTFO

Teores de nano $\text{TiO}_2$	Perda de massa para o CAP 50/70 (%)	Perda de massa para o ligante 5575-E (%)
0%	0,041	0,049
3%	0,030	0,041
4%	0,035	0,034
5%	0,039	0,039

Verificou-se que o procedimento de envelhecimento fez com que os ligantes, em todos os teores, se tornassem mais rígidos, comprovados pela diminuição da penetração da agulha padrão e aumento do ponto de amolecimento. Entretanto, o elevado enrijecimento da mistura não é desejado, pois favorece o aparecimento de trincas devido à rigidez excessiva da mistura, não permitindo maior propagação das tensões provocados nestas situações. Apesar de

aparentemente a rigidez poder ser considerada uma boa propriedade ou consequência do fenômeno do envelhecimento do ligante, com o passar do tempo, este parâmetro torna-se excessivo de forma que atrapalha o desempenho do ligante, favorecendo à falha da mistura asfáltica pela fadiga.

Os dois ligantes modificados com nanopartículas obtiveram valores de perda de massa menores que os ligantes de referência, sem modificação. Dentre os teores apresentados para o CAP 50/70 o que obteve menor perda de massa foi o de teor de 3% de nanoTiO<sub>2</sub>. Para o ligante 5575-E o que obteve menor perda de massa foi o teor de 4%. A redução da perda de massa do material significa dizer que este volatilizou menos seus componentes, ou seja, que perdeu menos propriedades viscoelásticas e que provavelmente poderá resistir mais ao enrijecimento na medida em que envelhece, resultando em maior durabilidade à deformações permanentes e à fadiga do pavimento.

#### 4.2.1 Grau de desempenho (PG)

As Figuras 41 e 42 apresentam as temperaturas de PG dos ligantes asfálticos avaliados. A partir da Figura 41 verifica-se que a adição das nanopartículas não aumentou a temperatura de PG em relação ao CAP 50/70 puro. Analisando a Figura 42 observa-se que a adição dos teores de nanoTiO<sub>2</sub> ao ligante 55/75-E diminuiu seu grau de desempenho após o procedimento de envelhecimento em estufa RTFO.

Figura 41 - Grau de desempenho do CAP 50/70 e teores de nanopartículas

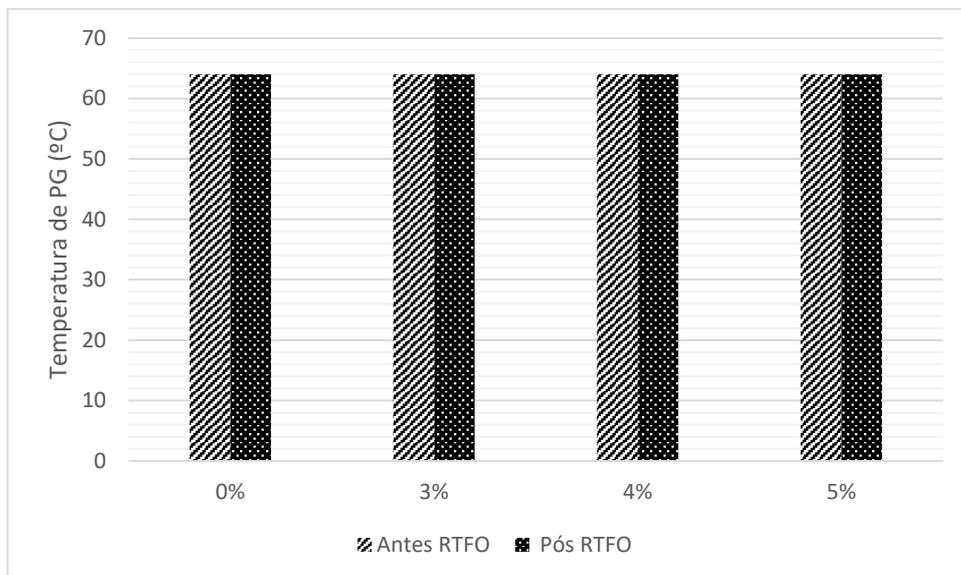
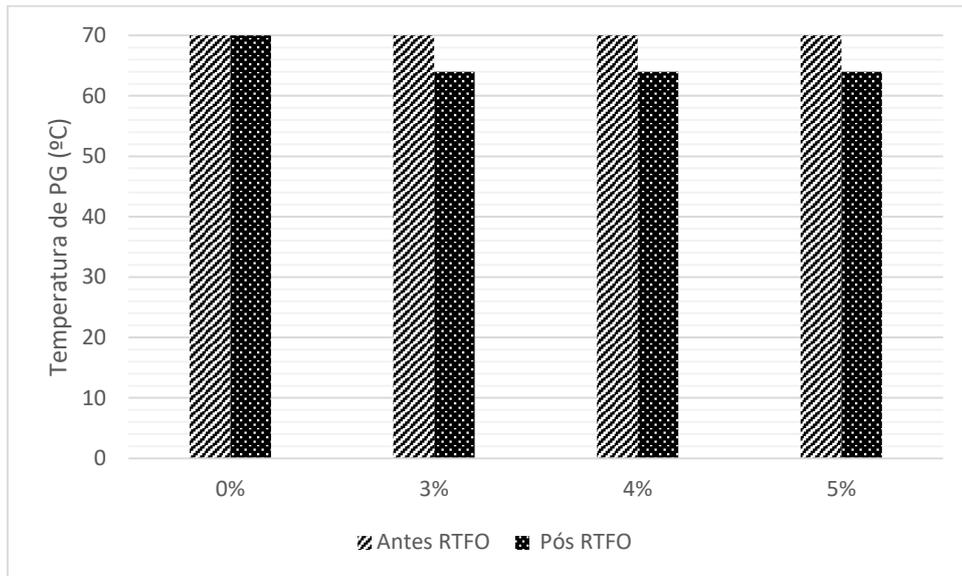


Figura 42 - Grau de desempenho do ligante 55/75-E e teores de nanopartículas



O ensaio de PG também fornece a temperatura de falha dos ligantes, definida como a temperatura na qual o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  atinge um valor menor que 1,0 kPa. Os valores obtidos são apresentados nas Figuras 43 e 44. A Figura 43, que apresenta os resultados utilizando o CAP 50/70, mostra que, de maneira geral, a adição de nanoTiO<sub>2</sub> a este ligante causou aumento das temperaturas de falha, o que ocorreu também após o procedimento de envelhecimento a curto prazo, no entanto, estes aumentos não foram significativos.

Para as amostras com ligante 55/75-E (Figura 44) verifica-se que a adição das nanopartículas para o PG contínuo assim como o PG em degraus, obteve diminuições das temperaturas de grau de desempenho após o envelhecimento a curto prazo, ocorrendo uma redução de 3,6°C para estes ligantes modificados.

Figura 43 - Estimativa de temperatura de falha para o CAP 50/70 e teores

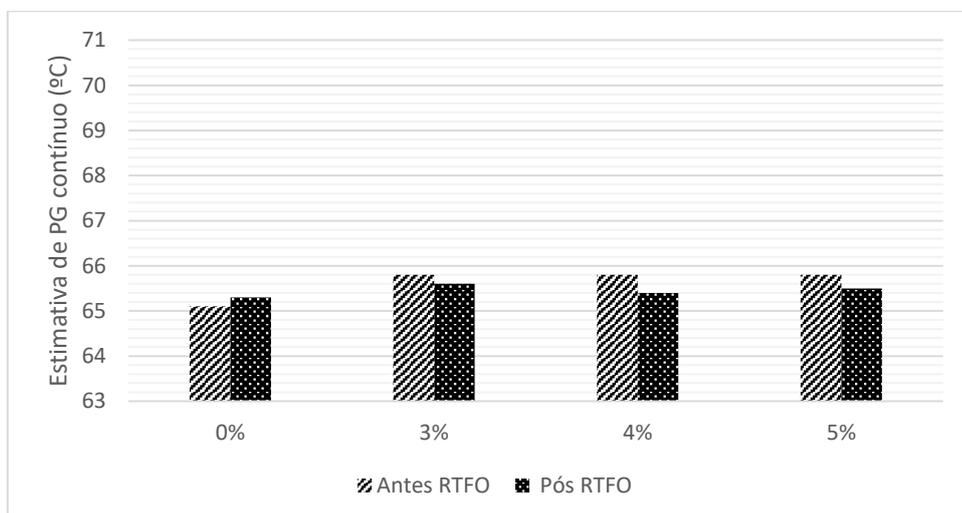
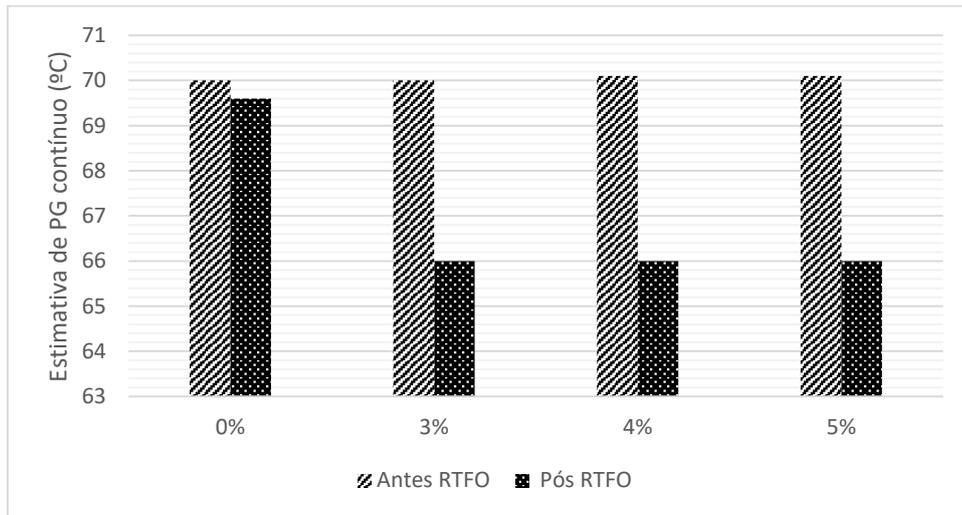


Figura 44 - Estimativa de temperatura de falha para o CAP 55/75-E e teores

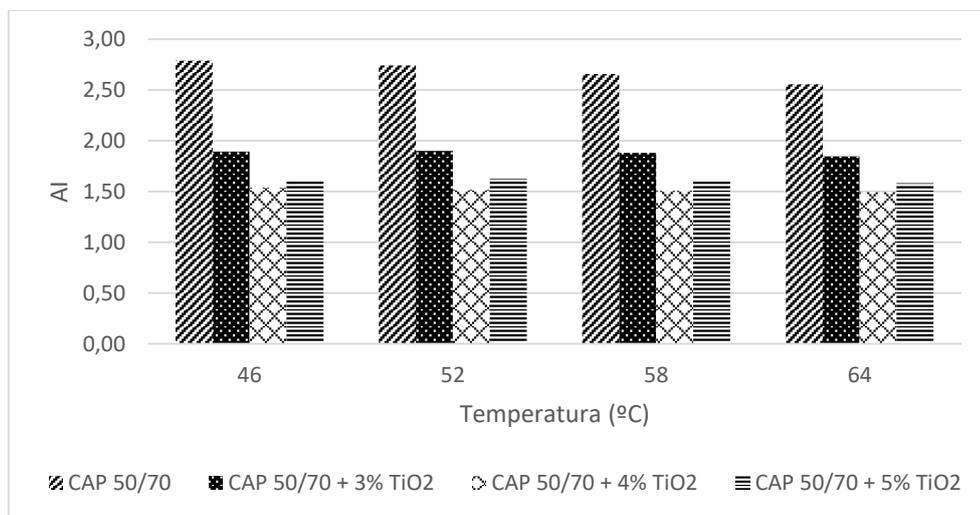


As Figuras 45 e 46 apresentam os valores “aging index” (AI) obtidos por meio da relação entre os parâmetros  $G^*/\text{sen}\delta$  dos ligantes antes e após o procedimento de envelhecimento em estufa RTFO, para cada temperatura de aferição dos parâmetros.

Verifica-se na Figura 45 que o CAP 50/70 puro possui os maiores valores de AI, o que pode ser atribuído à ausência de uma substância na sua composição que atue na prevenção ou diminuição do fenômeno de oxidação.

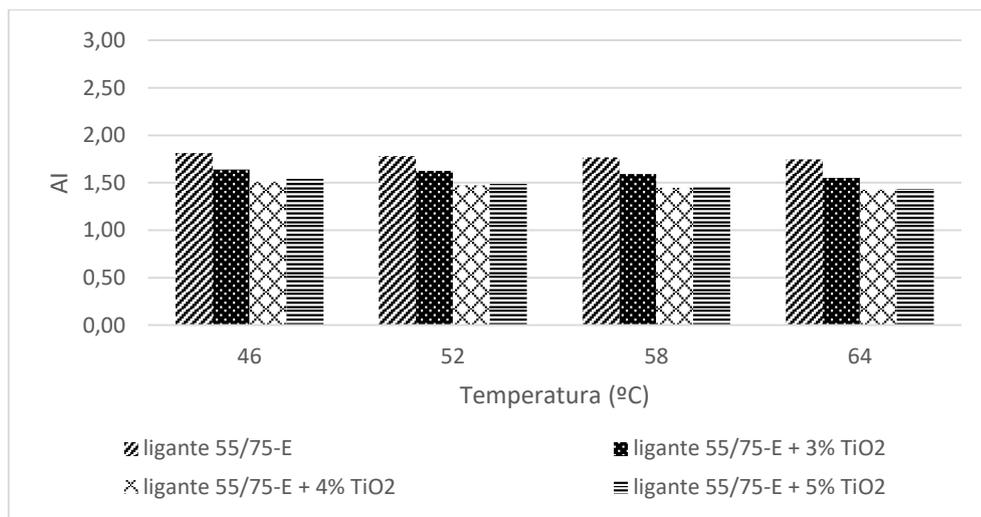
A Figura 46 mostra que os ligantes produzidos com 55/75-E apresenta valores de AI inferiores aos obtidos com o CAP 50/70, o que indica que o polímero SBS contribui para a diminuição da volatilização dos componentes químicos da matriz asfáltica.

Figura 45 - Índice de envelhecimento (AI) do CAP 50/70 e teores



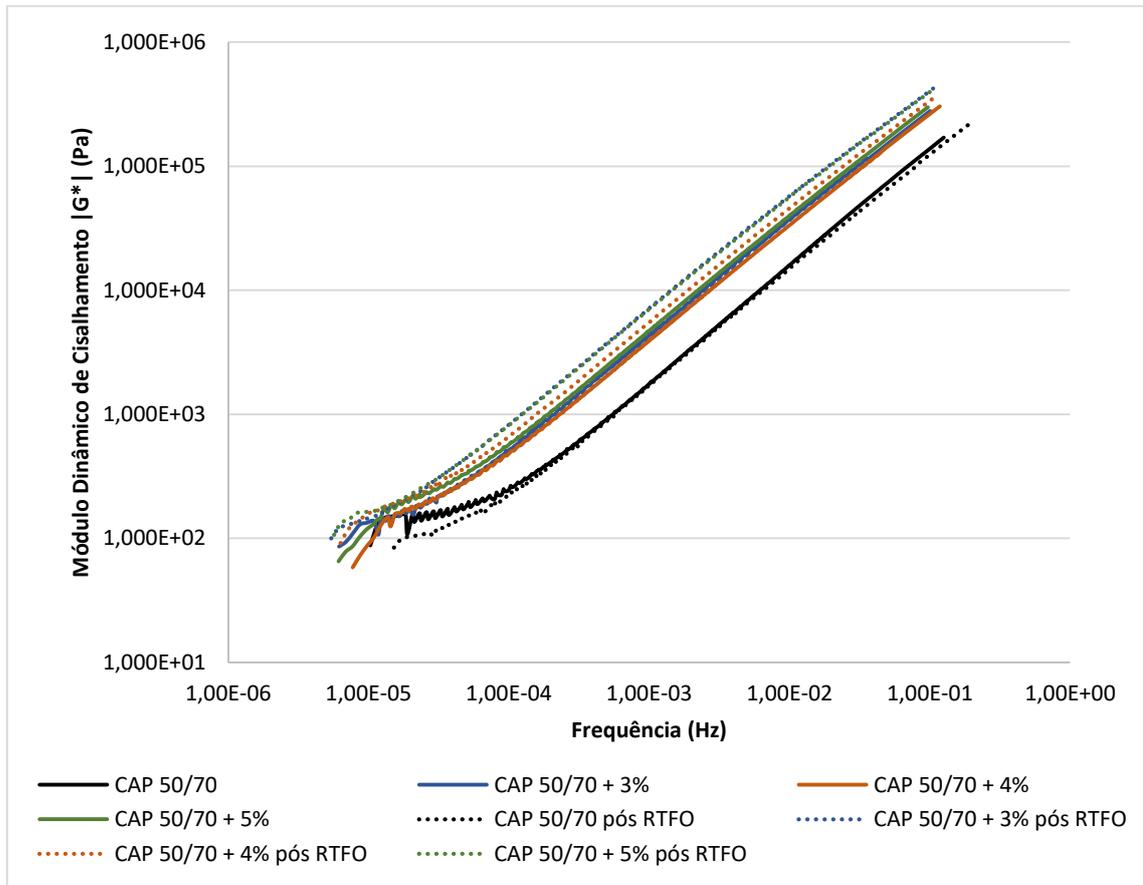
A adição de nanoTiO<sub>2</sub> também foi benéfica com relação à oxidação ou volatilização dos componentes químicos do ligante. Pode-se observar que os ligantes modificados apresentaram menores valores de AI quando comparados com os respectivos ligantes de referência. Para a temperatura de 52°C, por exemplo, o valor de AI do CAP 50/70 é de 2,74, enquanto que para as adições de 3, 4 e 5% são de 1,90; 1,52 e 1,63, respectivamente, o que representa reduções da ordem de 30,7%; 44,5% e 40,5%. A maior resistência, ao envelhecimento, pode ser atribuída a grande área superficial das nanopartículas, que promove uma interação com as moléculas do ligante, e assim, diminui a propensão do asfalto à oxidação (Fini et al., 2016). Esse resultado corrobora ao observado nos resultados dos ensaios empíricos (penetração retida, variação no ponto de amolecimento, IST e perda de massa), onde a adição de TiO<sub>2</sub> reduziu a oxidação do ligante e a tendência ao envelhecimento do ligante asfáltico refletindo em menores custos de manutenção e maior vida útil da mistura asfáltica final.

Figura 46 - Índice de envelhecimento (AI) do ligante 55/75-E e teores



#### 4.2.2 Curva Mestra

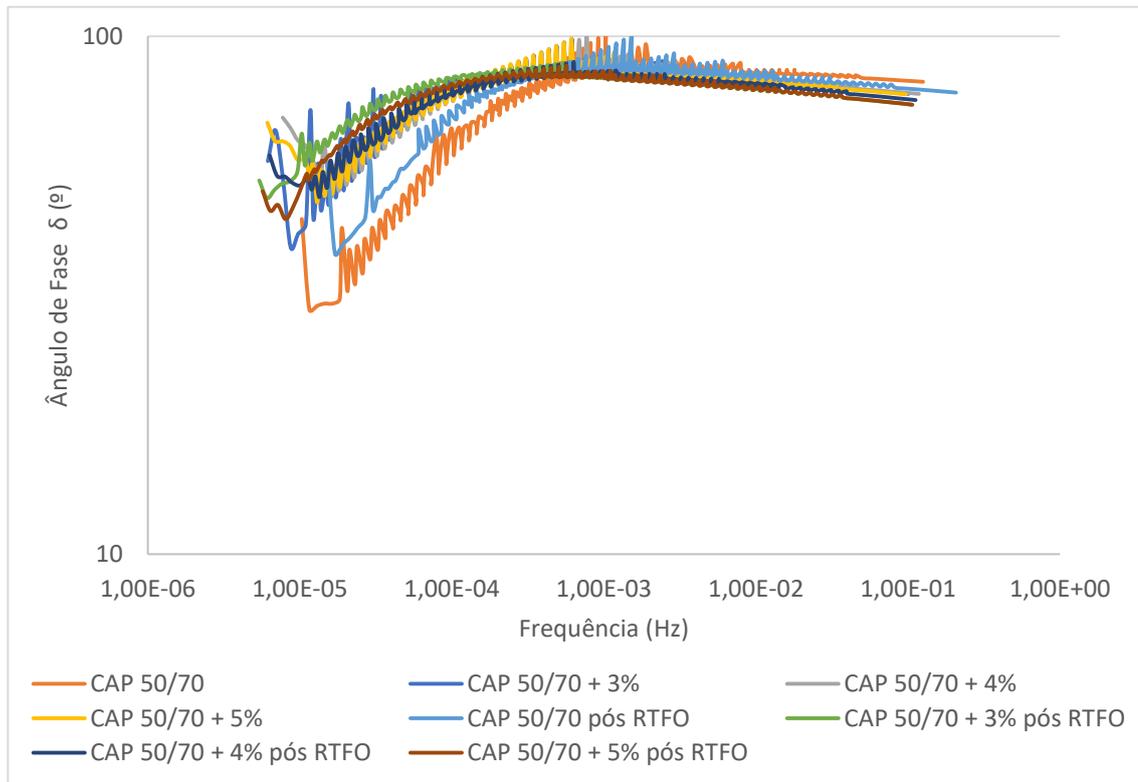
A Figura 47 apresenta a curva mestra de módulo dinâmico de cisalhamento no domínio da frequência reduzida para o CAP 50/70 antes e pós RTFO nos teores indicados de 0%, 3%, 4% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub>.

Figura 47 - Curvas mestras do CAP 50/70 + 0%, 3%, 4%, 5% de nanoTiO<sub>2</sub>

Verifica-se da Figura supracitada que na região de baixas frequências ( $10^{-5}$  Hz a  $10^{-4}$  Hz) as curvas não apresentam um comportamento definido, apresentando ondulações que podem ser causadas por interferências na leitura dos dados nessas faixas de frequência ou serem indicativos de dano na amostra, uma vez que nesta zona de frequência, os carregamentos são mais nocivos por serem aplicados mais lentamente.

A Figura 48 apresenta os ângulos de fase para cada teor de nanopartícula incorporado ao CAP 50/70, antes e após o procedimento RTFO. A partir da análise da figura, pode-se verificar que na zona de baixa frequência, a inconsistência dos valores predomina, e para frequências maiores há uma convergência dos ângulos de fase para valores muito semelhantes, indicando que não houve modificação do comportamento elástico do material, ou este fenômeno ocorreu de forma reduzida.

Figura 48 - Ângulos de fase obtidos na varredura de frequência do CAP 50/70



Analisando as amostras antes do procedimento de envelhecimento, a curto prazo, pode-se verificar que houve aumentos no parâmetro  $|G^*|$ , que representa a rigidez do material, para toda a varredura de frequência executada para todos os teores analisados. Pode-se verificar que os ligantes associados às nanopartículas obtiveram valores superiores de  $|G^*|$ , destacando-se que o teor de 5% foi o maior, seguido dos teores de 3% e 4% respectivamente. Apesar das curvas se confundirem visualmente, a Tabela 15 traz os valores dos aumentos relativos destes teores com relação ao ligante puro, o que ajuda a mensurar o quanto a modificação interferiu na rigidez do material durante a varredura de frequência.

Tabela 15 – Aumentos relativos da propriedade  $|G^*|$  dos teores relacionados ao ligante puro

Frequência (Hz)	Aumentos relativos ao ligante puro (%)		
	3%	4%	5%
1,00E-03	63,27%	80,07%	76,47%
1,00E-02	85,92%	96,18%	92,49%
1,00E-01	65,26%	80,22%	77,55%

Pode-se analisar que o teor que menos interferiu na rigidez da mistura foi o de 3%, uma vez que apresentou os menores valores relativos de rigidez quanto ao ligante puro. O teor

de 4% foi o que mais acrescentou rigidez ao material, tanto para baixas quanto para altas frequências. Para a região de baixas frequências, que corresponde a altas temperaturas, este comportamento é desejável, uma vez que o material apresenta maior fluidez podendo sofrer deformações plásticas. Para a região de altas frequências/baixas temperaturas, rigidez é desejada até certo ponto, de maneira que não torne o material tão rígido a ponto de se tornar frágil e quebradiço, mas que suporte as tensões a que o material é submetido.

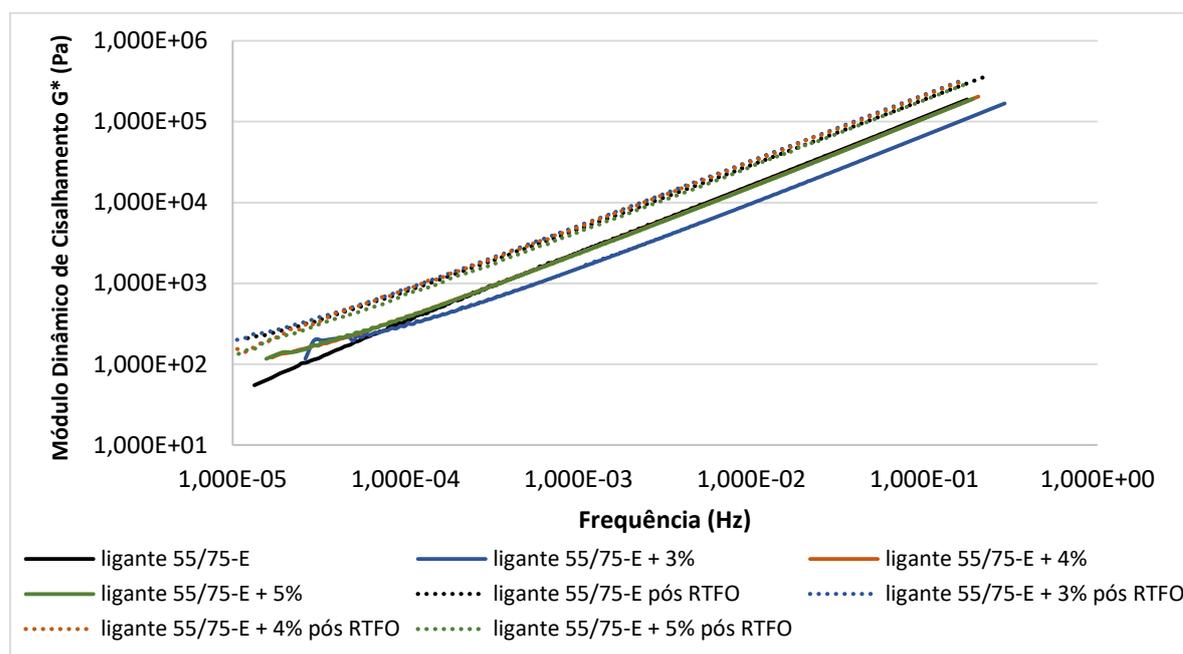
A Tabela 16 apresenta os aumentos relativos do módulo dinâmico de cisalhamento das amostras após o procedimento de RTFO quanto ao ligante puro envelhecido e do ligante puro após o procedimento com relação ao seu valor antes do envelhecimento.

Tabela 16 - Aumentos relativos da propriedade  $|G^*|$  dos teores de CAP 50/70 pós RTFO

Frequência (Hz)	Aumentos relativos às misturas pós RTFO (%)			
	0%	3%	4%	5%
1,00E-03	51,02%	76,42%	50,22%	78,65%
1,00E-02	54,24%	91,27%	65,21%	87,97%
1,00E-01	39,27%	81,90%	58,76%	80,00%

Pode-se verificar que o ligante puro, ao passar pelo procedimento em estufa RTFO, sofre aumento em sua rigidez. Na Tabela, as amostras com os teores de 3%, 4% e 5% têm seus valores comparados com o ligante puro após o envelhecimento, indicando que os aumentos com relação ao ligante puro se mantiveram. Entretanto, observa-se que para baixas frequências ( $10^{-3}$  Hz) os aumentos foram menores com relação aos valores antes do envelhecimento. Isto pode significar que, o dióxido de titânio, ao acrescentar rigidez ao material, desejada nessa faixa de frequência, ainda reduz a oxidação do ligante.

A Figura 49 apresenta a curva mestra para o ligante 55/75-E associado com os teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub>. Observa-se que também ocorreram interferências na leitura das faixas mais baixas de frequências, assim como para o CAP 50/70. Assim como verificado para o CAP 50/70, o material modificado com nanopartículas antes do procedimento de envelhecimento obteve curvas que se confundem quando analisadas visualmente. Com o auxílio da Tabela 17 é possível efetuar uma análise mais concisa dos valores obtidos no teste.

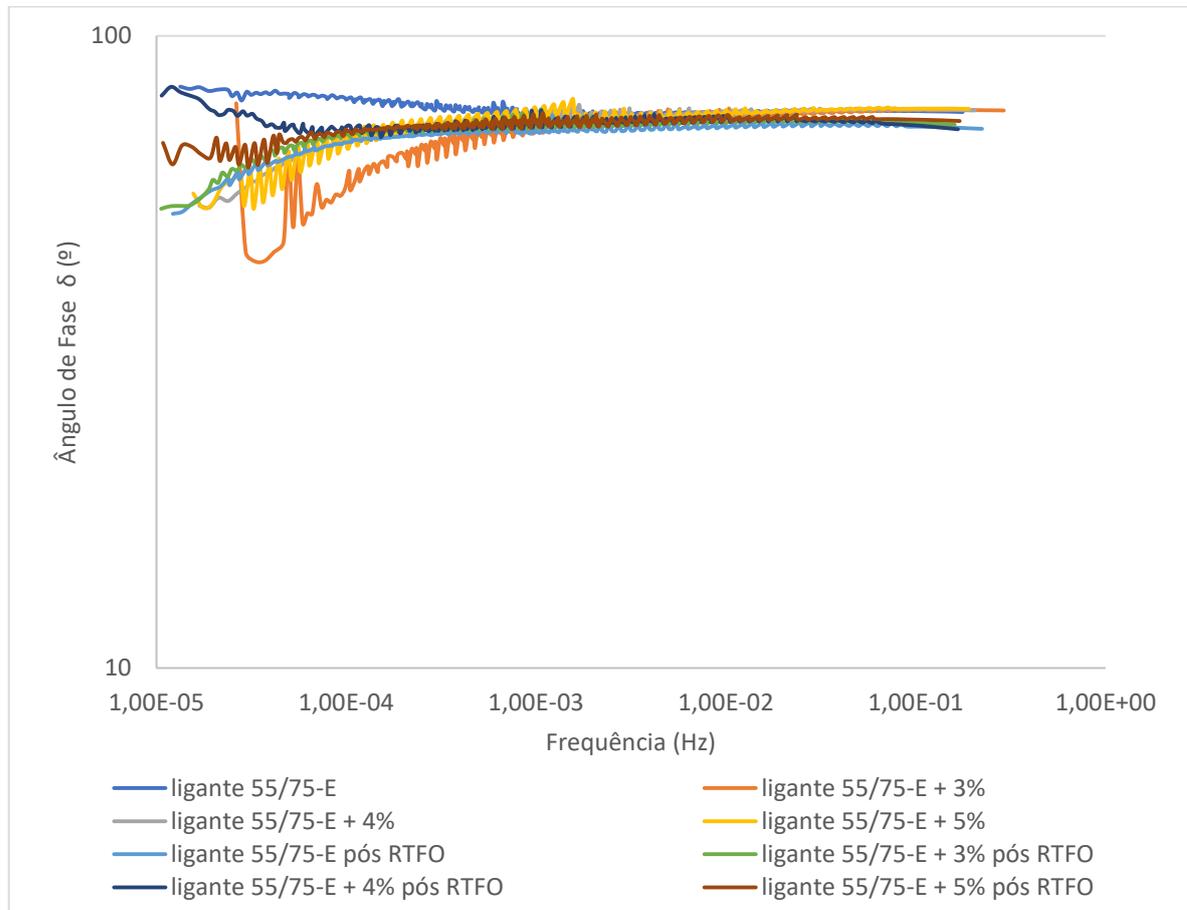
Figura 49 - Curva mestra de  $|G^*|$  do ligante 55/75-E + 0%, 3%, 4%, 5% nanoTiO<sub>2</sub>Tabela 17 - Aumentos relativos da propriedade  $|G^*|$  dos teores relacionados ao ligante 55/75-E puro

Frequência (Hz)	Aumentos relativos ao ligante puro		
	3%	4%	5%
1,00E-03	6,29%	16,43%	8,44%
1,00E-02	-8,69%	9,98%	1,63%
1,00E-01	-10,62%	8,69%	1,26%

A partir da Tabela 17, pode-se verificar que para a frequência de  $10^{-3}$  Hz quase não ocorreram discrepâncias dos valores com relação ao ligante não modificado. O teor de 3% para as demais frequências obteve valores inferiores aos do ligante não modificado com nanopartículas, porém os valores relativos a essa diferença não foram elevados, indicando que pode ter havido erro na leitura dos resultados da amostra. Para as amostras de 4 e 5%, nas demais zonas de frequência os valores foram pouco superiores aos do ligante não modificado, o que justifica a sobreposição dos gráficos visualmente. Os resultados obtidos podem significar que a adição do dióxido de titânio nos ligantes 55/75-E antes do procedimento de envelhecimento praticamente não alterou a rigidez do ligante.

A Figura 50 apresenta os ângulos de fase para a varredura de frequência do ligante 55/75-E. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que o comportamento foi semelhante ao do CAP 50/70, com pouca interferência das nanopartículas incorporadas na elasticidade do material para zonas de alta frequência.

Figura 50 - Ângulos de fase obtidos na varredura de frequência do ligante 55/75-E



A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos para os valores relativos ao ligante 55/75-E modificado com nanoTiO<sub>2</sub> após o procedimento de envelhecimento com relação ao ligante não modificado na mesma condição.

Tabela 18 - Aumentos relativos da propriedade  $|G^*|$  dos teores do ligantes 55/75-E pós RTFO

Frequência (Hz)	Aumentos relativos ao ligante puro pós RTFO			
	0%	3%	4%	5%
1,00E-03	107,88%	-11,97%	-11,42%	-23,65%
1,00E-02	105,83%	-13,76%	-13,96%	-24,48%
1,00E-01	93,84%	-12,13%	-12,36%	-20,8%

Verifica-se a partir da Tabela que, o ligante não modificado com nanopartículas obteve aumentos relativos em torno de 100% nos valores do módulo dinâmico de cisalhamento para todas as frequências. Enquanto que, os ligantes modificados obtiveram valores de rigidez diminuídos na medida em que sofreram envelhecimento. O teor que mais afetou este parâmetro foi o de 5%, onde a diminuição da rigidez foi em torno de 20%. Os teores de 3 e 4% obtiveram valores semelhantes nas reduções do  $|G^*|$ . Apesar de ter havido diminuição da rigidez inclusive

para faixas de baixas frequências/altas temperaturas, essas reduções podem significar associação das nanopartículas com o polímero na matriz asfáltica, reduzindo sua oxidação, impedindo que o ligante se torne mais rígido.

Para efeito comparativo do comportamento do CAP 50/70 modificado com nanopartículas e o ligante 55/75 puro, é apresentada a Tabela 19, que demonstra os valores do módulo dinâmico de cisalhamento, que representa a rigidez do material, nos intervalos de frequências de  $10^{-3}$  Hz,  $10^{-2}$  Hz e  $10^{-1}$  Hz para os ligantes na condição de envelhecido a curto prazo, pós RTFO, por ser a condição mais severa a ser analisada, devido ao aumento da rigidez.

Tabela 19 – Comparativo entre os valores de rigidez do ligante 55/75-E e o CAP puro e modificado com nanoTiO<sub>2</sub>

Freq. (Hz)	Ligante 55/75-E / CAP 50/70	Ligante 55/75-E / CAP 50/70 + 3% nanoTiO <sub>2</sub>
1,00E-03	142%	37%
1,00E-02	88%	-2%
1,00E-01	56%	-14%

Observa-se que o ligante modificado com polímero SBS possui maiores valores de rigidez, em todas as frequências analisadas. A adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, reduziu a discrepância entre valores significativamente, de forma que para frequências maiores o CAP 50/70 modificado obteve maiores valores de rigidez, indicando que a modificação com nanopartículas fez com que o ligante se aproximasse ao ligante modificado com polímero com relação à rigidez.

#### 4.2.3 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

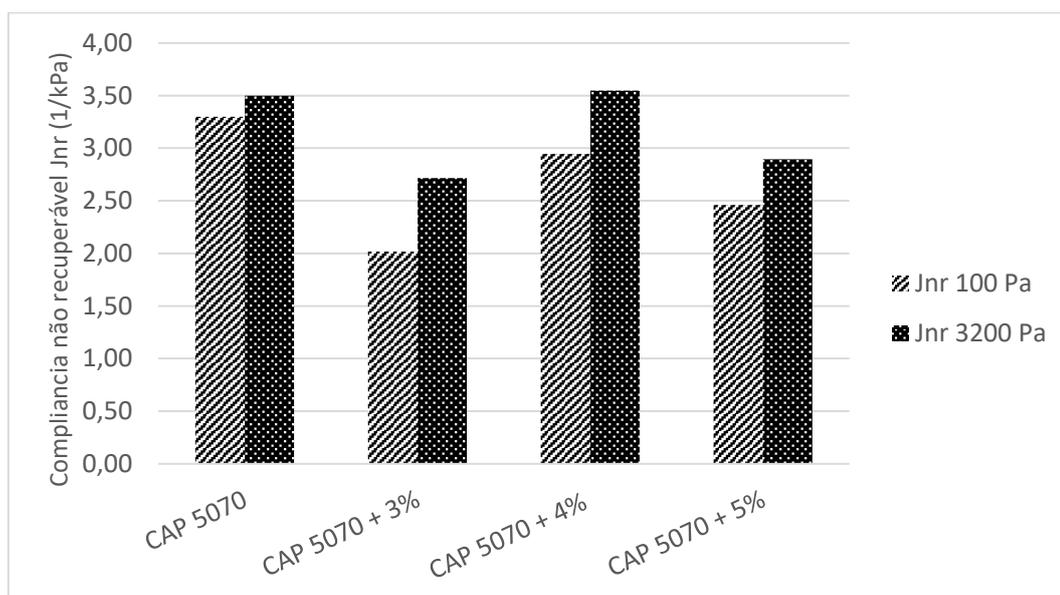
Para Domingos et al. (2013), o ensaio de MSCR é reconhecido como representativo para avaliação de aumentos significativos na suscetibilidade à deformação permanente. Os parâmetros analisados neste teste são a compliância não recuperável e a recuperação elástica recuperada pelo ligante sob tensões de cisalhamento aplicadas.

As Figuras 51 e 52 apresentam os resultados de Jnr para o CAP 50/70 e do ligante 55/75-E, respectivamente, nos teores de modificação de nanopartículas, para as tensões aplicadas de 100 Pa e 3200 Pa. D'angelo et al. (2007) explicam que o Jnr é utilizado na avaliação das propriedades reológicas de ligantes modificados sob altas temperaturas, relacionando este parâmetro à deformação permanente do ligante. Altos valores de Jnr indicam elevada

suscetibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que menores valores indicam maior resistência do ligante a este defeito.

Analisando a Figura com o CAP 50/70, verifica-se que os ligantes modificados obtiveram valores menores para compliância não recuperável quando comparados ao ligante puro. Um indicador positivo para a modificação do ligante asfálticos puros com as nanopartículas de dióxido de titânio.

Figura 51 – Compliâncias não recuperáveis para o CAP 50/70 e teores de nanoTiO<sub>2</sub>



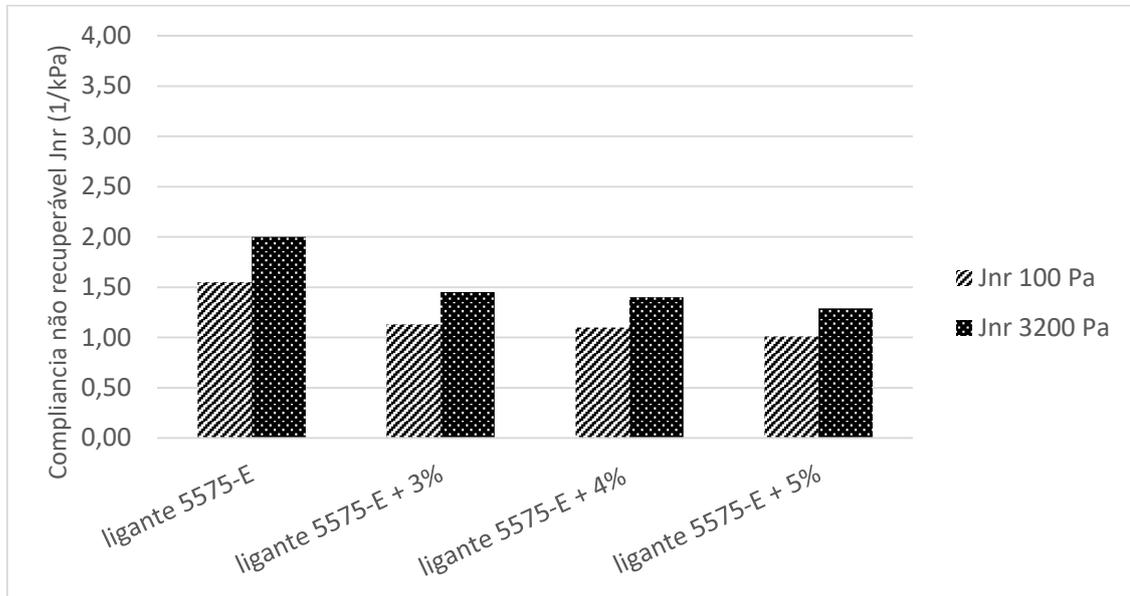
Para avaliação do tráfego a que estes teores de ligantes poderiam suportar segundo a AASHTO M320 (2016), verificou-se que todos os teores possuíam Jnr entre os limites de 2,0 kPa<sup>-1</sup> e 4kPa<sup>-1</sup>, desta forma estariam classificados a suportar tráfego padrão (S), assim como o ligante puro.

A Figura 52 apresenta os resultados com o ligante 55/75-E para compliância não recuperável. Verifica-se que na medida em que foram adicionadas as nanopartículas de nanoTiO<sub>2</sub> a compliância não recuperável foi diminuída, destacando que o teor de 5% obteve maior redução quanto ao ligante não modificado, uma diferença de 0,7 Pa<sup>-1</sup>. A redução dos valores do Jnr é benéfica, significando menor suscetibilidade do ligante à deformação permanente.

Para avaliar o tráfego a que os ligantes modificados com nanopartículas suportariam, foram comparados às faixas que a AASHTO M320 (2016) preconiza. Todos os teores ainda permaneceram na faixa de tráfego pesado (H), onde, apesar de ter havido reduções dos Jnr,

estas não foram significativas a ponto de mudar as condições de tráfego a que este ligante poderia ser submetido.

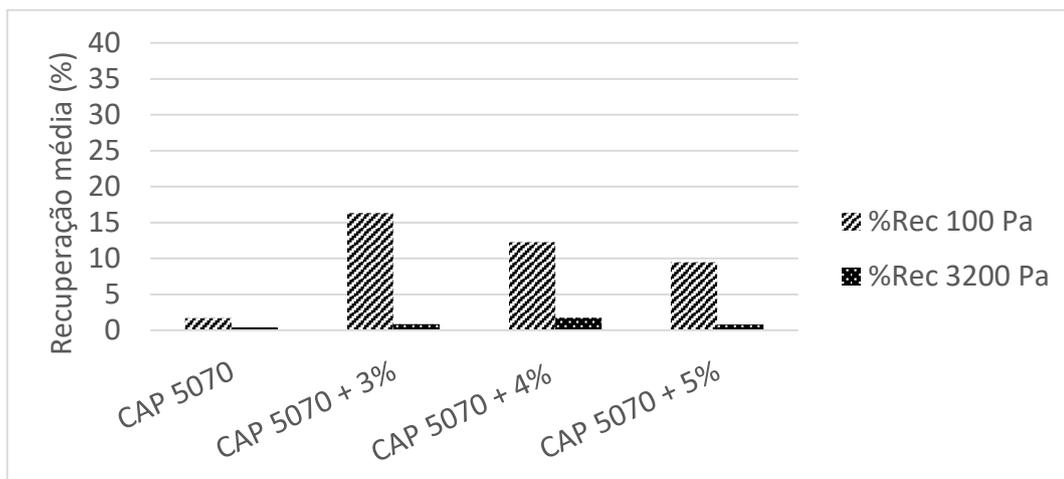
Figura 52 – Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO<sub>2</sub>



Outro parâmetro obtido por meio do ensaio de MSCR é a porcentagem de recuperação da amostra durante o tempo de 9 segundos após a aplicação de carga para os ciclos de tensão de 100Pa e 3200 Pa. A Figura 53 apresenta os resultados com o CAP 50/70. A partir do gráfico, constata-se que os ligantes modificados, além de terem reduzido o Jnr, também obtiveram recuperações elásticas, embora de menor magnitude, maiores que o ligante puro, indicando que as nanopartículas e o ligante podem formar um masticado asfáltico com características mais elásticas do que o ligante sem modificação.

Segundo a FHWA (2010) para as compliâncias não recuperáveis, devem haver percentagens de recuperação média mínimas a serem alcançadas a fim de atingir os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão. Para o CAP 50/70, verificou-se que pelas compliâncias recuperáveis serem superiores a  $2 \text{ kPa}^{-1}$ , onde os ligantes possuem faixa não recuperável muito elevada, não existe classificação de %Rec mínimo.

Figura 53 - Porcentagem de recuperação a 100 Pa e 3200 Pa para o CAP 50/70 e teores

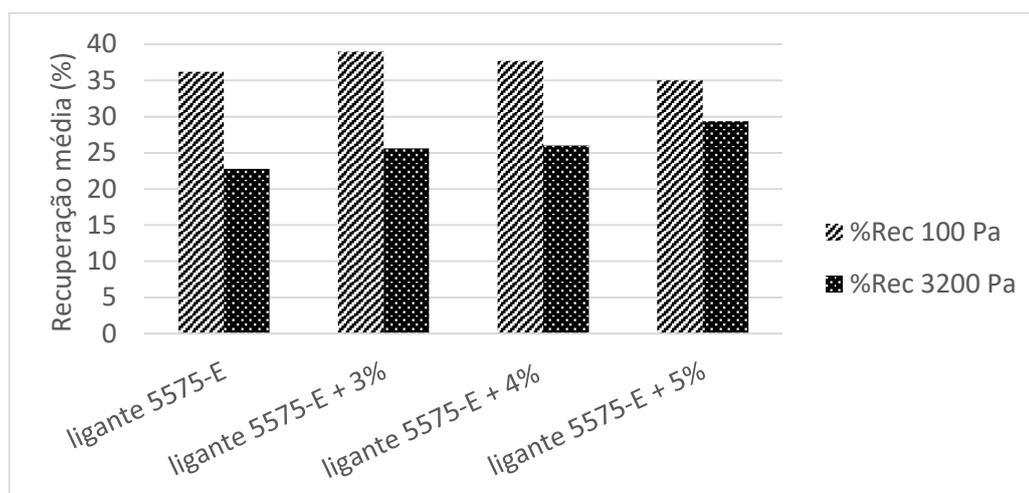


A Figura 54 apresenta os valores de recuperação média para os ligantes 55/75-E. As colunas do gráfico demonstram que os ligantes modificados atingiram maiores recuperações elásticas. Este resultado é positivo, uma vez que o ligante já é modificado com o polímero SBS seria natural que sua recuperação fosse relativamente alta, quando comparada com o CAP 50/70, sendo esta uma de suas vantagens. No intuito de verificar se o ligante 55/75-E modificado se enquadra nos requisitos mínimos de %Rec da FHWA (2010), verificou-se que todos os teores atenderam ao critério de percentual de recuperação mínimo.

A incorporação das nanopartículas ao ligante e o aumento do parâmetro de elasticidade, significa dizer que, as nanopartículas de alguma forma melhoraram a interação entre o polímero e o ligante asfáltico. O teor que atingiu maior recuperação elástica foi o de 3%, com aumento em torno de 7,6%, seguido do teor de 4% com aumento de 6%. O teor de 5% de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  aparentemente não contribuiu para a melhor interação do polímero com o ligante, uma vez que apresentou resultados praticamente iguais aos do ligante puro. Este fator pode ser associado, talvez, à má dispersão das nanopartículas na amostra, desta maneira, o comportamento é predominantemente do ligante com polímero SBS.

Apesar dos teores modificados não terem aumentado significativamente a recuperação elástica, apenas o fato de ter diminuído o  $J_{nr}$  com relação ao ligante não modificado apresenta-se como resultado positivo. Uma vez que este parâmetro é o que mede a suscetibilidade do ligante quanto a deformações permanentes.

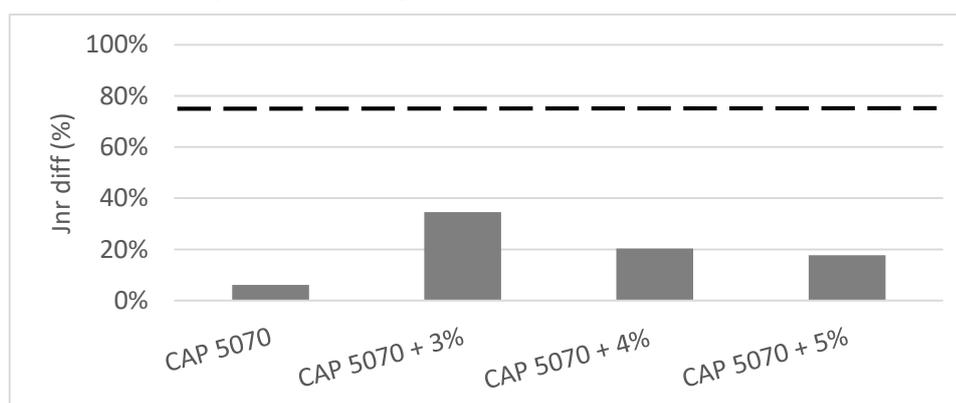
Figura 54 - Porcentagem de recuperação a 100 Pa e 3200 Pa para o ligante 55/75-E e teores



A especificação AASHTO MP 19 (2010) estabeleceu a determinação da diferença percentual entre as compliâncias não recuperáveis de 100 Pa e 3200 Pa (Jnr diff), sendo um parâmetro adicional com o intuito de analisar a sensibilidade à diferença de tensões do material sob elevada temperatura. A norma indica que os valores de Jnr diff não devem ser superiores a 75%, significando que os ligantes que obedecerem este limite são considerados pouco sensíveis à variação de tensões bruscas a que podem ser submetidos.

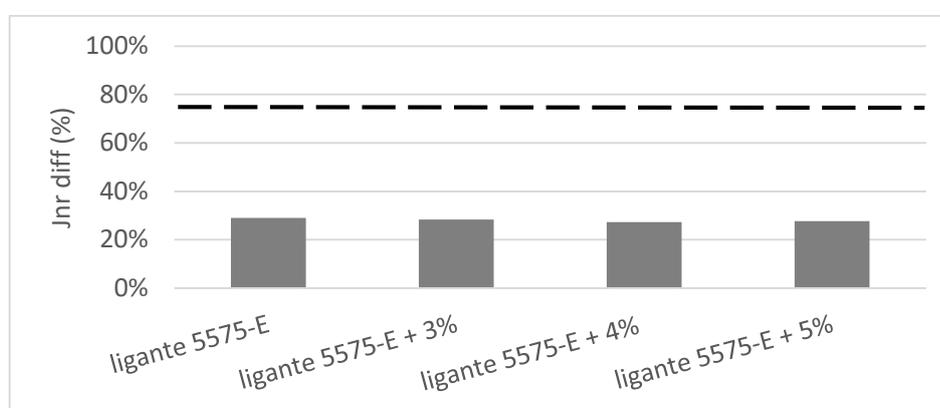
A Figura 55 apresenta os resultados do Jnr diff para o CAP 50/70 e teores de modificação com nanopartículas. Apesar dos ligantes modificados apresentarem melhor recuperação elástica e menor suscetibilidade a deformações permanentes, os dados do gráfico abaixo demonstram que o ligante modificado também se torna mais sensível a mudanças de tensões inesperadas que possam acontecer na superfície do pavimento. No entanto, esse aumento da sensibilidade não interfere no desempenho do ligante, uma vez que nenhum dos valores chegou próximo do limite estabelecido por norma.

Figura 55 - Jnr diff para amostras de CAP 50/70 e teores



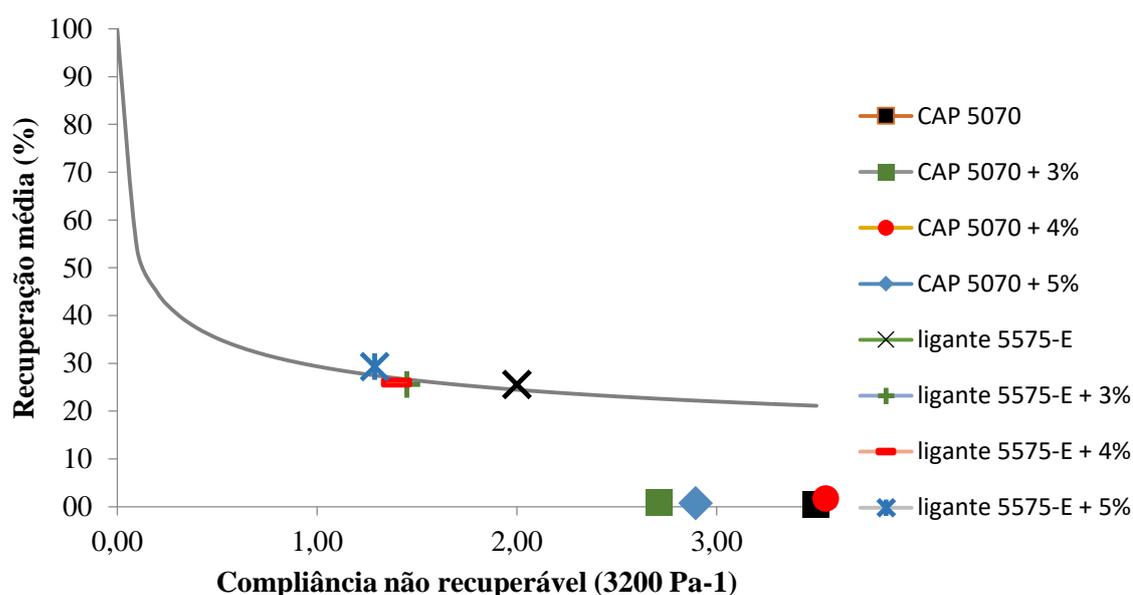
Na Figura 56, têm-se os resultados para Jnr diff para o ligante 55/75-E puro e modificado. Os resultados demonstram que todos os teores obtiveram valores menores de Jnr diff que o ligante não modificado. Todos os valores também foram menores que 75%, como aconselhado pela norma. Desta maneira, pode-se concluir que a modificação com nanopartículas de dióxido de titânio para o ligante 55/75-E é benéfica, uma vez que diminuiu sua suscetibilidade a deformações permanentes e manteve as propriedades do ligante de suportar a variações bruscas de tensões aplicadas e de se recuperar elasticamente.

Figura 56 - Jnr diff para amostras de ligante 55/75-E e teores



A Figura 57 apresenta o gráfico de recuperação média versus compliância não recuperável sob o nível de tensão de 3,2 kPa e uma curva que separa os materiais em duas zonas, uma de baixa (inferior à curva) e outra de alta elasticidade (superior à curva), para os CAP 50/70 e ligante 55/75-E, com os teores de nanopartículas incorporados. Desta maneira, pode-se comparar o efeito das nanopartículas no comportamento do ligante puro, sem polímero SBS, e no comportamento do ligante com polímero

Para o CAP 50/70, observa-se que nenhum dos ligantes, mesmo modificados com o teor de 3%, atingiram a curva de elasticidade. Enquanto que para o ligante 55/75-E, os ligantes continuaram na mesma faixa de elasticidade que o ligante não modificado, porém caminharam para a esquerda do gráfico, que corresponde a menores valores de Jnr a 3200 Pa.

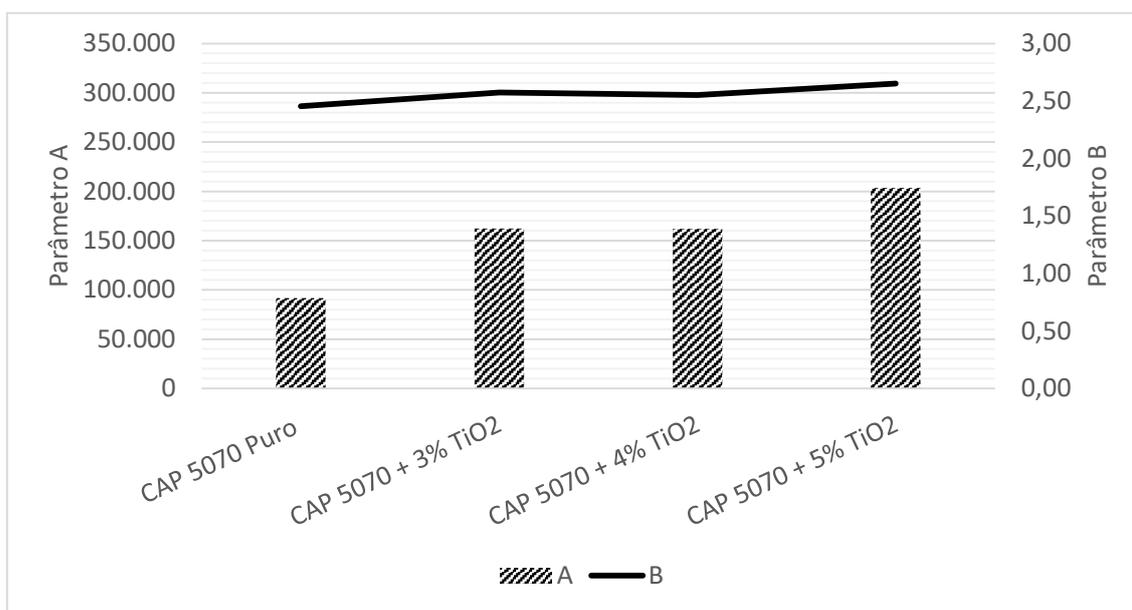
Figura 57 - Curva de porcentagem e recuperação versus compliância não-recuperável (Jnr) a 3200 Pa<sup>-1</sup>

#### 4.2.4 Varredura linear de amplitude (LAS)

As Figuras 58 e 59 apresentam a variabilidade dos parâmetros A e B na resistência ao dano obtidos por meio do ensaio de varredura linear de amplitude para as amostras com o CAP 50/70 e ligante 55/75-E, respectivamente, modificados com nanopartículas.

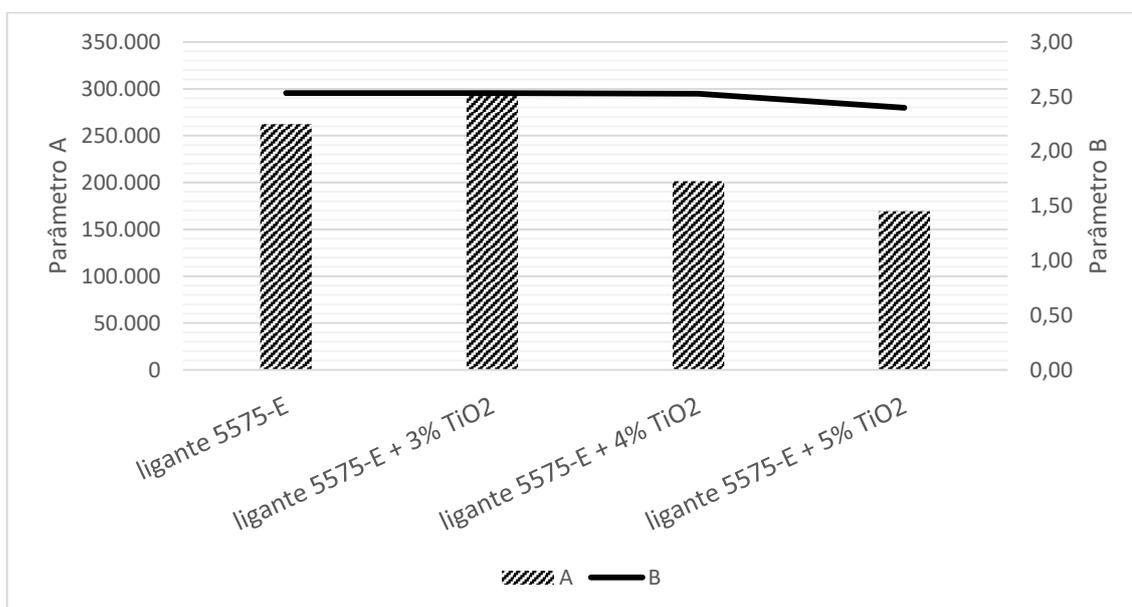
A partir da Figura 58, observa-se que houve incremento nos valores do parâmetro A com a adição das nanopartículas em relação ao ligante puro. Uma vez que o parâmetro A está relacionado à variação da integridade do material devido ao dano acumulado, valores maiores de A significam dizer que a amostra manteve sua integridade inicial. Desta maneira, pode-se analisar que o material que manteve maior integridade da amostra foi o CAP 50/70 + 5% TiO<sub>2</sub>. Comparando-se ao ligante puro, obteve um aumento de 122% deste parâmetro. Os demais teores também obtiveram aumentos relativos ao ligante puro, em torno de 77% para os dois teores pois obtiveram valores muito próximos entre si. A análise do parâmetro B, que está relacionado à inclinação da reta da frequência versus módulo de armazenamento (G'), demonstra que a amostra de CAP 50/70 + 5% TiO<sub>2</sub> apesar de ter garantido maior resistência ao dano, também se mostrou um pouco mais sensível a níveis de deformação, o que não é desejado para os ligantes asfálticos pois indica fácil suscetibilidade a deformações sob variações de temperaturas.

Figura 58 – Parâmetros A e B para o CAP 50/70 + nanoTiO<sub>2</sub>



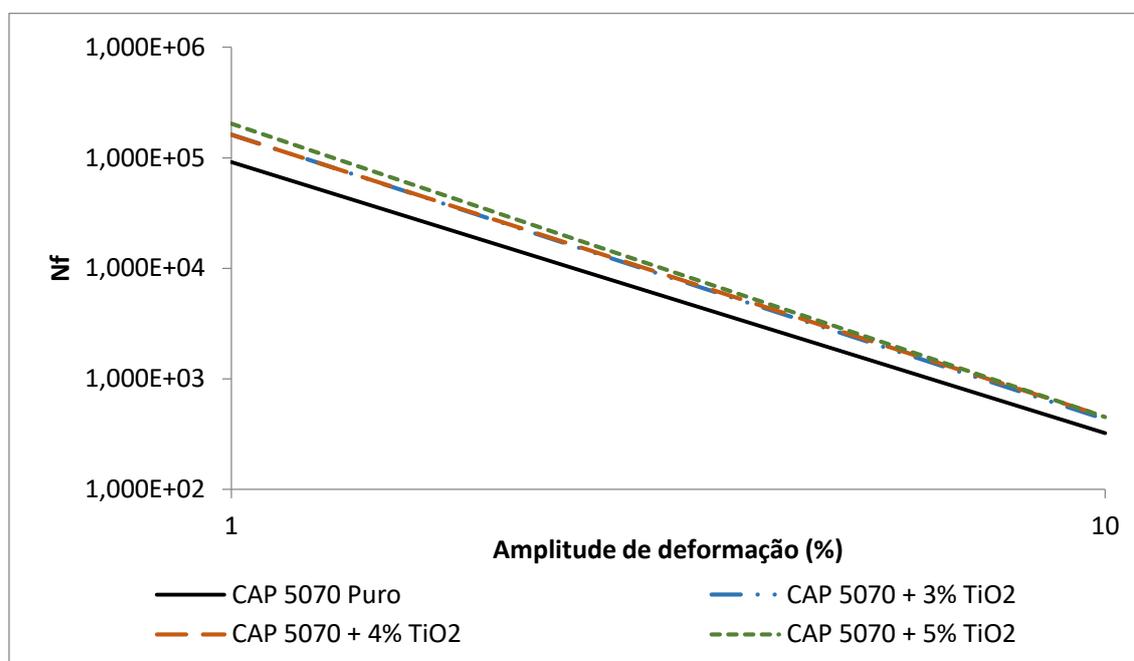
A análise da Figura 59, que representa os valores dos parâmetros A e B com o ligante 55/75-E indica que os teores de 4% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub> apresentaram quedas para os valores do parâmetro A, e apenas o teor de 3% que superou o ligante puro com um aumento de 13%. Com relação ao parâmetro B, as amostras com 0%, 3% e 4% demonstraram certa estabilização quanto à sensibilidade a níveis de deformação. Desta maneira, o teor de ligante 55/75-E + 3% nanoTiO<sub>2</sub> foi o que obteve melhores resultados para este parâmetro, pois aumentou a integridade do material e manteve seu nível de sensibilidade a deformações.

Figura 59 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E + nanoTiO<sub>2</sub>



O gráfico da Figura 60 apresenta a estimativa da vida de fadiga com o CAP 50/70 modificado com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtidas nas análises do dano contínuo viscoelástico (VECD) a temperatura de 25°C.

Figura 60 – Estimativa da vida de fadiga do CAP 50/70 nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nano $\text{TiO}_2$



A Tabela 20 apresenta a estimativa da vida de fadiga ( $N_f$ ) dos ligantes modificados para diferentes níveis de deformação: 1%, 2,5%, 5% e 10%. A partir desta Tabela é possível analisar melhor os resultados da estimativa da vida de fadiga para este ligante modificado. Segundo Nascimento (2015), níveis baixos de deformação em torno de 3% representam pavimentos com baixos níveis deflectométricos, cujo comportamento se assemelha ao de um pavimento rígido, enquanto que altos níveis de deformação, representam pavimentos com altos níveis deflectométricos, cujo comportamento se assemelha ao de um pavimento flexível.

Tabela 20 - Valores estimados para vida de fadiga do CAP 50/70 e teores de  $\text{TiO}_2$

<b>Amplitude de deformação (%)</b>	<b>1</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>
CAP 50/70 Puro	91770	9686,26	1767,78	322,63
CAP 50/70 + 3% $\text{TiO}_2$	162400	15342,30	2574,77	432,10
CAP 50/70 + 4% $\text{TiO}_2$	162100	15640,12	2666,93	454,76
CAP 50/70 + 5% $\text{TiO}_2$	203500	17915,44	2850,34	453,49

Os resultados mostram que para todos os níveis de deformação, o ligante modificado com 5% de nanoTiO<sub>2</sub> apresenta maiores valores para Nf. Este comportamento já era de se esperar, uma vez que este mesmo teor foi o que forneceu maior integridade ao material para diferentes níveis de deformação, em que o parâmetro A coincide com o valor da amplitude de deformação de 1%.

A Figura 61 e a Tabela 21 representam os resultados obtidos para estimativa da vida de fadiga do ligante 55/75-E modificado com nanoTiO<sub>2</sub>.

Figura 61 - Estimativa da vida de fadiga do ligante 5575-E nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub>

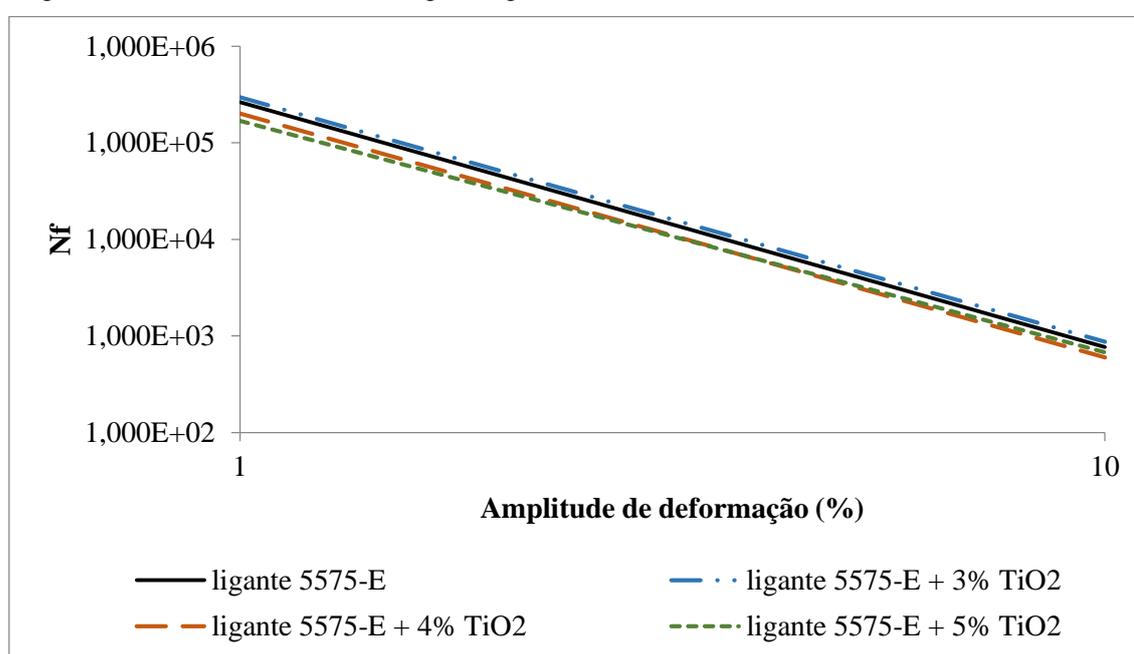


Tabela 21 Valores estimados para vida de fadiga do ligante 55/75-E e teores de TiO<sub>2</sub>

Amplitude de deformação (%)	1	2,5	5	10
Ligante 55/75-E	262500	25771,95	4452,85	769,36
Ligante 55/75-E + 3% TiO <sub>2</sub>	297300	29188,57	5043,17	871,35
Ligante 55/75-E + 4% TiO <sub>2</sub>	201300	19908,81	3458,95	600,96
Ligante 55/75-E + 5% TiO <sub>2</sub>	169400	18838,71	3576,70	679,07

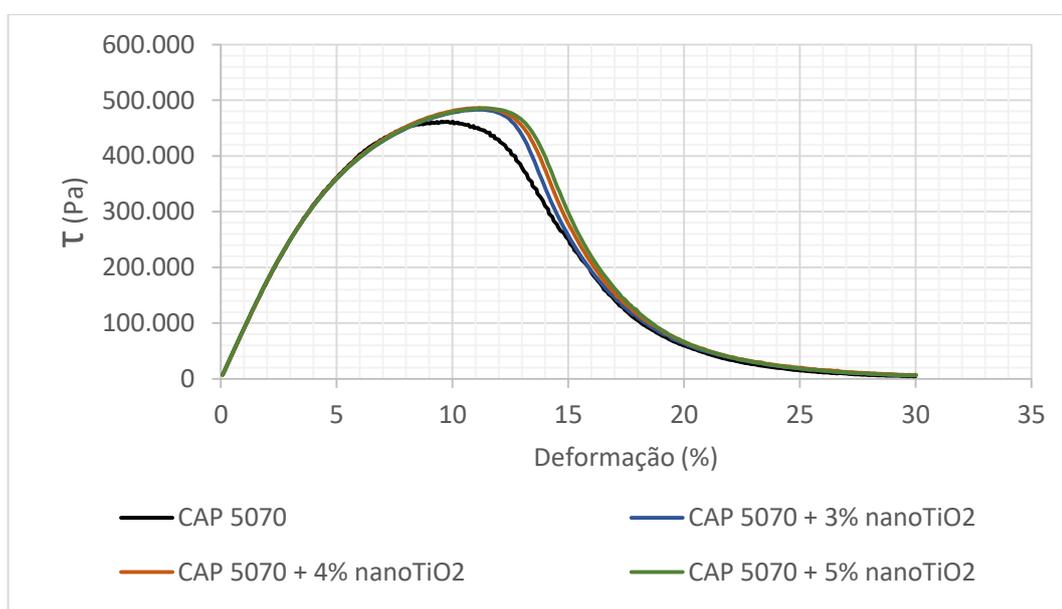
Os resultados apresentados na Tabela 21 demonstram o comportamento do ligante 55/75-E modificado, onde para todos os níveis de deformação, o teor de 3% obteve valores superiores aos do ligante puro. Enquanto que os demais teores, 4% e 5%, obtiveram valores para estimativa de vida de fadiga inferiores ao puro. Estes dois teores ainda se comportaram de maneira que para baixos níveis de deformação, o teor de 4% obtinha maior Nf que o teor de 5%, mas para altos níveis de deformação, se comportava de maneira inversa. Este

comportamento dos teores maiores pode ser devido a saturação de agentes modificadores na amostra, afetando de forma negativa o comportamento do ligante.

A Figura 62 apresenta o gráfico de tensão versus deformação obtida no ensaio de varredura linear de amplitude sob deformação controlada com o CAP 50/70. As curvas demonstram que os ligantes modificados obtiveram comportamentos semelhantes, apesar do teor de 5% estar elevado sobre as demais curvas. As curvas obtiveram comportamento semelhante ao puro, exceto para deformações entre 8% a 13%, onde os ligantes modificaram demonstraram suportar maiores tensões de cisalhamento, caracterizado pela formação dos picos nas curvas e refletindo em uma maior rigidez da mistura. Além disto, as curvas demonstram que os ligantes modificaram suportaram maiores deformações, indicado pelo movimento do pico das curvas estarem projetados mais para a direita.

Para os níveis de tensões de 0 a 8% e superiores a 20% todos os teores convergiram para um padrão semelhante de tensão/deformação. Segundo Ashish et al. (2016) este é um indicador de que é redundante a realização dos ensaios para níveis de deformação superiores a 20%.

Figura 62 – Curvas de tensão x deformação para o CAP 50/70 e teores de TiO<sub>2</sub>



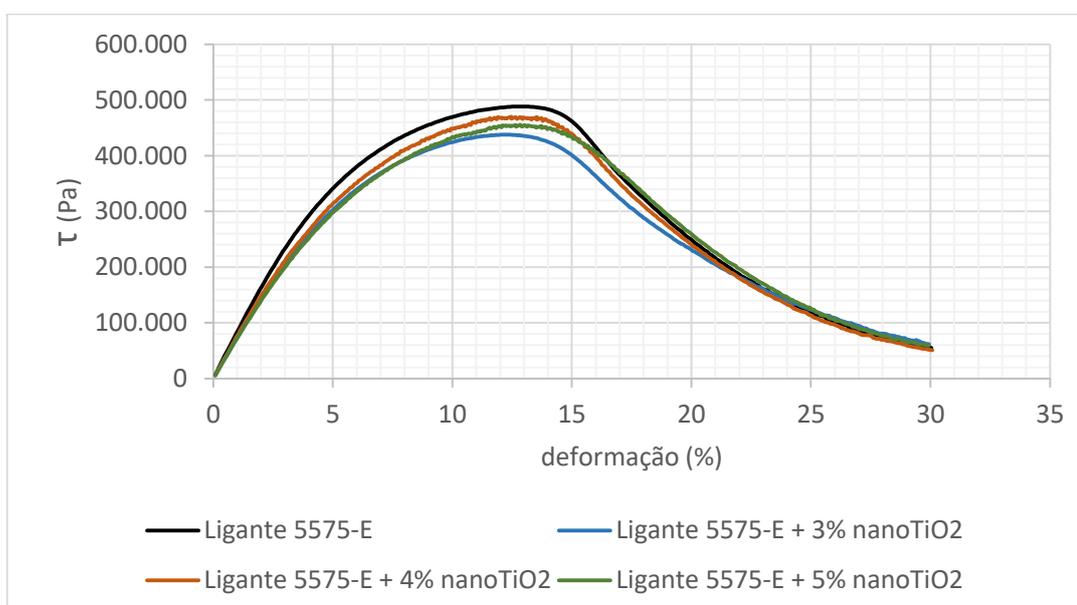
A Figura 63 apresenta as curvas de tensão versus deformação com o ligante 55/75-E. Nesta situação foi observado que os ligantes modificados obtiveram menores taxas de tensão/deformação com relação ao ligante não modificado. As curvas obtiveram picos e projeções inferiores ao do ligante não modificado, indicando que para deformações até a zona dos 22% o teor de 0% predominou no comportamento quanto ao suporte de deformações e

tensões aplicadas. No entanto, para valores superiores, os ligantes modificados ultrapassaram o teor de 0% indicando que para grandes deformações seu comportamento é superior.

Jafari & Babazadeh (2016) explicam que o dano ocorre na medida em que diminui a resposta do ligante às tensões aplicadas. Se não ocorre dano, a resposta ao dano do material permanece constante para qualquer deformação induzida, como pode-se verificar para os baixos níveis de deformação das Figuras.

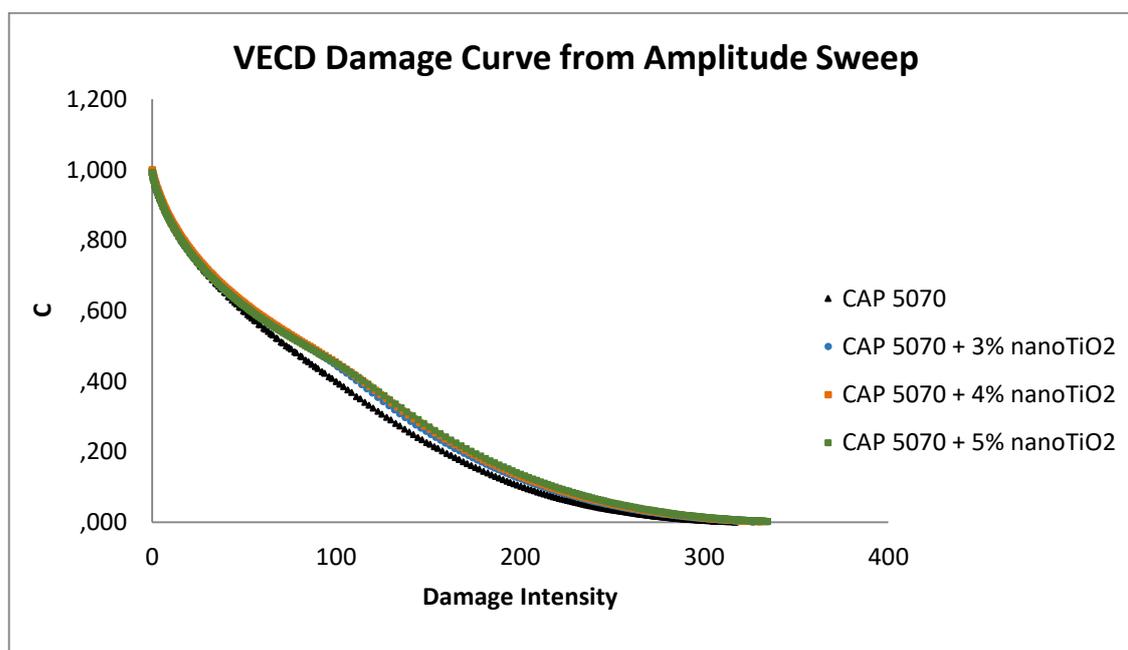
Pode-se perceber que diferentemente do CAP 50/70, os ligantes 55/75-E de maneira geral não convergem para a tensão 0 sob deformações de 30%. Estes ligantes associados com polímero suportam deformações maiores apresentando tensões residuais, o que lhes confere melhor comportamento frente à aplicação de tensões e deformações.

Figura 63 – Curvas de tensão x deformação para o ligante 55/75-E e teores de TiO<sub>2</sub>



A Figura 64 apresenta o gráfico de intensidade de dano com o CAP 50/70 associado com as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. O parâmetro C faz relação entre os valores de  $G^* \cdot \text{sen} \delta_{\text{inicial}}$  e  $G^* \cdot \text{sen} \delta$  para cada amplitude de deformação aplicada, desta maneira, é possível determinar de certa forma a integridade do material, e verificar o dano causado à amostra ensaiada.

Figura 64 - Gráfico de intensidade do dano para ligante 55/75-E



A Tabela 22 apresenta os coeficientes VECD referentes às curvas da Figura 64, onde  $C_0$  refere-se ao estado inicial do ligante, ou seja, o dano é zero e sua integridade é de 100%, portanto o valor de 1. Segundo o estudo de Jafari & Babazadeh (2016) é desejável que os valores de  $C_1$  sejam maximizados e os valores de  $C_2$  sejam minimizados, o que indicaria que houve pequenas variações no valor de  $G^* \cdot \sin \delta$  ao longo do teste. Ligantes com menores reduções do  $G^* \cdot \sin \delta$  indicam que são mais resistentes ao dano.

Verifica-se por meio da Tabela 22 que ocorreram pequenas variações tanto nos valores de  $C_1$  como de  $C_2$  com relação ao ligante puro. Os valores de  $C_1$  dos ligantes modificados praticamente não mudaram com relação ao ligante puro. Para  $C_2$  também houve pequenas variações, no entanto, o menor valor foi obtido para o teor de 5% de  $\text{nanoTiO}_2$ , indicando que este teor apresentou maior resistência ao dano.

Tabela 22 - Parâmetros C obtidos da curva de intensidade de dano para ligante 55/75-E

Ligante	$C_0$ (MPa)	$C_1$ (MPa)	$C_2$ (MPa)
CAP 50/70	1,000	0,046	0,546
CAP 50/70 + 3% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,044	0,552
CAP 50/70 + 4% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,042	0,559
CAP 50/70 + 5% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,046	0,540

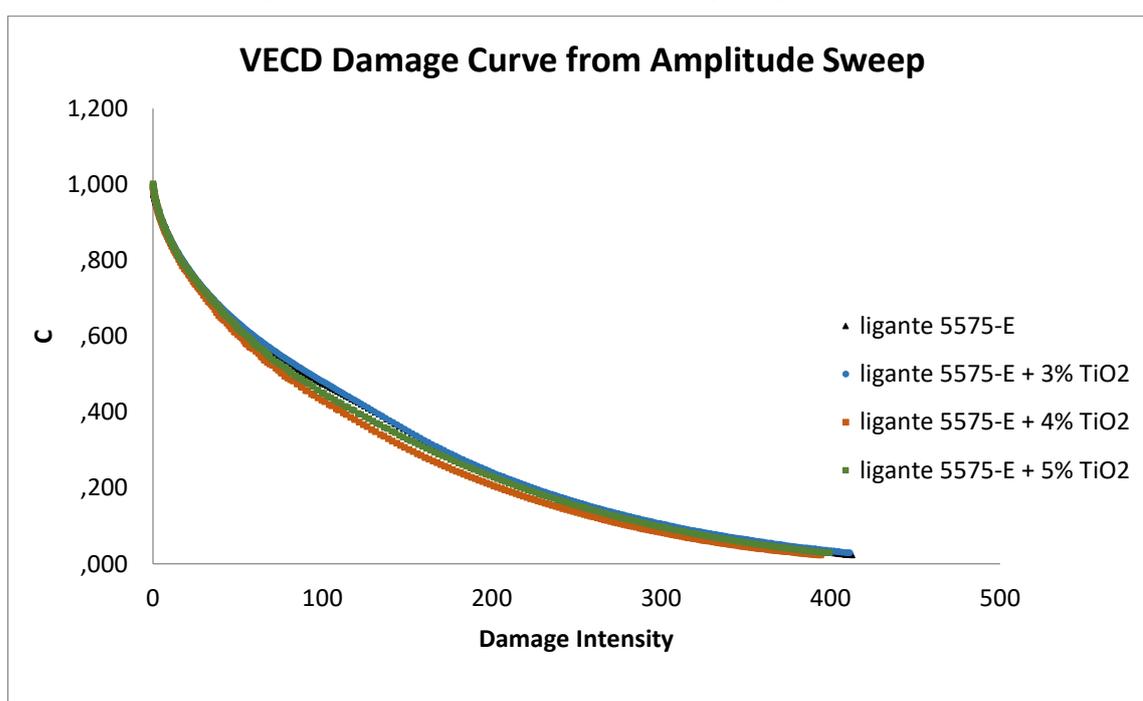
A Figura 65 e Tabela 23 apresentam os resultados com o ligante 55/75-E. Para esta situação verifica-se que os valores obtidos para os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$  foram praticamente os

mesmos, destacando que para o teor de 4%, C1 obteve maior valor e C2 o menor, satisfazendo as condições destacadas por Jafari e Babazadeh (2016), indicando que este teor é o que apresenta maior resistência ao dano. O teor que pior se comportou nesta situação, foi o de 3%, com valor mínimos para C1 e máximo de C2, com relação aos demais teores.

Tabela 23 – Parâmetros C obtidos da curva de intensidade de dano para ligante 55/75-E

Ligante	C0 (MPa)	C1 (MPa)	C2 (MPa)
Ligante 55/75-E	1,000	0,053	0,494
Ligante 55/75-E + 3% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,048	0,511
Ligante 55/75-E + 4% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,055	0,495
Ligante 55/75-E + 5% nanoTiO <sub>2</sub>	1,000	0,051	0,505

Figura 65 – Gráfico de intensidade do dano para ligante 55/75-E



### 4.3 Análise reológica dos ligantes submetidos a exposição UV

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ligantes asfálticos que foram envelhecidos em estufa RTFO e posteriormente expostos às condições de campo com variação térmica, variação de umidade e submetidos aos raios UV do sol.

### 4.3.1 FTIR

As Figuras 66, 67, 68 e 69 apresentam as curvas de espectro de infravermelho detectadas para os ligantes asfálticos com o CAP 50/70 modificados com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  virgens, após envelhecimento RTFO e exposição UV com um mês de idade.

Antes da análise dos resultados, destaca-se que algumas amostras, tanto utilizando o CAP 50/70 como com o ligante 55/75-E apresentaram inconsistências nos valores apresentados de transmitância, provavelmente encadeado por algum erro de leitura ou problemas de amostragem. Em virtude do prazo tornou-se inviável a realização de duplicatas das amostras que apresentaram tais erros de leitura.

Figura 66 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 virgem e envelhecido

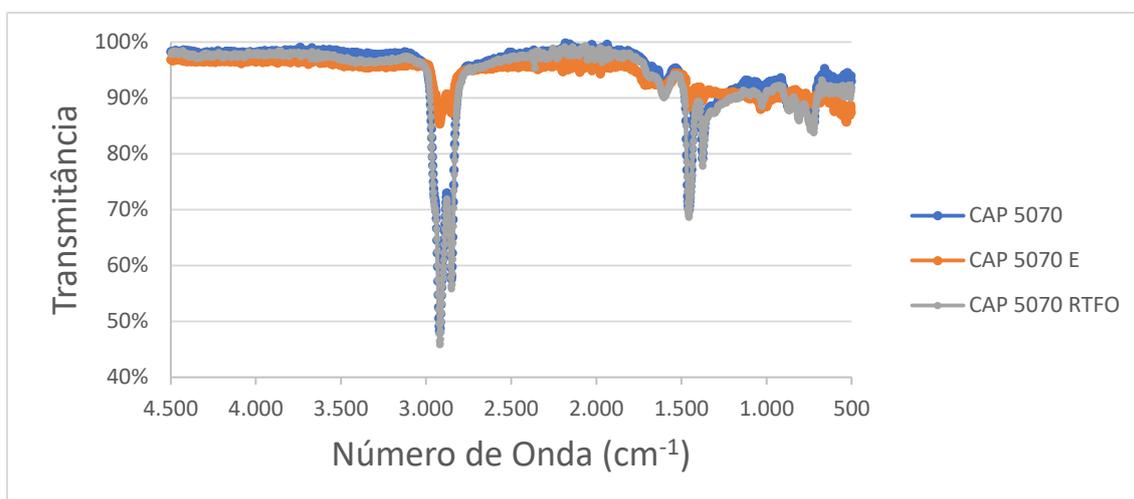


Figura 67 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 3% de nano $\text{TiO}_2$  virgem e envelhecido

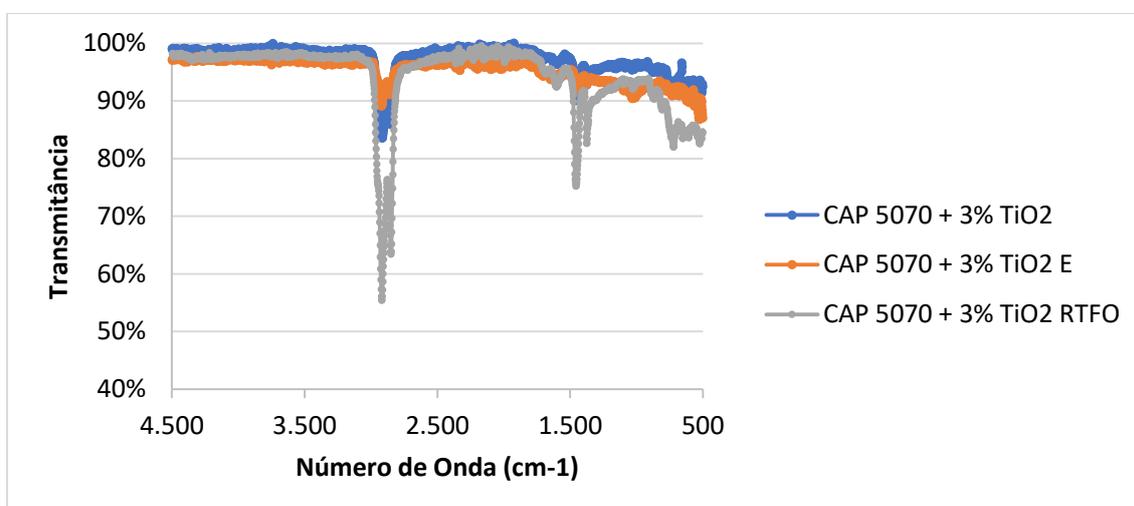


Figura 68 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 4% de nanoTiO<sub>2</sub> virgem e envelhecido

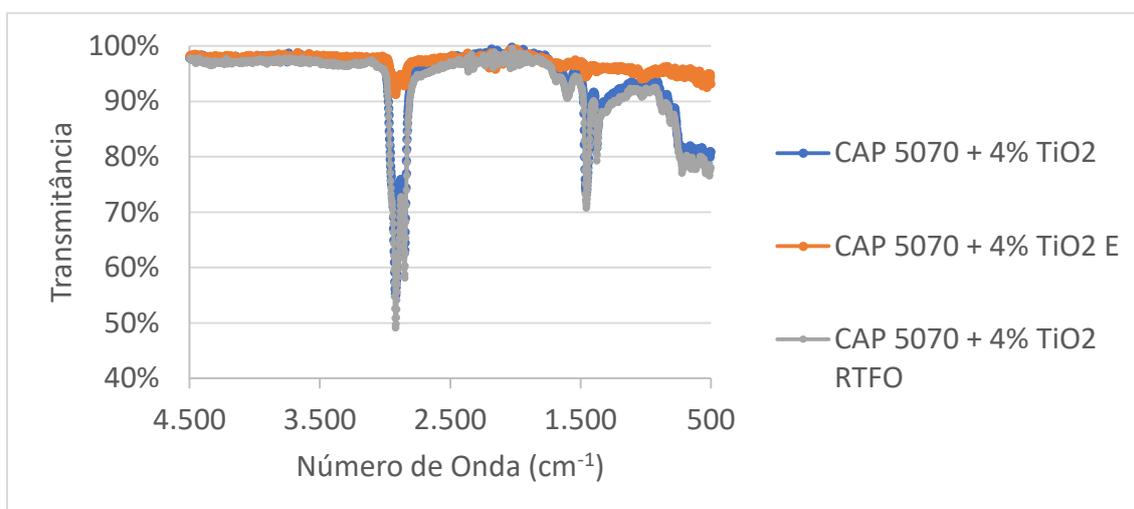
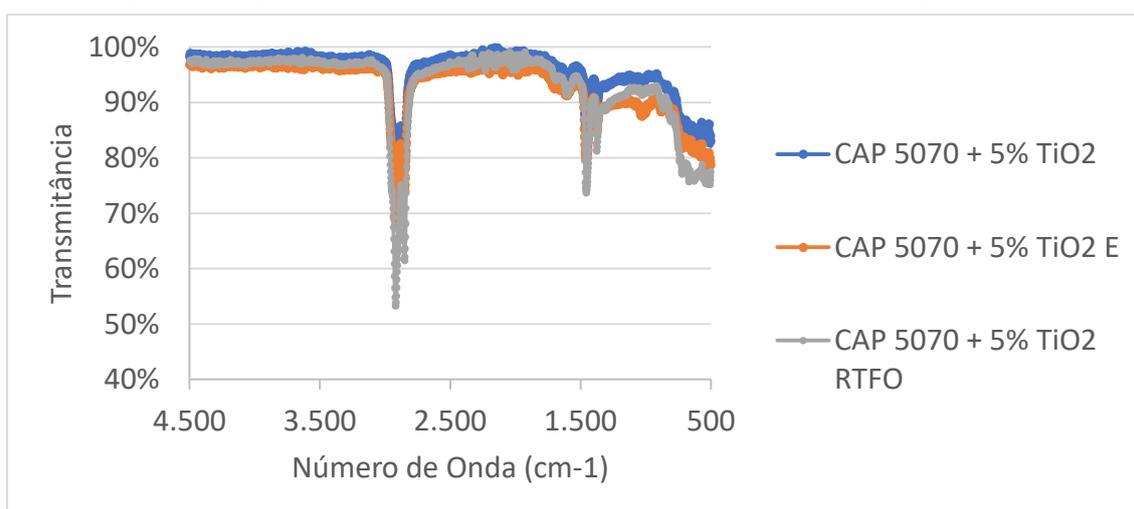


Figura 69 - Espectro de infravermelho do CAP 50/70 + 5% de nanoTiO<sub>2</sub> virgem e envelhecido



Conforme apresentado na etapa anterior, a análise dos resultados das espectroscopias de infravermelho foi baseada no comportamento dos picos de transmitância gerados por cada amostra analisada. De forma geral, verificou-se que as amostras com o CAP 50/70, em todos os teores, pós procedimento RTFO, foram os que apresentaram maiores picos de transmitância, onde a amostra no teor de 0% foi o que apresentou maior transmitância enquanto que o teor de 3% foi o que apresentou menor transmitância. Isto pode indicar que a predominância dos grupos asfaltenos e resinas, que são componentes polares, foi reduzida para as amostras com adição de nanopartículas, dando espaço para a predominância dos componentes de baixa polaridade (saturados e aromáticos). A predominância destes segundos componentes está ligada a um melhor poder de elasticidade dos ligantes asfálticos. Desta forma, o indicativo da

predominância de componentes que fornecem características elásticas ao ligante asfáltico indicam que foram preservadas propriedades do ligante, diminuindo o processo oxidativo.

Verifica-se que todas as amostras expostas (radiação UV) apresentam poços mais profundos, inclusive para o ligante puro. Isto pode ser explicado por erros de leitura das amostras, já que os ligantes foram expostos a condições onde poeira e umidade se misturavam às amostras de ligante facilmente, o que pode ter contribuído para que as amostras ensaiadas não fossem puramente de ligante e causando interferências nas leituras de transmitâncias dos grupos componentes da matriz asfáltica.

As Figuras 70, 71, 72, 73 apresentam as curvas de espectro de infravermelho detectadas para os ligantes asfálticos com o ligante 55/75 modificados com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  virgens, após envelhecimento RTFO e exposição UV.

Figura 70 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E virgem e envelhecido

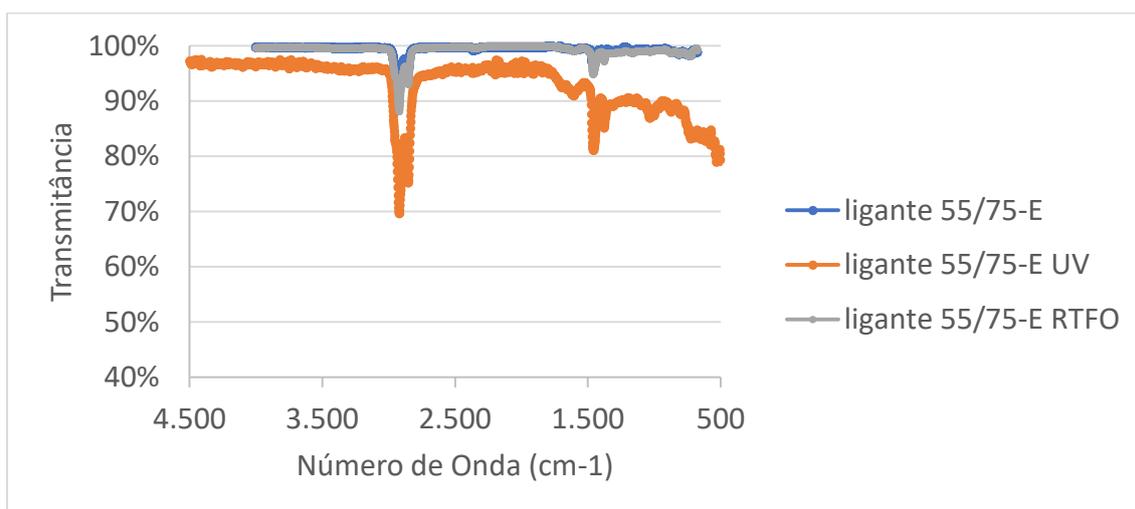


Figura 71 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 3% de nano $\text{TiO}_2$  virgem e envelhecido

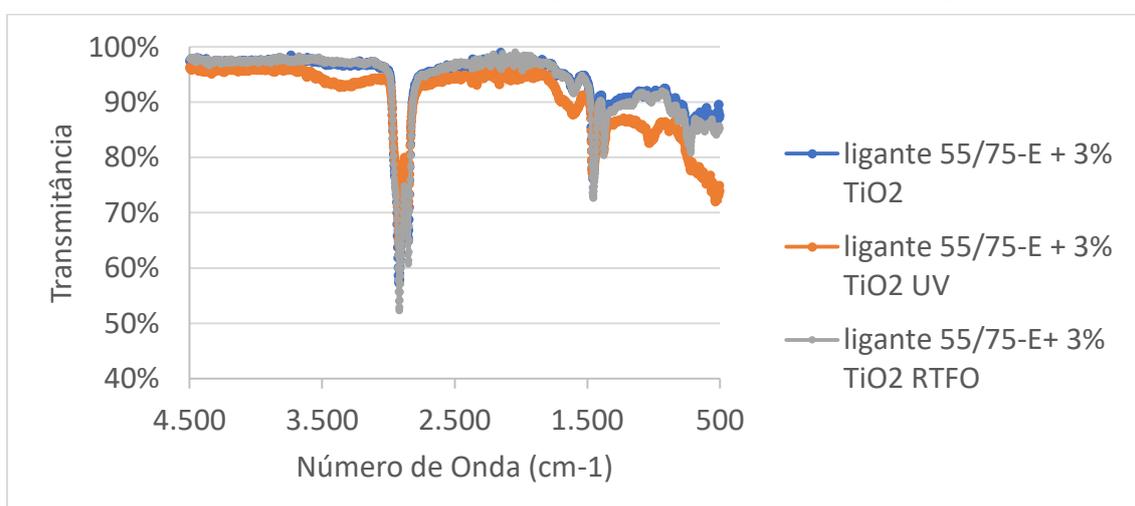


Figura 72 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 4% de nanoTiO<sub>2</sub> virgem e envelhecido

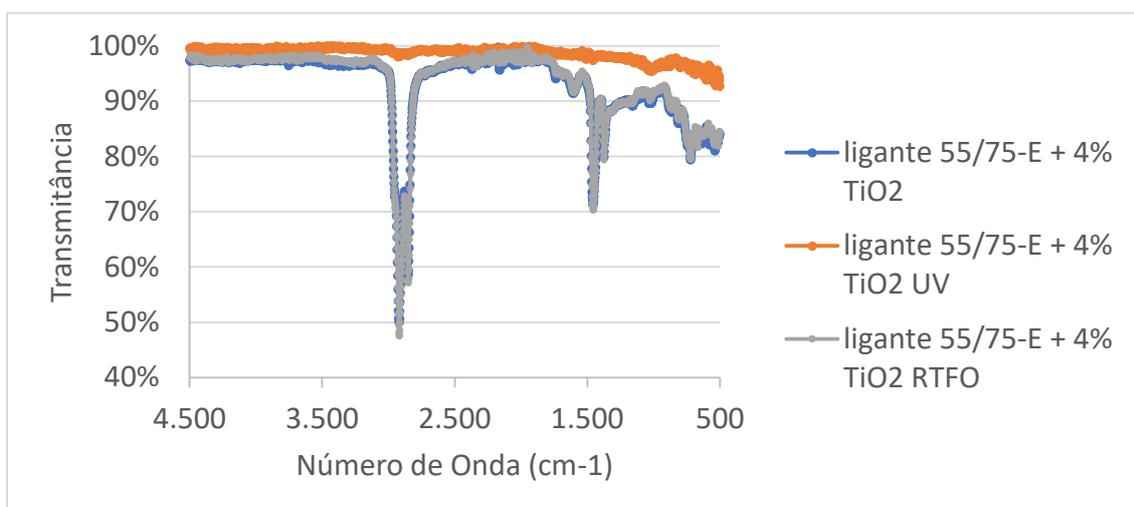
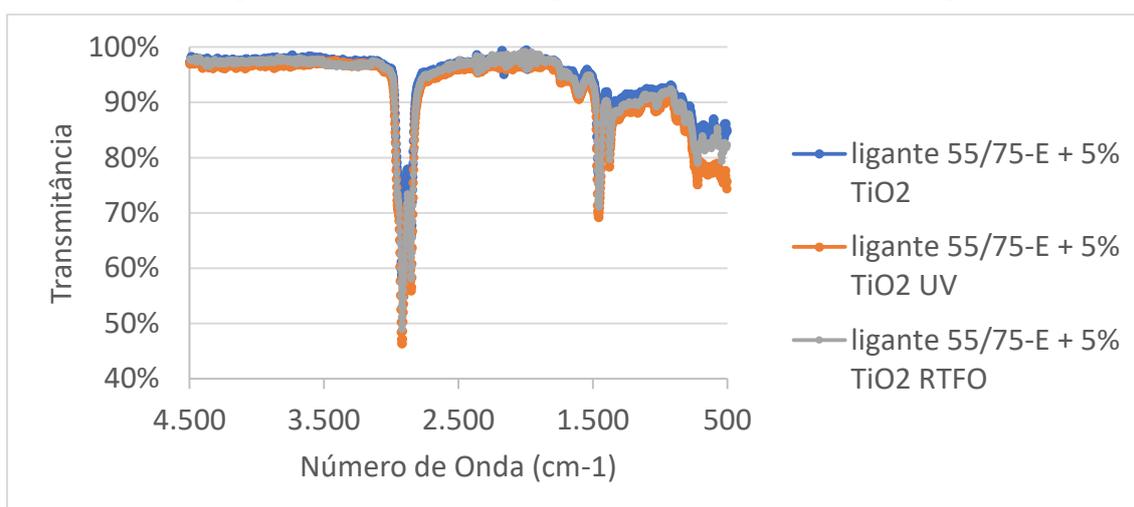


Figura 73 - Espectro de infravermelho do ligante 55/75-E + 5% de nanoTiO<sub>2</sub> virgem e envelhecido



Verifica-se que, para a amostra com ligante 55/75-E, no teor de 0%, a exposição deste aos raios UV e variações térmicas e de umidade causaram maior envelhecimento do ligante, caracterizado pelos picos de transmitância mais profundos em relação aos ligantes antes e após o RTFO. No entanto, para os demais teores houve sobreposição das curvas, o que indica que não houve modificação das profundidades dos picos. Entretanto, verifica-se que a amostra 55/75 + 4% nanoTiO<sub>2</sub> UV teve problemas com os resultados obtidos, provavelmente devido a erros experimentais.

Por meio do ensaio de FTIR foi possível verificar o retardo do processo de envelhecimento oxidativo advindos dos processos de envelhecimento a curto prazo (RTFO) e exposição UV do ligante, indicados pelas reduções nos valores de transmitâncias. De forma geral, foram demonstrados que a adição das nanopartículas de dióxido de titânio fez com que

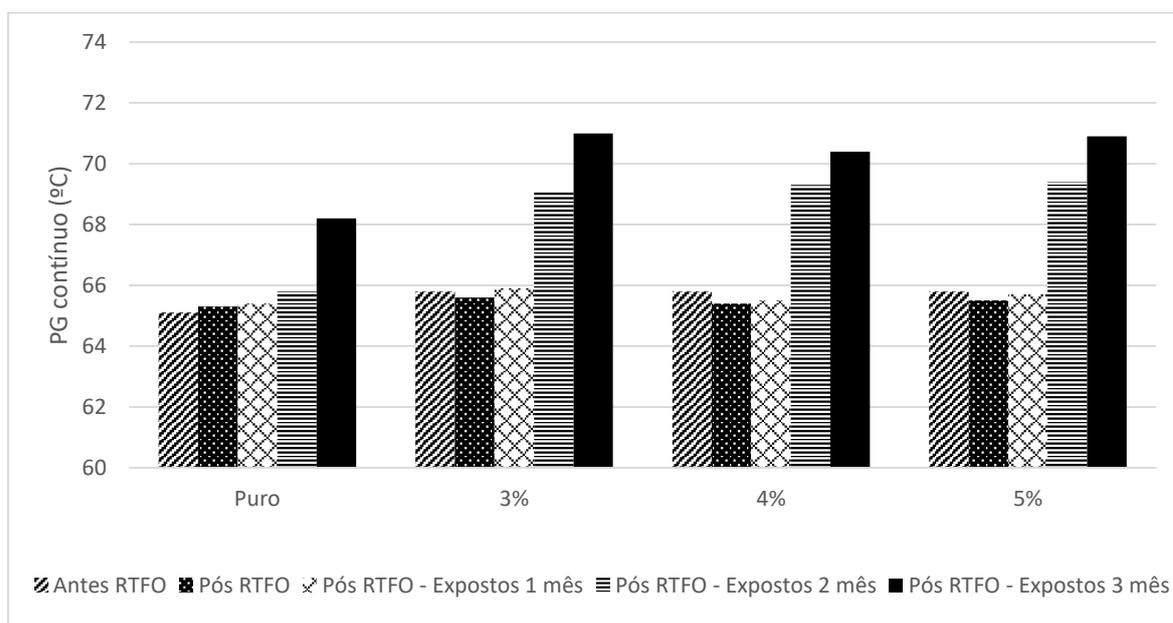
os picos de transmitâncias fossem menos profundos que do ligante puro. O efeito de retardo do envelhecimento ficou mais evidente nos ligantes que sofreram exposição UV, talvez as propriedades fotocatalíticas seja um dos fatores que influenciam neste comportamento dos ligantes modificados com estas partículas.

#### 4.3.2 – Grau de desempenho (PG)

Neste tópico serão apresentados os resultados de grau de desempenho dos ligantes puro e modificados com nanopartículas, nas condições de pós RTFO e para os 3 meses a que foram expostos a radiação UV, variação térmica e de umidade. Em função das poucas variações obtidas no ensaio de PG por degraus (6 em 6°C), optou-se por apresentar nesta etapa apenas os resultados das estimativas de PG contínuo obtidos a partir das curvas de grau de desempenho.

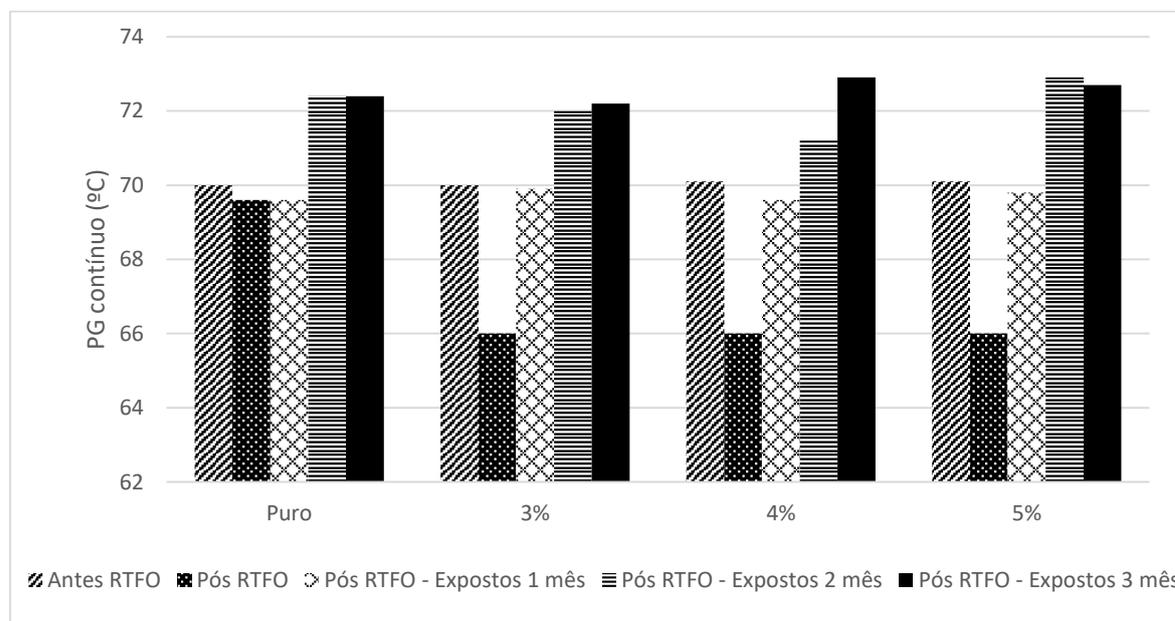
A Figura 74 apresenta os resultados da estimativa de grau de desempenho contínuo das modificações com o CAP 50/70. Observa-se que para as condições pós RTFO e 1º mês não houve grandes variações no grau de desempenho, esta condição repetiu-se para o ligante puro no 2º mês. Para os demais teores ocorreram acréscimos, entretanto não houve distinção de comportamento entre os teores. No 3º mês ocorreu comportamento análogo ao 2º mês, inclusive com aumento do PG para o ligante puro. O aumento do PG para os ligantes com incorporação de TiO<sub>2</sub> pode ser resultante da propriedade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub>, podendo-se inferir que os ligantes modificados conseguiriam suportar maiores temperaturas sem perder sua consistência e resistência a esforços cisalhantes.

Figura 74 – Grau de desempenho para o CAP 50/70 com teores de modificação e períodos de exposição



A Figura 75 apresenta o resultado de grau de desempenho com o ligante 55/75-E. Observa-se que para os ligantes modificados, pós RTFO, houve diminuições nos valores do grau de desempenho, mas que em seguida houve recuperações nestes valores.

Figura 75 - Grau de desempenho para o ligante 55/75-E com teores de modificação e períodos de exposição



#### 4.3.2.1 Índice de envelhecimento

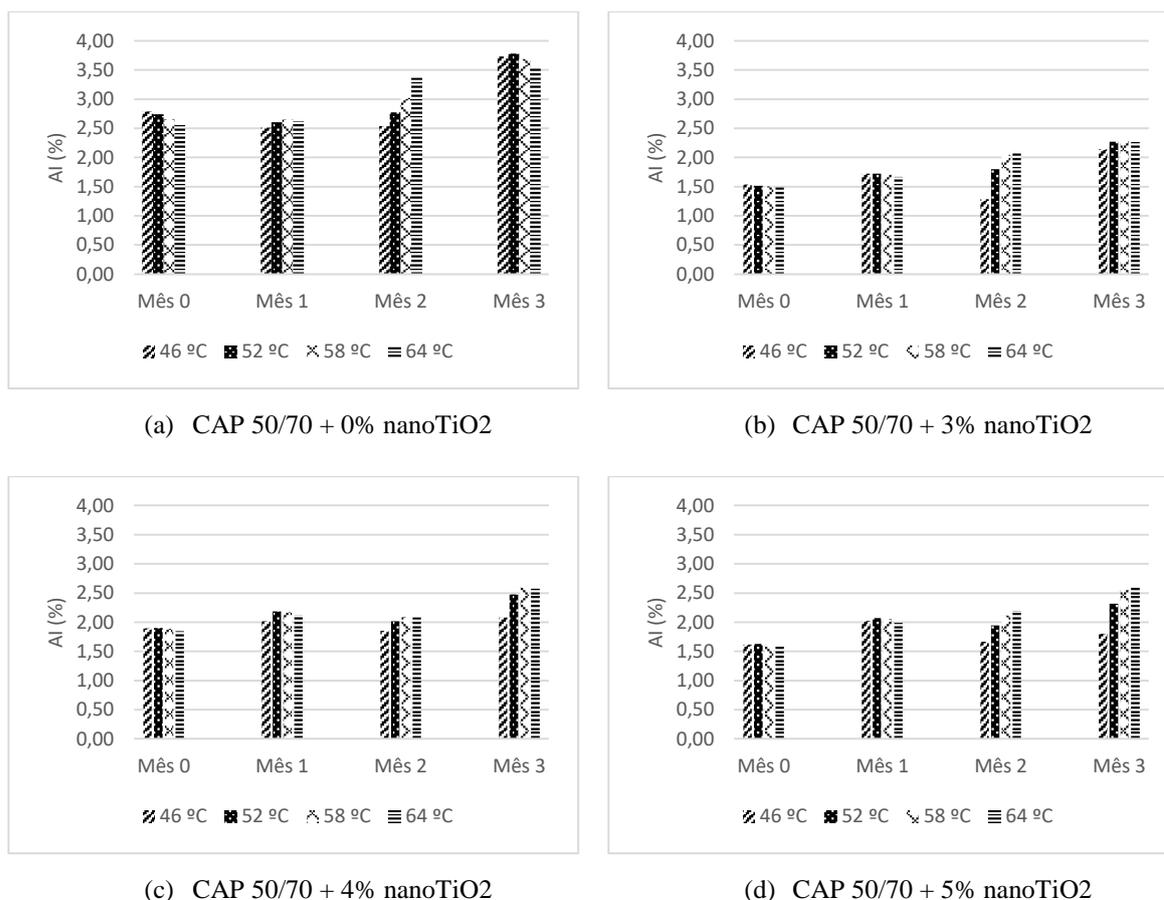
As Figuras 76 e 77 apresentam os resultados para o índice de envelhecimento dos ligantes utilizados na pesquisa. Em função da grande amostragem, optou-se por utilizar a apresentação dos gráficos por teores. Desta forma, pretende-se avaliar o comportamento de cada teor de nanopartículas de dióxido de titânio incorporada para os ligantes pós RTFO e para os 3 meses a que foram expostos a radiação UV, variação térmica e de umidade.

A Figura 76 apresenta os índices de envelhecimento com o CAP 50/70. De maneira geral observa-se que houve incrementos nos valores do AI. Este comportamento já era esperado, já que os ligantes haviam passado pelo procedimento de envelhecimento a curto prazo e às condições de exposição a que foram submetidos. A comparação dos resultados entre os gráficos mostra que os ligantes sem adição das nanopartículas de dióxido de titânio apresentaram maiores valores para o AI, o que significa dizer que este teor envelheceu mais, atingindo valores de 3,78 para o 3º mês de exposição à temperatura de 64°C.

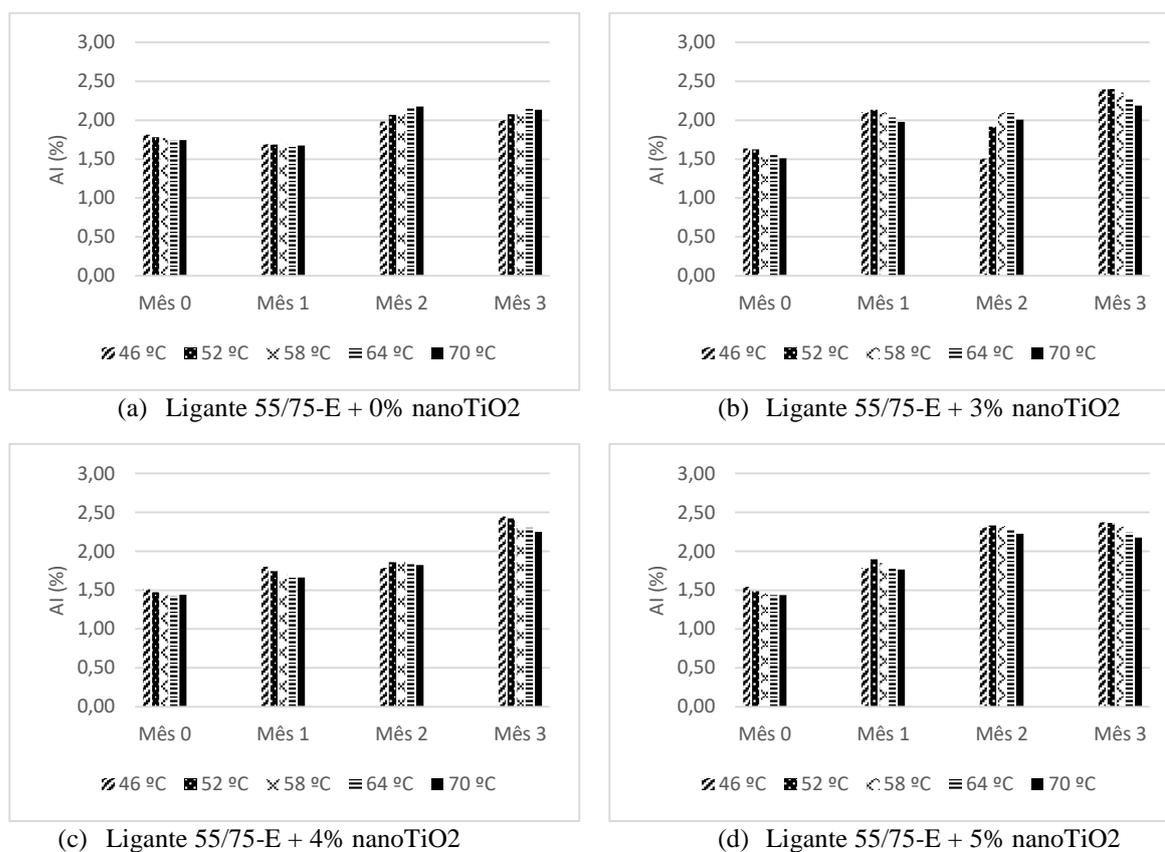
Dentre os teores de ligantes modificados com o  $\text{TiO}_2$ , o que obteve maior efeito contra o efeito do envelhecimento foi o teor de 4%, seguido dos 3% e por último o de 5%. No entanto, vale esclarecer que os valores obtidos para o índice de envelhecimento dentre os teores de

modificação foram semelhantes, o que pode ter relação com o fato de os valores obtidos terem sido extraídos de curvas do PG em degraus, o que pode resultar nas variações dos resultados para qualquer pequena mudança nas inclinações das retas. De maneira geral, a simples incorporação das nanopartículas de dióxido de titânio surtiu efeito no índice de envelhecimento, reduzindo este parâmetro para o CAP 50/70.

Figura 76 - Índice de envelhecimento para o CAP 50/70 e teores nanoTiO<sub>2</sub> incorporado



A Figura 77 apresenta os resultados obtidos do índice de envelhecimento para o ligante 55/75-E com teores de modificação utilizados. Assim como aconteceu com os ligantes modificados para o CAP 50/70, a exposição do ligante fez com que houvessem aumentos sucessivos no índice de envelhecimento, atingindo maiores valores para o 3º mês, como esperado. Para este ligante, já modificado com polímero, a incorporação das nanopartículas de dióxido de titânio não surtiu tanto efeito como para o CAP puro na ação contra o envelhecimento, uma vez que, pelos gráficos apresentados o AI permaneceu praticamente constante para todos os teores incorporados.

Figura 77 - Índice de envelhecimento para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO<sub>2</sub> incorporadas

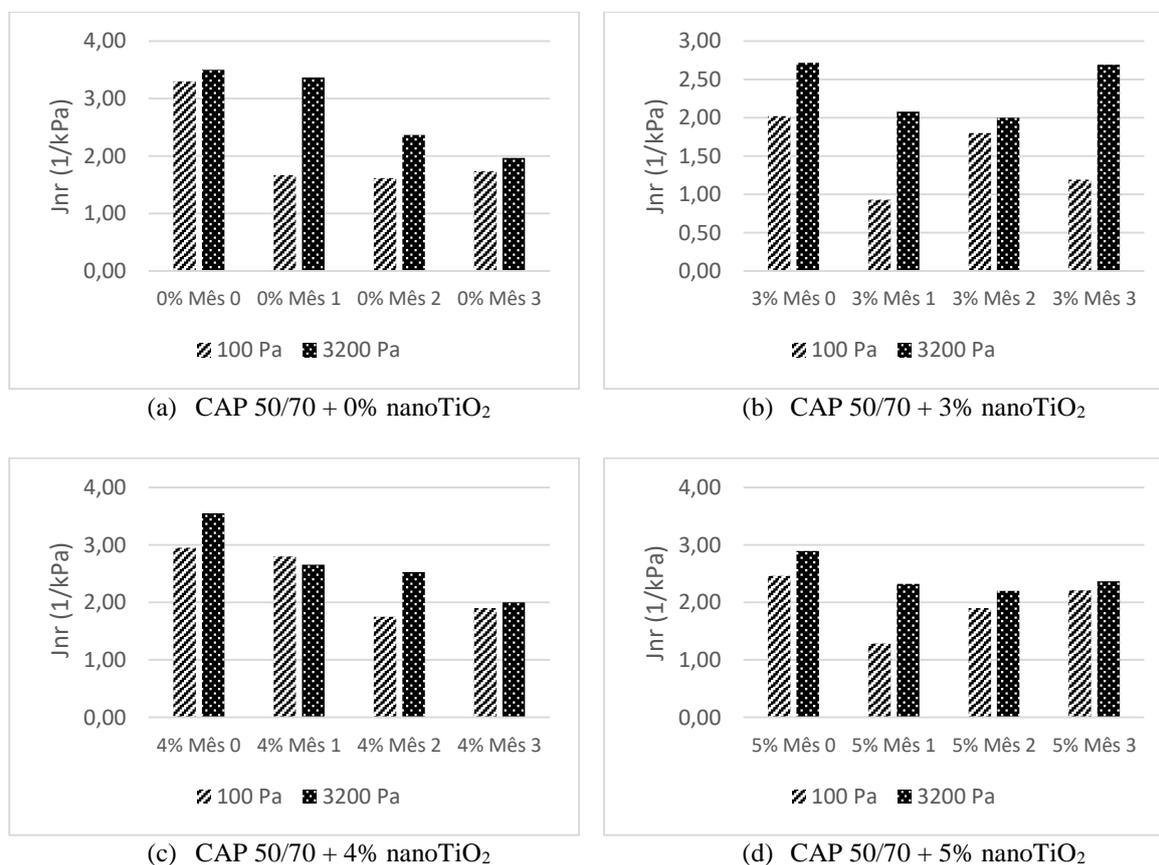
#### 4.3.3 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR)

Nesta etapa foram realizados os ensaios de fluência e recuperação sob tensões múltiplas para as amostras modificadas com TiO<sub>2</sub> com os dois ligantes estudados na pesquisa para os tempos de exposição UV a que foram submetidos. Nesta fase não serão apresentados os resultados de recuperação elástica, pelo fato de acrescentar gráficos ao texto que não contribuiriam para enriquecimento deste, uma vez que para todos os teores a recuperação se manteve constante independente do tempo de exposição UV.

A Figura 78 apresenta os resultados de compliâncias não recuperáveis para o CAP 50/70 para os teores de 0%, 3%, 4% e 5% de nanopartículas de dióxido de titânio, para as tensões de 100 Pa e 3200 Pa. Analisando o ligante puro, verifica-se que com o passar do tempo de exposição, os valores de J<sub>nr</sub> eram diminuídos para as tensões maiores (3200 Pa), chegando no 3º mês a um decréscimo de 44% do valor inicial. Para as tensões de 100 Pa o decréscimo foi imediato no primeiro mês e se manteve constante para os demais. Deve-se ressaltar que a atenção deve ser maior para os dados da compliância para os maiores valores de tensão, já que representam condições de aplicações de carga mais severas ao pavimento.

Para os ligantes modificados com nanopartícula verificou-se que todos os teores obtiveram melhoras nos valores obtidos para as compliâncias não recuperáveis, ou seja, os valores foram diminuídos significando redução da suscetibilidade do material à deformação permanente. Dentre os teores, o de 3% foi o que propiciou maiores reduções do Jnr com relação ao ligante puro inicialmente, no entanto, a partir do 3º mês os valores estabilizaram igualmente com os valores do ligante puro. A mesma tendência se sucedeu para os demais teores. Talvez, as reduções das compliâncias tenha relação com as propriedades fotocatalíticas do nanoTiO<sub>2</sub> que se apresentam como bons absorvedores de radiação UV, como afirma Liao et al. (2009) apud. Nascimento (2015) ou pelo aumento de rigidez do ligante pelo processo de exposição também constatado por Nascimento (2015).

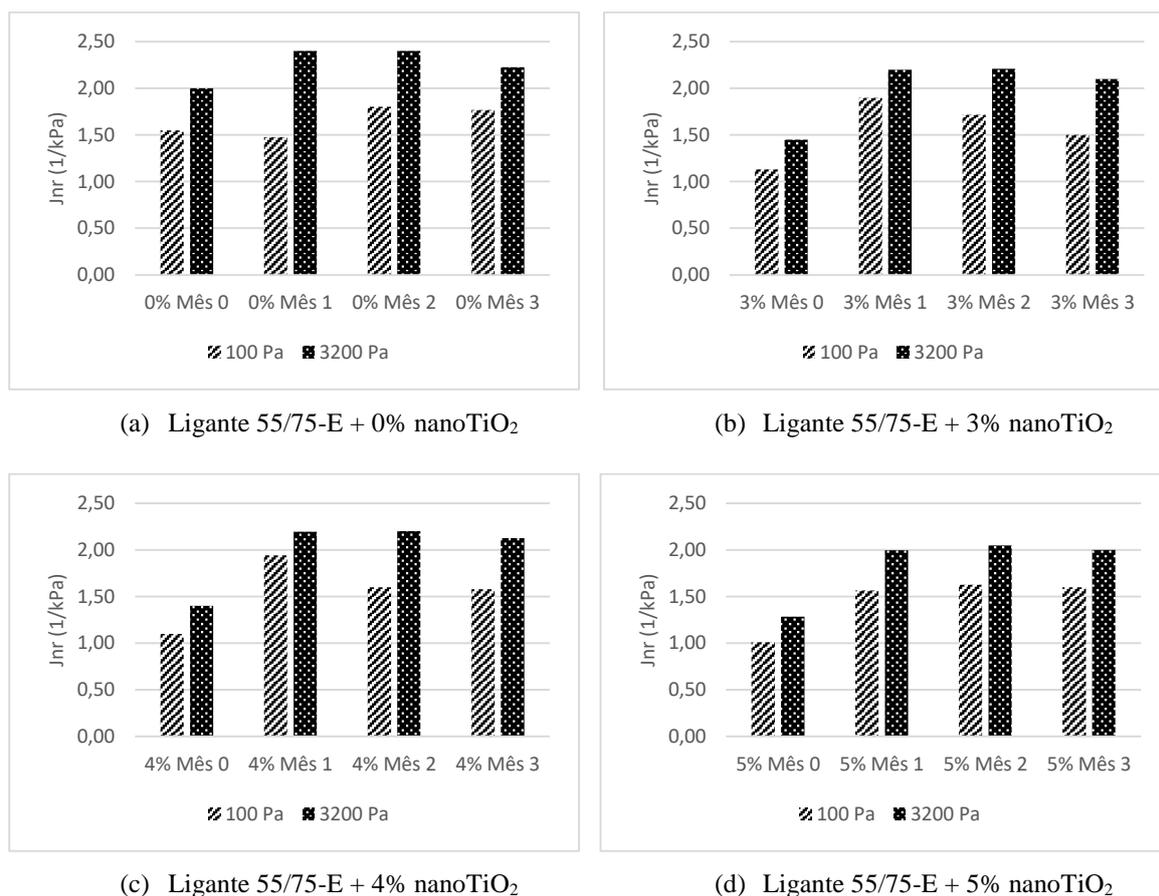
Figura 78 - Compliâncias não recuperáveis para o CAP 50/70 e teores de nanoTiO<sub>2</sub>



A Figura 79 apresenta os valores de Jnr para as amostras com ligante 55/75-E. Verifica-se de forma geral que após o primeiro mês houve aumento da compliância, sendo que estas estabilizaram nos meses subsequentes. Este comportamento era esperado já que a exposição dos ligantes ao envelhecimento UV faz com que os ligantes tenham sua rigidez aumentada ao longo do tempo, logo, a medida que o tempo passa, o ligante vai ficando mais rígido e menos

suscetível a este tipo de defeito. Comparando-se com a etapa anterior, onde os ligantes não sofreram variações do Jnr à medida em que foram adicionados teores de TiO<sub>2</sub>, pode-se perceber que com o passar do tempo, a adição do TiO<sub>2</sub> foi benéfica, pois demonstrou reduções do parâmetro de suscetibilidade a deformações permanentes.

Figura 79 – Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E e teores de nanoTiO<sub>2</sub>



#### 4.3.4 Varredura linear de amplitude (LAS)

Para as amostras dos ligantes pós RTFO e de exposição UV para os meses 0, 1, 2 e 3 foram traçados os gráficos das Figuras 80 e 81 que apresentam os resultados dos parâmetros A e B obtidos por meio do ensaio de varredura linear de amplitude.

Na Figura 80-a, ligante sem adição, observa-se que este apresentou menores valores para o parâmetro A, quando comparado as amostras das Figuras 80-b, 80-c e 80-d. Nestas verifica-se que no primeiro mês houve acréscimos nos valores deste parâmetro para todos os teores, exceto para o teor de 3%. Os demais meses também demonstraram maiores valores do parâmetro A indicando maior integridade do material. Nascimento (2015) também verificou este comportamento do ligante quando exposto a radiação UV, obtendo maior resistência ao

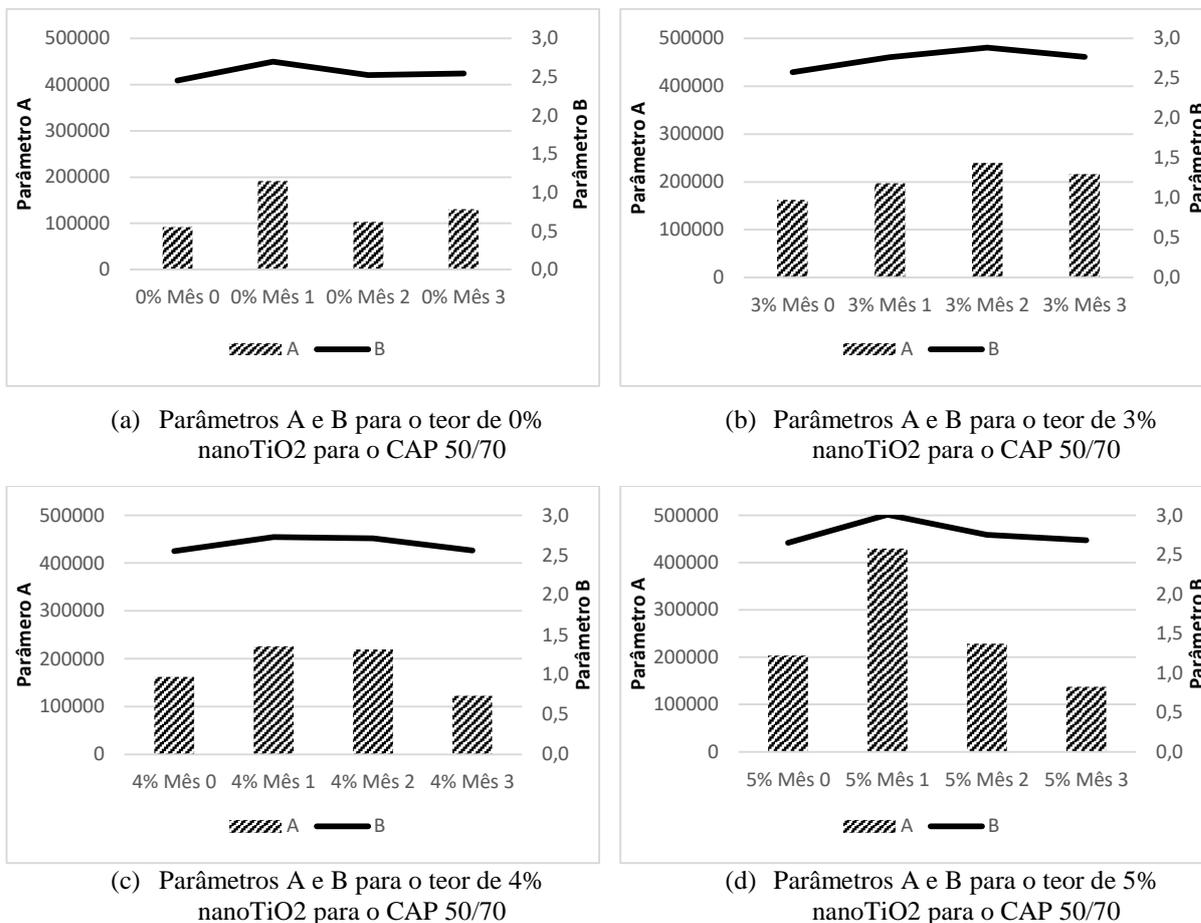
dano e maiores parâmetros de integridade quando o material era submetido a tais condições. Esses resultados estão de acordo com o verificado no FTIR para as amostras submetidas a radiação UV na idade de um mês, essas amostras apresentaram picos menos profundos de transmitância, portanto menor susceptibilidade oxidativa. Estudos químicos complementares devem ser realizados para auxiliar na compreensão deste comportamento do ligante, uma vez que sob condições de envelhecimento é esperado o aumento de sua rigidez.

O parâmetro B, que mede a sensibilidade aos níveis de deformação sofreu variações mais significativas para o teor de 0% e 5% de nanoTiO<sub>2</sub> ao longo do tempo, enquanto que os teores de 3% e 4% mantiveram maior estabilidade durante o período de exposição. O teor de 5% apresentou grandes variações do parâmetro A para os meses 1 e 3, indicando que provavelmente ocorreram erros experimentais.

De forma geral, a adição de nanopartículas de dióxido de titânio fez com que o parâmetro de integridade do material fosse aumentado, destacando-se que o teor de 3% que manteve uma integridade residual superior ao do ligante puro.

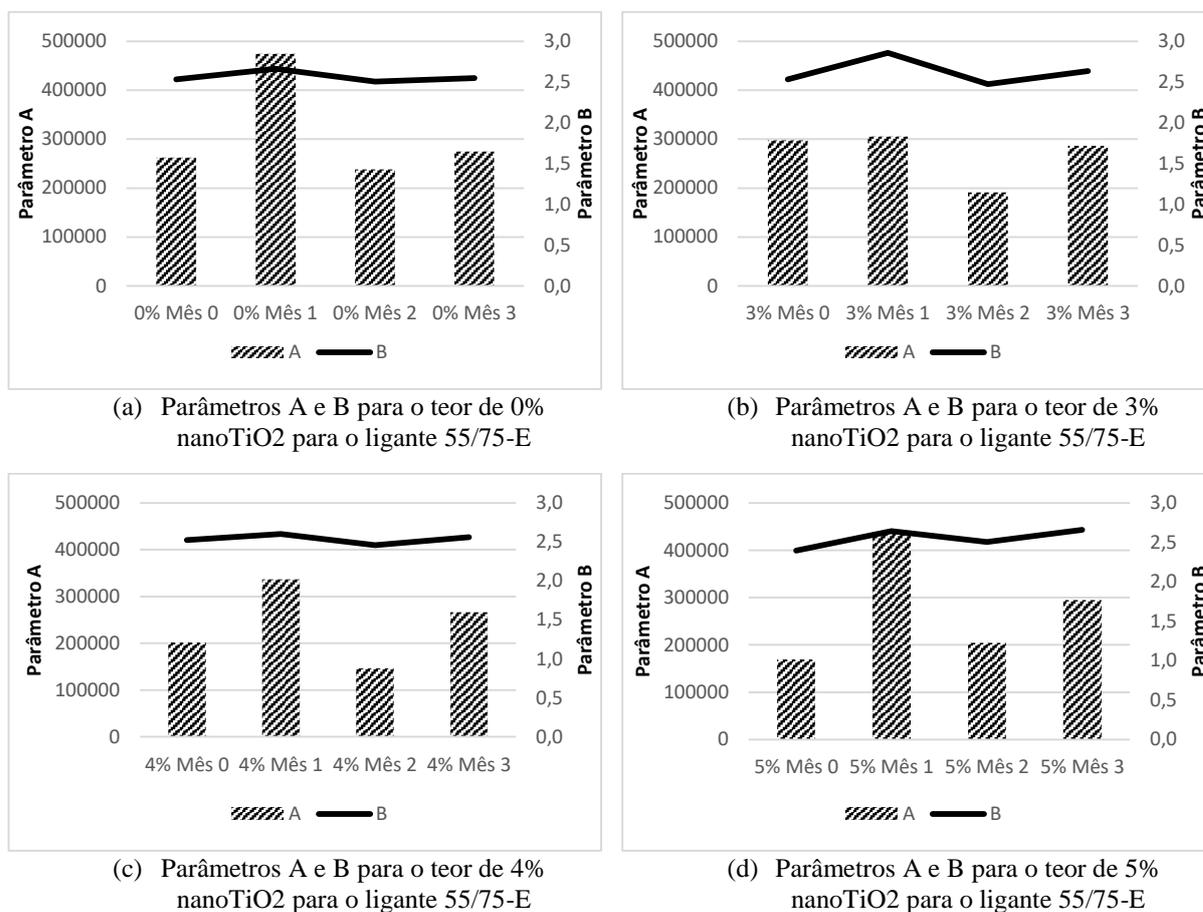
Para o ligante 55/75-E apresentado na Figura 81 verifica-se o mesmo padrão encontrado por Nascimento (2015), ou seja, aumento do parâmetro A após exposição UV para as amostras no primeiro mês de exposição, enquanto nos meses subsequente o comportamento persistiu, embora de forma mais tímida. Pode-se observar que para o teor de 0% houve um salto do valor do parâmetro A entre os meses 0 e 1, provavelmente pela ocorrência de erros experimentais. Os valores dos parâmetros A e B permaneceram praticamente constantes nas três amostras ensaiadas. Nos meses subsequentes verifica-se que houve estabilização do parâmetro A semelhante ao mês 0, indicando que talvez este seja de fato o comportamento do ligante, a exposição UV não afetou suas propriedades de integridade e de sensibilidade aos níveis de deformação. Este comportamento não era esperado, já que a análise de FTIR demonstrou alterações na formação dos grupos funcionais do ligante, indicando maior elasticidade e menor rigidez.

Figura 80 - Parâmetros A e B para o CAP 50/70 com os teores de modificação para os meses 0, 1, 2 e 3 de exposição UV



Quando comparados os teores de modificação com o passar do tempo observa-se que a adição de nanopartículas não forneceu maiores parâmetros de integridade do material, nem maior estabilidade ou diminuição da sensibilidade a níveis de deformação (parâmetro B), seguindo o mesmo comportamento do ligante não modificado, indicando que com o passar do tempo de exposição para estes parâmetros, a modificação com nanopartículas não favoreceu ou interferiu negativamente na resistência ao dano dos ligantes.

Figura 81 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E com os teores de modificação para os meses 0, 1, 2 e 3 de exposição UV



As Figuras 82, 83, 84 e 85 apresentam as curvas de tensão versus deformação obtidos para os ligantes nos 4 teores estudados nos períodos de exposição UV de 0, 1, 2 e 3 meses. Verifica-se que para todas as amostras estudadas, com o passar dos meses, os ligantes adquirem maiores resistências às tensões de cisalhamento, sendo possível visualizar em alguns gráficos suas projeções para a direita, indicando também maior resistência à deformações, no entanto esta variação é pequena indicando pouca contribuição para este parâmetro.

Observa-se que no 3º mês todos os ligantes atingiram tensões de ruptura ao cisalhamento em torno de 600 kPa, indicando que a adição das nanopartículas não afetou este parâmetro de resistência dos ligantes negativamente nem positivamente.

Figura 82 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 0% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

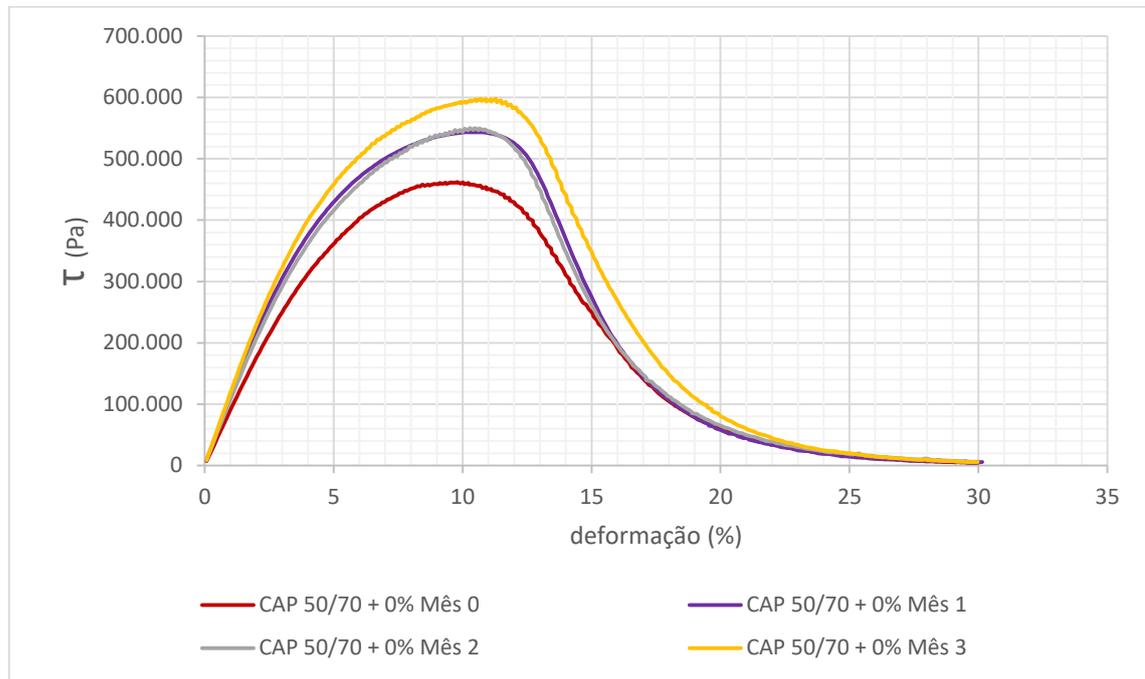


Figura 83 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 3% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

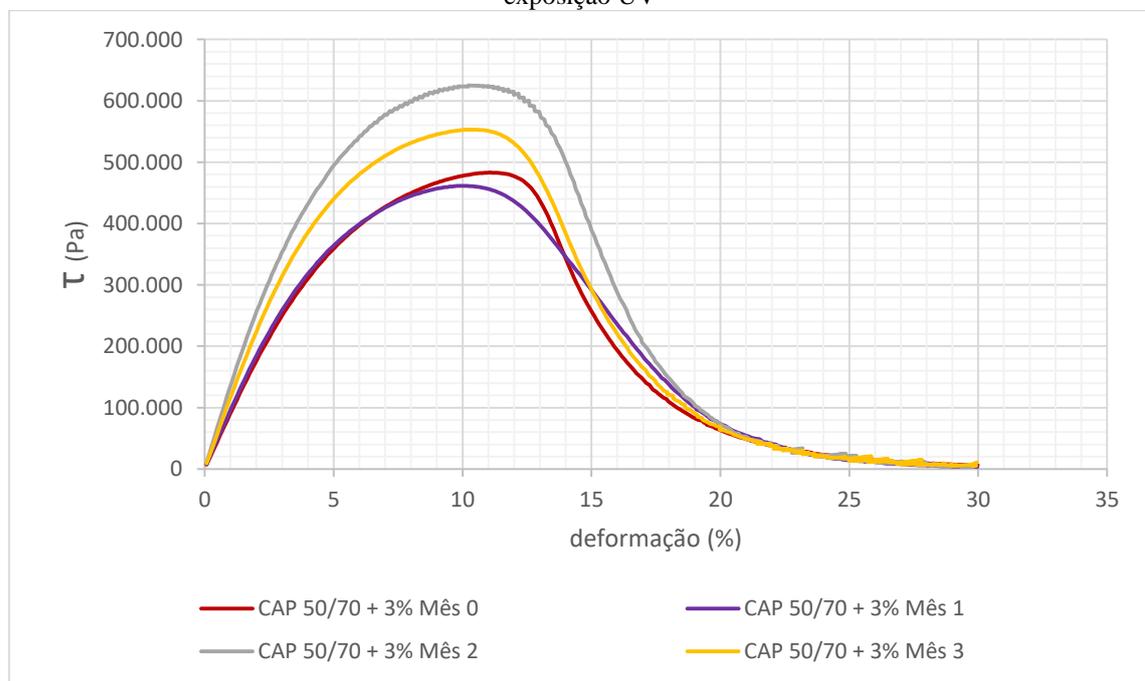


Figura 84 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 4% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

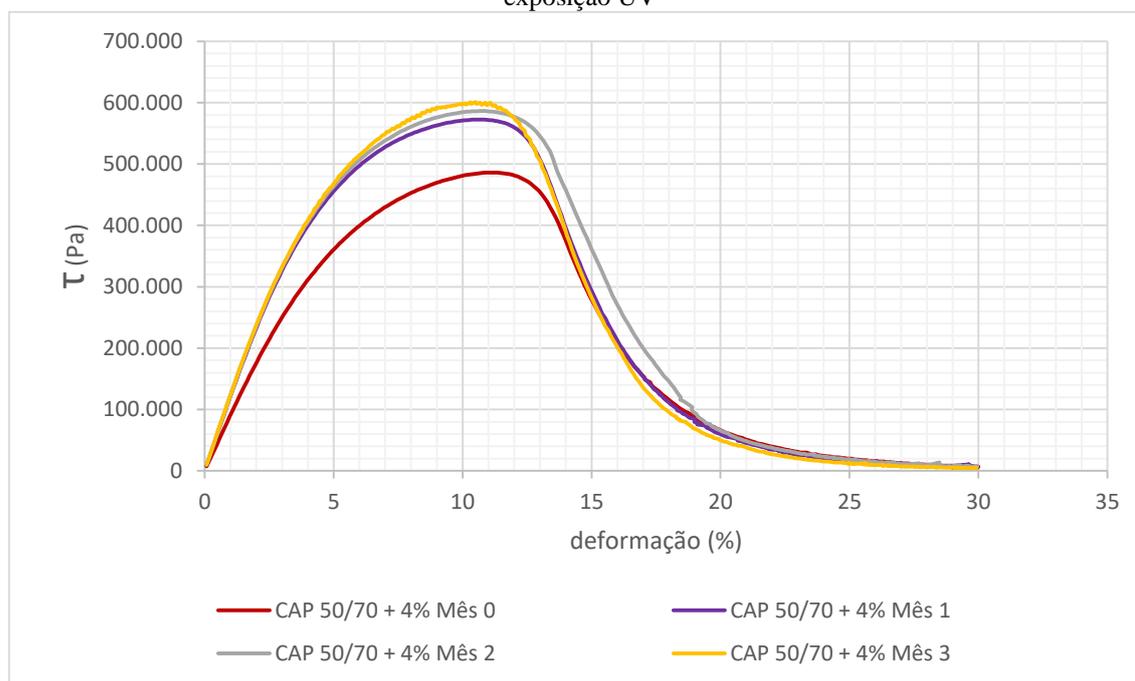
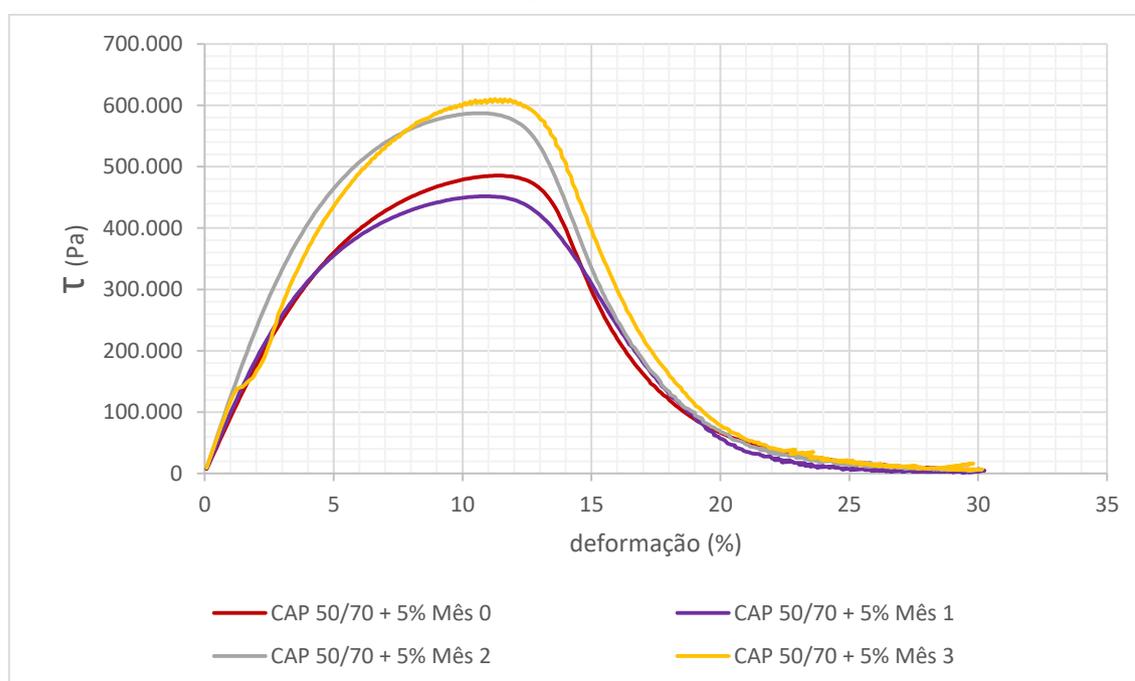


Figura 85 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o CAP 50/70 + 5% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV



As Figuras 86 a 89 apresentam as curvas de tensão deformação para o ligante 55/75-E e teores de modificação com nanoTiO<sub>2</sub> nos períodos de exposição UV. Na Figura 86, que apresenta o ligante não modificado, observa-se que as curvas referentes as idades de 1,2 e 3

meses de exposição UV estão sobrepostas, portanto evidenciando que o ligante, nestes 3 meses, apresentou menor resistência ao cisalhamento comparado com o ligante apenas envelhecido pelo procedimento RTFO.

Para os demais teores, as amostras do segundo mês de exposição apresentaram maiores picos de tensão de cisalhamento, em contrapartida, nos valores de integridade (parâmetro A) obtiveram valores menores no mesmo período. Indicando que, o material apesar de suportar maiores tensões, tornou-se mais frágil. Para o teor de 3% no 3º mês, demonstrou, para valores semelhantes de integridade, suportar maiores deformações.

Figura 86 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 0% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

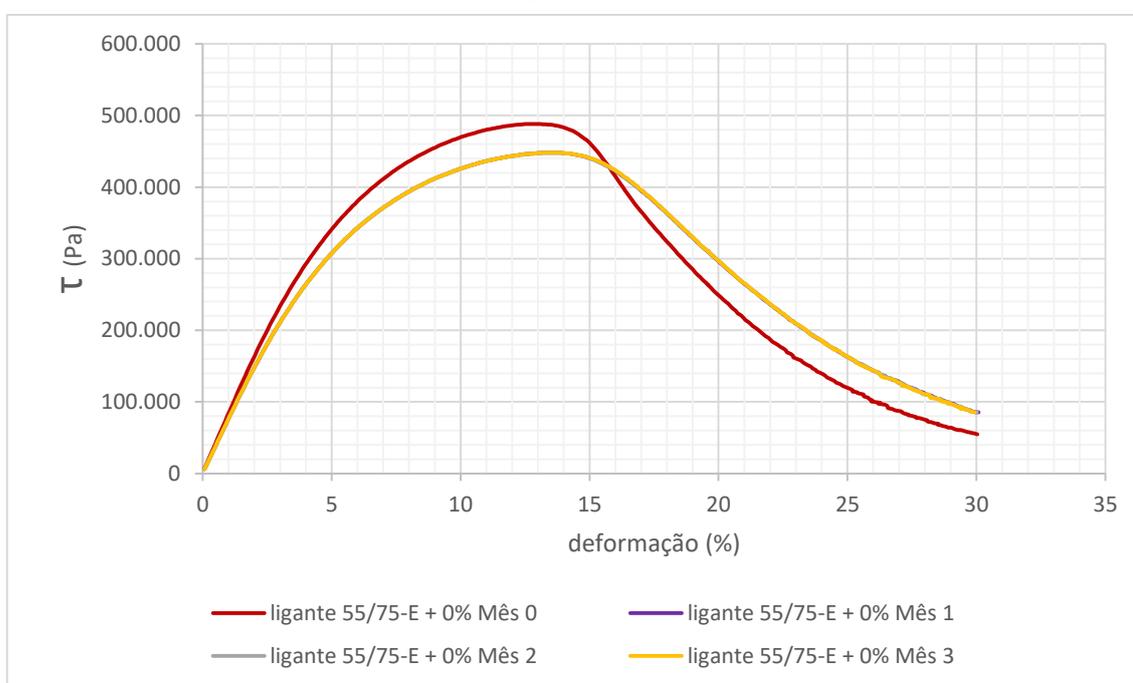


Figura 87 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

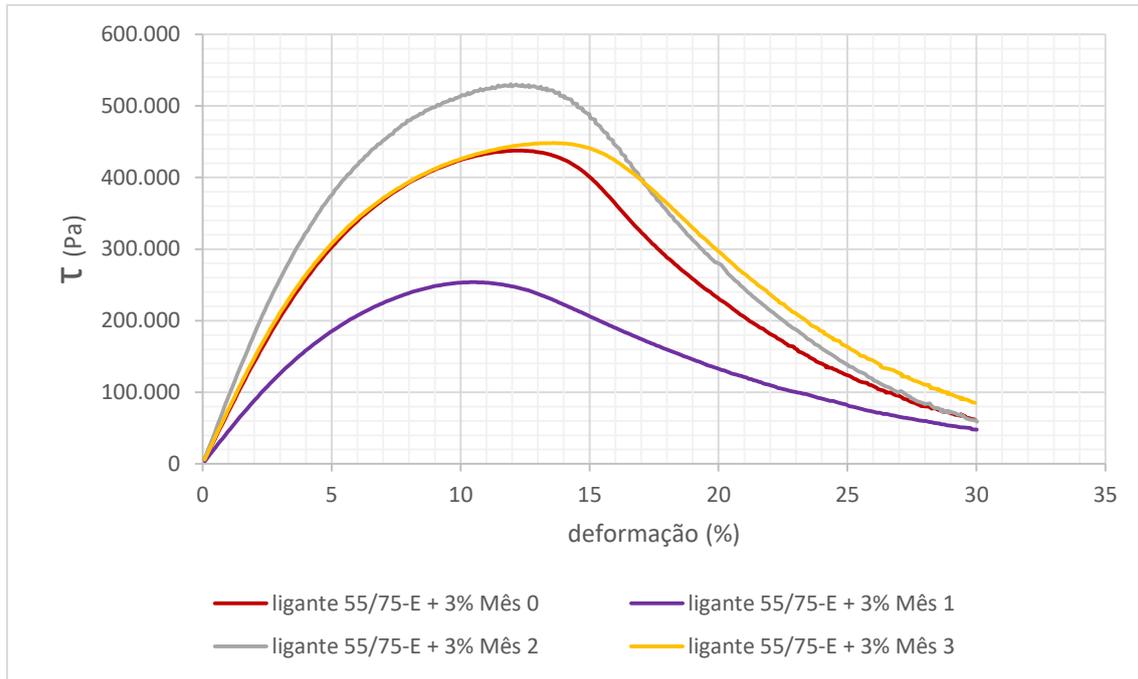


Figura 88 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 4% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV

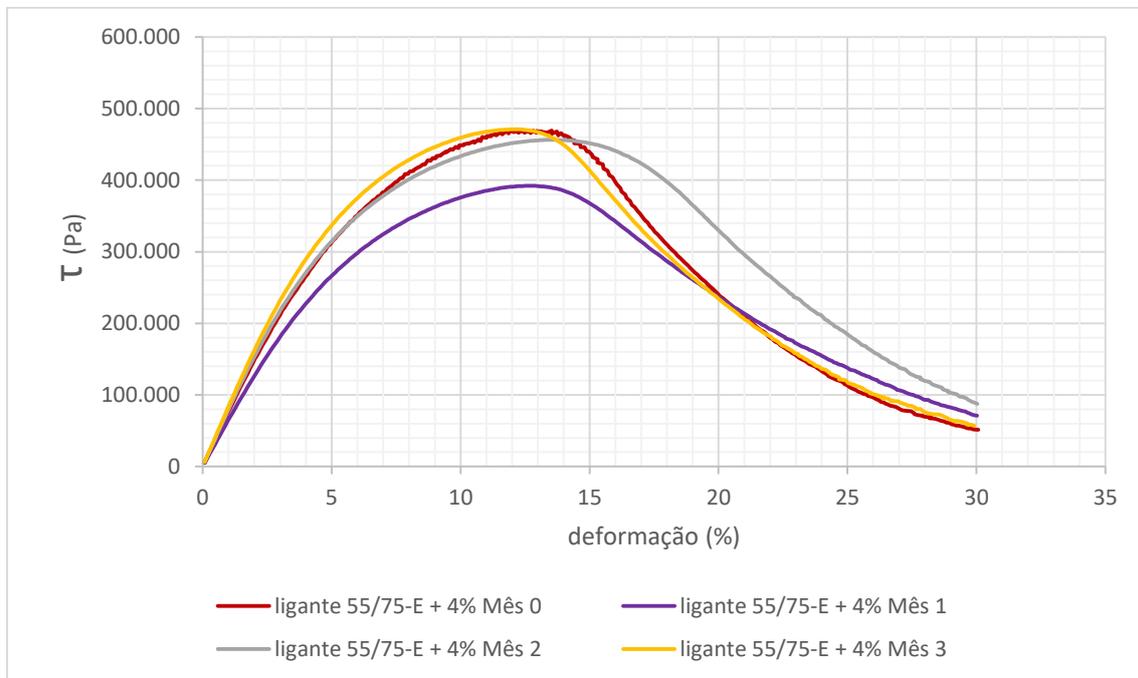
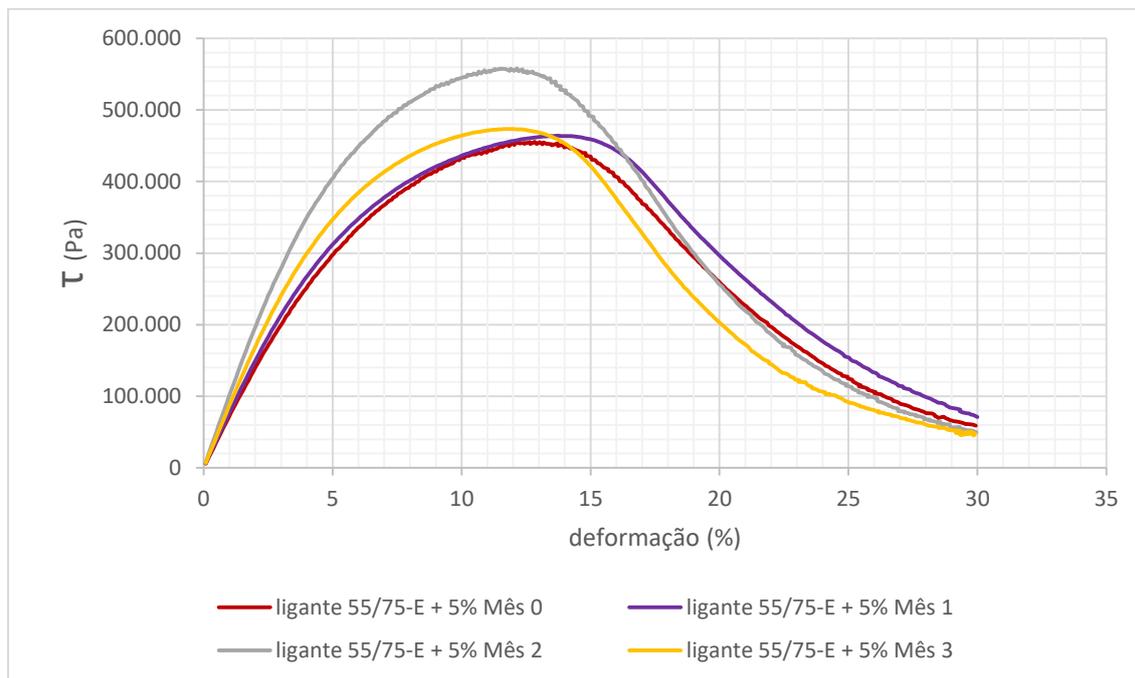


Figura 89 - Taxa de cisalhamento versus deformação para o ligante 55/75-E + 5% nanoTiO<sub>2</sub> durante os meses de exposição UV



#### 4.4 Análise dos ligantes modificados com nanopartículas modificadas superficialmente

Nesta etapa estão apresentados os resultados da análise das nanopartículas de dióxido de titânio modificadas superficialmente. De modo geral, diante dos resultados apresentados anteriormente, a incorporação das nanopartículas forneceram melhoras nos ensaios realizados nesta pesquisa, pois foram atingidas melhoras na resistência ao envelhecimento, diminuição do  $J_{nr}$  e aumento da resistência à fadiga. Entretanto, conforme apresenta no item 2.7, as nanopartículas podem estar aglomeradas no ligante asfáltico, o que ocasiona baixa dispersão destas partículas na matriz asfáltica.

Diante desta situação, buscou-se utilizar a modificação de superfície das nanopartículas de modo que fossem diminuídas a energia superficial das mesmas, diminuindo a sua aglomeração e facilitando a reação destas com a matriz asfáltica.

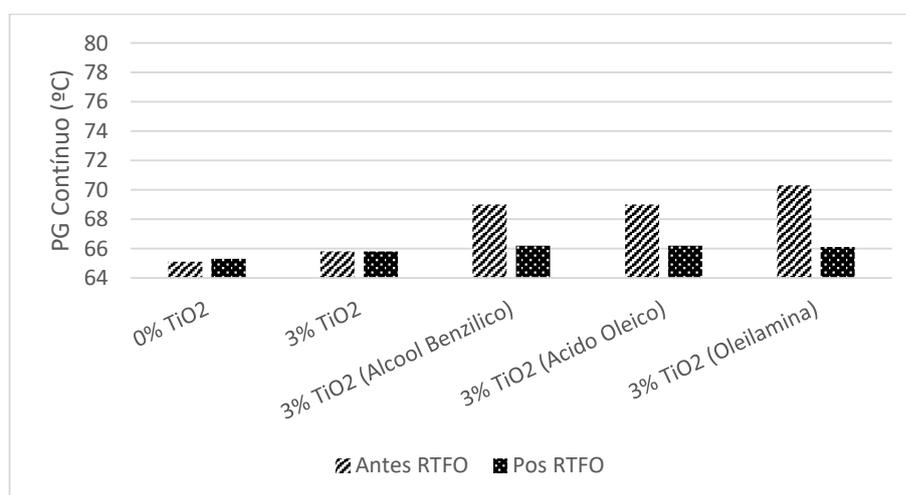
Para escolha do teor a ser incorporado, levou-se em consideração que os resultados demonstraram que de forma geral, na 2ª etapa, o teor que demonstrou melhores resultados foi de 3%, sendo este escolhido para a modificação dos ligantes asfálticos. Deste modo, nesta etapa, este teor foi modificado com três modificadores de superfície (álcool benzílico, ácido oleico e oleilamina) a fim de verificar qual promove maior dispersão das partículas.

#### 4.4.1 Grau de desempenho (PG)

Neste tópico serão apresentados os valores de grau de desempenho para os ligantes puros (referência) para os ligantes com adição de 3% de nanopartículas de dióxido de titânio puro e para os modificados com 3% de nanopartículas com cada um dos modificadores distintos, somando assim 5 teores diferentes a serem comparados.

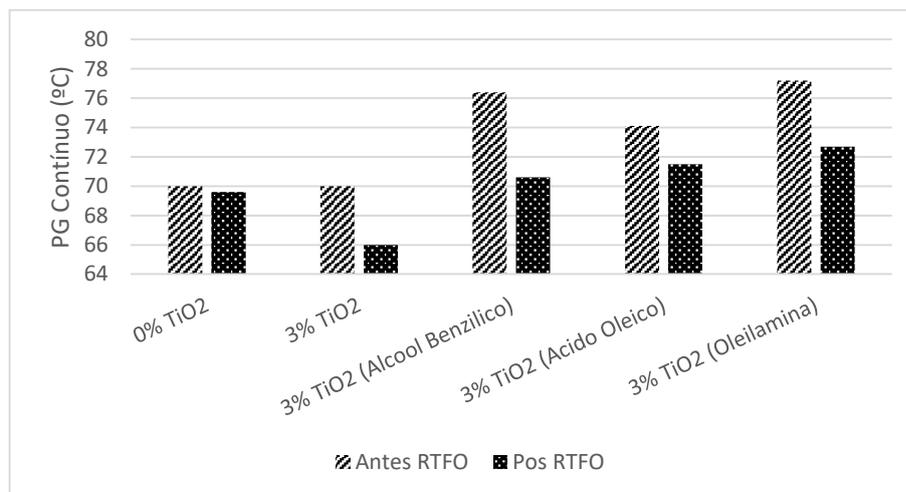
A Figura 90 apresenta o resultado com o CAP 50/70 nos teores estudados. Verifica-se que a modificação de superfície das nanopartículas fez com que aumentassem os PG antes do procedimento RTFO, no entanto, após este procedimento as amostras obtiveram valores de PG próximos ao teor de 3% de nanopartículas sem modificação, onde o teor que obteve maior diferença foi o das nanopartículas modificadas com oleilamina, que teve aumento de 0,5°C.

Figura 90 - Grau de desempenho para CAP 50/70 + 3% nanoTiO<sub>2</sub> modificados



A Figura 91 apresenta o grau de desempenho com o ligante 55/75-E. Assim como com o CAP 50/70, as maiores diferenças no PG foram para o ligante antes do procedimento RTFO, após este procedimento, os valores caíram. As nanopartículas modificadas com ácido oleico e oleilamina foram as que obtiveram maiores aumentos para o PG, sendo de 1,9 °C para o ácido oleico e 2,6°C para a oleilamina. Este é um indicador positivo de que a modificação de superfície surtiu efeito nas reações das nanopartículas de dióxido de titânio com o ligante asfáltico, fazendo com que a aglomeração das nanopartículas fosse diminuída conforme relatado por Rong et al. (2006) melhorando sua dispersão na matriz asfáltica.

Figura 91 - Grau de desempenho para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO2 modificados

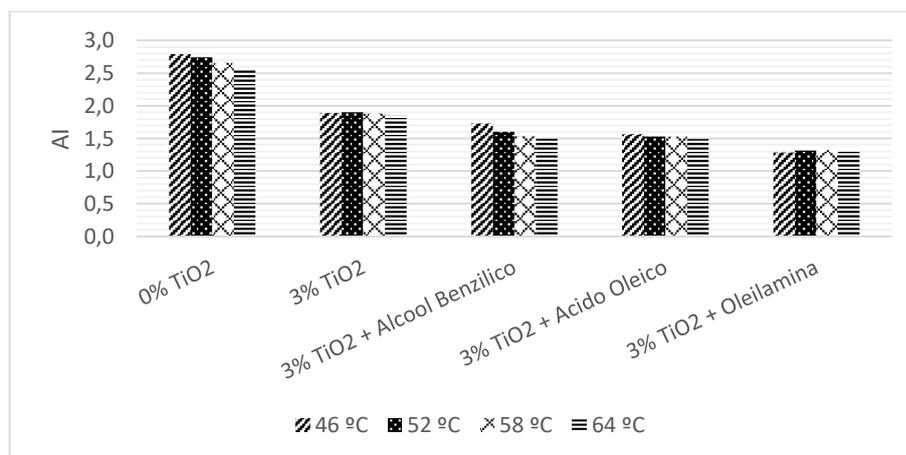


#### 4.4.1.1 Índice de envelhecimento

As Figuras 92 e 93 apresentam os resultados dos índices de envelhecimentos dos ligantes.

Na Figura 92 verifica-se que a modificação de superfície com os três materiais distintos obteve benefícios na reação das nanopartícula na matriz asfáltica, agindo para retardar o envelhecimento deste ligante. O agente modificador que melhor se comportou quanto ao AI foi a oleilamina, que chegou a atingir valores do índice de envelhecimento 53% menor que o ligante puro.

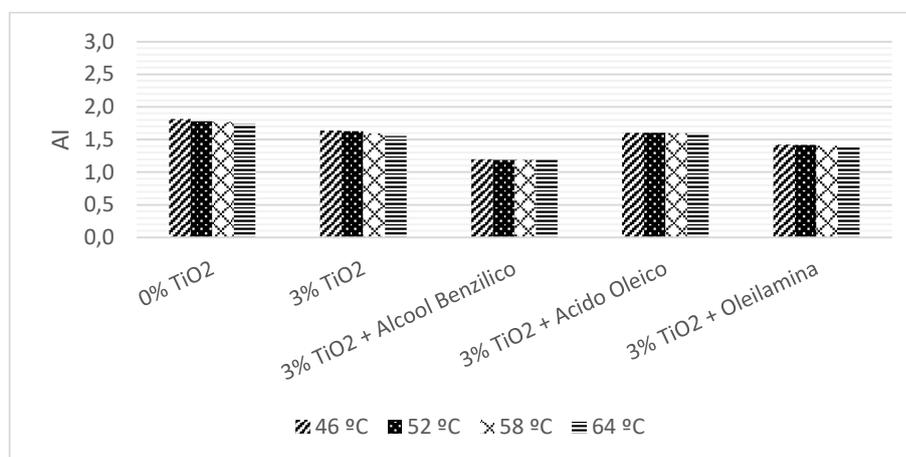
Figura 92 - Índice de envelhecimento para o CAP 50/70



A Figura 93 apresenta os AI para o ligante 55/75-E com as modificações realizadas. Verifica-se que para o ligante modificado com polímero SBS, a ação da nanopartícula quanto ao aspecto de envelhecimento não foi tão significativa como para os com o CAP 50/70, mas os

teores de nanopartículas com álcool benzílico obteve reduções de 34% do valor do ligante não modificado e com a oleilamina a redução foi de 22% no índice de envelhecimento.

Figura 93 - Índice de envelhecimento para o ligante 55/75-E



Com relação a análise deste parâmetro (envelhecimento) a modificação de superfície de nanopartículas de dióxido de titânio foi benéfica, pois retardou este processo nas amostras modificadas e houver aumento do PG dos ligantes, significando que estes ligantes atingirão critérios de falha em temperaturas superiores a suportadas sem a realização da modificação.

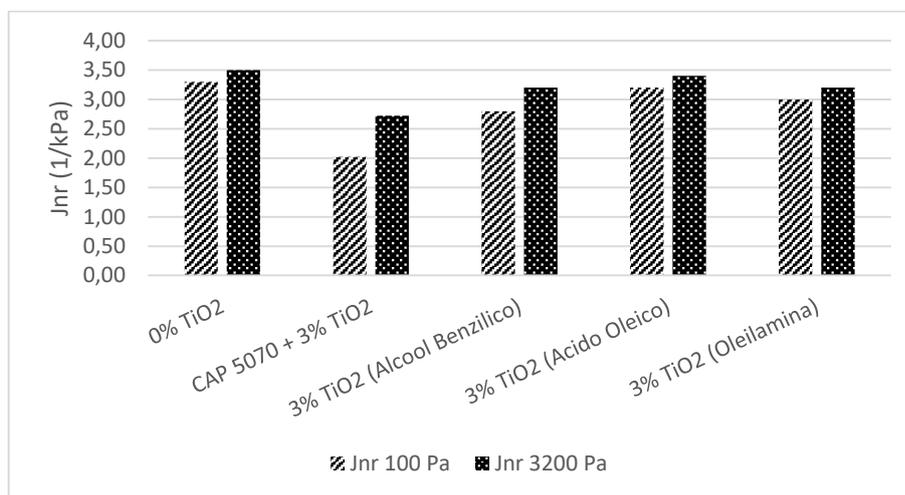
#### 4.4.2 Fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR)

Nesta fase, onde o teste verifica os parâmetros de compliância não recuperável ( $J_{nr}$ ) e recuperação elástica (%Rec), verificou-se que as modificações de superfície não obtiveram variações significativas para as recuperações elásticas para os ligantes com o CAP 50/70 e com o ligante 55/75-E. Para o primeiro ligante este comportamento era esperado, uma vez que este realmente não possui propriedades elásticas nos critérios admitidos pelo ensaio. Porém, para o segundo ligante esperava-se que a modificação com as nanopartículas causassem melhor interação entre o polímero e o ligante, influenciando neste parâmetro de recuperação elástica. Devido a estas condições avaliadas optou-se por não apresentar valores que não agregam conteúdo ao trabalho, uma vez que já foi verificado o mesmo comportamento em etapas anteriores.

A Figura 94 apresenta os dados obtidos para as compliâncias não recuperáveis com o CAP 50/70. Verifica-se que houve diminuições de cerca de 8% dos valores de  $J_{nr}$  de alta tensão (3200 Pa) para os teores modificados com álcool benzílico e oleilamina. Para o ácido oleico a redução foi de apenas 2,5%. Isto indica que, apesar de pequenas as variações, o álcool benzílico

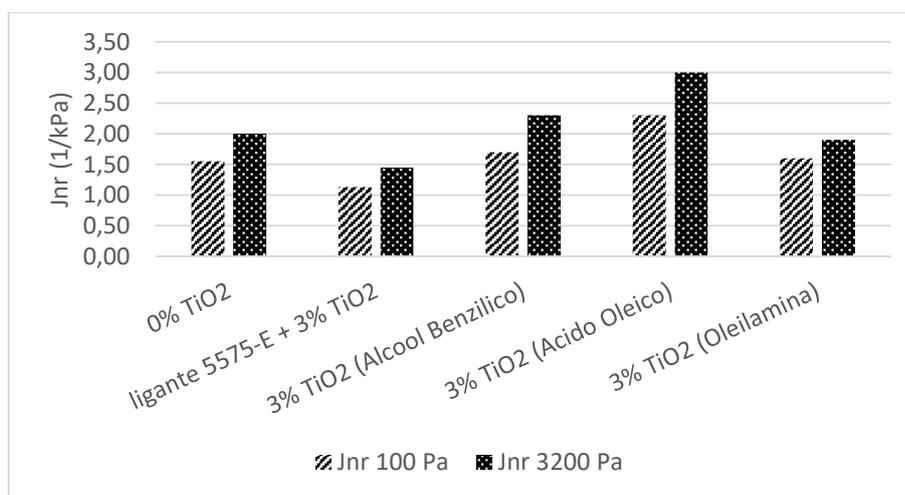
e a oleilamina possuem efeitos benéficos na modificação da superfície das nanopartículas que lhes permitem melhorar o desempenho do ligante quanto a sua resistência à deformação permanente.

Figura 94 - Compliâncias não recuperáveis com o CAP 50/70 + 3% nanoTiO<sub>2</sub> modificados



A Figura 95 apresenta os resultados das compliâncias com o ligante 55/75-E. Verifica-se que nesta situação, apenas a oleilamina obteve efeitos positivos na modificação da superfície do material e sua interação com o ligante asfáltico. A redução do Jnr neste caso foi de 5%, enquanto que os demais teores realizaram acréscimos nos valores de Jnr. De maneira geral, a modificação superficial das nanopartículas não indicaram melhoraria na resistência à deformação permanente dos ligantes estudados.

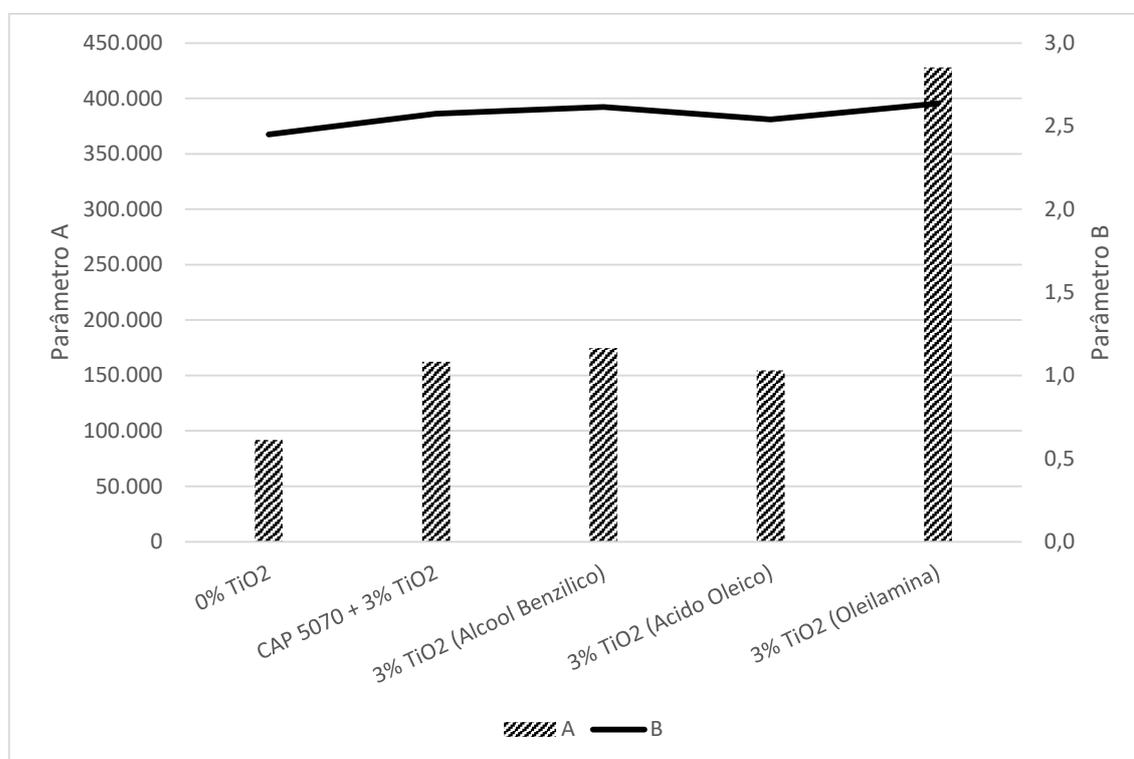
Figura 95 - Compliâncias não recuperáveis para o ligante 55/75-E + 3% nanoTiO<sub>2</sub> modificados



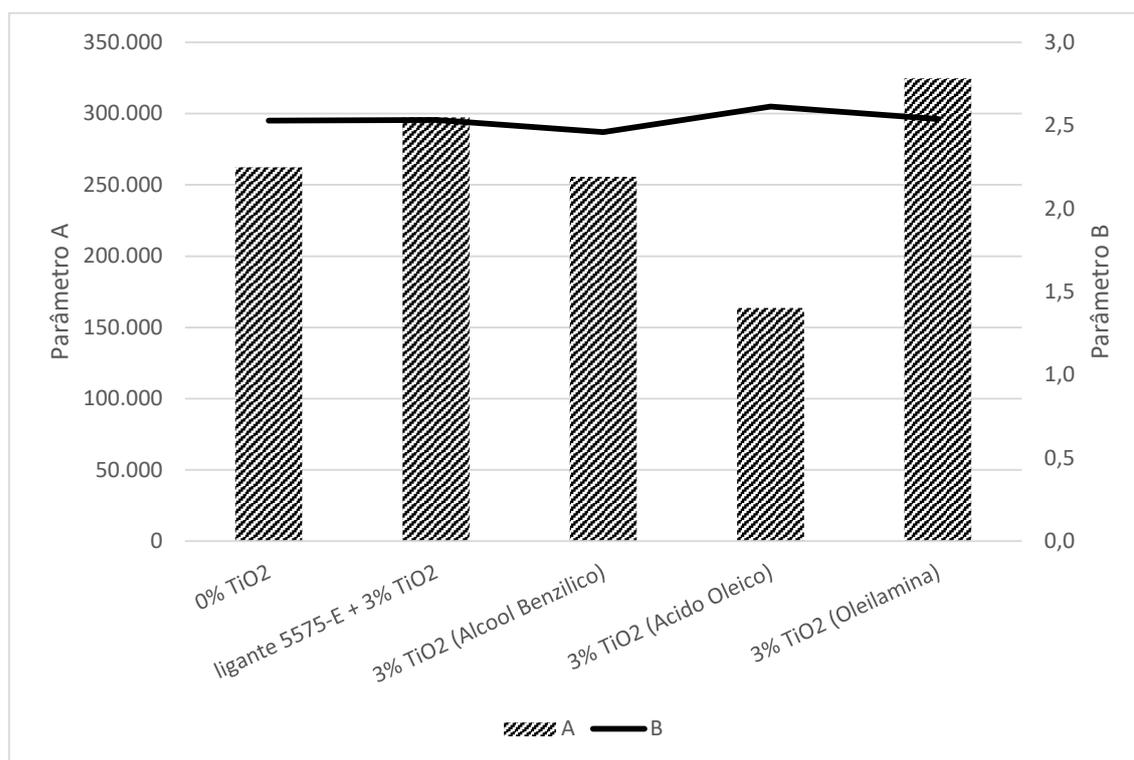
#### 4.4.3 Varredura linear de amplitude (LAS)

Nesta fase da quarta etapa foi realizado o ensaio de varredura linear de amplitude. As Figuras 96 e 97 apresentam os valores obtidos dos parâmetros A e B com o CAP 50/70 e ligante 55/75-E, respectivamente. Para o CAP 50/70 verifica-se que a modificação do nanoTiO<sub>2</sub> com oleilamina melhorou a interação das nanopartículas com o ligante asfáltico fazendo com que o parâmetro A aumentasse em 336% com relação ao ligante puro, ou seja indicando aumento de resistência ao dano. O Parâmetro B que mede a sensibilidade do material quanto ao nível de deformações permaneceu praticamente constante.

Figura 96 - Parâmetros A e B para o CAP 50/70 + nanoTiO<sub>2</sub>

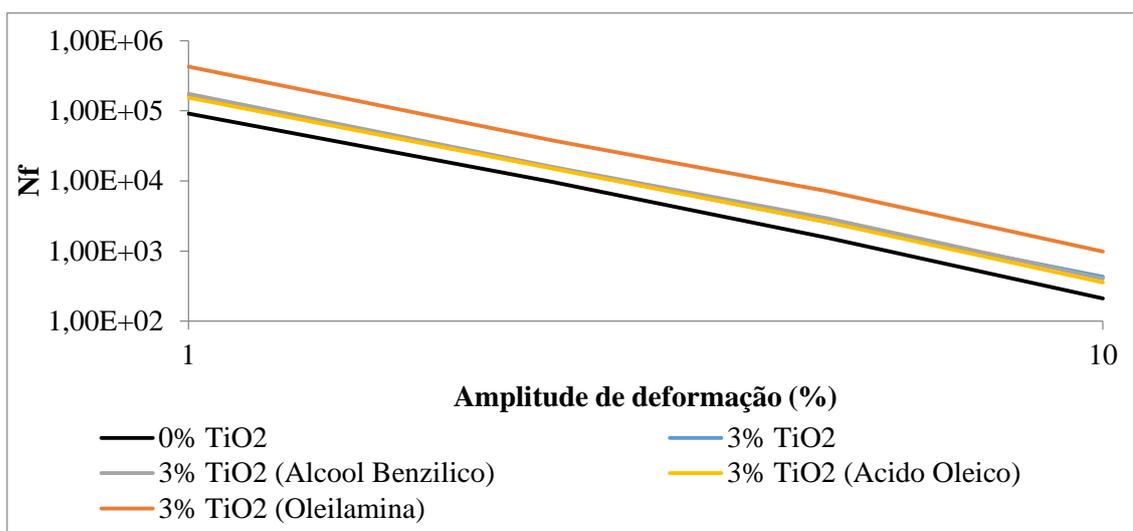


A modificação das nanopartículas com oleilamina no ligante 55/75-E obteve o mesmo rendimento positivo que o verificado para as amostras com o CAP 50/70. A modificação de superfície das nanopartículas e sua posterior incorporação ao ligante asfáltico forneceu ganhos de resistência ao dano apenas para esta modificação das nanopartículas. A sensibilidade aos níveis de deformação aplicada apresentou um comportamento praticamente constante.

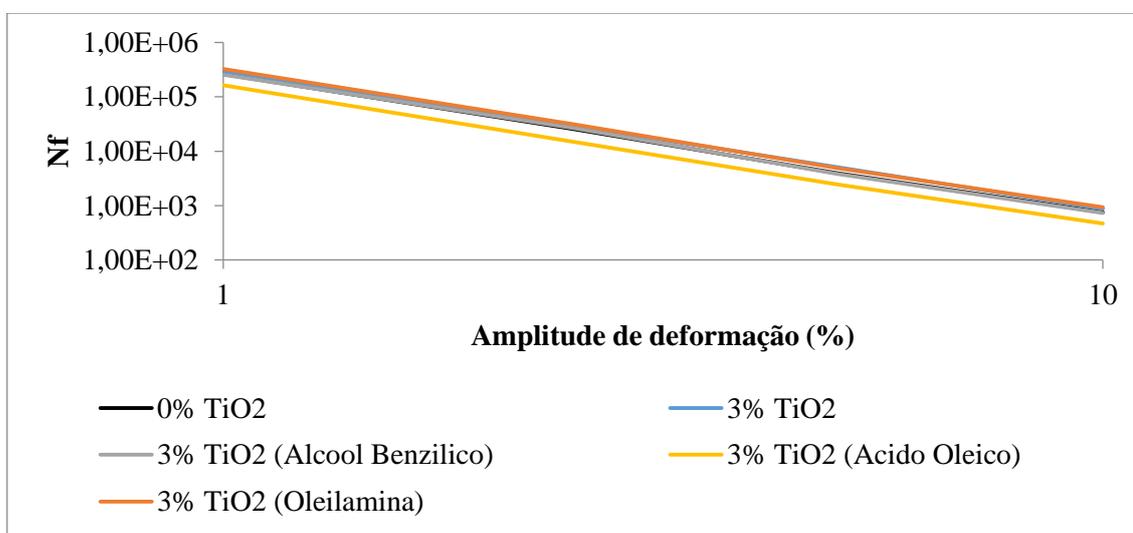
Figura 97 - Parâmetros A e B para o ligante 55/75-E + nanoTiO<sub>2</sub>

Para melhor observar o efeito da adição das nanopartículas no ligante asfáltico estudado estão plotados nas Figura 98 e 99 os gráficos de vida de fadiga (Nf) em função da amplitude de deformação para os CAP 50/70 e ligante 55/75-E, respectivamente. O número de ciclos na falha por fadiga indica o volume de tráfego que o material suportaria, em função da deformação aplicada, enquanto a deformação está atrelada às condições em que os materiais poderiam ser submetidos em termos de estrutura do pavimento (SOBREIRO, 2014).

A Figura 98 ilustra que os valores de Nf das amostras modificadas com dióxido de titânio, pós modificação com oleilamina, são maiores que os da amostra de ligante puro e demais nanopartículas pós modificação, tanto para baixas quanto para altas deformações. Isto indica que a adição de nanopartículas mostrou-se benéfica ao aumento da resistência do ligante à fadiga, sobressaindo sobre as demais.

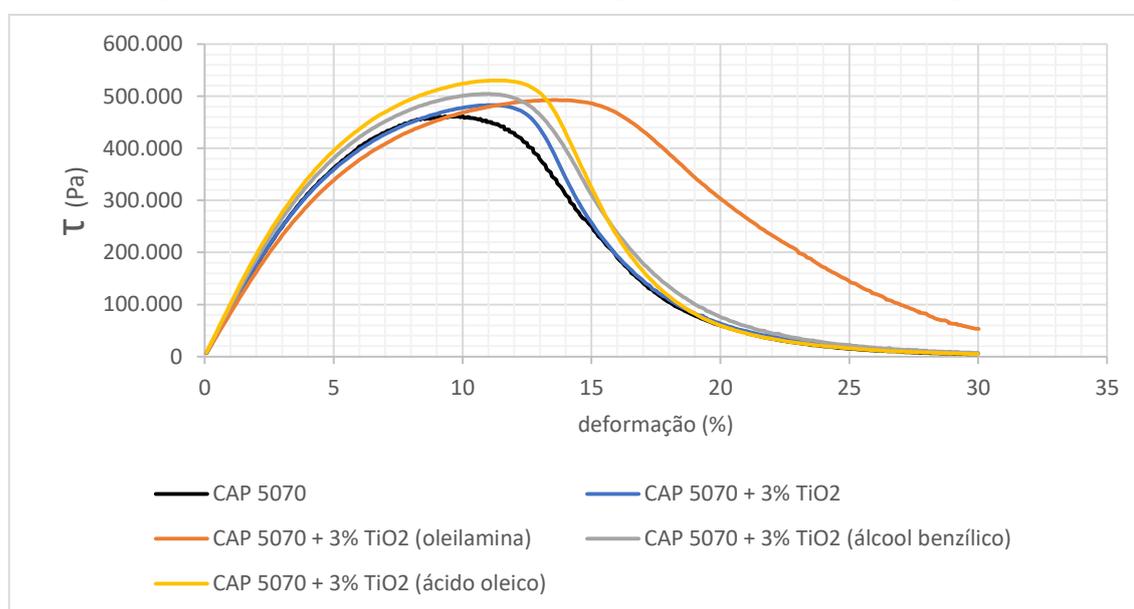
Figura 98 – Número de ciclos até a falha para o CAP 50/70 modificado com nanoTiO<sub>2</sub>

Para o ligante 55/75-E, a curva que representa as nanopartículas modificadas com ácido oleico mostra que houve decréscimo dos valores de  $N_f$  para todos os níveis de deformação. A curva das nanopartículas modificadas com álcool benzílico mostra que este praticamente não surtiu efeito nas propriedades referentes à resistência a fadiga do ligante em análise. A curva que sobressaiu sobre as demais foi a das nanopartículas modificadas com oleilamina, onde o número de ciclos foi superior ao puro em torno de 24%. O mal desempenho das modificações podem indicar que estas não afetaram de fato a superfície das nanopartículas e ao invés de funcionarem como dispersantes podem estar funcionando como aglomerantes, portanto podendo refletir negativamente (ácido oleico) ou até não afetar o ligante (álcool benzílico).

Figura 99 - Número de ciclos até a falha para o ligante 55/75-E modificado com nanoTiO<sub>2</sub>

As Figuras 100 e 101 apresentam os dados de tensão de cisalhamento versus deformação obtidos por meio do ensaio de varredura de amplitude. Na Figura 100 observa-se que todos os teores de ligante modificados obtiveram alcances maiores das tensões de cisalhamento e picos projetados para a direita do que o ligante puro, indicando que os ligantes suportam maior tensão e deformação. Destaca-se ainda que o ligante que possui as nanopartículas modificadas superficialmente com oleilamina, apresenta pico um tanto menor, que o de nanopartícula sem alguma modificação, mas este pico está mais projetado para a direita, em torno de 15% de deformação contra 12% dos demais teores. Portanto, esta modificação também incrementou a resistência a deformação e o pico de tensão cisalhante suportada com relação ao ligante puro.

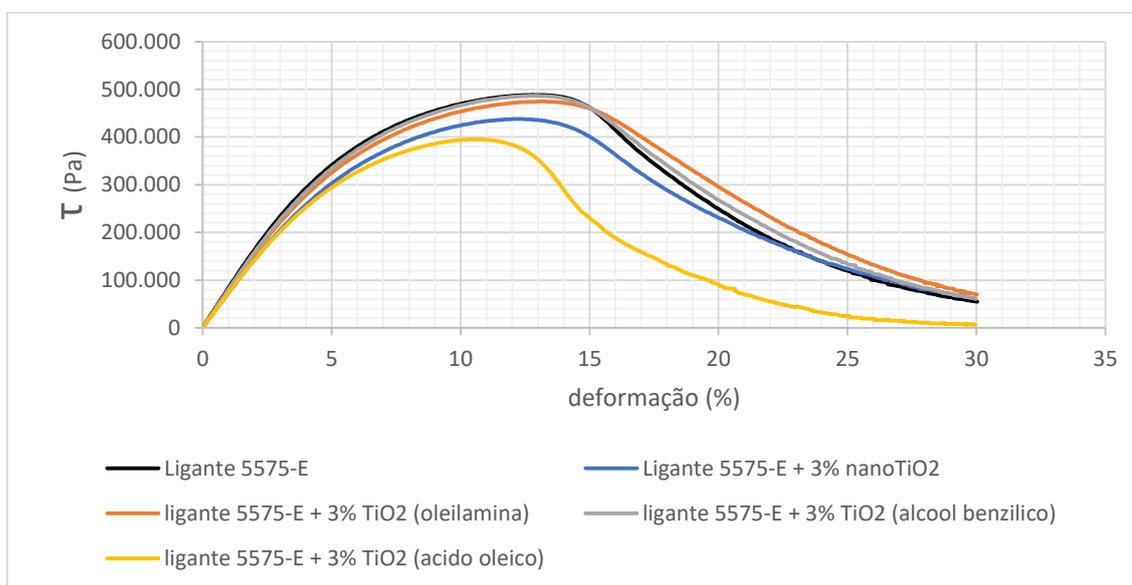
Figura 100 - Curvas de tensão x deformação para o CAP 50/70 + TiO<sub>2</sub> incorporado



A Figura 101 apresenta a curva tensão cisalhante x deformação com o ligante 55/75-E com o teor de 3% de nanopartículas com e sem modificação de superfície. Neste caso, verifica-se que as modificações de nanopartículas com ácido oleico influenciou negativamente o ligante, pois reduziu seu pico de tensão de cisalhamento suportada e também reduziu o nível de deformação em que este pico de resistência ocorreu, demonstrando que este ligante tornou-se menos resistente. As demais modificações apresentaram comportamento semelhante ao do ligante não modificado, porém, destaca-se que a modificação das nanopartículas com oleilamina fez com que o nível de tensão suportada não se modificasse tanto com relação ao ligante puro, mas fez com que o final da curva sofresse menor declínio, indicando que este

ligante provavelmente suporta maior deformação residual com relação ao ligante não modificado.

Figura 101 - Curvas de tensão x deformação para o ligante 55/75-E + TiO<sub>2</sub> incorporado



#### 4.5 Custo de incorporação das nanopartículas de nanoTiO<sub>2</sub> em ligantes asfálticos

Foram realizadas cotações dos materiais escolhidos para realização da pesquisa para que fosse realizada estimativas de custos de incorporações do material aos ligantes trabalhados. A Tabela 24 apresenta os valores dos materiais utilizados nas 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> etapa. A análise de custo com os modificadores de superfície das nanopartículas não foi possível, pelo fato deste material ter sido cedido e não ter sido possível o contato com a empresa fabricante para obtenção destes valores.

Tabela 24 - Custo de materiais utilizados na pesquisa

Material	Local de distribuição	Valor (R\$)	Quantidade	Mês de cotação
CAP 50/70	Ceará	1,46184	1 Kg	Mar/17
Ligante 55/75-E	Ceará	1,83617	1 Kg	Mar/17
NanoTiO <sub>2</sub>	Santa Catarina	29,37	25 Kg	Junho/17

A partir destes valores, foi calculado qual seria o custo dos ligantes com nanopartículas incorporadas, subtraindo da massa do ligante o teor de nanoTiO<sub>2</sub> a ser incorporado e ajustando o valor do produto final, retirando o custo do ligante subtraído e adicionando o custo das

nanopartículas. Desta maneira, para os teores de nanopartículas trabalhadas, o custo dos ligantes puros e modificados são apresentados na Tabela 25:

Tabela 25 - Custos dos ligantes modificados com nanopartículas

<b>Material</b>	<b>Custo/ton (R\$)</b>	<b>Material</b>	<b>Custo/Kg (R\$)</b>
CAP 50/70	1461,84	Ligante 55/75-E	1836,17
CAP 50/70 + 3% nano TiO <sub>2</sub>	1453,24	Ligante 55/75-E + 3% nano TiO <sub>2</sub>	1816,33
CAP 50/70 + 4% nano TiO <sub>2</sub>	1450,37	Ligante 55/75-E + 4% nano TiO <sub>2</sub>	1809,72
CAP 50/70 + 5% nano TiO <sub>2</sub>	1447,50	Ligante 55/75-E + 5% nano TiO <sub>2</sub>	1803,11

Da Tabela 25 pode-se verificar que, os ligantes incorporados com nanopartículas apresentam custos menores que os ligantes puros, isto se deve ao fato das nanopartículas serem mais baratas que o ligante asfáltico, ao substituir os ligantes por este material, o custo final do ligante modificado torna-se menor. Outra análise que pode ser feita é que, o CAP 50/70 modificado com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obteve melhor desempenho em alguns parâmetros como vida de fadiga (Nf) e redução do índice de envelhecimento, com custos menores que o ligante puro.

#### **4.6 Resumo dos resultados obtidos na pesquisa**

Em função do grande volume de ensaios e dos resultados obtidos na pesquisa, optou-se por apresentar as Tabelas 26, 27 e 28, com resumo de resultados dos ensaios das 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> etapas, respectivamente, desenvolvidas.

Tabela 26 - Resumo dos resultados obtidos na pesquisa – 1ª etapa

Teores de nanopartículas incorporadas		CAP 50/70				Ligante 55/75-E				
		0%	3%	4%	5%	0%	3%	4%	5%	
Penetração	antes RTFO	57,00	54,00	53,00	51,00	56,00	51,00	48,00	44,00	
	pós RTFO	41,00	40,00	39,00	37,00	42,00	39,00	37,00	34,00	
	retida	71,93	74,07	73,58	72,55	75,00	76,47	77,08	77,27	
Ponto de amolecimento	antes RTFO	49,00	51,00	51,00	51,50	52,00	53,50	54,00	54,50	
	pós RTFO	52,50	53,50	54,00	54,50	56,00	57,00	58,00	58,00	
Índice de suscetibilidade térmica		-1,15	-0,77	-0,81	-0,78	-0,44	-0,31	-0,34	-0,43	
Viscosidade rotacional	antes RTFO	135 °C	370,00	600,00	598,00	597,50	978,00	983,00	1012,50	1060,00
		150 °C	184,00	289,00	280,00	282,00	464,00	468,00	483,00	504,00
		177 °C	67,50	95,50	95,00	95,00	157,00	157,00	161,00	166,00
	pós RTFO	135 °C	481,00	500,00	522,50	517,50	1428,00	1355,00	1363,00	1371,00
		150 °C	239,20	240,00	249,00	247,00	650,00	619,00	623,00	627,00
		177 °C	87,75	82,00	85,00	85,00	208,00	198,00	201,00	203,00
Perda de Massa (%)		0,04	0,030	0,035	0,039	0,049	0,041	0,034	0,039	
Performance Grade	antes RTFO	65,10	65,80	65,80	65,80	70,00	70,00	70,10	70,10	
	pós RTFO	65,30	65,60	65,40	65,50	69,60	66,00	66,00	66,00	
Índice de envelhecimento a 46°C		2,79	1,89	1,54	1,62	1,81	1,64	1,51	1,54	
Complância não recuperável Jnr	100 Pa	3,30	2,02	2,95	2,46	1,55	1,13	1,10	1,01	
	3200 Pa	3,50	2,72	3,55	2,90	2,00	1,45	1,40	1,29	
Recuperação média (%)	100 Pa	1,70	16,34	12,26	9,45	36,20	38,97	37,70	35,00	
	3200 Pa	0,40	0,83	1,74	0,80	22,80	25,60	26,00	29,35	
Jnr diff		0,06	0,35	0,20	0,18	0,29	0,28	0,27	0,28	
Parâmetro A		91770	162400	162100	203500	262500	297300	201300	169400	
Parâmetro B		2,45	2,58	2,55	2,65	2,53	2,53	2,53	2,40	

Tabela 27 - Resumo de resultados obtidos na pesquisa – 2ª etapa

Teores de nanopartículas incorporadas		CAP 50/70				Ligante 55/75-E				
		0%	3%	4%	5%	0%	3%	4%	5%	
Performance Grade	antes RTFO	65,10	65,80	65,80	65,80	70,00	70,00	70,10	70,10	
	pós RTFO	63,50	65,60	65,40	65,50	69,60	66,00	66,00	66,00	
	mês 1 (UV)	65,40	65,90	65,50	65,70	69,60	69,90	69,60	69,80	
	mês 2 (UV)	65,80	69,10	69,30	69,40	72,40	71,20	71,20	72,90	
	mês 3 (UV)	68,20	71,00	70,40	70,90	72,40	72,90	72,90	72,70	
Índice de envelhecimento a 46°C	mês 0 (UV)	2,79	1,54	1,89	1,62	1,81	1,64	1,51	1,49	
	mês 1 (UV)	2,51	1,72	2,01	2,02	1,69	2,10	1,80	1,79	
	mês 2 (UV)	2,54	1,29	1,85	1,67	1,98	1,51	1,79	2,31	
	mês 3 (UV)	3,73	2,14	2,08	1,80	2,00	2,40	2,45	2,37	
Compliance não recuperável Jnr	100 Pa	mês 0 (UV)	3,30	2,02	2,95	2,46	1,55	1,13	1,10	1,01
		mês 1 (UV)	1,67	0,93	2,80	1,28	1,48	1,90	1,94	1,57
		mês 2 (UV)	1,61	1,80	1,75	1,90	1,80	1,71	1,60	1,63
	3200 Pa	mês 3 (UV)	1,73	1,19	1,90	2,21	1,77	1,50	1,58	1,60
		mês 0 (UV)	3,50	2,72	3,55	2,90	2,00	1,45	1,40	1,29
		mês 1 (UV)	3,37	2,08	2,65	2,32	2,40	2,20	2,20	2,00
		mês 2 (UV)	2,36	2,00	2,53	2,20	2,40	2,21	2,20	2,05
		mês 3 (UV)	1,97	2,69	2,00	2,36	2,23	2,10	2,30	2,00
		mês 0 (UV)	91770	162400	162100	203500	262500	297300	201300	169400
Parâmetro A	mês 1 (UV)	191200	197200	226100	429600	474600	305700	336500	439400	
	mês 2 (UV)	162900	239500	219600	228400	238100	191500	146200	204400	
	mês 3 (UV)	130800	216300	122500	137700	274600	286600	266200	295400	
	mês 0 (UV)	2,45	2,58	2,55	2,65	2,53	2,53	2,53	2,40	
Parâmetro B	mês 1 (UV)	2,70	2,77	2,73	3,01	2,66	2,86	2,60	2,64	
	mês 2 (UV)	2,52	2,89	2,71	2,75	2,51	2,47	2,46	2,50	
	mês 3 (UV)	2,55	2,77	2,56	2,68	2,55	2,63	2,56	2,66	

Tabela 28 - Resumo de resultados obtidos na pesquisa – 3ª etapa

Teores de nanopartículas incorporadas		CAP 50/70					Ligante 55/75-E				
		0%	3%	3% mod. AB <sup>1</sup>	3% mod. AO <sup>2</sup>	3% mod. O <sup>3</sup>	0%	3%	3% mod. AB <sup>1</sup>	3% mod. AO <sup>2</sup>	3% mod. O <sup>3</sup>
Performance Grade	antes RTFO	65,1	65,80	69,00	69,00	70,30	70,00	70,00	76,40	74,10	77,20
	pós RTFO	65,30	65,80	66,20	66,20	66,10	69,60	66,00	70,60	71,50	72,70
Índice de envelhecimento a 46°C		2,79	1,89	1,73	1,56	1,28	1,81	1,64	1,20	1,60	1,42
Complância não recuperável Jnr	100 Pa	3,3	2,02	2,80	3,20	3,00	2,00	1,13	1,70	2,30	1,60
	3200 Pa	3,50	2,72	3,20	3,40	3,20	1,55	1,45	2,30	3,00	1,90
Parâmetro A		91770	162400,00	174800,00	154600,00	427900,00	262500,00	297300,00	255600,00	163600,00	324800,00
Parâmetro B		2,45	2,58	2,62	2,54	2,64	2,53	2,53	2,46	2,61	2,54

<sup>1</sup>Álcool benzílico<sup>2</sup>Ácido oleico<sup>3</sup>Oleilamina

## 5 CONCLUSÕES

A incorporação de nanopartículas em ligantes asfálticos pode proporcionar benefícios como diminuição da deformação permanente, aumento da vida de fadiga, e ainda fornecer ao ligante, maior resistência ao envelhecimento precoce. Esta pesquisa estudou a influência da adição de nanoTiO<sub>2</sub> nos aspectos supracitados.

Os resultados dos ensaios empíricos demonstraram que os ligantes modificados com o nanoTiO<sub>2</sub> apresentaram maior rigidez e menor ponto de fusão, indicando suportar maiores temperaturas em campo. A reologia destes ligantes modificados confirmou esta hipótese, onde o grau de desempenho destes atingiu maiores temperaturas de falha. As curvas mestras indicam que o CAP 50/70 modificado obteve, para altas temperaturas/baixas frequências, valores de rigidez próximos ao observado para o ligante 55/75-E não modificado com nanopartículas. Diante dos resultados da pesquisa, a modificação do CAP 50/70 com nanopartículas de dióxido de titânio foi benéfica pois retardou envelhecimento e enrijecimento demasiado do material, melhorando sua resistência quanto à deformação permanente e à fadiga.

A adição de TiO<sub>2</sub> ao ligantes 55/75-E não resultou em ganhos tão significativos quanto o observado com a modificação no CAP 50/70. Porém, houve reduções das compliâncias não recuperáveis, indicativo de resistência à deformação permanente, e aumento da resistência ao dano para o ter de 3% de nanoTiO<sub>2</sub> e aumento reduzido da vida de fadiga.

Os ligantes modificados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> submetidos ao envelhecimento RTFO demonstraram menor perda de massa, indicando que esta incorporação reduziu a volatilidade de componentes do ligante. Além disso, a avaliação do índice de envelhecimento e dos parâmetros empíricos, antes e após RTFO, mostram que a adição das nanopartículas contribuiu para retardar o envelhecimento a curto prazo e consequentemente aumentar a vida útil dos ligantes modificados.

Os dados de FTIR dos ligantes modificados com o nanoTiO<sub>2</sub> indicaram reduções dos teores de asfaltenos e predomínio da presença dos maltenos, fazendo com que o ligante modificado obtenha menor rigidez e sua parte elástica seja preponderante. Os ligantes modificados com nanopartículas submetidos à exposição UV apresentaram menores picos de transmitância, para ambos os ligantes, CAP 50/70 e 55/75-E, indicando que a modificação reduziu o envelhecimento dos ligantes, impedindo que fossem formados asfaltenos, que poderiam aumentar excessivamente a rigidez do ligante, tornando-o frágil.

A análise reológica dos ligantes expostos ao envelhecimento UV durante 3 meses demonstrou para o CAP 50/70, redução do índice de envelhecimento e das compliâncias não

recuperáveis, indicando menor taxa de envelhecimento e menor suscetibilidade a deformações permanentes. No entanto, para o ligante 55/75-E ocorreu o inverso, com pequenos acréscimos do AI e do Jnr, indicando maior suscetibilidade ao envelhecimento e deformações permanentes.

A modificação superficial das nanopartículas de dióxido de titânio gerou resultados positivos com a oleilamina e com álcool benzílico, para ambos os ligantes modificados, de modo que estes, após o procedimento, demonstraram suportar maiores temperaturas de trabalho e menores índices de envelhecimento. Foram identificados ainda aumentos dos valores do parâmetro A, que reflete a maior integridade do material quando submetido ao dano induzido, suportando maior número de ciclos até a falha por fadiga.

Baseado nas análises físicas, químicas e reológicas realizadas foi possível validar a hipótese testada neste estudo. De forma geral, a incorporação das nanopartículas de dióxido de titânio indica-se como uma alternativa viável com relação ao CAP 50/70, pois atribuiu a este uma maior vida útil e propriedades reológicas similares ao do ligante 55/75-E puro. Para o ligante 55/75-E, a incorporação proporcionou melhorias ao comportamento do ligante, entretanto estes incrementos não tão expressivos como para o CAP 50/70. Destaca-se que a adição de nanoTiO<sub>2</sub>, no teor de 3%, modificado com oleilamina é o meio mais eficaz de incorporação destas ao ligante asfáltico. Ainda existem algumas lacunas que necessitam ser preenchidas para o emprego desta tecnologia, e encontram-se sugeridas no final do capítulo.

### **5.1 Sugestões para futuras pesquisas**

De acordo com os resultados encontrados, e com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são feitas as seguintes sugestões de estudo nesta área:

- a) Analisar a dispersão das nanopartículas no ligante asfáltico por meio do AFM (Atomic Force Microscopy) e Microscópio óptico de fluorescência.
- b) Utilizar modificadores de superfície diferentes dos utilizados nesta pesquisa e buscar compreensão da química que ocorre neste processo.
- c) Utilizar proporções diferentes de oleilamina, buscando o teor ideal que elevem mais a dispersão das nanopartículas em ligantes asfálticos.
- d) Expor os ligantes asfálticos a raios UV por maiores períodos e analisar alterações nas características químicas e reológicas durante o envelhecimento.
- e) Utilizar ligantes distintos dos utilizados nesta pesquisa buscando avaliar a interação das nanopartículas com ligantes de composição química diferente.

- f) Realizar dosagem e misturas asfálticas com os ligantes modificados com nanoTiO<sub>2</sub> a fim de verificar suas propriedades mecânicas.
- g) Utilizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de dimensões menores que a utilizada nesta pesquisa.
- h) Utilizar nanopartículas do tipo Anatase para modificação de ligantes asfálticos.
- i) Utilizar nanopartículas distintas para modificação de ligantes asfálticos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASHTO - American Association of State Highway and Transportation. AASHTO M 320: **Standard specification for performance-graded asphalt binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.** Washington, DC. 2010.
- \_\_\_\_\_. AASHTO TP 101: **Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.** Washington, DC. 2012.
- \_\_\_\_\_. AASHTO MP 19-10: **Standard specification for performance- graded asphalt binder using multiple stress creep recovery (MSCR) test. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.** Washington, DC. 2012
- AASHTO T 313. “**Standard Method Of Test For Determining The Flexural Creep Stiffness Of Asphalt Binder Using The Bending Beam Rheometer (BBR).**”, Washington, DC. 2010.
- ABNT NBR 15184 (2004). “**Materiais Betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional.**” Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.
- ABNT NBR 15235 (2009). “**Materiais Betuminosos – Determinação do efeito do calor e do ar em uma película delgada rotacional.**” Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009.
- ADOLFO, G., & MARTINEZ, L. **Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química.** Dissertação (Mestrado). Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. p. 62. 2013.
- AIREY, G. D. **Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens.** *Fuel*, v. 82(14). p 1709–1719, 2003.
- ALCÂNTARA, G. B. **Nanopartículas de maguemita complexadas com ácido oleico.** Dissertação (Mestrado em Física). Universidade de Brasília, Brasília, 140 f. 2007.
- ALI, S. I. A.; ISMAIL, A.; KARIM, M. R.; YUSSOF, N. I.; AL-MANSOB, R. A.; ABURKABA, E. **Performance Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle-Modified Asphalt Binder.** *Road Materials and Pavement Design.* 2016.
- ANP N° 19. **Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo.** Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2005.

- ANP Nº 32. **Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo.** Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2010.
- ASHISH, P. K.; SINGH, D.; BOHM, S. **Investigation on influence of nanoclay addition on rheological performance of asphalt binder.** Road Materials and Pavement Design. 2016.
- ASPHALT INSTITUTE. **Superpave mix design.** Superpave Series No. 2 (SP-2), 3. ed., 2001
- ASTM D6373-16, **Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM D6816-11(2016), **Standard Practice for Determining Low-Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM D7405-15, **Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- AZARHOOSH, A. R., NEJAD, F. M., & KHODAII, A. **Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Nanomaterial on the Fatigue Life of Hot Mix Asphalt,** 28(10), p. 1–9. 2015.
- BAHIA, H. U. **Characterization of modified asphalt binders in superpave mix design.** NCHRP Report 459. Transportation Research Board, Washington, D.C. 2001.
- BAHIA, H. U.; ANDERSON, D. A. **Strategic highway research program binder rheological parameters: background and comparison with conventional properties.** Transportation Research Record, Washington, n. 1488, p. 32-39. 1995.
- BALBO, J. T.. **Pavimentação asfáltica: materiais, projetos e restauração.** São Paulo: Oficina de Textos, 2007.
- BARNES, H. A., J. F. HUTTON, E F. R. S. K. WALTERS. **An Introduction to Rheology.** Amsterdam: Elsevier, 1993.
- BECK JUNIOR, W. **Nanopartículas magnéticas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina.** Dissertação (Mestrado). Instituto de química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos. p. 94. 2011.
- BERNUCCI, L. B., L. M. G. MOTTA, J. A. P. CERATTI, E J. B. SOARES. **Pavimentação asfáltica - formação básica para engenheiros. 1.** Rio de Janeiro: ABEDA, 2007.
- BJÄRKVIK, E.; FRAZÉN, F. **Nanomaterials in Design.** Master of Science Thesis. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. 71 f. 2012.
- CAVALCANTE, F. P. **Efeito Da Adição Dos Óleos De Ricinus Communis E Linus Asfáltico De Petróleo Puro E Modificado.** Tese (Doutorado), Centro De Ciências E

Tecnologia Programa De Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia Dos Materiais Campus I – Campina Grande. 2016.

CNT, Confederação Nacional de Transportes. **“Pesquisa CNT de Rodovias 2016: Relatório Gerencial.”** SEST, SENAT, Brasília, 2016.

CRAVO, M. C. C. **Efeitos Do Envelhecimento Térmico E Fotoquímico De Ligantes Asfálticos, Mástique E Matriz De Agregados Finos.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. F. 251. 2016.

D'ANGELO, J.; KLUTTZ, R.; DONGRE, R.; STEPHENS, K.; ZANZOTTO, L. **Revision of the superpave high temperature binder specification: The multiple stress creep recovery test.** J. Assoc. Asphalt Pavement Technol., v. 76, 123-162. 2007.

DEALY, J. M. **Rheological Properties of Oil Sand Bitumens.** Canadian Journal of Chemistry Engineering, v. 37. 1979.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 131/2010. **“Materiais Asfálticos – Determinação do ponto de amolecimento – Método do Anel e Bola.”** Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE DNIT – ME 155/2010. **“Material Asfáltico – Determinação da penetração.”** Rio de Janeiro, 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. DNIT 005/2003 - TER: **Defeitos nos pavimentos flexíveis e semi-rígidos Terminologia.** Rio de Janeiro, 2003.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. DNIT 129/2011 - EM: **Cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico.** Rio de Janeiro, 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. DNIT 095/2006 - EM: **Cimentos asfálticos de petróleo.** Rio de Janeiro, 2006.

DOMINGOS, M. D. I. **Caracterização do Comportamento Fluência-recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos.** Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. **Avaliação do Comportamento Fluência-Recuperação de Ligantes Asfálticos com SBS e Ácido Polifosfórico.** Revista Transportes, v. 21, p. 51-58. 2013.

DOMINGOS, M. D. I.; PAMPLONA, T. F.; FAXINA, A. L.; GIGANTE, A. C. **Viscosidade rotacional de ligantes asfálticos modificados de mesmo grau de desempenho,** Revista Transportes, v. 20. p. 15–22. 2004.

- DOMINGOS, M. D. I.; PAMPLONA, T. F.; FAXINA, A. L.; GIGANTE, A. C. **Viscosidade Rotacional de Ligantes Asfálticos Modificados de Mesmo Grau de Desempenho.** *Revista Transportes*, v. 20, p. 15-22. 2012.
- ELSEIFI, MOSTAFA A et al. **Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 22, n. December, p. 1288–1294, 2010.
- ELSEIFI, M. A., ASCE, M., ALVERGUE, A., MOHAMMAD, L. N., ASCE, M., SALARI, S. RICA, C. **Rutting and Fatigue Behaviors of Shingle-Modified Asphalt Binders.** *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(2), 1–7. 2016.
- ELSEIFI, M. A.; SALARI, S.; MOHAMMAD, L. N.; HASSAN, M.; DALY, W. H.; DESSOUKY, S. **New Approach to Recycling Asphalt Shingles in Hot Mix Asphalt.** *Journal of Materials in Civil Engineering*. V. 24. 1303-1411. 2012.
- ENIEB, M.; DIAB, A. **Characteristics of Asphalt Binder and Misture Containing Nanosilica.** *International Journal of Pavement Research and Technology*. V. 10, p. 148-157. 2017.
- FALCHETTO, A. C., MOON, K. H., & MARASTEANU, M. **Investigation Of Limiting Criteria For Asphalt Mixture Low Temperature Cracking.** In *Asphalt Pavements - Proceedings of the International Conference on Asphalt Pavements, ISAP 2014*. Vol. 2, pp. 1841-1850. 2014.
- FANG, C.; RUIEN YU, S. L.; LI, Y. **“Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review.”** *Journal of Materials Science & Technology*, 589-594, 2013.
- FARIAS, L. G. A. T., LEITINHO, J. L., AMONI, B. DE C., BASTOS, J. B. S., SOARES, J. B., SOARES, S. DE A., & DE SANT’ANA, H. B. **Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties.** *Construction and Building Materials*, 125, p. 873–883. 2016.
- FARUK, ABU NM; CHEN, DAR HAO; MUCHOTA, CHARLES; MUYA, MUNDIA; WALUBITA, LUBINDA F. **Application Of Nano-Technology In Pavement Engineering: A Literature Review.** *Internacional Conference on Sustainable Civil Infrastructure*. 9-16. 2014.
- FAXINA, A. L. **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). São Carlos, São Paulo, SP. 286 p. 2006.
- FERNANDES, M. R. S. **Efeitos de aditivo tipo óleo e enxofre na reologia de asfaltos modificados com SBS.** Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 118 f. 2013.

- FERNANDES, P. R. N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.
- FHWA. **Superpave Binder Specification**. Federal Highway Administration. Washington. 2002.
- FINI, E. H.; HAJIKARIMI, P.; RAHI, M.; NEJAD, F. M. **Physiochemical, Rheological, and Oxidative Aging Characteristics of Asphalt Binder in the Presence of Mesoporous Silica Nanoparticles**. Journal of Material in Civil Engineering. 2016.
- FUNDACENTRO s.d. <http://www.fundacentro.gov.br/nanotecnologia/dioxido-de-titanio> (acesso em 27 de Fevereiro de 2016).
- FUQIANG HUANG. **“Titanium Dioxide Nanomaterials: Basics and Design, Synthesis and Applications in Solar Energy Utilization Techniques.”** Em Solar Collectors and Panels, Theory and Applications, por Dr. Reccab Manyala. Sciyo, 2010.
- GAMA, D. A. **Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 167. 2016.
- GARBA, R. **Permanent Deformation Properties of Asphalt Concrete Mixtures**. Thesis. Department of Road and Railway Engineering. Norwegian University of Science and Technology. 2002.
- GOLESTANI, B; NAM, B. H.; NEJAD, F. M.; FALLAH, S. **“Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture.”** Construction and Building Materials, p. 32-38, 2015.
- HAO, J.; CHE, Y.; TIAN, Y.; LI, D.; ZHANG, J.; QIAO, Y. **Thermal Cracking Characteristics and Kinetics of Oil Sand Bitumen and Its SARA Fractions by TG-FTIR**. Energy Fuels. V. 31, p. 1295-1309. 2017.
- HASSAN, M. M., ASCE, M., DYLLA, H., ASADI, S., MOHAMMAD, L. N., ASCE, M., & COOPER, S. **Laboratory Evaluation of Environmental Performance of Photocatalytic Titanium Dioxide Warm-Mix Asphalt Pavements**, (May), p. 599–605. 2012.
- HINTZ, C. **Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue**. Dissertation. University of Wisconsin-Madison. 2012.
- HINTZ, C.; BAHIA, H. **Simplification of Linear Amplitude Sweep Test and Specification Parameter**. Transportation Research. V. 2370, p. 10-16. 2013.
- HINTZ, C., VELASQUEZ, R., JOHNSON, C., AND BAHIA, H. **Modification And Validation Of The Linear Amplitude Sweep Test For Binder Fatigue Specification**. Transportation Research Board, 99–106, 2011.

- JAHROMI, S. G.; ANDALIBIZADE, B.; VOSSOUGH, S. N., **Engineering Properties of Nanoclay Modified Asphalt Concrete Mixtures**. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. V. 35, p. 89-103. 2010.
- JAHROMI, S. G., & KHODAI, A. **Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder**. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2894–2904. 2009.
- JOHNSON, C. M. **Estimating Asphalt Binder Fatigue Resistance Using An Accelerated Test Method**. Tese (Doutorado), University of Wisconsin, Madison, WI. 2010.
- JOHNSON, C.; BAHIA, H. **Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders**. *Road Materials and Pavement Design*, 2010.
- KAVUSSI, A., & BARGHABANY, P. **Investigating Fatigue Behavior of Nanoclay and Nano Hydrated Lime Modified Bitumen Using LAS Test**. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(3), p. 1–7. 2015.
- KELSALL, R. W., HAMLEY, I. W.; GEOGHEGAN, M. **Nanoscale Science and Technology**. The University of Sheffield, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- KHATTAK, M. J.; KHATTAB, A.; RIZVI, H. R.; ZHANG, P. **The Impact of Carbon Nano-Fiber Modification on Asphalt Binder Rheology**. *Construction and Building Materials*. V. 30, p. 257-264. 2012.
- KIM, Y.; LEE, H. J.; LITTLE, D. N.; KIM, Y. R. **A Simple Testing Method to Evaluate Fatigue Fracture and Damage Performance of Asphalt Mixtures**. *Journal Association of Asphalt Paving Technologists*. V. 75, p 755-788. 2006.
- LAZZARA G., MILIOTO S. **Dispersions Of Nanosilica In Biocompatible Copolymers, Polymer Degradation And Stability**, 95, 610-617. 2010.
- LEITE, L. F. M. **Estudos reológicos de cimentos asfálticos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Rio de Janeiro. 1990.
- LI, G. Y.; JIANG, Y.; HUANG, K.; DING, P.; CHEN, J. **Preparation and Properties of Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Chitosan Nanoparticles**. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 466, p. 451-466. 2008.
- LI, R., XIAO, F., AMIRKHANIAN, S., YOU, Z., & HUANG, J. **Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review**. *Construction and Building Materials*, v. 143, p. 633–648. 2017.
- LIMA, C.S.; TOMÉ, L.G.A.; SANT'ANA, H.B.; SOARES, J.B.; SOARES, S. A. **Estudo do comportamento reológico por meio de curvas mestres dos ligantes asfalto- borracha**. 19º Encontro de Asfalto, IBP, 9 a 11 junho, RJ, 2008.
- LOPES, M. C. **Estudo Do Efeito Da Modificação Superficial Das Nanopartículas De Dióxido De Titânio Nas Propriedades Reológicas De Ligante Asfáltico Modificado**. Trabalho de Conclusão Do Curso de Engenharia Civil Da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, p. 59. 2017.

- MAGALHÃES, M. J. M. **Síntese e modificação da superfície de nanocristais semicondutores para aplicação como sondas fluorescentes em meio não-aquoso.** Universidade de Porto. Cidade de Porto. P. 74. 2014.
- MARTINS, T. M. **Contribuição para Validação do Ensaio de Resistência ao Dano por Fadiga para Ligantes Asfálticos.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2014.
- MELLENDEZ, L. V.; LACHE, A.; ORREGO-RUIZ, J. A.; PACHON, Z.; MEJIA-OSPINO, E., **Prediction of the SARA Analysis of Colombian Crude Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods.** Journal of Petroleum Science and Engineering. P. 56-60. 2012.
- MELO, J. V. S. **Desenvolvimento E Estudo Do Comportamento Reológico E Desempenho Mecânico De Concretos Asfálticos Modificados Com Nanocompósitos.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 414 p. 2014.
- MELO, J. V. S.; TRICHÊS, G. **Evaluation of properties and fatigue life estimation of asphalt mixture modified by organophilic nanoclay.** Construction and Building Materials. V. 140. 364-373. 2017.
- MOTHÉ, M. G. **Estudo Do Comportamento De Ligantes Asfálticos Por Reologia E Análise Térmica.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química. Rio de Janeiro. 2009.
- MOURA, E. **Estudo De Deformação Permanente Em Trilha De Roda De Misturas Asfálticas Em Pista E Em Laboratório.** Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Transportes, Universidade de São Paulo, São Paulo. 299 f. 2010.
- MOURDIKOU DIS, S.; MARZÁN, L. M. L. **Oleylamine in nanoparticle synthesis.** Departamento de Química Física. Universidade de Vigo. Vigo. 2013.
- NASCIMENTO, T. C. B. **Efeito Dos Envelhecimentos Termo-Oxidativo E Foto-Oxidativo Sobre Propriedades Reológicas De Ligantes Asfálticos Modificados.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- OLSEN, R. E. **Synthesis, Characterization, and Application of High Surface Area, Mesoporous, Stabilized Anatase TiO<sub>2</sub> Catalyst Supports.** 2013.
- POLACCO, GIOVANNI; FILIPPI, S.; MERUSI, F.; STASTNA, G. **A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 224, p. 72–112, 2015.
- POLACCO, G., J. STASTNA, D. BIONDI, F. ANTONELLI, Z. VLACHOVICOVA, E L. ZANZOTTO. **“Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers.”** J. Colloid Interface Sci., p. 366-373, 2004.

- PORTUGAL, A. C. X. **Avaliação Reológica de Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados com Óleo de Soja e de Milho**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 127. 2016.
- READ, J., e C. D. WHITEOAK. **The shell bitumen handbook**. Fifth edition. London: Thomas Telford Publishing, 2003.
- ROBERTS, F. L.; KANDHAL, P. S.; BROWN, E. R.; LEE, D.; KENNEDY, T. W. **Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction**. Lanham, Maryland: National Asphalt Pavement Association Research and Education Foundation, 1996.
- ROBERTSON, R. E., et al., **Fundamental Properties of Asphalts and Modified Asphalts, Volume II: Final Report, New Methods**. Department of Transportation, FHWA. 2001.
- RONG, M. Z.; ZHANG, M.; RUAN, W. H. **Surface Modification Of Nanoscale Fillers For Improving Properties Of Polymer Nanocomposites: A Review**. Materials Science and Technology, Vol. 22, pp. 787-796, 2006.
- SHAFABKHS, G. H.; ANI, O. J. **Experimental Investigation Of Effect Of Nano TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Modified Bitumen On The Rutting And Fatigue Performance Of Asphalt Mixtures Containing Steel Slag Aggregates**. Construction and Buildings Materials. V. 98. 692-702. 2015.
- SHAFABAKHS, GH., S.M. MIRABDOLAZIMI, E M. SADEGHNEJAD. **Evaluation the effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures**. Construction and Building Materials, p. 566-571, 2014.
- SHEN, RUI. **Surface Modification of Nanometer and Micron Sized Particles and Their Applications**. Department of Chemical Engineering. University of Rochester, Rochester, New York. 2009.
- SILVA, J. P. S. **Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas**. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2011.
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M.; SPECHT, L. P.; CERATTI, J. A., **Polímeros como Modificadores Asfálticos**. 2002.
- SOBREIRO, F. **Efeito Da Adição De Ácidos Fosfóricos No Comportamento Reológico De Ligantes Asfálticos Puros E Modificados Com Copolímero SBS**. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. F. 346. 2014.
- SOENEN, H.; BLOMBERG, T.; PELLINENC, T.; LAUKKANENC, O., **The Multiple Stress Creep-Recovery Test: A Detailed Analysis of Repeatability and Reproducibility**. Road Materials and Pavement Design. V. 14, p. 2-11. 2013.
- SULTANA, S.; BHASIN, A. **Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder**. Construction and Building Materials, v. 72, p. 293–300, 2014.

- SUN, Z.; YI, J.; HUANG, Y.; FENG, D.; GUO, C. **Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil.** *Construction and Building Materials*. China. n. 102, p. 496-504. 2016.
- TANZADEH, J. et al. **Laboratory Study On The Effect Of Nano Tio<sub>2</sub> On Rutting Performance Of Asphalt Pavements.** *Advanced Materials Research*, Vols. 622-623, pp. 990- 994, 2013.
- TOBÓN, J. I., PAYÁ, J. J., BORRACHERO, M. V., & RESTREPO, O. J. **Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength.** *Construction and Building Materials*, 36, 736–742. 2012.
- VIALI, W. R. **Síntese E Caracterização De Nanopartículas De Maghemita Revestidas Com Ácido Oleico Para Obtenção De Fluidos Magnéticos A Base De Óleos Isolantes.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.
- WANG, L. S.; HONG, R. Y., **Advances in Nanocomposites - Synthesis, Surface Modification and Characterization of Nanoparticles.** 2011.
- XU, T.; HUANG, X., **Investigation into Causes of in-place Rutting in Asphalt Pavement.** *Construction and Building Materials*. V. 28, p. 525-530. 2012.
- YAO, H.; DAI, Q.; YOU, Z.; YE, M.; YAP, Y. K., **Rheological Properties, Low-Temperature Cracking Resistance, and Optical Performance of Exfoliated Graphite Nanoplatelets Modified Asphalt Binder.** *Construction and Building Materials*. V. 113, p. 988-996. 2016.
- YAO, H.; YOU, Z.; LI, L.; LEE, C. H.; WINGARD, D.; YAP, Y. K.; SHI, X. **Properties and Chemical Bonding of Asphalt and Asphalt Mixtures Modified with Nanosilica.** *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012.
- YOU, Z. BEALE-MILS, J.; FOLEY, J. M.; ROY, S.; ODEGARD, G. M., **Nanoclay-modified Asphalt Materials: Preparation and Characterization.** *Construction and Building Materials*. 2010.
- YOU, ZHANPING, JULIAN MILLS-BEALE, JUSTIN M. FOLEY, SAMIT ROY, E GREGORY M. ODEGARD. **“Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization.”** *Construction and Building Materials*, 2011.
- ZAPIÉN-CASTILLO, S., RIVERA-ARMENTA, J. L., CHÁVEZ-CINCO, M. Y., SALAZAR-CRUZ, B. A., & MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M. **Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite.** *Construction and Building Materials*, 106, 349–356. 2016.
- ZEGARRA, J. R. E. **Avaliação de misturas produzidas com ligantes asfálticos peruanos convencional PEN 60/70 e modificados por polímero SBS tipo I 60/60 e PG 76 -22.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. p.234. 2007.

ZHANG, H., SU, M., ZHAO, S., ZHANG, Y., & ZHANG, Z. **High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt.** *Construction and Building Materials*, 114, p. 323–332. 2016.

ZHANG, H., ZHU, C., YU, J., SHI, C., & ZHANG, D. **Influence of surface modification on physical and ultraviolet aging resistance of bitumen containing inorganic nanoparticles.** *Construction and Building Materials*, 98, 735–740. 2015.