

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CAMPUS I – CAMPINA GRANDE
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOTECNIA

**AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO
COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO**

Autor: Valter Ferreira de Sousa Neto

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

Fevereiro - 2019

VALTER FERREIRA DE SOUSA NETO

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

Prof. D. Sc. Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena
Coorientador

S725a Sousa Neto, Valter Ferreira de.
Avaliação reológica do ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco / Valter Ferreira de Sousa Neto. – Campina Grande, 2019.
117 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.
"Orientação: Prof.^a Dr.^a Lêda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena; Coorientação: Prof. Dr. Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena".
Referências.

1. Reologia. 2. Asfalto. 3. Nanotecnologia. 4. Modificação superficial I. Lucena, Lêda Christiane de Figueiredo Lopes. II. Lucena, Adriano Elísio de Figueiredo Lopes. III. Título.

CDU 532.135(043)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: VALTER FERREIRA DE SOUSA NETO

Título: AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO LIGANTE ASFÁLTICO (CAP 50/70)
MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Área de concentração: Geotecnia

Dissertação defendida e aprovada em: 28/02/2019

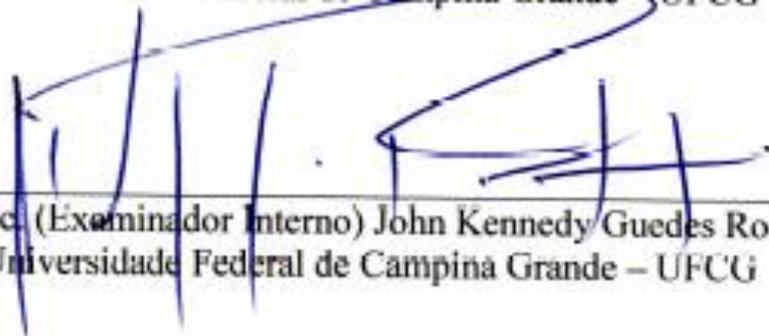
Pela Banca Examinadora:



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



Prof. D.Sc. (Coorientador) Adriano Elísio 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. PhD. (Examinador Externo) Lélío Antônio Teixeira Brito
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Jorge e Maria José, por serem meus exemplos e não medirem esforços para que eu possa sempre alcançar o que for melhor para mim. À minha Sonyara, minha companheira, quem está sempre comigo, meu amor. A todos que direta ou indiretamente contribuíram para essa conquista.

M. Sc. Valter Neto!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sua infinita bondade e proteção, por me proporcionar saúde mental e saúde física para alcançar mais uma vitória na vida.

Ao meu pai e minha mãe por me proporcionarem sempre tudo que preciso, e muito mais, em busca de um futuro melhor para mim. Eu amo vocês!

À minha amada Sonyara, aquela que sempre está comigo, minha companheira, meu ombro fiel, que sempre é compreensiva nessa minha busca pelo melhor para nós. Amo você!

À minha família, pela compreensão a minha ausência nos momentos em que era preciso, fazendo parte também da conquista desta nova etapa.

À minha orientadora, Lêda Lucena, e ao meu coorientador, Adriano Lucena, por toda dedicação e paciência, almejando sempre o melhor de mim e desta pesquisa. Obrigado!

Aos amigos e colaboradores desta pesquisa, Paulo Marinho, Daniel Beserra, Arthur e Igor por todo o suporte na realização desta pesquisa.

Aos meus professores, Ana Maria, Kennedy, Veruschka pelos ensinamentos e experiências compartilhadas ao longo desta etapa.

Aos amigos e irmãos da vida, aqueles que dividem e dividiram morada, momentos bons e ruins, quem anda acompanhado, vai mais longe, obrigado.

Aos colegas de mestrado, Eduardo, Priscila, Thamires, Wlysses, Tassila, Marco Aurélio, Jefferson e Jeovana pelo companheirismo e ajuda ao longo desta etapa.

A família LEP, nas pessoas de Jadilson, Ildinho e Ladjane, pelo companheirismo e apoio, sempre prestativos, ajudando a todos!

Ao Departamento de Engenharia Civil/UFCG que proporcionou a oportunidade de cursar antes a graduação, agora o mestrado. Que venha o doutorado!

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização desta pesquisa e conclusão desta etapa da minha vida.

RESUMO

A fim de minimizar a deterioração prematura de revestimentos asfálticos tem-se introduzido o uso de ligantes modificados por nanomateriais, uma vez que os modificadores tradicionais (e. g. polímeros, borrachas, fileres) apresentam limitações quanto a capacidade de melhorias de desempenho (aumento da vida útil, resistência a deformação permanente) que podem proporcionar a estes. O óxido de zinco (ZnO) é um ativador de acelerações químicas, absorvedor de UV, usado como aditivo em diversos materiais e produtos (como borrachas, cimento, lubrificantes) e recentemente tem-se estudado sua introdução em misturas asfálticas. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar o efeito da incorporação nos teores de 3, 5 e 7% de nanopartículas de óxido de zinco não-modificadas (ZnO) e modificadas superficialmente (ZnO M), pelo agente silano, no ligante asfáltico (CAP 50/70). Sendo composta por 04 etapas: sintetização das nanopartículas de ZnO, análise química dos ligantes por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), realização de ensaios físicos (penetração e ponto de amolecimento) e reológicos (viscosidade rotacional, grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR), varredura linear de amplitude (LAS) e curva mestra). Os resultados indicaram que a adição das nanopartículas de ZnO aumentaram o PG, a vida de fadiga e a resistência a deformação permanente do ligante, principalmente com a adição de 7% de ZnO, indicando a viabilidade técnica desta modificação ao ligante asfáltico CAP 50/70. Os ligantes com ZnO M apresentaram resultados semelhantes, porém em menores escalas, além disso aumentaram a resistência dos ligantes modificados ao envelhecimento a curto prazo RTFO, proporcionando benefícios ao ligante estudado.

PALAVRAS-CHAVE: reologia, asfalto, nanotecnologia, modificação superficial.

ABSTRACT

In order to minimize premature deterioration of asphalt coatings, the use of modified binders by nanomaterials has grown, since traditional modifiers (e.g. polymers, rubbers, fillers) have limitations on the ability to improve performance (increased lifespan, resistance to permanent deformation). Zinc oxide (ZnO) is a chemical accelerator activator, UV absorber, used as an additive in various materials and products (such as rubber, cement, lubricants) and its introduction has recently been studied in asphalt mixtures. The objective of this research was to evaluate the effect of the incorporation of 3, 5 and 7% of zinc oxide nanoparticles, unmodified (ZnO) and surface modified (ZnO M) by silane agent, in the asphalt binder (CAP 50/70). It is composed of 04 stages: synthesis of the ZnO nanoparticles, chemical analysis of the binders by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), physical (penetration and softening point) and rheological tests (rotational viscosity, performance grade (PG), multiple stress creep recovery (MSCR), linear amplitude sweep (LAS) and master curve). The results indicated that the addition of ZnO nanoparticles increased PG, fatigue life and resistance to permanent deformation of the binder, mainly with the addition of 7% ZnO, indicating the technical feasibility of this modification to the asphalt binder CAP 50/70. Binders with ZnO M presented similar results, but in smaller scales. In addition, they increased the resistance of the modified binders to the short-term aging RTFO, providing benefits to the binder studied.

KEYWORDS: rheology, asphalt, nanotechnology, surface modification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Separação química do ligante asfáltico _____	25
Figura 2 - Frações SARA de um ligante antes e após envelhecimento RTFO _____	27
Figura 3 - Relação entre os defeitos e a matriz asfáltica _____	30
Figura 4 - Trincas e fissuras em revestimento asfáltico _____	31
Figura 5 - Escorregamento do revestimento asfáltico _____	31
Figura 6 - Desagregação/Desgaste do revestimento _____	32
Figura 7 - Evolução da escala de comprimento em metros _____	32
Figura 8 - Campos de aplicação da nanotecnologia _____	33
Figura 9 - Número de publicações com títulos apresentando nanopartículas. _____	38
Figura 10 – Estrutura molecular do ZnO, onde a menor representação corresponde ao Zn e uma unidade celular é destacada. _____	39
Figura 11 - Detalhes da estrutura wurtzita do ZnO. _____	39
Figura 12 - Layout do reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) _____	44
Figura 13 - Relações entre o Módulo de cisalhamento dinâmico (G^*), seus componentes (G'), (G'') e o ângulo de fase (δ). _____	45
Figura 14 - Representação da aplicação das tensões e respectivas deformações do ligante durante a realização do ensaio _____	47
Figura 15 - Leitura das deformações devido a tensões durante um ciclo de fluência e recuperação _____	47
Figura 16 - Incrementos em graus das deformações no ensaio LAS proposto por Johnson (2010) _____	49
Figura 17 - Incrementos lineares das deformações no ensaio LAS proposto por Hintz (2012) _____	50
Figura 18 - Modelo de fadiga do ligante proposto por Jonhson (2010) _____	50
Figura 19 - Curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio. _____	51
Figura 20 - Curva mestra na temperatura de referência obtida pelo princípio da superposição tempo-temperatura. _____	52
Figura 21 - Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo da pesquisa _____	54
Figura 22 - Fluxograma das etapas de sintetização de nano-ZnO _____	56
Figura 23 - Água destilada mantida sob agitação mecânica sobre placa aquecedora à $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e adição de ácido cítrico anidro, nitrato de zinco e etileno glicol. _____	57
Figura 24 - Nanopartículas obtidas pelo método de Pechini _____	57

Figura 25 - Molécula do modificador de nanopartículas GPTMS _____	58
Figura 26 - GPTMS e nanopartículas de ZnO _____	58
Figura 27 – Nanopartículas de ZnO utilizadas na modificação e medida do pH da água destilada com pHmetro após mistura com as nanopartículas e adição de HNO ₃ . _____	59
Figura 28 - Agitação da mistura após adição de GPTMS por agitador magnético e solução após 24h de agitação. _____	60
Figura 29 - Processo de filtração para retirada do excesso de GPTMS e, após secagem em estufa, obtenção das nanopartículas de ZnO M _____	60
Figura 30 - Difratoograma de raios-X do ZnO _____	62
Figura 31 - Procedimento de mistura das nanopartículas _____	64
Figura 32 - Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/UFCEG _____	66
Figura 33 - FTIR dos ligantes em estudo _____	71
Figura 34 - Ensaio de Penetração dos ligantes em estudo _____	73
Figura 35 - Penetração retida obtida para os ligantes em estudo _____	74
Figura 36 - Ensaio de ponto de amolecimento dos ligantes em estudo _____	76
Figura 37 - Índices de susceptibilidade térmica dos ligantes em estudo _____	79
Figura 38 - Viscosidades rotacionais antes e pós-RTFO antes da modificação superficial das nano-ZnO _____	81
Figura 39 - Viscosidades rotacionais antes e pós-RTFO com adição de ZnO M _____	82
Figura 40 - Valores do índice de envelhecimento de viscosidade (VAI) dos ligantes em estudo _____	85
Figura 41 - Grau de desempenho dos ligantes em estudo _____	86
Figura 42 - Estimativa de temperatura de falha do ensaio PG dos ligantes em estudo _____	87
Figura 43 - Índice de envelhecimento (AI) dos ligantes em estudo _____	88
Figura 44 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo _____	90
Figura 45 - Porcentagem de recuperação média a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo _____	91
Figura 46 - Jnr _{diff} para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo _____	92
Figura 47 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64°C _____	93
Figura 48 - Porcentagem de recuperação média a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64 °C _____	94
Figura 49 - Jnr _{diff} para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64 °C _____	95
Figura 50 - Parâmetros A e B para os ligantes em estudo _____	97
Figura 51 - Curvas de tensão x deformação dos ligantes em estudo _____	98

Figura 52 - Estimativa da vida de fadiga dos ligantes em estudo _____	100
Figura 53 - Curvas mestras dos ligantes puro e com 7% de ZnO _____	102
Figura 54 - Ângulos de fase dos ligantes puro e com 7% de ZnO _____	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisas com ligantes asfálticos modificados e seus respectivos teores.....	35
Tabela 2 - Propriedades do óxido de zinco (ZnO).....	40
Tabela 3 - Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor de Jnr de acordo com a norma AASHTO M320	48
Tabela 4 - Recomendação dos valores mínimos do percentual de recuperação propostos pela FHWA (2010).....	48
Tabela 5 - Propriedades físicas do ligante asfáltico utilizado nesta pesquisa.	55
Tabela 6 - Composição química das nanopartículas de ZnO.	61
Tabela 7 - Informações cristalográficas obtidas do padrão de DRX do ZnO.....	63
Tabela 8 - Grupos de funções orgânicas identificadas no FTIR dos ligantes em estudo	71
Tabela 9 - Variação do ponto de amolecimento antes e após RTFO	77
Tabela 10 - Perda de massa ocorrida no procedimento RTFO.....	79
Tabela 11 - Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes puro e modificados por ZnO	81
Tabela 12 - Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes puros e modificados por ZnO M.	83
Tabela 13 - Valores estimados para vida de fadiga dos ligantes em estudo.....	100
Tabela 14 - Aumentos relativos do G* com relação ao ligante puro antes e após RTFO.....	103
Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%Rec	Percentual de Recuperação
E_0	Recuperação no início da fluência
E_c	Recuperação após a aplicação da tensão controlada
E_r	Recuperação da amostra após o tempo
°C	Graus Celsius
μm	Micrômetro
AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	<i>Aging Index</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
APTS	<i>(3-aminopropyl) triethoxysilane</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
CNF	<i>Carbon Nano-Fiber</i>
CNT	Confederação Nacional de Transportes
CNT	<i>Carbon Nano-Tube</i>
Cos	Cosseno
cP	Centipoise
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DRX	Difração de raios-X
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i>
DTA	Ánalise Térmica Diferencial
EDX	Fluorescência de raios-X
EPTMS	<i>γ-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane</i>
f	Frequência
FHWA	<i>Federal Highway Administration</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
g	Grama
G^*	Módulo de Cisalhamento Dinâmico
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Dissipação
GPTMS	<i>3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane</i>

Hz	Hertz
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
Jnr	Complância Não-Recuperável
kPa	Kilopascal
LAS	<i>Linear Amplitude Sweep</i>
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
min	Minuto
mL	Mililitros
mm	Milímetros
MMT	Montmorilonita
MPa	Megapascal
MSCR	<i>Multiple Stress Creep Recovery</i>
MTS	<i>(γ-methacryloxypropyl) trimethoxysilane</i>
N	Newton
Nano-ZnO	Nanopartículas de Óxido de Zinco
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
Nf	Número de ciclos até a falha
nm	Nanômetro
Pa	Pascal
PAV	Vaso de Pressão de Envelhecimento
PG	<i>Performance Grade</i>
rpm	Rotações por Minuto
RTFO	<i>Rolling Thin Film Oven</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i>
sen	Seno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
SiO ₂	Dióxido de Sílica
SUPERPAVE	<i>Superior Performing Asphalt Pavement System</i>
t	Tempo
TG	Análise Termo-Gravimétrica
TiO ₂	Dióxido de Titânio
UFCC	Universidade Federal de Campina Grande

UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV	Ultravioleta
VECD	<i>Viscoelastic Continuum Damage</i>
ZnO	Óxido de Zinco
ZnO M	Nanopartículas de óxido de zinco modificadas superficialmente

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
SUMÁRIO	XVI
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Objetivo Geral	21
1.1.1. Objetivos Específicos	21
1.2. Organização da Dissertação	21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Ligantes asfálticos	23
2.2. Principais defeitos dos revestimentos asfálticos	28
2.3. Nanotecnologia	32
2.4. Ligantes asfálticos modificados por nanomateriais	35
2.5. Óxido de Zinco	37
2.5.1. Ligantes asfálticos modificados por nanopartículas de ZnO	40
2.6. Reologia dos ligantes	42
2.6.1. Grau de desempenho (PG)	46
2.6.2. Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)	46
2.6.3. Varredura linear de amplitude (LAS)	49
2.6.4. Curva mestra	51
2.7. Considerações Finais	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1. Materiais	55
3.2. Óxido de Zinco	55

3.2.1.	Síntese das nanopartículas de ZnO	56
3.2.2.	Modificação das nanopartículas	57
3.2.3.	Análise química por fluorescência de raios-X	60
3.2.4.	Difração de raios-X e análise granulométrica	61
3.3.	Procedimento de mistura das nano-ZnO no ligante asfáltico	63
3.4.	Caracterização dos ligantes asfálticos modificados	64
3.4.1.	Penetração	64
3.4.2.	Ponto de Amolecimento	64
3.4.3.	Análise de ligantes por meio de FTIR	65
3.4.4.	RTFO (Envelhecimento a curto prazo)	65
3.5.	Ensaio reológicos	66
3.5.1.	Viscosidade Rotacional	66
3.5.2.	Grau de desempenho (PG)	67
3.5.3.	Deformação e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)	67
3.5.4.	Varredura linear de amplitude (LAS)	68
3.5.5.	Curva mestra	68
4.	RESULTADOS	70
4.1.	Análise química de ligantes modificados por meio de FTIR	70
4.2.	Determinação e análise das propriedades físicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-ZnO	72
4.2.1.	Ensaio de Penetração	72
4.2.2.	Ensaio de Ponto de amolecimento	75
4.2.3.	Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)	79
4.3.	Determinação e análise das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-ZnO	80
4.3.1.	Viscosidade Rotacional	80
4.3.2.	Grau de desempenho (PG)	85

4.3.3.	Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)	89
4.3.4.	Varredura Linear de Amplitude (LAS)	96
4.3.5.	Curva mestra	101
4.4.	Resumo dos resultados obtidos nesta pesquisa	104
4.5.	Considerações finais	107
5.	CONCLUSÕES	108
5.1.	Sugestões para pesquisas futuras	108
	REFERÊNCIAS	110

1. INTRODUÇÃO

Os pavimentos flexíveis respondem por 97 % da pavimentação brasileira, e tem como componente principal o ligante asfáltico, cuja responsabilidade é, principalmente, proporcionar a união dos demais constituintes e a impermeabilização e flexibilidade da camada.

Entretanto, o aumento do volume de tráfego, sem um adequado controle das cargas transportadas por eixo e da pressão dos pneus, tem causado a degradação prematura dos revestimentos asfálticos, aumentando assim os custos de restauração e manutenção das vias. A fim de minimizar tais problemas, tem-se introduzido o uso de ligantes asfálticos modificados.

A modificação destes é realizada a fim de aumentar a resistência dos pavimentos às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga, e/ou por variações térmicas, e, conseqüentemente, proporcionar melhorias nas condições de segurança e conforto das rodovias. Estas modificações acontecem por meio da incorporação de materiais como polímeros, fíleres, fibras e recentemente os nanomateriais, que têm apresentado viabilidade técnica e econômica para este fim (MARINHO FILHO, 2017).

Nanotecnologia é a tecnologia que envolve a fabricação de estruturas, aparelhos e sistemas com propriedades e funções novas devido a arranjos dos seus átomos na escala de 1 a 100 nanômetros. Dentre os materiais nanoestruturados têm-se as nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos. O diferencial destes materiais é potencializar as propriedades físicas e químicas dos produtos obtidos a partir da adição destes.

Embora pesquisadores (FARUK *et al.*, 2014; FARAMARZI *et al.*, 2015; FANG *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2017) tenham explorado o potencial da nanotecnologia nos últimos anos, ainda existem lacunas na sua utilização que necessitam ser preenchidas. Portanto, esforços relacionados ao desenvolvimento de nanomateriais para pavimentação, cujas funções seriam beneficiar as propriedades mecânicas e físicas, bem como a durabilidade das misturas asfálticas, oferecem uma perspectiva promissora (YANG & TIGHE, 2013).

Atualmente o óxido de zinco (ZnO) tem sido estudado para aplicação na pavimentação asfáltica (e.g. ZHANG *et al.*, 2015.a; HAMED *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*,

2018) devido às suas propriedades multifuncionais, tais como seu comportamento fotocatalítico em diversas reações químicas, revestimentos comutáveis e aplicações em dispositivos piezoelétricos (GUAGLIANONI *et al*, 2015).

Hamedi *et al* (2016) avaliaram o efeito das nanopartículas de ZnO, modificando em teores de 2 e 4% por peso do ligante asfáltico CAP 50/70, como aditivo para diminuir a susceptibilidade de misturas asfálticas à presença de água produzidas com dois tipos de agregado (calcário e granito). A incorporação aumentou os valores da resistência à tração indireta com relação as misturas de controle e observou-se uma melhor adesividade entre o ligante e o agregado calcário.

Apesar dos resultados promissores, os materiais na escala nanométrica têm elevada razão área de superfície/volume, em razão disto estas partículas formam facilmente aglomerados, onde as partículas se agrupam entre si e dificultam sua dispersão no meio. 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 (MARINHO FILHO, 2017).

Estudos de Zhang *et al* (2015.a), Zhang *et al* (2015.b), Liu *et al* (2015), Zhu *et al* (2017) mostraram que a modificação superficial de nanopartículas melhora a compatibilidade entre estas e o ligante asfáltico, apresentando melhores resultados que as não-modificadas como incremento no ponto de amolecimento e redução do índice de envelhecimento da viscosidade, apresentando também melhor resistência ao envelhecimento UV.

Tendo em vista o exposto acima, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco no ligante asfáltico por meio de ensaios físicos, químicos e reológicos, bem como avaliar o efeito da modificação superficial dessas nanopartículas a fim de reduzir a energia superficial livre e obter melhor dispersão no meio.

1.1. Objetivo Geral

Avaliar o efeito da incorporação de nanopartículas, não-modificadas (ZnO) e modificadas superficialmente (ZnO M), de óxido de zinco como agente modificador do ligante asfáltico (CAP 50/70).

1.1.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa envolvem:

- avaliar os efeitos da incorporação das nanopartículas de óxido de zinco nas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos;
- estudar a influência da modificação superficial das nanopartículas de óxido de zinco no envelhecimento dos ligantes asfálticos submetidos ao procedimento RTFO;
- avaliar por meio de FTIR as mudanças químicas ocorridas pela incorporação das nanopartículas de óxido de zinco nos ligantes asfálticos;
- avaliar a influência da modificação superficial das nanopartículas de óxido de zinco, modificadas com silano, nas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados.

1.2. Organização da Dissertação

Com o objetivo de expor de maneira ordenada e mais clara, todos os passos desta pesquisa estão estruturados da seguinte forma:

Introdução

O tema da pesquisa é introduzido, os objetivos específicos e geral são fixados e relevância da pesquisa é abordada, assim como o escopo e sua organização.

Revisão bibliográfica

A fundamentação teórica é apresentada abordando os assuntos considerados mais relevantes para o desenvolvimento e entendimento desta pesquisa como a definição e a química dos ligantes asfálticos, os principais defeitos encontrados nos pavimentos asfálticos, a nanotecnologia é introduzida, assim como a modificação e reologia de ligantes asfálticos.

Método da pesquisa

Este capítulo define e descreve os métodos empregados para se alcançar os objetivos proposto nesta pesquisa, estruturando o programa experimental que foi desenvolvido.

Apresentação e discussão dos resultados

Os resultados obtidos na pesquisa são apresentados e analisados em forma de tabelas e gráficos neste capítulo.

Conclusões e sugestões

O último capítulo retrata as principais conclusões obtidas acerca do objeto desta pesquisa, algumas considerações complementarem verificadas no transcorrer e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados assuntos relevantes ao tema para desenvolvimento e entendimento desta dissertação.

Noções de ligantes asfálticos serão introduzidas, tais como constituição química, processos de obtenção e funções na pavimentação. Além disso, os principais defeitos são comentados, para posterior introdução da nanotecnologia na engenharia rodoviária.

O capítulo é finalizado com informações a respeito da modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas de ZnO e apresentação de noções reológicas para avaliação de suas propriedades e desempenho.

2.1. Ligantes asfálticos

Segundo o MS-26 (Manual Series nº 26) do Asphalt Institute (2011) ligantes asfálticos são materiais aglutinantes, de cor escura, constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis de elevada massa molecular. Estes podem ser obtidos em estado natural ou por diferentes processos físicos ou químicos, com seus derivados de consistência variável e com poder aglutinante e impermeabilizante, sendo completamente solúvel no bissulfeto de carbono (CS₂). O ligante asfáltico é composto em quase sua totalidade de carbono e hidrogênio, tendo mais alguns outros componentes como compostos organometálicos, *etc.*

No Brasil é utilizado a denominação ligante asfáltico para designar esse produto semi-sólido a temperaturas baixas, viscoelástico a temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas, e que se enquadra em limites de consistência para determinadas temperaturas estabelecidas em especificações.

Os ligantes asfálticos são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes. Além da presença de hidrocarbonetos, os ligantes podem apresentar em sua composição heteroátomos cuja presença e percentual dependem da fonte do petróleo, das modificações induzidas, das técnicas de processamento e do envelhecimento em serviço. Os átomos de carbono podem ser classificados seguindo:

- cadeias lineares, denominadas alifáticas ou parafínicas;

- anéis saturados, tendo a maior relação de carbono/hidrogênio, chamados de naftênicos;
- anéis não saturados de carbono, chamados de aromáticos.

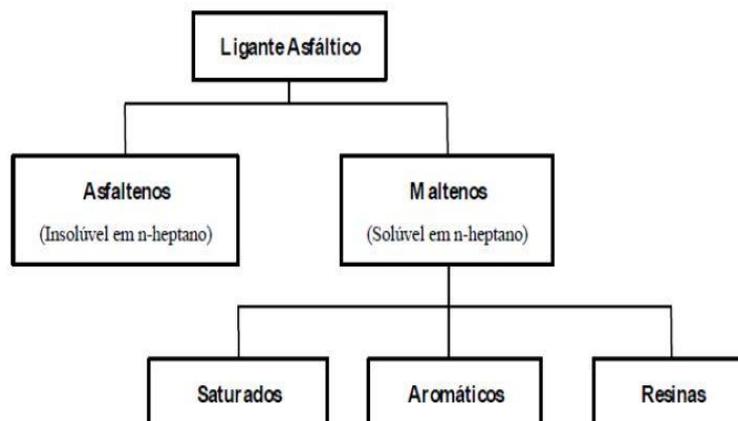
Os ligantes asfálticos são compostos por um complexo arranjo de átomos, na qual a proporção das moléculas formadas por esses átomos e a maneira como elas interagem entre si afetam o comportamento físico e químico do material (ROBERTS *et al*, 1996). Desta forma, a necessidade de dados acerca do comportamento do material asfáltico ocasiona na divisão dos componentes dos ligantes em dois grupos: asfaltenos e maltenos. Os maltenos são separados por cromatografia líquida de eluição-adsorção em resinas, aromáticos e saturados (OSMARI, 2016).

Segundo Sultana (2014) embora as porcentagens de heteroátomos sejam pequenas, são estas que conferem polaridade aos ligantes, que é relativamente mais útil na compreensão da relação entre a química do ligante e a reologia. A relação entre as frações polares de diferentes ligantes de asfalto às suas propriedades físicas (por exemplo, viscosidade) e de engenharia (por exemplo, módulo de cisalhamento dinâmico) tem sido estudada nas últimas décadas, e.g. Corbett (1969), Dealy (1979) e Robertson (1991).

A composição química do ligante asfáltico tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas. O tipo de fracionamento pelo qual o ligante é submetido também é fator que influencia na sua composição química. O método empregado para separar os constituintes é conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos).

Segundo Nascimento (2015) os asfaltenos são separados por precipitação com n-heptano, enquanto os maltenos são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Um esquema da separação química está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 - Separação química do ligante asfáltico



FONTE: GAMA (2009)

Bernucci *et al* (2010) apresenta os quatro principais constituintes extraídos pelo SARA e os define da seguinte maneira:

- a) os asfaltenos conferem a coloração preto ou marrom escuro do ligante, são aglomerados de compostos polares e polarizáveis formados por associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas que apresentam uma grande tendência de interação e associação, formando conglomerados.

Estes constituem entre 5% a 25% do ligante asfáltico, refletindo na dureza e viscosidade (quanto maior o percentual de asfaltenos, mais duro e mais viscoso será o ligante) e apresentam-se como materiais sólidos, quebradiços, pretos ou marrons, que sua concentração influencia nas características reológicas do ligante (READ & WHITEOAK, 2003). Os ligantes que possuem maior concentração de asfaltenos são mais rígidos e viscosos, o que pode resultar em maior resistência a deformações permanentes, porém mais susceptíveis ao dano por fadiga (OSMARI, 2016).

- b) As resinas são compostos de hidrogênio e carbono, com pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio, são semissólidos ou sólidos, polares, marrom-escuro, e de grande capacidade adesiva, funcionam como agentes dispersantes de asfaltenos nos óleos intermicelares, tornando-se responsáveis pela homogeneidade do líquido. A proporção de resinas e asfaltenos governa o tipo de comportamento do ligante asfáltico, sendo uma solução (SOL) ou gelatina (GEL) (READ & WHITEOAK, 2003).

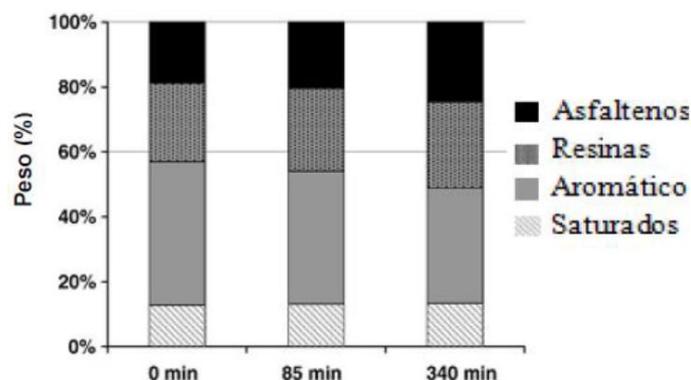
- c) Os aromáticos são líquidos viscosos, amarelos e marrons escuros, constituídos por moléculas de carbono não polares, sendo os anéis aromáticos predominantes, participando em maior proporção no ligante asfáltico (40 a 65%). Os aromáticos têm grande capacidade de serem dissolvidos por hidrocarbonetos de alto peso molecular (READ & WHITEOAK, 2003).
- d) Os saturados caracterizam-se por serem cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, consistindo em óleos viscosos não polares geralmente incolores (OSMARI, 2016). Os saturados são óleos viscosos não-polares transparentes, compondo de 5 a 20% dos asfaltos.

Apesar de não haver um consenso a respeito da composição dos ligantes asfálticos, considera-se os ligantes como uma dispersão coloidal, sendo uma mistura de grandes moléculas dispersas em uma segunda substância. Essa dispersão é caracterizada por asfaltenos envoltos por resinas que estão imersos em um meio composto por saturados e aromáticos, conhecido como meio intermicelar.

Apesar de sua baixa reatividade química à muitos agentes, esse material é susceptível a sofrer um processo de envelhecimento por oxidação lenta (pelo contato com o ar e a água), ondulações, escorregamento de massa, exsudação, desgaste e buracos, comprometendo assim seu desempenho, diminuindo sua vida útil de serviço, com isso, sendo necessário a realização de manutenções.

O envelhecimento do ligante asfáltico ocorre pelo consumo por evaporação das frações mais leves, assim como por oxidação parte dessas frações são transformadas em resinas e, em seguida, em asfaltenos (LESUEUR, 2009; CRAVO, 2016). Assim sendo, Pizzorno (2010) relata que o excesso de asfaltenos, na ordem de mais de 30%, causa a perda de elasticidade e fragilização do asfalto, elevação da susceptibilidade térmica e deformação plástica excessiva. A Figura 2 ilustra um gráfico com os percentuais das frações SARA de um ligante mediante um tempo de envelhecimento, em minutos, observando assim o efeito do envelhecimento que altera os valores da fração SARA, onde houve uma constância na quantidade de saturados, redução dos aromáticos e aumento das resinas e asfaltenos.

Figura 2 - Frações SARA de um ligante antes e após envelhecimento RTFO



FONTE: adaptado de LESUER (2009)

O envelhecimento dos ligantes asfálticos ocorre em duas etapas: a primeira deve-se às fases de estocagem, espalhamento e compactação da mistura, enquanto a segunda é referente à utilização do pavimento, devido ao contato com oxigênio, radiação UV e variações de temperatura ao longo do tempo. Essas etapas são denominadas, respectivamente, por envelhecimento à curto prazo e envelhecimento à longo prazo.

Este envelhecimento à curto prazo ocorre pelo processo de mistura e agitação durante a produção das misturas asfálticas e o processo de implantação do revestimento asfáltico no campo devido as altas temperaturas e fluxo de ar envolvido nestes processos, havendo a volatilização de parte dos óleos presente no ligante. Em laboratório, este envelhecimento é simulado utilizando a Estufa de Filme Fino Rotativa (RTFO) segundo a norma AASTHO T-240.

Após execução, a camada de revestimento estará sujeita a temperatura ambiente inferior as temperaturas dos processos anteriores, entretanto, apresentará maior área de contato devido ao espalhamento, ficando mais exposta aos agentes oxidativos, ocorrendo a modificação das frações químicas dos ligantes asfálticos. Em laboratório, a simulação deste envelhecimento dá-se por meio do Vaso de Pressão de Envelhecimento (PAV) segundo a norma AASHTO R-28.

Há várias razões para o intensivo uso do ligante asfáltico em pavimentação, principalmente por este proporcionar uma forte união dos agregados, permitindo controlar a flexibilidade agindo como ligante. Além de ser impermeável, durável e resistente à ação da maioria dos materiais ácidos, alcalinos e salobres, proporcionando aos usuários conforto, segurança e economia ao trafegar.

Em serviços de pavimentação, o ligante pode ser utilizado com diferentes combinações granulométricas de agregados. Dessa forma, este tem que apresentar uma consistência adequada, ou seja, suficientemente fluido para facilitar a mistura com agregados e, posteriormente, lançamento e compactação. Em contrapartida, após a compactação, esse deve ter consistência suficiente para resistir as cargas do tráfego e as variações climáticas (ITEN, 2011).

Segundo Azevedo *et al* (2009), entre as funções do ligante asfáltico na pavimentação, estão:

- aglutinante: promover a ligação entre os agregados possibilitando que a mistura asfáltica resista à ação mecânica de desagregação produzida pelas cargas dos veículos;
- impermeabilização: garantir ao revestimento vedação eficaz contra a ação da água, proveniente das chuvas, evitando danos ao pavimento;
- flexibilidade: promove ao pavimento uma maior resistência à deformação permanente.

Ainda conforme Azevedo *et al* (2009) dificilmente outro material atende melhor a realização econômica e simultânea dessas funções que o ligante asfáltico. Contudo, esses autores destacam também que, apesar do ligante asfáltico ser o principal material utilizado na construção de rodovias e vias urbanas, ele apresenta algumas limitações, tais como: em determinadas misturas a presença de umidade na interface agregado/ligante leva à perda de material pétreo; a resistência à tração do asfalto diminui à medida que o mesmo é flexionado, ou seja, o asfalto perde sua resistência mecânica quando o pavimento sofre deflexões; em baixas temperaturas, se torna rígido e quebradiço, sujeito à trincas, enquanto que em altas temperaturas, amolece e flui, causando deformações permanentes; e ainda apresenta uma tendência ao envelhecimento (ROSA JÚNIOR, 2015).

2.2. Principais defeitos dos revestimentos asfálticos

O ligante asfáltico utilizado na pavimentação sofre degradação devido a fatores, tais como oxidação, radiação solar e variação de temperatura, alterando significativamente a sua estrutura química, tornando-o mais rígido e quebradiço. O envelhecimento do ligante asfáltico é um dos principais agentes responsáveis pela deterioração dos revestimentos

asfálticos. Um dos grandes desafios da pavimentação rodoviária é o envelhecimento precoce que pode ocorrer durante o processo de usinagem e da aplicação das misturas asfálticas.

Os defeitos de superfície podem aparecer precocemente (devido a erros ou inadequações) ou a médio ou longo prazo (devido a utilização pelo tráfego e efeitos das intempéries). Entre os erros ou inadequações que levam a redução da vida de projeto, destacam-se os seguintes fatores, agindo separada ou conjuntamente: erros de projeto; erros ou inadequações na seleção, na dosagem ou na produção de materiais; erros ou inadequações construtivas; erros ou inadequações nas alternativas de conservação e manutenção (BERNUCCI *et al*, 2010).

A norma DNIT 005 (2003) lista os principais defeitos que ocorrem nos pavimentos flexíveis brasileiros, sendo eles:

- 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;
- afundamentos, ondulações e escorregamento de massa: derivados de deformação permanente seja do revestimento asfáltico ou de suas camadas subjacentes;
- exsudação: compreende o excesso de ligante na mistura asfáltica, que não é absorvida pelos agregados, aparecendo na superfície do pavimento;
- desgaste: tem relação com a aspereza, ou abertura da granulometria da mistura, que sofre esforços tangenciais com a passagem dos veículos arrancando seus agregados;
- painelas de deterioração: podem ser consequência dos problemas já comentados, que propiciam a fragilidade das camadas do pavimento que vai se decompondo pouco a pouco.

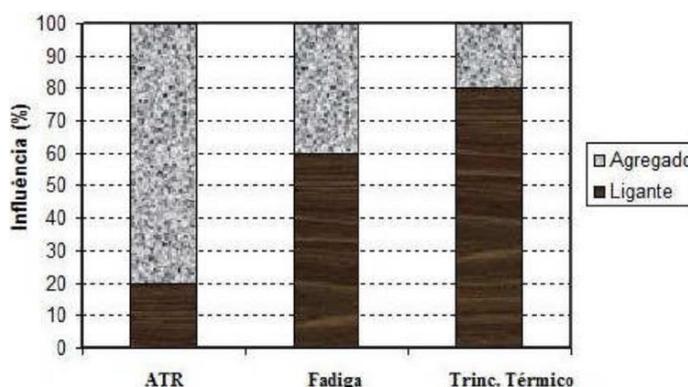
As modificações físicas oriundas ao envelhecimento de um ligante asfáltico são representadas pelo aumento de sua consistência, ou seja, aumento da viscosidade associada a uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento. Este efeito tende a aumentar a resistência à formação das trilhas de roda da mistura e pode ser considerado como um efeito benéfico. No entanto, o envelhecimento pode resultar no desenvolvimento e/ou aceleração de vários tipos de defeitos no revestimento asfáltico, tais como trincamento e

fratura por fadiga, trincamento térmico e degradação devido ao desgaste e a umidade, podendo levar à falência da estrutura do pavimento (MELO, 2014).

Uma relação entre esses defeitos (trincas térmicas, trincas por fadiga e deformações permanentes), agregados e ligantes asfálticos foi observada e relatada pela FHWA (2002) no gráfico da Figura 3. As trincas têm maior relação com a parte fina da mistura, matriz de agregados finos (MAF), onde inicia e se propaga, enquanto que os afundamentos de trilha de rodas têm sua maior relação com o agregado graúdo, pois é o responsável pela maior parcela da resistência ao cisalhamento das misturas. Bernucci *et al.* (2010) atribuem as deformações permanentes ao fluxo do material (viscoelástico) que ocorre sobretudo em temperaturas acima de 60 °C, onde é observada a redução da rigidez do ligante.

Segundo Moura (2010) a deformação permanente é caracterizada pela deformação viscosa do ligante asfáltico e deformação plástica dos agregados da mistura asfáltica, tanto o ligante como os agregados tem papéis fundamentais no comportamento mecânico da mistura, o ligante devido sua consistência e reologia e o agregado por forças de fricção entre suas partículas.

Figura 3 - Relação entre os defeitos e a matriz asfáltica



FONTE: adaptado da FHWA (2002).

Os ensaios reológicos são reconhecidos na literatura por possuir um arcabouço para correlacionar as propriedades dos ligantes asfálticos com esses defeitos. Sendo assim, este trabalho buscou um indicativo de melhorias na resistência a deformações permanentes, trincas por fadiga e envelhecimento à curto prazo de misturas asfálticas, por meio do desempenho de ligantes asfálticos.

Figura 4 - Trincas e fissuras em revestimento asfáltico



FONTE: HUGHES *et al* (2017)

Figura 5 - Escorregamento do revestimento asfáltico



FONTE: HUGHES *et al* (2017)

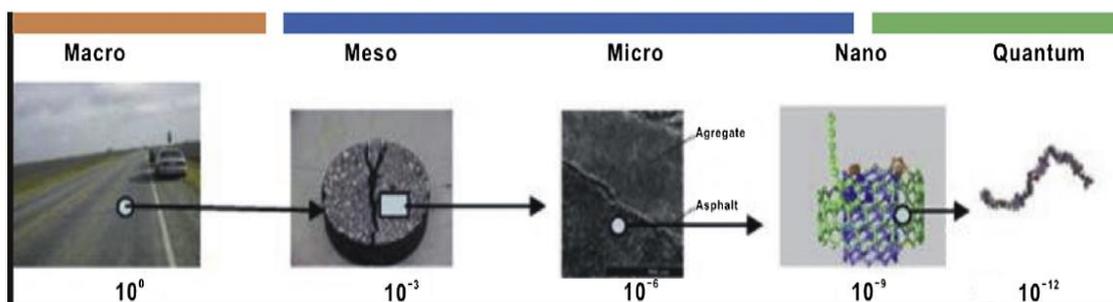
Figura 6 - Desagregação/Desgaste do revestimento

FONTE: HUGHES *et al* (2017)

2.3. Nanotecnologia

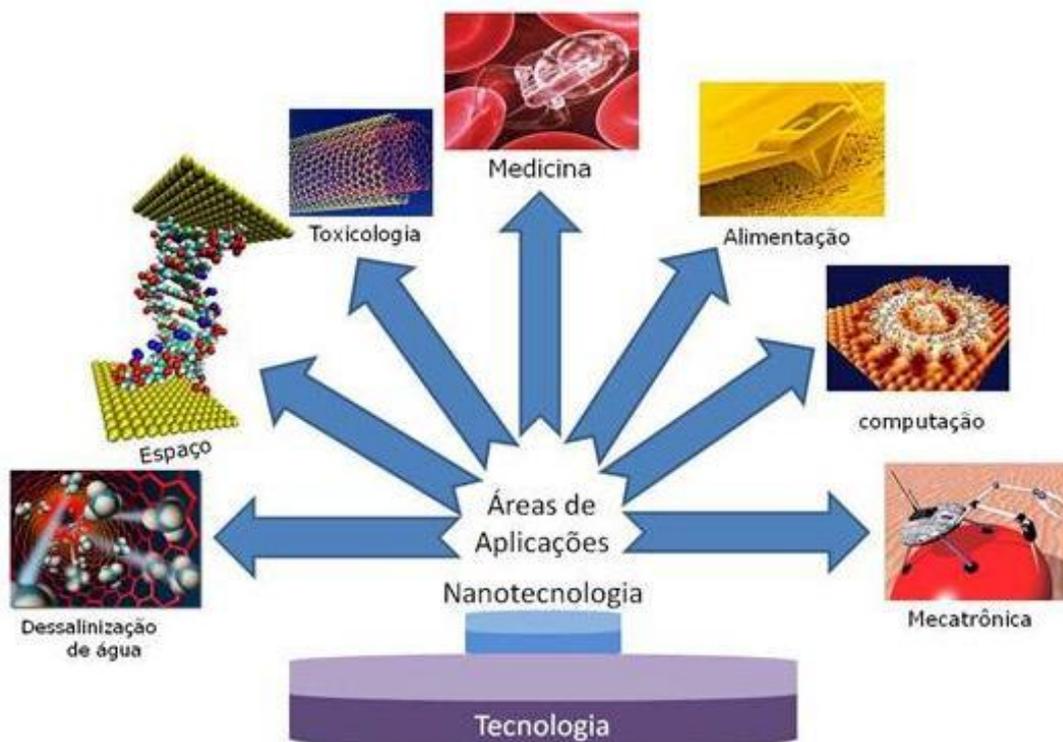
A nanotecnologia é o estudo de materiais, dispositivos e sistemas em nível molecular, considerando fenômenos associados a interações atômicas e moleculares que influenciam fortemente as propriedades macroscópicas do material. A Figura 7 ilustra a evolução das escalas de comprimento de um concreto asfáltico em escala macro, para meso, micro, nano, e escala quântica (YOU *et al*, 2011).

Figura 7 - Evolução da escala de comprimento em metros

FONTE: YOU *et al* (2011)

Na política da pesquisa tecnológica, a nanotecnologia encontra-se no topo das investigações. Esta ciência abrange um grande campo de aplicações (Figura 8) no setor de medicina, química, física, engenharia, biologia e informática (FERREIRA, 2016).

Figura 8 - Campos de aplicação da nanotecnologia



FONTE: PENEDA *et al* (2010)

Nos últimos anos os materiais tradicionalmente utilizados em obras rodoviárias não estão mais atendendo as demandas das construções atuais e futuras, tornando necessário o desenvolvimento de materiais que apresentem melhores desempenhos. Apesar dos modificadores tradicionais (e.g. polímeros, borrachas, fileres) melhorarem o desempenho do asfalto e da mistura, tem-se começado a estudar a introdução de nanomateriais como modificadores.

Devido à sua natureza de grande área superficial e tamanho pequeno, o nanomaterial apresenta características específicas em comparação com estes modificadores tradicionais e exibe algumas propriedades inovadoras que tornam possível a sua aplicação no campo do pavimento asfáltico como um aditivo. A adição de nanomateriais pode melhorar as propriedades de um material asfáltico, como a viscoelasticidade, aumentar a resistência ao escoamento a altas temperaturas e as resistências ao envelhecimento, fadiga e umidade.

Nanopartículas podem ser definidas como partículas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões menor do que 100 nm. A partir desta definição pode-se classificá-las de acordo com o número de dimensões nanométricas em (MARTINS, 2010):

- lamelares: apresentam uma dimensão nanométrica. Como exemplo tem-se: argilas e grafita;
- fibrilares e tubulares: apresentam duas dimensões nanométricas. Como exemplo tem-se: nanofibras e nanotubos de carbono; e,
- isodimensionais: apresentam as três dimensões nanométricas. Como exemplo tem-se: nanoesferas de sílica, nanopartículas metálicas, negro de fumo e pontos quânticos.

Os nanomateriais mais estudados atualmente são os seguintes (FERREIRA, 2016):

- nanomateriais a base de carbono – fuligem industrial, nanotubos de carbono (CNT), nano-esferas, nanofibras de carbono (CNF);
- óxido de metais e semimetais – dióxido de sílica (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de alumínio (Al_2O_3);
- metais – ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), ferro (Fe).

Segundo Baum *et al* (2010) e Wynand (2011a) a engenharia rodoviária objetiva, nos próximos anos, o desenvolvimento de vias de circulação inteligentes e econômicas, e para isto serão utilizados princípios desenvolvidos na física e química a uma escala macrométrica. Entretanto, a física e a química estão interligadas com a composição da matéria e com as propriedades nano estruturais, com isso faz-se necessário também a compreensão de comportamentos dos materiais em uma escala manométrica.

Steyn (2011) relatou que o desenvolvimento de melhorias aos materiais utilizando técnicas de nanotecnologia é uma das áreas onde, provavelmente, o máximo desempenho pode ser alcançado devido aos impactos benéficos da nanotecnologia na engenharia de pavimentos. Entretanto, existem problemas na aplicação desses materiais para condições específicas a exemplo da incompatibilidade entre certos agregados e ligantes, deterioração do material em certas condições ambientais e deterioração com o uso. Portanto, faz-se necessário soluções específicas de nanotecnologia para cada um desses materiais.

Li *et al* (2017) listaram os principais nanomateriais e ligantes asfálticos utilizados para produção dos ligantes asfálticos nanomodificados com os respectivos teores recomendados (Tabela 1).

Tabela 1 - Pesquisas com ligantes asfálticos modificados e seus respectivos teores.

	Ligante asfáltico	Nanopartículas	Teor (%)
Yusoff <i>et al</i>	PG 76-XX	SiO ₂	4,0
Yao <i>et al</i>	PG 58-34	SiO ₂	6,0
Goh <i>et al</i>	PG 58-28	nanoargila	1,5
Ghasemi <i>et al</i>	PEN 60/70	SiO ₂	2,0
Khattak <i>et al</i>	PG 70-22	nanofibras de carbono	4,0 ~ 12,0
Ziari <i>et al</i>	PEN 60/70	nanotubos de carbono	1,2
Faramarz <i>et al</i>	PEN 60/70	nanotubos de carbono	1,0
Santagata <i>et al</i>	PEN 70/100	nanotubos de carbono	>0,5
Abdelrahman <i>et al</i>	PG 58-28	nanoargila	8,0
	PG 64-22		
Xiao <i>et al</i>	PG 64-16	nanocarbono	1,5
	PG 52-28		
Armirkhanian <i>et al</i>	PG 64-22	nanotubos de carbono	1,0

FONTE: LI *et al* (2017).

2.4. Ligantes asfálticos modificados por nanomateriais

Nos últimos anos a indústria da construção de pavimentos rodoviários vem progredindo rapidamente em todo o mundo devido ao crescimento populacional que, aliado ao desenvolvimento econômico, vem aumentando as solicitações impostas pelo tráfego aos pavimentos. Os materiais tradicionais anteriormente citados da pavimentação são difíceis de atender as demandas práticas da construção atual e futura da engenharia rodoviária. Desta forma, têm-se buscado o desenvolvimento de materiais de maior qualidade, mais segurança e mais confiáveis.

A adição de nanomateriais pode melhorar as propriedades de um material asfáltico como a viscoelasticidade, propriedades do ligante em altas temperaturas e resistência ao envelhecimento, fadiga e dano de umidade.

Baseado nisso, You *et al* (2011) incorporaram dois tipos de nanopartículas de argila montmorilonita (A e B) nos teores de 2 e 4% no ligante asfáltico com PG 64-28. A modificação do ligante asfáltico com nanoargila melhorou o módulo de cisalhamento dinâmico, aumentou a viscosidade e reduziu o índice de deformação. O ligante asfáltico com 2% de nanoargila aumentou a resistência a trincas em baixas temperaturas, sendo a

nanoargila B com melhoras mais acentuadas de módulo dinâmico e viscosidade do que a nanoargila A.

De acordo com Yang & Tighe (2013) a adição de nanomateriais como nanoargilas, nanosílica e nanotubos às misturas asfálticas normalmente provoca um aumento na viscosidade do ligante, além de melhorar a resistência das misturas às patologias de afundamento de trilhas de roda e de trincamento por fadiga.

Melo (2014) buscou incorporar ao ligante asfáltico CAP 50/70 nanocompósitos (nanoargila e nanotubo de carbono) em teores de 1%, 2% e 3% em peso do ligante. Os resultados mostraram que as misturas asfálticas modificadas com nanoargila e nanotubo de carbono apresentaram incremento na vida útil, com relação a fadiga, de 4,6 vezes e 6 vezes, respectivamente, evidenciando o efeito benéfico da incorporação de materiais em escala nanométrica.

Marcon (2016) estudou e comparou o desempenho mecânico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímero SBS, borracha moída de pneu e nanomateriais (nanoargila organofílica e nanotubo de carbono) desenvolvidas na pesquisa de Melo (2014). Os resultados mostraram que todas as misturas apresentaram desempenho satisfatório nos ensaios Lottman modificado, deformação permanente no simulador de tráfego francês, módulo dinâmico e resistência à fadiga. Quanto ao comportamento reológico, as misturas modificadas pelo polímero e pela borracha moída apresentaram módulo dinâmico e ângulo de fase inferiores aos das misturas nanomodificadas, além disso a maior resistência à deformação permanente foi obtida com a incorporação de nanotubo de carbono à mistura asfáltica.

Barros *et al* (2017) avaliaram as propriedades físicas e reológicas de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de hidróxido de cálcio (cal hidratada) e óxido de cálcio (cal virgem) com teores de 1, 3 e 5% por peso de ligante asfáltico. Os autores verificaram que a adição de 5% da cal virgem e da cal hidratada e 3% de carbonato de cálcio melhorou propriedades físicas e reológicas com relação ao ligante asfáltico puro. Os resultados apresentaram redução nos valores de penetração, com exceção dos ligantes modificados com cal hidratada, aumento de 12% do ponto de amolecimento obtido com a amostra modificada com 3% de carbonato de cálcio, aumento da viscosidade rotacional em todos os ligantes modificados com relação ao ligante puro. O aumento no PG de 64-XX para

70-XX foi alcançado com os ligantes modificados com cal virgem e carbonato de cálcio. Por meio do ensaio de MSCR, pôde-se definir que todas as amostras modificadas se tornaram menos sensíveis à variação de tensão com relação ao ligante puro.

Nejad *et al* (2017) analisaram as propriedades térmicas e reológicas para faixas de temperatura baixa e intermediária do ligante asfáltico 60/70 modificado com 4% de nanopartículas de dióxido de silício (SiO_2), dióxido de titânio (TiO_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3) ao ligante. A incorporação dessas nanopartículas aumentou a temperatura de transição vítrea e a rigidez a baixa temperatura do ligante asfáltico, bem como aumentou o módulo de cisalhamento dinâmico e diminuiu o ângulo de fase às temperaturas intermediárias. A adição de 4% de nano- SiO_2 apresentou maiores diferenças ao ligante asfáltico de referência, provocando um efeito mais significativo.

2.5. Óxido de Zinco

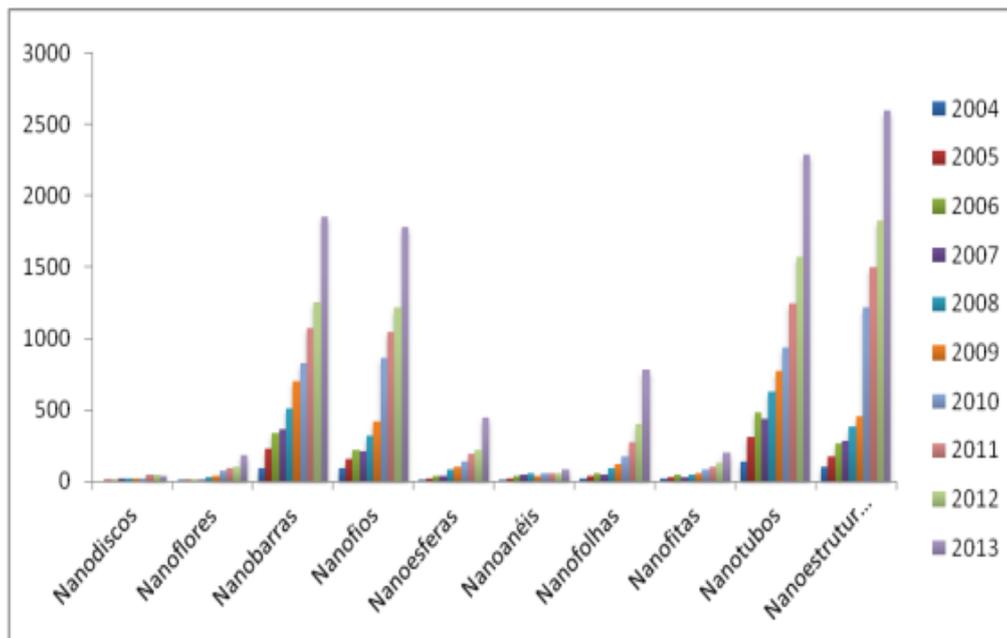
O ZnO é um composto químico de cor branca, produto da corrosão inicial do zinco em atmosfera relativamente seca, formado pela reação entre o zinco e o oxigênio, é pouco solúvel em água, mas muito solúvel em ácido. Este é um ativador de acelerações químicas, absorvedor de UV em plásticos, placas de piso, cerâmica, vidro, é fotocondutor em fotocopiadoras e fotografia a cores, amplamente usado como aditivo em diversos materiais e produtos, incluindo borrachas, cimento, lubrificantes, tintas, pomadas (Shamsuzzaman *et al*, 2013). Ocorre naturalmente como o mineral zincite, mas a maior parte do óxido de zinco é produzido sinteticamente. Este possui massa molar igual a 81.4084 g/mol e ponto de fusão a 1975 °C.

O ZnO é um material promissor na área da nanotecnologia devido suas propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Suas propriedades são dependentes da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela sua morfologia e tamanho do material. Usado na fabricação de concreto, este material melhora o tempo de processamento e a resistência do concreto à ação da água (BROEKHUIZEN & BROEKHUIZEN, 2009).

Mayrinck *et al* (2014) contabilizaram artigos publicados que apresentavam no título “nanopartículas de ZnO”, assim como de diversas outras nanopartículas que estão ilustradas na Figura 9. Esta contabilidade permitiu observar que existe uma tendência crescente no interesse dos pesquisadores pelo ZnO. Em 2013 foram contabilizados 2500 trabalhos sobre nanopartículas de ZnO, colocando-o como um material interessante e amplamente

pesquisado em diversas áreas tecnológicas da comunidade científica, sendo tratado como um material do futuro.

Figura 9 - Número de publicações com títulos apresentando nanopartículas.

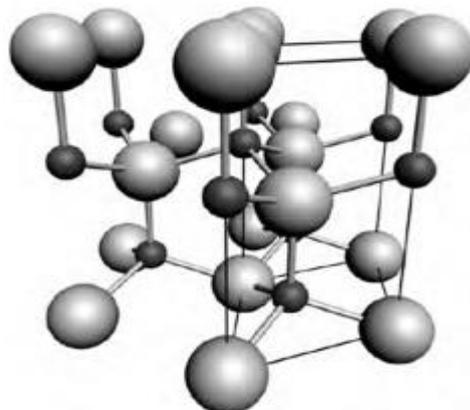


FONTE: MAYRINCK *et al* (2014)

A ampla versatilidade deste composto permite seu emprego nas mais diversas áreas como cosméticos, em protetores solares, pigmentação de tintas, transdutores piezelétricos, varistores, eletrodos condutores transparentes, mostrando sua ampla gama de aplicações.

O ZnO apresenta, usualmente, uma estrutura de cristal hexagonal, em temperatura e pressão ambiente, cristalizado como *wurtzite* (tipo B4) ilustrado na Figura 10. Essa coordenação de tetraedro dá origem a uma simetria polar ao longo dos eixos hexagonais, sendo essa polarização responsável por grande parte das propriedades do ZnO como a polarização espontânea e piezeletricidade.

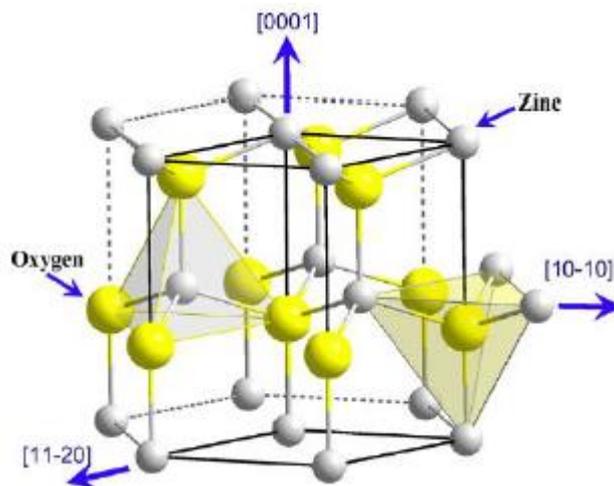
Figura 10 – Estrutura molecular do ZnO, onde a menor representação corresponde ao Zn e uma unidade celular é destacada.



FONTE: JAGADISH & PEARTON (2006)

A estrutura cristalina deste na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede: $a = b = 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm, é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c , com superfícies polares com cargas iguais e opostas de $+(0001)$ para Zn^{+2} e $-(0001)$ para O^{-2} ,²¹ conforme ilustrado na Figura 11.

Figura 11 - Detalhes da estrutura wurtzita do ZnO.



FONTE: FU *et al* (2010).

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades deste material: o seu *bandgap*, a permissividade relativa, concentração intrínseca de portadores, mobilidade dos elétrons e das lacunas. Tais propriedades caracterizam este material e o torna atrativo para as mais diversas aplicações.

Tabela 2 - Propriedades do óxido de zinco (ZnO).

Propriedades	Valor
Constante dielétrica relativa	8,66
<i>Gap Energy</i>	3,4 eV
Concentração intrínseca de portadores	$<10^6 \text{ cm}^{-3}$
Mobilidade de elétrons (T= 300 K)	200 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$
Mobilidade de lacunas (T= 300 K)	5 - 50 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$

FONTE: FAN & LU (2005)

Algumas formas de nanoestruturas de ZnO podem ser encontradas além das nanopartículas esféricas que foram empregadas neste trabalho e são tradicionalmente utilizadas, encontram-se nanoestruturas de óxido de zinco como: nano cinturão (*nanobelt*), matriz de nano fios alinhados, nano tubos, nano molas, entre outras (JAGADISH & PEARTON, 2006).

2.5.1. Ligantes asfálticos modificados por nanopartículas de ZnO

Saltan *et al* (2019) avaliaram o efeito de nanopartículas de óxido de zinco na susceptibilidade à deformação permanente de ligantes asfálticos modificados com 1, 3 e 5% destas nanopartículas por meio da reologia utilizando o DSR, analisando o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase obtidos no ensaio PG, e misturas asfálticas produzidas com estes ligantes no SUPERPAVE por meio do ensaio de adesividade. A dispersão das nanopartículas foi analisada utilizando MEV. Os resultados evidenciaram que a maior resistência a deformação permanente foi obtida para a mistura com o ligante modificado com 5% de nano-ZnO e a maior resistência ao envelhecimento térmico foi obtida no ligante modificado com 1%. As misturas asfálticas modificadas com 3 e 5% de nano-ZnO apresentaram maior resistência ao dano por umidade em comparação com as misturas de referência e o MEV permitiu observar que houve uma dispersão homogênea das nanopartículas no ligante. O estudo evidenciou os benefícios da modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas de ZnO.

Liu *et al* (2015) estudaram o efeito de modificadores de superfície nas propriedades de envelhecimento ultravioleta a curto prazo de ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco. Três modificadores foram avaliados, γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (MTS), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTS) e γ -(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (EPTMS), no qual os resultados mostraram que a modificação da superfície causou uma melhor dispersão das nanopartículas de óxido de

zinco no ligante. Em comparação com o MTS e o EPTMS, o ligante modificado com nanopartículas modificadas com APTS apresentou valores mais baixos do índice de envelhecimento (VAI) e índice de carbonila após o envelhecimento por UV, indicando a maior resistência ao envelhecimento por UV.

Zhang *et al* (2015.b) modificaram o ligante asfáltico 60/80 com três nanopartículas: SiO₂, TiO₂, e ZnO modificadas superficialmente pelo agente de acoplamento silano para melhorar as propriedades de envelhecimento a curto prazo do ligante. Os ensaios realizados foram estabilidade de armazenamento a alta temperatura, ponto de amolecimento, penetração, ductilidade, viscosidade rotacional e envelhecimento UV. Os resultados mostraram que a compatibilidade entre as nanopartículas e o ligante foi melhorada pela modificação superficial, onde, com o mesmo teor, a diferença entre os pontos de amolecimento e a concentração de nanopartículas nas seções superiores e inferiores dos tubos foram diminuídas após a modificação. Assim a penetração e a ductilidade diminuíram, enquanto que o ponto de amolecimento e a viscosidade do ligante aumentaram com a adição das nanopartículas. Contudo, esta influência nos resultados foi menor após a modificação de superfície das nanopartículas inorgânicas. A resistência ao envelhecimento UV foi melhorada pela modificação superficial e o ligante com nano-ZnO apresentando estas maiores resistências.

Zhu *et al* (2017) utilizaram vermiculita orgânica expandida e nanopartículas de óxido de zinco modificadas superficialmente como modificadores de ligantes asfálticos para melhorar as propriedades de envelhecimento a curto prazo. Os procedimentos realizados foram RTFO, PAV, envelhecimento UV e por exposição natural (NEA) e avaliaram as propriedades de envelhecimento por meio de ensaios no DSR e BBR. Os resultados indicaram que os ligantes modificados apresentaram menor módulo de cisalhamento dinâmico e maior ângulo de fase após os procedimentos de envelhecimento, indicando maior resistência a oxidação e ao envelhecimento foto-oxidativo. O ensaio no BBR indicou que os modificadores antienvelhecimento podem melhorar o desempenho reológico do ligante a baixa temperatura.

2.6. Reologia dos ligantes

O termo reologia é originário do grego, rhéos, que significa fluxo e logia, que significa estudo; ou seja, a reologia é a ciência que estuda o comportamento do fluxo ou a deformação de um corpo sob a ação de uma força ou tensão.

Dentre algumas das principais razões para estudar o comportamento reológico, destacam-se alguns pontos: a reologia contribui para o conhecimento de estruturas, pois existe uma relação entre o tamanho e a forma molecular das substâncias em solução e sua viscosidade; contribui também para o controle de processos, realizado por medidas reológicas da matéria-prima e do produto, e para o projeto de máquinas, para que sejam utilizados equipamentos com a potência adequada ao processamento dos materiais.

A reologia clássica considera dois materiais como ideais: o sólido elástico e o líquido ou fluido viscoso. Os sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia necessária para deformação é totalmente recuperada quando a força é removida. Os fluidos ideais, tais como líquidos e gases, tendem a se deformar de forma irreversível, dessa forma a energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido sob forma de calor e não é mais recuperada pela remoção da força exercida (MOTHÉ *et al*, 2009).

Entretanto, a maioria dos corpos reais não se comportam nem como sólidos, nem como fluidos ideais, sendo chamados de fluidos viscoelásticos, pois apresentam um comportamento misto (viscoso e elástico).

Os ligantes asfálticos são materiais de natureza complexa e podem apresentar comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos. Um material viscoelástico combina o comportamento elástico, no qual o material armazena o trabalho aplicado e recupera sua conformação original após a remoção das cargas aplicadas, e o comportamento viscoso, no qual o material deforma permanentemente sob carregamento e dissipa o trabalho aplicado principalmente na forma de deformação permanente (MOTHÉ, 2009).

Com um significativo aumento de temperatura ou aumento do tempo de aplicação da tensão, o ligante comporta-se como um líquido Newtoniano, podendo ser descrito como uma taxa de cisalhamento independentemente do valor da viscosidade. Esta taxa de cisalhamento

pode ser denominada de grau de deformação ou gradiente de velocidade, sendo definida por meio da relação entre a diferença das velocidades entre duas partículas ou planos vizinhos entre eles, segundo a Equação 1:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{Equação 1}$$

No qual ∂v_x é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e ∂y é a distância entre elas.

Propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade, deformação ao longo do tempo (fluência) e taxa de relaxação são de grande interesse para estudar a reologia dos ligantes asfálticos. Por se tratar de material altamente termossensível, alguns parâmetros reológicos são empregados na caracterização destes materiais nas diversas faixas de temperatura que estão submetidos ao longo do processamento das misturas asfálticas e da vida útil dos pavimentos.

O entendimento da reologia dos ligantes asfálticos destaca-se por:

- permitir diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes refinarias e por diferentes processos de refino;
- orientar a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e compactação das camadas de revestimento asfáltico;
- permitir determinar propriedades reológicas, estas que podem estar relacionadas com o surgimento de patologias nas camadas asfálticas.

A análise reológica dos ligantes asfálticos foi desenvolvida com o intuito de relacionar os parâmetros reológicos e mecânicos, a fim de evitar o caráter limitador dos ensaios empíricos, uma vez que não relacionam adequadamente o comportamento e desempenho de misturas asfálticas em campo e laboratório.

As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos dividem-se em propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas (SANTOS, 2017). As fundamentais são fornecidas por ensaios que medem a viscosidade aparente (medida no viscosímetro rotacional), viscosidade cinemática (medida no viscosímetro capilar), módulo de cisalhamento dinâmico, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de dissipação e viscosidade complexa (medidas no *Dynamic Shear Reometer* - DSR), rigidez sob baixas

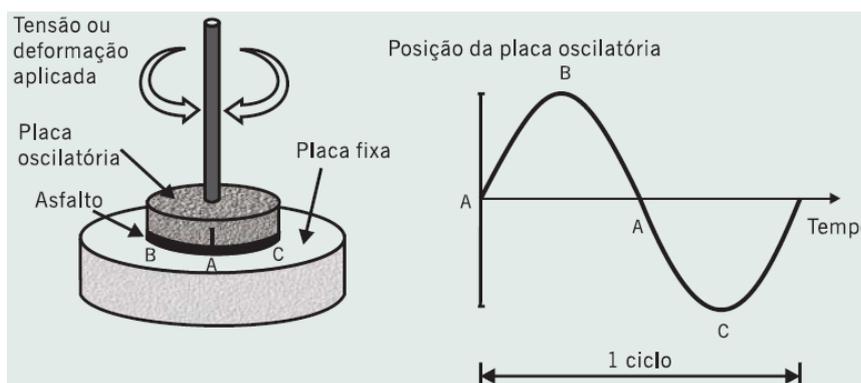
temperaturas e taxa de relaxação sob baixas temperaturas (medidas no *Bending Beam Reometer* - BBR).

As propriedades empíricas são obtidas por medidas de penetração (medido no penetrômetro), ponto de amolecimento (medido pelo “conjunto anel e bola”), viscosidade Saybolt-Furol (medido em viscosímetro Saybolt-Furol), resiliência (medido em “conjunto cuba e esfera”), ductilidade (medido no ductilômetro) e retorno elástico (medido no ductilômetro).

O reômetro de cisalhamento dinâmico, utilizado na metodologia de dosagem SUPERPAVE, tem como método de funcionamento submeter, a tensões oscilatórias ou deformações senoidais, uma pequena quantidade de ligante asfáltico, entre duas placas paralelas, das quais uma gira e a outra se mantém fixa, ilustrado o esquema na Figura 12.

Esse equipamento é utilizado na pavimentação para mensurar propriedades dos ligantes asfálticos a elevadas, médias e baixas temperaturas, simulando as variadas taxas de carregamento típicas do tráfego. As temperaturas utilizadas nos ensaios são baseadas nas temperaturas de serviço na qual o asfalto está submetido. Sob condições específicas de temperatura e frequência de carga, são obtidos o Módulo de cisalhamento dinâmico (G^*) e o ângulo de fase (δ).

Figura 12 - Layout do reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)



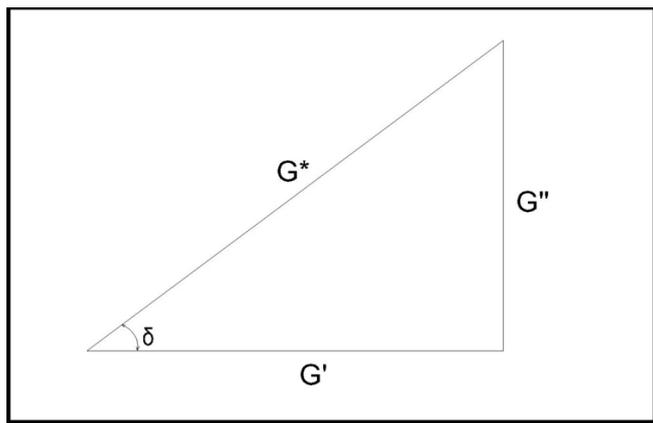
FONTE: BERNUCCI *et al.* (2010)

O Módulo de cisalhamento dinâmico (G^*) é definido como a razão entre o máximo de tensão de cisalhamento e o máximo de deformação (Equação 2), e está relacionado à resistência à deformação quando o asfalto é submetido a uma carga de cisalhamento, ou seja, quanto maior o seu valor, maior a rigidez do material e conseqüentemente maior sua resistência à deformação. O G^* pode ser decomposto em uma componente elástica (módulo

elástico - G') e outra viscosa (módulo viscoso - G'') (NEGRÃO, 2006). O ângulo de fase δ é responsável pela avaliação da razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o cisalhamento como ilustra a Figura 13:

$$|G^*| = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{\gamma_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação 2}$$

Figura 13 - Relações entre o Módulo de cisalhamento dinâmico (G^*), seus componentes (G'), (G'') e o ângulo de fase (δ).



FONTE: (ROSA JÚNIOR, 2015)

A implantação da metodologia SUPERPAVE, advinda do programa SHRP, modificou a forma de dimensionar os pavimentos, ou seja, as metodologias Hveem e Marshall foram substituídas por esta. Novos ensaios de caracterização dos ligantes e análises das misturas asfálticas, novas especificações de ensaios e equipamentos foram adotadas.

A utilização dos ensaios reológicos nos ligantes asfálticos permitem a associação com ensaios mecânicos realizados nas misturas asfálticas, possibilitando a comparação do comportamento e a influência do ligante na mistura asfáltica (MARINHO FILHO, 2017). Os ensaios reológicos reconhecidos na literatura por possibilitar estas comparações são:

- grau de desempenho (PG – *performance grade*);
- ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR – *multiple stress creep recovery*);
- curva mestra;
- varredura linear de amplitude (LAS – *linear amplitude sweep*)

2.6.1. Grau de desempenho (PG)

O ligante tem sua classificação representada onde PG significa o grau de performance, sendo os dois primeiros dígitos a temperatura máxima em que o ligante asfáltico pode ser trabalhado e os dois últimos dígitos, acompanhados por um sinal negativo, significam a mais baixa temperatura que o ligante pode ser submetido sem comprometer seu desempenho, substituindo as classificações anteriormente efetuadas a partir do ensaio de penetração, pois as propriedades físicas do ligante são alteradas de acordo com variações térmicas.

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).

Para se definir o PG de uma amostra de ligante asfáltico, é feita uma varredura em função da razão entre o módulo de cisalhamento dinâmico e o seno do ângulo de fase ($|G^*|/\text{sen}\delta$) para temperaturas variando em uma faixa de 6 °C entre cada leitura. Este parâmetro deve possuir valores superiores a 1,00 kPa para amostras não envelhecidas e valores superiores a 2,20 kPa para amostras envelhecidas à curto prazo, após procedimento RTFO.

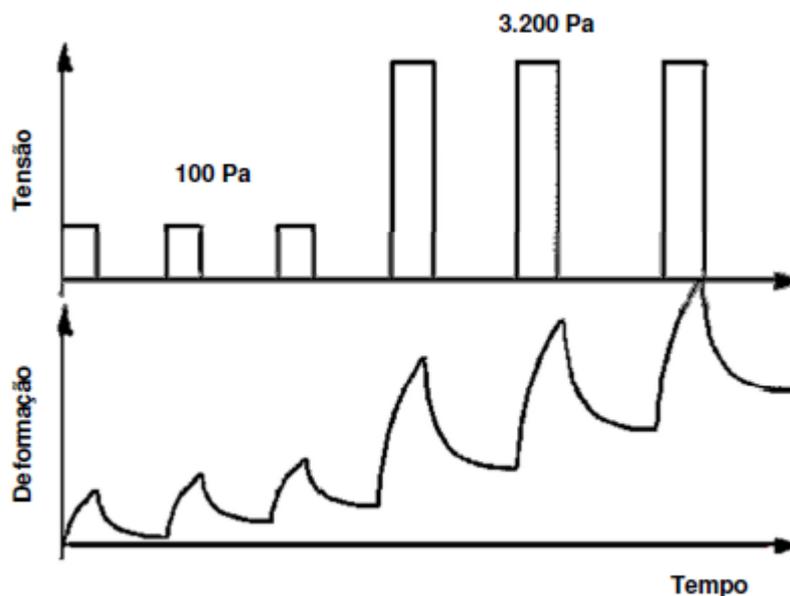
2.6.2. Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

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.

Este 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 tensão de 0,1 kPa e os demais sob 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.

O esquema de aplicação das tensões está ilustrado na Figura 14.

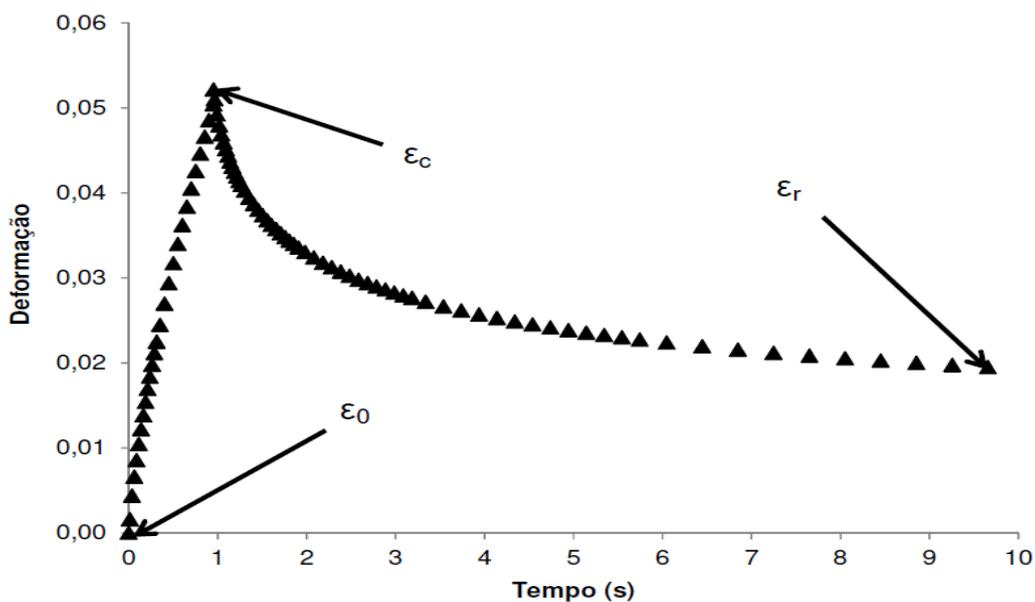
Figura 14 - Representação da aplicação das tensões e respectivas deformações do ligante durante a realização do ensaio



Fonte: Domingos (2011)

Ao final dos ciclos de tensão controlada são obtidos os parâmetros por meio dos valores das 3 leituras de deformação ocorrida em cada ciclo ilustradas na Figura 15, as quais são a recuperação no início da fluência (E_0), após a aplicação da tensão controlada (E_c) e após o tempo de recuperação da amostra (E_r).

Figura 15 - Leitura das deformações devido a tensões durante um ciclo de fluência e recuperação



Fonte: Domingos (2011)

Extraem-se os valores de deformações presentes na Figura 15 e calcula-se os parâmetros:

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{Er - E_0}{\sigma (Pa, kPa)} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\% \text{Rec}(\sigma, N) = \frac{[(E_c - E_0) - (Er - E_0)]}{E_c - E_0} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$J_{nr, \text{diff}} = \frac{(J_{nr 3200} - J_{nr 100}) \times 100}{J_{nr 100}} \quad \text{Equação 5}$$

Os resultados obtidos no ensaio MSCR podem ser utilizados tanto para os ligantes asfálticos puros como para ligantes asfálticos modificados, eliminando assim a necessidade de ensaios adicionais para avaliação de desempenho de ligantes asfálticos modificados para temperaturas altas. Este ensaio permite a eliminação de ligantes muito sensíveis à tensão devido aos critérios propostos pela AASHTO M320 (2016) e a Federal Highway Administration (FHWA, 2010) presentes na Tabela 3 e Tabela 4, os quais avaliam a susceptibilidade à deformação permanente.

Tabela 3 - Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor de J_{nr} de acordo com a norma AASHTO M320

Propriedade	Valor máximo (em kPa^{-1})	Tipo de tráfego	Número de passadas de um eixo padrão simples (ESAL)
J_{nr} a 3.200 Pa e na temperatura máxima do PG	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
	1,0	Muito Pesado (V)	> 30 milhões
	0,5	Extremamente Pesado (E)	> 100 milhões

Tabela 4 - Recomendação dos valores mínimos do percentual de recuperação propostos pela FHWA (2010).

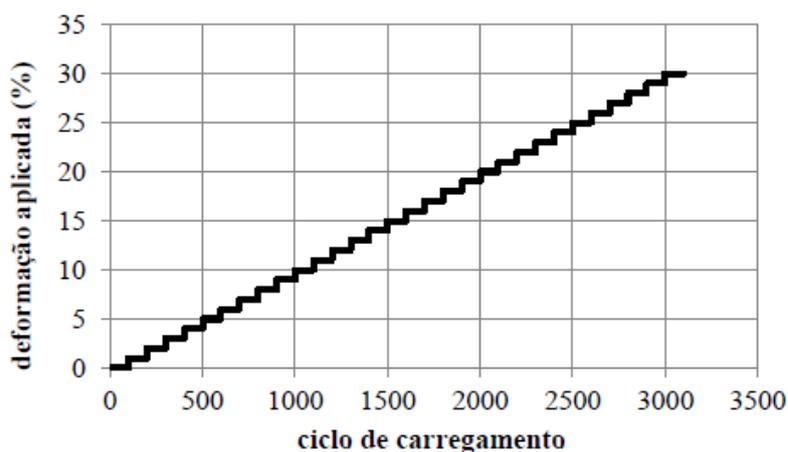
Complância não-recuperável a 3.200 Pa (em kPa^{-1})	Percentual de recuperação mínimo (em %)
1,01 a 2,00	30
0,51 a 1,00	35
0,251 a 0,50	45
0,125 a 0,25	50

2.6.3. Varredura linear de amplitude (LAS)

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.

Para a análise dos resultados e determinação do modelo de fadiga do ligante asfáltico utiliza-se da teoria do dano contínuo viscoelástico (VECD), a partir do desvio do comportamento viscoelástico linear e da redução na rigidez da amostra, caracterizando o acúmulo de dano (JOHNSON, 2010) (Figura 16). Entretanto, Bahia (2013) fazendo uso de imagens, mostrou que isto não ocorre, que o dano de fadiga não acontece pela redução de G^* .

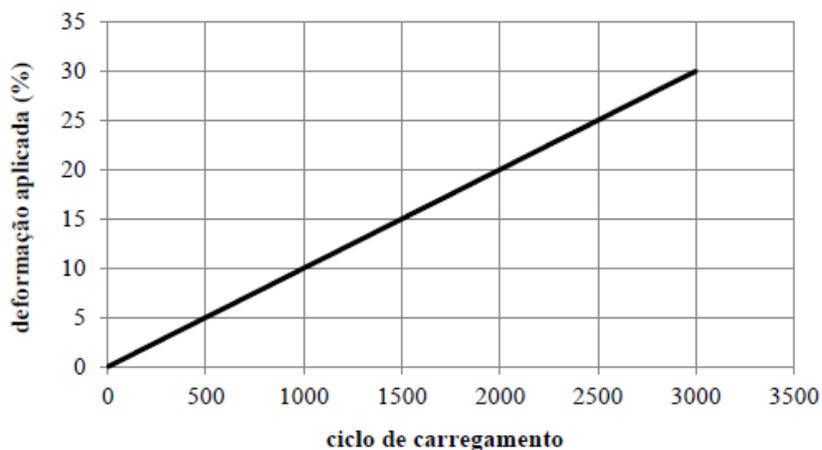
Figura 16 - Incrementos em degraus das deformações no ensaio LAS proposto por Johnson (2010)



Fonte: Pamplona (2013)

Hintz (2012) sugere que os resultados sejam analisados utilizando-se de um modelo baseado na fratura e não pela teoria do dano contínuo viscoelástico, devido a macrofraturas visualizadas durante o ensaio que alteram o raio da amostra, não permanecendo constante. Assim, recomenda que o carregamento de amplitude seja aumentado de maneira linear, como apresentado na Figura 17, em cada ciclo em detrimento de degraus de amplitude de deformação, com o objetivo de eliminar trincas nas bordas da amostra na fase de condicionamento.

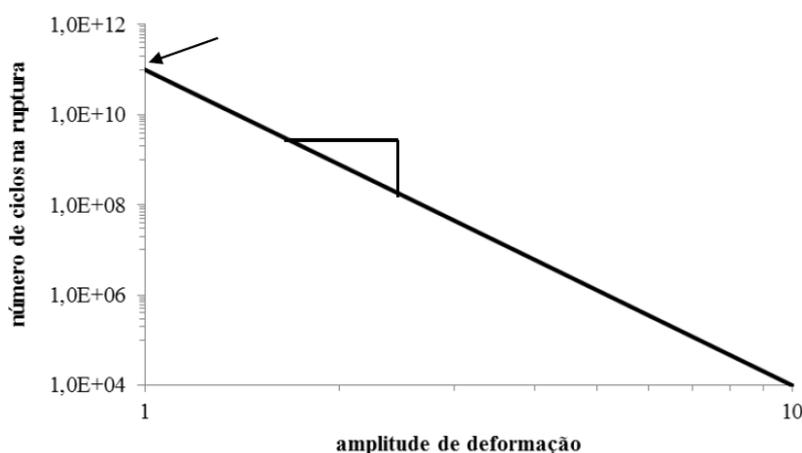
Figura 17 - Incrementos lineares das deformações no ensaio LAS proposto por Hintz (2012)



Fonte: Pamplona (2013)

Os resultados obtidos ao final das duas etapas (varredura de frequência e varredura de amplitude de deformação) são utilizados para determinar o modelo de fadiga do ligante asfáltico, este modelo é derivado da relação entre a carga aplicada e a vida de fadiga do material. Estão apresentados na Figura 18 os parâmetros A e B obtidos na curva de Wohler ou curva de fadiga. Estes coeficientes dependem das propriedades dos ligantes, o parâmetro A está relacionado a integridade do ligante com relação ao dano acumulado, quanto maior este parametro, maior a resistência a fadiga do ligante, e o parâmetro B, representa a sensibilidade do ligante ao nível de deformação, onde a variação deste parâmetro indica que o ligante é sensível a deformação.

Figura 18 - Modelo de fadiga do ligante proposto por Jonhson (2010)



Fonte: Pamplona (2013).

As misturas asfálticas e os ligantes asfálticos demonstram uma boa relação entre a carga aplicada e a vida de fadiga. O número de ciclos até a falha, ou vida de fadiga (Nf),

indica, supostamente, o volume de tráfego que a mistura asfáltica tolera em função da deformação e da estrutura do pavimento (Gama, 2016).

Com isso, a resistência à fadiga do ligante pode ser calculada segundo a Equação 6 a partir dos parâmetros apresentados:

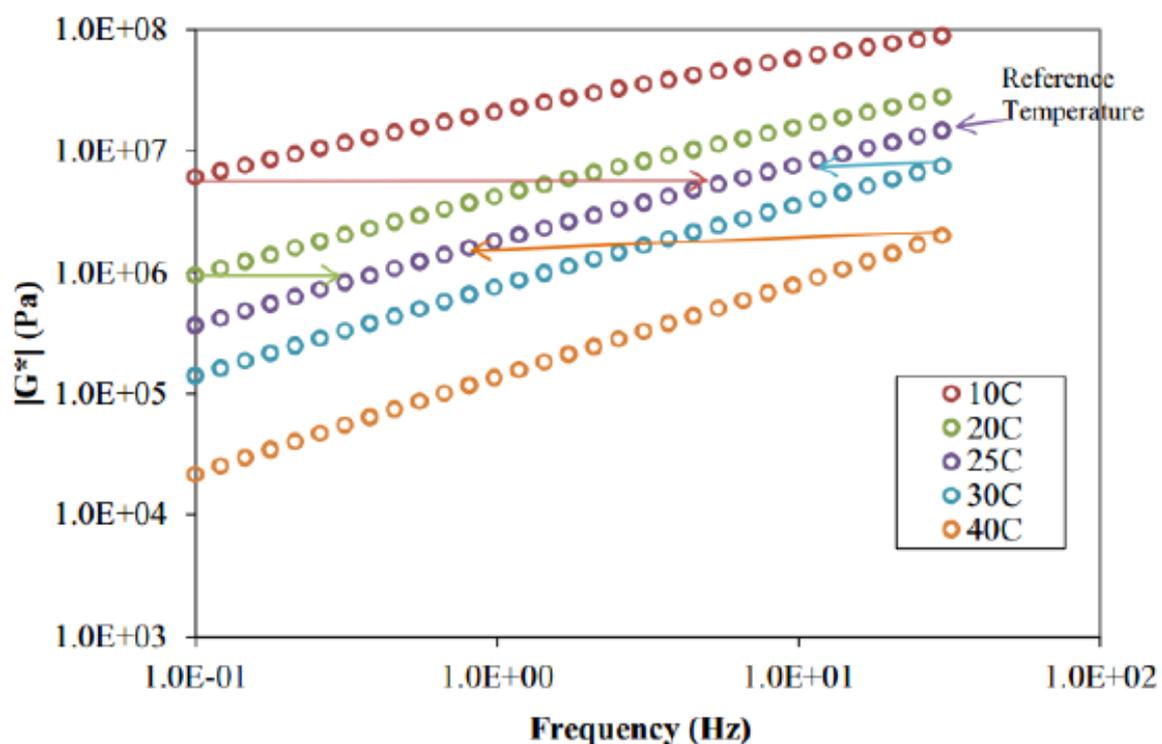
$$N_f = A \times (\gamma_{máx}^B) \quad \text{Equação 6}$$

2.6.4. Curva mestra

Este ensaio é de relevada importância para avaliar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, pois representam o comportamento do material a uma temperatura determinada em um amplo espectro de frequência (PAMPLONA, 2013).

As curvas mestras permitem avaliar o efeito da modificação e do uso de diferentes modificadores no comportamento reológico de ligantes asfálticos. Neste ensaio, baixas frequências tem correlação direta com maiores tempos de aplicação do esforço e temperaturas mais altas, enquanto que frequências mais elevadas tem correlação direta com menores tempos de esforço e temperaturas mais baixas, com isso, é possível avaliar as propriedades do ligante com relação aos níveis e frequências de solicitações aplicadas sob determinadas temperaturas ilustradas na Figura 19 (ROSA JÚNIOR, 2015).

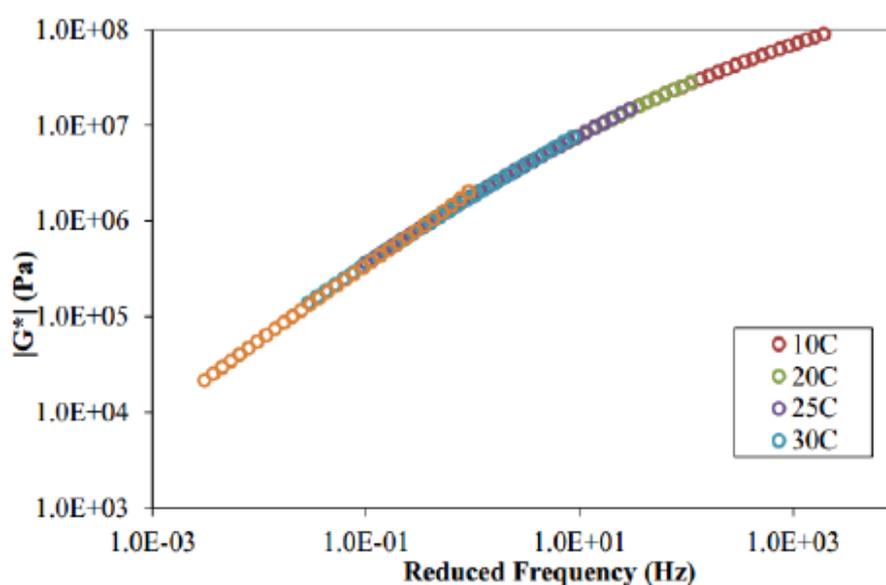
Figura 19 - Curvas mestras geradas para cada temperatura de ensaio.



FONTE: Hintz (2012).

Como este ensaio é realizado em diversas temperaturas e um mesmo intervalo de frequência, para obtenção da curva escolhe-se uma temperatura de referência, comumente 25 °C, utilizando-se do princípio da superposição tempo-temperatura. Os valores obtidos na varredura de frequência nas diversas temperaturas do ensaio são transladados na escala tempo, fazendo com que todas as curvas tornem-se uma única curva, a curva mestra, como ilustra a Figura 20 (MORAES *et al*, 2007).

Figura 20 - Curva mestra na temperatura de referência obtida pelo princípio da superposição tempo-temperatura.



FONTE: Hintz (2012).

2.7. Considerações Finais

Tendo em vista o apresentado na revisão da literatura são notórios os avanços na engenharia rodoviária, e.g. o surgimento de novos materiais e o desenvolvimento de novas metodologias para projetar e avaliar estruturalmente os pavimentos.

A busca por novos materiais é uma das possíveis soluções para mitigar patologias rodoviárias e aumentar a vida útil dos pavimentos, levando pesquisadores a buscarem uma otimização.

Recentemente começaram os estudos da incorporação de aditivos nanométricos a misturas asfálticas a fim de alcançar melhoras de desempenho. De acordo com a literatura a

utilização de nanopartículas possibilitou melhores desempenhos das camadas de rolamento frente a outros modificadores.

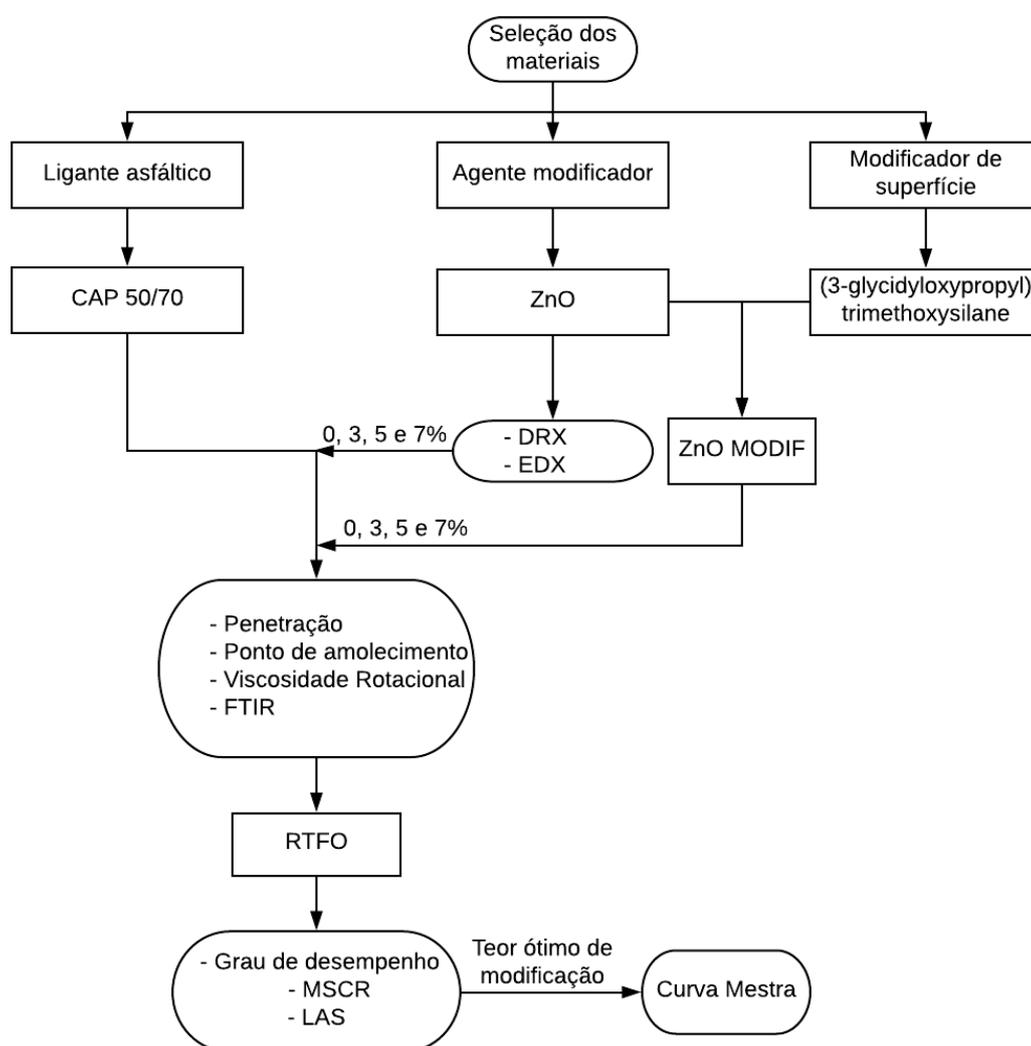
A utilização de ensaios reológicos para análise de ligantes asfálticos tornou-se uma importante ferramenta de avaliação devido as limitações dos ensaios físicos. Esses ensaios reproduzem mais fielmente as condições de uso dos ligantes, tornando possível analisar variáveis como variações de temperatura e frequência de aplicação de carga, permitindo distinguir a contribuição dos ligantes asfálticos no comportamento das misturas asfálticas completas.

A revisão da literatura permitiu observar que a modificação de ligantes por nanopartículas de ZnO melhora as propriedades (resistência ao envelhecimento a curto prazo, a deformação permanente, trincas por fadiga e térmicas) destes, e conseqüentemente as propriedades das misturas asfálticas completas, sendo possível até uma redução do teor ótimo de ligante das misturas. Entretanto, foi observado também lacunas a respeito de uma análise reológica destes ligantes modificados por estas nanopartículas, com PG, MSCR, Curva mestra e LAS, bem como da influência da modificação superficial destas, fato este que esta pesquisa pretendeu englobar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e os procedimentos utilizados durante a fase experimental da pesquisa e as 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). A Figura 21 apresenta o fluxograma das etapas utilizadas nesta pesquisa.

Figura 21 - Fluxograma das atividades desenvolvidas ao longo da pesquisa



Os ensaios citados estão apresentados nos itens a seguir, evidenciando as análises realizadas e a metodologia aplicada.

3.1. Materiais

3.1.1. Ligante asfáltico

Neste estudo foi utilizado o ligante classificado como CAP 50/70, obtido junto a empresa JBR Engenharia LTDA, por este ser comumente utilizado na região onde este estudo foi realizado. A Tabela 5 resume as características físicas do ligante.

Tabela 5 - Propriedades físicas do ligante asfáltico utilizado nesta pesquisa.

Ensaio	Métodos	Unidade	Especificação	Resultado
Penetração	DNIT – ME	0,1 mm	50-70	53
	155/2010			
Ponto de Amolecimento	DNIT – ME	°C	>46	54
	131/2010			
Viscosidade Rotacional				
a 135 °C, SP 21, 20 rpm	NBR 15184/2004	cP	>274	487,50
a 150 °C, SP 21, 20 rpm			>112	248,20
a 177 °C, SP 21, 100 rpm			57 a 285	92,75
Efeito do calor e do ar (RTFO) a 163 °C, 85 minutos				
Aumento do ponto de amolecimento, máx	NBR 6560	°C	8	7
Penetração retida, mín	NBR 6576	%	55	56,60
Viscosidade Rotacional				
a 135 °C, SP 21, 20 rpm	NBR 15184/2004	cP	>274	810,00
a 150 °C, SP 21, 20 rpm			>112	384,00
a 177 °C, SP 21, 100 rpm			57 a 285	129,75

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

3.2. Óxido de Zinco

Neste trabalho, o ZnO foi produzido em parceria com a TEQINOVA ENGENHARIA QUÍMICA E INOVAÇÃO, empresa júnior de Engenharia Química da UFCG. O processo escolhido para a produção foi o método Pechini (1967). A caracterização do ZnO foi realizada por meio de análise química, difração de raios-X e o tamanho do cristalito foi determinado utilizando a equação de Scherrer. Posteriormente foi realizada a mistura deste ao ligante asfáltico puro (CAP 50/70).

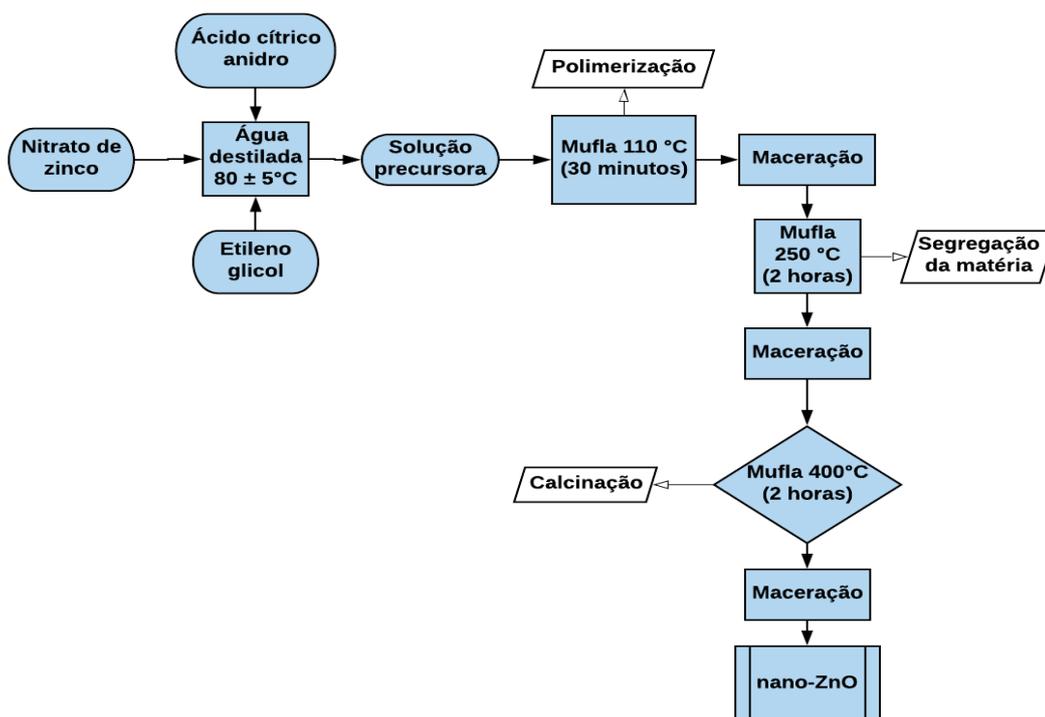
Após à incorporação foram realizados ensaios físicos, químicos e reológicos dos ligantes asfálticos, comparando-os antes e após utilização do ZnO e do ZnO M. Para caracterização das misturas antes e após o procedimento de envelhecimento a curto prazo

RTFO foram realizados ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional e FTIR, bem como os ensaios reológicos curva mestra, PG, MSCR e LAS.

3.2.1. Síntese das nanopartículas de ZnO

As nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de Pechini (PECHINI, 1967) como mostrado no fluxograma na Figura 22.

Figura 22 - Fluxograma das etapas de sintetização de nano-ZnO



O óxido de zinco foi obtido seguindo o seguinte passo a passo:

- em um béquer, 200 mL de água destilada foi mantida sob agitação constante auxiliada por um agitador magnético e aquecida a uma temperatura de 80°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) sobre uma placa aquecedora;
- após a estabilização da temperatura foi adicionado ácido cítrico anidro para que o mesmo se dissolvesse completamente, de forma análoga, foi adicionado o nitrato de zinco e etileno glicol (Figura 23), a fim de obter uma solução com alta viscosidade.

- a solução foi pirolisada a 400°C durante 2 horas, para obtenção do pó óxido de zinco (Figura 24) em escala de nanopartícula, a massa foi macerada e peneirada em peneira 325 mesh.

Figura 23 - Água destilada mantida sob agitação mecânica sobre placa aquecedora à $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e adição de ácido cítrico anidro, nitrato de zinco e etileno glicol.



Figura 24 - Nanopartículas obtidas pelo método de Pechini



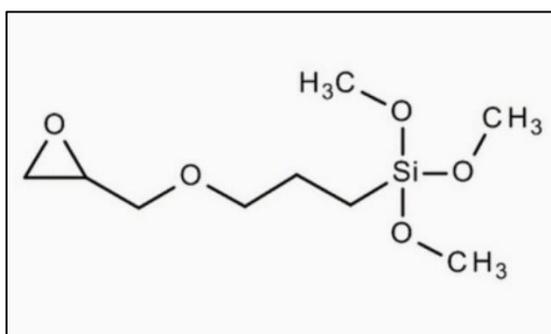
3.2.2. Modificação das nanopartículas

A modificação das nanopartículas foi realizada com o intuito de reduzir a elevada energia livre presente na superfície destas, resultante da energia livre de Gibbs de superfície. Esta energia proporciona uma tendência das nanopartículas se aglomerarem, dificultando sua dispersão no meio.

O agente modificador das nanopartículas utilizado nesta pesquisa foi o 3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (GPTMS) adquirido junto a empresa Sigma-Aldrich. O GPTMS (molécula representada na Figura 25). Este agente é um silano com um substituinte epóxi amplamente utilizado como base para materiais de revestimento e híbridos, tem potencial de fornecer resistência química, térmica e propriedades mecânicas (DAVIS *et al.*, 2003).

O átomo de silício é tri-substituído com grupos metóxi (ótimo grupo de saída), sendo mais reativo, capaz de formar uma rede tridimensional de siloxano, que provavelmente será formada com as nanopartículas de ZnO. O epóxi contido na camada externa à nanopartícula modificada pode promover uma série de reações, havendo possibilidade desta função química se ligar a moléculas de resinas e/ou asfaltenos do ligante asfáltico. A ocorrência deste tipo de reação depende da constituição dos componentes dos ligantes.

Figura 25 - Molécula do modificador de nanopartículas GPTMS



A Figura 26 ilustra o GPTMS e as nanopartículas de óxido de zinco, materiais utilizados na modificação superficial.

Figura 26 - GPTMS e nanopartículas de ZnO



A modificação foi realizada segundo método proposto por Grasset *et al* (2003), seguindo o seguinte passo a passo:

- 100,00 g de nanopartículas de óxido de zinco foram dispersas em água destilada (300 ml, pH 6,8-7,2), o pH inicial foi ajustado para 6,00 com solução de ácido cítrico (HNO_3 , 2M) (Figura 27).
- a suspensão foi agitada durante mais 1 hora com auxílio do agitar magnético e foi adicionado 65 ml de GPTMS. Após a adição de GPTMS a mistura foi agitada durante mais 24 horas (Figura 28)
- o excesso de GPTMS foi removido por filtração e lavagem com álcool absoluto, o pó foi seco em estufa a 80°C , após secagem, foi obtido as nanopartículas de ZnO M (Figura 29).

Figura 27 – Nanopartículas de ZnO utilizadas na modificação e medida do pH da água destilada com pHmetro após mistura com as nanopartículas e adição de HNO_3 .



Figura 28 - Agitação da mistura após adição de GPTMS por agitador magnético e solução após 24h de agitação.



Figura 29 - Processo de filtração para retirada do excesso de GPTMS e, após secagem em estufa, obtenção das nanopartículas de ZnO M



3.2.3. Análise química por fluorescência de raios-X

A análise química por fluorescência de raios-X consistiu em submeter à amostra a uma fluorescência de raios-X para identificação dos componentes físico-químicos do material por meio de interações entre as partículas, ou a radiação eletromagnética, e a matéria, analisando os raios emitidos em resposta à incidência de partículas carregadas. O material foi beneficiado em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074 mm) para separação da amostra e o ensaio realizado em equipamento EDX 720 da Shimadzu no Departamento

de Engenharia de Materiais Avançados (LAM) da UFCG. A Tabela 6 apresenta o resultado da composição química obtida das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 6 - Composição química das nanopartículas de ZnO.

Composto químico	(%)
ZnO	97,46
SiO ₂	1,20
Al ₂ O ₃	0,96
Nd ₂ O ₃	0,17
SO ₃	0,16
NiO	0,06

A partir desta análise química foi possível conferir a pureza do material, apresentando em sua composição aproximadamente 97,5%, de ZnO. Os demais compostos apresentaram quantidades diminutas, atestando o processo de sintetização das nanopartículas e evidenciando sê-las ZnO.

3.2.4. Difração de raios-X e análise granulométrica

A difração de raios-X possibilitou 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. Este ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando radiação Cu K α , tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura de 2°<2 θ <30° e λ 1,54^a no Departamento de Engenharia Química (LIEP) da UFCG. O resultado obtido do equipamento, com o ângulo de varredura de 5 a 80°, apresenta o tamanho de cristalito de um material. O tamanho de cristalito para o ZnO foi determinado utilizando a equação de Scherrer, mostrada na Equação 7:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad \text{Equação 7}$$

onde:

K é a constante que depende da forma das partículas;

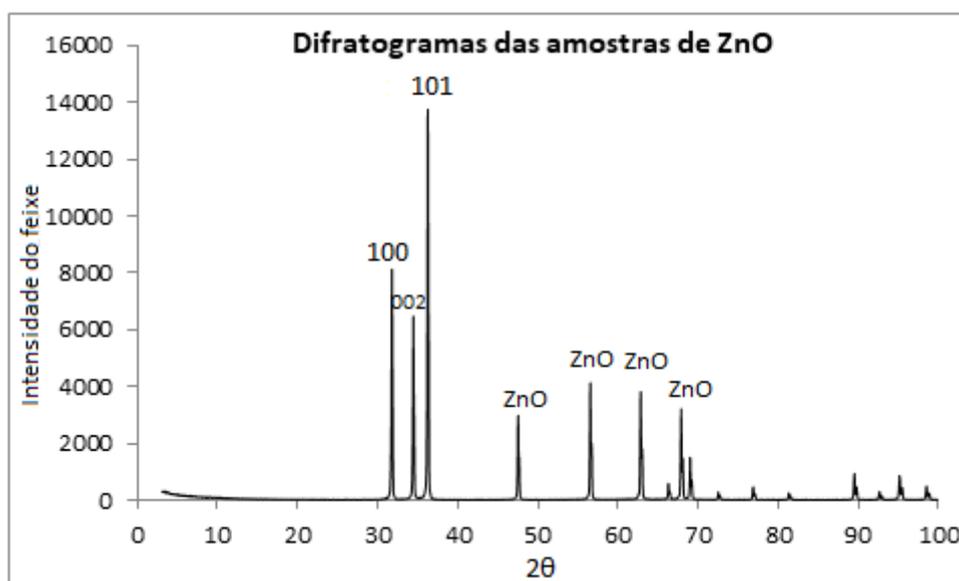
$\lambda = 0,154$ nm é o comprimento de onda da radiação do equipamento;

$\text{Cu K}\alpha$, β_{hkl} está relacionada com a largura da meia altura do ângulo de Bragg;

θ é o ângulo de difração de Bragg.

A análise de difração de raio-X permitiu conferir a presença de estruturas cristalinas na amostra analisada, sendo ilustrados apenas picos de óxido de zinco, permitindo determinar o elemento analisado. Picos de difração relacionados às impurezas não foram observados no padrão de DRX, confirmando a alta pureza do produto sintetizado, ilustrado na Figura 30. O DRX também permitiu conferir por meio da ficha catalográfica JCPDS n° 36-1451 que as nanopartículas são estrutura wurtzita (fase hexagonal), onde todos os picos correspondem à fase hexagonal ZnO.

Figura 30 - Difratoograma de raios-X do ZnO



Para estimar os tamanhos de cristalito aparente para o ZnO foram utilizados o pico base e os de maior intensidade apresentados na Figura 30, correspondem aos planos (100), (002) e (101). Os resultados obtidos na Tabela 7 utilizando a Equação 7 mostraram que foi possível a obtenção de nanopartículas de ZnO com tamanho médio de 55,92 nm. *U.S. National Nanotechnology Initiative* (NNI, 2003), Mann (2006), Yang & Tighe (2013) e Li (2017) definem que as nanopartículas devem apresentar diâmetro médio entre 1 e 100 nm, portanto este resultado comprovou que as partículas utilizadas foram nanométricas.

Tabela 7 - Informações cristalográficas obtidas do padrão de DRX do ZnO

hkl	2 θ (graus)	θ	θ (radianos)	cos θ (radianos)	D (nm)
100	31,75	15,88	0,277	0,962	56,81
002	34,43	17,22	0,300	0,955	54,96
101	36,24	18,12	0,316	0,950	55,97
TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO					55,92

3.3. Procedimento de mistura das nano-ZnO no ligante asfáltico

De acordo com estudos (Yusoff *et al*, 2014; Karahancer *et al*, 2014; Hamed *et al*, 2016) verificou-se que a utilização de nanopartículas ocorre, geralmente, com teores entre 1 e 8% por peso de ligante asfáltico. Hamed *et al* (2016) determinaram em seu trabalho que as porcentagens a serem incorporadas ao ligante asfáltico foram de 2 e 4% por peso de ligante, apresentando como teor ótimo o de 4% de nano-ZnO. Marinho Filho (2017) em seu estudo incorporou 3, 4 e 5% de nanopartículas por peso de ligante, onde obteve 3% como teor ótimo de modificação. Portanto, em razão dos estudos supracitados optou-se por incorporar as nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) nos teores de 0, 3, 5 e 7%.

O ligante, sem adição de ZnO, foi colocado em um misturador mecânico e aquecido até a temperatura de $150 + 5$ °C. O material foi agitado pelas hélices do aparelho a 2000 rpm durante 90 minutos afim de garantir a homogeneidade da mistura sendo incorporado lentamente a porcentagem de cada teor pré-estabelecido para cada tipo de ligante, ilustrado na Figura 31. Este mesmo procedimento foi adotado para a mistura das ZnO M no ligante asfáltico.

Figura 31 - Procedimento de mistura das nanopartículas



3.4. Caracterização dos ligantes asfálticos modificados

3.4.1. Penetração

A consistência de um ligante asfáltico no estado semissólido é medida pelo ensaio de penetração. Este ensaio consiste em determinar a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha padronizada penetra verticalmente, durante 5 segundos em uma amostra de cimento asfáltico numa temperatura de 25°C.

O ensaio foi realizado conforme a norma NBR 6576/2007 e suas especificações. A penetração da amostra caracterizou-se pela média aritmética dos valores obtidos a qual foi aproximada até a unidade, de no mínimo três penetrações.

3.4.2. Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é a mais baixa temperatura na qual uma esfera metálica padronizada atravessa um anel também padronizado e cheio com o material betuminoso, percorrendo uma determinada distância, sob condições especificadas.

O ensaio de ponto de amolecimento foi realizado conforme estabelecido na NBR 6560/2008.

A partir dos dados do ponto de amolecimento e penetração calculou-se o índice de susceptibilidade térmica. Este parâmetro indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura e é calculado pela Equação 8:

$$IST = \frac{(500) \times (\log PEN) + (20) \times (T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50) \times (\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad \text{Equação 8}$$

3.4.3. Análise de ligantes por meio de FTIR

A análise da composição química dos ligantes foi realizada por meio do ensaio de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) para verificar alterações na química dos ligantes após a incorporação 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 cm^{-1} na região de $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. O equipamento utilizado foi um espectrômetro BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70.

3.4.4. RTFO (Envelhecimento a curto prazo)

Este procedimento é realizado para medir o efeito do calor e ar sobre uma película em movimento de materiais asfálticos semissólidos. Os efeitos deste tratamento são determinados a partir de medições das propriedades selecionadas do asfalto antes e depois do teste. O procedimento foi realizado seguindo as recomendações da norma ASTM D2872-04.

As massas dos conjuntos frasco, haste metálica e ligante antes e após o procedimento RTFO foram registradas e as mudanças físicas no asfalto provocadas por este método foram determinadas em termos de percentual de perda de massa segundo a Equação 9:

$$\Delta M = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

onde ΔM corresponde a variação em massa (%), $M_{inicial}$ a massa do ligante antes do RTFO (g) e M_{final} a massa do ligante após o RTFO (g).

3.5. Ensaio reológicos

A verificação de parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos puro e modificados foi realizada por meio da utilização do viscosímetro rotacional e do reômetro de cisalhamento dinâmico 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 32.

Figura 32 - Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos LEP/UFCG



3.5.1. Viscosidade Rotacional

A viscosidade é expressão da resistência de líquidos ao escoamento, ou seja, ao deslocamento de parte de suas moléculas sobre moléculas vizinhas.

A viscosidade rotacional é determinada pela medida da resistência ao movimento de rotação dos eixos metálicos, quando imersos no ligante asfáltico, ou seja, representa a medida da resistência da amostra em relação à haste utilizada efetuada no viscosímetro ou reômetro Brookfield. Este ensaio foi realizado nas temperaturas 135, 150 e 177 °C sob velocidades constantes de 20, 50 e 100 rpm respectivamente, utilizando o spindle 21.

3.5.2. Grau de desempenho (PG)

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). Não foi realizado este ensaio no BBR e PAV, pois as temperaturas nas quais este ligante poderá ser aplicado, devido ao clima predominante na região, são elevadas e devido a limitações do laboratório, pois não possui o equipamento para realização destes. Este ensaio foi realizado em duas amostras de cada ligante.

Este ensaio permite também analisar o índice de envelhecimento (AI) nas amostras envelhecidas em RTFO por meio do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ como avaliação do comportamento do ligante, possibilitando mostrar a susceptibilidade do material ao envelhecimento. O AI pode ser obtido pela Equação 10:

$$AI = \frac{G^*/\text{sen}\delta \text{ (pós - RTFO)}}{G^*/\text{sen}\delta \text{ (antes RTFO)}} \quad \text{Equação 10}$$

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.

3.5.3. Deformação e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)

No ensaio de MSCR foram confeccionadas amostras de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura pós-RTFO. Este ensaio foi realizado em duas temperaturas: na temperatura de PG de cada tipo de ligante e na temperatura de PG do ligante puro ligante puro, permitindo comparar e avaliar os efeitos da modificação do ligante. Este ensaio foi realizado com duas amostras de cada ligante.

Neste ensaio são monitorados os parâmetros: percentual de recuperação (%R), sendo utilizado para fornecer uma indicação da resposta elástica retardada do ligante asfáltico, a compliância não-recuperável (Jnr), este utilizado para avaliar o potencial do ligante asfáltico a sofrer deformação permanente e o Jnr,diff utilizado para avaliar a sensibilidade dos ligantes asfálticos a mudanças no nível de tensão.

3.5.4. Varredura linear de amplitude (LAS)

O ensaio de LAS foi realizado nas amostras envelhecidas a curto prazo. Para isto utilizou-se a geometria de placas paralelas de 8 mm de diâmetro com distância de 2 mm entre placas. 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. Este ensaio foi realizado triplicado, ou seja, 3 amostras.

Este ensaio consistiu 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 (parâmetro B) e do parâmetro α , que representa as condições do material sem danos. A segunda parte do teste compreende uma varredura de amplitude de deformação em que o material é levado à fratura, partindo de deformações de 0,1% até 30% com aplicação de carga na frequência de 10 Hz e, após esta etapa, os parâmetros do modelo de fadiga são determinados. Após estas etapas são feitas leituras do comprimento das trincas ocasionadas nas rupturas por fadiga para posterior análise.

Antes de iniciar o ensaio, a geometria de teste do reômetro foi aquecida a 60°C para que garantisse aderência das amostras quando estas fossem inseridas às geometrias, que consequentemente viriam a aplicar as cargas provenientes do ensaio. A realização prosseguiu com o resfriamento da amostra até a temperatura de ensaio que foi 25 °C. A temperatura de teste é indicada pela norma calculando-se o somatório dos valores de máximo e mínimo de PG encontrando a temperatura de teste, porém foi detectada o desprendimento da amostra das geometrias e então a temperatura de 25 °C foi baseada nos estudos de Hintz (2013) e Nascimento (2015).

3.5.5. Curva mestra

Para o ensaio de curva mestra foram confeccionadas amostras do ligante asfáltico modificado pelo melhor teor apresentado baseando-se nos demais ensaios. Essas amostras tiveram 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, sendo analisadas as amostras antes do procedimento RTFO.

O ensaio foi executado partindo de 46 °C com degraus de 6 em 6 °C até a temperatura de 82 °C. As frequências utilizadas partiram de 10^{-6} a 10^1 Hz. Em cada degrau de temperatura foi verificada a frequência de aplicação de torque e medidos os parâmetros de módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e ângulo de fase (δ). Como este ensaio não possui instruções normativas para serem seguidas, 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).

Para a construção de uma curva mestra foi 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.

As curvas mestras 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.

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

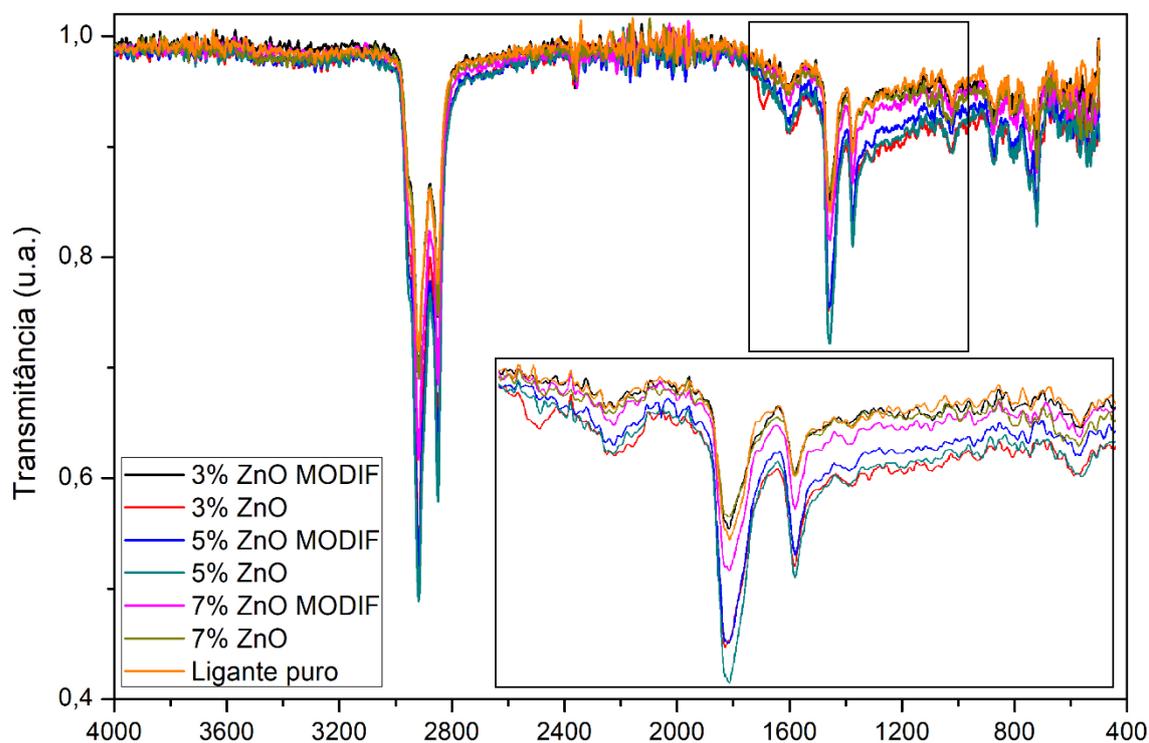
A Figura 33 ilustra o resultado obtido no ensaio de FTIR para as amostras com 0, 3, 5 e 7% de ZnO e ZnO M para analisar possíveis alterações das funções orgânicas dos ligantes em estudo.

Os eventos apresentados na Figura 33 indicam que as quantidades de 3, 5 e 7% de adição de nano-ZnO não alteraram significativamente a qualidade do ligante asfáltico. Os resultados deste ensaio não indicaram alterações químicas significativas nos ligantes com a adição das nanopartículas ZnO e ZnO M, uma vez que os picos característicos das espécies químicas não se alteraram. Uma diferença quantitativa, intensidade dos picos, pode ser observada e atribuída a interferências no procedimento do ensaio.

Diferença nas dimensões (altura) das amostras ocasionaria uma maior ou menor quantidade de funções orgânicas atingidas no ensaio, não necessariamente mudanças ocasionadas pela modificação. Possíveis interações químicas ou modificações físicas de baixa atuação podem ter ocasionado também mudanças quantitativas no ligante asfáltico, apresentando baixas variações em relação ao ligante puro.

O mesmo resultado foi encontrado em Marinho Filho (2017), onde o FTIR não identificou alterações químicas qualitativas nos ligantes com adição de 3, 4 e 5% de TiO₂, foi possível observar apenas mudanças quantitativas, possivelmente ocasionadas também por interferências no procedimento de ensaio.

Figura 33 - FTIR dos ligantes em estudo



A Tabela 8 apresenta as funções orgânicas identificadas no ensaio de FTIR presente na Figura 33 segundo o número das ondas dos picos, onde foram identificados 8 eventos.

Tabela 8 - Grupos de funções orgânicas identificadas no FTIR dos ligantes em estudo

CAP 50/70 + 0, 3, 5 e 7% de ZnO		
Posição das bandas (cm ⁻¹)	Correspondente	Modo de vibração
3000 – 2840	Ocorrência de estiramentos CH ₂ e CH ₃ simétricos e assimétricos	Estiramento
1695	Presença de estiramento de carbonila de cetona	Estiramento
1600	C = C	Estiramento
1457	CH ₂ ou C=C de aromático	Estiramento
1375	Deformação angular do grupo CH ₃	Deformação
875	Deformação angular do grupo metileno (=C-H)	Deformação
722	R (CH ₂) _n -	Rocking

Os picos dos espectros infravermelho foram interpretados segundo Pavia *et al* (2015), que identificam os eventos apresentados na Tabela 8, onde os picos na faixa em torno de 3000 e 2840 cm⁻¹ correspondem a estiramentos de CH₂ e CH₃ simétricos e assimétricos. Para o pico com posição de banda 1695 cm⁻¹, este corresponde a presença de estiramentos de

carbolina de cetona e o pico em 1600 cm^{-1} refere-se ao estiramento das ligações duplas entre carbonos (C=C).

O pico identificado em 1457 cm^{-1} corresponde a estiramento de CH_2 ou de ligações duplas entre carbonos de aromático e o pico na posição 1375 cm^{-1} refere-se à deformação angular do grupo CH_3 . As posições 875 e 722 cm^{-1} correspondem a, respectivamente, deformação angular do grupo metileno (=C-H) e *rocking* indicando cadeia de CH_2 (4 CH_2 ou mais).

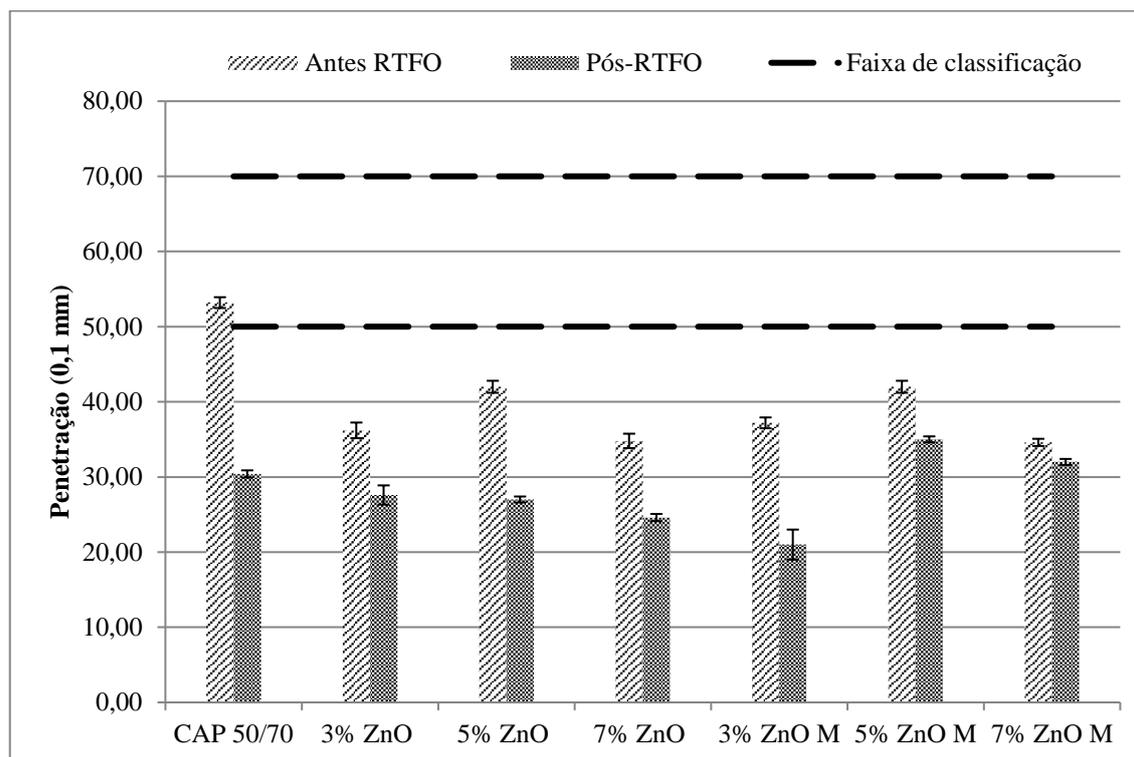
Hong-liang *et al* (2016) encontraram espectro semelhante ao desta pesquisa para o ligante puro, apresentando eventos próximos ao mostrado na Tabela 8. Para o ligante modificado com nanopartículas de ZnO, os autores afirmaram que picos em torno de 446 cm^{-1} são típicos estiramentos de Zn-O devido as nanopartículas de ZnO, como nesta pesquisa a região do FTIR foi de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ este pico não pôde ser observado. Picos em torno de 2600 e 1400 cm^{-1} foram atribuídos a estiramentos simétricos e assimétricos, propiciados pelo silano utilizado em sua pesquisa, estes picos são próximos aos apresentados na Tabela 8.

4.2. Determinação e análise das propriedades físicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-ZnO

4.2.1. Ensaio de Penetração

A Figura 34 ilustra o resultado obtido do ensaio de penetração para as amostras de com 0, 3, 5 e 7% de ZnO antes e após a modificação superficial das nanopartículas e do procedimento RTFO. A resolução nº 19 da Agência Nacional de Petróleo - ANP (2005) estabelece uma faixa de classificação para os valores da penetração do ligante asfáltico puro (CAP 50/70), os limites estão estabelecidos na Figura 34.

Figura 34 - Ensaio de Penetração dos ligantes em estudo



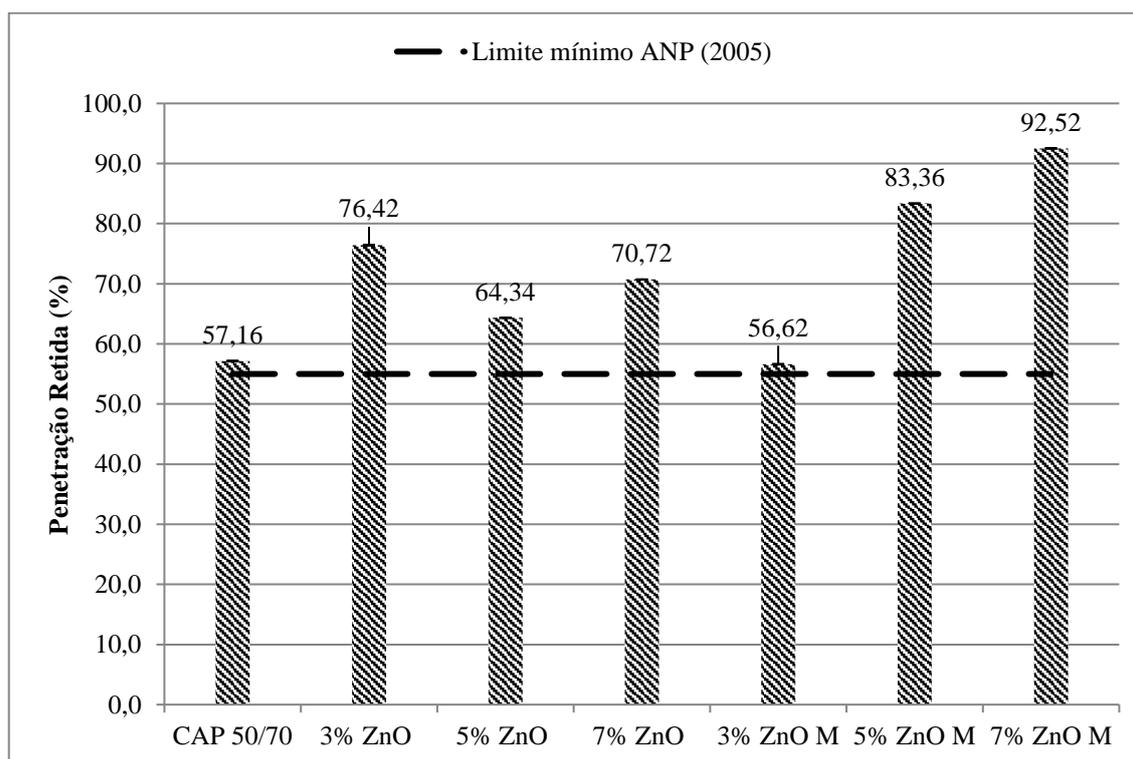
Os ligantes com adição de nanopartículas apresentaram redução do valor da penetração quando comparados ao ligante puro. Anteriormente ao procedimento de RTFO, o ligante modificado com 7% de ZnO apresentou menor valor de Penetração, com redução de 35%, sendo este resultado esperado, pois este ligante é o que apresenta maior quantidade de carga particulada. A redução no valor da penetração caracteriza um aumento da dureza do material, isto era esperado, pois a adição de material particulado propicia uma maior resistência à penetração da agulha na amostra.

Entretanto, é possível notar que a modificação no teor de 5% apresentou maior penetração tanto para as nanopartículas ZnO M como para ZnO, apresentando um padrão para ambos os casos. Este padrão corresponde a uma redução da penetração do ligante puro com a adição de 3% de nano-ZnO, um aumento desta com a adição de 5% de nano-ZnO com relação ao ligante com 3% e, novamente, uma redução da penetração do ligante com 7% de nano-ZnO com relação ao ligante com 5%, o que, possivelmente, pode ser justificado por um ponto de saturação próximo a 5%. Após o RTFO, ocorreu uma redução nos valores da penetração o que é uma característica recorrente do envelhecimento do ligante.

Os resultados antes e após a modificação superficial foram similares, indicando que nesta pesquisa e neste ensaio, a modificação superficial não apresentou mudanças quanto a rigidez do ligante. Li *et al* (2015), Marinho Filho (2017), Saltan *et al* (2019) demonstraram em suas pesquisas que há redução dos valores da penetração em ligantes asfálticos modificados com nanopartículas com relação ao ligante puro devido a adição de cargas particuladas à matriz asfáltica, com isso os valores apresentados na Figura 34 são aceitáveis.

A análise da penetração retida (relação entre a penetração antes e após o procedimento de RTFO) está apresentada na Figura 35. A penetração retida mede o quanto um ligante mantém sua característica de dureza após o procedimento de envelhecimento a curto prazo, logo maiores valores para a porcentagem de penetração retida indicam uma menor sensibilidade ao envelhecimento. A resolução nº 19 da ANP (2005) estabelece um valor mínimo de 55% para a penetração retida dos ligantes asfálticos.

Figura 35 - Penetração retida obtida para os ligantes em estudo



A Figura 35 mostra que todos os ligantes desta pesquisa apresentaram valor médio de penetração retida superior ao limite estabelecido pela resolução, atendendo a este requisito vigente. Os resultados dos ligantes modificados com nanopartículas de ZnO superaram o do ligante puro, o que tornou o ligante mais resistente ao envelhecimento.

Apesar da penetração retida do ligante asfáltico modificado com 3% de nano-ZnO apresentar valor médio inferior, porém muito próximo, ao ligante puro. O desvio padrão apresenta uma variação positiva que supera o valor deste, havendo possibilidade de apresentar uma penetração retida maior que do ligante sem adição de nanopartículas.

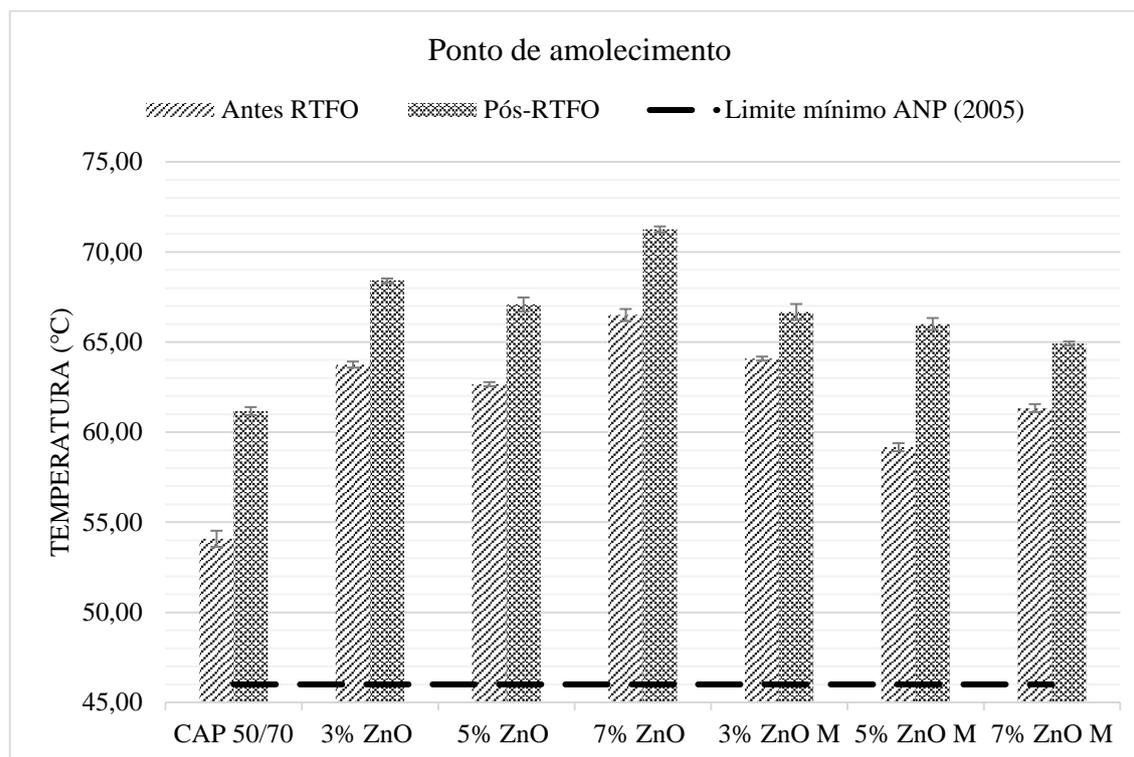
As nanopartículas modificadas superficialmente proporcionou ao ligante aumento da penetração retida à medida que aumentou o teor de adição destas,

Resultante da comparação dos valores obtidos da penetração retida, percebeu-se que o ligante com 7% de ZnO M apresentou o melhor resultado, tornando-se o ligante menos sensível ao envelhecimento a curto prazo, apresentando 92,52% de penetração retida, sabendo-se que quanto mais próximo de 100%, o ligante tende a ser mais resistente aos efeitos do calor e do ar.

4.2.2. Ensaio de Ponto de amolecimento

A Figura 36 ilustra os resultados obtidos no ensaio de ponto de amolecimento para o ligante puro (CAP 50/70) e os ligantes modificados com nanopartículas de óxido de zinco. A resolução da ANP nº 19 (2005) estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o ligante puro CAP 50/70, este limite está apresentado na Figura 36. O limite mínimo foi alcançado por todos os ligantes, antes e pós RTFO.

Figura 36 - Ensaio de ponto de amolecimento dos ligantes em estudo



A adição de nano-ZnO, para todos os teores, proporcionou aumento da temperatura de ponto de amolecimento com relação ao ligante puro. O aumento máximo do ponto de amolecimento é observado para o ligante modificado com 7% de ZnO correspondente a, aproximadamente, 23% de aumento antes RTFO e 16,5% pós-RTFO, atingindo valores de 66,50 °C antes RTFO, acréscimo de 12,4 °C, e de 71,25 °C, acréscimo de 10°C, pós-RTFO.

A modificação superficial das nanopartículas de ZnO proporcionou aumentos menos significativos da temperatura de ponto de amolecimento, apresentando aumento máximo de 18,5% antes RTFO, acréscimo de 10 °C, e 9% pós-RTFO, acréscimo de 5,5 °C, no ligante asfáltico modificado com 3% de ZnO M. Segundo Zhang *et al* (2015.b) a modificação superficial das nanopartículas promove um incremento no ponto de amolecimento com relação as não-modificadas, contudo, tal fato não foi observado nesse estudo.

Assim como observado no ensaio de Penetração, porém inverso, dado que o ensaio de Penetração e Ponto de amolecimento são grandezas inversas, é possível observar o mesmo padrão tanto para as nanopartículas ZnO M, quanto para as ZnO. A adição de 3% de nano-ZnO faz com que o ponto de amolecimento cresça com relação ao ligante puro, já a adição de 5% das nanopartículas reduz o ponto de amolecimento com relação ao ligante com 3% e a adição de 7% de nano-ZnO aumenta novamente a temperatura de ponto de amolecimento

com relação ao ligante com 5% destas. Tendo em vista o padrão apresentado no ensaio de Penetração, este resultado era esperado para este ensaio.

Segundo Santos (2017) é desejável o aumento do ponto de amolecimento, pois a ocorrência de deformações viscosas é menor e menos sensível à temperatura torna-se o ligante, mantendo suas propriedades em temperaturas mais elevadas. Os altos valores apresentados do ponto de amolecimento são favoráveis às condições na qual o material estará sujeito, tendo em vista que o ligante asfáltico não escoará em dias quentes.

A Tabela 9 apresenta a variação dos pontos de amolecimento antes e após o procedimento RTFO. A norma DNIT 95 (2006) – EM estabelece que o aumento máximo do ponto de amolecimento para o ligante asfáltico CAP 50/70 seja de 8°C.

Tabela 9 - Variação do ponto de amolecimento antes e após RTFO

Aumento do ponto de amolecimento (°C)	
CAP 50/70	7,1
3% ZnO	4,7
5% ZnO	4,4
7% ZnO	4,8
3% ZnO M	2,6
5% ZnO M	6,8
7% ZnO M	3,6

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar que todos os ligantes atenderam as variações do ponto de amolecimento exigidos na norma vigente. Além disso, a modificação do ligante por nano-ZnO proporcionou menor variação do ponto de amolecimento antes e após o procedimento RTFO. Enquanto o ligante puro apresentou variação de 7,1 °C, o ligante modificado com ZnO apresentou variação entre 4,4 e 4,8 °C, redução de, aproximadamente, 35% dessa variação, o que mostra que a adição de nano-ZnO refletiu uma maior resistência do ligante ao envelhecimento.

Para os ligantes com nanopartículas modificadas superficialmente, os ligantes com 3 e 7% apresentaram variação de 2,6 e 3,6 °C, respectivamente, reduzindo em 63 e 50% esta variação, mostrando que a modificação superficial aumentou a resistência ao envelhecimento do ligante. O ligante com 5% de ZnO M apresentou resultado próximo ao ligante puro, não obtendo um comportamento análogo aos demais ligantes com nanopartículas modificadas superficialmente. Este comportamento adverso possivelmente

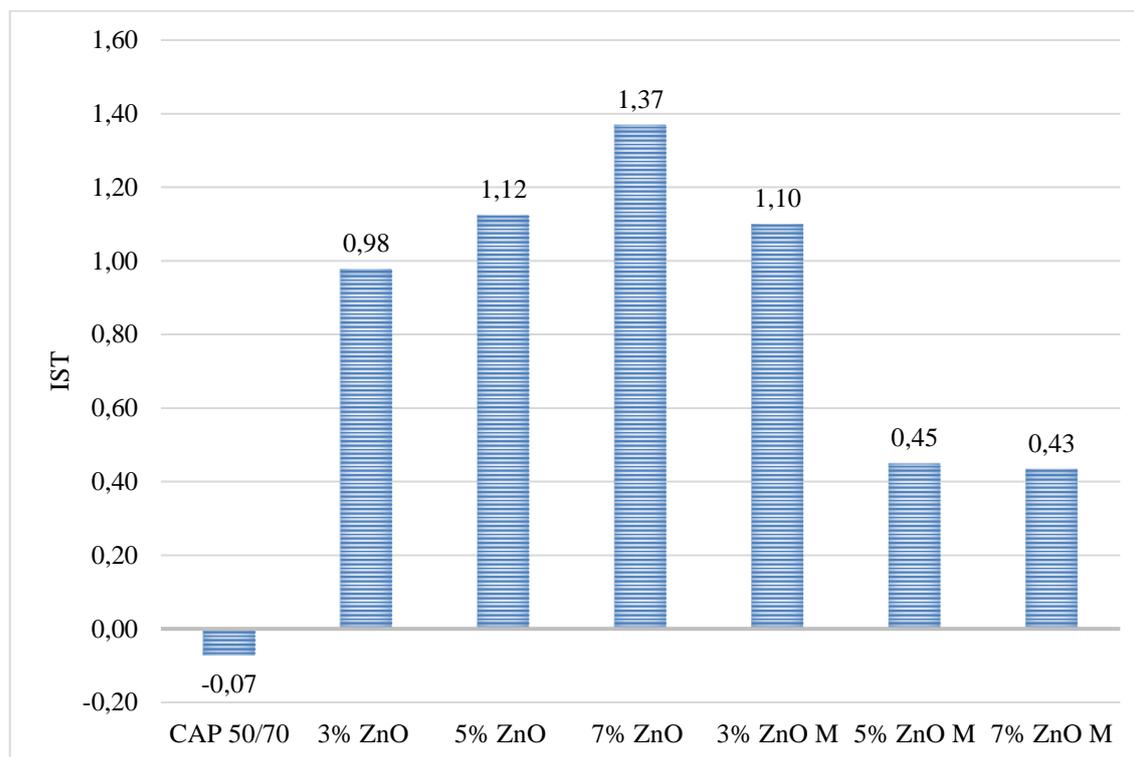
ocorreu por interferências de variáveis não-controláveis nos processos de: modificação superficial, mistura, RTFO e ensaio de ponto de amolecimento.

Outro parâmetro possível de se avaliar a partir dos resultados de Penetração e Ponto de amolecimento é o índice de susceptibilidade térmica (IST). Este índice indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura, avaliando se estes são sensíveis à variação de estado ou de propriedades frente a variação de temperatura, sendo esta sensibilidade não desejável para a pavimentação.

A resolução da ANP (2005) estabelece uma faixa para os valores de IST, variando de -1,5 a +0,7 para ligantes sem adições. De acordo com Bernucci *et al* (2010), quanto menor o IST de um ligante asfáltico, em valor absoluto, menor será a sua susceptibilidade térmica e a maioria dos ligantes possuem IST entre -1,5 e 0. Valores maiores que +1 representam ligantes oxidados, pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços em temperaturas mais baixas enquanto que valores menores que -2 indicam ligantes muito susceptíveis a variações de temperatura.

Analisando a Figura 37, que apresenta os resultados do IST para os ligantes em estudo, tem-se que o ligante puro obteve valor dentro das faixas estabelecidas pela ANP com IST entre -1,5 e 0 como a maioria destes ligantes. Os ligantes com ZnO apresentaram IST próximo e superiores a +1 onde, na medida que se aumentou o teor de adição destas nanopartículas, o IST também aumentou, assim sendo esta modificação tornou os ligantes pouco sensíveis a elevadas temperaturas segundo Bernucci *et al* (2010). Entretanto, o aumento do teor de ZnO M apresentou tendência de redução do IST, apresentando valores intermediários entre 0 e +1, mostrando que a modificação superficialmente das nanopartículas reduziu o IST dos ligantes nesta pesquisa.

Figura 37 - Índices de susceptibilidade térmica dos ligantes em estudo



4.2.3. Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

A Tabela 10 apresenta o resultado das perdas de massa dos ligantes puro e modificados com ZnO e ZnO M após a realização do procedimento RTFO. A norma DNIT-095/2006-EM estabelece a máxima perda de massa em 0,5%.

Tabela 10 - Perda de massa ocorrida no procedimento RTFO

Teores de nano-ZnO	Perda de massa (%)
Norma DNIT -095/2006-EM	0,500
CAP 50/70	0,067
3% ZnO	0,058
5% ZnO	0,091
7% ZnO	0,090
3% ZnO M	0,054
5% ZnO M	0,060
7% ZnO M	0,065

A partir dos resultados apresentados é possível observar que todos os ligantes mantiveram suas propriedades em conformidade com a norma vigente, obtendo perdas de massa inferiores ao estabelecido. O procedimento de envelhecimento torna os ligantes asfálticos mais rígidos, tal fato pode ser comprovado por meio dos ensaios de Penetração e Ponto de amolecimento, onde há uma redução no valor da penetração da agulha e aumento

da temperatura de escoamento dos ligantes. Segundo Fontes (2009) a redução da perda de massa pode ser caracterizada por uma maior fixação dos aromáticos durante o processo de envelhecimento.

Como conclusão da discussão dos ensaios físicos desta pesquisa, estes apresentaram resultados semelhantes a pesquisa de Zhang *et al* (2018), pois ao reduzir o tamanho da partícula de ZnO, a penetração diminui e o ponto de amolecimento aumenta, no qual o maior ponto de amolecimento encontrado foi no teor de 4% de modificação. A energia de interação de Van der Waals e a interação entre as partículas de nano-ZnO sem ligação e o ligante asfáltico aumentam com a diminuição do tamanho das partículas, logo a estrutura do ligante se torna mais estável, diminuindo a penetração diminui e aumentando o ponto de amolecimento.

Além disso, os poros entre as moléculas do ligante é mais facilmente preenchida com a menor partícula de nano-ZnO, tornando o asfalto mais compacto e estável, melhorando o desempenho em altas temperaturas.

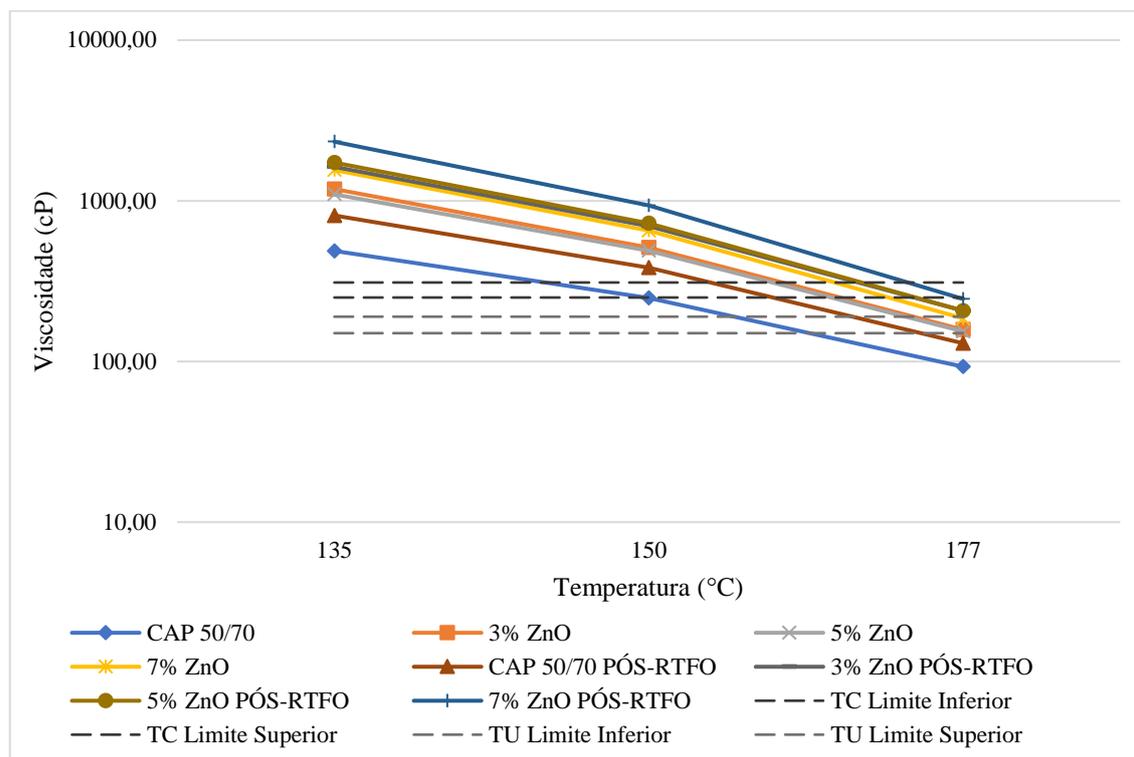
4.3. Determinação e análise das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nano-ZnO

4.3.1. Viscosidade Rotacional

A Figura 38 e Figura 39 ilustram as viscosidades rotacionais obtidas com o ligante asfáltico puro CAP 50/70 e os ligantes asfálticos modificados por ZnO e ZnO M, respectivamente, antes e após o procedimento RTFO.

A Figura 38 permite observar que o ligante puro possui a menor viscosidade com relação as obtidas com os ligantes modificados, mostrando que a modificação aumenta a viscosidade do ligante, tornando-o menos fluido. Entre os ligantes modificados, observa-se que os ligantes modificados com 3 e 5% de nano-ZnO apresentaram menores viscosidades e o ligante modificado com 7% pós-RTFO apresenta a maior viscosidade, estes resultados eram esperados devido ao tipo de adição no ligante.

Figura 38 - Viscosidades rotacionais antes e pós-RTFO antes da modificação superficial das nano-ZnO



A Tabela 11 apresenta as temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes asfálticos com ZnO obtidas a partir dos resultados da viscosidade rotacional. As temperaturas foram determinadas com base nos limites tradicionais de viscosidade rotacional: $0,17 \pm 0,02$ Pa.s para a temperatura de usinagem e $0,28 \pm 0,03$ Pa.s para a temperatura de compactação. Estas são estimadas com base em intervalos de viscosidades, com o intuito de normalizar o efeito da rigidez do ligante asfáltico nas propriedades volumétricas da mistura asfáltica.

As temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes asfálticos modificados com as nano-ZnO são elevadas, o que pode prejudicar a trabalhabilidade do ligante, assim como o alto custo de energia necessário para atingir as temperaturas de usinagem e compactação, além da liberação de gases voláteis prejudiciais à saúde, o que pode inviabilizar a utilização deste ligante asfáltico. O aumento da viscosidade com relação ao ligante puro para os ligantes modificados com 3, 5 e 7% de ZnO foram, respectivamente, de 106, 96 e 160%.

Tabela 11 - Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes puro e modificados por ZnO

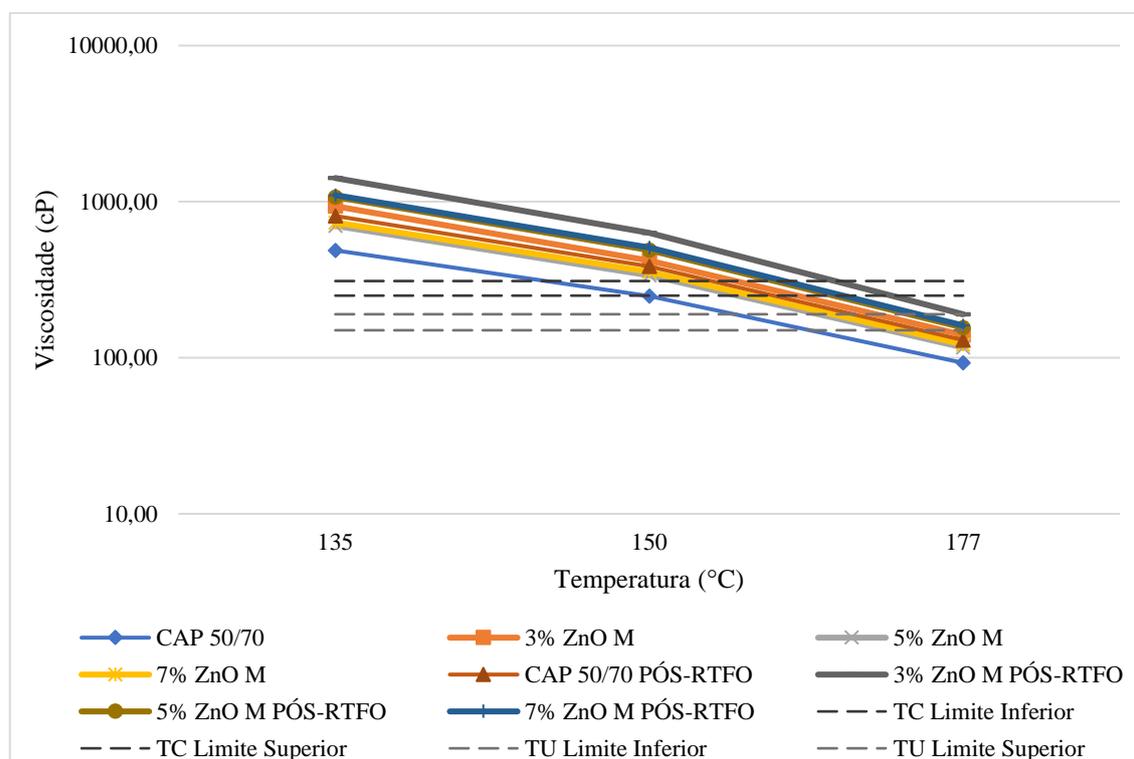
Ligante asfáltico	Temperatura de usinagem (°C)	Temperatura de compactação (°C)
CAP 50/70	158 - 164	146 - 151
CAP 50/70 pós-RTFO	168 - 173	156 - 161

3% ZnO	173 - 177	162 - 167
5% ZnO	172 - 177	161 - 166
7% ZnO	176 - 181	166 - 171
3% ZnO PÓS-RTFO	178 - 183	168 - 173
5% ZnO PÓS-RTFO	178 - 183	168 - 173
7% ZnO PÓS-RTFO	181 - 186	172 - 176

Observa-se que a adição de nano-ZnO aumenta a temperatura de usinagem e compactação dos ligantes asfálticos, tendo em vista que a viscosidade dos ligantes torna-se maior com esta incorporação.

A Figura 39 permite observar que o ligante asfáltico modificado com o teor de 3% de nano-ZnO modificadas superficialmente apresentou maior viscosidade, enquanto que os ligantes com 5 e 7% apresentaram menores viscosidades dentre os ligantes com adição das nanopartículas modificadas superficialmente, mostrando que quanto maior a porcentagem de nanopartículas modificadas superficialmente, menor a viscosidade.

Figura 39 - Viscosidades rotacionais antes e pós-RTFO com adição de ZnO M



A Tabela 12 apresenta as temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes asfálticos com ZnO M obtidas a partir dos resultados da viscosidade rotacional. As temperaturas de usinagem e compactação para estes ligantes também são elevadas. As

viscosidades rotacionais dos ligantes com ZnO M são menores que as viscosidades dos ligantes modificados por ZnO, mostrando assim que a modificação superficial reduziu a viscosidade dos ligantes, mesmo reduzindo a penetração e aumentando o ponto de amolecimento. O aumento da viscosidade com relação ao ligante puro para os ligantes modificados com 3, 5 e 7% de ZnO M foram, respectivamente, de 70, 35 e 30%.

O ensaio de viscosidade rotacional permitiu observar que a medida na qual aumentou-se o teor de adição de ZnO, houve aumentos das viscosidades, enquanto que, a medida na qual se adicionava ZnO M, as viscosidades reduziram. O esperado para os ligantes com as nanopartículas modificadas superficialmente era de aumento da viscosidade conforme aumentasse o teor de adição, o que não ocorreu. Isto ocorreu possivelmente devido a maior concentração da cadeia que contém a função epóxi, que fica externa ao revestimento da nanopartícula, e interagiu com as moléculas do ligante agindo entre os asfaltenos e as resinas, responsáveis pela viscosidade do ligante.

A redução da viscosidade de ligantes asfálticos propicia uma redução dos custos de execução da camada de revestimento do pavimento devido a um menor gasto energético para se alcançar as temperaturas de usinagem e compactação, pois estas são menores quanto menor for a viscosidade do ligante. Assim sendo, a modificação superficial propiciou, neste trabalho, esta vantagem com relação aos ligantes modificados.

YAO *et al* (2012) encontraram resultados de viscosidade rotacional para o ligante asfáltico com nanoargila não-modificada, em média, 250% maior que a do ligante de referência. Enquanto que a viscosidade do ligante com nanoargila modificada manteve-se igual à do ligante de referência, mostrando que a modificação reduziu a viscosidade rotacional do ligante com adição de nanoargila modificada com relação aos ligantes com adição de nanoargila não-modificada.

Tabela 12 - Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes puros e modificados por ZnO M.

Ligante asfáltico	Temperatura de usinagem (°C)	Temperatura de compactação (°C)
CAP 50/70	158 - 164	146 - 151
CAP 50/70 PÓS-RTFO	168 - 173	156 - 161
3% ZnO M	170 - 175	159 - 163
5% ZnO M	165 - 171	153 - 158
7% ZnO M	166 - 172	154 - 160
3% ZnO M PÓS-RTFO	177 - 182	166 - 171
5% ZnO M PÓS-RTFO	172 - 177	161 - 166

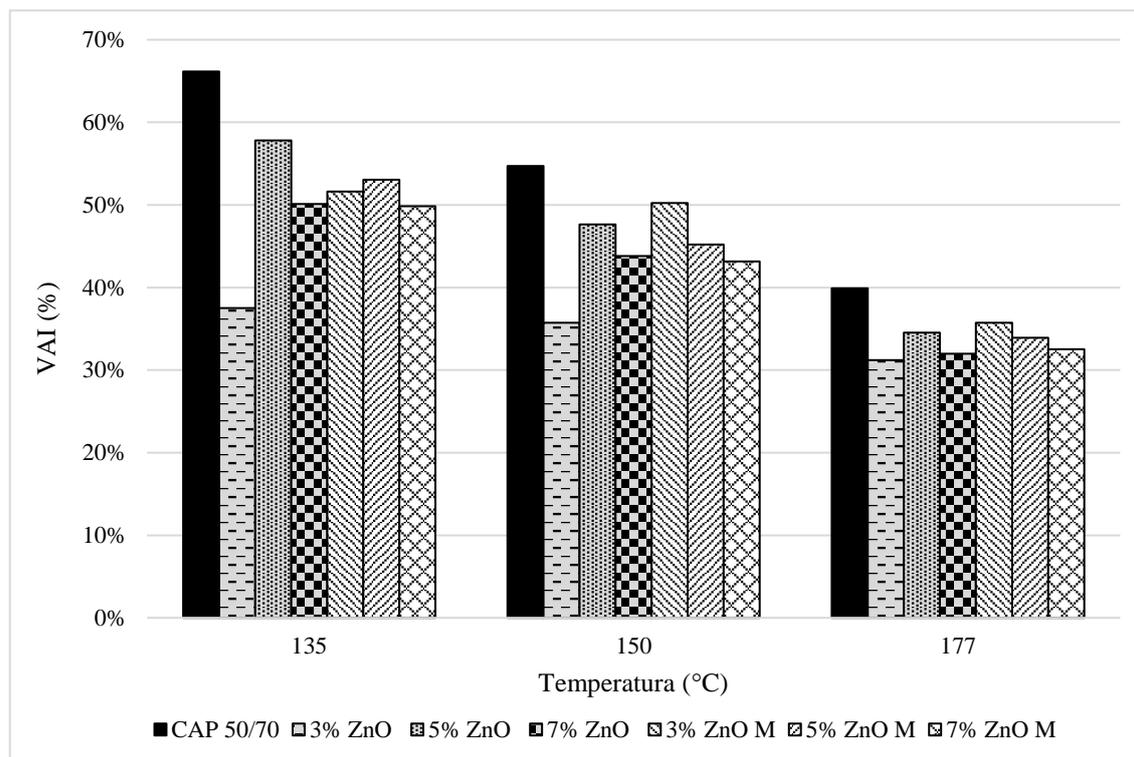
A resistência ao envelhecimento do ligante com as nanopartículas ZnO e ZnO M também foi avaliada pela alteração da viscosidade antes e após o procedimento RTFO, este deve-se ao índice de envelhecimento da viscosidade (VAI). Calculado por:

$$VAI (\%) = \frac{\text{Viscosidade após RTFO} - \text{Viscosidade antes RTFO}}{\text{Viscosidade antes RTFO}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Os valores do VAI para os ligantes com 0, 3, 5 e 7% de ZnO e ZnO M estão apresentados na Figura 40. Estes comparados com o ligante puro, a redução mostra que o modificador nano-ZnO diminuiu a sensibilidade ao envelhecimento RTFO, aumentando sua resistência a oxidação.

Após a modificação superficial das nanopartículas os valores de VAI foram ainda mais diminuídos, indicando que a superfície modificada pode proteger melhor o ligante a oxidação, exceto para o teor de 3% de adição que apresentou menor valor antes da modificação, contrariando a literatura. Zhang *et al* (2015) indicaram que após a modificação os valores do VAI são diminuídos, indicando que há melhora da compatibilidade entre nanopartículas modificadas superficialmente, o ligante asfáltico e a dispersão destas neste meio.

Figura 40 - Valores do índice de envelhecimento de viscosidade (VAI) dos ligantes em estudo

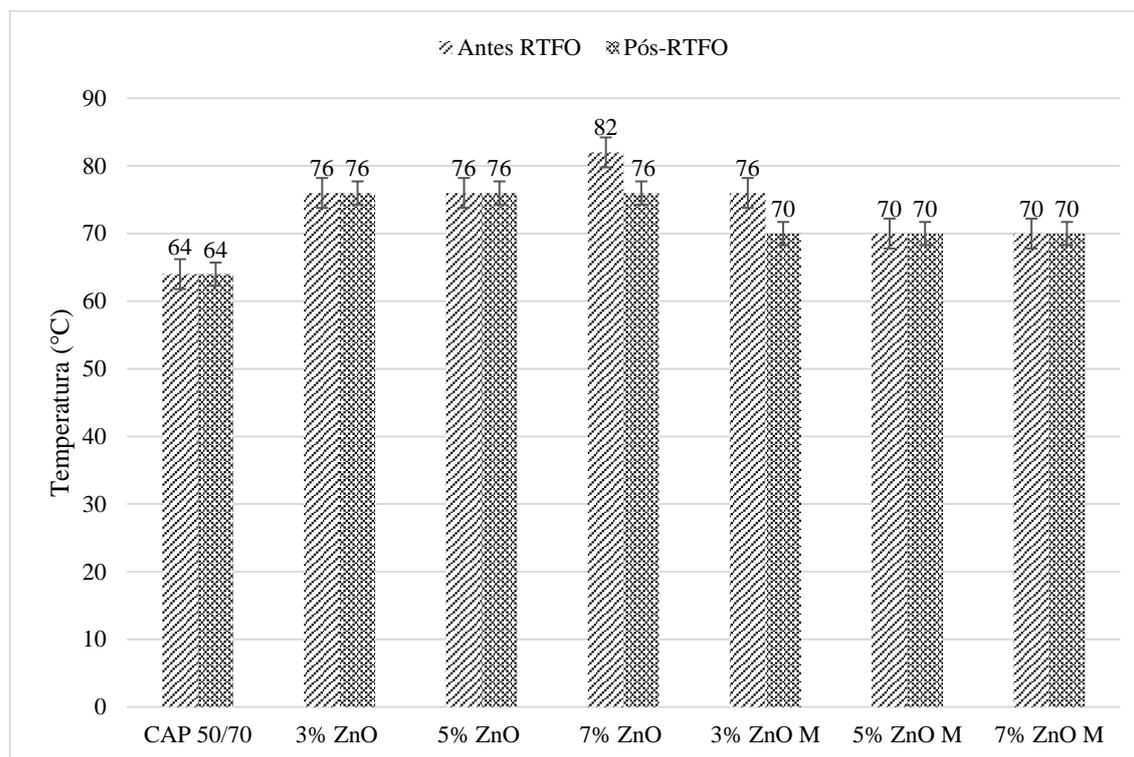


4.3.2. Grau de desempenho (PG)

A Figura 41 apresenta as temperaturas de PG dos ligantes asfálticos em estudo. Por meio da Figura 41 é possível verificar que a incorporação das nanopartículas de ZnO aumentou a temperatura de PG em relação ao ligante puro. Para os ligantes modificados com ZnO o aumento no PG corresponde a 2 graus do ensaio (12 °C), podendo classificá-los como PG 76-XX.

Os ligantes asfálticos modificados por ZnO M também aumentaram a temperatura de PG em relação ao ligante puro, entretanto, o aumento foi de 1 grau (6 °C), podendo classificá-los como PG 70-XX. Os ligantes agrupados segundo o seu grau de desempenho (PG) na determinada faixa de temperatura, como os ligantes aqui apresentados com PG 70-XX ou PG 76-XX, apresentam propriedades físicas satisfatórias na faixa de temperatura entre -XX e 70/76 °C.

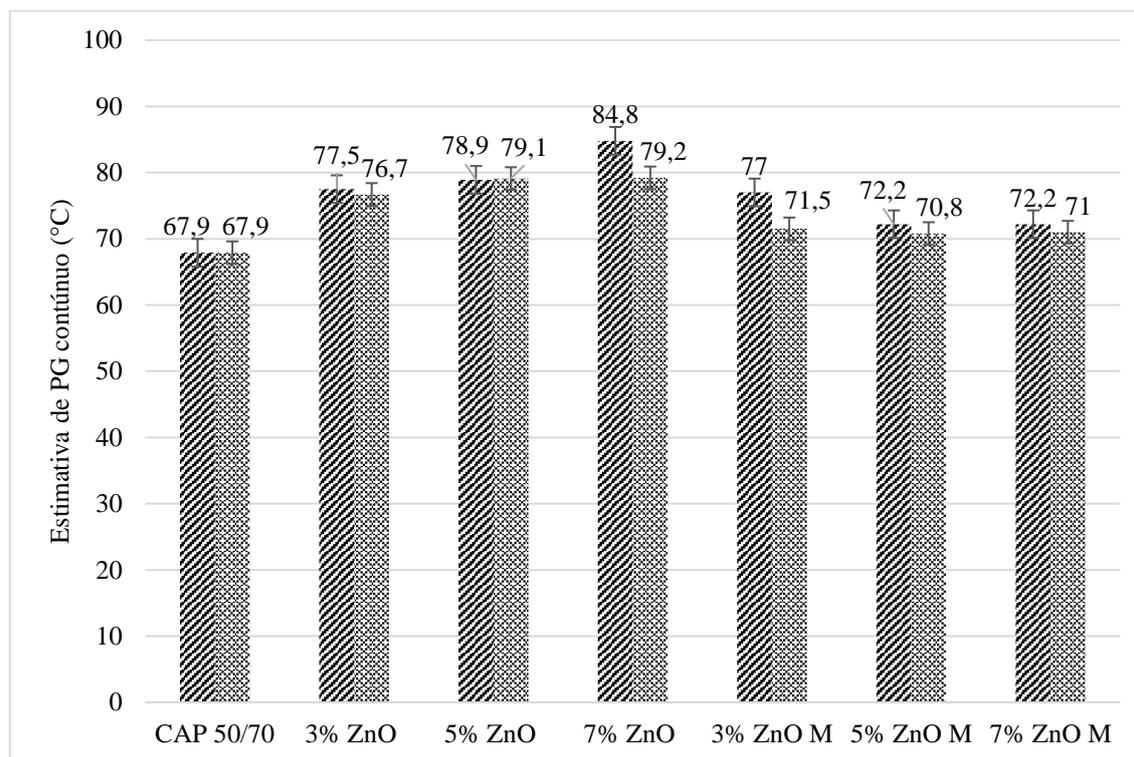
Figura 41 - Grau de desempenho dos ligantes em estudo



A Figura 41 ilustra que a modificação superficial agiu no ligante reduzindo sua resistência com relação aos ligantes modificados com ZnO, porém as temperaturas de falha dos ligantes se mantêm próximas.

A Figura 42 ilustra os resultados da estimativa de falha dos ligantes puro e modificados com nano-ZnO mostrando que a adição de nano-ZnO conferiu ao ligante aumento das temperaturas de falha, tanto antes como após o procedimento RTFO, indicando que os ligantes modificados são mais rígidos que o ligante puro, aumentando sua possibilidade de utilização em campo, pois apresenta propriedades mínimas requeridas em um maior intervalo de temperatura, podendo ser utilizado até em lugares que apresentarem maiores temperaturas de uso do revestimento asfáltico.

Figura 42 - Estimativa de temperatura de falha do ensaio PG dos ligantes em estudo



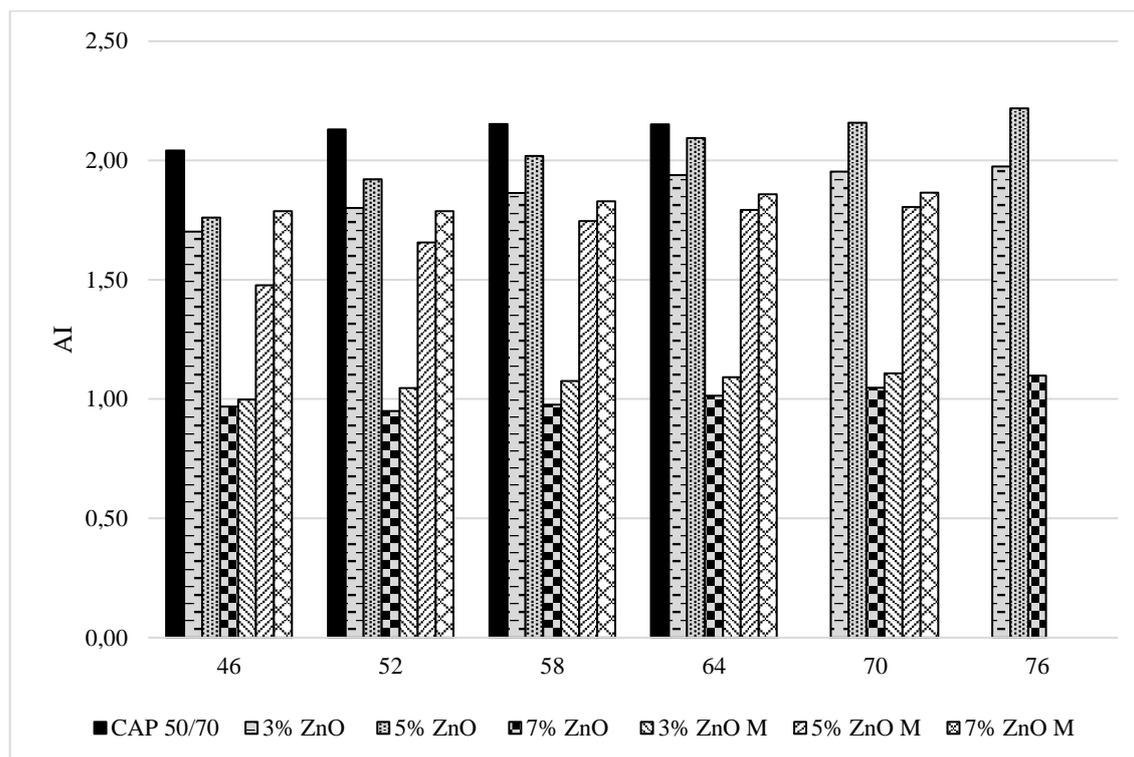
Na Figura 42 é possível verificar um comportamento padrão que, a medida na qual aumentou-se o teor de ZnO, a temperatura estimada de falha do ensaio PG aumentou, ou seja, ao aumentar o teor destas nanopartículas, a rigidez do ligante aumentou. Além disso, observou-se também que a medida na qual aumentou-se o teor de adição de ZnO M, a rigidez do ligante diminuiu, diminuindo assim a estimativa de temperatura de falha dos ligantes.

A Figura 43 apresenta os valores do índice de envelhecimento (*aging index* – AI) obtidos a partir da relação entre os parâmetros $G^*/\sin\delta$ dos ligantes antes e após o procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFO, sendo aferido este parâmetro para todas as temperaturas realizadas no ensaio onde o ligante apresentou resistência superior a requerida, ou seja, até o seu PG.

Os resultados obtidos na Figura 43 mostram que o ligante puro possui valores de AI superiores aos ligantes modificados para as temperaturas até 64 °C, não sendo verificado para 70 e 76 °C devido à resistência apresentar valor inferior ao requerido pelo ensaio (falha), indicando que possui menor resistência à oxidação, ao envelhecimento a curto prazo, ou seja, provavelmente a adição das nano-ZnO agiu como um agente antioxidante no ligante.

Os ligantes que apresentaram menores valores de AI foram o ligante modificado com 7% de ZnO e o ligante modificado com 3% de ZnO M, mostrando que a adição de nano-ZnO contribuiu com a resistência ao envelhecimento, entretanto quanto maior o teor de nanopartículas modificadas superficialmente no ligante, menor foi a resistência ao envelhecimento a curto prazo do ligante.

Figura 43 - Índice de envelhecimento (AI) dos ligantes em estudo



Barros *et al* (2017) e Marinho Filho (2017) verificaram em seus trabalhos que a adição de nanopartículas conferem aos ligantes aumentos do parâmetro $G^*/\sin\delta$, melhorando a resistência à deformação permanente e aumentando suas possibilidades de uso devido a dispersão dessas nanopartículas no ligante, permitindo o uso dos ligantes em campo, inclusive submetidos a altas temperaturas.

Entretanto, Pamplona (2013) lembra que o grau de desempenho dos ligantes asfálticos é apenas um critério de classificação baseado na rigidez das amostras nas prováveis temperaturas que ocorrem deformação permanente, indicando que os ligantes modificados são mais rígidos do que seus ligantes asfálticos puro, não podendo ser utilizado para classificar ou ordenar diferentes ligantes em termos de resistência, onde, para isto, deve ser realizado o ensaio de MSCR para verificar a real contribuição que a modificação confere aos ligantes asfálticos em termos de recuperação elástica e deformação não-recuperável.

4.3.3. Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

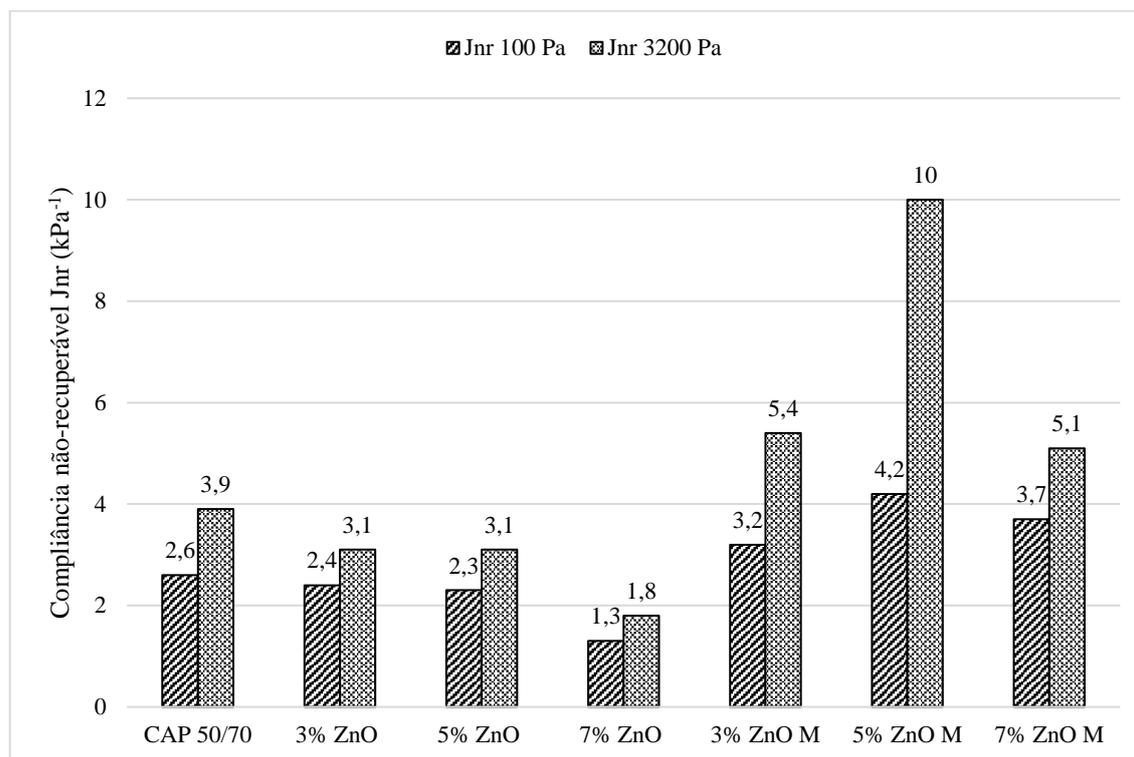
No ensaio MSCR foram obtidos os valores do percentual de recuperação (%R) e da compliância não-recuperável (Jnr) com aplicação de tensões de 100 Pa e 3200 Pa para o n -ésimo ciclo de fluência e recuperação com número de ciclos variando de 1 a 10, sendo que na especificação SUPERPAVE o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ é utilizado para caracterizar a resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente (Pamplona, 2013).

A Figura 44 ilustra os resultados de Jnr para o ligante puro CAP 50/70 e os ligantes modificados com ZnO e ZnO M nas respectivas temperaturas de PG. D'Angelo (2010) explica que o Jnr se trata de um parâmetro reológico para análise de comportamento de ligantes submetidos a altas temperaturas, reconhecendo-o como um parâmetro de análise sobre deformações permanentes. Quanto maior os valores do Jnr, mais elevada a susceptibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que valores menores indicam maior resistência do ligante a esta patologia.

Por meio da Figura 44 é possível verificar que a modificação do ligante puro por ZnO diminuiu os valores do Jnr na temperatura de PG, indicando que esta modificação contribuiu com a resistência a deformação permanente do ligante, podendo ser avaliada com um indicador positivo para a modificação. Segundo a Tabela 3 (item 2.6.2) o ligante asfáltico puro suporta um nível de tráfego padrão (S), já o ligante asfáltico modificado com 7% de ZnO suporta um nível de tráfego pesado (H), aumentado assim o número de solicitações do eixo padrão rodoviário suportadas.

Os resultados dos ligantes com ZnO M apresentados na Figura 44 mostram que a modificação aumentou os valores do Jnr para o ensaio realizado na temperatura de PG dos ligantes, indicando que esta modificação tornou o ligante mais susceptível a deformação permanente, onde, segundo a Tabela 3 baseada na AASHTOO M320, esses ligantes suportariam apenas ao nível de carregamento de tráfego padrão.

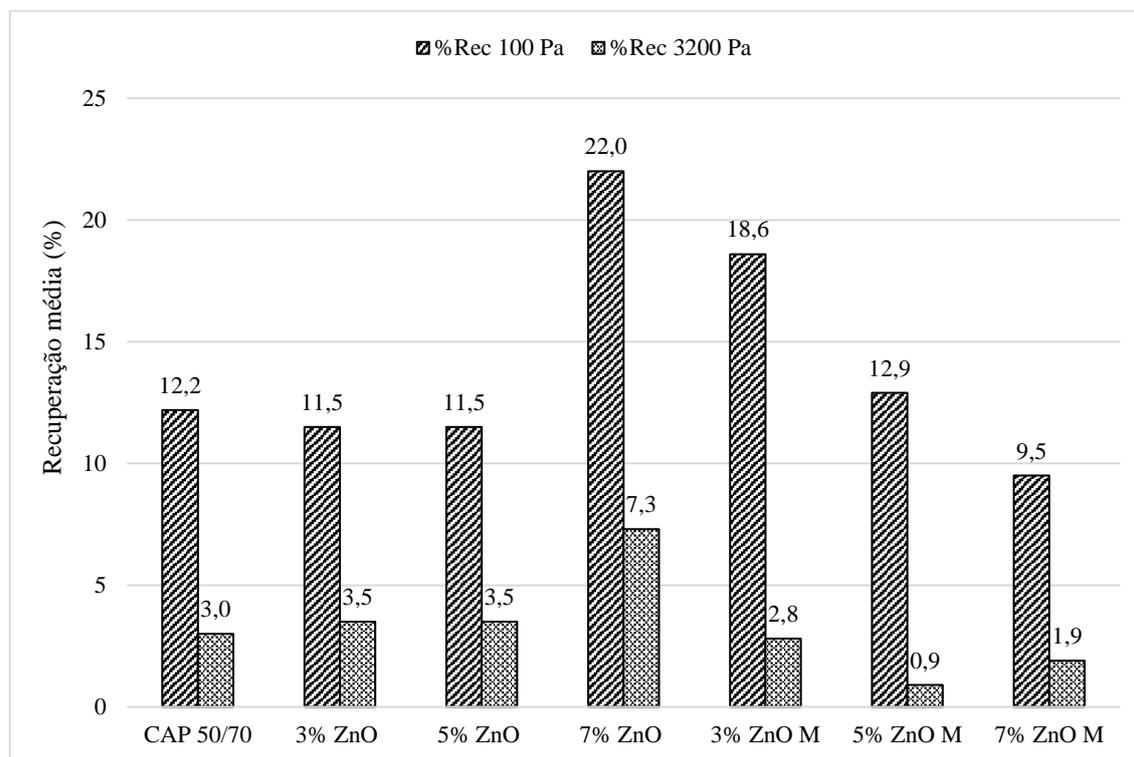
Figura 44 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo



A Figura 45 ilustra os resultados obtidos da porcentagem de recuperação média para as tensões de 100 e 3200 Pa dos ligantes asfálticos puro e modificados. A Tabela 4 (item 2.6.2) apresenta as recomendações segundo a FHWA (2010) de acordo com as compliâncias não-recuperáveis. Os resultados do Jnr mostram que apenas o ligante asfáltico modificado com 7% de ZnO apresenta compliância inferior a 2,00 kPa⁻¹. Segundo a Tabela 4 (item 2.6.2), é recomendado 30% de recuperação média para ligantes modificados por polímeros, entretanto foi verificado este parâmetro que, de acordo com a Figura 45, não foi atingida pela modificação não se tratar de um elastômero.

Não eram esperadas mudanças significativas quanto a recuperação elástica dos ligantes com a adição de nano-ZnO, pois este é um material particulado, sem características de elasticidade, agindo apenas na rigidez do ligante. Entretanto, os ligantes com ZnO apresentaram leve aumento da recuperação média do ligante asfáltico, o que significa uma sutil melhora da resistência a deformação permanente.

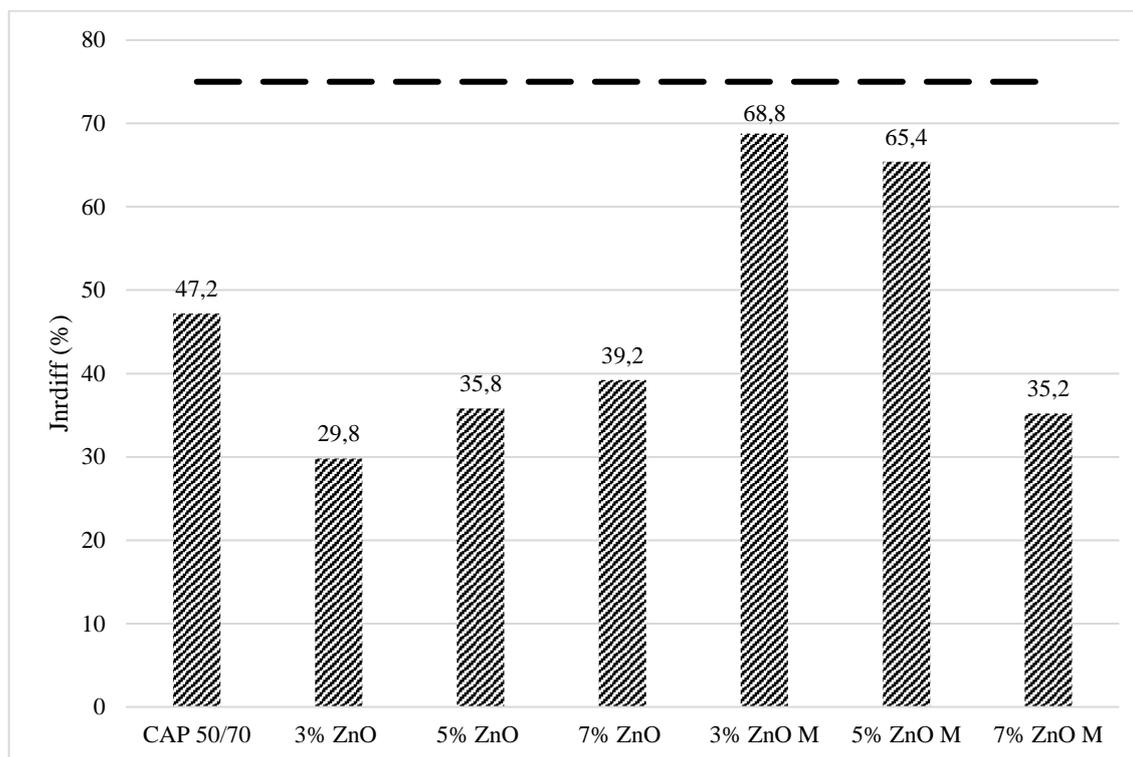
Figura 45 - Porcentagem de recuperação média a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo



O ligante asfáltico puro CAP 50/70 apresentou baixa recuperação para os níveis de tensões empregadas, isto pode ser, de certa forma, justificado pela natureza da modificação, pois esta não contém polímero, que é o principal modificador para proporcionar elasticidade ao ligante.

Segundo o Asphalt Institute (2010) a diferença percentual do J_{nr} a 100 Pa e a 3200 Pa não deve exceder 75%, a fim de assegurar que o ligante asfáltico não seja excessivamente sensível a variação no nível de tensão e alcance os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão. A Figura 46 ilustra os resultados para $J_{nr\text{diff}}$ dos ligantes puro e modificados deste estudo, sendo possível observar que todos os ligantes apresentaram percentual inferior ao exigido por norma. Para os ligantes modificados por ZnO, a modificação apresentou-se benéfica, pois os ligantes tornaram-se menos sensíveis a mudanças de tensões inesperadas que possivelmente ocorram no pavimento.

Apesar de atender a norma, os ligantes modificados por 3 e 5% de ZnO M tornaram-se mais sensíveis a estas mudanças de tensões, chegando próximos ao limite estabelecido por norma, havendo possibilidade desta mudança interferir no desempenho do ligante.

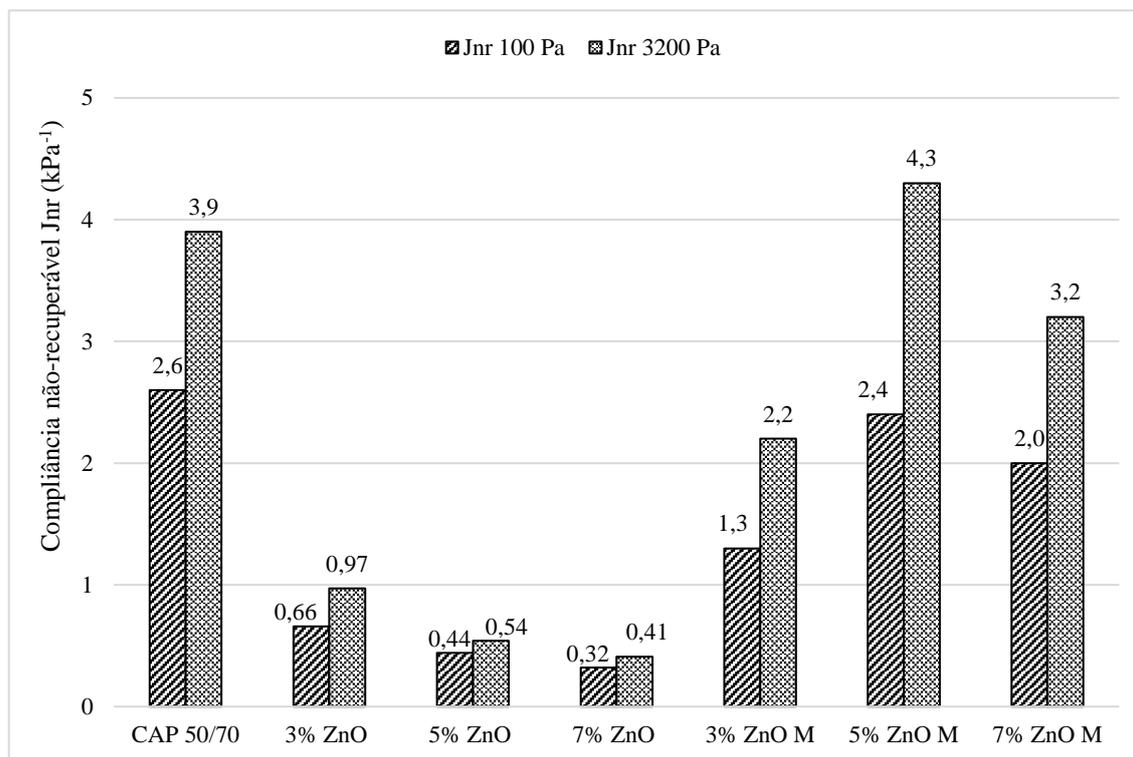
Figura 46 - $J_{nr\text{diff}}$ para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo

A Figura 46 também evidencia que o aumento do teor de ZnO proporcionou aumento da porcentagem de $J_{nr\text{diff}}$, ou seja, a medida na qual se aumentou o teor destas nanopartículas no ligante, este apresentava tendência em se tornar mais sensível a mudanças de tensões. Entretanto, os ligantes com ZnO M apresentaram reduções da porcentagem de $J_{nr\text{diff}}$ ao aumentar o teor de adição destas nanopartículas no ligante, apresentando uma tendência em tornar o ligante menos sensível as mudanças de tensões.

A Figura 47 ilustra os resultados de J_{nr} para os ligantes em estudo numa temperatura padrão, de PG do ligante asfáltico puro (PG 64 °C). A modificação do ligante por nano-ZnO contribuiu com a resistência a deformação permanente do ligante que, na temperatura de PG do ligante puro que, segundo a Tabela 3, suporta apenas o tipo de tráfego padrão (S).

Os ligantes com ZnO suportam um tráfego muito pesado (V) no caso dos ligantes com 3 e 5% e o ligante com 7% destas nanopartículas suporta um tráfego extremamente pesado (E), apresentando uma tendência de comportamento na qual, à medida que aumenta o teor de adição destas nanopartículas, o J_{nr} reduz, tornando o ligante mais resistente a deformação permanente.

Figura 47 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64°C

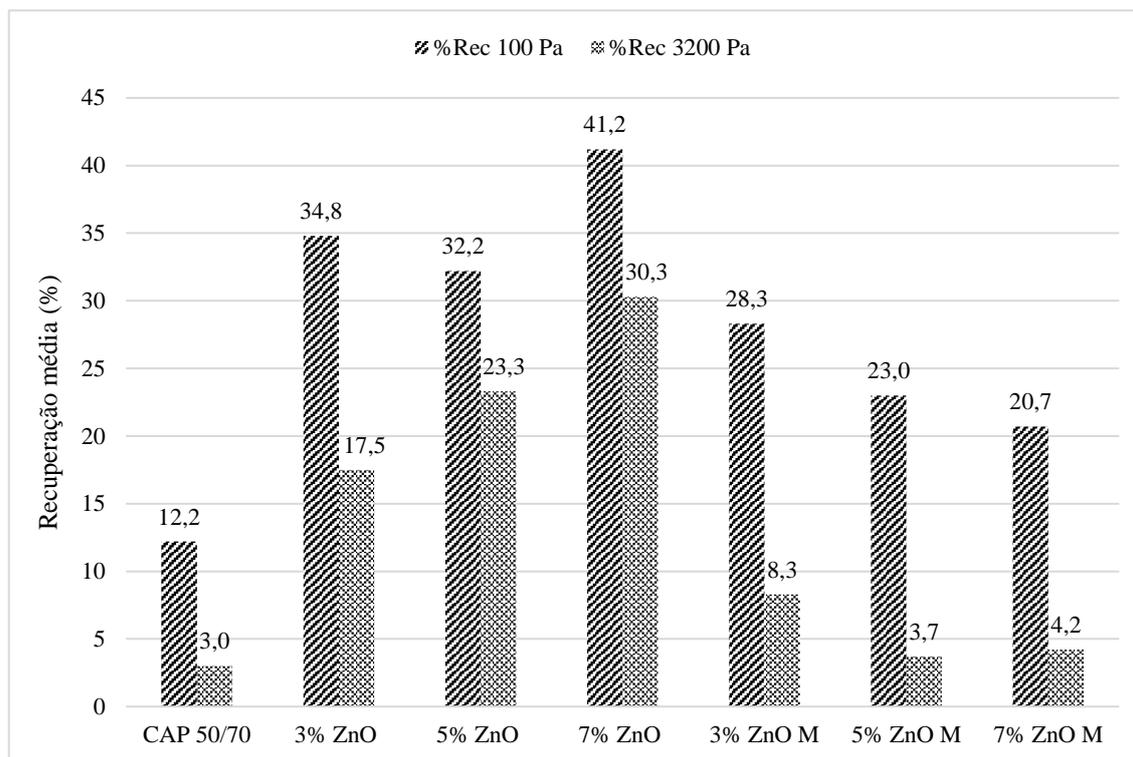


Os ligantes com 3 e 7% de ZnO M também apresentaram redução do Jnr, mostrando que, mesmo em menor escala, também contribuíram com a resistência a deformação permanente, apesar de se manterem suportando apenas o tráfego padrão (S). Assim como ao longo desta pesquisa, o ligante asfáltico com 5% de ZnO M apresentou menor rigidez na Figura 47, possivelmente por apresentar um ponto de saturação.

A Figura 47 também permite observar que os ligantes modificados apresentaram menor Jnr a 64 °C comparados aos resultados apresentados pela Figura 44 quando os ligantes foram ensaiados em suas respectivas temperaturas de PG, evidenciando que na temperatura de PG, que foi superior a temperatura de 64 °C, o ligante apresenta uma condição mais fluida devido sua característica termoviscoelástica.

A Figura 48 ilustra os resultados obtidos da porcentagem de recuperação média para as tensões de 100 e 3200 Pa dos ligantes asfálticos puro e modificados na temperatura de ensaio de 64°C. A Tabela 4 apresenta as recomendações segundo a FHWA (2010) de acordo com as compliâncias não-recuperáveis presentes na Figura 47, onde apenas os ligantes com nanopartículas não-modificadas podem ser enquadrados.

Figura 48 - Porcentagem de recuperação média a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64 °C



Na Figura 48 o modificador tanto ZnO, quanto ZnO M, proporcionou aumentos na recuperação média, tanto a 100 quanto a 3200 Pa, isto reflete em uma maior resistência à deformação permanente do ligante asfáltico.

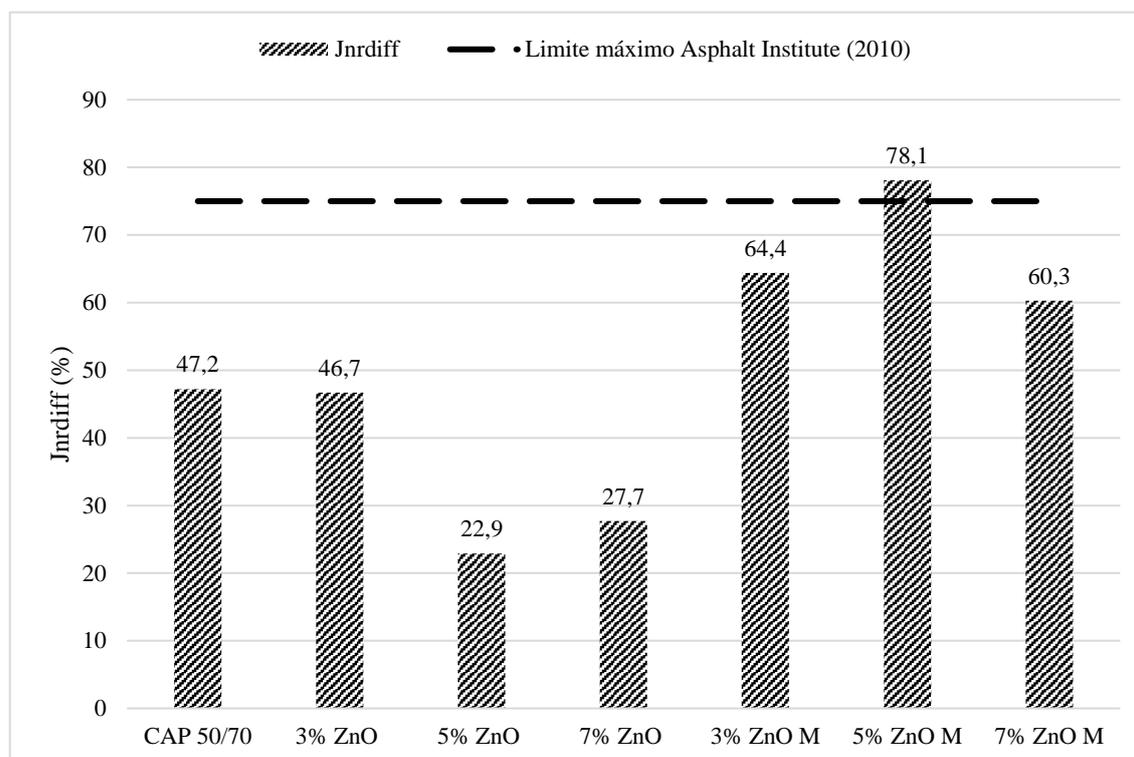
A Tabela 4 (apresentada no item 2.6.2) recomenda que os ligantes com 3 e 5% de ZnO apresentem recuperação média de 35% a 3200 Pa e o ligante com 7% apresente recuperação de 45%. Estas recomendações não foram alcançadas pelos ligantes modificados conforme esperado devido à natureza do modificador, por não se tratar de um material com características elásticas.

A Figura 48 também ilustra que os ligantes modificados apresentaram maior recuperação média a 64 °C comparados aos resultados apresentados pela Figura 45 quando os ligantes foram ensaiados em suas respectivas temperaturas de PG, evidenciando que na temperatura de PG o ligante apresenta recuperação mais difícil por estar em uma condição mais fluida.

A Figura 49 ilustra os resultados para $J_{nr\text{diff}}$ dos ligantes puro e modificados deste estudo a temperatura de 64 °C. O Asphalt Institute (2010) limita o resultado deste ensaio em 75%, este limite está ilustrado. Os ligantes apresentaram percentual inferior ao exigido por

norma, exceto o ligante com 5% de ZnO M, que, a temperatura de 64 °C, este ligante excede o limite de sensibilidade a mudanças de tensões, ou seja, sua rigidez apresenta variação acima do permitido pela norma vigente, conforme o nível de tensão aplicado.

Figura 49 - $J_{nr\text{diff}}$ para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo a 64 °C



Os ligantes com ZnO apresentaram redução do $J_{nr\text{diff}}$ com relação ao ligante puro, mostrando que estes ligantes se tornaram menos sensíveis as variações de níveis de tensão, enquanto que, apesar de se manter dentro do limite estabelecido em norma, os ligantes com ZnO M se apresentaram próximos a este limite e com valores superiores ao do ligante puro. Isto mostra que a modificação superficial das nanopartículas tornou o ligante mais susceptível a mudanças de temperatura, fato este observado em todos os ensaios desta pesquisa.

Zhang *et al* (2018) mostraram, ao realizar o ensaio MSCR a 70 °C, que as nanopartículas inorgânicas (SiO_2 , TiO_2 e ZnO) utilizadas em seu trabalho podem melhorar o desempenho a alta temperatura de ligantes asfálticos modificados com SBS e apresentar maior resistência a deformação permanente obstruindo o fluxo e a deformação, dificultando o movimento de cadeias das moléculas do ligante, melhorando sua estabilidade,

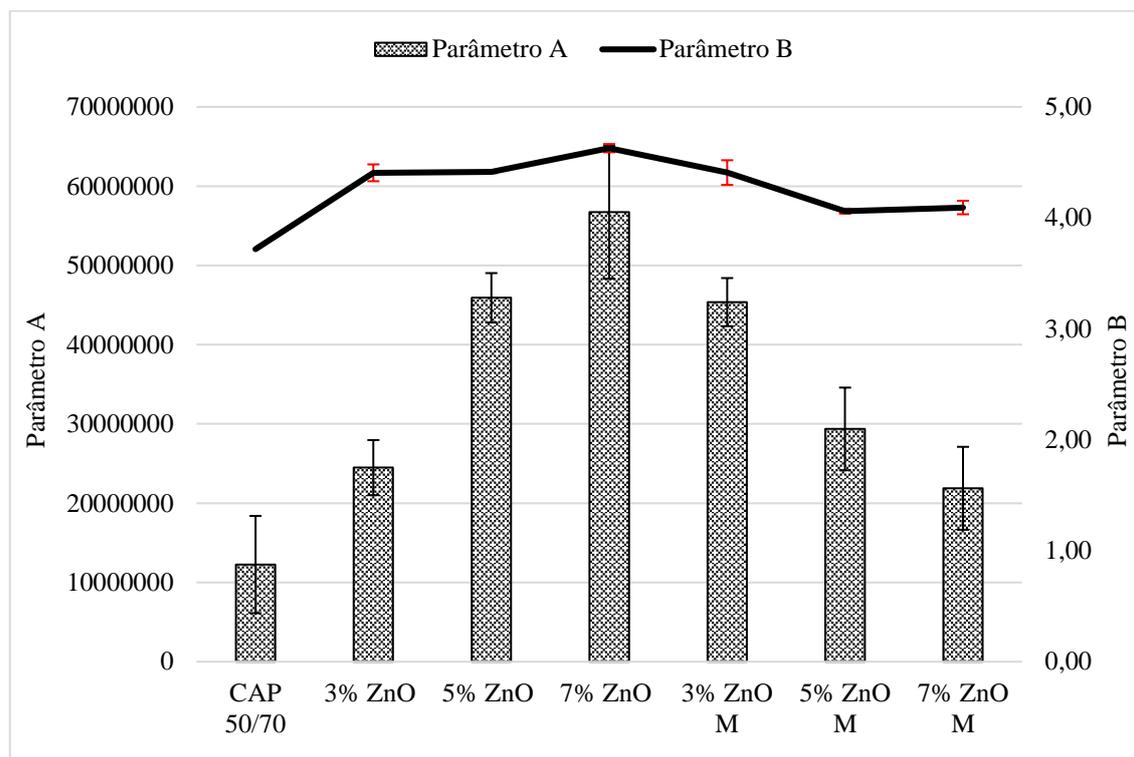
4.3.4. Varredura Linear de Amplitude (LAS)

A partir da Figura 50 avaliou-se os parâmetros A e B na resistência ao dano acumulado obtidos pelo ensaio de varredura linear de amplitude (LAS) para as amostras de ligante puro e modificados desta pesquisa.

Pamplona *et al* (2014) relaciona o parâmetro A com a variação da integridade do material em função do dano acumulado (variação de $G^* \sin \delta$ com o dano acumulado) e do módulo dinâmico inicial do ligante asfáltico sem sofrer danos, onde deseja-se que o material preserve essa integridade e, se isto ocorrer, o valor do parâmetro A será elevado. O parâmetro B depende unicamente do valor de α , que é determinado com base na inclinação do gráfico do módulo de armazenamento ($G^* \cos \delta$) versus a frequência, obtido na etapa do ensaio de varredura de frequência, onde a redução deste parâmetro reflete na diminuição da susceptibilidade ao tempo/temperatura dos ligantes asfálticos.

A Figura 50 ilustra que a adição de nano-ZnO proporcionou aumentos nos valores do parâmetro A, fato ocorrido em todos os ligantes modificados com relação ao ligante sem modificação. O ligante modificado com 7% de ZnO apresentou maior valor para o parâmetro A, apresentando maior preservação de integridade. A modificação superficial das nanopartículas apresentou menor valor do parâmetro A em comparação aos ligantes modificados com ZnO, isto ocorreu em todos os ensaios reológicos desta pesquisa.

Figura 50 - Parâmetros A e B para os ligantes em estudo



Na Figura 50 é possível observar também que o parâmetro A apresenta um padrão de comportamento. Ao se aumentar o teor de ZnO este parâmetro tende a aumentar, enquanto que, quanto maior o teor de adição das nanopartículas modificadas superficialmente desta pesquisa, o parâmetro A apresenta tendência a diminuir.

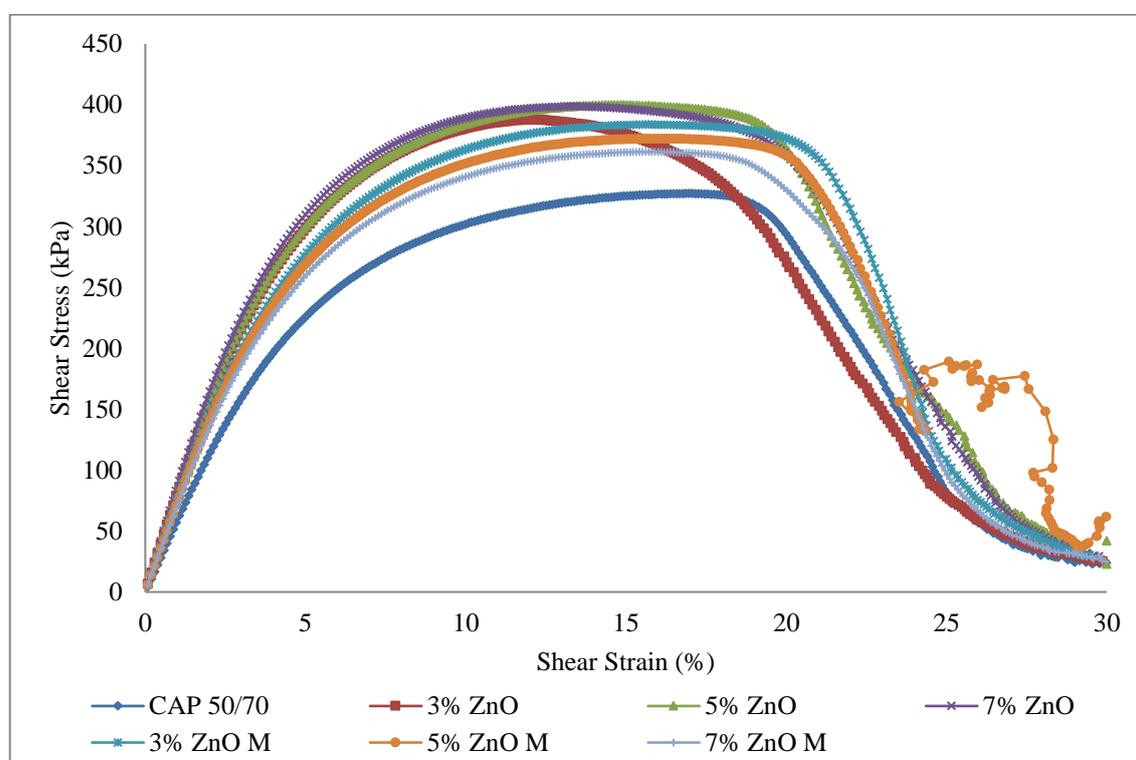
Ainda na Figura 50, o parâmetro B, que é analisado com base na inclinação do gráfico, apresentou variação positiva de 20% com adição de 3% de nano-ZnO, mostrando que a adição destas nanopartículas aumentou a susceptibilidade do ligante ao tempo/temperatura que foi mantido constante para a adição de 5%, enquanto que, ao adicionar 7% de nano-ZnO, o parâmetro B apresentou novamente um incremento, tornando este ligante o mais susceptível.

Os ligantes com ZnO M apresentaram o valor do parâmetro B maior com relação ao ligante puro, o ligante com adição de 3% destas nanopartículas apresentaram aumento deste parâmetro em 20%, aumento semelhante ao ligante com 3% de ZnO. Entretanto, ao se aumentar o teor das nanopartículas modificadas o parâmetro B apresentou redução, inclinação descendente da reta, e mantendo-se constante para a adição de 7% de ZnO M.

O parâmetro B (Figura 50) avalia a susceptibilidade ao tempo/temperatura dos ligantes similar ao IST (Figura 37) que é uma análise do índice de susceptibilidade térmica, porém baseada nos ensaios físicos. Em ambos, a crescente adição de ZnO torna o ligante mais susceptível, enquanto que a crescente adição de ZnO M tende a diminuir esta susceptibilidade. Assim sendo, os ensaios físicos corroboraram com os ensaios reológicos nesta pesquisa.

A Figura 51 apresenta o gráfico de tensão versus deformação obtida no ensaio LAS sob deformação controlada para os ligantes em estudo.

Figura 51 - Curvas de tensão x deformação dos ligantes em estudo



As curvas da Figura 51 demonstraram que até, aproximadamente, 15% de deformação os ligantes com ZnO, demonstrando suportarem maiores tensões de cisalhamento com relação aos demais. Entretanto, a curva do ligante modificada com 3% de nanopartículas, a partir de 15% de deformação, é inferior à do ligante puro, evidenciando uma perda considerável para deformações acima desta amplitude.

Os ligantes com ZnO M convergiram para um padrão semelhante de tensão/deformação aos restantes. Entre as amplitudes de 20 e 25% de deformação, o ligante

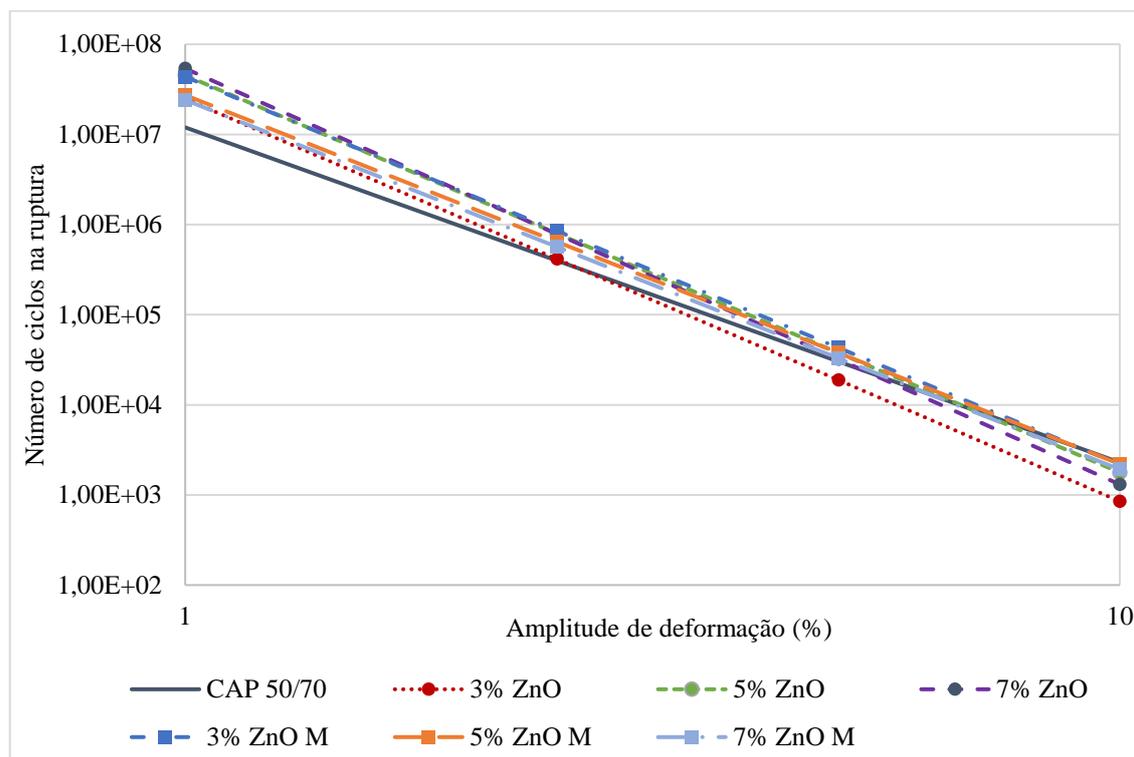
com 3% das nanopartículas modificadas apresenta a curva superior, suportando maior tensão. Para deformações maiores que 25%, os ligantes convergem novamente a um padrão.

Na Figura 51 é possível observar que os ligantes apresentam picos de tensão em torno de 15% de amplitude de deformação, exceto o ligante com 3% de ZnO, que apresentou pico em torno de 10%. Marinho Filho (2017) apresentou curvas de tensão versus deformação e obteve a curva superior com o ligante de maior teor de adição de nano-TiO₂ (5%) do seu estudo e os picos de tensão foram obtidos entre 10 e 15% de amplitude de deformação, resultados similares a esta pesquisa.

Um comportamento aleatório pode ser observado para o ligante com 5% de ZnO M com amplitude de deformação superior a 25%. Este fato é explicado por Elkashef *et al* (2018) que possivelmente a elevada amplitude de deformação aliada a rigidez deste ligante provocou deslizamento da amostra na placa de ensaio.

Um modelo de fadiga para cada ligante asfáltico foi determinado utilizando o princípio de dano viscoelástico (VECD). O gráfico da Figura 52 apresenta as derivadas destes modelos, como mostrado na Figura 18 (item 2.6.3), para a caracterização da fadiga dos ligantes em estudo obtida das análises do LAS a temperatura de 25 °C. O modelo é derivado da relação entre a carga aplicada e a vida de fadiga do material.

Figura 52 - Estimativa da vida de fadiga dos ligantes em estudo



Um resumo destes resultados é apresentado na Tabela 13, com a estimativa de fadiga dos ligantes nos níveis de deformação: 1, 2,5, 5 e 10%. A partir desta Tabela é possível analisar melhor os resultados destas estimativas, observando que para 1% de nível de deformação o ligante com 7% de ZnO apresentou maior valor, seguido pelos ligantes com 5% destas nanopartículas e 3% das ZnO M. Como este nível de deformação coincide com os valores encontrados do parâmetro A, este padrão de comportamento já era esperado.

Tabela 13 - Valores estimados para vida de fadiga dos ligantes em estudo

Nf (%)	CAP 50/70	3% ZnO	5% ZnO	7% ZnO	3% ZnO M	5% ZnO M	7% ZnO M
1	11.958.812	24.811.921	45.271.336	53.821.860	43.503.666	27.280.442	24.100.943
2,5	396.313	414.489	798.188	784.416	845.967	640.931	563.575
5	30.111	18.757	37.624	32.015	42.944	37.540	32.892
10	2.288	849	1.774	1.307	2.180	2.199	1.920

Pamplona (2013) observou que a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos é dependente do nível de tensão, para níveis de tensão mais baixos, quanto mais rígido o ligante for, maior será sua vida de fadiga. Entretanto, para níveis de tensão mais elevados, quanto mais rígido for o ligante, menor será a sua vida de fadiga.

Com isso, é possível avaliar que a adição das nano-ZnO é positivo quando o pavimento flexível for sujeito apenas a pequenas deformações (cujo comportamento se assemelha a de um pavimento rígido). Para pavimentos flexíveis sujeitos a grandes deformações a adição de nano-ZnO ao ligante reduziria a vida de fadiga deste, como pode ser visto na Tabela 13 o ligante asfáltico puro apresentou a menor rigidez e o maior N_f para 10% de nível de deformação.

De maneira geral o aumento da rigidez provocado pela adição das nanopartículas de ZnO é benéfico à tolerância à fadiga dos ligantes asfálticos.

4.3.5. Curva mestra

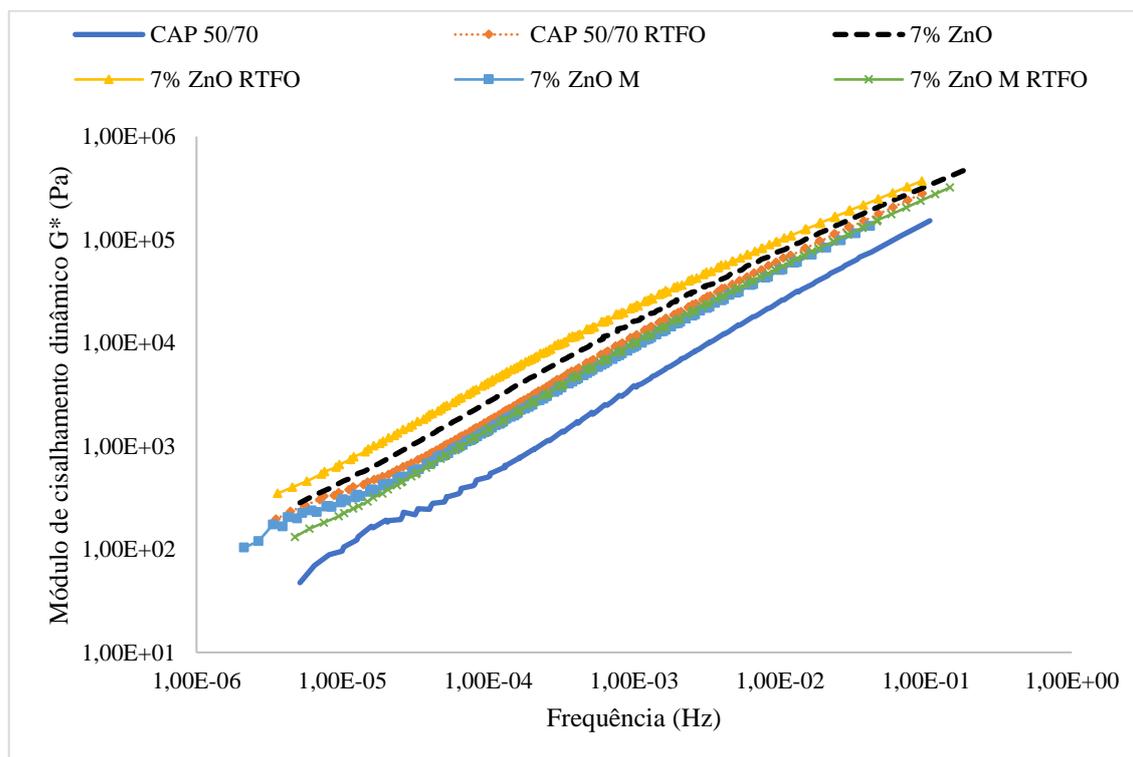
A Figura 53 ilustra as curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico no domínio de frequência reduzida para os ligantes puro e com 7% de ZnO e com 7% de ZnO M antes e após o procedimento de envelhecimento RTFO. A adição de 7% de ZnO foi escolhido para a realização deste ensaio por ser o que apresentou melhor desempenho em todos os ensaios anteriormente discutidos, a adição de 7% de ZnO modificado foi escolhido para possibilitar a comparação.

Observando a Figura 53 nota-se uma discrepância considerável nas curvas com e sem nanopartículas de ZnO. Os ligantes com 7% de ZnO, tanto antes como após o procedimento RTFO, apresentam maior G^* do que os demais ligantes em todas as frequências, indicando que este modificador melhorou as propriedades de resistência em todas as temperaturas ensaiadas.

Para baixas frequências (altas temperaturas) esta discrepância se apresenta maior do que em frequências maiores (menores temperaturas) evidenciando o efeito benéfico da modificação, neste teor, para as propriedades do ligante em temperaturas elevadas. Este comportamento era esperado devido este ligante, antes do procedimento de envelhecimento, apresentar rigidez superior aos demais durante esta pesquisa.

A modificação superficial propiciou um ligante com menor G^* , menos rígido, devido a uma melhor dispersão das nanopartículas, pois estas quando não-modificadas superficialmente formam aglomerados que dificultam o movimento das moléculas do ligante, portanto, maior viscosidade e maior G^* . Este resultado era esperado, pois o mesmo comportamento foi apresentado ao longo desta pesquisa.

Figura 53 - Curvas mestras dos ligantes puro e com 7% de ZnO



Na Tabela 14 são apresentados os valores dos aumentos relativos da rigidez, do G^* , com relação ao ligante puro, com o intuito de ajudar a mensurar os efeitos benéficos da modificação. Os aumentos relativos mostram que a adição de 7% de ZnO proporcionou, ao ligante, rigidez em torno de 525% maior antes RTFO e 140% após o envelhecimento a curto prazo.

O ligante com 7% de ZnO M antes RTFO apresentou aumento de, aproximadamente, 100% de rigidez a baixas frequências, entretanto, para as altas frequências deste ensaio o ligante puro foi mais rígido. O inverso é observado após o RTFO, para baixas frequências o ligante puro é mais rígido e, ao passo que aumentou a frequência, o ligante modificado tornou-se superior a este.

O aumento de G^* do ligante asfáltico é desejável, pois contribui com o aumento da resistência a deformação permanente das misturas asfálticas.

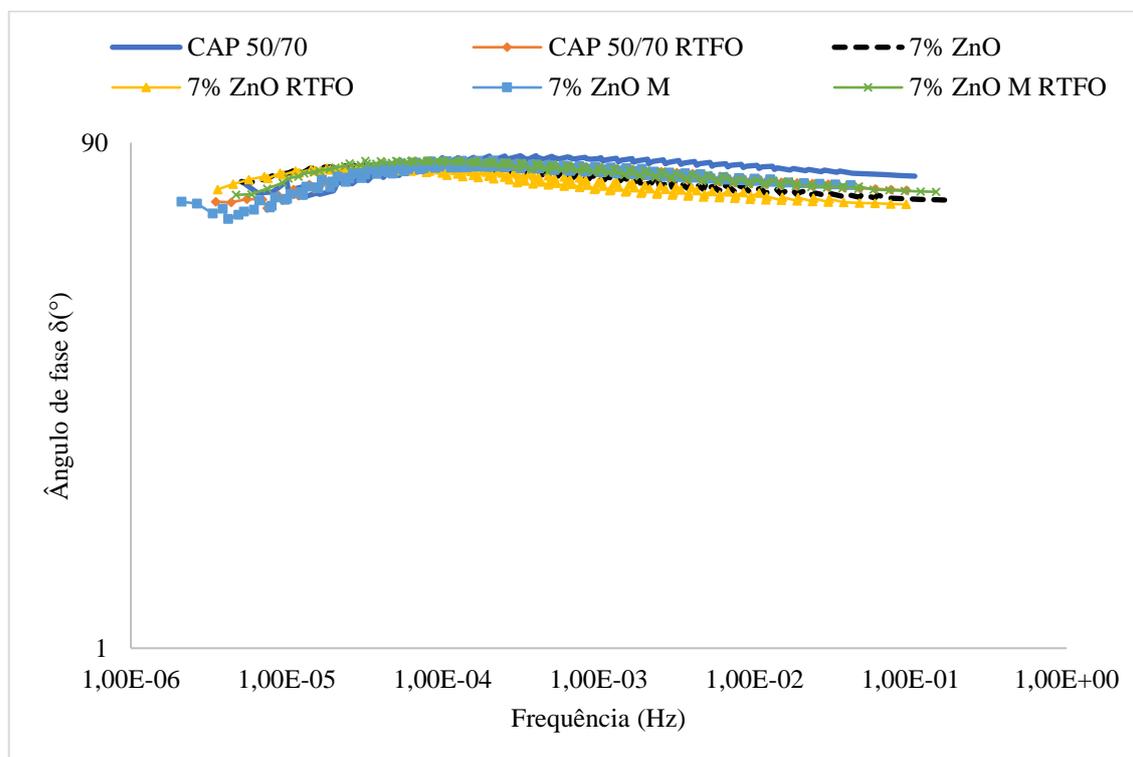
Tabela 14 - Aumentos relativos do G* com relação ao ligante puro antes e após RTFO

Frequência (Hz)	Aumentos relativos ao ligante puro			
	CAP 50/70 + 7% ZnO	CAP 50/70 + 7% ZnO RTFO	CAP 50/70 + 7% ZnO MODIF	CAP 50/70 + 7% ZnO RTFO MODIF
1,00E-05	360%	73%	94%	-32%
1,00E-04	524%	139%	30%	7%
1,00E-03	475%	97%	13%	22%
1,00E-02	319%	59%	-7%	16%
1,00E-01	212%	32%	-12%	15%

A Figura 54 apresenta os ângulos de fase para os ligantes puro e com 7% ZnO, antes e após o procedimento de envelhecimento RTFO. Pamplona (2013) informa que a redução dos ângulos de fase representa aumento da elasticidade do ligante, sendo isto vantajoso em termos de durabilidade, um material mais elástico favorece tanto a resistência a deformação permanente quanto à fadiga e ao trincamento térmico.

Analisando a figura a seguir, é possível observar que, ao aumentar a frequência (diminuir a temperatura) a adição de nano-ZnO e o envelhecimento favoreceram o aumento da elasticidade do ligante, tendo em vista que este apresentou redução do ângulo de fase para frequências superiores a 10^{-2} Hz. Entretanto, para baixas frequências (altas temperaturas) o ligante puro se mostrou mais elástico.

Figura 54 - Ângulos de fase dos ligantes puro e com 7% de ZnO



Esta análise permitiu conferir que a adição das nanopartículas de ZnO se mostrou positiva, pois o aumento da rigidez evidenciada pelo parâmetro G^* e a redução do ângulo de fase δ , conferindo ao ligante maior resistência à deformação permanente, à trincas por fadiga e térmicas. A modificação superficial proporcionou os mesmos benefícios ao ligante que as nanopartículas não-modificadas, contudo em menor escala, como pode ser visto ao longo de toda esta pesquisa.

4.4. Resumo dos resultados obtidos nesta pesquisa

Na Tabela 15 está apresentado o resumo dos resultados obtidos nesta pesquisa devido ao volume de ensaios realizados e parâmetros analisados.

Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos

RESULTADOS		CAP 50/70	3% ZnO	5% ZnO	7% ZnO	3% ZnO M	5% ZnO M	7% ZnO M		
Penetração	antes RTFO (0,1 mm)	53,20	36,20	42,00	34,80	37,20	42,00	34,60		
	pós-RTFO (0,1 mm)	30,40	27,60	27,00	24,60	21,00	35,00	32,00		
	retida (%)	57,16	76,42	64,34	70,72	56,62	83,36	92,52		
Ponto de amolecimento	antes RTFO (°C)	54,08	63,75	62,67	66,5	64,08	59,17	61,33		
	pós-RTFO (°C)	61,17	68,42	67,08	71,25	66,67	66,00	64,92		
IST		-0,07	0,98	1,12	1,37	1,10	0,45	0,43		
Viscosidade Rotacional (cP)	antes RTFO	135 °C	487,50	1182,50	1096,25	1553,75	935,00	700,00	735,00	
		150 °C	248,20	512,00	489,75	650,50	419,00	337,50	354,50	
		177 °C	92,75	157,75	153,88	185,63	140,00	116,50	121,50	
		pós-RTFO	135 °C	810,00	1626,25	1730,00	2332,50	1417,50	1071,25	1101,25
			150 °C	384,00	695,00	723,00	935,50	629,50	490,00	507,50
			177 °C	129,75	207,00	207,00	245,00	190,00	156,00	161,00
Perda de massa (%)		0,067	0,058	0,091	0,090	0,054	0,060	0,065		
Grau de desempenho (PG)	antes RTFO (°C)	64	76	76	82	76	70	70		
	pós-RTFO (°C)	64	76	76	76	70	70	70		
Estimativa de PG contínuo	antes RTFO (°C)	67,90	77,50	78,9	84,8	77	72,2	72,2		
	pós-RTFO (°C)	67,90	76,70	79,1	79,2	71,5	70,8	71		
Índice de Envelhecimento (AI)		46 °C	2,04	1,70	1,76	0,97	1,00	1,48	1,79	
		52 °C	2,13	1,80	1,92	0,95	1,05	1,66	1,79	
		58 °C	2,15	1,86	2,02	0,98	1,08	1,75	1,83	
		64 °C	2,15	1,94	2,09	1,01	1,09	1,79	1,86	
		70 °C	-	1,95	2,16	1,05	1,11	1,80	1,86	
		76 °C	-	1,98	2,22	1,10	-	-	-	

RESULTADOS		CAP 50/70	3% ZnO	5% ZnO	7% ZnO	3% ZnO M	5% ZnO M	7% ZnO M
Compliança não- recuperável Jnr	100 Pa	2,6	2,4	2,3	1,3	3,2	4,2	3,7
	3200 Pa	3,9	3,1	3,1	1,8	5,4	10	5,1
Recuperação Média (%)	100 Pa	12,2	11,5	11,5	22	18,6	12,9	9,5
	3200 Pa	3,0	3,5	3,5	7,3	2,8	0,9	1,9
Jnrdiff (%)		47,2	29,8	35,8	39,2	68,8	65,4	35,2
Compliança não- recuperável Jnr	100 Pa	2,6	0,66	0,44	0,32	1,3	2,4	2
	3200 Pa	3,9	0,97	0,54	0,41	2,2	4,3	3,2
Recuperação Média (%)	100 Pa	12,2	34,8	32,2	41,2	28,3	23	20,7
	3200 Pa	3,0	17,5	23,3	30,3	8,3	3,7	4,2
Jnrdiff (%)		47,2	46,7	22,9	27,7	64,4	78,1	60,3
Parâmetro A		12260000	24490000	45910000	57716667	45370000	29370000	21880000
Parâmetro B		3,72	4,41	4,42	4,63	4,41	4,06	4,09
Nf (%)	1	11.958.812	24.811.921	45.271.336	53.821.860	43.503.666	27.280.442	24.100.943
	2,5	396.313	414.489	798.188	784.416	845.967	640.931	563.575
	5	30.111	18.757	37.624	32.015	42.944	37.540	32.892
	10	2288	849	1774	1307	2180	2199	1920

4.5. Considerações finais

Esta pesquisa avaliou a influência da adição de ZnO e ZnO M ao ligante asfáltico CAP 50/70 por meio de ensaios físicos (penetração, ponto de amolecimento), químico (FTIR) e reológicos (PG, MSCR, LAS e curva mestra). A adição destas nanopartículas nos teores de 3, 5 e 7% proporcionaram melhores desempenhos aos ligantes asfálticos por meio do aumento da dureza, viscosidade, rigidez e ângulo de fase.

Os resultados dos ensaios indicaram que os ligantes modificados com ZnO aumentaram a faixa de temperatura de utilização em campo (PG), maior resistência à deformação permanente, suportando níveis mais elevados de tráfego, e incremento da vida útil de fadiga. Corroborando com a reologia, os ensaios empíricos indicaram que os ligantes com adição de ZnO apresentaram maior rigidez e viscosidade, o que é um indicio de maior resistência ao escoamento à elevadas temperaturas.

A adição de nano-ZnO (puras e modificadas superficialmente) não promoveu alteração significativa na perda de massa após o procedimento RTFO, indicando não influenciar na resistência ao envelhecimento a curto prazo. Entretanto, a modificação superficial das nanopartículas proporcionaram aos ligantes modificados aumentos da penetração retida, redução da diferença entre os pontos de amolecimento antes e após RTFO, do IST, do VAI, do AI e do parâmetro B. Portanto, a modificação superficial das nanopartículas de ZnO indicou aumento da resistência a oxidação, protegendo contra o envelhecimento a curto prazo RTFO.

Os resultados do ensaio FTIR não apresentam alterações químicas nos ligantes com a adição das nanopartículas ZnO e ZnO M, onde tenham ocorrido apenas alterações físicas. Entretanto, diferenças quantitativas (intensidade dos picos) podem ser observadas no ensaio e atribuídas a possíveis interações químicas de baixa atuação, modificações físicas ou interferências no procedimento deste, apresentando baixas variações em relação ao ligante puro.

Os ligantes com adição de ZnO M (3 e 7%) apresentaram aumento da rigidez e viscosidade, ampliação da faixa de temperatura utilizável (PG), incremento na vida útil de fadiga (maior resistência a trincas por fadiga) e à deformação permanente em relação ao ligante puro. Entretanto, os benefícios alcançados foram inferiores aos obtidos com os ligantes com ZnO.

5. CONCLUSÕES

A adição das nanopartículas de ZnO (não-modificadas ou modificadas superficialmente) apresentam viabilidade técnica para modificação do ligante asfáltico CAP 50/70, todavia os ganhos de resistência com as nanopartículas sem modificação são mais expressivos e mais econômico. A adição de nanopartículas de ZnO M proporcionaram ao ligante asfáltico aumento da resistência ao envelhecimento e oxidação, sendo indicado sua utilização em locais com alta incidência de radiação UV. Os fatos supracitados validam a hipótese testada nesta pesquisa.

5.1. Sugestões para pesquisas futuras

Algumas sugestões de pesquisas futuras estão listadas com o intuito de sanar algumas lacunas existentes e para que possa contribuir para o conhecimento científico sobre o comportamento de ligantes asfálticos modificados por nanopartículas. As seguintes:

- a) aprofundamento da composição química dos ligantes asfálticos por meio da cromatografia líquida em coluna para análise SARA, espectroscopia RAMAN e NIR;
- b) avaliar a dispersão das nanopartículas no ligante asfáltico utilizando MEV (microscopia eletrônica de varredura);
- c) avaliar a resistência ao envelhecimento UV dos ligantes modificados deste estudo;
- d) avaliar o desempenho da matriz de agregado fino confeccionada com o ligante modificado pela adição do teor ótimo de nano-ZnO apresentado nesta pesquisa;
- e) avaliar o desempenho da mistura asfáltica completa confeccionada com o ligante modificado pela adição do teor ótimo de nano-ZnO apresentado nesta pesquisa;
- f) modificar superficialmente as nanopartículas de óxido de zinco utilizando outros tipos de silano;
- g) modificar ligantes asfálticos com nanopartículas diferentes da utilizada nesta pesquisa;
- h) utilizar modificadores de superfície de nanopartículas diferente da utilizada nesta pesquisa;

- i) modificar ligantes asfálticos com teores diferentes dos trabalhados nesta pesquisa, inclusive superior a 7%;
- j) utilizar ligantes asfálticos de origem distinta do utilizado nesta pesquisa, avaliando as diferentes composições e interações químicas com as nanopartículas desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

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.

____. 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

____. 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.

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 11341: Produtos de Petróleo – Determinação dos Pontos de Fulgor e de Combustão em vaso aberto de Cleveland. Rio de Janeiro – RJ, 2014.

____. NBR 15184: Materiais betuminosos: determinação da viscosidade em temperatura elevada usando um viscosímetro rotacional. Rio de Janeiro-RJ, 2004.

____. NBR 15235: Materiais asfálticos: determinação do efeito do calor e do ar em uma película delgada rotacional. Rio de Janeiro, 2005.

____. NBR 6560: Materiais Betuminosos – Determinação do Ponto de Amolecimento – Método do anel e bola. Rio de Janeiro – RJ, 2008.

____. NBR 6576: Materiais Betuminosos – Determinação da Penetração. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

ANP Nº 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.

____. 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.

ASPHALT INSTITUTE. Superpave mix design. Superpave Series No. 2 (SP-2), 3. ed., 2001.

_____. The asphalt binder handbook. Manual Series No. 26 (MS-26), First Edition. March. 2011.

ASTM - American Society for Testing and Materials. ASTM D 5: Standard test method for penetration of bituminous materials. USA. 2013.

_____. D6373-16, Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

_____. D6816-11(2016), Standard Practice for Determining Low-Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

_____. 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.

AZEVEDO, P. N.; FILHO, A. F. S.; *Asfalto Modificado com Polímeros (SBS)*. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Católica do Salvador, Salvador, 2009.

BARROS, A. D; LUCENA, L. C. F. L; COSTA, D. B. *Rheological properties of hydroxide and calcium oxide nanoparticles in asphalt binder*. Petroleum Science and Technology. ISSN: 1091-6466. 35, 738-745, 7, 2017.

BERNUCCI, L.L.B.; MOTTA, L.M.G; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J. B. *“Pavimentação asfáltica - Formação básica para engenheiros”*. Rio de Janeiro: PETROBRAS/ABEDA, 2010.

BROEKHUIZEN F. A; BROEKHUIZEN, J.C. *Nanotehnologia în industria europeană a construcțiilor*. Stadiul actual al tehnologiei. 7-30, 2009.

CRAVO, M. C. C. *Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

DEORSOLA, F. A; VALLAURI, D. *Synthesis of ZnO nanoparticles through the impregnated layer combustion synthesis process*. Journal of Materials Science. 46, 3, 781-786, 2011.

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.

____. DNIT 005/2003 - TER: Defeitos nos pavimentos flexíveis e semi-rígidos Terminologia. Rio de Janeiro, 2003.

____. EM: Cimentos asfálticos de petróleo. Rio de Janeiro, 2006.

____. ME 155/2010. “Material Asfáltico – Determinação da penetração.” Rio de Janeiro, 2010.

____. TER: Defeitos nos pavimentos flexíveis e semi-rígidos Terminologia. Rio de Janeiro, 2003.

DOMINGOS, M. D. I. *Caracterização do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados virgens e envelhecidos*. Tese de doutorado – Universidade de São Paulo. São Carlos, 2011.

FERREIRA, C. A. S. *Avaliação do desempenho fotocatalítico de camadas betuminosas superficiais de pavimentos*. Dissertação (Mestrado). Universidade do Minho. Escola de Engenharia, 2016.

FHWA. *Superpave Binder Specification*. Federal Highway Administration. Washington, 2002.

FONTES, L. P. T. L. *Optimização do Desempenho de Misturas Betuminosas com Betume Modificado com Borracha para Reabilitação de Pavimentos*. 541 f. Tese (Doutorado) – Universidade do Minho/ Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

FU, Y. Q; LUO, J. K; DU, X. Y; FLEWITT, A. J; LI, Y; MARKX, G. H; WALTON, A. J; MILNE, W. I. *Recent developments on ZnO films for acoustic wave-based bio-sensing and microfluidic applications: a review*. Sensors and Actuators B: Chemical 143, 606, 2010.

GAMA, D. A. *Efeito da adição de polímeros reativo, não-reativo e ácido polifosfórico e suas combinações nas propriedades de ligantes asfálticos*. 2016. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

GUAGLIANONI, W. C; GARCIA, A. P; BASEGIO, T. M; BERGMANN, C. P. *Caracterização microestrutural e atividade fotocatalítica de óxido de zinco nanoestruturado sintetizado por combustão em solução*. Tecnologia em Metalúrgica, Materiais e Mineração. São Paulo, SP, v. 12, n°. 2, p. 153-158, 2015.

GRASSET, F; SAITO, N; LI, D; PARK, D; SAKAGUCHI, I; OHASHI, N; HANEDA, H; ROISNEL, T; MORNET, S; DUGUET, E. *Surface modification of zinc oxide nanoparticles by aminopropyltriethoxysilane*. Journal of Alloys and Compounds, 360, 298-311, 2003.

HAMEDI, G. H; NEJAD, F. M; OVEISI, K. *Estimating the moisture damage of asphalt mixture modified with nano zinc oxide*. Materials and Structures, 49:1165-1174. DOI 10.1617/s11527-015-0566-x, 2016.

HINTZ, C.; BAHIA, H. *Simplification of Linear Amplitude Sweep Test and Specification Parameter*. Transportation Research. V. 2370, p. 10-16, 2013.

HONG-LIANG, Z; MAN-MAN, S; SHI-FENG, Z; YOUNG-PING, Z; ZENG-PING, Z. *High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt*. Construction and Building Materials, 114, 323-332, 2016.

HUGHES, L. O; FIGUEIREDO, V. L; CRUZ, Z. V. *Aplicação de whitetopping tradicional para recuperação de rodovias*. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 2, Vol. 15. pp 05-20., 2017. ISSN: 2448-0959

ITEN, D. O. V. F. *Estudo das Misturas Asfálticas em CBUQ utilizando Asfalto Convencional e Asfalto Modificado por Polímeros*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2011.

JAGADISH, C; PEARTON, S. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. Amsterdam: Elsevier, 2006.

KLINGSHIRN, C. *ZnO: From basics towards applications*. Basic Solid State Physics. 244, 9, 3027-3073, 2007.

LESUEUR, D. *The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification*. Advances in colloid and interface science, v. 145, n. 1, p. 42-82, 2009.

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.

LIU, H. Y; ZHANG, H. L; HAO, P. W; ZHU, C. Z. *The effect of surface modifiers on ultraviolet aging properties of nano-zinc oxide modified bitumen*. Petroleum Science and Technology. 33:1, 72-78, 2015. ISSN: 1091-6466.

MANN S. *Nanotechnology and Construction*. European Nanotechnology Gateway - Nanoforum Report, Institute of Nanotechnology, 2-10, November 2006.

MARINHO FILHO, P. G. T. *Avaliação reológica de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de dióxido de titânio*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2017.

MARTINS, Johnny de Nardi. *Preparação e caracterização de nanocompósitos de poli (fluoreto de vinilideno) com poss e nanotubos de carbono*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 72 f., 2010.

MAYRINCK, C; RAPHAEL, E; FERRARI, J. L; SCHIAVON, M. A. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. Revista Virtual de Química. 6 (5). 1185-1204. ISSN: 1984-6835, 2014.

MELO, J. V. S. de. *Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com nanocompósitos*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2014.

MORAES, R. *Estudo Químico e Reológico dos Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos*. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2007.

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.

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.

NEGRÃO, D. P.; *Estudo de Asfaltos Modificados por Polímeros do Ripo RET para Aplicação em Pavimentos*; Dissertação de Mestrado; USP; São Paulo – SP, 2006.

NEJAD, F. M; NAZARI, H; NADERI, K; KHOSROSHAHI, F; OSKUEI, M. H. *Thermal and rheological properties of nanoparticle modified asphalt binder at low and intermediate temperature range*. Petroleum Science and Technology. ISSN: 1091-6466. 35, 641-646, 7, 2017.

NIEUWENHUIZEN, P. J. *Zinc accelerator complexes.: Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization*. Applied Catalysis A: General. 207, 1-2, 55-68, 2001.

PAMPLONA, T. F. *Efeito da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo (EESC/USP). São Carlos, São Paulo, SP, 2013.

PAMPLONA, T. F; NUÑEZ, J. Y. M; FAXINA, A. L. *Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos*. Revista Transportes, v. 22, n. 3, 2014. ISSN: 2237-1345.

PAVIA, D. L; LAMPMAN, G. M; KRIZ, G. S; VYVYAN, J. R. *“Introdução à espectroscopia”*. Tradução 5. ed. norte-americana. ISBN: 978-85-221-2338-4. São Paulo, SP, 2015.

PENEDA, A. C; MORGADO, A. L; LOPES, A; FIGUEIRAS, E; SEVERO, S. *O papel da engenharia química na nanotecnologia*. Projeto FEUP. Universidade do Porto, 2010.

PEREIRA, P. A. A; FREITAS, E. F. de; NASCIMENTO, J. H. O. *Nanotecnologia: Saiba mais sobre o seu uso na funcionalização de materiais asfálticos*. Asfalto em Revista, Rio de Janeiro, p.22-25, mai/jun 2011.

PIZZORNO, B. S. *Efeito do solvente e da temperatura na morfologia Superficial do cimento asfáltico de petróleo*. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

READ, J; WHITEOAK, D. *The Shell Bitumen Handbook*. 5ª edição, London, England, London Thomas Telford Publishing, 2003.

ROBERTS, F. L; KANDHAL, P. S; BROWN, E. R; LEE, D. Y; KENNEDY, T. W. *Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction*. 2ª edição, Lanham, Maryland, USA, National Asphalt Pavement Association Research and Education Foundation, 1996.

ROSA JÚNIOR, J. M. *Estudo das propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com polímeros funcionalizados*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2015.

SALTAN, M; TERZI, S; KARAHANCER, S. *Mechanical behavior of bitumen and Hot-Mix asphalt modified with zinc oxide nanoparticle*. Journal of Materials in Civil Engineering, 31(3): 04018399, 2019.

SANTOS, N. S. *Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP 50/70) modificado por adição de lignina*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Campina Grande. Centro de Tecnologia e Recursos Naturais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2017.

SANTOS, K. P; LUCENA, A. E. F. L; LUCENA, L. C. F. L; SILVA, J. A. A. e; COSTA, S. C. F. E. *Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo*. Matéria (Rio de Janeiro), v.20, no.2, 2015.

SHAMSUZZAMAN; MASHRAI, A; KHANAM, H; ALJAWFI, R. N. *Biological synthesis of ZnO nanoparticles using C. albicans and studying their catalytic performance in the synthesis of steroidal pyrazolines*. Arabian Journal of Chemistry, 2013.

SHINOHARA, K. J. C. *Efeito da modificação do ligante pelo polímero EVA no concreto asfáltico e sua influência no dimensionamento do pavimento*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2017.

STEYN, W. J. *Applications of nanotechnology in road pavement engineering*. Nanotechnology in Civil Infrastructure, pp 49-83, 2011.

YANG, J; TIGHE; S. *A review of advances of Nanotechnology in asphalt mixtures*. Journal of Materials Science & Technology, v. 96, n. 6, p.1269-1276, 2013.

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; MILLS-BEALE, J; FOLEY, J. M; ROY, S; ODEGARD, G. M; DAI, Q; GOH, S. W. *Nanoclay-modified asphalt materials: preparation and characterization*. Construction and Building Materials, Elsevier, v. 25, p. 1072-1078, 2011.

ZHANG, H; ZHU, C; KUANG, D. *Physical, rheological and aging properties of bitumen containing organic expanded vermiculite and nano-zinc oxide*. Journal of Materials in Civil Engineering, 28 (5), 04015203, DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001499, 2015.a.

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.b.