



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE UM LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO  
COM TERPOLÍMERO REATIVO E PARTÍCULAS MICRO E NANOMÉTRICAS DE  
CARBONATO DE CÁLCIO E DE REJEITO DA MINERAÇÃO DO QUARTZITO**

CONRADO CESAR VITORINO PEREIRA DA SILVA

Orientador: DSc. John Kennedy Guedes Rodrigues

Coorientadora: DSc. Lêda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena

Campina Grande – PB, 2025

CONRADO CESAR VITORINO PEREIRA DA SILVA

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE UM LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO  
COM TERPOLÍMERO REATIVO E PARTÍCULAS MICRO E NANOMÉTRICAS DE  
CARBONATO DE CÁLCIO E DE REJEITO DA MINERAÇÃO DO QUARTZITO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental  
da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) como parte das exigências  
para obtenção do título de doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Orientador: Prof. DSc. John Kennedy Guedes Rodrigues

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. DSc. Lêda Christiane de F. Lopes Lucena

Área de concentração: Geotecnia

Campina Grande – PB, 2025

Universidade Federal de Campina Grande - UFCG  
Sistema de Bibliotecas - SISTEMOTECA  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFCG - Biblioteca Central

S586a

Silva, Conrado Cesar Vitorino Pereira da.

Análise das propriedades de um ligante asfáltico modificado com terpolímero reativo e partículas micro e nanométricas de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração do quartzito / Conrado Cesar Vitorino Pereira da Silva. – 2025.

257 f. : il. color.

Tese (doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2025.

“Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues, Profa. Dra. Lêda Christiane de Figueiredo Lopes”.

Referências.

1. Geotecnia. 2. Nanopartículas. 3. Micropartículas. 4. Pavimento de Alto Desempenho. 5. Polímero Elastomérico. 6. Carbonato de Cálcio. 7. Rejeito. 8. Quartzito. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Lopes, Lêda Christiane de Figueiredo. III. Título.

UFCG/BC

CDU 624.13(043.2)

CONRADO CESAR VITORINO PEREIRA DA SILVA

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE UM LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO  
COM TERPOLÍMERO REATIVO E PARTÍCULAS MICRO E NANOMÉTRICAS DE  
CARBONATO DE CÁLCIO E DE REJEITO DA MINERAÇÃO DO QUARTZITO**

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE –  
UFCG, COMO EXIGÊNCIA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL.

APROVADO EM: 01/08/2025

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. DSc. John Kennedy Guedes Rodrigues  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)  
**Orientador**

Prof. DSc. Leda Christiane de Figueiredo Lopes Lucena  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)  
**Coorientadora**

Prof. DSc. João Victor Staub de Melo  
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)  
**Examinador Externo**

Prof. DSc. Leni Figueiredo Mathias  
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)  
**Examinadora Externa**

Prof. DSc. Fabiano Pereira Cavalcante  
JBR Engenharia  
**Examinador Externo**

Prof. DSc. Paulo Germano Tavares Marinho Filho  
Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)  
**Examinador Externo**

Campina Grande - PB  
Agosto de 2025





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO ENGENHARIA CIVIL AMBIENTAL  
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

### REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

1. **ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

2. **ALUNO(A): CONRADO CESAR VITORINO PEREIRA DA SILVA / COMISSÃO EXAMINADORA: DR. JOHN KENNEDY GUEDES RODRIGUES - PPGECA/UFCG (PRESIDENTE) - ORIENTADOR, DR.ª LÊDA CHRISTIANE DE FIGUEIREDO LOPES LUCENA – PPGECA/UFCG - COORIENTADORA, DR. PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO - CDSA/UFCG - EXAMINADOR EXTERNO, DR. JOÃO VICTOR STAUB DE MELO - UFSC - EXAMINADOR EXTERNO, DR. FABIANO PEREIRA CAVALCANTE - EXAMINADOR EXTERNO, DR.ª LENI FIGUEIREDO MATHIAS – UFRJ - EXAMINADORA EXTERNA (PORTARIA 25/2025). / TITULO DA TESE: “ANÁLISE DAS PROPRIEDADES DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO COM TERPOLÍMERO REATIVO E PARTÍCULAS MICRO E NANOMÉTRICAS DE CARBONATO DE CÁLCIO E DE REJEITO DA MINERAÇÃO DO QUARTZITO” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOTECNIA / HORA DE INICIO: 08:00HORAS / NO LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE PAVIMENTOS, BLOCO CT, CAMPUS SEDE DA UFCG, EM CAMPINA GRANDE, DE FORMA HÍBRIDA.**

3. **EM SESSÃO REALIZADA EM FORMATO HÍBRIDO, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O(A) ALUNO(A) FOI ARGUIDO(A) ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA TESE, SENDO-LHE ATRIBUÍDO O CONCEITO “EM EXIGÊNCIA”, SENDO QUE A POSSIBILIDADE DE APROVAÇÃO ESTÁ CONDICIONADA À AVALIAÇÃO DA NOVA VERSÃO DO TRABALHO FINAL, SEGUINDO PROCEDIMENTOS PREVISTOS NA RESOLUÇÃO DO PROGRAMA. O PRESIDENTE DA COMISSÃO EXAMINADORA, OUVIDOS OS DEMAIS MEMBROS, DEVERÁ FICAR RESPONSÁVEL POR ATESTAR QUE AS CORREÇÕES SOLICITADAS NA LISTA DE EXIGÊNCIAS FORAM ATENDIDAS NA VERSÃO FINAL DO TRABALHO. A COMISSÃO EXAMINADORA CUMPRINDO OS PRAZOS REGIMENTAIS, ESTABELECE UM PRAZO MÁXIMO DE 30 DIAS PARA QUE SEJAM FEITAS AS ALTERAÇÕES EXIGIDAS. APÓS O DEPÓSITO FINAL DO DOCUMENTO DE TESE, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, O CONCEITO "EM EXIGÊNCIA" PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O DE “APROVADO”. NA FORMA REGULAMENTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE É ASSINADA POR MIM, FLÁVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO(A), ALUNO(A) E OS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA PRESENTES.**

4. **CAMPINA GRANDE, 01 DE AGOSTO DE 2025**

5.

6.

7.

8.



Documento assinado digitalmente

Joao Victor Staub de Melo

Data: 06/08/2025 15:37:20-0300

CPF: \*\*\*.890.339-\*\*

Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

9. **JOÃO VICTOR STAUB DE MELO - UFSC - EXAMINADOR EXTERNO**

10.

11.

12.

13.

14.

15.

16.



Documento assinado digitalmente

LENI FIGUEIREDO MATHIAS LEITE

Data: 12/08/2025 08:56:06-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>**LENI FIGUEIREDO MATHIAS – UFRJ - EXAMINADORA EXTERNA**

Documento assinado eletronicamente por **Conrado Cesar Vitorino Pereira da Silva, Usuário Externo**, em 06/08/2025, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **LEDA CHRISTIANE DE FIGUEIREDO LOPES LUCENA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/08/2025, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **FABIANO PEREIRA CAVALCANTE, Usuário Externo**, em 06/08/2025, às 10:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOHN KENNEDY GUEDES RODRIGUES, PROFESSOR**, em 06/08/2025, às 11:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO (A)**, em 06/08/2025, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/08/2025, às 11:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **5596592** e o código CRC **F0CDD97B**.

## DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese à memória do meu querido pai, Conrado Pereira da Silva, cujo exemplo e apoio foram fundamentais em minha trajetória. Homem simples do interior, que, mesmo diante de tantas dificuldades, jamais mediu esforços para me oferecer as condições necessárias para que eu alcançasse o mais alto grau de instrução no Brasil. Conviver com o senhor foi uma honra indescritível. Carrego comigo, com profundo respeito e saudade, o seu nome e o legado que deixou.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, a Jesus Cristo e à Virgem Maria, autores e sustentadores da minha fé, por me capacitarem e encorajarem ao longo desta jornada, conduzindo-me com graça e força até a concretização deste trabalho.

À minha amada mãe, Rita Maria Vitorino, exemplo de força e caráter, e aos meus irmãos, Marcus e Matheus, por todo o amor, companheirismo e carinho que sempre me dedicaram. Levo vocês comigo em cada conquista. Estaremos sempre juntos!

À minha amada noiva, Sonaly Mendes, por ser meu porto seguro em todos os momentos. Pelo amor, pelo companheirismo e por estar ao meu lado em cada etapa desta jornada. Sua presença foi luz nos dias difíceis e força nos momentos de cansaço. Sem você, este caminho teria sido mais árduo e solitário.

Ao meu orientador, D.Sc. John Kennedy Guedes Rodrigues, por todos os ensinamentos, oportunidades e conselhos ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Sou profundamente grato por sua confiança, por acreditar no meu potencial e por me incentivar constantemente a seguir em frente. Levarei comigo não apenas os conhecimentos transmitidos, mas também os valiosos “puxões de orelha” que me ajudaram a crescer. Onde quer que eu chegue, o senhor será sempre lembrado com respeito, admiração e gratidão.

À minha coorientadora, D.Sc. Leda Christiane, pela orientação dedicada não apenas nesta tese, mas ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Desde os primeiros passos no curso de Engenharia Civil, ainda na monitoria, sua orientação e incentivo foram fundamentais para que eu chegasse até aqui. Minha sincera gratidão por caminhar comigo desde o início.

Ao mestre e coorientador simbólico, D.Sc. Fabiano Pereira Cavalcante, pela generosidade em compartilhar seu saber, pelos valiosos ensinamentos, pela parceria constante, pela atenção e pela didática inspiradora. Sua trajetória é um exemplo que levo comigo, e espero, um dia, alcançar a mesma competência e dedicação que tanto admiro no senhor.

Aos membros da banca de defesa de tese Prof<sup>a</sup> DSc. Leni Figueiredo, Prof<sup>o</sup> DSc. João Staub, Prof<sup>o</sup> DSc. Fabiano Pereira e Prof<sup>o</sup> DSc. Paulo Germano pela disponibilidade em contribuir com esta etapa tão importante em minha vida acadêmica.

Aos meus familiares que contribuíram de alguma forma para meu crescimento pessoal e acadêmico, em especial ao meu tio Sebastião, grande engenheiro, e minhas tias Marluci, Marlene e Marleide.

À professora DSc. Ana Maria Gonçalves por todo o apoio, orientação, companheirismo e ensinamentos que me foi passado ao longo de todos estes anos. Sempre serei grato por tudo que a senhora me ajudou ao longo da minha carreira acadêmica.

Aos colaboradores do LEP – Joseildo, Jadilson e Ladjane -, pela convivência harmônica e positiva ao longo dos anos e em especial ao técnico Arthur Felipe por todo o apoio durante a execução dos ensaios desta tese.

Ao Alexis, ao Leandro, à Clara Sousa e à professora Leni por todo o apoio e suporte durante a estadia no Rio de Janeiro para conclusão desta tese.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás, ao LAMMEN – Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao CERTBIO/UFCG – Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste, ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM/UFCG) e ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMAC/UFCG) pela realização de ensaios de caracterização que possibilitaram o desenvolvimento desta pesquisa.

À Lagos Indústria Química na pessoa da Quênia Amaral pelo fornecimento do carbonato de cálcio em escala micro e nanométrica para estudo nesta pesquisa.

A todos os professores que tive ao longo da vida que contribuíram para minha formação e que sem eles eu não teria conseguido chegar até aqui, em especial a todos os professores de Geotecnia da UFCG.

Aos grandes amigos que a convivência no LEP me presenteou ao longo de mais de 12 anos — Daniel, Christian, Paulo Roberto, Paulo Marinho e Mateus —, minha sincera gratidão por todo o apoio, pelas conversas, pelas risadas e pelos momentos marcantes que compartilhamos. Levo comigo cada lembrança com carinho.

A todos os amigos da JBR Engenharia, lugar onde tive — e sigo tendo — a oportunidade de aprender não apenas sobre engenharia, mas também sobre a vida. Sou grato por cada ensinamento, experiência e amizade construída nesse ambiente tão importante na minha formação.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Da pessoa que deu uma palavra ou atitude de incentivo à pessoa que me passou o ensinamento mais complexo, serei sempre grato a todos.

## RESUMO

A busca por soluções sustentáveis e de alto desempenho na pavimentação tem impulsionado a investigação de materiais alternativos capazes de melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência à fadiga e à deformação permanente, dos ligantes asfálticos. Nesse contexto, o rejeito de quartzito foi selecionado como modificador do ligante asfáltico devido à sua ampla disponibilidade nos polos de beneficiamento de rochas ornamentais e às suas características físico-químicas, especialmente o elevado teor de sílica, que lhe confere potencial para atuar como aditivo funcional em ligantes asfálticos. Por sua vez, o carbonato de cálcio, nas formas micro e nanométrica, também foi escolhido como modificador em razão de seu potencial antioxidante, bem como por se tratar de uma nanopartícula comercial, de fácil acesso e com custo inferior a outros materiais nanométricos. Este trabalho analisou a incorporação de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito de quartzito como modificadores do ligante asfáltico CAP 50/70, aplicados tanto isoladamente quanto em combinação com um terpolímero elastomérico reativo comercial (Polimul S74), na proporção de 1,8% em massa. Foram investigados três teores de adição dos modificadores particulados (3%, 7% e 10%), e os ligantes modificados foram comparados ao ligante de referência CAP 50/70 e um ligante de alto desempenho (AMP 60/85-E). O estudo foi conduzido em três etapas principais: (i) caracterização química, por meio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), (ii) caracterização empírica, com ensaios de penetração, ponto de amolecimento, índice de suscetibilidade térmica (IST), recuperação elástica, envelhecimento a curto prazo (RTFO) e estabilidade à estocagem, e (iii) caracterização reológica, incluindo os ensaios de grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR), Varredura de Amplitude Linear (LAS) e curva mestra. Os resultados obtidos indicaram que a incorporação isolada, das micro e nanopartículas, não promoveu alterações químicas qualitativas nos ligantes asfálticos, sugerindo interações predominantemente físicas. No entanto, a associação das partículas com o terpolímero revelou variações nas bandas de transmitância do FTIR, evidenciando a ocorrência de interações químicas. Na caracterização empírica, observou-se que os modificadores promoveram aumento da consistência dos ligantes (redução da penetração e elevação do ponto de amolecimento), melhora na estabilidade térmica (redução do IST) e menor perda de massa no RTFO, indicando maior resistência à volatilização. Os resultados reológicos confirmaram essas tendências, com redução do valor de  $J_{nr}$  no ensaio MSCR — indicador de menor suscetibilidade à deformação permanente — e melhora na classificação de nível de tráfego pelo FFL (Fator de Fadiga do Ligante). Os ligantes modificados com micropartículas apresentaram desempenho crescente com o aumento do teor, enquanto os modificados com nanopartículas atingiram melhor desempenho com 7%, indicando possível limite de saturação a partir desse ponto. Os dados da curva mestra também revelaram aumento na rigidez e na resposta viscoelástica dos ligantes modificados. Por meio do estudo, conclui-se que a adição de micro e nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de rejeito da mineração do quartzito promoveu melhorias nas propriedades físico-químicas e reológicas do ligante asfáltico, com desempenho superior àquele apresentado pelo CAP 50/70 convencional e, em alguns casos, comparável ao do AMP 60/85-E. Os teores com melhores resultados foram de 10% para micropartículas e 7% para nanopartículas. Os resultados demonstram o potencial técnico do uso de resíduos da mineração de quartzito na modificação de ligantes asfálticos, contribuindo para a valorização de resíduos industriais e para o desenvolvimento de pavimentos mais duráveis e sustentáveis.

**Palavras-chave:** nanopartículas; micropartículas; pavimento de alto desempenho; polímero elastomérico; carbonato de cálcio; quartzito; rejeito.

## ABSTRACT

The search for sustainable and high-performance solutions in pavement engineering has driven the investigation of alternative materials capable of enhancing the properties of asphalt binders. In this context, quartzite mining waste was selected as an asphalt binder modifier due to its wide availability in ornamental stone processing regions and its physicochemical characteristics, especially its high silica content, which gives it potential as a functional additive in asphalt binders. Calcium carbonate, in both micro and nanometric forms, was chosen for its well-known antioxidant potential, in addition to being a commercially available nanoparticle that is accessible and relatively low-cost compared to other nanomaterials. Based on these premises, this study evaluated the incorporation of micro and nanoparticles of calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) and quartzite mining waste as modifiers of CAP 50/70 asphalt binder, applied either individually or in combination with a commercial reactive elastomeric terpolymer (Polimul S74) at a concentration of 1.8% by weight. Three contents of particulate modifiers were investigated (3%, 7%, and 10%), and the modified binders were compared with both the reference CAP 50/70 binder and a high-performance binder (AMP 60/85-E). The study was conducted in three main stages: (i) chemical characterization using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), (ii) empirical characterization through penetration, softening point, thermal susceptibility index (TSI), elastic recovery, short-term aging (RTFO), and storage stability tests, and (iii) rheological characterization, including performance grade (PG), multiple stress creep recovery (MSCR), Linear Amplitude Sweep (LAS), and master curve analysis. The results showed that the isolated incorporation of micro and nanoparticles did not promote qualitative chemical changes in the binders, suggesting predominantly physical interactions. However, the association of these particles with the terpolymer revealed changes in FTIR transmittance bands, indicating chemical interactions that improved the mechanical performance of the binder. The empirical characterization showed that the modifiers increased binder consistency (decreased penetration and increased softening point), improved thermal stability (reduced TSI), and reduced mass loss during RTFO aging, indicating greater resistance to volatilization. Rheological results confirmed these trends, showing reduced  $J_{nr}$  values in the MSCR test—indicating lower susceptibility to permanent deformation—and improved traffic level classification based on the Fatigue Factor of the Binder (FFL). Binders modified with microparticles showed increasing performance with higher dosages, while those modified with nanoparticles achieved better results at 7%, suggesting a possible saturation limit beyond this point. Master curve data also revealed increased stiffness and improved viscoelastic response in the modified binders. Overall, the study concludes that the addition of micro and nanoparticles of  $\text{CaCO}_3$  and quartzite mining waste improved the physicochemical and rheological properties of the asphalt binder, with performance superior to that of conventional CAP 50/70 and, in some cases, comparable to AMP 60/85-E. The best-performing contents were 10% for microparticles and 7% for nanoparticles. The results demonstrate the technical potential of using quartzite mining waste in asphalt binder modification, contributing to the valorization of industrial residues and the development of more durable and sustainable pavements.

**Keywords:** nanoparticles; microparticles; high-performance pavement; elastomeric polymer; calcium carbonate; quartzite; waste.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Morfologias típicas dos diferentes políformos de $\text{CaCO}_3$ (a) calcita romboédrica (b) vaterita esférica, (c) aragonita em forma de bastão e (d) sementes de $\text{CaCO}_3$ amorfo.....	33
Figura 2 - Propriedades e aplicações do $\text{CaCO}_3$ .....	34
Figura 3 - Varredura de frequência em amostra de ligante asfáltico .....	58
Figura 4 - Varredura de amplitude no ensaio LAS .....	59
Figura 5 - Modelo de fadiga .....	61
Figura 6 - Esquema ilustrativo de cálculo do $I^R$ . .....	63
Figura 7 – Esquema ilustrativo de cálculo do $\varepsilon_T$ e do $E_f$ . .....	64
Figura 8 – Esquema ilustrativo de cálculo do FREI. ....	66
Figura 9 - – Definições de PSE baseadas no ensaio LAS.....	68
Figura 10 – Esquema ilustrativo de: (a) pico de PSE armazenada e (b) tensão de cisalhamento correspondente. ....	70
Figura 11 - Representação típica do parâmetro GR no diagrama de Espaço Black.....	75
Figura 12 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa .....	77
Figura 13 - Grânulos do terpolímero elastomérico reativo Polimul S74.....	79
Figura 14 - Micropartículas (a) e nanopartículas (b) de $\text{CaCO}_3$ .....	79
Figura 15 - Micropartículas de rejeito da mineração do quartzito. ....	80
Figura 16 - Jarro de cerâmica com esferas de zircônia e micropartículas de quartzito (a) e moinho planetário para tratamento do material (b).....	81
Figura 17 - Atividades referentes à primeira etapa de desenvolvimento da pesquisa. ....	82
Figura 18 - Difratoograma da nano- $\text{CaCO}_3$ utilizada nesta pesquisa. ....	86
Figura 19 - Difratoograma do micro-Quartzito utilizado nesta pesquisa. ....	87
Figura 20 - Imagens de MEV da micro- $\text{CaCO}_3$ (a) e nano- $\text{CaCO}_3$ (b) utilizadas nesta pesquisa. ....	89
Figura 21 - Imagens de MEV da micro (a) e nano-Quartzito (b) utilizadas nesta pesquisa...	90
Figura 22 - Análise termogravimétrica (TGA) e derivada de massa (DTG) de nano- $\text{CaCO}_3$ .	92
Figura 23 - Análise termogravimétrica (TGA) e derivada de massa (DTG) de micro-Quartzito. ....	93
Figura 24 – Imagem tipo MET de micro- $\text{CaCO}_3$ (a) e micro-Quartzito (b). ....	94
Figura 25 - Imagem tipo MET de nano- $\text{CaCO}_3$ (a) e nano-Quartzito (b).....	95
Figura 26 - Procedimento experimental correspondente a 2ª etapa da pesquisa para os ligantes sem polímero.....	98
Figura 27 - Procedimento experimental correspondente a 2ª etapa da pesquisa para os ligantes com polímero.....	98
Figura 28- Procedimento experimental correspondente a 3ª etapa desta pesquisa. ....	101
Figura 29 – Exemplo de gráfico obtido no FTIR para um ligante asfáltico.....	103
Figura 30 – Espectro de infravermelho para ligante asfáltico virgem e outro envelhecido..	105
Figura 31 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo sem adição de polímero.....	116
Figura 32 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo com adição de polímero.....	116
Figura 33 - Resultado do ensaio de penetração dos ligantes modificados com micropartículas. ....	122
Figura 34- Resultado da penetração retida dos ligante modificados com micropartículas..	123
Figura 35 - Resultado do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com micropartículas. ....	125
Figura 36 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo. ....	128



Figura 37 - Gráficos de viscosidade rotacional antes do RTFO dos ligantes em estudo. ...	134
Figura 38 - Gráficos de viscosidade rotacional após RTFO dos ligantes em estudo. ....	134
Figura 39 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo. ....	136
Figura 40 - Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas. ....	139
Figura 41 - Compliância não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo. ....	141
Figura 42- $J_{nr,diff}$ para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo. ....	144
Figura 43 - Curvas de <i>Wöhler</i> obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo. ....	145
Figura 44 – Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes sem polímero. ...	148
Figura 45 – Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes com polímero. ...	150
Figura 46 – Curvas de <i>Wöhler</i> obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo. ....	151
Figura 47 – Curvas de dano acumulado (S) x integridade (C) com base na fratura dos ligantes em estudo. ....	153
Figura 48 - Curvas de <i>Wöhler</i> obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo. ....	156
Figura 49 – Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo. ....	161
Figura 50– Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo. ....	166
Figura 51– Diagramas de Espaço Black dos ligantes em estudo. ....	169
Figura 52 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo com e sem adição de polímero. ....	172
Figura 53 - Resultado do ensaio de penetração dos ligantes modificados com nanopartículas. ....	175
Figura 54 - Resultado da penetração retida dos ligante modificados com nanopartículas. ...	178
Figura 55- Resultado do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com nanopartículas. ....	180
Figura 56 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo. ....	183
Figura 57 - Gráficos de viscosidade rotacional antes do RTFO dos ligantes em estudo. ...	190
Figura 58 - Gráficos de viscosidade rotacional após RTFO dos ligantes em estudo. ....	191
Figura 59 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo. ....	193
Figura 60- Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas. ....	195
Figura 61 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo. ....	198
Figura 62 – $J_{nr,diff}$ para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo. ....	200
Figura 63 – Curva de integridade (C) versus dano acumulado com base na PSE dos ligantes em estudo. ....	201
Figura 64- Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes sem polímero. ....	206
Figura 65– Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes com polímero. ....	208
Figura 66 – Curvas de <i>Wöhler</i> obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo. ....	211
Figura 67 – Curvas de dano acumulado (S) x integridade (C) com base na fratura dos ligantes em estudo. ....	213
Figura 68- Curvas de <i>Wöhler</i> obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo. ....	217
Figura 69 – Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo. ....	221
Figura 70 – Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo. ....	225
Figura 71– Diagramas de Espaço <i>Black</i> dos ligantes em estudo. ....	226

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos de ligantes modificados com nanopartículas .....	42
Tabela 2 - Classificação dos ligantes asfáltico segundo o valor de $J_{nr}$ .....	57
Tabela 3 - Recomendação de valores mínimos do percentual de recuperação .....	57
Tabela 4 - Classificação quanto a qualidade dos ligantes asfálticos em relação a fadiga pelo FFL .....	62
Tabela 5 - Caracterização dos ligantes asfálticos utilizados nesta pesquisa.....	83
Tabela 6 - Composição química dos modificantes utilizados na pesquisa. ....	84
Tabela 7 - Misturas produzidas na pesquisa.....	100
Tabela 8 - Descrição e abreviaturas dos ligantes asfálticos em estudo neste capítulo.....	114
Tabela 9 - Índices de oxidação dos ligantes modificados com micropartículas .....	119
Tabela 10 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFO dos ligantes em estudo .....	126
Tabela 11 - Variação de massa após RTFO dos ligantes em estudo.....	129
Tabela 12 - Recuperação elástica dos ligantes em estudo .....	131
Tabela 13 – Estabilidade à estocagem dos ligantes em estudo. ....	131
Tabela 14 - Temperaturas obtidas no ensaio PG dos ligantes em estudo.....	137
Tabela 15 - Classificação do nível de tráfego com relação ao $J_{nr}$ segundo a FHWA dos ligantes em estudo.....	143
Tabela 16 - Classificação quanto ao FFL a 19°C na PSE dos ligantes em estudo.....	147
Tabela 17- Classificação quanto ao FFL a 19°C com base na fratura dos ligantes em estudo. ....	154
Tabela 18– Índices alternativos obtidos por meio do ensaio LAS para os ligantes em estudo modificados com micropartículas .....	157
Tabela 19– Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo.....	163
Tabela 20 - Descrição e abreviaturas dos ligantes asfálticos em estudo.....	171
Tabela 21 - Índices de oxidação dos ligantes modificados com nanopartículas .....	173
Tabela 22 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFO dos ligantes em estudo. ....	181
Tabela 23 - Variação de massa após RTFO dos ligantes em estudo.....	185
Tabela 24 - Recuperação elástica dos ligantes em estudo. ....	187
Tabela 25 - Estabilidade à estocagem dos ligantes em estudo.....	188
Tabela 26 - - Resultados do grau de desempenho (PG) e estimativa de falha dos ligantes em estudo.....	193
Tabela 27- Classificação do nível de tráfego com relação ao $J_{nr}$ segundo a FHWA dos ligantes em estudo.....	199
Tabela 28 - Classificação quanto ao FFL a 19°C na PSE dos ligantes em estudo.....	204
Tabela 29 - Classificação quanto ao FFL a 19°C com base na fratura dos ligantes em estudo.....	215
Tabela 30 – Índices alternativos por meio do ensaio LAS para os ligantes em estudo modificados com micropartículas .....	218
Tabela 31 – Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo.....	223
Tabela 32 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante referência CAP 50/70 .....	231
Tabela 33 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante referência AMP 60/85-E. ....	232

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AASTHO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABEDA	Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Ag	Prata
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
ANT	Associação Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AMP	Asfalto modificado com polímero
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
Au	Ouro
BBR	Bending Beam Rheometer
EDX	Espectroscopia de raios-x
EVA	Etileno e acetato de vinila
Ca	Cálcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CH	Metila
CNF	Nanofibras de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
DRX	Difratograma de raios-x
DSR	Dynamic Shear Rheometer
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derived Thermogravimetry
EMA	Etileno Acrilato de Metila
Fe	Ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
FFL	Fator de Fadiga do Ligante
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GCC	Carbonato de cálcio mineral
GMA	Metacrilato de Glicidila
HiMA	Highly Modified Asphalt
IE	Índice de Envelhecimento
IEV	Índice de Envelhecimento de Viscosidade
IRI	Índice Internacional de Irregularidade
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
LAS	Linear Amplitude Sweep
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgO	Óxido de magnésio

micro-CaCO <sub>3</sub>	Micropartícula de carbonato de cálcio
micro-Quartzito	Micropartícula de rejeito da mineração do quartzito
MSCR	Multiple Stress Creep and Recovery
Ns	Nanosílica
nano-CaCO <sub>3</sub>	Nanopartícula de carbonato de cálcio
nano-Quartzito	Nanopartícula de rejeito da mineração do quartzito
PCC	Carbonato de cálcio precipitado
RTFO	Rolling Thin Film Oven
RET	Reativo
PG	Performance Grade
PSE	Pseudodeformação máximo armazenado
Pt	Platina
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SBR	Estireno-butadieno
SBS	Estireno-butadieno-estireno
S-VECD	Simplified Viscoelastic Continuous Damage
SHRP	Strategic Highway Research Program
TGA	Thermogravimetric Analysis
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
TTS	Superposição Tempo Temperatura
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
USAT	Ciclos de gelo e degelo em placa
VECD	Teoria do dano viscoelástico contínuo
ZnO	Óxido de zinco

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	16
1.1 Justificativa.....	18
1.2 Objetivos.....	20
1.2.1 Objetivo Geral .....	21
1.2.2 Objetivos Específicos .....	21
1.3 Hipóteses.....	21
1.4 Organização da Pesquisa.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
2.1 Pavimentos de alto desempenho .....	24
2.1.1 Ligantes asfálticos modificados.....	25
2.2 A utilização da nanotecnologia em diversos segmentos .....	29
2.2.1 Carbonato de cálcio.....	32
2.2.2 Resíduo do beneficiamento de quartzito .....	38
2.3 Ligantes asfálticos modificados com nanopartículas .....	41
2.4 Ligantes asfálticos modificados com micropartículas .....	47
2.5 Ligantes asfálticos modificados com micro/nanopartículas e polímeros .....	49
2.6 Reologia de ligantes asfálticos .....	54
2.6.1 Grau de desempenho (PG).....	56
2.6.2 Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR).....	56
2.6.3 Varredura Linear de Amplitude - LAS.....	57
2.6.4 Curva Mestre .....	72
2.6.5 Espaço black .....	73
2.7 Considerações Finais .....	76
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	77
3.1 Etapa 1 – Seleção e caracterização dos materiais.....	78
3.1.1 Ligantes asfálticos CAP 50/70 e AMP 60/85-E.....	82
3.1.2 Micro e nanopartículas de $\text{CaCO}_3$ e de rejeito da mineração do quartzito .....	83
3.2 Etapa 2 – Modificação do ligante asfáltico e envelhecimento a curto prazo .....	97
3.3 Etapa 3 – Caracterização empírica, química e reológica dos ligantes asfálticos ..	101
3.3.1 Caracterização química dos ligantes asfálticos .....	102
3.3.2 Caracterização empírica dos ligantes asfálticos.....	105
4. RESULTADOS DOS LIGANTES MODIFICADOS COM MICROPARTÍCULAS .....	114

4.1	Caracterização química dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas ....	114
4.1.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR .....	115
4.2	Caracterização empírica dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas...	121
4.2.1	Ensaio de Penetração.....	121
4.2.2	Ensaio de ponto de amolecimento (PA).....	124
4.2.3	Índice de Suscetibilidade Térmica (IST) .....	127
4.2.4	Variação de massa após RTFO .....	129
4.2.5	Ensaio de Recuperação Elástica (RE).....	130
4.2.6	Estabilidade à estocagem .....	131
4.3	Determinação das propriedades reológicas dos ligantes modificados com micropartículas.....	133
4.3.1	Viscosidade rotacional dos ligantes modificados com micropartículas.....	133
4.3.2	Grau de desempenho (PG) dos ligantes modificados com micropartículas .....	137
4.3.3	Fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR) de ligantes asfálticos modificados com micropartículas.....	140
4.3.4	Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS).....	145
4.3.5	Curva Mestra .....	160
5.	RESULTADOS DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS.....	171
5.1	Caracterização química dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas	171
5.1.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	172
5.2	Caracterização empírica dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas....	175
5.2.1	Ensaio de penetração .....	175
5.2.2	Ensaio de ponto de amolecimento (PA).....	179
5.2.3	Índice de Suscetibilidade Térmica (IST) .....	183
5.2.4	Variação de massa após RTFO .....	185
5.2.5	Ensaio de Recuperação Elástica (RE).....	187
5.2.6	Estabilidade à estocagem .....	188
5.3	Determinação das propriedades reológicas dos ligantes modificados com nanopartículas.....	190
5.3.1	Viscosidade rotacional dos ligantes modificados com nanopartículas .....	190
5.3.2	Grau de desempenho (PG) dos ligantes modificados com nanopartículas .....	193
5.3.3	Fluência e recuperação de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas sob tensão múltipla (MSCR).....	197

5.3.4	Varredura Linear de Amplitude – LAS.....	201
5.3.5	Curva Mestra .....	221
6.	RESUMO DO DESEMPENHO DOS LIGANTES EM ESTUDO .....	229
7.	CONCLUSÕES.....	234
7.1	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	236
	REFERÊNCIAS .....	238

## 1. INTRODUÇÃO

A deformação permanente é um dos principais mecanismos de deterioração dos revestimentos asfálticos, caracterizando-se pelo acúmulo irreversível de deformações plásticas resultantes da aplicação repetitiva de cargas veiculares. Este fenômeno é intensificado sob condições de elevada temperatura e de tráfego pesado. Em virtude de seu caráter progressivo e cumulativo, o revestimento asfáltico permanece susceptível à ocorrência de deformações permanentes ao longo de toda a sua vida de serviço, o que torna necessário o monitoramento sistemático e a adoção de medidas de controle específicas (MANFRO, 2022). A evolução desse tipo de deformação compromete a integridade estrutural do pavimento, acarretando a redução de sua vida útil (SUN, 2016).

O trincamento por fadiga representa outro processo de deterioração, com impacto direto na durabilidade dos pavimentos asfálticos. Este mecanismo resulta da aplicação repetida de carregamentos cíclicos, que geram tensões e deformações internas na camada de revestimento. A repetição dessas solicitações induz à nucleação de microfissuras, cuja propagação e posterior coalescência originam trincas visíveis na superfície do pavimento. A progressão do dano por fadiga favorece o surgimento de manifestações patológicas mais severas, como panelas, remendos e trincas em padrão de "couro de jacaré", comprometendo o desempenho funcional e estrutural da via.

Nesse contexto, a modificação dos ligantes asfálticos tem sido empregada como estratégia para melhorar o desempenho mecânico dos pavimentos, com ênfase no enfrentamento dos mecanismos de deformação permanente e trincamento por fadiga, contribuindo para o aumento da segurança viária e da durabilidade das rodovias. Essa modificação pode ser realizada por meio da incorporação de diversos aditivos, tais como polímeros, *filleres* minerais, fibras e, mais recentemente, micro e nanomateriais, os quais têm demonstrado viabilidade técnica e econômica para aplicações em engenharia de pavimentos (ANUPAM *et al.*, 2022).

A incorporação de micro e nanopartículas aos ligantes asfálticos tem ganhado destaque devido a características vantajosas como baixa sensibilidade à temperatura, elevada ductilidade, ampla área superficial específica, alta resistência à deformação permanente e reduzida resistividade elétrica (AZAHAR *et al.*, 2015). De acordo com



Santos *et al.* (2015) esses materiais podem contribuir para a construção de pavimentos mais duráveis, com maior resistência a trincas por fadiga, fissuração térmica, ação da água e, principalmente, à deformação permanente.

Nesse contexto, micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) têm se mostrado promissoras para a modificação de ligantes, especialmente por apresentarem baixo custo de produção e elevada área superficial. Essas características favorecem o controle das propriedades reológicas e o reforço das características mecânicas do ligante (HE *et al.*, 2013). O  $\text{CaCO}_3$  é amplamente utilizado como carga, extensor ou pigmento em diversas indústrias. Em plásticos, contribui para o aumento da resistência mecânica, rigidez e estabilidade dimensional; na indústria da borracha, melhora a elasticidade, resistência ao desgaste e durabilidade; além de ser empregado nos setores de pavimentação, construção civil, farmacêutico, de tintas e papel, entre outros (TSUZUKI; PETHICK; MCCORMICK, 2000; SARGHEINI; ATAIE; SALILI, 2011).

As micro e nanopartículas, oriundas do resíduo do beneficiamento de quartzito ornamental, também são exemplos de material com potencial para aplicação na modificação de ligantes asfálticos. Estas já são utilizadas na fabricação de massas cerâmicas e na construção civil e contribuem para a melhoria de propriedades mecânicas e redução de custos. Embora os estudos voltados especificamente à pavimentação ainda sejam escassos, Deschamps *et al.* (2022) apontam que esse resíduo é adequado para a estabilização de solos em camadas de base e apresenta potencial para ser utilizado na modificação de ligantes. Por se tratar de um rejeito cuja disposição inadequada pode causar impactos ambientais, seu aproveitamento em pavimentação representa uma alternativa sustentável, ao mesmo tempo em que melhora o desempenho mecânico dos ligantes.

A modificação de ligantes asfálticos com polímeros também é amplamente estudada e aplicada, visando melhorar o desempenho das misturas asfálticas em condições adversas de tráfego e clima. Dentre os modificadores disponíveis, o terpolímero reativo S74 tem se destacado devido à sua estrutura química específica e capacidade de aprimorar as propriedades reológicas do ligante. Composto por estireno, butadieno e isopreno, o S74 apresenta características elastoméricas e alta reatividade química com o ligante asfáltico (SOUSA *et al.*, 2020), favorecendo a

formação de uma rede polimérica estável na matriz do ligante. Essa estrutura resulta em um material com maior elasticidade e resistência à deformação permanente. Estudos indicam que a adição de 3% a 5% de S74 ao CAP 50/70 pode aumentar o módulo de elasticidade em até 40%, em comparação ao ligante convencional (ARAÚJO *et al.*, 2019).

Um dos principais benefícios do uso do S74 é a melhoria do desempenho do ligante em diferentes faixas de temperatura. Pesquisas demonstram que o ligante modificado apresenta maior rigidez em altas temperaturas, o que reduz a formação de trilhas de roda, e mantém boa flexibilidade em baixas temperaturas, minimizando a ocorrência de fissuração térmica (SILVA; FERNANDES, 2021). Além disso, ensaios de envelhecimento acelerado (RTFOT + PAV) mostram que o S74 contribui para uma maior resistência à oxidação, prolongando a vida útil do pavimento (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Em aplicações práticas, misturas asfálticas com ligante modificado por S74 têm apresentado maior resistência à fadiga e melhor adesividade aos agregados, reduzindo problemas como desagregação e sensibilidade à umidade (PEREIRA *et al.*, 2020). Essas características tornam o material especialmente adequado para vias de alto volume de tráfego e regiões com grandes variações climáticas.

Diante desse panorama, esta pesquisa avaliou o impacto da modificação do ligante asfáltico convencional com o terpolímero reativo S74, micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), bem como micro e nanopartículas obtidas a partir do resíduo da mineração de quartzito ornamental.

## **1.1 Justificativa**

As misturas asfálticas sofrem deterioração devido à oxidação provocada pelas intempéries. Este efeito de envelhecimento reduz as propriedades viscoelásticas do material e torna os ligantes asfálticos mais rígidos. Uma vez que elevados valores de rigidez são alcançados, o material torna-se quebradiço e sua capacidade de suportar cargas cíclicas oriundas do tráfego é reduzida, apresentando trincas em escalas microscópicas e macroscópicas. Como resultado, a vida útil dos pavimentos diminui, exigindo manutenção frequente e dispendiosa (COSTA *et al.*, 2023).

Uma possível solução para esse problema é o desenvolvimento de novos materiais asfálticos. A adição de polímeros para a modificação de ligantes asfálticos

já é uma realidade na indústria de pavimentação, pois existem ligantes de alto desempenho modificados com SBS, por exemplo. Apesar da existência de ligantes modificados com polímeros comercializados, a busca por novos polímeros que possam ser utilizados nessa modificação com o objetivo de melhorar a resistência do pavimento à deformação permanente e trincamento por fadiga, reduzindo os custos com operações e manutenções ao longo da vida útil do pavimento (LUZ *et al.*, 2021).

Além da modificação com polímeros, pesquisadores (e.g., MELO *et al.*, 2023; HAMED I *et al.*, 2023; DUAN *et al.*, 2022; AMELI *et al.*, 2020) têm explorado a introdução de micro e nanomateriais na engenharia rodoviária para melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos, como viscoelasticidade, resistência ao escoamento a altas temperaturas, e resistência ao envelhecimento e à fadiga.

A utilização de micro e nanomateriais em ligantes asfálticos tem aumentado, uma vez que eles possuem características que podem melhorar o desempenho dos pavimentos como, alta sensibilidade à temperatura, elevada ductilidade, grande área de superfície, elevada resistência à deformação e reduzida resistividade elétrica (AZAHAR *et al.*, 2015). A modificação de ligantes asfálticos com micro e nanomateriais podem levar à construção de pavimentos mais resistentes às trincas por fadigas, às trincas por temperatura, às deformações permanentes e à ação deletéria da água (SANTOS *et al.*, 2015).

De maneira geral, estudos apontam que, quando estes materiais são usados como modificador de ligantes asfálticos, há uma melhora das propriedades reológicas e do desempenho mecânico (MUBARAKI *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2017 NAZARI; NADERI; MOGHADAS NEJAD, 2018; ZHANG *et al.*, 2019; WANATASANAPAN; ABDULLAH; GUNNASEGARAN, 2020; WEN *et al.*, 2020). Ao mesmo tempo, estudos que analisaram o desempenho de misturas asfálticas modificadas por nanopartículas de carbonato de cálcio também apontam um desempenho superior, sobretudo, no que diz respeito ao fenômeno da deformação permanente e aumento da resistência à ação da água na mistura asfáltica (HAMED I; MOGHADAS NEJAD; OVEISI, 2015; RAZAVI; KAVUSSI, 2020).

O descarte inadequado dos rejeitos do beneficiamento do quartzito causa graves impactos ambientais. Esses resíduos contaminam o solo com substâncias químicas, reduzindo sua fertilidade e permeabilidade, e podem atingir corpos hídricos,

provocando assoreamento e alterações na qualidade da água, o que afeta ecossistemas e o abastecimento humano (BRASIL, 2010; CETESB, 2019). A dispersão de partículas pelo vento gera poeira fugitiva, que prejudica a vegetação e pode causar doenças respiratórias, como a silicose, em comunidades próximas (FUNDACENTRO, 2020). Além disso, o acúmulo irregular desses materiais aumenta o risco de erosão e deslizamentos, enquanto a perda de habitats naturais reduz a biodiversidade local. Para minimizar esses danos, é essencial adotar práticas como o armazenamento correto dos rejeitos, a reciclagem dos resíduos e a recuperação de áreas degradadas, em conformidade com a legislação ambiental (IBAMA, 2018). Neste sentido, a utilização dos rejeitos da mineração e beneficiamento do quartzito na indústria da pavimentação emerge como uma alternativa importante no aspecto de dar uma destinação ambientalmente mais correta para este passivo da indústria (RAZAVI; KAVUSSI, 2020).

Na busca por ligantes asfálticos com desempenho aprimorado, justifica-se a utilização combinada de modificadores com naturezas distintas, cujos efeitos se complementam na matriz asfáltica. A incorporação de partículas em escala micro e nanométrica tende a aumentar a rigidez do ligante, favorecendo a resistência à deformação permanente. Em contrapartida, a adição de polímeros contribui para o aumento da elasticidade e da capacidade de recuperação do material, propriedades diretamente associadas à resistência à fadiga. Dessa forma, a combinação desses dois tipos de modificadores configura uma abordagem tecnicamente consistente para o desenvolvimento de ligantes com desempenho equilibrado frente às solicitações mecânicas e ambientais características do serviço em pavimentos.

Embora a adição isolada de polímeros ou de partículas micro e nanométricas já tenha demonstrado melhorias nas propriedades de resistência ao afundamento da trilha de roda e ao trincamento por fadiga (FANG *et al.*, 2016), a incorporação simultânea desses modificadores ainda é pouco explorada na literatura técnica. Nesse contexto, esta pesquisa busca contribuir para o avanço do conhecimento na área, investigando os efeitos da modificação combinada sobre o comportamento do ligante asfáltico. Espera-se, com isso, fomentar o desenvolvimento de materiais alternativos para a pavimentação que apresentem desempenho potencialmente superior em relação aos materiais tradicionalmente utilizados.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Analisar a incorporação de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração de quartzito, tanto isoladamente quanto em combinação com terpolímero reativo. nas propriedades empíricas, químicas e reológicas da modificação do ligante asfáltico CAP 50/70.

### **1.2.2 Objetivos Específicos**

- Investigar as alterações químicas e microestruturais em ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e rejeito de quartzito e terpolímero S74;
- Avaliar o efeito do envelhecimento oxidativo nos ligantes asfálticos modificados e no ligante asfáltico de alto desempenho do tipo AMP 60/85-E;
- Avaliar a resistência à fadiga por meio do dano característico e do aspecto de rigidez dos ligantes asfálticos modificados com micro e nanopartículas e terpolímero reativo;
- Analisar a resistência à deformação permanente de ligantes asfálticos modificados com micro e nanopartículas e terpolímero reativo;
- Analisar comparativamente o efeito da dimensão das partículas estudadas (micro e nano) de cada modificador no desempenho reológico dos ligantes modificados a partir das propriedades reológicas avaliadas.

## **1.3 Hipóteses**

As variações térmicas, juntamente com o aumento das cargas e frequência das solicitações de tráfego, têm causado degradação prematura dos revestimentos asfálticos. Os materiais tradicionais utilizados nos revestimentos asfálticos não atendem o aumento de demanda de tráfego, então, torna-se necessário o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho frente às crescentes solicitações mecânicas. Nesse contexto, a utilização de ligantes asfálticos modificados

com polímeros tem se consolidado como uma solução eficaz, proporcionando pavimentos com desempenho aprimorado.

Portanto, o escopo desta pesquisa é a investigação do efeito da adição de um polímero reativo, micro e nano partículas de resíduo de mineração do quartzito e nano e micropartículas de carbonato de cálcio em um ligante asfáltico convencional, assim como a análise do comportamento da aplicação destes materiais em masterbatches, ou seja, adicionados simultaneamente no ligante asfáltico. De forma ampla, busca-se alcançar o desempenho de um ligante AMP 60/85-E com materiais alternativos utilizados de forma isolada e/ou de forma simultânea.

Assim, as hipóteses levantadas nesta pesquisa são:

- A modificação de ligantes asfálticos com micro e nanopartículas de carbonato de cálcio é capaz de produzir um produto com propriedades reológicas semelhantes aos de um ligante AMP 60/85-E;
- A modificação de ligantes asfálticos com micro e nanopartículas de resíduo de quartzito é capaz de produzir um produto com propriedades reológicas semelhantes aos de um ligante AMP 60/85-E;
- A união entre o aumento de rigidez característico da incorporação de partículas micro e nanométricas com o incremento de elasticidade e resiliência promovido pela incorporação de polímeros na matriz asfáltica promove a criação de um ligante asfáltico de alto desempenho, com boas propriedades tanto de resistência à deformação permanente quanto de resistência à fadiga;

#### **1.4 Organização da Pesquisa**

O presente trabalho foi estruturado em seis capítulos, conforme apresentado a seguir:

Capítulo 1 – Introdução: este capítulo traz uma introdução sobre o tema a ser abordado por este estudo, apresentando sua relevância e importância. Além disso, são definidos o objetivo geral e específicos do estudo e é apresentada a organização da pesquisa.

Capítulo 2 – Revisão bibliográfica: este capítulo apresenta a fundamentação teórica utilizada como suporte para a realização do estudo proposto.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos: este capítulo define e descreve o programa experimental e a metodologia utilizada para o estudo do comportamento químico, empírico e reológico dos ligantes asfálticos estudados nesta pesquisa.

Capítulo 4 – Apresentação e análise dos resultados dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas: através da execução do programa experimental, este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos levando em consideração normativas e pesquisas realizadas anteriormente.

Capítulo 5 – Apresentação e análise dos resultados dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas: de forma análoga ao exposto do Capítulo 4.

Capítulo 6 – Resumo do desempenho dos ligantes asfálticos em estudo: uma síntese dos resultados apresentando as tendências observadas nesta pesquisa.

Capítulo 7 – Conclusões: este capítulo destina-se a apresentar as principais conclusões obtidas com o estudo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão de literatura científica abordou os fundamentos essenciais para a pesquisa, com foco nos pavimentos asfálticos e seus principais defeitos, em especial a deformação permanente e o trincamento por fadiga, analisando-se ligantes asfálticos de alto desempenho. Discutiu-se também a modificação de materiais por meio de micro e nanopartículas, com ênfase na aplicação dessas tecnologias em ligantes asfálticos. Os materiais investigados incluíram micro e nanopartículas de carbonato de cálcio e resíduos do beneficiamento do quartzito, avaliando-se seu potencial para melhorar o desempenho dos ligantes. Por fim, explorou-se a reologia dos materiais asfálticos, detalhando os principais ensaios utilizados para caracterizar suas propriedades reológicas.

### 2.1 Pavimentos de alto desempenho

As elevadas taxas de solicitação do pavimento devido ao tráfego e as altas cargas de esforços mecânicos que o pavimento é submetido torna necessário a produção de pavimentos asfálticos de alto desempenho. Uma das maneiras de alcançar esse objetivo é com uso de materiais com propriedades modificadas, dentre eles o ligante asfáltico, que influencia de maneira direta no desempenho do pavimento e é fundamental para aumentar a resistência aos principais defeitos presentes no revestimento asfáltico (COSTA *et al.*, 2023).

A construção de pavimentos de alto desempenho oferece uma série de vantagens tanto do ponto de vista técnico quanto econômico. Primeiramente, esses pavimentos são projetados para apresentar uma durabilidade maior em comparação aos convencionais, o que se traduz em uma vida útil prolongada e em uma menor necessidade de intervenções frequentes. Essa durabilidade é essencial, pois permite que o pavimento resista ao desgaste causado por cargas pesadas e condições climáticas adversas, reduzindo, a frequência e os custos associados à manutenção e aos reparos. Além disso, a menor necessidade de manutenção contribui para a minimização das interrupções no tráfego, melhorando o fluxo de veículos e reduzindo os congestionamentos (ZHANG *et al.*, 2020).

Xu *et al.* (2020) apontam que do ponto de vista da segurança, os pavimentos são desenvolvidos para proporcionar maior aderência e resistência ao deslizamento,



bem como para otimizar a drenagem da água, especialmente em condições de chuva. Adicionalmente, a qualidade da superfície de rodagem é superior, proporcionando uma condução mais suave e confortável, o que não só melhora a experiência do usuário, mas também contribui para a redução do desgaste dos veículos.

Outra vantagem desses pavimentos é a sua capacidade de suportar cargas elevadas e tráfego intenso, o que os torna adequados para vias de grande fluxo de veículos pesados, como rodovias e estradas industriais. Essa capacidade de suporte é fundamental para a preservação da integridade estrutural do pavimento ao longo do tempo.

Do ponto de vista ambiental, a construção de pavimentos de alto desempenho também se mostra vantajosa, uma vez que a sua maior durabilidade implica em uma redução na demanda por recursos naturais e materiais ao longo do ciclo de vida da malha viária. Além disso, o uso de tecnologias e materiais avançados pode contribuir para a redução da pegada de carbono associada tanto à construção quanto à manutenção desses pavimentos.

A obtenção de pavimentos de alto desempenho em rodovias com tráfego elevado e cargas pesadas requer necessariamente o emprego de ligantes modificados, visto que tais condições operacionais aceleram os processos de degradação, comprometendo substancialmente a vida útil da estrutura (CERATTI; REIS, 2021).

### **2.1.1 Ligantes asfálticos modificados**

De acordo com a Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos – ABEDA (2021) o ligante modificado é um ligante asfáltico produzido a partir da modificação do cimento asfáltico de petróleo (CAP), que conferem propriedades superiores às misturas asfálticas convencionais, reduzindo os tipos mais frequentes de falha nos revestimentos do pavimento, tais como trincamento por fadiga, deformação permanente etc.

Zhang (2019) define como agente modificador de ligante asfáltico um material orgânico natural, artificial ou inorgânico adicionado ao ligante asfáltico ou à mistura asfáltica com a função de elevar a sua resistência à deformação permanente em altas temperaturas sem afetar a seu desempenho nas demais propriedades.

Dentre os diversos tipos de modificadores, os mais comumente utilizados são os polímeros. Esses materiais são o resultado do encadeamento de mais de dez mil átomos de carbono, podendo ser obtidos de maneira natural ou sintética (SANTOS *et al.*, 2018). Os polímeros podem ser classificados quanto ao seu comportamento frente às variações térmicas:

- Termorrígidos: quando não se fundem, sofrem deterioração a uma temperatura limite e endurecem de maneira irreversível quando aquecidos a determinada temperatura, como exemplo, as resinas epóxi, o poliéster e o poliuretano;
- Termoplásticos: fundem-se e se tornam maleáveis, reversivelmente, quando aquecidos, como exemplo, o polietileno, polipropileno e o PVC (policloreto de vinila);
- Elastoméricos: sofrem decomposição antes de amolecer quando aquecidos e tem características elásticas, por exemplo, o SBR (styrene butadiene rubber);
- Elastoméricos termoplásticos: possuem comportamento termoplástico quando aquecidos e muito elásticos quando resfriados, por exemplo, o EVA (etileno acetato de vinila) e o SBS (styrene butadiene styrene).

Dessa forma, os tipos de modificadores, a composição química do ligante e, quando aplicável, o uso de agentes compatibilizantes exerce influência direta nas propriedades dos ligantes modificados. Um dos principais modificadores de alto desempenho é o polímero elastomérico SBS (estireno-butadieno-estireno), cuja estrutura favorece tanto a adesividade ao agregado quanto a elasticidade do ligante. Além disso, a resistência ao envelhecimento e à oxidação também são significativamente aprimoradas, tornando o ligante modificado uma opção ideal para a construção de pavimentos de alto desempenho (CERATTI, 2015).

De acordo com Santos *et al.* (2018) a mistura do ligante asfáltico com o polímero SBS precisa ser feita em um misturador de alto cisalhamento a uma temperatura de aproximadamente 180°C, sendo fundamental que exista uma compatibilidade entre o polímero e o ligante para que a mistura seja efetiva. A classificação dos ligantes modificados por polímeros elastoméricos acontece de

maneira diferente dos ligantes convencionais, pois consideram o ponto de amolecimento e a recuperação elástica a 25°C em vez da penetração. Existem três tipos de ligantes modificados por polímeros elastoméricos e que já são usados para a construção de pavimentos de alto desempenho: 55/75-E, 60/85-E e 65/90-E (Santos *et al.*, 2018).

De acordo com Miranda e Souza (2020) eles, de maneira resumida, são um ligante asfáltico modificado com polímeros elastoméricos de SBS, RET e outros aditivos que, sob condições especiais de processo apresentam características de alto desempenho, tais como: termo sensibilidade reduzida, ponto de amolecimento elevado, resistência a tensões térmicas e mecânicas repetidas (elasticidade) e resistência ao envelhecimento.

De maneira geral, esses ligantes quando comparados ao ligante convencional apresentam maior estabilidade em temperaturas elevadas e maior flexibilidade em se tratando de temperaturas mais baixas. Vale destacar que esses ligantes já são comercializados e usados com o objetivo de alcançar um pavimento de melhor qualidade, pois o uso deles melhora as propriedades físicas, mecânicas e químicas dos pavimentos flexíveis, conseqüentemente, reduzindo o surgimento da deformação permanente e do trincamento por fadiga (CERATTI, 2015).

Outro tipo ligante modificado por polímero utilizado na construção de pavimentos de alto desempenho é o HiMA (Highly Modified Asphalt), que se trata de ligantes asfálticos utilizando altas concentrações de polímero, em geral, o estireno-butadieno-estireno (SBS). A alta concentração deste polímero, em teores de 7 a 8% confere ao ligante asfáltico um elevado desempenho frente à deformação permanente e ao trincamento por fadiga em comparação ao ligante não-modificado. Essa composição resulta em um melhor desempenho do pavimento em relação à deflexão de sua condição estrutural, ao trincamento, às trilhas de roda, entre outros. Outra vantagem do HiMA, é que tem uma amplitude térmica que varia de -30°C a 70°C. Assim, o HiMA mantém suas características elastoméricas, o que diminui a deformação permanente do ligante em altas temperaturas e elimina seu comportamento frágil em baixas temperaturas (MELO, 2014).

Essa nova tecnologia pode aumentar a taxa de polímero SBS a mais que o dobro da empregada em ligantes modificados comuns, além de ser uma mistura viável e

de fácil aplicação em campo. HiMA apresenta uma resistência à fadiga e à deformação permanente maior que os ligantes modificados por polímeros elastoméricos convencionais tipo 55/75, 60/85 e 65/90, tendo em vista a sua concentração de polímeros. Desta maneira, o HiMA pode ser visto como um “polímero modificado por ligante” do que um ligante modificado por polímero (REIS *et al.*, 2016).

O desempenho do HiMA é baseado na alteração do seu comportamento reológico: em baixas concentrações de polímero, o ligante asfáltico é a fase contínua e domina o comportamento reológico; a partir de um percentual crítico, o polímero passa a formar uma rede contínua, tornando-se a fase dominante e conferindo ao ligante características típicas de um elastômero.

Polímeros SBS podem absorver até dez vezes seu peso quando adicionado ao ligante portanto, quando 2,5% de polímero SBS é adicionado ao ligante, o ligante modificado vai se comportar como se fosse composto por 25% de elastômero e 75% de ligante. Neste caso, a fase predominante na matriz ligante-polímero continua sendo a asfáltica e as propriedades predominantes serão a do ligante asfáltico. No entanto, ao acrescentar percentagens maiores que 7,5% de SBS, o ligante modificado irá se comportar predominantemente como um elastômero devido ao fenômeno de inversão de fases, como uma rede polimérica contínua e resistente.

Logo, as propriedades do HiMA incluem alto ponto de amolecimento, elevado módulo, grande elasticidade e resiliência (REIS *et al.*, 2016).

A inserção de alto teor de polímero na matriz asfáltica, acima de 5%, tem o objetivo de desenvolver uma rede polimérica contínua, atuante como um reforço elástico no ligante, que reduz a propagação de fissuras pelo ligante asfáltico (BLAZEJOWSKI *et al.*, 2015). De acordo com Melo (2014) a tecnologia HiMA tem sua utilização permitida em várias aplicações na pavimentação devido a combinação de sua baixa viscosidade com alto desempenho mecânico, dentre essas aplicações os autores citam:

- Em camadas de rolamento: é possível a construção de pavimentos com espessuras reduzidas e desempenho igual ou superior aos convencionais quando à fissuração e à deformação permanente, devido à alta quantidade de polímeros.

- Em camadas de base e binder: devido à sua elevada resistência à fadiga, a tecnologia HiMA proporciona o dimensionamento de camadas mais finas e com maior durabilidade.
- Em tratamentos superficiais: a tecnologia HiMA também pode ser usada em tratamentos superficiais a quente, pois sua elevada coesão e grande capacidade elástica, juntamente com reduzida viscosidade são características apropriadas para essa função.

De acordo com Silva (2018) a modificação de ligantes com SBS, no teor de 7,5%, formando o ligante HiMA, confere aos ligantes asfálticos propriedades que são capazes de resistir a níveis de deformação superiores aos ligantes modificados com uma quantidade menor de polímero, e consequentemente obter uma maior vida útil.

No entanto, o desenvolvimento de pavimentos de alto desempenho carece de estudos em novas tecnologias para a modificação, destacando a prospecção de materiais alternativos, como as nanopartículas.

## **2.2 A utilização da nanotecnologia em diversos segmentos**

De acordo com Melo (2014) o desenvolvimento da engenharia por muitos anos aconteceu usando as propriedades dos materiais convencionais, no entanto estes possuem limitações para algumas aplicações do dia a dia, levando ao seu aperfeiçoamento e desenvolvimento de novos materiais. Nesse cenário, surge a nanotecnologia que é a utilização de matéria na escala da milionésima parte de um milímetro, combinado, artificialmente, partículas ou moléculas para produzir estruturas que apresentam propriedades e funções variadas das encontradas na matéria em escala micro ou macro (FOLADORI; INVERZZINI, 2022).

Os materiais nanoestruturados são materiais com uma estrutura cuja escala de comprimento é da ordem de alguns nanômetros, tipicamente de 1nm até 100 nm (GLEITER, 2019). Entretanto, a definição de nanomateriais também pode ser usada para dimensões de até centenas de nanômetros, a depender das mudanças das características dos materiais sintetizados relacionada à maior relação superfície específica/volume (MARINHO FILHO *et al.*, 2019). Assim, nesses últimos anos, o uso de nanomateriais tem se mostrado como método promissor na modificação de

materiais para a produção de tecnologias avançadas no uso em várias áreas, incluindo a engenharia.

De maneira geral, a nanoescala refere-se a partículas com diâmetro de  $1 \times 10^{-9}$  metros, o que corresponde a um nanômetro (nm), compreendendo aproximadamente o tamanho de dois átomos empilhados. Todos os materiais são formados por nanopartículas em sua essência, pois consistem em arranjos atômicos. Os nanomateriais, porém, são especialmente projetados nessas dimensões, adquirindo propriedades únicas devido a dois fenômenos principais: efeitos quânticos e aumento da área superficial (FANG *et al.*, 2013).

Os efeitos quânticos ocorrem em nanoescala devido ao confinamento eletrônico. Quando partículas atingem dimensões comparáveis ao comprimento de onda dos elétrons ( $\approx 1\text{--}100$  nm), suas propriedades eletrônicas sofrem alteração. Isso ocorre porque os elétrons passam a ocupar níveis de energia discretos (quantizados), em vez de bandas contínuas, como em materiais macroscópicos. Como resultado, propriedades como condutividade elétrica, resistência mecânica e comportamento óptico podem ser diferentes — por exemplo, nanopartículas de ouro exibem cores variáveis (vermelho, roxo ou azul) dependendo do tamanho, um fenômeno impossível no ouro em sua forma convencional (MURPHY *et al.*, 2015).

Além disso, a área superficial elevada (que cresce exponencialmente com a redução do tamanho) aumenta a reatividade química e a capacidade de interação com outros materiais. Essa combinação de efeitos quânticos e superficiais permite aplicações inovadoras, como catalisadores mais eficientes, sensores ultra precisos e materiais com resistência mecânica satisfatória (ZHANG *et al.*, 2018).

De acordo com Ferreira (2016) os nanomateriais mais estudados nas áreas da medicina, alimentos, cosméticos e engenharia, atualmente, são os seguintes:

- 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 ( $\text{SiO}_2$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
- Metais – ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt) e ferro (Fe)

Na engenharia civil em específico, Tobón *et al.* (2012) usaram nanopartículas de sílica com o objetivo de elevar a resistência mecânica de corpos-de-prova argamassa, por meio da adição de 5 e 10% de nanosílica comercial ao cimento Portland. Os autores identificaram que a adição de nanosílica tem efeito positivo na resistência à compressão simples de argamassas, sendo que os maiores resultados foram encontrados para a adição de 10% com acréscimo de resistência de 90% após 3 dias de cura. Além disso, depois de 7 dias de cura, o corpo de prova com 10% de nanosílica mostrou a mesma resistência do corpo de prova de controle depois de 28 dias de cura.

Melo e Trichês (2017) verificaram as propriedades do concreto de cimento Portland modificado com nano de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) para uso em pavimentos rígidos. Os autores usaram cimento Portland CPPII-Z-32 e três maneiras de dióxido de titânio: anatase I (entre 10-30 nm), anatase II (entre 50-80 nm) e rutilo (entre 10 – 40 nm). As misturas, nos teores de 3%, 6% e 10%, foram submetidas ao procedimento de cura e ensaiadas após 3, 7 e 28 dias. Os resultados mais satisfatórios foram alcançados pela adição de anatase II e rutilo, quanto aos aspectos de resistência a compressão simples e diminuição da porosidade do material, reduzindo o ataque de agentes agressivos e poluentes à estrutura.

As pesquisas de Zhang *et al.* (2015), Saltan, Terzi e Karahancer (2019), Ramadhasyah *et al.* (2020), Wang *et al.* (2021), Marinho Filho *et al.* (2022), Sousa Neto *et al.* (2022) evidenciam o crescimento no interesse pelo emprego de nanopartículas para a obtenção de pavimentos com alto desempenho. No entanto, inúmeros nanomodificadores com potencial para a modificação de ligantes asfálticos ainda não foram amplamente explorados, tais como as nanopartículas de carbonato de cálcio, que são materiais consolidados em outras áreas, como o caso da indústria de cerâmicas e serão foco desse estudo. Além disso, atrelado à produção de pavimentos de alto desempenho surge a necessidade de preocupação com o meio ambiente, o que levou esta pesquisa a focar, ainda, em materiais na escala nanométrica obtidos por meio do resíduo do beneficiamento de quartzito.

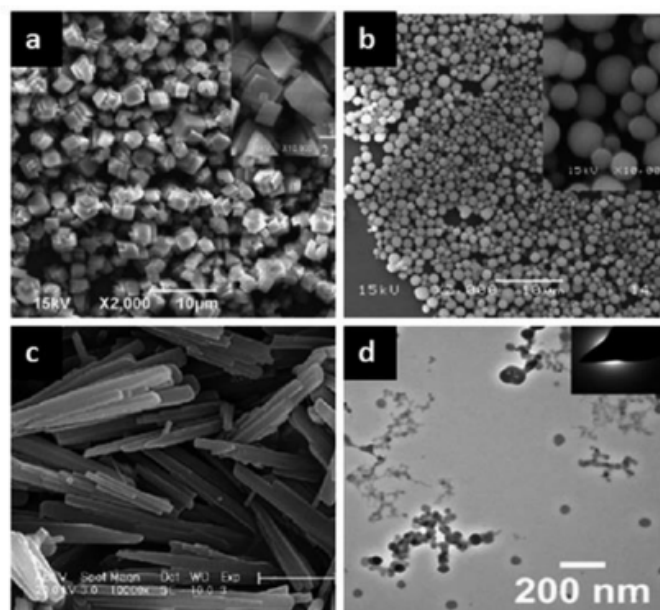
### 2.2.1 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é um composto disponível na natureza, corresponde a 4% da crosta terrestre, é de baixo custo e minerado em todo o mundo. Ele está disponível em variados tamanhos de partículas, dentre eles em nanopartículas, e suas formas mais comuns incluem calcário, mármore, calcita, giz e dolomita (PETRIE, 2016). Além disso, ele é biocompatível, monocristalino, inodoro e praticamente insolúvel em água. Em consequência de sua disponibilidade e de suas propriedades diferenciadas, apresenta aplicação em vários setores industriais (THRIEVENI *et al.*, 2016).

Esse composto inorgânico apresenta diferentes polimorfos cristalinos anidros: calcita, quando seus cristais apresentam a forma romboédrica ou trigonal; aragonita, quando eles têm a forma ortorrômbica; e vaterita, quando a cristalização ocorre segundo o sistema hexagonal (TANG; YU; ZHAO, 2019). Esse polimorfismo (Figura 1) confere diferenças em solubilidade, processabilidade e estabilidade físico-química. A calcita é termodinamicamente a morfologia mais estável, enquanto a aragonita é metaestável e transita irreversivelmente em calcita a  $400^\circ\text{C}$  e, a vaterita, morfologia menos prevalente também metaestável, se transforma em calcita e aragonita sob condições geológicas (CHONG; SHEIKHOLESAMI, 2011). O carbonato de cálcio também pode ser encontrado em sua forma amorfa ou hidratada, como, por exemplo, carbonato de cálcio monohidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e carbonato de cálcio hexahidratado ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (TANG; YU; ZHAO, 2019).



**Figura 1 - Morfologias típicas dos diferentes poliformos de  $\text{CaCO}_3$  (a) calcita romboédrica (b) vaterita esférica, (c) aragonita em forma de bastão e (d) sementes de  $\text{CaCO}_3$  amorfo**



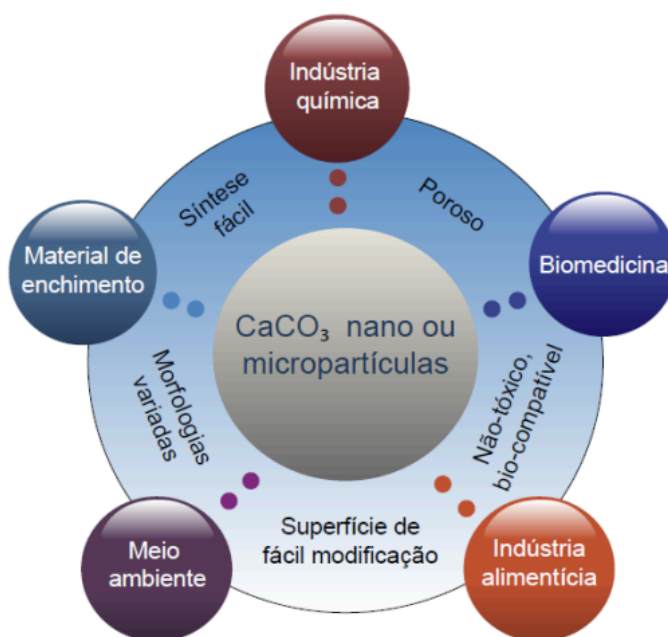
**Fonte:** Boyjoo, Pareek e Liu, (2014)

Carbonato de cálcio é utilizado em plásticos, borrachas, adesivos, revestimentos e resinas termofixas. Na indústria de papel, o  $\text{CaCO}_3$  é a partícula mais utilizada como elemento inorgânico de reforço devido ao baixo custo e alta capacidade de melhorar as propriedades dos polímeros como módulo de Young e resistência à tração (LIXIA *et al.*, 2015). A rigidez do compósito obtido é levemente modificada, mas o limite de elasticidade e a resistência máxima aumentam consideravelmente com a diminuição do tamanho das partículas de  $\text{CaCO}_3$  (KISS; FEKETE; PUKÁNSZKY, 2017).

De acordo com Altiner (2018) o  $\text{CaCO}_3$  tem sido amplamente usado como material de enchimento em diversas indústrias (papel, tinta, plástico, borracha etc.), dependendo de sua pureza, opacidade, grau de brancura, forma das partículas, reologia, área superficial específica, distribuição granulométrica, hidratação ou propriedades de absorção de óleo.

A Figura 2 mostra como algumas das das partículas de  $\text{CaCO}_3$  podem influenciar nas aplicações correspondente.

**Figura 2 - Propriedades e aplicações do  $\text{CaCO}_3$**



**Fonte:** Boyjoo, Pareek e Liu, (2014)

Frequentemente encontrado em jazidas de calcário, dolomita e mármore, o carbonato de cálcio mineral (GCC) possui partículas com granulometria superior a 1 micrômetro, pureza química entre 80 e 99% e impurezas como óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (DENHOLM; WILLIAMS; HARDY, 2013). Em razão das propriedades menos específicas de pureza, tamanho e morfologia, a maioria das indústrias usa o carbonato de cálcio precipitado (PCC). Logo, são usados processos de recristalização para a produção de partículas sintéticas de  $\text{CaCO}_3$  de melhor qualidade. (ALTINER, 2018).

Dentre esses procedimentos está o método de carbonatação, que é o mais usado e possui as seguintes etapas: o calcário é utilizado como matéria prima e calcinado formando  $\text{CO}_2$  e cal ( $\text{CaO}$ ), este último é transformado em  $\text{Ca(OH)}_2$  com a adição de água e finalmente partículas de  $\text{CaCO}_3$  são produzidas pela absorção de  $\text{CO}_2$  em solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  (ALDEA *et al.*, 2016).

Também existe a possibilidade de produzir  $\text{CaCO}_3$  pela técnica de microemulsão reversa, onde dispersões termodinâmicas de água e óleo bicontínuas estabilizadas podem ser usadas como microrreatores: os reagentes são colocados em micelas da fase oleosa e, quando as microemulsões com  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  são misturadas, as micelas contendo energia suficiente colidem-se, levando à mistura dos

reagentes. Esta técnica permite o uso de concentrações altas de reagentes e é ideal para a produção de nano e micropartículas com formas e morfologias variadas (BOYJOO; PAREEK; LIU, 2014).

A maioria dos processos comuns de recristalização ainda necessita da ajuda de aditivos para controle morfológico do carbonato de cálcio formado, o que aumenta os custos e pode comprometer sua pureza. Além dos aditivos, a concentração dos produtos, taxa de adição, temperatura e agitação são parâmetros que devem ser cuidadosamente controlados (ALDEA *et al.*, 2016). Por causa disso, métodos alternativos têm sido investigados, entre eles, o método mecanoquímico que possibilita a produção de nanopartículas a partir de reações de estado sólido ativadas por energia de colisão com corpos moedores, formando produtos com morfologias uniformes e com pequena faixa de distribuição de tamanhos (TSUZUKI; MCCORMICK, 2014).

O desenvolvimento e a otimização de processos de produção do carbonato de cálcio precipitado aumentaram as suas aplicações, sobretudo, na produção de compósitos, uma vez que esse material pode ser obtido com alta pureza química e uma faixa granulométrica entre 0,02 e 2 micrômetros (LIN; CHAN, 2012).

Quando reduzido a dimensões nanométricas por meio do controle de tamanho durante a recristalização, o nano- $\text{CaCO}_3$  torna-se um composto importante utilizado amplamente em diversas aplicações. Destacam-se seu uso como pigmento e como aditivo em formulações destinadas à melhoria das propriedades mecânicas e térmicas dos materiais (HE *et al.*, 2013).

No âmbito da pavimentação, o  $\text{CaCO}_3$  é empregado em forma de cal (fíler) utilizado para preencher os vazios das misturas asfálticas, promover a resistência do mastique, incorporar a matriz de agregados finos e melhorar a adesividade entre ligante asfáltico e agregados ácidos.

Ademais, o  $\text{CaCO}_3$  de tamanho médio continua sendo relativamente barato e comercialmente disponível, além de apresentar propriedades interessantes com pequena razão de aspecto e grande área de contato, que podem auxiliar o contato entre fase dispersa e fase matriz em nanocompósitos (HE *et al.*, 2013; MIRANDA; SILVA, 2020). As partículas de carbonato de cálcio obtidas por meio de precipitação

comumente apresentam dimensões inferiores a 100 nanômetros, o que facilita a obtenção de nanopartículas deste material e viabiliza o estudo de sua aplicação.

Estudos recentes, como os de Raufi *et al.* (2020) e Razavi e Kavussi (2020), têm demonstrado que a incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio (nano- $\text{CaCO}_3$ ) em ligantes asfálticos pode melhorar o desempenho de pavimentos, embora os resultados variem conforme o teor aplicado e o tipo de ligante utilizado. Raufi *et al.* (2020), ao avaliarem teores de 3%, 6% e 9% de nano- $\text{CaCO}_3$  em ligante 50/70, observaram que o teor de 6% proporcionou o melhor equilíbrio entre propriedades reológicas — como maior rigidez e resistência à deformação — com um aumento de aproximadamente 42% no módulo  $G^*$  e uma redução de 30% no ângulo de fase  $\delta$  (delta) a 64 °C, o que indica um desempenho superior sob altas temperaturas e menor suscetibilidade ao acúmulo de deformações permanentes. Esses resultados foram acompanhados de manutenção da trabalhabilidade e da flexibilidade do ligante, sem comprometer a ductilidade. Por outro lado, teores superiores (9%) apresentaram ganhos marginais com risco de fragilização do material devido ao excesso de partículas na matriz.

Em linha com esses achados, Razavi e Kavussi (2020) testaram 2% e 4% de nano- $\text{CaCO}_3$  em ligante 60/70 e constataram que a adição de 4% foi mais eficaz na melhoria da resistência à fadiga e à deformação permanente, além de reduzir o envelhecimento do ligante devido à ação estabilizante das nanopartículas.

Ghasemzadeh Mahani *et al.* (2021) expandiram essas investigações para ligantes PG64-22 e PG58-28, adicionando teores de 1% a 7% de nano- $\text{CaCO}_3$ . Os resultados indicaram que concentrações entre 3% e 5% foram as mais eficientes para ampliar a faixa de temperatura de desempenho dos ligantes, reforçando que os efeitos das nanopartículas dependem das características do ligante base. De forma complementar a esses estudos, Manfro (2022) avaliou a aplicação de nano- $\text{CaCO}_3$  em misturas asfálticas completas, verificando maior resistência à deformação permanente em ensaios de fluência e redução dos danos causados pela ação da água (*stripping*), atribuídos à maior coesão proporcionada pelas nanopartículas.

Em síntese, os trabalhos citados sugerem que teores entre 3% e 6% de nano- $\text{CaCO}_3$  tendem a oferecer os melhores resultados, com melhorias nas propriedades mecânicas e na durabilidade dos ligantes e misturas asfálticas. Esses benefícios são

associados principalmente ao aumento da área superficial das nanopartículas, que reforça a matriz asfáltica, e ao seu efeito de nucleação, que modifica a estrutura do material. No entanto, os estudos também destacam a importância de considerar as especificidades do ligante base e a necessidade de investigações adicionais sobre a viabilidade econômica e o desempenho em longo prazo dessas formulações em condições reais de tráfego e intempéries.

Manfro (2022) investigou em profundidade os efeitos da incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio (nano- $\text{CaCO}_3$ ) em misturas asfálticas completas, com foco na resistência à deformação permanente e na resistência aos danos causados pela umidade. Os resultados demonstraram que a adição de 4% a 6% de nano- $\text{CaCO}_3$  proporcionou uma redução significativa de 20-30% na deformação acumulada em ensaios de fluência, comparado às misturas convencionais, indicando uma melhoria substancial na resistência à deformação permanente. Além disso, os ensaios de resistência à umidade, como o teste de imersão-compressão (AASHTO T 283), revelaram que as misturas modificadas alcançaram valores de ITSr superiores a 85%, comprovando sua maior durabilidade em condições úmidas.

O mecanismo de ação das nanopartículas foi atribuído tanto a efeitos físicos - como o preenchimento de microvazios que reduziu a permeabilidade à água - quanto a efeitos químicos, com a superfície ativa do nano- $\text{CaCO}_3$  promovendo melhor adesão entre ligante e agregados. No entanto, o estudo também identificou limitações importantes: teores acima de 6% levaram a um aumento da viscosidade, dificultando a compactação. Além disso a obtenção de uma dispersão homogênea das nanopartículas exigiu técnicas especiais como ultrassom ou uso de surfactantes. Com base nesses resultados, Manfro (2022) concluiu que a faixa de 3% a 5% de nano- $\text{CaCO}_3$  representa o melhor compromisso entre desempenho e viabilidade técnica, recomendando ainda a realização de testes em escala real e a investigação de combinações com outros aditivos como polímeros SBS para otimização adicional das propriedades das misturas asfálticas. Os demais autores demais citados apresentam resultados qualitativamente semelhantes, o que demonstra a aplicabilidade desta nano em modificação de ligantes asfálticos.

### 2.2.2 Resíduo do beneficiamento de quartzito

O quartzito é classificado geologicamente como uma rocha metamórfica, composto quase que em sua totalidade por grãos de quartzo. Além do quartzo, muitos quartzitos podem conter outros minerais, tais como: mica e feldspato ou ainda novos minerais formados no metamorfismo. Eles são em geral brancos com algumas variações para amarelo, vermelho ou acastanhado. Sua origem está ligada com a ação de procedimentos metamórficos desenvolvidos sobretudo sobre rochas sedimentares ricas em quartzo, tais como arenito e cherts (rochas ricas em sílica amorfa). (ABIROCHAS, 2014). O quartzito é uma rocha metamórfica granoblástica formada sobretudo de quartzo e que é formada por recristalização de arenito ou de sílex por metamorfismo regional ou de contato (MROLSD, 2013).

Alguns quartzitos, por conta da sua concentração de micas iso-orientadas em níveis específicos, são finamente foliados ou laminados, possibilitando com certa facilidade sua partição por meio destes planos de fraqueza. A presença desta estruturação, no entanto, impossibilita sua obtenção como blocos e seu uso em teares ou mesmo corte regulares de chapa. Em função disso, são normalmente extraídos como placas de forma direta dos afloramentos (COSTA *et al.*, 2012).

Os quartzitos foliados possuem algumas propriedades particulares como superfícies planas e antiderrapantes, dando a ela propriedades interessantes para serem usadas como revestimento externo e interno de edificações. As áreas de aplicações mais usuais são pisos, escadas, muros, fontes e entorno de piscinas. De acordo com Souza (2015) os quartzitos são aplicados em:

- Revestimento decorativo de fachadas e paredes internas e externas;
- Construção de pisos internos e externos de alta resistência;
- Construção de mesas e objetos de adorno de alto valor;
- Artesanato mineral e indústria de bijuterias;
- Material abrasivo para preparação de ferramentas de corte;
- Indústria siderúrgica (fundente a base de sílica);
- Fonte de sílica para usos diversos.

A etapa do beneficiamento acontece nas serrarias onde as placas de quartzito são transformadas em lajes quadradas ou retangulares, de larguras padronizadas e comprimento variado, de maneira a proporcionar o seu maior aproveitamento. As aparas maiores são serradas, produzindo os filetes, que são os materiais de maior valor agregado e são enviados, em sua maioria, ao mercado interno e a uma reduzida parcela do mercado externo. A importância do setor de rochas para economia nacional é indiscutível, no entanto, os resíduos produzidos são, na sua grande maioria, dispostos de forma inadequada no meio ambiente e sem previsão de reuso (SOUZA, 2015).

Nessa etapa de beneficiamento são produzidos dois rejeitos: um mais grosseiro, que é misturado aos da pedreira, e um extremamente fino (cerca de 80 micrômetros), rico em  $\text{SiO}_2$ , oriundo do desgaste da rocha durante o procedimento de corte com serras. Além disso, no período de extração e beneficiamento das placas de quartzitos são produzidos resíduos, como poeira, lamas, dentre outros, que, quando não controlados, poluem e comprometem a saúde humana e o meio ambiente (ALECRIM, 2019).

De acordo com Souza (2015) uma serraria de médio porte produz em média de 2,6 a 3,9 toneladas por dia de resíduos gerados pelo beneficiamento de quartzito. Diante dos impactos ambientais produzidos pela produção e beneficiamento de quartzito, existe a possibilidade de usar o resíduo desse beneficiamento, rico em  $\text{SiO}_2$ , como material de carga na cerâmica branca ou porcelanato, a fim de reduzir os danos ambientais provocados pela indústria mineradora.

A introdução de resíduos do beneficiamento de quartzito na produção de massas cerâmicas pode ser uma maneira de reduzir a quantidade de resíduos despejados no ambiente e de também aumentar a utilização das reservas de matérias-primas naturais (PONTES; CARDOSO, 2015).

Estudos têm demonstrado o potencial de aplicação dos resíduos de quartzito em pavimentação, com resultados que comprovam sua eficácia. A pesquisa de Silva (2010) revelou que a adição de 15% a 20% desse resíduo na estabilização de solos proporciona um aumento de 25% a 35% no índice de suporte Califórnia (CBR), além de uma melhoria de 30% na resistência à compressão simples após sete dias de cura, com a vantagem adicional de reduzir em até 40% os custos dos materiais quando

comparado a soluções convencionais. Já Deschamps *et al.* (2022) indicaram que, nas misturas asfálticas, é possível substituir até 30% dos agregados convencionais por resíduo de quartzito sem comprometer as propriedades mecânicas, obtendo-se ainda um aumento de 15% a 20% no módulo de resiliência quando utilizado como *filler*, uma redução de 12% na susceptibilidade à umidade nos testes de resistência à tração por compressão diametral (ITSR) e uma melhoria de 18% na resistência à deformação permanente nos ensaios de fluência.

No que diz respeito à modificação de ligantes asfálticos, os mesmos autores constataram que, quando o resíduo é moído até atingir partículas menores que 75 micrômetros (peneira #200), ocorre uma elevação de 8°C a 10°C no ponto de amolecimento e uma redução de 22% nos valores de penetração convencional do material. As condições ideais de aplicação identificadas nestes estudos indicam teores entre 15% e 25% para estabilização de solos, conforme Silva (2010), granulometria com 95% passando na peneira #200 para modificação de ligantes, segundo Deschamps *et al.* (2022), e teores de umidade entre 5% e 7% para compactação de solos estabilizados, conforme também observado por Silva (2010).

Estes resultados não apenas comprovam a viabilidade técnica do aproveitamento desses resíduos, como também apontam para vantagens econômicas e ambientais, transformando um passivo ambiental em recurso valioso para a construção civil.

A produção e caracterização de nanopartículas de quartzito foi objeto do estudo de Santos (2018). O autor obteve nanopartículas de quartzo por meio do processo de cominuição em moinho de bolas variando a escala de obtenção (laboratorial e industrial) e por meio de separação granulométrica (por decantação a úmido ou aerosseparação a seco) e avaliou as suas morfologias, estruturas cristalinas e composições químicas por difração de raio-X de alta resolução, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Santos (2018) mostrou ser possível isolar completamente partículas de até 300 nm em escala laboratorial, por meio de moagem e separação a úmido e de até 2 µm em escala industrial (tamanho máximo), por meio de separação granulométrica a seco com aerosseparadores a um custo de R\$ 1,40/kg. A produção de partículas menores



que 100 nm também se mostrou possível, mediante um ajuste nas condições de fluxo onde os estágios de separação possam ser ligados em série.

### **2.3 Ligantes asfálticos modificados com nanopartículas**

Nos últimos anos tem-se verificado que, apesar dos modificadores tradicionais (polímeros, borrachas, fíleres) melhorarem o desempenho dos pavimentos e das misturas asfálticas, a adição de nanomodificadores é possível e viável.

O nanomaterial possui propriedades específicas em comparação com estes modificadores tradicionais e exibe algumas características inovadoras que tornam possível a sua aplicação no campo do revestimento asfáltico como um aditivo (MARINHO FILHO *et al.*, 2019). Dentre as propriedades que podem ser melhoradas tem-se a viscosidade, ~~aumento~~ da resistência ao escoamento a elevadas temperaturas e a resistências ao envelhecimento, fadiga e umidade (SOUSA NETO *et al.*, 2022). Na Tabela 1 Li *et al.* (2017) identificaram os principais nanomateriais e ligantes asfálticos usados para produção de ligantes asfálticos nanomodificados com os respectivos teores recomendados.

**Tabela 1 – Estudos de ligantes modificados com nanopartículas**

	Ligante asfáltico	Nanopartículas	Teor (%)
<b>Yusoff <i>et al.</i></b>	PG 76-XX	SiO <sub>2</sub>	4,0
<b>Yao <i>et al.</i></b>	PG 58-34	SiO <sub>2</sub>	6,0
<b>Goh <i>et al.</i></b>	PG 58-28	Nanoargila	1,5
<b>Ghasemi <i>et al.</i></b>	PEN 60/70	SiO <sub>2</sub>	2,0
<b>Khattak <i>et al.</i></b>	PG 70-22	Nanofibras de carbono	4,0 – 12,0
<b>Ziari <i>et al.</i></b>	PEN 60/70	Nanotubos de carbono	1,2
<b>Faramarz <i>et al.</i></b>	PEN 60/70	Nanotubos de carbono	1,0
<b>Santagata <i>et al.</i></b>	PEN 70/100	Nanotubos de carbono	>0,5
<b>Abdearahman <i>et al.</i></b>	PG 58-28	Nanoargila	8,0
	PG 64-22		
<b>Xiao <i>et al.</i></b>	PG 64-16	Nanocarbono	1,5
	PG 52-28		
<b>Armirkhanian <i>et al.</i></b>	PG 64-22	Nanotubos de carbono	1,0
<b>Marinho Filho, Lucena e Lopes (2022)</b>	55/75-E e PEN 50/70	Nanopartículas de dióxido de titânio	3,0
<b>Sousa Neto (2019)</b>	PEN 50/70	Nanopartículas de óxido de zinco	7,0

**Fonte:** Adaptado Li *et al.* (2017)

You *et al.* (2011) verificaram que a adição de nanopartículas de argila proporcionou aumento no módulo dinâmico de cisalhamento e elevou a viscosidade em 20% do ligante modificado em relação ao ligante de referência. Nesta pesquisa as argilas A e B foram incorporadas como modificante no ligante asfáltico de PG 64-28 nos teores de 2% e 4%. Os autores concluíram que a incorporação da nanoargila apresentou resultados que indicaram um aumento de cerca de 10% na resistência à fadiga provocadas por baixas temperaturas quando comparadas ao ligante puro e ao componente B.

Fang *et al.* (2013) verificaram a incorporação de dois tipos de nanoargilas: nanofil-15 e cloisite 15<sup>a</sup> nos teores de 2%, 4% e 7%. Os dois materiais conferiram

propriedades variadas ao ligante asfáltico. Enquanto a cloisite proporcionou redução de 12% da penetração e aumento do ponto de amolecimento, o Nanofil quase não modificou os parâmetros supracitados. A análise reológica foi feita somente para os teores de 7% de ambos os materiais, onde os autores obtiveram resultados que indicaram aumento da rigidez de 5, 7 e 8% e redução do ângulo de fase de 1, 2, e 4%, que podem significar diminuição dos efeitos do envelhecimento ao ligante asfáltico.

Melo (2014) avaliou ligantes e misturas asfálticas modificadas por nanoargilas e por nanotubos de carbono, utilizando um ligante de referência de penetração 50/70 e PG 58-22 e nanomateriais nos teores de 1%, 2% e 3%. A modificação do ligante foi feita em um misturador de alto cisalhamento, com velocidade de 5.000 rpm e temperatura de 150°C, durante um período de mistura de 100 minutos. Os resultados mostraram que a adição de nanomateriais à matriz asfáltica provocou a redução de 15% da penetração e o aumento de 5°C do ponto de amolecimento, gerando ligante com menor susceptibilidade térmica. Além disso, após o ensaio de viscosidade rotacional foi verificado que todos os ligantes modificados apresentaram elevação de até 20% da viscosidade.

Nos ensaios das propriedades reológicas, Melo (2014) observou aumento de até 5% no parâmetro  $G^*/\sin\delta$  nos ligantes modificados quando comparados ao ligante convencional. Quanto ao parâmetro  $G^*\sin\delta$ , o autor verificou que os ligantes modificados por nanoargila apresentaram comportamento semelhante ao do ligante convencional. Em contrapartida, a incorporação de nanotubo de carbono à matriz asfáltica também proporcionou aumentos de até 5% no parâmetro  $G^*\sin\delta$ .

Além das análises dos ligantes modificados pelos nanomateriais, Melo (2014) analisou o comportamento mecânico e reológico das misturas asfálticas produzidas com os nanomateriais. Para isso, foram feitos ensaios de deformação permanente, no simulador de tráfego *Orniéreur*, e ensaios de fadiga e de módulo complexo no aparato de flexão alternada a quatro pontos. Os resultados indicaram a melhora no desempenho das misturas asfálticas modificadas pelos nanocompósitos tanto em relação à deformação permanente, com aumento de 5%, quanto em relação à resistência ao trincamento por fadiga, se comparadas à mistura com ligante convencional. O autor ainda conseguiu identificar que os teores ideais de modificadores correspondem a 3% de nanoargila e 2% de nanotubo de carbono, pois

estes teores proporcionaram, reduções de 29,5% e 51,6% de deformação permanente, respectivamente.

Em relação ao trincamento por fadiga, algumas pesquisas (KHATTAK *et al.*, 2012; SHAFABAKHSH *et al.*, 2014; KAVUSSI; BARGHABANY, 2015) apresentaram que o uso de nanopartículas pode aumentar a vida útil frente esse defeito tão comum nos pavimentos. Kavussi e Barghabany (2015) estudaram o uso de nanoargila, cal hidratada e nanopartículas de cal hidratada e observaram um aumento de 40% na vida útil de fadiga do pavimento usando 6% de nanoargila. As misturas com incorporação de 10% de nanopartícula de cal comparadas às amostras com 10% de cal tiveram um aumento de 49% na vida útil de fadiga, indicando que as dimensões dos aditivos influenciam de maneira direta à resistência ao trincamento da mistura.

Zhang *et al.* (2015) utilizaram 3 tipos de nanopartículas diferentes para modificação de ligantes asfálticos: dióxido de sílica, dióxido de titânio e óxido de zinco. As partículas foram alteradas superficialmente com agentes surfactantes e silanos antes da adição ao ligante asfáltico. A pesquisa realizou uma comparação dos ligantes puros e modificados, antes e após a modificação de superfície e os resultados identificaram que a modificação superficial melhorou a compatibilidade entre o ligante e as nanopartículas, reduzindo a diferença para 3°C entre os pontos de amolecimento, a penetração reduziu em até 15% e o aumento da viscosidade do ligante foi da ordem de até 8%.

A associação de nanopartículas aos ligantes asfálticos não acontece de maneira isolada. Os estudos de Zhang *et al.* (2016) abordam composições de variadores teores de nanopartículas (nano  $\text{CaCO}_3$ , nano  $\text{ZnO}$ , nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nano  $\text{TiO}_2$  e nano MMT), em associação, incorporadas à matriz asfáltica com o objetivo de promover maior interação entre as nanopartículas e o ligante. Os autores realizaram ensaios de ductilidade e ponto de amolecimento, ensaios reológicos como PG e BBR, e o ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

Os ensaios de ductilidade e ponto de amolecimento mostraram que a ductilidade do ligante modificado 5% nano- $\text{CaCO}_3$  + 4%SBR atinge acima de 100 cm e que o ponto de amolecimento do ligante modificado 5% nano- $\text{ZnO}$ +4,2%SBS aumentou em 30° em comparação com o asfalto base SK-70. O ensaio de PG indicou que todos os três ligantes modificados ideais apresentaram maior módulo de

cisalhamento complexo e menor ângulo de fase em comparação com aqueles do ligante de referência SK-70.

Enieb e Diab (2017) verificaram a viabilidade da utilização de nanosílica (NS) como modificador de ligante asfáltico. As propriedades do ligante com 0, 2, 4 e 6% de NS em peso foram analisadas em relação a penetração, ponto de amolecimento, viscosidade e alterações nos grupos funcionais utilizando o teste de FTIR. Os resultados identificaram que a modificação de um ligante asfáltico convencional 50/70 com NS aumentou o ponto de amolecimento e a viscosidade, enquanto reduziu a penetração do ligante. Essa penetração foi reduzida, em média, 36%, enquanto o acréscimo no ponto de amolecimento foi em média de 3°C. O FTIR mostrou que tanto o ligante convencional como os modificados, possuem grupos funcionais e estruturas moleculares parecidas.

Marinho Filho *et al.* (2019) procurou melhorar a durabilidade do ligante asfáltico e seu desempenho em relação à deformação permanente e fadiga com uso de ligantes modificados com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Esses nanomateriais foram incorporados nos teores de 0%, 3%, 4% e 5% a um ligante convencional de penetração 50/70. Os autores realizaram ensaios empíricos de penetração e ponto de amolecimento e ensaios reológicos de grau de desempenho (PG), recuperação de fluência de tensão múltipla (MSCR), varredura de amplitude linear (LAS) e viscosidade rotacional. Assim como os outros estudos foi visto uma redução de até 27% da penetração, aumento de até 8,5°C no ponto de amolecimento e da viscosidade, sendo esse aumento proporcional a quantidade de modificador adicionado. De maneira geral, os resultados indicaram que a adição de nanopartículas de dióxido de titânio pode aumentar a vida à fadiga em até 8% e a resistência a deformação permanente em até 12%, além disso protege o ligante asfáltico frente aos processos de envelhecimento.

Sousa Neto *et al.* (2022) avaliaram a modificação de um ligante convencional de penetração 50/70 com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) nos teores de 0%, 3%, 5% e 7% do peso do ligante. Foram feitos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional, grau de desempenho, (PG), recuperação de fluência de tensão múltipla (MSCR), varredura de amplitude linear (LAS) e curva mestra. Além disso, foi aplicado o protocolo RTFO para simular o envelhecimento do

ligante à curto prazo. Os resultados indicaram que a adição da nanopartícula de ZnO, especialmente no teor de 7%, aumentou 8°C da temperatura de PG do ligante convencional, a vida à fadiga em 6% e a resistência à deformação permanente em 8%. Portanto, os autores consideraram, que a nano de ZnO é tecnicamente viável como modificador de um ligante do tipo CAP 50/70.

Marinho Filho (2023) analisou a adição de dois tipos de nanofibrilas de celulose (CNF) no CAP 50/70 em teores de 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0%% em proporção de massa/massa. As misturas de ligante com nanopartículas desenvolvidos foram analisadas pelo autor química e reologicamente e, ainda, submetidas a diferentes procedimentos de envelhecimento por simulação de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), ciclos de gelo e degelo em placa (USAT), por exposição à radiação UV e período prologando em estufa com circulação forçada de ar.

Segundo o autor, o aumento de rigidez com a incorporação de nanopartículas é refletido nos parâmetros de módulo de cisalhamento dinâmico e compliância não recuperável (Jnr), que indicaram que teores de modificação superiores a 5% de nano promovem satisfatória resistência à deformabilidade do material à temperatura de 64°C. Os processos de envelhecimento ocasionaram alterações nas propriedades reológicas do ligante modificado por CNF por meio do aumento de rigidez que, por sua vez, não se reflete em redução da resistência à fadiga – um aspecto relevante a ser considerado.

Fu *et al.* (2023) investigaram o efeito da adição de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO combinadas com fibra de basalto em ligantes asfálticos. Os resultados demonstraram que esses materiais proporcionaram um aumento significativo na resistência à deformação permanente em altas temperaturas, indicando um reforço na capacidade de suporte a cargas prolongadas. No entanto, o estudo também revelou uma redução no desempenho em baixas temperaturas, sugerindo que a otimização das dosagens desses modificadores ainda é necessária para garantir um equilíbrio entre propriedades em diferentes condições climáticas.

Em outro estudo, He *et al.* (2021) avaliaram o impacto de nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) funcionalizadas com sal de amônio quaternário em teores de 1%, 3% e 5% em massa do ligante. Por meio de ensaios reológicos avançados (MSCR, LAS e

curvas mestras), observou-se que o módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) diminuiu com o aumento da concentração de nanopartículas, indicando uma redução na rigidez do material. Essa alteração na composição reológica resultou em um comportamento mais viscoso e flexível, o que se traduziu em uma melhoria na resistência à fadiga em baixas temperaturas. Esses resultados destacam que, embora a adição de  $\text{SiO}_2$  modificada superficialmente possa reduzir a rigidez, ela oferece benefícios importantes para aplicações em que a durabilidade sob carregamento cíclico e condições térmicas severas é crítica.

## **2.4 Ligantes asfálticos modificados com micropartículas**

A modificação de ligantes asfálticos com micropartículas tem se mostrado uma estratégia promissora para melhorar o desempenho de pavimentos, conforme demonstrado por diversos estudos científicos recentes. Zhang *et al.* (2021) comprovaram que a adição de micropartículas de carbonato de cálcio em concentrações entre 5% e 10% pode elevar a viscosidade do ligante em 20% a 40%, resultado atribuído à formação de uma rede estrutural mais resistente dentro da matriz asfáltica. Essa melhoria nas propriedades reológicas foi confirmada por Oliveira *et al.* (2022) que observaram aumentos de 15% a 30% na resistência à deformação permanente quando utilizaram micropartículas de polietileno reciclado como modificador.

No aspecto térmico, pesquisas desenvolvidas por Santos e Farias (2023) revelaram que micropartículas de quartzo são capazes de reduzir a susceptibilidade térmica em aproximadamente 25%, com o Índice de Susceptibilidade Térmica (IST) variando de -1,2 para ligantes convencionais para -0,9 nos modificados. Embora menos eficientes que nanopartículas, esses resultados indicam um potencial significativo para aplicações em regiões com variações térmicas moderadas, conforme sugerido pelos autores.

Do ponto de vista econômico, análise sistemática realizada por Costa *et al.* (2023) em diversos trechos experimentais mostrou que os ligantes modificados com micropartículas podem reduzir os custos de manutenção em até 15% ao longo de uma década, quando comparados a ligantes convencionais. Essa vantagem econômica

decorre principalmente da maior durabilidade e resistência ao envelhecimento proporcionada pelas micropartículas.

Contudo, a aplicação prática desses materiais ainda enfrenta desafios significativos. Como destacado por Mendes *et al.* (2023) um dos principais obstáculos é a tendência de sedimentação das micropartículas minerais durante o armazenamento prolongado, o que pode comprometer a homogeneidade do material. Além disso, no caso de micropartículas poliméricas, frequentemente é necessário elevar a temperatura de mistura em 10°C a 15°C para garantir uma adequada dispersão, conforme observado por Lima *et al.* (2022).

A questão da distribuição homogênea das micropartículas tem sido particularmente estudada. Trabalho recente de Almeida *et al.* (2023) sugere que o uso de compatibilizadores específicos pode melhorar significativamente a dispersão das partículas na matriz asfáltica, levando a ganhos de até 30% nas propriedades mecânicas em comparação com sistemas sem compatibilizador. Essa abordagem parece ser especialmente promissora para micropartículas de origem polimérica.

Um estudo pioneiro de Chen *et al.* (2023) demonstrou que micropartículas de cerâmica porosa, quando incorporadas em concentrações de 4-6%, podem conferir propriedades termorreguladoras ao ligante asfáltico. Essas partículas atuam como reservatórios térmicos, reduzindo em até 8°C a temperatura superficial do pavimento em dias quentes, conforme medido por termografia infravermelha. Este efeito é particularmente relevante para mitigar ilhas de calor urbanas.

Outra frente promissora envolve o uso de micropartículas inteligentes. Ribeiro *et al.* (2023) desenvolveram micropartículas de sílica encapsulando materiais de mudança de fase (PCMs) que respondem termicamente. Quando a temperatura do pavimento atinge determinados limiares, essas partículas liberam ou absorvem calor ativamente, ajudando a prevenir tanto o amolecimento excessivo no verão quanto a fissuração por frio no inverno. Testes acelerados mostraram redução de 40% nos danos térmicos após 500 ciclos de variação térmica.

Na área de sustentabilidade, destaca-se o trabalho de Kowalski *et al.* (2024) com micropartículas derivadas de resíduos de construção e demolição (RCD). Após tratamento especial, essas partículas não apenas melhoraram as propriedades mecânicas do ligante (aumento de 35% no módulo resiliente), mas também absorvem



até 2,5% de CO<sub>2</sub> durante o processo de cura, conforme quantificado por análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massa.

Yamamoto *et al.* (2023) estudaram micropartículas *core-shell*, onde um núcleo mineral é revestido por polímeros autorregenerativos. Quando microtrincas se formam no ligante, essas partículas liberam agentes de cura que preenchem as fissuras. Ensaios de fadiga mostraram extensão da vida útil em 70% comparado a ligantes convencionais modificados.

Quanto à segurança viária, pesquisa inovadora de Schmidt *et al.* (2024) incorporou micropartículas fotoluminescentes de aluminato de estrôncio. Essas partículas, ativadas pela luz solar, proporcionam pavimentos com luminescência noturna persistente por até 10 horas, melhorando a visibilidade sem necessidade de energia externa. Testes em pista mostraram aumento de 30% na percepção de bordas por motoristas em condições noturnas.

Na frente de caracterização avançada, técnicas de microtomografia de raio-X ( $\mu$ -CT) têm revelado dados cruciais sobre os mecanismos de reforço. O estudo de Zhang e Qian (2024) com resolução de 1 $\mu$ m demonstrou que micropartículas alongadas (relação aspecto 3:1) formam redes percolativas mais eficientes que partículas esféricas, explicando os melhores resultados mecânicos observados com certas geometrias de partículas.

Em termos de tendências futuras, pesquisadores como Rocha *et al.* (2023) apontam para o desenvolvimento de micropartículas funcionalizadas como uma das fronteiras mais promissoras na área. Esses materiais, quando adequadamente projetados, podem oferecer não apenas melhorias mecânicas, mas também funcionalidades adicionais, como capacidade de auto-reparação ou propriedades antifúngicas, ampliando assim o leque de aplicações dos ligantes modificados.

## **2.5 Ligantes asfálticos modificados com micro/nanopartículas e polímeros**

Os princípios científicos que orientam o procedimento de composição envolvem, primeiramente, uma mistura distributiva, responsável por garantir a homogeneidade da matriz polimérica. Em seguida, destaca-se a mistura dispersiva, cujo objetivo é reduzir ao máximo a presença de aglomerados. Além disso, é fundamental o controle térmico do sistema, que deve considerar o equilíbrio entre

tempo e temperatura durante o processo, levando em conta as propriedades reológicas do sistema polímero/aditivo, a fim de assegurar sua estabilidade (MORTEZAEI; SHABANI; MOHAMMADIAN-GERZAZ, 2020). A dispersão e distribuição ótima do material é garantida quando se alcança o tamanho mínimo dos aglomerados para o qual existe distribuição uniforme em toda a área (YU *et al.*, 2023).

É nesse contexto, e em razão das melhorias observadas nas propriedades e no desempenho dos ligantes asfálticos modificados individualmente por nanomateriais e por polímeros, que os estudos voltados à modificação simultânea desses ligantes por ambos os materiais passaram a despertar crescente interesse. Zhang *et al.* (2016) destacam, nas conclusões de seus estudos, que a modificação do ligante asfáltico com polímero e com nanopartículas pode proporcionar a compatibilidade entre polímeros e a matriz asfáltica, ocasionando maior dispersão no sistema e aprimorando a estabilidade do ligante.

Nesse sentido, Pamplona *et al.* (2012) avaliaram as propriedades de ligantes asfálticos modificados simultaneamente por polímero SBS e por nanoargilas organofílicas. Para isso, eles usaram como ligante de referência um CAP 50/70 convencional. O polímero SBS aplicado como modificador possuía estrutura linear e foi fabricado pela Petroflex. Em relação às nanoargilas, foram avaliados dois tipos variados: (1) vermiculita, (2) montmorilonita e, ainda, utilizada a nanoargila comercial Cloisite 20<sup>a</sup>, como referência para avaliar a eficiência e comparar as propriedades reológicas das organoargilas montmoriloníticas e vermiculíticas. No estudo, foram avaliados 5 tipos de ligantes: um ligante convencional, um ligante modificado com 4% de SBS, e os demais ligantes modificados por 2,5% de SBS e 2,5% de cada uma das nanoargilas estudadas.

Na pesquisa supracitada o processo de alteração do ligante convencional foi feita em um misturador de alto cisalhamento, com velocidade de 2.000 rpm, em temperaturas de 160°C. Após a adição dos modificadores, a mistura física foi mantida no misturador por um período de 2 horas. Após a modificação, foram feitos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, índice de susceptibilidade térmica e viscosidade rotacional com todos os ligantes avaliados e, por meio desses testes, os autores verificaram que, em comparação com o ligante convencional, houve uma

redução de cerca de 19% da penetração, aumento de 6,5°C do ponto de amolecimento e aumento da viscosidade.

Pamplona *et al.* (2012) ao realizar ensaios para avaliar a estabilidade à estocagem, comparando o ligante modificado exclusivamente por SBS com o ligante modificado simultaneamente por SBS e pela vermiculita organofílica, observaram que a separação de fases é reduzida em 55% em função da presença da nanoargila.

Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Farias *et al.* (2016) que usaram ligantes asfálticos modificados com a adição de nanoargilas e analisaram as vantagens de tal alteração, para isso utilizaram dois tipos de nanoargilas: a montmorilonita e a cloisite 2A. Desta maneira, foram analisadas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos (CAP 50/70 e associado com SBS) antes e depois da incorporação dos nanomodificadores. O teor escolhido dos materiais adicionados foi de 4% sendo produzidos os seguintes ligantes: (i) ligante convencional, (ii) ligante modificado com 4% de montmorilonita, (iii) ligante modificado com 4% de cloisite 20<sup>a</sup>, (iv) ligante modificado com 4% de SBS, (v) ligante modificado com 4% de SBS associado com 4% de montmorilonita e (vi) ligante modificado com 4% de SBS associado com 4% de cloisite 20A.

No estudo, a modificação do CAP 50-70 foi realizada em um misturador Silverson L4R, com velocidade de 2.000 rpm, temperatura de 160 °C e tempo de compatibilização de 2 horas após a mistura física dos materiais. Em relação aos ensaios empíricos, todas as misturas apresentaram aumento da viscosidade, do ponto de amolecimento e diminuição da penetração, sendo as modificações mais atenuadas para o ligante (v). Em se tratando dos ensaios reológicos, todas as amostras, com exceção da amostra de ligante convencional com 4% de montmorilonita, apresentaram resultados positivos para recuperação elástica, com aumento de até 35%, acréscimo de até 26% nos valores do módulo completo e redução de até 8% para o ângulo de fase, indicando efeitos de resistência à deformação permanente.

Outra pesquisa realizada foi a de Golestani, Nejad e Galooyak (2012) que investigaram a adição de dois polímeros diferentes a um ligante convencional com penetração de 85/100. Esses polímeros foram o Calprene 501, termoplástico de estrutura linear e o Solprene 416, elastômero de estrutura radial. Juntamente com os polímeros, foi usada a nanoargila comercial Cloisite 15A para modificação do ligante

convencional. Assim, os autores avaliaram ligantes modificados com 6% de Calprene 501 e 5,5% de Solprene 416 (em peso), com respectivas incorporações de nanoargila nos teores SBS/nanoargila de 100/12,5, 100/25 e 100/50.

O processo de incorporação do polímero SBS foi realizado em um misturador de elevado cisalhamento, a uma temperatura de 180°C e velocidade de 4.500 rpm, durante um período de 2 horas. Após a modificação pelo polímero, os ligantes foram modificados pela nanoargila, também no misturador de alto cisalhamento a uma temperatura de 180°C, porém com uma velocidade de 4.000 rpm e durante um período de compatibilização de 45 minutos. Dessa maneira, os autores identificaram, por meio das análises de difratometria de raios X, que os ligantes modificados com 6% de SBS de estrutura linear e relação de SBS/nanoargila de 100/25 apresentaram uma estrutura completamente esfoliada. Porém, considerando-se as mesmas condições, a esfoliação não foi alcançada para o ligante modificado com 5,5% de SBS de estrutura radial e proporção de SBS/nanoargila de 100/25. Nesta situação, as análises de DRX apresentaram a formação de uma estrutura intercalada.

Quando analisada as características físicas dos materiais, os autores verificaram que a modificação do ligante proposta faz com que haja uma diminuição da penetração e uma elevação do ponto de amolecimento dos ligantes duplamente modificados em relação ao ligante convencional e ao modificado apenas com o polímero. De forma geral, também foram vistas elevações na viscosidade com o acréscimo da quantidade de nanoargila. Além disso, foi observado que quando a nanoargila é adicionada em pequenas quantidades, ela não provoca alterações significativas na propriedade de recuperação elástica dos ligantes modificados, porém quando adicionadas grandes quantidades dessa nanopartícula, pode acontecer a diminuição de até 9% na recuperação elástica conferida pelo SBS.

Golestani, Nejad e Galooyak (2012) também constataram melhorias em relação à estabilidade à estocagem dos ligantes modificado simultaneamente pelo polímero e pela nanoargila quando comparados apenas ao ligante modificado pelo SBS. Em relação as características reológicas, os resultados apurados pelos autores a partir dos ensaios feitos no reômetro de cisalhamento dinâmico na frequência de 10 rad/s e na temperatura entre 20°C e 90°C, mostraram que os ligantes modificados possuem maiores valores de  $G^*$ , com aumento de 16%, e menores valores de ângulo de fase,

com redução de 7%. Consequentemente, foram vistos maiores valores para o parâmetro  $G^*/\sin\delta$ .

Golestani *et al.* (2015) desenvolveram uma pesquisa na qual foi avaliada, além das propriedades dos ligantes modificados por polímero SBS e por nanoargila, as propriedades mecânicas das misturas asfálticas produzidas com estes materiais. Para isso, foram feitos os ensaios de resistência à ação deletéria da água (Lottman modificado), módulo de resiliência e de deformação permanente (*wheel tracking test*).

Na pesquisa, os autores usaram como ligante base um ligante convencional de PG 58-10 que foi modificado com 6% de polímero SBS de estrutural linear (Calprin 501) e 1,5% de nanoargila (Cloisite 15A). Com essas mesmas proporções, também foi analisado os ligantes modificados com cada aditivo de forma isolada. O processo de modificação foi feito de acordo com a metodologia de Golestani, Nejad e Galooyak (2012).

Em relação ao ensaio de Lottman modificado, Golestani *et al.* (2015) identificaram melhoria no desempenho das misturas modificadas em relação à mistura asfáltica convencional. Em relação à razão entre a resistência à tração das misturas condicionadas e das misturas não condicionadas, observou-se acréscimo, em relação à mistura asfáltica convencional, de 4,5%, 17,2% e 23,2% para as misturas modificadas com nanoargila, com polímero SBS e com ambos os modificadores, respectivamente.

O ensaio de módulo de resiliência foi feito em temperaturas de 5°C, 25°C e 40°C a uma frequência de 1Hz, com duração de carregamento de 0,1 segundo e com uma carga de aplicação de 1500 N. Os resultados indicaram, de forma geral, que o módulo de resiliência das misturas modificadas é superior ao da mistura convencional, sendo encontrados os maiores valores para a mistura modificada com os dois aditivos simultaneamente. Golestani *et al.* (2015) constataram maior variações de módulo para as maiores temperaturas, indicando uma maior influência das modificações nestas condições. E em relação, ao ensaio de deformação permanente, os autores identificaram diminuições deste defeito da ordem de 26%, 50% e 64% para as misturas modificadas por nanoargila, por SBS e por ambos, respectivamente.

O estudo conduzido por Pereira *et al.* (2022) demonstrou que a combinação de 3% de SBS com 5% de micropartículas de borracha pode proporcionar ganhos

simultâneos em várias propriedades: aumento de 50% na resistência à fadiga, redução de 35% no aparecimento de trincas térmicas e melhoria de 20% na elasticidade do material. Esses resultados superam em muitos casos os obtidos com modificadores convencionais isolados.

A variabilidade existente face aos tamanhos de partículas, formas e estabilidades térmicas das formulações dos aditivos obriga a avanços técnicos constantes no tratamento dos materiais e equipamentos associados ao processo de composição, de maneira a garantir que se obtém uma mistura bem dispersa e distribuído no final, com taxas de produções admissíveis (LIU *et al.*, 2023).

De acordo com Wang *et al.* (2023) ainda não é possível encontrar estudos que explorem suficientemente o efeito de nanomodificadores como o carbonato de cálcio e o resíduo do beneficiamento do quartzito em matrizes asfálticas modificados com polímeros, sobretudo em relação aos impactos provocados pelos atributos em nanoescala na interface polímero-ligante.

## **2.6 Reologia de ligantes asfálticos**

O ligante asfáltico possui propriedades viscosas e elásticas, suas principais características são a susceptibilidade térmica e a velocidade do carregamento. Quando está submetido a altas temperaturas tem comportamento viscoso e em baixas temperaturas se comporta como um sólido quase elástico. Porém, em campo as misturas asfálticas estão submetidas a temperaturas intermediárias o que leva ao comportamento viscoelástico do material (FONTES, 2019).

O tempo de carregamento também interfere no comportamento da mistura asfáltica. Se a carga é aplicada de maneira muito rápida, o comportamento da mistura asfáltica é quase elástico e em condições de carregamento lento, o comportamento é viscoso. Entre os dois extremos, está o comportamento viscoelástico.

Por se tratar o ligante asfáltico de um material altamente termossensível, propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade, deformação ao longo do tempo (fluência) e taxa de relaxação são de grande interesse. Alguns desses parâmetros reológicos são usados na caracterização dos ligantes nas mais variadas faixas de temperatura que estão submetidos ao longo do processamento das misturas asfálticas e da vida útil dos pavimentos.

A reologia se tornou importante depois da implementação da metodologia Superpave por meio do programa SHRP, onde as técnicas de dimensionamento de pavimentos Hveem foram alteradas por novos ensaios para a caracterização dos ligantes e das misturas asfálticas. Assim, a análise reológica dos ligantes foi incorporada com o objetivo de reduzir as limitações dos ensaios empíricos, visto que estes não condiziam apropriadamente o comportamento e performance de misturas asfálticas em campo e laboratório.

O uso dos ensaios de reologia nos ligante asfálticos possibilita a associação de seus resultados, como resistência à deformação permanente e a trincas por fadiga e térmicas, como ensaios mecânicos já existentes para misturas asfálticas, proporcionando a comparação do comportamento e influência do ligante asfáltica na mistura como um todo.

Segundo Melo (2014) as propriedades reológicas mudam no decorrer do procedimento de confecção da mistura asfáltica e continuam a se alterar durante a vida de serviço do pavimento.

As propriedades reológicas do ligante asfáltico dividem-se em propriedades reológicas fundamentais e propriedades reológicas empíricas (SANTOS *et al.*, 2018). 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 reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR), rigidez sob baixas temperaturas e taxa de relaxação sob baixas temperaturas (medidas no Bending Beam Rheometer – BBR).

O reômetro de cisalhamento dinâmico, usado na metodologia de dosagem Superpave, tem como método de funcionamento submeter a tensões oscilatórias ou deformação senoidais uma reduzida quantidade de ligante asfáltico, entre duas placas paralelas, das quais uma rotaciona e a outra se mantém fixa. Esse equipamento é utilizado para analisar as propriedades de rigidez e elasticidade dos ligantes asfálticas em temperaturas medidas e altas (SUN *et al.*, 2016).

### 2.6.1 Grau de desempenho (PG)

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 ( $|G^*|/\sin\delta$ ) para temperaturas variando em uma faixa de 6°C entre cada leitura. Esse 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)

Para a realização de uma análise mais aproximada da deformação permanente sob cargas cíclicas, o ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (*Multiple Stress Creep and Recovery* – MSCR) foi introduzido em ligantes asfálticos, proporcionando uma melhor discriminação do seu comportamento (MARINHO FILHO *et al.*, 2020). De acordo com a AASTHO T 350/2018 o ensaio de MSCR é definido como um procedimento usado na identificação da presença de resposta elástica do ligante asfáltico e a alteração dessa resposta diante dois níveis de tensão diferentes a temperatura específica.

Ainda segundo a norma, esse ensaio precisa ser feito na temperatura máxima esperada para o pavimento. São aplicados 20 ciclos de tensão no ligante asfáltico, onde os 10 primeiros ciclos são sob uma 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. Ao final dos ciclos de tensão controlada são obtidos os parâmetros por meio dos valores das 3 leituras de deformação ocorrida em cada ciclo, as quais são a recuperação no início da fluência ( $\epsilon_o$ ), após a aplicação da tensão controlada ( $\epsilon_c$ ) e após o tempo de recuperação da amostra ( $\epsilon_r$ ).



É importante destacar que os resultados provenientes desse ensaio podem ser usados tanto para ligantes asfálticos puros como para ligantes asfálticos modificados, reduzindo dessa maneira a necessidade de realização de ensaios adicionais para avaliar o desempenho de ligantes asfálticos modificados em altas temperaturas (LI *et al.*, 2017).

Uma das grandes vantagens desse ensaio, é que a partir dele é possível evitar o uso de ligantes muito sensíveis à tensão devido aos critérios determinados pela AASTHO M320 (2016) e a Federal Highway Administration (FHWA) (2010). Esses critérios que avaliam a suscetibilidade à deformação permanente podem ser observados nas Tabela 2 e Tabela 3.

**Tabela 2 - Classificação dos ligantes asfáltico segundo o valor de  $J_{nr}$**

Propriedade	Valor máximo (em $\text{kPa}^{-1}$ )	Tipo de Tráfego	Número de passadas de um eixo padrão simples (ESAL)
$J_{nr}$ a 3200 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

Fonte: AASTHO M320 (2016)

**Tabela 3 - Recomendação de valores mínimos do percentual de recuperação**

Complância não-recuperável a 3.200 Pa (em $\text{kPa}^{-1}$ )	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

Fonte: FHWA (2010)

### 2.6.3 Varredura Linear de Amplitude - LAS

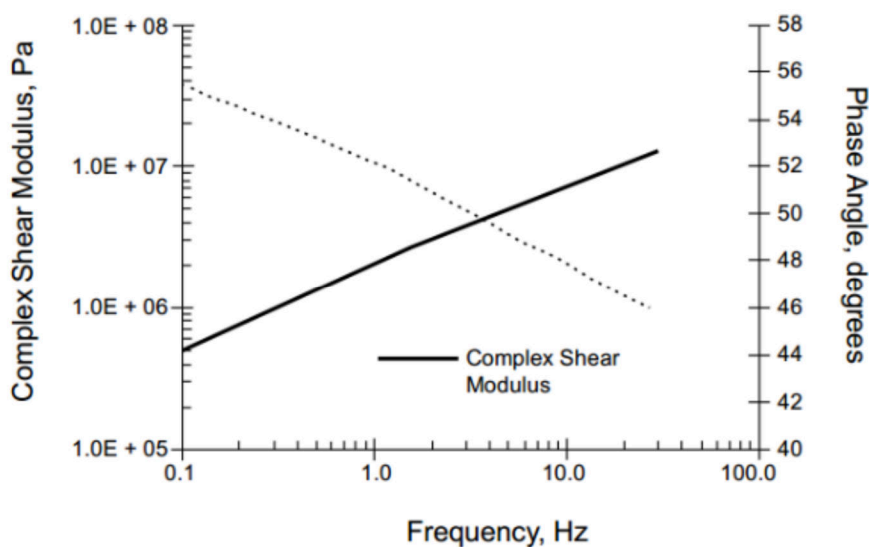
O parâmetro  $G^*$ sen $\delta$  foi utilizado como procedimento de previsão da resistência à fadiga de ligantes asfálticos, porém, estudos desenvolvidos no SHRP identificaram uma pequena correlação entre esse parâmetro e a sua resistência à fadiga. Isso acontece devido o ensaio ser realizado na faixa de viscosidade linear, enquanto danos

por fadiga acontecem na faixa de viscosidade não-linear e com altas deformações (GAMA, 2016).

A partir disso, a metodologia Superpave adotou a AASHTO TP 101-14 que corresponde a metodologia do ensaio de LAS usada para determinação da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio da aplicação de carregamentos cíclicos empregando amplitudes de carga linearmente crescentes.

O ensaio LAS é dividido em duas etapas, onde na primeira é feita uma varredura de frequência (entre 0,2 e 30 Hz com amplitude de deformação de 0,1%) aplicada ao ligante asfáltico, no regime de viscoelasticidade linear, para obtenção das características reológicas do material e do parâmetro  $\alpha$ , que representa as condições do material sem danos. Na segunda fase é realizada uma varredura de amplitude de deformação, partindo de deformações de 0,1% até 30% com aplicação de carga na frequência de 10 Hz. A Figura 3 apresenta a execução da primeira fase de ensaio, com a variação do módulo dinâmico de cisalhamento e ângulo de fase em função da frequência (OLIVEIRA, 2022).

**Figura 3 - Varredura de frequência em amostra de ligante asfáltico**



Fonte: Oliveira (2022)

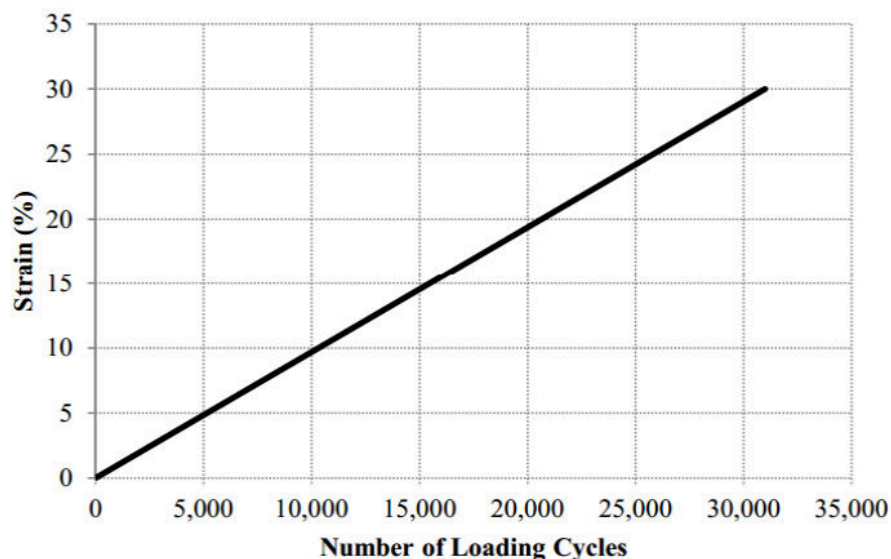
A teoria do dano viscoelástico contínuo (VECD) é usada para cálculo do parâmetro  $\alpha$ . A principal vantagem do uso desta teoria está no fato de que ela torna possível construir um modelo de dano do material para inúmeras condições. A aplicação do princípio VECD segue a teoria de Scharperly (1975), na qual a taxa de

propagação do dano equivale a razão entre a energia do material, ou do trabalho realizado, pelo dano acumulado conforme Equação 1.

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right) \alpha \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $t$  corresponde ao tempo,  $W$  ao trabalho executado,  $D$  é a intensidade do dano e  $\alpha$  a constante do material. O valor de  $\alpha$  é determinado por  $1+1/m$ , onde  $m$  é a inclinação da curva de relaxação  $\log E(t)/\log(t)$  para um dado material. A Figura 4 apresenta a segunda etapa do ensaio em que são conhecidas as deformações induzidas em função do número de ciclos aplicados para acelerar o processo de dano à amostra.

**Figura 4 - Varredura de amplitude no ensaio LAS**



**Fonte:** Oliveira (2022)

Os resultados da varredura de amplitude podem ser interpretados como sugerido por Kim *et al.* (2006) e estão retratados na norma AASHTO TP101-14. A partir do primeiro ponto deve ser iniciado o somatório do primeiro dano. Os dados incrementais de  $D(t)$  para cada ponto consecutivo devem ser somados ao valor de  $D(t)$  anterior. Este somatório deve ser realizado até o último ponto do teste.

Marinho Filho (2017) destaca que para cada ponto de um dado tempo  $t$ , os valores de  $C(t)$  e  $D(t)$  são calculados, assumindo que  $C$  em  $D(0)$  é 1, e  $D(0) = 0$ . A relação entre  $C(t)$  e  $D(t)$  podem ser definidos pela Equação 2:

$$C_t = C_0 C_1 (D)^{C_2} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $C_0$  equivale a 1, o valor inicial de  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes de ajuste da curva por meio da linearização da equação adaptada de Hinz *et al.* (2011) mostrada na Equação 3.

$$\log(C_0 - C_t) = \log(C_1) + C_2 \log(D_t) \quad (\text{Equação 3})$$

Usando a Equação 2,  $C_1$  é calculado pelo anti-log do intercepto e  $C_2$  é calculado como a declividade da linha formada pelo  $\log(C_0 - C_t)$  versus  $\log D(t)$ . Para o cálculo de ambos,  $C_1$  e  $C_2$ , dados correspondentes a danos menores que 10 devem ser ignorados. O valor de  $D(t)$  na falha equivale a  $D_f$ , dado pela Equação 4, sendo definido como a redução do módulo inicial  $|G^*|$  sob o pico de carga.

$$D_f = \left( \frac{C_0 - C_{\text{pico de carga}}}{C_1} \right)^{\frac{1}{C_2}} \quad (\text{Equação 4})$$

Os parâmetros  $A$  e  $B$  para o dano de fadiga podem então ser calculados pelas Equações 5 e 6.

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi C_1 C_2)^\alpha} \quad (\text{Equação 5})$$

$$B = 2 \alpha \quad (\text{Equação 6})$$

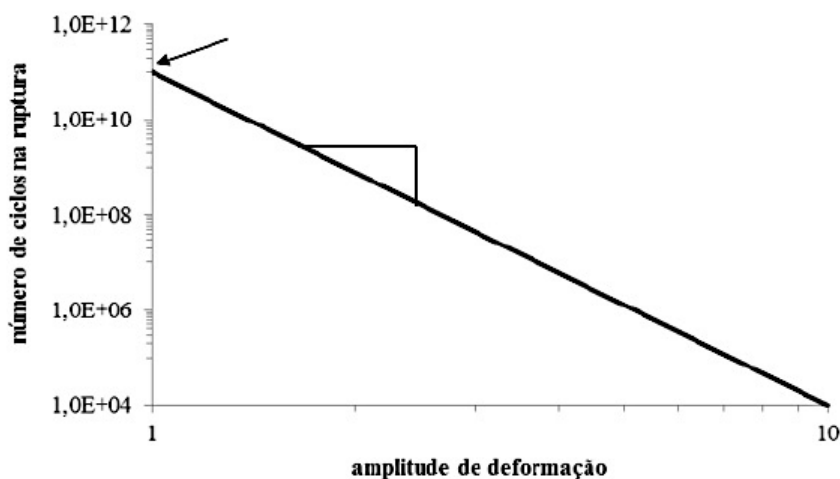
Por fim, a resistência à fadiga do ligante pode ser calculada conforme Equação 7.

$$N_f = A (\gamma_{máx}^{-B}) \quad (\text{Equação 7})$$

Na Figura 5 é mostrada a curva de fadiga onde é possível obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano, em uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (HINTZ, 2012). A curva de fadiga fornece o número de ciclos até a falha ( $N_f$ ), que é um índice do volume de tráfego que

seria suportado pelo material, em função da deformação aplicada, que é função da estrutura do pavimento.

**Figura 5 - Modelo de fadiga**



**Fonte:** Johnson (2010)

É comprovada que as correlações existentes entre parâmetro de vida de fadiga do ensaio LAS e os ensaios de fadiga de misturas asfálticas são satisfatórias, indicando mais uma vantagem da utilização do ensaio de LAS (MORTEZAEI *et al.*, 2020; OLABEMIWO *et al.*, 2020). Pesquisas como a de Wang *et al.* (2020) ainda propuseram um modelo para definir a falha baseado em pseudodeformação máximo armazenado (PSE). Esse critério de falha pode ser acrescentado à modelagem S-VECD para previsões de desempenho de fadiga dos ligantes asfálticos.

Essa definição é baseada na evolução da energia e é coerente com as tendências de ângulo de fase usadas na definição de falha por fadiga de misturas asfálticas. Um critério de falha unificado baseado em taxas de liberação PSE (GR) pode ser aplicado nos testes LAS para fornecer uma relação com o número de ciclos até a falha ( $N_f$ ) que é independente do modo/histórico de carregamento e visa estabelecer uma caracterização de fadiga completa para o ligante. Entretanto, vale salientar que o critério utilizado nessa pesquisa foi o método de tensão controlada (MARINHO FILHO *et al.*, 2022).

Um outro critério foi desenvolvido recentemente com base na relação entre o ensaio LAS executado em ligantes asfálticos e fadiga uniaxial para misturas asfálticas de acordo com o dano contínuo viscoelástico simplificado. Underwood (2011) e Hintz

*et al.* (2011) propuseram o fator de fadiga do ligante (FFL) baseado na área abaixo das curvas de vida à fadiga entre níveis de deformação de 1,25% e 2,5% conforme calculado segundo a Equação 8 partir do ensaio realizado na temperatura de 19°C.

$$FFL = ((\log Nf_{1,25\%} + \log Nf_{2,5\%})/2) * (\log 0,025 - \log 0,0125) \quad (\text{Equação 8})$$

Possebon (2021) definiu limites para o FFL com base em um banco de dados nacional gerado pela Petrobras no Brasil. Esses limites são apresentados na Tabela 4 que indica uma classificação para a qualidade dos ligantes asfálticos quanto ao seu desempenho com relação a fadiga. O autor acredita que a capacidade de caracterizar e modelar o desempenho inerente à fadiga de um ligante asfáltico é imprescindível para se projetar misturas e pavimentos que não sejam suscetíveis a falhas prematuras por fadiga.

**Tabela 4 - Classificação quanto a qualidade dos ligantes asfálticos em relação a fadiga pelo FFL**

Classificação	FFL PSE 19°C
1 – Baixo	$FFL \leq 1,22$
2 – Inferior	$1,22 \leq FFL \leq 1,31$
3 – Intermediário	$1,31 \leq FFL \leq 1,48$
4 – Superior	$1,48 \leq FFL \leq 1,57$
5 – Excelente	$FFL \geq 1,57$

**Fonte:** Possebon (2021)

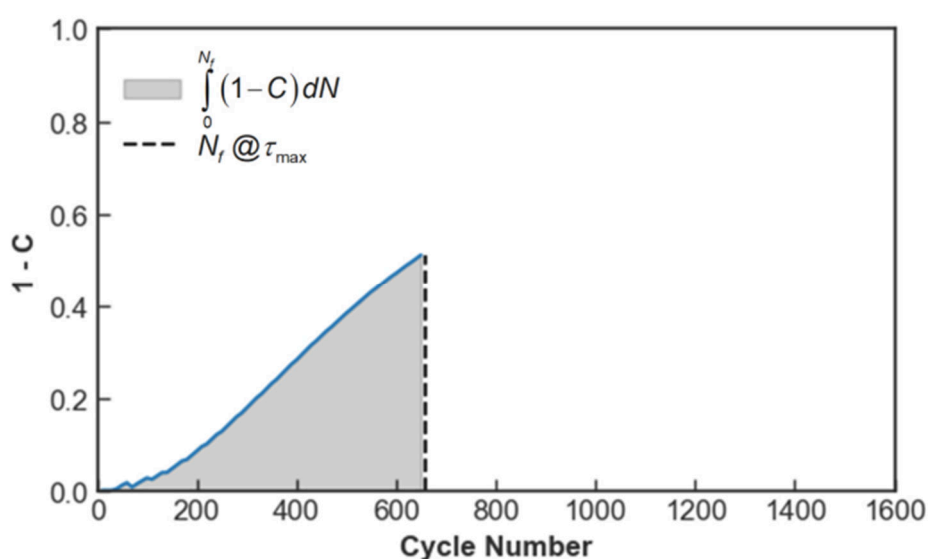
Em seus estudos, Zhang *et al.* (2022) propuseram um parâmetro,  $I^R$ , para avaliar as propriedades de fadiga de diferentes ligantes asfálticos, utilizando as percepções do critério de falha da mistura,  $D^R$ , proposto por Wang e Kim (2019). O parâmetro  $I^R$  é definido como a redução média na integridade até a falha e serve como uma medida da degradação da resistência à fadiga, sendo expresso pela Equação 9.

$$I^R = \frac{\int_0^{N_f} (1-C) dN}{N_f} \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $N_f$  é o número de ciclos de carga até a falha e  $C$  é a pseudo-rigidez.

Zhang *et al.* (2022) argumentaram que um valor maior de  $I^R$  é preferível, pois indica que o material possui maior capacidade de resistir à perda de integridade antes da falha final. Como resultado, pode-se inferir que um ligante mais rígido ou severamente envelhecido apresentará um  $I^R$  menor em comparação com um ligante menos envelhecido. É importante notar que a definição de falha utilizada pelos autores é baseada na tensão máxima e é empregada no cálculo de  $I^R$ . A Figura 6 na sequência ilustra o esquema ilustrativo do cálculo de  $I^R$ .

**Figura 6 - Esquema ilustrativo de cálculo do  $I^R$ .**



Fonte: Gulzar *et al.* (2024).

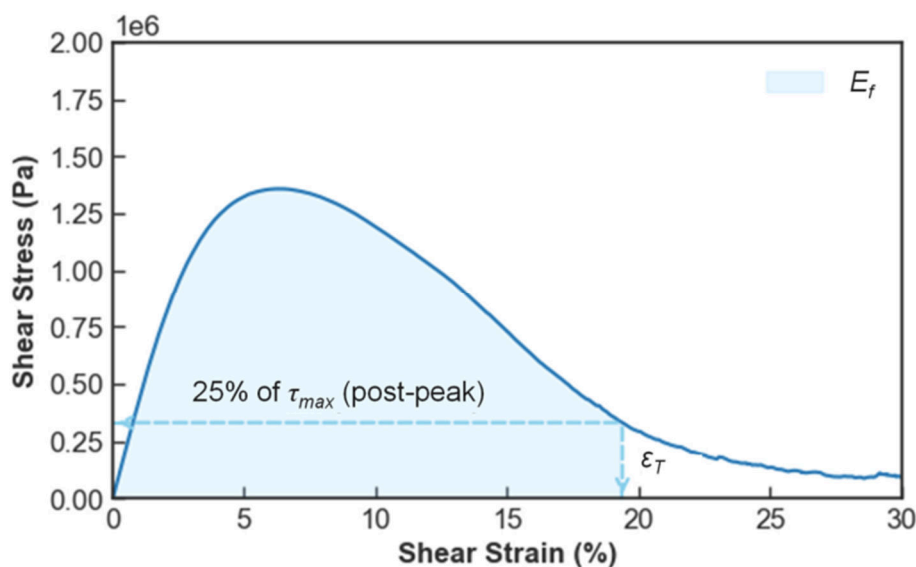
Zhang *et al.* (2024) após propor o parâmetro  $I^R$ , argumentaram que esse parâmetro não considerava o comportamento pós-pico da curva tensão-deformação, pois apenas dados até o ponto de falha (definido como tensão de pico) eram utilizados no cálculo do  $I^R$ . Eles observaram que a amostra de ligante mantém certa capacidade de carga após a tensão de pico e notaram curvas tensão-deformação pós-pico mais planas e longas para ligantes modificados com polímeros em comparação com ligantes não modificados, o que poderia ser atribuído às ligações cruzadas das redes poliméricas mesmo após o ponto de tensão de pico.

Para analisar esse comportamento pós-pico, os autores propuseram a deformação  $\epsilon_T$  como um parâmetro e a definiram como a tolerância à deformação até a falha. O ponto final para o cálculo da tolerância à deformação foi definido como 25%

da tensão de pico pós-pico, devido à sua baixa variabilidade e à capacidade de capturar o efeito de diferentes modificadores.

Além disso, os autores definiram a tolerância à energia de deformação ( $E_f$ ) como a área sob a curva tensão-deformação até o ponto final do limite de tolerância à fadiga, ou seja, 25% da tensão de pico. Tanto a tolerância à deformação até a falha quanto a tolerância à energia de deformação são mostradas esquematicamente na Figura 7. Uma maior tolerância à deformação corresponde a uma maior resistência à fissuração por fadiga, e espera-se que esse parâmetro diminua com o envelhecimento. Da mesma forma, um valor maior de  $E_f$  está associado a uma melhor resistência à fadiga, e espera-se que ele diminua com o aumento do nível de envelhecimento.

**Figura 7 – Esquema ilustrativo de cálculo do  $\epsilon_T$  e do  $E_f$ .**



Fonte: Gulzar *et al.* (2024).

No contexto de índices alternativos para avaliação do comportamento à fadiga de ligantes asfálticos mediante o ensaio LAS, destaca-se o *Fatigue Resistance Energy Index (FREI)*, parâmetro proposto por Zhou *et al.* (2017). Este índice é derivado exclusivamente da análise da curva tensão-deformação pré-pico do ensaio LAS, dispensando a etapa de caracterização do regime linear viscoelástico (LVE). Sua formulação baseia-se apenas nos dados da segunda fase do ensaio LAS, o que simplifica sua aplicação sem comprometer a robustez analítica. O FREI fundamenta-



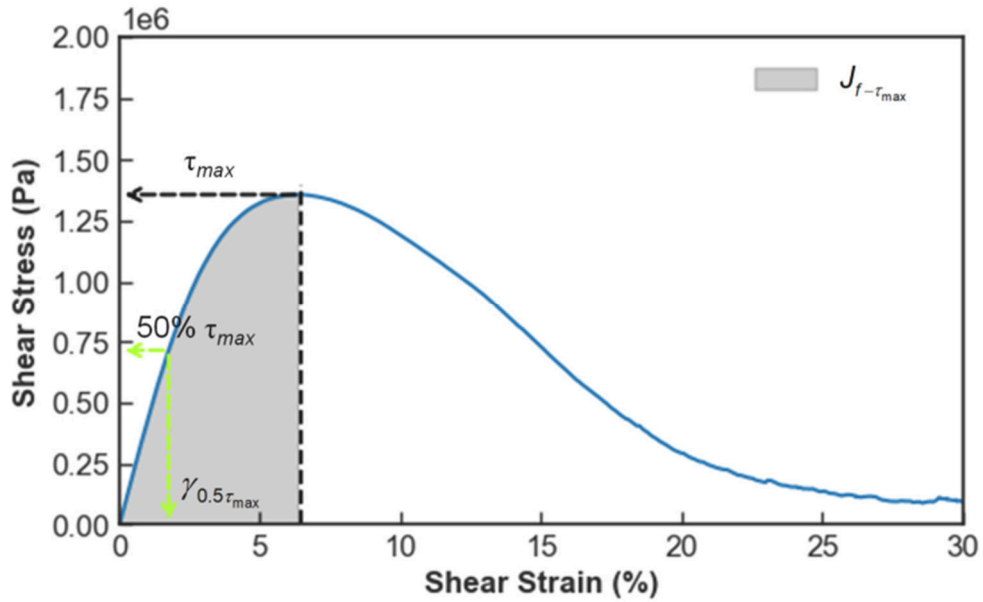
se em princípios de mecânica da fratura, diferenciando-se de abordagens baseadas em mecânica do dano contínuo (Zhou *et al.*, 2017), e sua eficácia foi validada mediante correlação com ensaios fenomenológicos de varredura de tempo (time sweep). O FREI é calculado segundo a seguinte Equação 10:

$$FREI = \frac{J_{f-\tau_{\max}}}{G_{0.5\tau_{\max}}} (\gamma_{0.5\tau_{\max}})^2 \quad \text{Equação 10}$$

Onde  $J_{f-\tau_{\max}}$  é a energia de fratura por cisalhamento calculada até a tensão de cisalhamento de pico,  $G_{0.5\tau_{\max}}$  é o módulo de cisalhamento aparente calculado a 50% da tensão de cisalhamento de pico na resposta pré-pico, e  $\gamma_{0.5\tau_{\max}}$  é a deformação por cisalhamento a 50% da tensão de cisalhamento de pico.

O entendimento fenomenológico do FREI pode ser obtido observando três aspectos da resposta do ligante sob a parte de varredura de deformação do ensaio LAS. Primeiramente, um material com maior energia de fratura normalmente é esperado ter melhor resistência à fadiga. Em segundo lugar, maior deformação por cisalhamento a 50% da tensão de cisalhamento de pico significa melhor flexibilidade e capacidade de relaxamento quando o ligante atinge metade de sua capacidade máxima de carga por cisalhamento. E terceiro, um maior módulo de cisalhamento, neste caso, o módulo de cisalhamento aparente a 50% da tensão de cisalhamento de pico, frequentemente tende a levar a maior suscetibilidade à fissuração. Os componentes do FREI são mostrados esquematicamente na Figura 8 na sequência. Em geral, um FREI mais alto é considerado corresponder a melhor resistência ao trincamento por fadiga e espera-se que diminua com o envelhecimento.

**Figura 8 – Esquema ilustrativo de cálculo do FREI.**



Fonte: Gulzar *et al.* (2024).

Garcia Mainieri *et al.* (2021) propuseram um método alternativo para analisar os resultados do ensaio LAS a fim de derivar um parâmetro prático que se relaciona mais diretamente com a perda de integridade do material. Eles utilizaram um módulo de cisalhamento dinâmico aparente para a segunda parte do LAS e o monitoraram durante toda a varredura de deformação. Os autores argumentaram que a redução na integridade do material desde o início do ensaio até a condição de tensão de pico está relacionada à capacidade do ligante de suportar danos sem perder sua capacidade em termos de resistência ao cisalhamento. Neste índice, chamado de pelos autores de  $\Delta|G^*|_{peak\tau}$ , onde apenas a resposta tensão-deformação pré-pico é utilizada, tem seu cálculo por meio da Equação 11 descrita na sequência:

$$\Delta|G^*|_{peak\tau} = \frac{|G^*|_{start} - |G^*|_{peak\tau}}{|G^*|_{start}} \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

Um valor mais alto de  $\Delta|G^*|_{peak\tau}$  implica uma melhor capacidade do ligante de suportar uma maior perda de integridade do material antes que sua capacidade de resistir à deformação diminua após a tensão de cisalhamento de pico. Com o envelhecimento, espera-se que  $\Delta|G^*|_{peak\tau}$  diminua, de acordo com estudos de Singhvi *et al.* (2021).

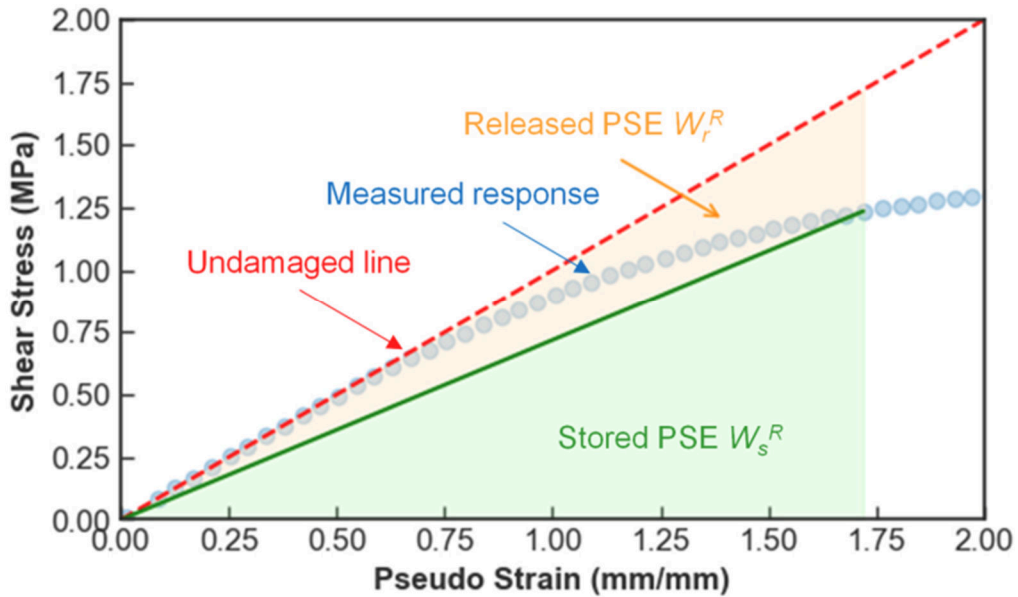
A maioria dos índices listados anteriormente considera diferentes aspectos da resposta tensão-deformação sob um teste de amplitude linear controlado por deformação. Esses índices podem ser agrupados em cinco categorias amplas: a primeira inclui aqueles índices que consideram alguma representação da integridade do material e sua degradação, como  $I^R$  e  $\Delta|G^*|_{peak}$ , em que ambos consideram a tensão de pico como o ponto de falha. A segunda categoria é composta por índices baseados em princípios de energia, como  $E_f$ . A terceira categoria abrange os índices fundamentados na tolerância à deformação, como  $\epsilon_T$ . A quarta categoria inclui índices como o FREI, que integram princípios de energia, rigidez e aspectos de ductilidade em um único parâmetro. Por fim, existem índices empíricos, como o FFL, que se baseiam em observações e correlações de grandes conjuntos de dados utilizando estimativas de vida à fadiga em ligantes e misturas asfálticas.

Independentemente da categoria considerada, os índices existentes não apresentam uma tendência consistente em relação ao nível de envelhecimento. Essa observação destaca a necessidade de um parâmetro alternativo. Neste sentido, Gulzar *et al.* (2024) utilizaram a teoria do dano contínuo viscoelástico como base para desenvolver um novo índice de desempenho à fadiga por meio do emprego de variáveis pseudoelásticas, como deformação pseudoelástica, energia de deformação pseudoelástica, entre outras, juntamente com o princípio da correspondência elástico-viscoelástica e uma lei de evolução de dano para modelar o desempenho à fadiga.

O critério de falha utilizado em conjunto com a teoria VECD para prever a ruptura evoluiu ao longo do tempo (tanto para ligantes asfálticos quanto para misturas). No caso dos ligantes asfálticos, Wang *et al.* (2015) demonstraram que uma análise baseada na energia de deformação pseudoelástica (PSE) produz resultados mais consistentes em relação à falha por fadiga em ligantes e misturas, além de permitir estabelecer uma relação fundamental para a caracterização completa da fadiga em ligantes asfálticos. Essa conclusão foi posteriormente consolidada por Wang e Kim (2019), que propuseram um critério de falha por fadiga baseado em energia de deformação pseudoelástica para misturas asfálticas, o qual exige menos ensaios para uma caracterização completa.

Entretanto, mesmo uma definição de falha baseada em PSE pode apresentar tendências contraintuitivas em termos de estimativa de vida à fadiga ( $N_f$ ) com o envelhecimento, reforçando a necessidade de uma medida alternativa para avaliar a resistência à fadiga. A Figura 9 mostra um esquema de um ensaio LAS típico que também define os termos relacionados ao PSE. A linha não danificada em vermelho apresenta a resposta viscoelástica linear do ligante, que serve como referência para a condição em que nenhum dano ocorre com o aumento do carregamento. A série de dados pontilhada em azul representa uma resposta medida típica, onde a resposta medida se desvia da linha não danificada à medida que o carregamento progride e o dano ocorre.

**Figura 9 -- Definições de PSE baseadas no ensaio LAS.**



Fonte: Gulzar *et al.* (2024).

A partir do ensaio LAS, a PSE armazenada e liberada pode ser calculada para cada ciclo, como mostrado na Figura 9. A PSE armazenada,  $W_s^R$ , representa a PSE que é armazenada em cada ciclo de carregamento e é calculada usando a Equação 12:

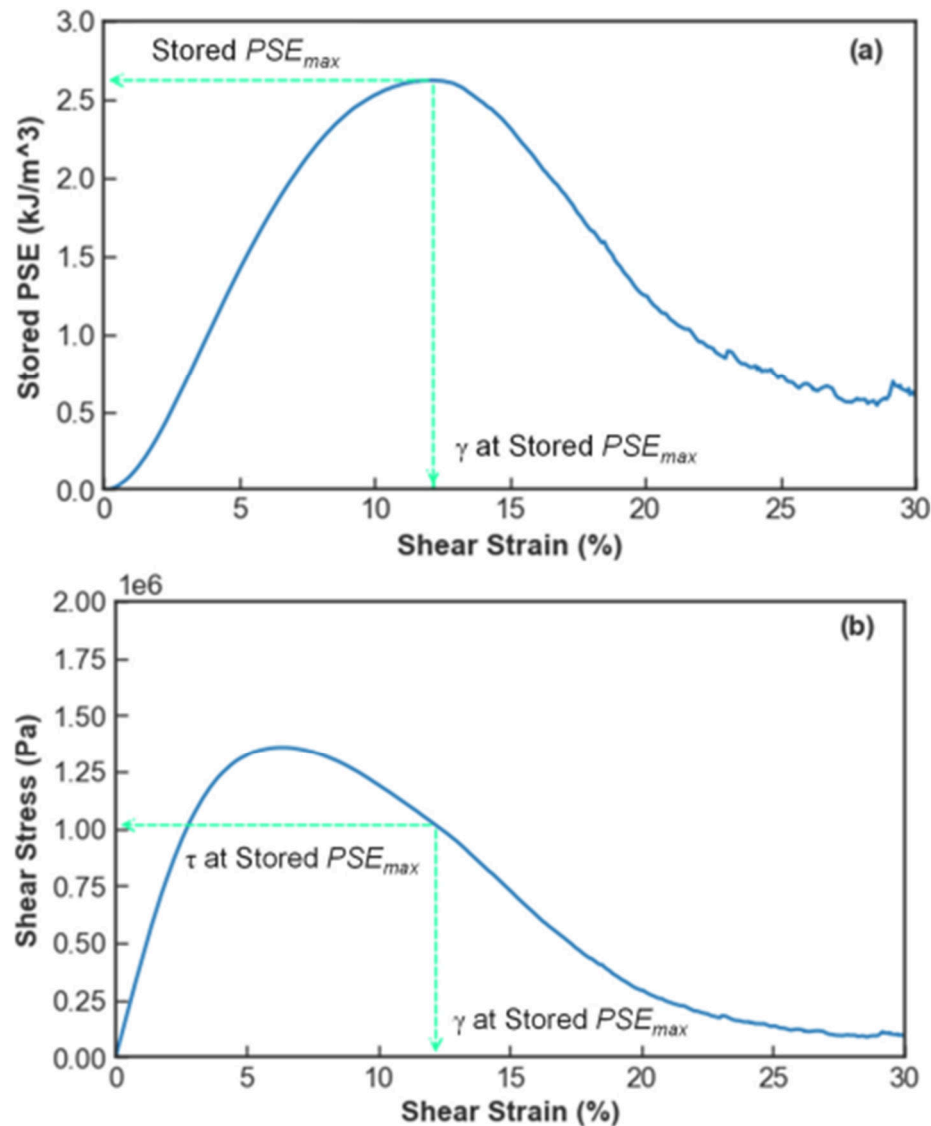
$$W_s^R = \frac{(1/2) \times \tau_p \times \gamma_p^R}{DMR} = \frac{1}{2} \times C \times (\gamma_p^R)^2 \quad \text{Equação 12}$$

Um aumento em  $W_s^R$  significa que o material mantém a capacidade de armazenar energia adicional à medida que a amplitude de carregamento (e consequentemente a energia de entrada) aumenta. Por outro lado, uma diminuição em  $W_s^R$  indica que o material está perdendo sua capacidade de armazenar energia de deformação pseudoelástica (PSE) com o aumento do carregamento, demonstrando assim que ocorreu falha.

Com base nessa interpretação energética, Wang *et al.* (2015) propuseram o pico da PSE armazenada como o critério de falha em um ensaio LAS, em vez da tensão de pico. Eles validaram a vida à fadiga usando essa definição de falha em conjunto com a redução do ângulo de fase e observaram uma boa correlação, indicando que o pico da PSE armazenada é um indicador confiável para definir a falha por fadiga em um ensaio LAS. Gulzar *et al.* (2024) basearam-se nessa definição energética de falha para propor um novo índice que avalia a capacidade dos ligantes de resistir ao aparecimento de trincas por fadiga, considerando tanto o nível de tensão quanto a tolerância à deformação no ponto de pico da energia de deformação pseudoelástica.

Os resultados experimentais demonstram que a energia de deformação pseudoelástica (PSE) armazenada apresenta um pico dentro da estrutura atual do ensaio LAS. Este pico ocorre após o pico de tensão ter sido atingido, conforme mostrado na Figura 10 na sequência, indicando que o ligante asfáltico continua a reter sua capacidade de armazenar energia adicional mesmo após a condição de tensão máxima. Este comportamento pode sugerir que a aparente perda de integridade do material até o pico de tensão se deve à viscoelasticidade não linear, enquanto o dano torna-se dominante após o pico de tensão.

**Figura 10 – Esquema ilustrativo de: (a) pico de PSE armazenada e (b) tensão de cisalhamento correspondente.**



Gulzar *et al.* (2024).

A PSE armazenada depende da tensão de cisalhamento em conjunto com o tempo, sendo específica para um determinado esquema de carregamento. Portanto, a tensão de cisalhamento no pico da PSE armazenada pode ser considerada como uma métrica para comparar a capacidade de resistência ao cisalhamento até a falha. Em outras palavras, representa a capacidade do ligante de continuar resistindo à falha por fadiga mesmo após o pico de tensão ter sido alcançado.

Para obter um parâmetro normalizado, utiliza-se a razão entre a tensão no pico da PSE armazenada e a tensão de pico, denominada como nível de tensão no pico

da PSE armazenada ( $S_L$ ), que é adotada como parâmetro de índice para caracterizar a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos e é calculada conforme descrito na Equação 13. Um valor mais elevado de  $S_L$  corresponde a uma maior capacidade de resistência à fadiga, sendo esperado que este valor diminua com o envelhecimento do material.

$$S_L = \left( \frac{\tau_{peak\ stored\ PSE}}{\tau_{peak\ stress}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

O índice  $S_L$  oferece informações valiosas sobre o desempenho à fadiga de ligantes asfálticos, especialmente no que diz respeito à dissipação de energia e ao acúmulo de danos. Como se origina do conceito de energia de deformação pseudoelástica armazenada, uma diminuição no valor de  $S_L$  sugere uma redução na capacidade do material de armazenar energia de deformação pseudoelástica, indicando maior dissipação de energia e possível acúmulo de danos. O índice  $S_L$  capta implicitamente o delicado equilíbrio entre armazenamento e dissipação de energia, fornecendo informações valiosas sobre a resistência do ligante asfáltico à fadiga, envelhecimento e rejuvenescimento. Um aspecto importante a destacar é que o índice  $S_L$  integra a tensão de cisalhamento no pico da energia de deformação pseudoelástica armazenada, que representa a capacidade de resistência ao cisalhamento do material até a falha.

Um valor de  $S_L$  mais elevado indica maior capacidade de resistência ao cisalhamento, significando uma superior resistência à falha por fadiga. Em outras palavras, o  $S_L$  serve como métrica da capacidade do material de continuar resistindo à fadiga mesmo após atingir condições de tensão máxima. Conforme discutido anteriormente, espera-se que o  $S_L$  diminua com o envelhecimento, refletindo alterações nas propriedades do material ao longo do tempo.

O envelhecimento pode levar à redução da capacidade do material de resistir à fadiga, possivelmente devido a fatores como aumento da rigidez, fragilização ou outros efeitos relacionados ao envelhecimento. O  $S_L$  permite monitorar o impacto do envelhecimento na integridade e desempenho do material sob carregamento cíclico.

#### 2.6.4 Curva Mestra

A curva mestra, ou curva equivalência frequência-temperatura, indica o comportamento reológico do material em função da sua suscetibilidade térmica (temperatura) e do tempo de carregamento (frequência). As curvas são formadas por meio da translação de curvas isotérmicas (curvas módulo-frequência) para uma temperatura de referência (EZZAT *et al.*, 2016).

Para a construção da curva mestra é usado o princípio da Superposição Tempo Temperatura (TTS) que possibilita a derivação de curvas de propriedades viscoelásticas (módulo complexo, fluência e relaxação) para uma determinada temperatura de referência, a partir das curvas alcançadas em outras temperaturas. Isso acontece devido esse princípio estabelecer que um acréscimo na temperatura é aproximadamente equivalente a um acréscimo no tempo de observação (GAO *et al.*, 202).

Dessa maneira, em substituição a realização de um ensaio com um longo tempo de observação, pode-se realizar um ensaio com um curto tempo com diferentes temperaturas. Após montar as curvas experimentais, é possível deslocar, no eixo do tempo, as curvas experimentais por um fator  $a_T$  (shift fator), resultando em uma curva chamada de curva mestra, com faixa de domínio mais ampla (BROERING, 2020).

Autores como Jahromi e Khodaii (2009) e Cadorin *et al.* (2021) confirmaram a validade do TTS que usa a equivalência entre frequência e temperatura para o comportamento viscoelástico linear de asfaltos puros e modificados. Os resultados de  $G^*$  e  $\delta$ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar uma curva mestra (POLLACO *et al.*, 2015).

O ensaio é realizado por meio de uma deformação controlada, onde deve-se aplicar uma frequência de 10 rad/s que corresponde a um tempo de carregamento de 0,1 segundo, para simular os efeitos do tráfego. A realização de um procedimento antes da execução do ensaio faz-se necessário para evitar que possíveis deformações sejam aplicadas, produzindo ruídos nos dados coletados. Portanto, faz-se uma varredura de deformação com o intuito de determinar a zona linear de deformação do material para cada temperatura. Após a obtenção das curvas deve-se escolher uma deformação que esteja na zona linear para todas as curvas a ser utilizada na programação de cada ensaio (LI *et al.*, 2020).



A curva mestra é apresentada com o módulo complexo de cisalhamento ( $|G^*|$ ) em suas ordenadas, em função da frequência, no eixo das abcissas, em escala logarítmica. Esta curva permite a obtenção do módulo de rigidez para qualquer combinação de temperatura e frequência (SOUSA NETO *et al.*, 2022).

De maneira geral, a curva mestra indica a viscoelasticidade do material, sendo que quanto mais horizontal, maior o comportamento elástico do ligante, e quanto vertical, a curva indica um material com maior suscetibilidade às variações térmicas e variações de frequência. Portanto, a praticidade da curva mestra é a agilidade com que se pode analisar a dependência da temperatura e frequência de carregamento de um ligante asfáltico, conforme a declividade da curva (MELO, 2014).

Assim, os ensaios apresentados de PG, MSCR, LAS e Curva Mestra podem indicar o comportamento do ligante asfáltico diante aos principais problemas encontrados na mistura asfáltica, como o afundamento da trilha de roda e o trincamento por fadiga. Assim, torna-se mais exigente a avaliação das propriedades de ligantes asfálticos, puro e modificado, que serão usados para a produção de pavimentos de alto desempenho.

### 2.6.5 Espaço black

Segundo Alencar (2009) as curvas espaço black são representações gráficas do ângulo de fase ( $\delta$ ) e do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ). O desenvolvimento do gráfico semilogarítmico se dá plotando o ângulo de fase versus o log do módulo dinâmico de cisalhamento ( $\delta$  versus  $\log |G^*|$ ) para os dados de cada temperatura de ensaio, sem o aparecimento dos dados de frequência diretamente (Carret, 2015). Segundo Elkashef *et al.* (2017) essa é a principal vantagem das curvas black, pois os valores obtidos durante o ensaio são diretamente plotados, minimizando erros de modelagem numérica para ajuste ou deslocamento dos dados. O autor comenta que os dados devem formar curvas suaves que demonstra uma redução do ângulo de fase com o aumento do  $|G^*|$ , formando uma assíntota em ângulos de fase próximo a  $90^\circ$ , indicando o comportamento newtoniano do material nesta região. Quando o valor do ângulo de fase atinge o valor de  $0^\circ$ , o ponto no qual a curva toca o eixo do módulo de cisalhamento dinâmico é denominado de *glass modulus* ou módulo vítreo ( $G^*_g$ ).

Airey (2002) e Cravo (2016) explicam que ao se utilizar estas curvas é possível detectar erros nos dados experimentais. Tais erros podem ser ocasionados pelo trimming ou limpeza das laterais da amostra no reômetro de maneira incorreta, pelo torque impróprio ou problemas de compliance. A autora comenta que caso o material apresente comportamento uma curva espaço black suave, significa que não foram detectados erros de execução e o material possui comportamento linear e pode ser classificado como termoreologicamente simples, ou seja, o material se encontra em sua fase viscoelástica linear e o tTSP pode ser aplicado. De acordo com Soleimani (2009), a curva mestra pode apresentar-se de maneira descontínua nas condições de a amostra ultrapassar o regime viscoelástico linear, a amostra não ser reologicamente simples ou ultrapassar a capacidade de medição do equipamento.

Elkashef *et al.* (2017) comentam que outra vantagem da análise dos dados obtidos no reômetro pelo traçado das curvas black é a de verificação da classificação reológica do material, de modo que seja possível verificar a separação de fase do material em função do acréscimo da temperatura. Uma curva de forma suave e sem descontinuidades indica que o material é homogêneo e não houve transição de fase pelo efeito do acréscimo da temperatura (redução de viscosidade). Os autores ainda comentam que esses diagramas podem ser utilizados na validação da aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura no traçado das curvas mestras, pois o princípio só pode ser aplicado a materiais termoreologicamente simples, onde não há separação de fase, e que possuem comportamento viscoelástico linear.

Segundo Gaspar (2019), a partir das curvas black é possível calcular o parâmetro Glover-Rowe (GR), que apresenta boa correlação com o trincamento induzido por envelhecimento em pavimentos rodoviários. O parâmetro pode ser utilizado no monitoramento do comportamento do diagrama espaço black conforme o ligante asfáltico envelhece. O parâmetro GR pode ser calculado utilizando-se os dados de módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase obtidos sob frequência de 0,005rad/s e com temperatura de 15°C conforme a Equação 14. De acordo com Anderson *et al.* (2011) esse parâmetro deve apresentar valor abaixo de 180kPa para ligante asfáltico de baixa suscetibilidade ao envelhecimento e valores acima de 450 kPa para ligantes que podem obter envelhecimento acelerado e com perda de ductilidade e formação de trincas. Esse parâmetro ainda é útil na possibilidade de

avaliar a quantidade de material reciclado que pode ser incorporado sem comprometimento de seu desempenho com relação ao envelhecimento (GLOVER *et al.*, 2005 e ROWE, 2014).

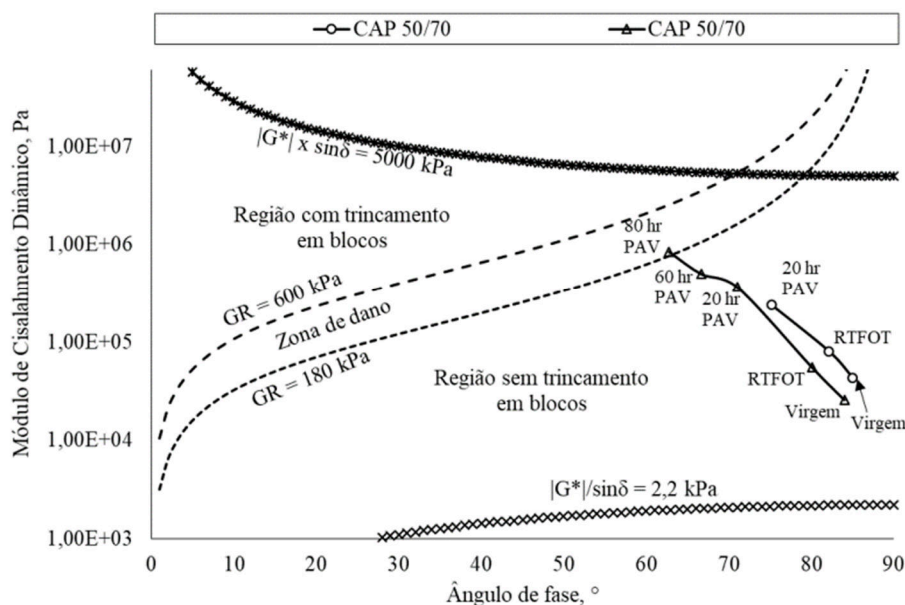
$$GR = |G^*| \cdot \frac{(\cos(\delta))^2}{\sin(\delta)}$$

Equação 14

A Figura 11 apresenta um exemplo de diagrama black, no qual os eixos são invertidos e plotadas duas curvas que representam os intervalos do parâmetro GR. Além deste, está apresentado no gráfico o parâmetro da especificação PG de ligantes asfálticos para amostras testadas no PAV ( $|G^*| \cdot \sin(\delta) < 5.000 \text{ kPa}$ ).

Os dados apresentados na Figura 7 advêm de amostras envelhecidas no RTFO e PAV em diferentes tempos de envelhecimento, onde se verifica que com relação ao parâmetro GR, as amostras envelhecidas em tempos maiores no PAV possuem maior rigidez e consequentemente podem obter um desempenho negativo com relação ao trincamento, apesar de todas as amostras estarem com valores inferiores ao da especificação PG. O intervalo compreendido entre as duas curvas representa uma dona de dano de acordo com Anderson *et al.* (2011).

**Figura 11 - Representação típica do parâmetro GR no diagrama de Espaço Black**



Fonte: Fengler (2018)

## 2.7 Considerações Finais

Diante do exposto nesse referencial teórico é possível perceber que a pavimentação está em constante mudança com o desenvolvimento de novos materiais e metodologias de análise dos constituintes e da estrutura do pavimento. O aumento exponencial das solicitações de tráfego provocando uma mudança das condições as quais os ligantes estão submetidos gera uma necessidade de estudos que encontrem alternativas de aumentar o desempenho dos pavimentos.

Com isso, tem avançado a modificação do pavimento, sobretudo do ligante asfáltico, com polímeros e nanomateriais. A literatura tem mostrado adições, em quantidades reduzidas, de agentes modificadores nanoparticulados ao ligante asfáltico que tem proporcionado melhoras no comportamento reológico destes e em propriedades mecânicas de misturas asfálticas. O uso da reologia e de ensaios químicos para análise dos ligantes asfálticos tem se mostrado um bom instrumento, pois associa o comportamento dos ligantes asfálticos sob os efeitos de variações de temperatura e aplicação de tensões sob frequência distintas a sua contribuição no comportamento mecânico final da mistura asfáltica.

Assim, como visto neste capítulo, o uso de nanopartículas associada a polímeros para a modificação de ligantes asfálticos apresentam-se como uma alternativa para a produção de ligantes de alto desempenho, aumento a resistência à deformação e trincamento por fadiga da mistura asfáltica.

Dessa maneira, este estudo busca contribuir com a comunidade científica acerca da modificação de ligantes asfálticos, no caso em estudo um ligante asfáltico convencional (CAP 50/70) modificado com um polímero elastômero e diferentes nanopartículas (carbonato de cálcio e resíduo de quartzito). Na literatura pode-se observar que a adição desses materiais ao ligante asfáltico produzem aumento da resistência à deformação permanente e trincamento por fadiga, porém não foram encontrados estudos que façam uma análise reológica e química do uso desses modificadores de maneira conjunta.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e os procedimentos adotados na fase experimental desta pesquisa. Neste também são detalhadas as especificações necessárias para a obtenção das propriedades empíricas, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados, bem como dos ligantes asfálticos de referência. A Figura 12 ilustra o fluxograma geral das etapas de realização desta pesquisa.

**Figura 12 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa**



Para se alcançar os objetivos da pesquisa foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- **Etapa 1 – Seleção e caracterização dos materiais:** nesta etapa os materiais utilizados na pesquisa foram definidos e procedeu-se com a aquisição e caracterização destes.
- **Etapa 2 – Modificação do ligante asfáltico:** nesta etapa as micro- $\text{CaCO}_3$ , micro-Quartzito e nano- $\text{CaCO}_3$  foram incorporadas ao ligante CAP 50/70 nos teores de 3, 7 e 10% em relação à massa de ligante por meio de agitador mecânico, com e sem adição do terpolímero reativo Polimul S74 no teor de 1,8% também em relação à massa do ligante.
- **Etapa 3 – Caracterização empírica, química e reológica dos ligantes asfálticos:** Os ligantes foram caracterizados por meio de ensaios empíricos tais como penetração, ponto de amolecimento, IST, variação de massa; ensaio químico por meio espectroscopia no infravermelho por transformada

de Fourier (FTIR) e ensaios reológicos tais como viscosidade rotacional, *Performance Grade* (PG), LAS, MSCR e curva mestra.

Na sequência, os procedimentos laboratoriais empregados são descritos detalhadamente com o intuito de atingir os objetivos de cada uma das etapas estruturadas acima.

### **3.1 Etapa 1 – Seleção e caracterização dos materiais**

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram o ligante asfáltico classificado de acordo com sua penetração como CAP 50/70 segundo a Agência Nacional de Petróleo (ANP) fornecido pela Refinaria Lubnor Petrobras® em Maracanaú-CE e o ligante asfáltico comercial de alto desempenho AMP 60/85-E fornecido pela Greca Asfaltos®. A escolha do ligante asfáltico CAP 50/70 se deu devido a frequência do seu uso na construção de pavimentos flexíveis no cenário nacional.

No Brasil, os principais ligantes asfálticos produzidos são o CAP 50/70 e o CAP 30/45, sendo o primeiro com maior produção e utilização na região Nordeste, escolhido para desenvolvimento dessa pesquisa. Ainda, o ligante asfáltico de alto desempenho escolhido como referência comparativa para esta pesquisa foi o AMP 60/85-E que se trata de um tipo de cimento asfáltico modificado com polímero elastomérico, amplamente utilizado na pavimentação no Brasil. Este material é conhecido por suas características de desempenho superiores em comparação com asfaltos convencionais e outros asfaltos modificados, como o AMP 55/75-E.

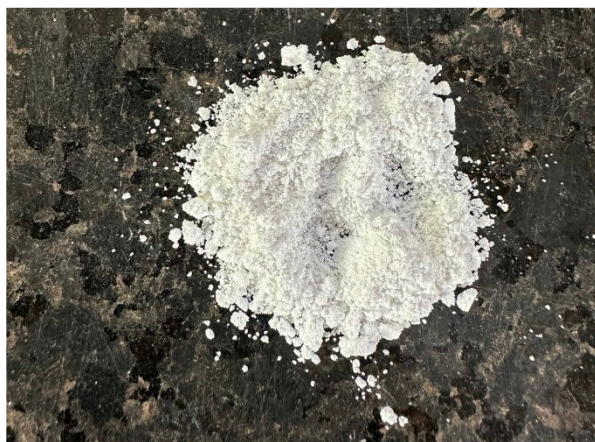
Ainda, foi utilizado nesta pesquisa o terpolímero elastomérico reativo de Etileno Acrilato de Metila e Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), com teor de GMA de 6%, comercialmente denominado de Polimul S-74® fornecido pela empresa Quimigel®. Este foi o polímero selecionado para utilização nesta pesquisa devido seu uso comercial específico para o fim da pavimentação, além de pesquisas que comprovam sua eficácia como agente melhorador das propriedades químicas, físicas e reológicas de ligantes asfálticos. A Figura 13 na sequência ilustra o terpolímero elastomérico reativo S74 utilizado nesta pesquisa.

**Figura 13 - Grânulos do terpolímero elastomérico reativo Polimul S74.**

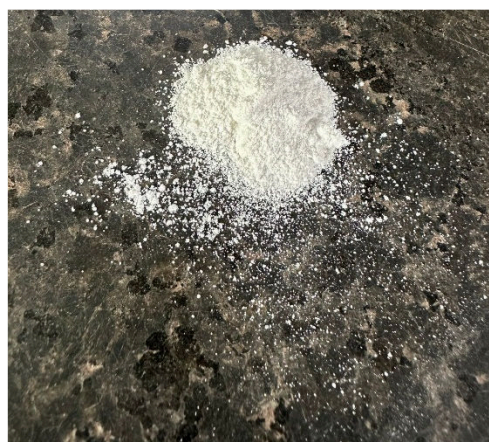


As micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) foram fornecidas pela empresa Lagos Indústria Química®, que fornece estes materiais para diversos segmentos industriais, tais como farmacêutico, alimentício, de selantes, adesivos e tintas. Estas foram selecionadas devido ao seu custo de aquisição inferior em comparação com outros tipos de nanomateriais, por se tratar de produtos industriais com nicho de mercado já consolidado e potencial para aumento de sua produção. Além disso, devido suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e térmicas onde se espera que estes materiais possam proporcionar melhorias mais significativas nas propriedades físicas, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos. A Figura 14 (a) e (b) na sequência ilustram as micro e nano- $\text{CaCO}_3$  respectivamente.

**Figura 14 - Micropartículas (a) e nanopartículas (b) de  $\text{CaCO}_3$ .**



(a)

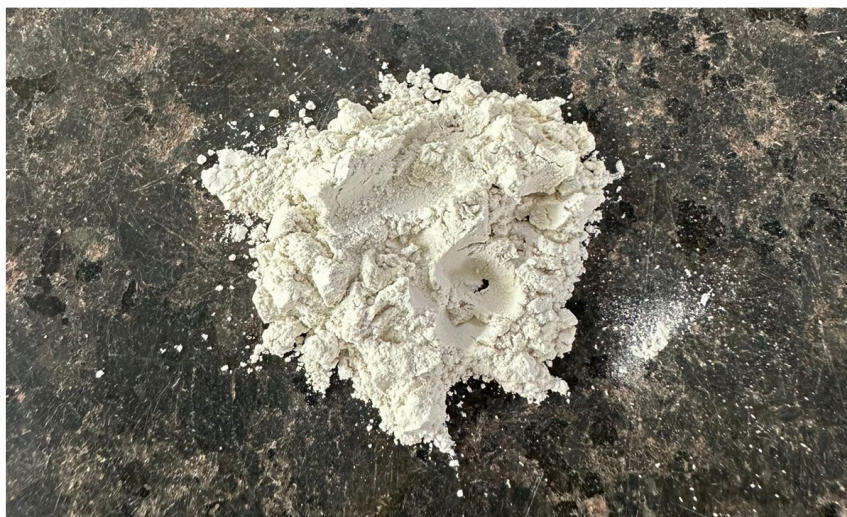


(b)



As micropartículas de resíduo da mineração de quartzito foram obtidas diretamente do rejeito da lavra deste minério, sem a necessidade de beneficiamento. A Figura 15 ilustra o aspecto da partícula micrométrica do rejeito da mineração do quartzito. A origem do referido material utilizado nesta pesquisa é a cidade de Soledade/PB, que se destaca economicamente por seu Polo Industrial de Mineração. As micro e nanopartículas de rejeito da mineração do quartzito foram selecionadas devido sua gênese de subproduto de um processo, além de sua composição química rica em sílica, onde se espera que estes materiais propiciem melhora nas propriedades físicas, químicas e reológicas de ligantes asfálticos, além de sugerir uma nova destinação com viés socioambiental para este tipo de rejeito.

**Figura 15 - Micropartículas de rejeito da mineração do quartzito.**



Dado que o rejeito da mineração do quartzito apresenta-se em tamanho micrométrico ao natural, houve a necessidade de tratamento do material para atingir a escala nanométrica. Para tanto, foi realizado processo de moagem por alta energia no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMAC/UFCG) utilizando um moinho planetário modelo Pm400 da Retsch equipado com jarro de cerâmica e esferas de zircônia, conforme ilustrado na Figura 16 (a) e (b) na sequência.



**Figura 16 - Jarro de cerâmica com esferas de zircônia e micropartículas de quartzito (a) e moinho planetário para tratamento do material (b).**



(a)



(b)

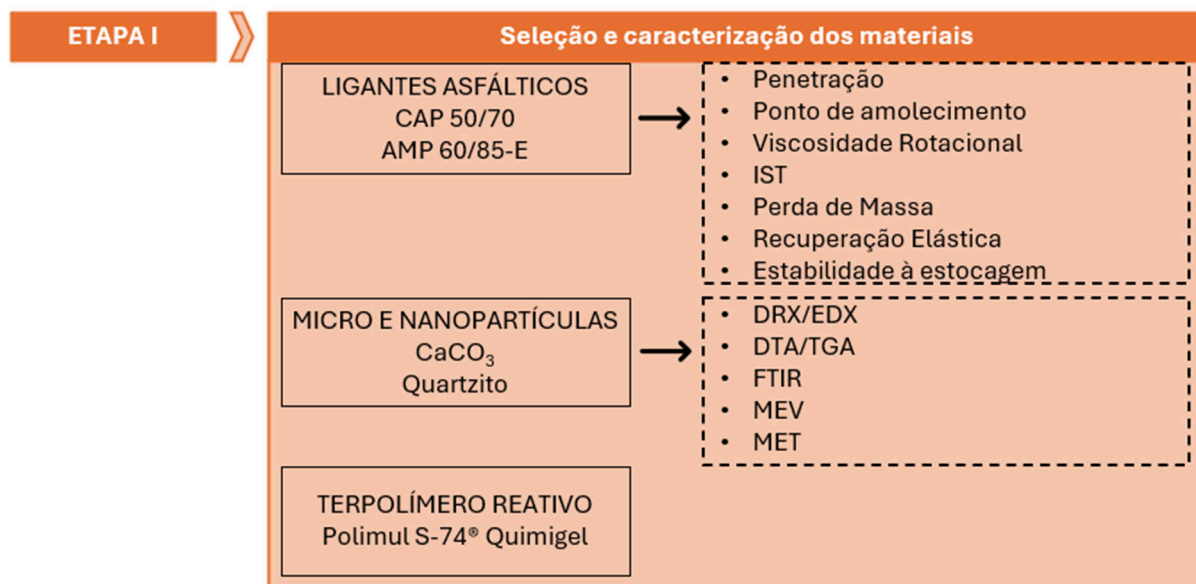
O protocolo utilizado nesta pesquisa baseou-se nos estudos de Wang *et al.* (2023) e começou com a preparação cuidadosa das micropartículas de rejeito da mineração do quartzito (50-70 $\mu$ m), que foram secas a 105°C por 24 horas para eliminar qualquer umidade residual. A moagem foi conduzida com uma razão bola:partícula de 15:1 em massa, operando a 450 rpm por 10 horas, com ciclos intermitentes de 30 minutos de moagem seguidos por 15 minutos de repouso para evitar superaquecimento.

Durante o processo, foi mantido rigoroso controle ambiental, operando em sala climatizada a 22 $\pm$ 1°C. Foi adicionado 1% em massa de ácido esteárico como agente de controle de aglomeração a fim de obter partículas individuais dispersas. O monitoramento contínuo garantiu que a temperatura dos jarros não excedesse 50°C, preservando a estrutura cristalina do material. Após 10 horas de processamento, foi alcançado uma redução granulométrica obtendo nanopartículas na faixa de 25-40nm, com área superficial aumentada de 2,5 para 38,7 m<sup>2</sup>/g.

As principais vantagens deste método incluem custo significativamente menor (40% mais econômico) que rotas químicas convencionais, além de versatilidade para diferentes materiais como sílica e óxidos metálicos. A qualidade das nanopartículas obtidas por esta técnica mecânica mostrou-se comparável à de métodos químicos mais complexos, com a vantagem adicional de maior facilidade de escalonamento industrial.

Para a utilização desses materiais foi realizada a caracterização física e química dos ligantes e das micro e nanopartículas conforme indicado na Figura 17.

**Figura 17 - Atividades referentes à primeira etapa de desenvolvimento da pesquisa.**



Nos subtópicos a seguir são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais utilizados na pesquisa: ligante asfáltico CAP 50/70, AMP 60/85-E além de micro-CaCO<sub>3</sub>, micro-Quartzito e nano-CaCO<sub>3</sub>.

### 3.1.1 Ligantes asfálticos CAP 50/70 e AMP 60/85-E

A caracterização geral dos ligantes asfálticos CAP 50/70 e AMP 60/85-E foi realizada no Laboratório de Engenharia de Pavimentos na Universidade Federal de Campina Grande (LEP-UFCG). A Tabela 5 apresenta a síntese dos resultados dos ensaios de caracterização dos ligantes de referência AMP 60/85-E e CAP 50/70 utilizados nesta pesquisa.

**Tabela 5 - Caracterização dos ligantes asfálticos utilizados nesta pesquisa.**

Características	Método	Un	AMP 60/85-E			CAP 50/70		
			Resultado	Especificação		Resultado	Especificação	
				Mín	Máx		Mín	Máx
Viscosidade Rotacional, a 135 °C, SP21, 20 rpm	NBR 15184	cP	1060	-	3000	377	141	-
Viscosidade Rotacional, a 150 °C, SP21, 50 rpm	NBR 15184	cP	496	-	2000	188	50	-
Viscosidade Rotacional, a 177 °C, SP21, 100 rpm	NBR 15184	cP	178	-	1000	69	30	150
Penetração a 25°C, 5s, 100g	NBR 6576	0,1 mn	41	40	70	59	50	70
Ponto de Amolecimento	NBR 6560	°C	60	60	-	48	46	-
Recuperação Elástica	NBR 15086	%	86	85	-	-	-	-
Performance Grade	ASTM D6373	°C	70	-	-	64	-	-
MSCR J <sub>nr</sub> 0,1 kPa	DNIT 423/2020	1/kPa	0,76	-	-	4,2	-	-
MSCR J <sub>nr</sub> 3,2 kPa	DNIT 423/2020	1/kPa	1,10	-	-	4,4	-	-
Massa específica	NBR 6296	g/cm³	1,05	-	-	1,01	-	-

Os resultados da Tabela 5 apontam que os ligantes asfálticos são adequados para os serviços de pavimentação, pois todas as características analisadas estão dentro dos critérios estabelecidos pelo DNIT 095/2006-EM e pela ANP nº 32/2010. O CAP 50/70 foi classificado como PG 64-XX e o AMP 60/85-e foi classificado como PG 70- XX. O CAP 50/70 utilizado nesta pesquisa apresenta classificação de volume de tráfego padrão (S) e o AMP 60/85-E utilizado nesta pesquisa, é indicado para rodovias com volume de tráfego pesado (H) segundo a AASHTO M320 (2016).

### 3.1.2 Micro e nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> e de rejeito da mineração do quartzito

Os modificadores foram avaliados segundo suas propriedades físicas, químicas e morfológicas.

#### 3.1.2.1 Espectroscopia de raios-X (EDX)

Os materiais foram submetidos ao espectrômetro de raios-X para identificação dos componentes físico-químicos. Dado que micro-CaCO<sub>3</sub> e nano-CaCO<sub>3</sub> são o mesmo material, ou seja, apresentam mesma composição química, diferindo entre si apenas no tamanho médio das partículas, referido ensaio foi realizado apenas com a amostra de nano-CaCO<sub>3</sub> e os dados obtidos servem também para descrever

quimicamente a composição da amostra de micro- $\text{CaCO}_3$ . A Tabela 6 apresenta o resultado da composição química obtida dos modificantes utilizados nesta pesquisa:  $\text{CaCO}_3$  e rejeito da mineração Quartzito.

**Tabela 6 - Composição química dos modificantes utilizados na pesquisa.**

<b><math>\text{CaCO}_3</math></b>		<b>Quartzito</b>	
Composto químico	%	Composto químico	%
CaO	99,244	$\text{SiO}_2$	78,857
$\text{SiO}_2$	0,569	$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,79
SrO	0,187	$\text{K}_2\text{O}$	2,908
		MgO	2,042
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,749
		CaO	0,309
		$\text{SO}_3$	0,141
		$\text{TiO}_2$	0,111
		Outros	0,093

A análise química revelou que o  $\text{CaCO}_3$  é predominantemente composto por CaO (Óxido de Cálcio), constituindo 99,244% da sua composição. A presença de  $\text{SiO}_2$  (Dióxido de Silício) e SrO (Óxido de Estrôncio) é mínima, com 0,569% e 0,187%, respectivamente. Essa elevada concentração de CaO indica que o material tem elevada pureza em termos de conteúdo de  $\text{CaCO}_3$ . Esta pureza pode resultar em maior reatividade química, especialmente em processos de neutralização de ácidos.

Como aditivo em polímeros, a alta pureza do CaO pode melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica dos materiais compósitos. Dado que este material é amplamente utilizado nas indústrias alimentícia, farmacêutica e de construção civil, a pureza observada atendeu aos parâmetros esperados para um produto comercial.

Por outro lado, tratando-se de um rejeito de mineração, era natural esperar que a composição química do Quartzito fosse heterogênea e com a presença de impurezas. A análise dos dados contidos na Tabela 6 indica que o Quartzito é composto majoritariamente por  $\text{SiO}_2$  (Dióxido de Silício), constituindo 78,857% da sua composição. Outros componentes significativos incluem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Óxido de Alumínio) com 14,79%,  $\text{K}_2\text{O}$  (Óxido de Potássio) com 2,908%, e MgO (Óxido de Magnésio) com 2,042%. Existem também pequenas quantidades de outros óxidos, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

(Óxido de Ferro), CaO, SO<sub>3</sub> (Trióxido de Enxofre), TiO<sub>2</sub> (Dióxido de Titânio), BaO (Óxido de Bário), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Óxido de Samário), Rb<sub>2</sub>O (Óxido de Rubídio), ZnO (Óxido de Zinco), SrO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Óxido de Ítrio), todos presentes em quantidades inferiores a 1%.

A elevada concentração de SiO<sub>2</sub> sugere que o Quartzito possui alta dureza e resistência ao desgaste, características cruciais para materiais de construção e abrasivos. A presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outros óxidos, como MgO e TiO<sub>2</sub>, contribui para a estabilidade térmica do material, tornando-o uma opção viável para ambientes de alta temperatura, como no processo de usinagem do concreto asfáltico. Além disso, a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta a resistência à compressão e à abrasão, o que o torna adequado para aplicações estruturais.

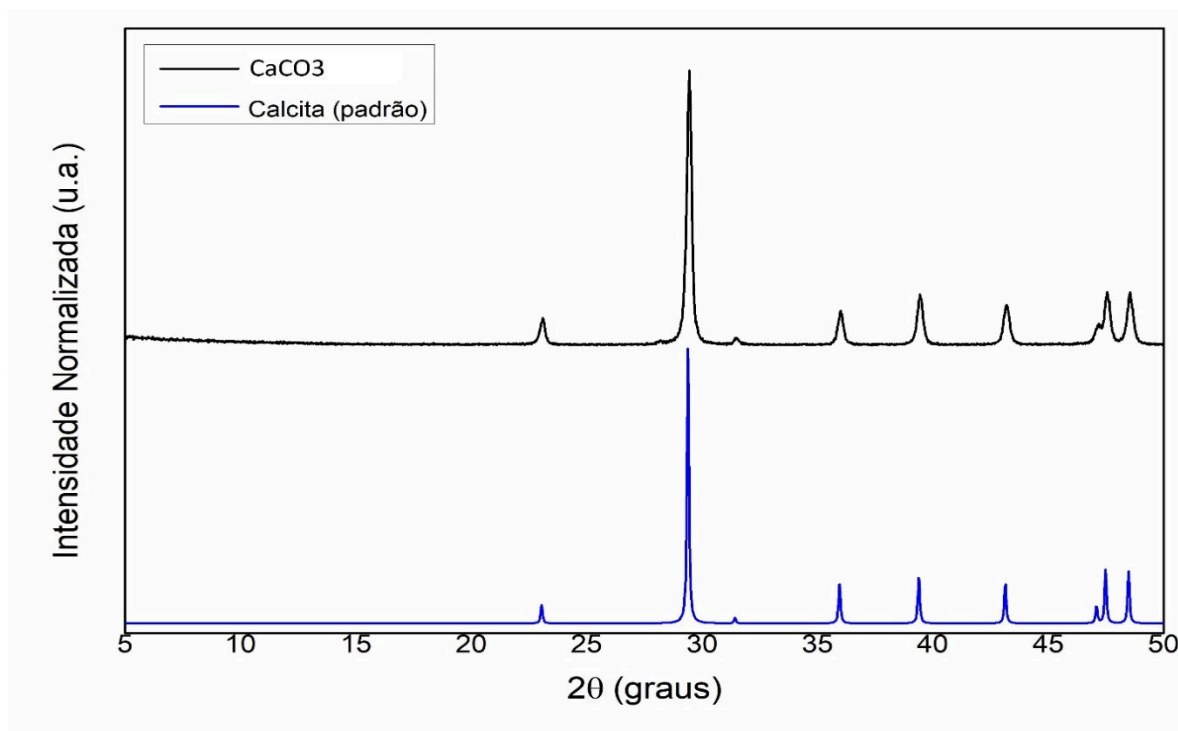
A incorporação de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) de alta pureza e de partículas de rejeito da mineração do quartzito no ligante asfáltico pode promover melhorias em suas propriedades físico-químicas e mecânicas. O CaCO<sub>3</sub> com 99,244% de CaO em sua composição, indicando elevada pureza e maior reatividade química, especialmente em interações com grupos funcionais polares presentes no ligante asfáltico (XU *et al.*, 2018). Essa característica favorece a compatibilidade entre os componentes e pode resultar em um ligante mais estável termicamente, com maior resistência ao envelhecimento e à deformação permanente em altas temperaturas (LI *et al.*, 2020).

Por sua vez, o quartzito, classificado como um rejeito de mineração, apresentou composição rica em SiO<sub>2</sub> (78,857%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14,79%), além de outros óxidos em menor proporção. A alta concentração de sílica confere ao material elevada dureza e resistência ao desgaste, enquanto a presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribui para o aumento da resistência à abrasão e à compressão (GUO *et al.*, 2017). Essas propriedades são benéficas para aplicações em misturas asfálticas, pois favorecem a estabilidade estrutural do compósito, aumentam a rigidez do ligante e reduzem sua suscetibilidade térmica, o que resulta em maior durabilidade do pavimento sob condições severas de tráfego e temperatura (ZHANG *et al.*, 2019).

### 3.1.2.2 Difração de raios-X (DRX)

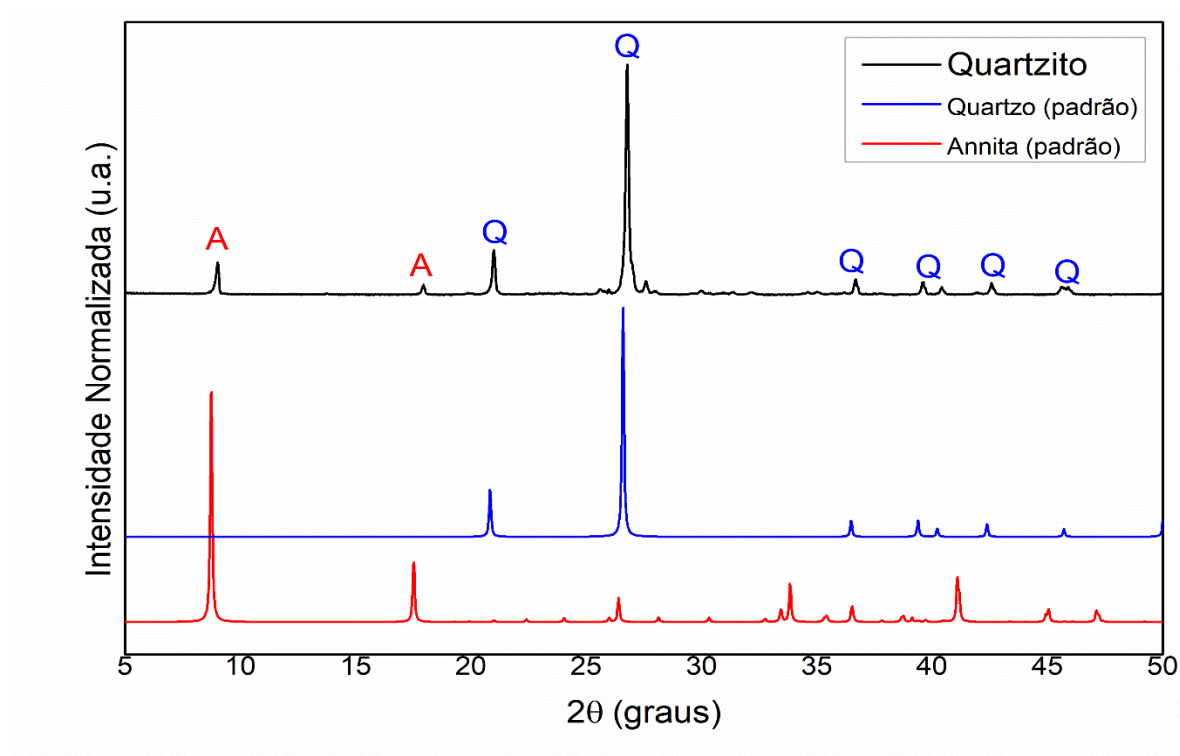
A análise da difração de raios-X permitiu verificar a presença de estruturas cristalinas nas amostras analisadas. Dado que micro- $\text{CaCO}_3$  e nano- $\text{CaCO}_3$  são o mesmo material, ou seja, apresentam mesma composição química, diferindo entre si apenas no tamanho médio das partículas, este ensaio foi realizado apenas com a amostra de nano- $\text{CaCO}_3$  e os dados obtidos servem também para descrever quimicamente a composição da amostra de micro- $\text{CaCO}_3$ . Os padrões de difração de raios-X das amostras de  $\text{CaCO}_3$  e Quartzito são mostrados nas Figura 18 e Figura 19, respectivamente. Picos de difração relacionados às impurezas não foram observados no padrão de DRX da nano- $\text{CaCO}_3$ , confirmando sua pureza.

**Figura 18 - Difratoograma da nano- $\text{CaCO}_3$  utilizada nesta pesquisa.**





**Figura 19 - Difratoograma do micro-Quartzito utilizado nesta pesquisa.**



Na amostra de nano- $\text{CaCO}_3$  as principais reflexões observadas no padrão de difração incluíram picos nas posições de  $2\theta$  de  $23.0^\circ$ ,  $29.4^\circ$ ,  $36.0^\circ$ ,  $39.4^\circ$ ,  $43.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$ , e  $48.6^\circ$ , correspondendo aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (113), (202), (018) e (116) da calcita, respectivamente. A concordância entre as posições dos picos observados e os valores de referência confirmam a presença de calcita na amostra analisada.

Para a análise quantitativa, as intensidades dos picos de difração foram comparadas com as intensidades relativas da carta padrão. A calcita pura apresenta intensidades que correspondem às da carta de referência, e quaisquer desvios ou picos adicionais indicariam a presença de impurezas ou outras fases cristalinas na amostra. No caso desta análise, a correspondência sugere que a amostra é predominantemente composta por  $\text{CaCO}_3$  com mínima ou nenhuma contaminação.

No caso do Quartzito, que é uma forma cristalina de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), a DRX permite uma caracterização detalhada de suas propriedades estruturais. O padrão de difração obtido foi comparado com os dados de referência para o quartzo, especificamente com a carta JCPDS No. 46-1045 e da annita cuja carta é a JCPDS No. 07-0030.

As principais reflexões observadas no padrão de difração incluem picos nas posições de  $2\theta$  de  $20.9^\circ$ ,  $26.6^\circ$ ,  $36.5^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $42.5^\circ$  e  $45.6^\circ$ . Estes picos correspondem aos planos cristalográficos (100), (101), (110), (102), (200) e (112) do quartzo, respectivamente. A concordância entre as posições dos picos observados e os valores de referência confirma a predominância de quartzo na amostra analisada. Além disso, as reflexões observadas no padrão de difração com picos nas posições de  $2\theta$  de  $8.8^\circ$ ,  $17.8^\circ$ ,  $19.4^\circ$ ,  $27.6^\circ$ ,  $35.0^\circ$ ,  $37.6^\circ$  e  $42.4^\circ$  correspondendo aos planos cristalográficos (001), (002), (110), (112), (004), (113) e (024), e da annita, respectivamente, sugerem a presença de impurezas nas amostras, natural pela sua natureza de ser um rejeito de mineração

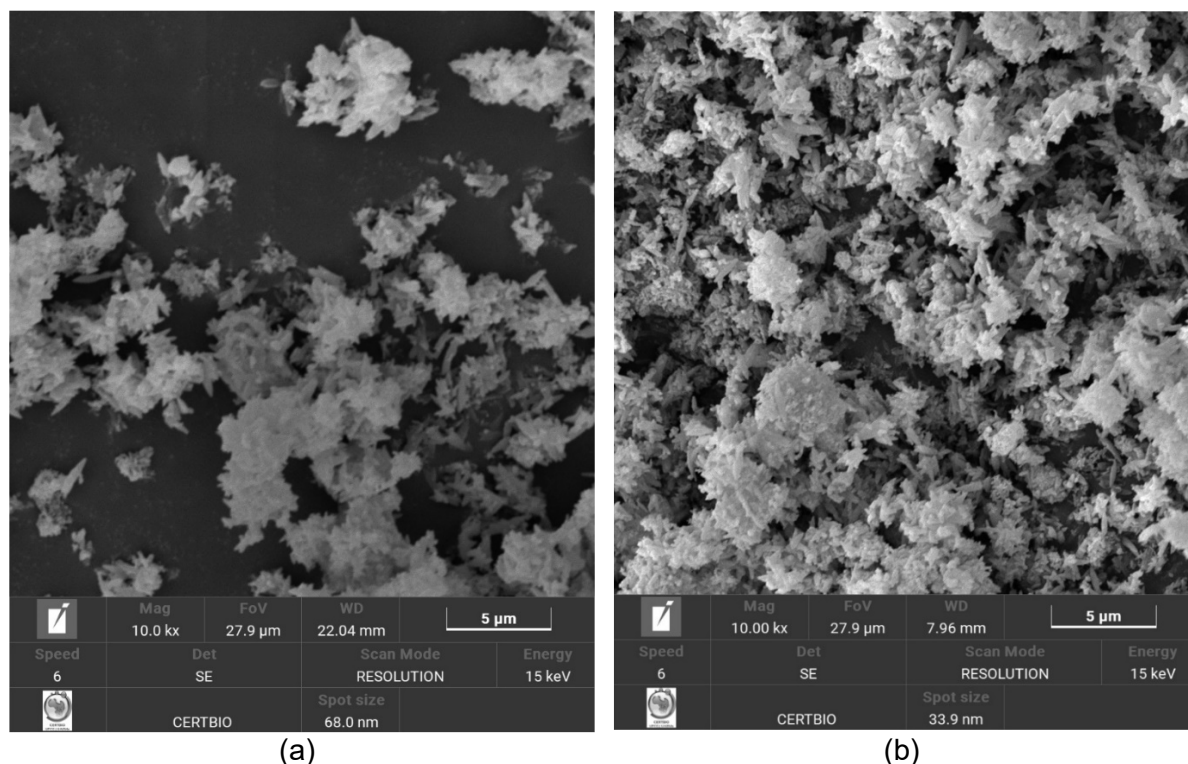
Para a análise quantitativa, as intensidades dos picos de difração foram comparadas com as intensidades relativas da carta padrão. O quartzo puro deve apresentar intensidades que correspondem às da carta de referência. Qualquer desvio ou picos adicionais indicariam a presença de impurezas ou outras fases cristalinas na amostra. No caso desta análise, a correspondência imprecisa sugere que a amostra é predominantemente composta por quartzo com contaminação.

### **3.1.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para investigar a morfologia das micro e nanopartículas utilizadas nessa pesquisa, considerando as ampliações de 3.000 a 50.000 vezes. A Figura 20 (a) ilustra a amostra de micro- $\text{CaCO}_3$  e a Figura 20 (b) ilustra a amostra de micro- $\text{CaCO}_3$ , ambas com ampliação de 10.000 vezes.



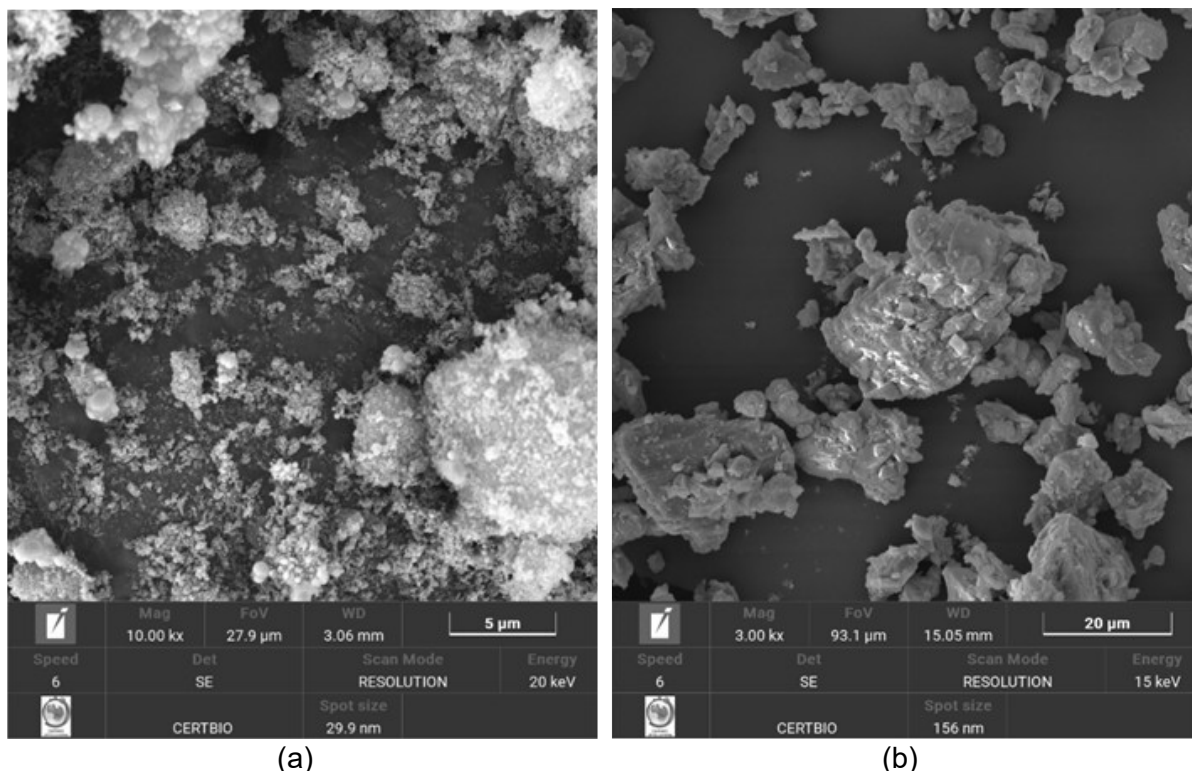
**Figura 20 - Imagens de MEV da micro- $\text{CaCO}_3$  (a) e nano- $\text{CaCO}_3$  (b) utilizadas nesta pesquisa.**



As imagens MEV das amostras de  $\text{CaCO}_3$  mostram uma superfície composta por cristais de  $\text{CaCO}_3$  com formas típicas romboédricas, característica distintiva deste mineral. Os cristais apresentam bordas bem definidas e faces lisas, indicando um crescimento cristalino ordenado. Observa-se a presença de agregados de cristais, com tamanhos variando entre 1 µm a 10 µm. Além disso, a imagem mostra a presença de microfissuras e porosidade entre os cristais, que podem ser resultados de processos geológicos naturais ou do processo de preparação da amostra. A superfície dos cristais exibe uma textura uniforme, sem sinais significativos de dissolução ou alteração química.

Na Figura 21 está ilustrada a imagem da amostra de micro-Quartzito ampliada 10.000 vezes utilizada nesta pesquisa. Nota-se, principalmente, a forma arredondada dos cristais.

**Figura 21 - Imagens de MEV da micro (a) e nano-Quartzito (b) utilizadas nesta pesquisa.**



As imagens MEV revelam uma superfície composta por grãos de quartzo bem cimentados, característica distintiva do quartzito. Os grãos apresentam formas arredondadas a subarredondadas, indicando muita recristalização. Observa-se a presença de contatos intergranulares bem definidos, sugerindo um processo de metamorfismo que resultou na recristalização do quartzo.

Além disso, as imagens mostram uma textura intergranular compacta, com poucos poros e microfissuras, indicando uma alta resistência mecânica. A superfície dos grãos de quartzo exibe uma textura lisa e homogênea, sem sinais significativos de dissolução ou alteração química.

Por meio de análise da Figura 21 (b) é possível constatar que as partículas de nano-Quartzito apresentam morfologia irregular e superfície rugosa, características típicas de materiais obtidos por moagem mecânica ou processos físicos de fragmentação. A presença de superfícies fraturadas e de bordas angulosas sugere que o material não passou por processos térmicos ou químicos significativos de esferoidização ou sinterização. Tais características podem contribuir positivamente

para a adesividade e ancoragem do nano-Quartzito quando disperso em matrizes asfálticas, por exemplo, uma vez que a topografia superficial elevada pode melhorar a interação físico-química com a matriz hospedeira.

A elevada rugosidade superficial e a tendência à aglomeração observada em algumas regiões da imagem podem indicar uma necessidade de modificações superficiais ou aditivos dispersantes, dependendo da aplicação final desejada, especialmente se for necessária uma dispersão homogênea em meios viscosos.

#### **3.1.2.4 Análise Térmica**

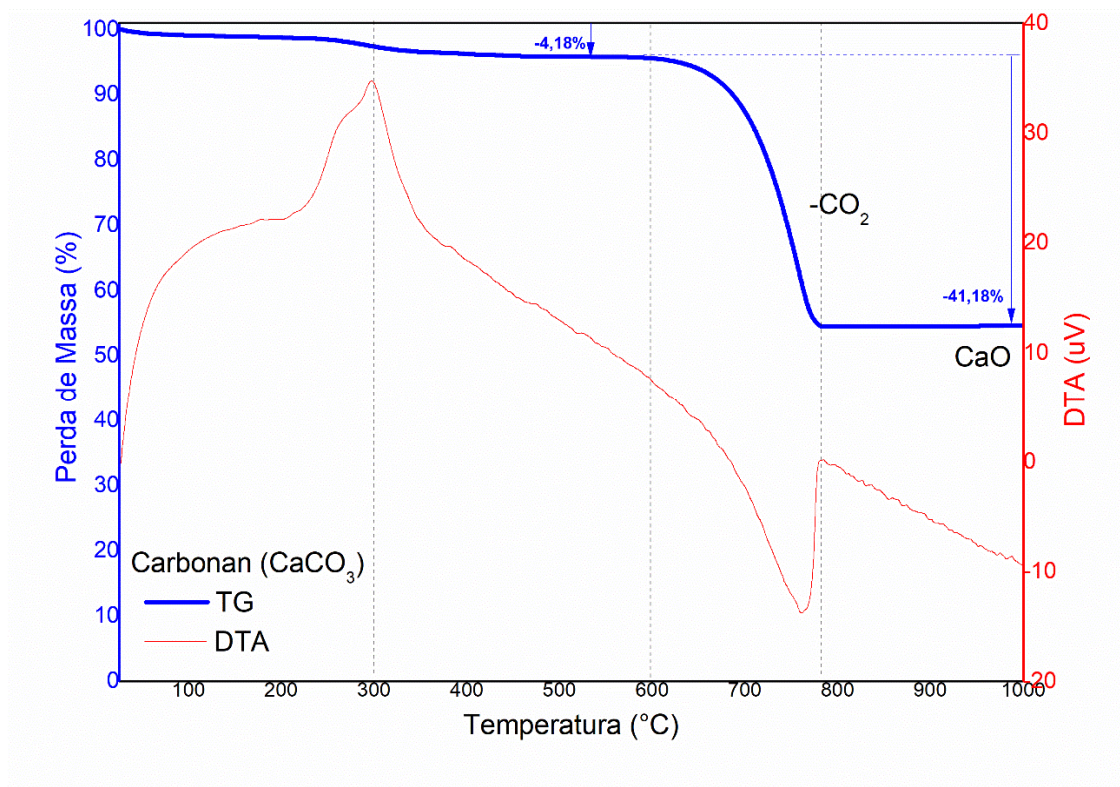
A análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimétrica (TGA) são técnicas importantes para a caracterização de materiais, especialmente no estudo do comportamento térmico e da estabilidade. A DTA envolve o aquecimento simultâneo de uma amostra e uma referência inerte, registrando a diferença de temperatura entre as duas. Essa diferença revela transições térmicas, como fusão, cristalização e reações químicas, que podem ser endotérmicas (absorção de calor) ou exotérmicas (liberação de calor).

A TGA mede a variação de massa de uma amostra à medida que ela é aquecida ou mantida em uma temperatura constante, registrando a perda ou ganho de massa em função da temperatura ou do tempo. Essa técnica é usada para estudar a estabilidade térmica, decomposição, oxidação e outras reações que resultam em mudanças de massa.

Ambas as técnicas, quando usadas em conjunto, oferecem uma caracterização térmica abrangente do material, permitindo entender melhor suas propriedades e comportamentos sob diferentes condições térmicas.

A Figura 22 ilustra os resultados referentes a análise da variação de massa em função da temperatura (TGA) e a curva DTA da amostra de nano- $\text{CaCO}_3$ . Dado que micro- $\text{CaCO}_3$  e nano- $\text{CaCO}_3$  são o mesmo material, ou seja, apresentam mesma composição química, diferindo entre si apenas no tamanho médio das partículas, referido ensaio foi realizado apenas com a amostra de nano- $\text{CaCO}_3$  e os dados obtidos servem também para descrever quimicamente a composição da amostra de micro- $\text{CaCO}_3$ .

**Figura 22 - Análise termogravimétrica (TGA) e derivada de massa (DTG) de nano- $\text{CaCO}_3$ .**



Na Figura 22 verifica-se que até temperaturas próximas a  $650^{\circ}\text{C}$  não são observados picos significativos na variação de massa. Nesse intervalo, o material apresenta uma redução de aproximadamente 4% em sua massa. A partir de  $650^{\circ}\text{C}$ , ocorre uma redução contínua de massa, com um pico destacado pela derivada da massa em torno de  $780^{\circ}\text{C}$ .

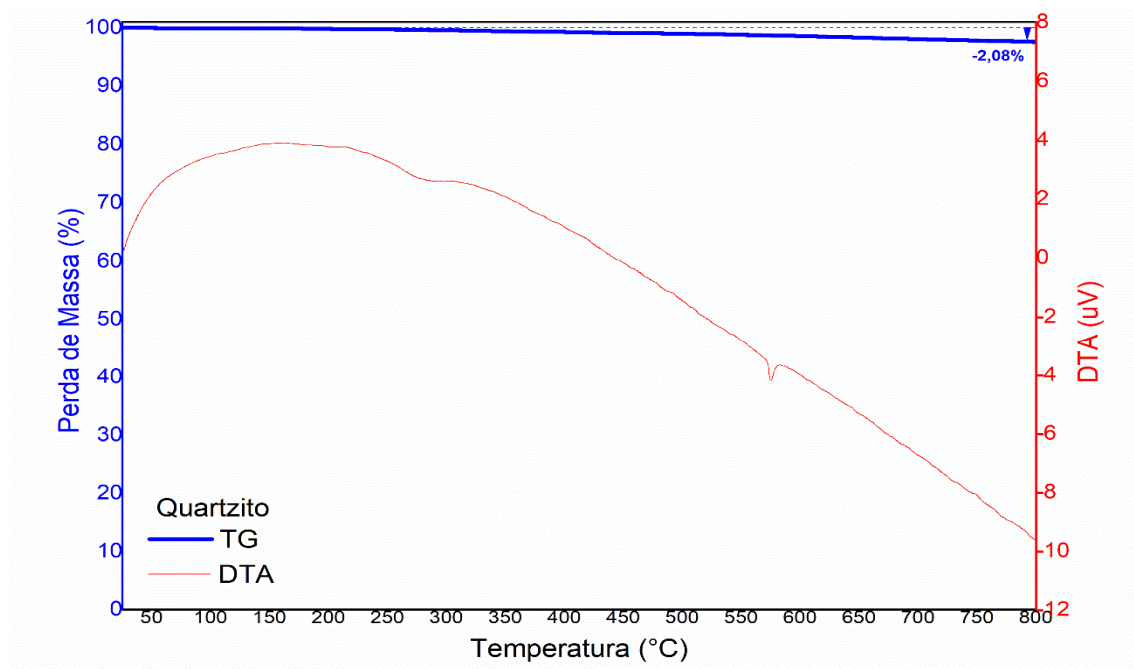
O processo de incorporação do  $\text{CaCO}_3$  no ligante asfáltico, assim como as etapas de usinagem e compactação do concreto asfáltico, ocorre em uma faixa de temperatura entre  $145^{\circ}\text{C}$  e  $170^{\circ}\text{C}$ . A  $170^{\circ}\text{C}$ , o material exibe uma redução de massa de 0,72%, principalmente devido à perda de água adsorvida na superfície do nanomaterial (MANFRO, 2022).

Dado que não há decomposição do material nas temperaturas utilizadas durante a incorporação no ligante asfáltico, usinagem e compactação, conclui-se que o nanomaterial possui estabilidade térmica adequada para ser utilizado como agente modificador de ligantes asfálticos.

A Figura 23 ilustra os resultados referentes a análise da variação de massa em função da temperatura (TGA) e a curva DTA da amostra de micro-Quartzito. De forma

análoga, dado que micro-Quartzito e nano-Quartzito são o mesmo material, diferindo entre si apenas no tamanho médio das partículas, assume-se que os resultados apresentados pelo micro-Quartzito se estendem também à amostra de nano-Quartzito.

**Figura 23 - Análise termogravimétrica (TGA) e derivada de massa (DTG) de micro-Quartzito.**



A análise da Figura 23 revela que a amostra de Quartzito demonstra uma perda de massa linear e reduzida à medida que a temperatura aumenta até 800 °C. Esse comportamento sugere que o material possui uma boa estabilidade térmica, especialmente considerando que as temperaturas na indústria de pavimentação raramente ultrapassam os 180 °C. Adicionalmente, embora a espectroscopia de raios-X tenha identificado a presença de contaminantes na amostra, decorrentes de sua origem como subproduto do processo de mineração e beneficiamento do Quartzito, essa contaminação não parece interferir na perda de massa do material com o aumento da temperatura. A estabilidade térmica observada até a temperatura final do ensaio está de acordo com o esperado, dada a composição química do material, que é predominantemente composta por  $\text{SiO}_2$ , além de sua estrutura cristalina característica dos materiais oriundos do quartzo.

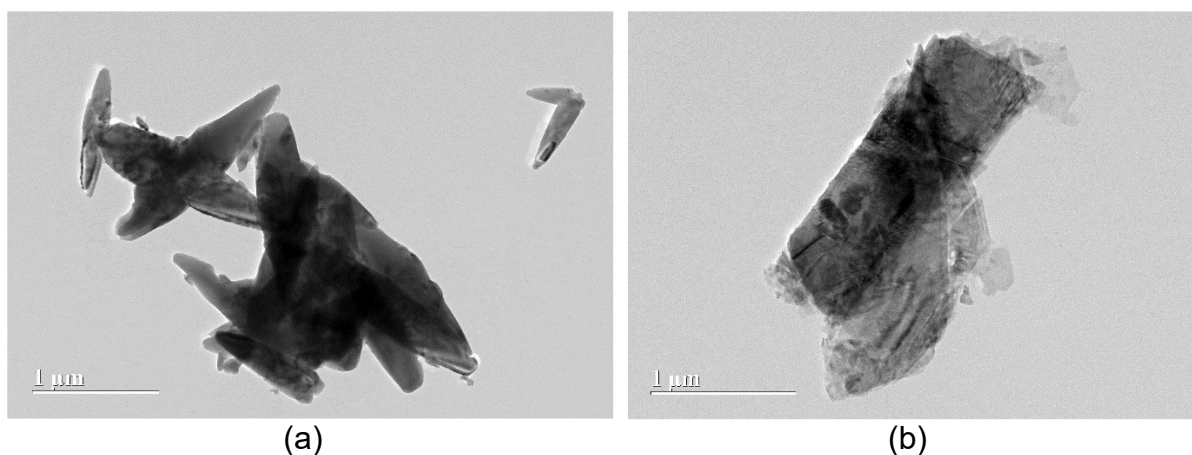
### 3.1.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com o intuito de determinar o diâmetro, forma e estrutura das micro e nanopartículas utilizadas neste estudo, realizou-se a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens foram obtidas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás em Goiânia – GO usando o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2100, JEOL Ltd., Tóquio, Japão, Thermo Scientific, operando em 200kV.

As amostras analisadas foram dispersas em álcool etílico usando o limpador ultrassônico. Uma alíquota da amostra foi depositada na tela (*grid*) de cobre recoberto com carbono de 400 *mesh*. Após a secagem, as amostras seguiram para o MET, onde foram obtidas as imagens. Para determinação do tamanho das amostras utilizou-se o software gratuito IMAGEJ/FIJI.

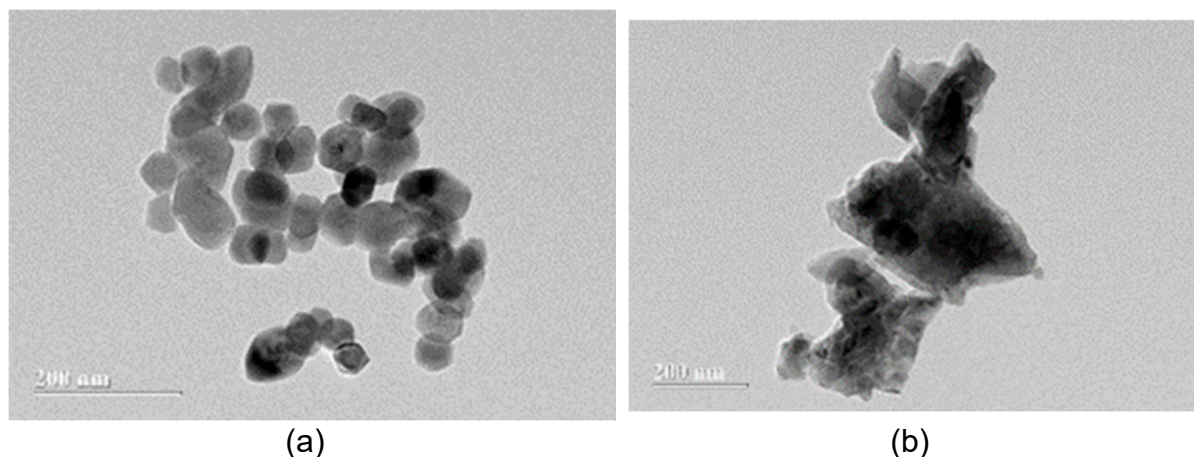
O tamanho e a morfologia das amostras foram também examinados por meio de imagens geradas pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET). As imagens MET das micropartículas de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração do quartzito são mostradas na Figura 24 (a) e (b), respectivamente, bem como a Figuras 25 (a) e (b) ilustram as imagens MET das amostras de nanopartículas de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração do quartzito.

**Figura 24 – Imagem tipo MET de micro- $\text{CaCO}_3$  (a) e micro-Quartzito (b).**





**Figura 25 - Imagem tipo MET de nano- $\text{CaCO}_3$  (a) e nano-Quartzito (b).**



Na Figura 24 (a), observa-se que as partículas de  $\text{CaCO}_3$  apresentam morfologia irregular, com contornos angulosos e estruturas lamelares e sobrepostas. As dimensões variam entre aproximadamente  $0,5\ \mu\text{m}$  e  $2\ \mu\text{m}$ , e a variação de contraste sugere sobreposição de partículas ou variações de espessura local. A morfologia observada é compatível com dados da literatura para carbonatos obtidos por processos de precipitação química ou moagem, onde formas romboédricas, prismáticas ou lamelares podem indicar a presença de diferentes polimorfos, como calcita ou aragonita. A aglomeração evidente pode ter origem na afinidade superficial das partículas ou nas condições de preparação da amostra.

Já na Figura 24 (b), correspondente à partícula de quartzito, revela uma morfologia lamelar com aspecto monolítico e planos bem definidos. A partícula possui dimensões próximas a  $2\text{--}3\ \mu\text{m}$  de comprimento, e sua transparência parcial ao feixe de elétrons, especialmente nas bordas, indica baixa espessura. A presença de zonas de contraste interno pode ser atribuída a fraturas, descontinuidades ou variações na densidade eletrônica. Essa morfologia é típica de materiais silicatados submetidos à fratura mecânica, como ocorre em processos de moagem. A forma alongada e as superfícies planas estão de acordo com a estrutura cristalina do quartzo e com observações de partículas de quartzito na literatura.

Na Figura 25 (a), observa-se um conjunto de nanopartículas de carbonato de cálcio com morfologia predominantemente esférica ou subesférica, com diâmetros

médios inferiores a 100 nm, conforme a escala de 200 nm apresentada. A forma arredondada e a distribuição relativamente uniforme de tamanho sugerem um processo de síntese controlado, possivelmente por via úmida, com uso de agentes dispersantes ou estabilizantes que inibem o crescimento anisotrópico dos cristais. Esse tipo de morfologia é relatado na literatura como típica da vaterita ou de formas amorfas de  $\text{CaCO}_3$  sintetizadas em meio aquoso. A tendência à aglomeração, evidenciada pela formação de agrupamentos, é comum em nanopartículas devido à elevada energia superficial e à predominância de forças de van der *Waals*, podendo impactar sua dispersibilidade em matrizes poliméricas ou líquidas.

Por fim a Figura 25 (b) mostra uma nanopartícula de quartzito com morfologia muito distinta: irregular, com aspecto fragmentado e bordas angulosas, contrastando fortemente com a esfericidade das partículas de  $\text{CaCO}_3$ . As dimensões da partícula variam entre aproximadamente 100 e 200 nm, com áreas internas de variação de contraste que sugerem heterogeneidade estrutural, porosidade ou sobreposição de domínios cristalinos. Esse tipo de morfologia é característico de materiais silicáticos submetidos a moagem de alta energia ou esfoliação mecânica, resultando em partículas altamente quebradiças e com formas não controladas. A ausência de uniformidade é consistente com a natureza do quartzito como rocha metamórfica composta majoritariamente por grãos de quartzo, que ao serem reduzidos a escala nanométrica mantêm as características de fratura típica do  $\text{SiO}_2$  cristalino.

A comparação entre as imagens destaca diferenças importantes entre os dois materiais: enquanto o  $\text{CaCO}_3$  apresenta morfologia mais controlada e potencialmente favorável à funcionalização superficial, o quartzito exhibe forma mais irregular e fragmentada, o que pode influenciar negativamente na estabilidade coloidal, mas, por outro lado, favorecer interações mecânicas em compósitos.



### 3.2 Etapa 2 – Modificação do ligante asfáltico e envelhecimento a curto prazo

A etapa 2 consistiu na incorporação dos diferentes teores de 3, 7 e 10% por peso das micro e nanopartículas no ligante asfáltico CAP 50/70, com e sem adição de polímero. Os teores de adição de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração do quartzito foram determinados considerando-se o estudo de Melo *et al.* (2023), Sousa Neto *et al.* (2022), Zhao *et al.* (2022), Manfro *et al.* (2022), Alas *et al.* (2022), Dell'Antonio Cadorin *et al.* (2021), Ramadhansyah *et al.* (2020), Ashish; Singh (2019), Sousa Neto (2024) entre outros que também utilizaram micro e nanopartículas em suas pesquisas.

O teor de adição de 1,8% por peso do terpolímero elastomérico reativo Polimul S74 foi determinado com base nos estudos de Gama *et al.* (2018), Queiroz (2023) e Rodrigues (2024) que verificaram que o referido percentual se apresenta como teor ótimo de incorporação na matriz asfáltica, sendo observado separação de fases com porcentagens maiores de adição do polímero. A Figura 26 na sequência ilustra o processo experimental dessa etapa para os ligantes modificados exclusivamente com micro ou nanopartículas, enquanto a Figura 27 ilustra o processo experimental para a segunda etapa desta pesquisa referente aos ligantes modificados com adição de micro ou nanopartículas em associação com terpolímero reativo S74.

Figura 26 - Procedimento experimental correspondente a 2ª etapa da pesquisa para os ligantes sem polímero.

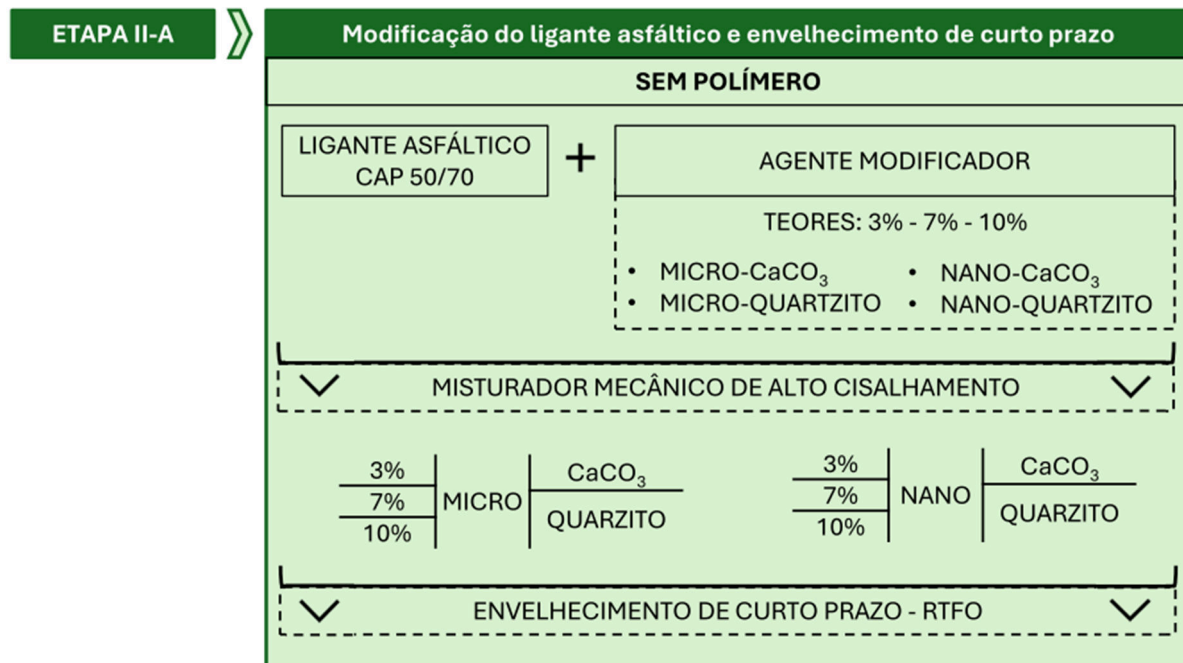
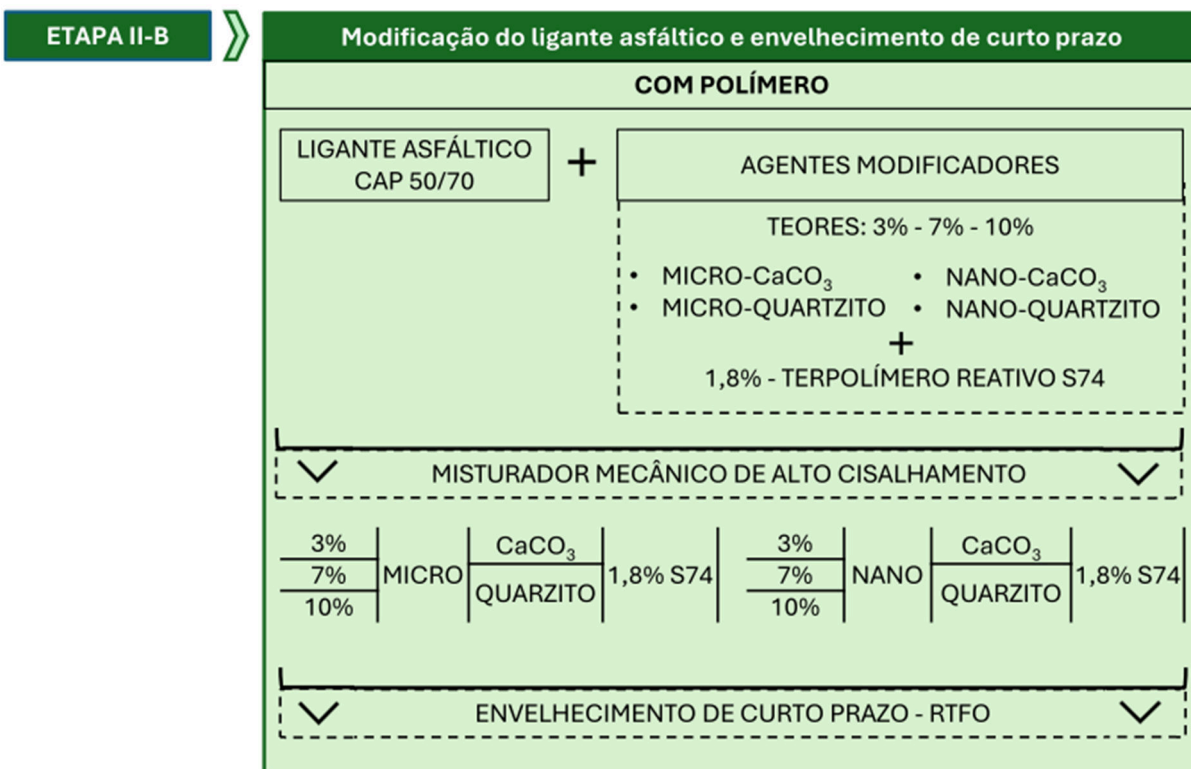


Figura 27 - Procedimento experimental correspondente a 2ª etapa da pesquisa para os ligantes com polímero.



Por meio da literatura supracitada, que norteou a escolha dos teores de adição dos modificadores do ligante asfáltico utilizados nesta pesquisa, esses trabalhos permitiram também determinar que os micro e nanomateriais devem ser incorporados aos ligantes asfálticos por meio de misturador de alto cisalhamento, com velocidade de 6 mil rpm. Portanto, a incorporação das micro e nanopartículas nessa pesquisa se deu por meio de um misturador mecânico da marca SOLOTEST, com velocidade angular de até 8.000 rpm, tanto nas misturas com quanto nas misturas sem adição de polímero.

O equipamento utilizado para agitação das partículas é semelhante ao modelo SILVERSON L5M-A. A extremidade da haste conta com uma cabeça desintegradora, de modo que a mistura seja sugada pelos furos, agitada no interior e em seguida expulsa de volta para a matriz asfáltica, de modo que a agitação seja mais eficaz do que por meio da utilização de hélice convencional.

O processo de modificação do ligante asfáltico ocorreu com agitação mecânica a uma velocidade constante de 6.000 rpm durante 1 hora a 160°C, tanto nas misturas com adição quanto nas misturas sem polímero. No primeiro caso, o ligante asfáltico já pesado foi inserido no béquer de alumínio e levado à temperatura de mistura com agitação progressiva à medida que sua viscosidade diminuía com o incremento da temperatura. Atingido os 160°C estipulados para o início da modificação do ligante com a micro ou nanopartícula, se iniciava o processo de verter os modificadores no ligante de forma constante e distribuída nos primeiros 30 minutos de mistura.

Nos ligantes asfálticos modificados com micro ou nanopartículas mais terpolímero reativo o processo de mistura se deu de forma similar, havendo distinção apenas na etapa de adicionar os modificadores. Neste caso, as micro ou nanopartículas e o polímero foram adicionados simultaneamente de forma distribuída durante os 30 primeiros minutos do processo de mistura. Os ligantes asfálticos de referência – CAP 50/70 e AMP 60/85-E também foram submetidos ao processo de agitação mecânica e aquecimento, a fim de igualar quaisquer efeitos que o processo de mistura possa vir a suscitar nos ligantes.

As misturas produzidas, com seus respectivos teores de adição de modificadores são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7 - Misturas produzidas na pesquisa**

DESCRIÇÃO DA AMOSTRA	ABREVIACÃO	COMPOSIÇÃO					
		AMP 60/85-E	CAP 50/70	Terpolímero reativo S74	micro-CaCO <sub>3</sub>	micro-Quartzito	nano-CaCO <sub>3</sub>
AMP 60/85-E	AMP6085	100%					
CAP 50/70	CAP5070		100%				
CAP 50/70 + 3% micro-CaCO <sub>3</sub>	3mC		97%		3%		
CAP 50/70 + 7% micro-CaCO <sub>3</sub>	7mC		93%		7%		
CAP 50/70 + 10% micro-CaCO <sub>3</sub>	10mC		90%		10%		
CAP 50/70 + 3% micro-Quartzito	3mQ		97%			3%	
CAP 50/70 + 7% micro-Quartzito	7mQ		93%			7%	
CAP 50/70 + 10% micro-Quartzito	10mQ		90%			10%	
CAP 50/70 + 3% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3mC+S74		95,2%	1,8%	3%		
CAP 50/70 + 7% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7mC+S74		91,2%	1,8%	7%		
CAP 50/70 + 10% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10mC+S74		88,2%	1,8%	10%		
CAP 50/70 + 3% micro-Quartzito + 1,8% S74	3mQ+S74		95,2%	1,8%		3%	
CAP 50/70 + 7% micro-Quartzito + 1,8% S74	7mQ+S74		91,2%	1,8%		7%	
CAP 50/70 + 10% micro-Quartzito + 1,8% S74	10mQ+S74		88,2%	1,8%		10%	
CAP 50/70 + 3% nano-CaCO <sub>3</sub>	3nC		97%				3%
CAP 50/70 + 7% nano-CaCO <sub>3</sub>	7nC		93%				7%
CAP 50/70 + 10% nano-CaCO <sub>3</sub>	10nC		90%				10%
CAP 50/70 + 3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3nC+S74		95,2%	1,8%			3%
CAP 50/70 + 7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7nC+S74		91,2%	1,8%			7%
CAP 50/70 + 10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10nC+S74		88,2%	1,8%			10%

Os ligantes foram submetidos ao procedimento de envelhecimento a curto prazo pelo efeito do calor e do ar em estufa rotativa de filme fino (RTFO) com o objetivo de simular o envelhecimento durante a etapa de usinagem de um concreto asfáltico. O procedimento foi realizado seguindo as recomendações da norma ASTM D 2872/19 e foi executado no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O procedimento consistiu em pré-aquecer a estufa na temperatura de ensaio, de acordo com a especificação do ligante asfáltico. A massa de cada frasco de vidro foi medida. O ligante asfáltico foi aquecido em estufa até condição perfeitamente

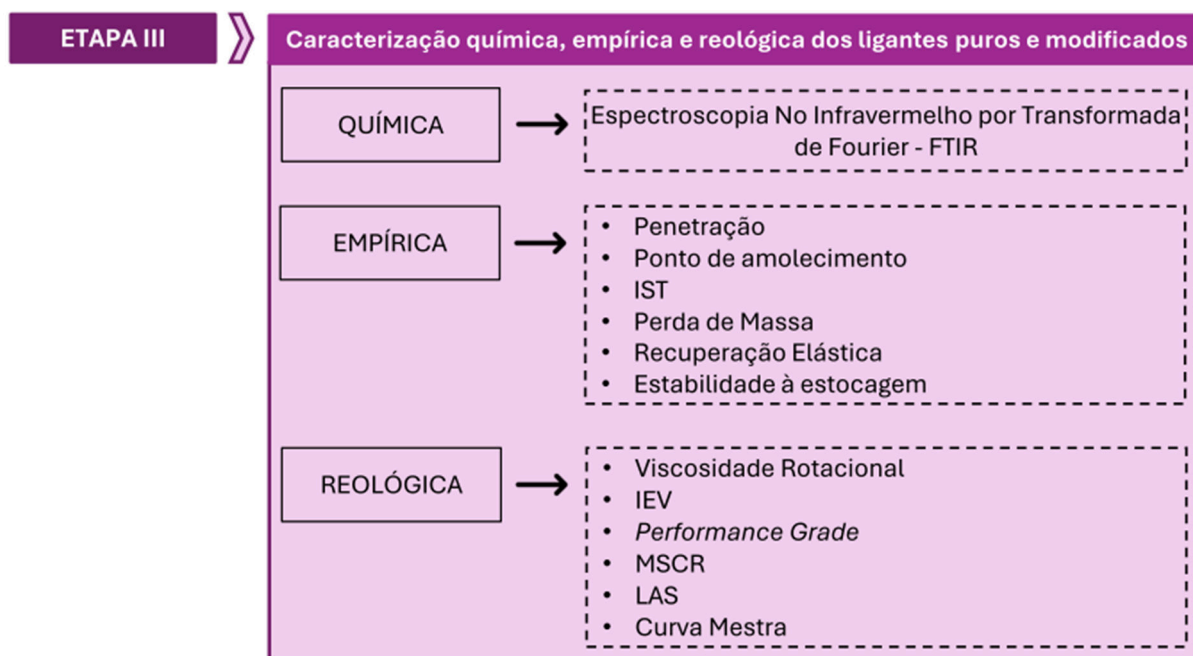
fluida, em temperatura não superior a 150°C. Em cada frasco despejou-se uma amostra de  $35 \pm 0,5$  g e a massa foi determinada.

Os frascos com o ligante asfáltico foram introduzidos no cilindro rotativo da estufa em posição horizontal. O ensaio foi executado em temperatura estabelecida para cada ligante asfáltico, em geral  $163 \pm 0,5$  °C durante 85 minutos. Após isso, os recipientes foram retirados do equipamento e mediu-se a massa. As amostras envelhecidas foram coletadas para serem utilizadas nos ensaios dessa pesquisa.

### 3.3 Etapa 3 – Caracterização empírica, química e reológica dos ligantes asfálticos

A Figura 28 na sequência ilustra o fluxograma de desenvolvimento da Etapa 3 desta pesquisa. Esta etapa consistiu na avaliação da influência da adição dos modificantes em estudo no desempenho das propriedades empíricas, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos produzidos, com o objetivo de quantificar e investigar o efeito da adição do terpolímero elastomérico reativo e das micro e nanopartículas de forma individual.

**Figura 28- Procedimento experimental correspondente a 3ª etapa desta pesquisa.**



Os subitens de 3.3.1 a 3.3.3 abordam os aspectos metodológicos dos ensaios de caracterização dos ligantes produzidos nesta pesquisa.

### **3.3.1 Caracterização química dos ligantes asfálticos**

Os ligantes asfálticos produzidos nesta pesquisa, bem como os ligantes asfálticos de referência foram avaliados segundo suas propriedades de composição química, tanto antes quanto após o procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO). O intuito desta análise foi de observar as interações químicas que a mistura entre as micro e nanopartículas propiciam na matriz asfáltica tanto isoladamente quanto em associação com polímero. Outro aspecto relevante observado na análise das propriedades químicas dos ligantes asfálticos estudados é a resistência à oxidação que os modificantes podem proporcionar ao asfalto.

#### **3.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise da composição química dos ligantes asfálticos foi realizada por meio do ensaio de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) para verificar possíveis alterações na química desses 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 FTIR é uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos. Essa técnica se mostra satisfatória também no estudo dos agrupamentos que se formam ou se alteram durante um processo oxidativo.

O ensaio foi realizado em espectrômetro BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70, na região de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 16 varreduras de espectro, no LAMMEN – Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – ECT da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

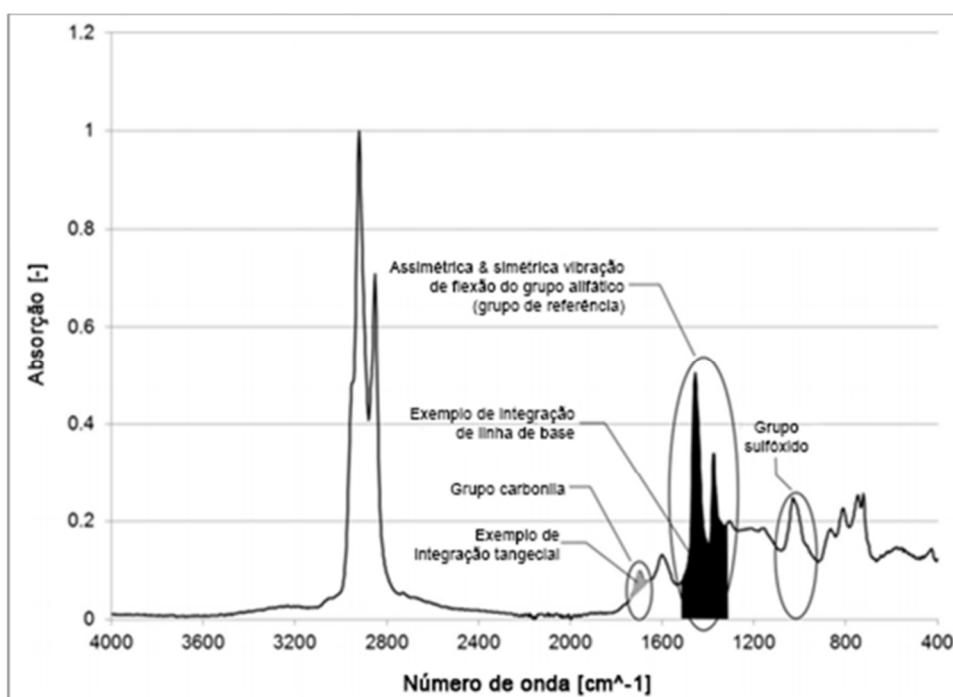
A utilização deste método para análise de ligantes asfálticos oferece como principal benefício a capacidade de detectar os grupos funcionais presentes no material, o que permite compreender melhor como as modificações químicas e o processo de envelhecimento afetam suas propriedades. A detecção desses grupos funcionais é realizada por meio da interpretação dos espectros gerados pelo ensaio,

onde os picos de absorção característicos de cada grupo podem ser identificados (ZHANG *et al.*, 2019).

Segundo Hofko *et al.* (2018) a distribuição dos grupos funcionais pode ser observada em um gráfico que relaciona a absorbância com o número de onda, como ilustrado na Figura 29. Nesse gráfico, é possível identificar a posição específica de diferentes grupos: as carbonilas (C=O) aparecem em torno de  $1680\text{ cm}^{-1}$ , enquanto os sulfóxidos (S=O) são detectados próximo a  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Já os grupos alifáticos, que podem ser simétricos ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) ou assimétricos ( $1376\text{ cm}^{-1}$ ), destacam-se por sua estabilidade, uma vez que não sofrem alterações significativas durante os processos de envelhecimento simulados em laboratório, tornando-os úteis como referência nas análises.

Para facilitar a interpretação e comparação entre diferentes amostras, os espectros obtidos podem ser submetidos a um processo de normalização. Esse procedimento envolve ajustes na linha de base e aplicação de técnicas de suavização, que melhoram a clareza dos dados e permitem uma avaliação mais precisa das características do material. Também podem ser realizadas integrações sob a curva para o cálculo índices de carbonila e sulfóxidos, que são indicativos de oxidação (HOFKO *et al.*, 2018).

**Figura 29 – Exemplo de gráfico obtido no FTIR para um ligante asfáltico**



Fonte: Hofko *et al.*, 2018

Estão destacados na Figura 29 duas áreas como “exemplo de integração tangencial” e “exemplo de integração da linha de base”. Estas integrações são úteis na análise do espectro gerado com relação às variações dos picos gerados após os procedimentos de envelhecimento do ligante. As Equações 15 e 16 demonstram como é realizado o cálculo das integrais.

$$I_{i,base} = \int_{w_{u,i}}^{w_{u,i}} a(w)dw \quad \text{Equação 15}$$

$$I_{i,tan} = \int_{w_{u,i}}^{w_{u,i}} a(w)dw - \frac{a(w_{u,i})+a(w_{u,i})}{2} \cdot (w_{u,i} - w_{u,i}) \quad \text{Equação 16}$$

Onde,

$a(w)$  = valor de absorbância do número de onda  $w$

$w_{u,i}$  = limite superior do número de onda para dado grupo estrutural  $i$

$w_{t,i}$  = limite inferior do número de onda para dado grupo estrutural  $i$

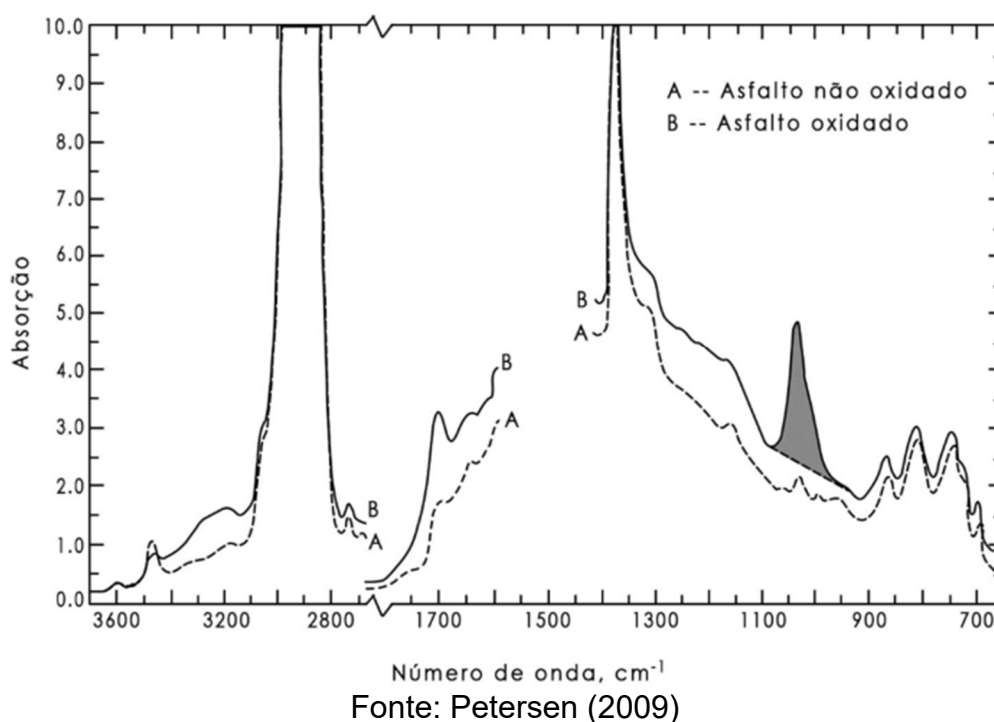
$I_{i,base}$  = Área integrada para a linha de base para um grupo estrutural  $i$

$I_{i,tan}$  = Área integrada para a linha tangencial para um grupo estrutural  $i$

O trabalho de Petersen (2009) apresenta um gráfico (Figura 30) obtido por espectro de infravermelho para duas amostras de ligante asfáltico, uma não oxidada e outra oxidada. A oxidação é frequentemente reconhecida como envelhecimento do ligante (SHELL, 2015). Verifica-se que no ligante asfáltico oxidado, os picos de absorbância são mais proeminentes, possuindo inclusive áreas sob a curva em determinados pontos bem maiores que as do ligante não oxidado.



**Figura 30 – Espectro de infravermelho para ligante asfáltico virgem e outro envelhecido**



### 3.3.2 Caracterização empírica dos ligantes asfálticos

A caracterização empírica de ligantes asfálticos se trata de uma abordagem tradicional que avalia as propriedades físicas e de desempenho desses materiais, fundamentais para a dosagem de misturas asfálticas e para garantir a durabilidade dos pavimentos. Apesar de amplamente utilizados, esses métodos empíricos possuem limitações na previsão do desempenho dos ligantes em variadas condições de tráfego e clima.

A caracterização empírica é frequentemente complementada por métodos mais avançados, como a caracterização reológica que proporciona uma compreensão mais detalhada do comportamento do material. Esses processos são essenciais para garantir que o ligante asfáltico atenda às especificações técnicas necessárias, contribuindo para a longevidade e o bom desempenho das infraestruturas pavimentadas.

### 3.3.2.1 Penetração

A consistência dos ligantes asfálticos no estado semissólido foi medida pelo ensaio de penetração. Esse ensaio consiste em determinar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha padrão penetra verticalmente durante 5 segundos em uma amostra de cimento asfáltico com temperatura de 25°C.

O ensaio foi realizado conforme norma ABNT NBR 6576/2007 e suas especificações. O valor obtido se caracterizou pela média aritmética de, no mínimo, três valores repetições desse ensaio.

### 3.3.2.2 Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento consiste na menor temperatura na qual uma esfera metálica padrão atravessa um anel também padronizado preenchido com o ligante asfáltico, percorrendo uma determinada distancia sob condições específicas do ensaio, que se realizará conforme estabelecido na ABNT NBR 6560/2016.

Esse ensaio possibilita também calcular o índice de suscetibilidade térmica do material. Esse parâmetro indica a sensibilidade do ligante, que pode variar de -1,5 a +0,7 segundo estabelecido pela ANP, quanto a sua consistência submetido a variação de temperatura. Esse cálculo se dá pela Equação 17:

$$IST = \frac{500 \times \log PEN + 20 \times T (^{\circ}C) - 1951}{120 - 50 \times \log PEN + T (^{\circ}C)} \quad \text{Equação 17}$$

### 3.3.2.3 Variação de massa após RTFO

O procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFOT fornece a variação de massa que o ligante sofre devido a oxidação e evaporação. Essa variação é um dos parâmetros utilizados para determinar a resistência dos ligantes ao envelhecimento, portanto, é possível verificar também por meio desse resultado se a modificação influenciou na resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico.

O resultado foi obtido por meio da razão das massas medidas antes e após o procedimento de envelhecimento RTFO, conforme indica a Equação 18 na sequência.

$$\Delta M = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100$$

Equação 18

Onde:

$\Delta M$  é a variação de massa (%);

$M_{inicial}$  corresponde a massa antes do procedimento RTFO (g);

$M_{final}$  corresponde a massa após o procedimento RTFO (g);

A perda de massa após o envelhecimento do ligante asfáltico pelo método do RTFO é limitada a  $\pm 1\%$ , conforme AASHTO M 320 (2017a). Com relação aos parâmetros nacionais, a variação máxima é de  $\pm 0,50\%$ , segundo a Resolução nº 897 da ANP (2022) para o ligante asfáltico CAP 50/70.

### 3.3.2.4 Recuperação elástica

Recuperação elástica é uma medida da capacidade de retorno elástico do ligante asfáltico, após interrupção da tração mecânica especificada à velocidade de 5cm/min e à 25°C. Este ensaio é utilizado como uma medida classificatória para ligantes elastoméricos e é um meio eficaz para identificação da presença de polímero elastomérico no ligante asfáltico. Ligantes puros possuem recuperação elástica próximo de zero e a adição de polímeros pode elevar o valor de recuperação elástica a cerca de 90%.

O ensaio realizado é preconizado pelas normas DNIT ME 130/2010 e ABNT NBR 15086/2006. A amostra de ligante asfáltico foi tracionada numa distância de 20cm a uma velocidade de 5cm/min. Após a tração, a amostra foi seccionada ao meio e observou-se após 60 minutos a distância de retorno elástico obtida. A recuperação elástica é dada pela relação em porcentagem, da distância inicial e final após a recuperação. O ensaio de recuperação elástica foi realizado em triplicata, e os resultados apresentados foram a média desses valores com discrepância máxima de 15%.

### **3.3.2.5 Estabilidade à estocagem**

A separação de fases é um fator determinante para a adequação de um polímero como modificador. Caso existam indícios de que, sob altas temperaturas de armazenamento, a fase polimérica tende a se concentrar na parte superior ou inferior do tanque, forma-se uma amostra heterogênea, o que pode comprometer sua aplicação em campo. A estabilidade ao armazenamento de ligantes asfálticos modificados com polímeros é avaliada conforme o método normativo DNIT-ME 384/1999 ou NBR 15166/2004. Esse procedimento consiste em acondicionar a amostra modificada em um tubo padrão de 50 g e submetê-la a aquecimento a 163°C por 72 horas em estufa. Em seguida, determinam-se os pontos de amolecimento de amostras extraídas do topo e da base do recipiente. A diferença entre essas temperaturas define a estabilidade à estocagem.

### **3.3.3 Caracterização reológica dos ligantes asfálticos**

A verificação dos parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos produzidos nesta pesquisa 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).

Nos subtópicos 3.3.3.1 a 3.3.3.6 constam uma síntese do procedimento adotado para execução dos ensaios reológicos que fizeram parte do escopo desta pesquisa, bem como a citação de suas respectivas normas.

#### **3.3.3.1 Viscosidade Rotacional**

O ensaio de viscosidade rotacional foi realizado segundo a especificação do DNIT 095/2006, e é a 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 da marca Brookfield.

O ligante foi colocado em estufa para aquecimento à temperatura de 135 °C. A haste (spindle) e a cápsula de ensaio são previamente aquecidas. Quando fluido

suficiente para ser transferido, 8 gramas de ligante são pesados dentro da própria cápsula de ensaio.

A amostra é posicionada dentro do recipiente térmico do viscosímetro e o spindle é imerso no ligante até o cobrimento completo de sua parte cônica superior. O viscosímetro é controlado externamente por meio de um software instalado em um computador onde é realizada toda a programação das etapas do ensaio.

Esse ensaio foi realizado nas temperaturas 135, 142, 150, 165 e 177 °C, onde foi possível a obtenção da curva de viscosidade, em centipoise (cP), em função das temperaturas aplicadas. O spindle utilizado foi o n° 21 para os ligantes asfálticos sem polímero e n° 27 para os ligantes modificados com polímero, seguindo o procedimento normatizado.

### **3.3.3.2 Grau de desempenho – Performance Grade (PG)**

O grau de desempenho é parte do sistema SUPERPAVE e define uma série de critérios para utilização de ligantes asfálticos conforme especificado na AASTHO M320. Essa norma determina propriedades reológicas e físicas no qual o material deve satisfazer de acordo com certas condições climáticas e envelhecimento.

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

As amostras dos ligantes de referência – CAP 50/70 e AMP 60/85-E, assim como dos ligantes incorporados com as micro e nanopartículas com e sem associação com polímero antes e após RTFO, foram moldadas em matriz de silicone com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A norma supracitada recomenda ainda que o ensaio se desenvolva com 6°C como degrau de temperatura sob frequência controlada de 10 rad/seg ou 1,59Hz.

Não foi realizado esse ensaio com amostras envelhecidas no vaso de pressão PAV, pois o laboratório não possui o equipamento para realização desse, assim como

no BBR, tendo em vista que as temperaturas nas quais esse ligante poderá ser aplicado, devido ao clima predominante na região, são elevadas.

Este ensaio permite também analisar o índice de envelhecimento (AI) nas amostras envelhecidas em RTFO por meio do parâmetro  $G^*/\sin\delta$  como avaliação do comportamento do ligante, possibilitando mostrar a susceptibilidade do material ao envelhecimento. O AI pode ser obtido pela Equação 19:

$$AI = \frac{G^*/\sin\delta \text{ (pós - RTFO)}}{G^*/\sin\delta \text{ (antes - RTFO)}} \quad \text{Equação 19}$$

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

### 3.3.3.3 Ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensão Múltipla (MSCR)

O ensaio de MSCR foi realizado segundo a norma AASHTO T350/2018, com especificação brasileira em DNIT ME 423/2020. As amostras foram previamente envelhecidas no RTFO e foram confeccionadas com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. O ensaio foi executado na temperatura de 64 °C conforme normativo vigente.

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 ( $J_{nr}$ ), esse utilizado para avaliar o potencial do ligante asfáltico a sofrer deformação permanente e o  $J_{nr,diff}$  utilizado para avaliar a sensibilidade dos ligantes asfálticos a mudanças no nível de tensão.

A partir dos valores de compliância não-recuperável aplicados nas tensões de 0,1 kPa e 3,2 kPa, é possível classificar os ligantes modificados com base no nível de tráfego, conforme a norma AASHTO M 332 (2020). O valor  $J_{nr}$  é obtido a partir da razão entre a deformação não recuperada e o nível de tensão aplicado sobredito, conforme Equação 20.

$$J_{nr} = \frac{\text{Deformação não recuperada em cada ciclo}}{\text{Tensão aplicada no ciclo}} \quad \text{Equação 20}$$

O percentual de recuperação é dado pela razão da média da deformação recuperada e o número de ciclos aplicados, conforme Equação 21.

$$Rec (\%) = \frac{\sum Def. recuperada em cada ciclo para cada tensão}{Deformação de pico} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

Além disso, o  $J_{nr,diff}$  pode ser obtido pela razão entre a diferença dos  $J_{nr}$  obtido para cada nível de tensão e o  $J_{nr}$  obtido na menor tensão (0,1 kPa), conforme Equação 22 na sequência. A norma AASHTO M320 preconiza ainda que esse valor não deve ser superior a 75%. Já a norma ASTM D8239-18 recomenda que, caso o  $J_{nr}$  seja inferior a 0,5, não é necessário calcular o  $J_{nr,diff}$ .

$$J_{nr,diff} = \frac{J_{nr0,1kPa} - J_{nr3,2kPa}}{J_{nr0,1kPa}} \times 100 \quad \text{Equação 22}$$

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

O ensaio de LAS foi realizado nas amostras envelhecidas a curto prazo. Para isso foi utilizada a geometria de placas paralelas de 8 mm de diâmetro com distância de 2 mm entre placas. A norma AASHTO TP 101-14 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.

Esse ensaio consiste em duas fases. Na primeira fase foi 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  $\alpha$ , que representa as condições do material sem danos.

A segunda parte do ensaio compreendeu 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 essas etapas foram 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 64°C, conforme recomendação AASHTO T 315, garantindo a aderência das amostras quando essas forem inseridas às geometrias, que conseqüentemente virão a aplicar as cargas provenientes do ensaio.

A realização prossegue-se com o resfriamento da amostra até a temperatura de ensaio. 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. Devido às limitações laboratoriais, não pode ser determinado o valor mínimo da temperatura de PG, com isso o ensaio se desenvolveu a temperatura de 19°C.

Os resultados do ensaio LAS propicia determinar os parâmetros A e B da curva de tolerância ao dano por fadiga e, conseqüentemente, o número de ciclos até a ruptura dos ligantes asfálticos em estudo para uma ampla faixa de amplitudes de deformação. Com isso, a partir dos resultados dos parâmetros A e B é possível caracterizar a fadiga em ligantes asfálticos.

As curvas de integridade (C) versus dano acumulado (S) dos ligantes foram calculadas usando técnicas simplificadas de VECD de acordo com a norma AASHTO TP 101/2014, onde o valor de D(t) na falha, D<sub>f</sub>, é definido como D(t) correspondente a redução no início do pico de tensão de cisalhamento  $|G^*|$ .

O modelo foi desenvolvido para todos os ligantes em estudo, permitindo a obtenção das curvas características de dano (relação C *versus* S). A partir dos resultados experimentais foram calculados os parâmetros de fadiga específicos para cada ligante. A versatilidade do modelo possibilita a utilização desses parâmetros para: (1) construir a curva característica de dano e (2) estabelecer critérios de falha, possibilitando assim a estimativa do comportamento à fadiga dos ligantes sob diferentes condições de carregamento.

### **3.3.3.6 Curva mestra**

Para a obtenção das curvas mestras as amostras foram submetidas a um teste de amplitude de deformação. As amostras foram confeccionadas com diâmetro de 25 mm e 1 mm de espessura. Inicialmente, para garantir que a varredura de frequência



(*frequency sweep*) dos ligantes asfálticos fosse realizada na faixa viscoelástica linear, sem ocorrer dano à amostra, foram conduzidos ensaios de varredura de deformação (*strain sweep*), definindo, a partir da análise dos resultados, o nível de deformação que deveria ser utilizado.

A segunda etapa do ensaio consistiu em submeter as amostras a um procedimento de deformação controlada, onde foram aplicadas frequências de carregamento de 0,1 a 100 Hz e variações de temperatura de 5 a 65°C. Com isso, foi possível correlacionar o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase, traçando-se as curvas isócronas. Ainda, considerando o princípio de superposição tempo-temperatura, foram geradas curvas mestras plotando os dados de  $|G^*|$  e  $\delta$  pela frequência reduzida na temperatura de referência de 25°C, por meio da Equação 23 e Equação descritas na sequência:

$$|G^*|(t, T) = |G^*|(T_{ref}, f_{red}) \quad \text{Equação 23}$$

$$f_{red} = f \cdot a_T \quad \text{Equação 24}$$

Onde:

$t_{red}$  diz respeito ao tempo reduzido;

$a_T$  trata-se do fator de conversão horizontal para uma temperatura  $T$ ;

$T$  é a temperatura;

$T_{ref}$  como temperatura de referência.

Por meio das curvas mestras, avaliou-se a variação das propriedades reológicas fundamentais - incluindo o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ), a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ), a rigidez ( $S$ ) e o comportamento de fluência-recuperação - em função da frequência ou tempo de aplicação do carregamento. Estas análises permitiram caracterizar o comportamento reológico dos materiais em um amplo espectro de condições, particularmente para a temperatura de interesse.

#### 4. RESULTADOS DOS LIGANTES MODIFICADOS COM MICROPARTÍCULAS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos sobre as propriedades químicas, empíricas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas de carbonato de cálcio (micro- $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração do quartzito (micro-Quartzito) produzidos durante a fase experimental desse estudo. Dada a quantidade de amostras analisadas, a Tabela 8 apresenta a síntese das misturas e respectivas abreviaturas dos ligantes asfálticos produzidos nesta pesquisa por meio da incorporação de micropartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de rejeito da mineração do quartzito.

**Tabela 8 - Descrição e abreviaturas dos ligantes asfálticos em estudo neste capítulo.**

DESCRIÇÃO DA AMOSTRA	ABREVIÇÃO
<b>AMP 60/85-E</b>	AMP6085
CAP 50/70	CAP5070
CAP 50/70 + 3% micro- $\text{CaCO}_3$	3mC
CAP 50/70 + 7% micro- $\text{CaCO}_3$	7mC
CAP 50/70 + 10% micro- $\text{CaCO}_3$	10mC
CAP 50/70 + 3% micro-Quartzito	3mQ
CAP 50/70 + 7% micro-Quartzito	7mQ
CAP 50/70 + 10% micro-Quartzito	10mQ
CAP 50/70 + 3% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	3mC+S74
CAP 50/70 + 7% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	7mC+S74
CAP 50/70 + 10% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	10mC+S74
CAP 50/70 + 3% micro-Quartzito + 1,8% S74	3mQ+S74
CAP 50/70 + 7% micro-Quartzito + 1,8% S74	7mQ+S74
CAP 50/70 + 10% micro-Quartzito + 1,8% S74	10mQ+S74

##### 4.1 Caracterização química dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas

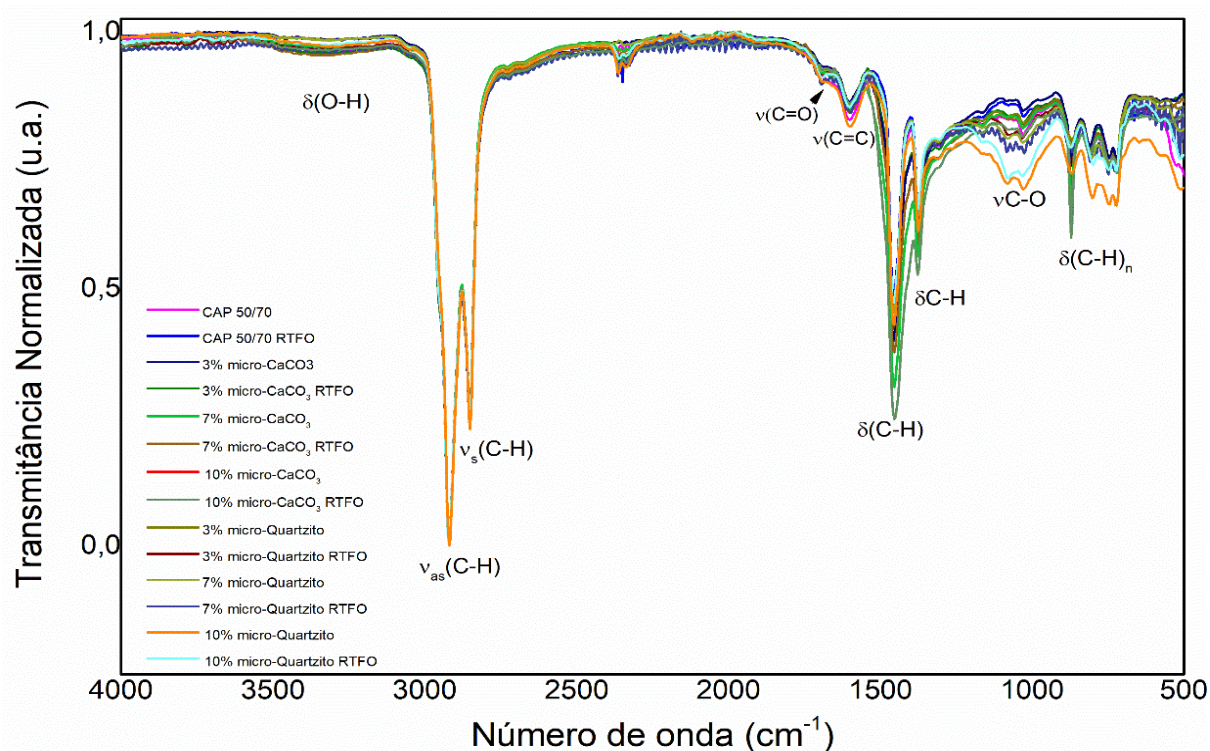
Este item apresenta os resultados da análise das alterações químicas nos ligantes asfálticos decorrentes da incorporação de micropartículas de carbonato de cálcio (micro- $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração de quartzito (micro-Quartzito) na matriz asfáltica, tanto com quanto sem a adição do terpolímero reativo S74. Os

ligantes desenvolvidos nesta pesquisa, juntamente com os ligantes de referência CAP 50/70 e AMP 60/85-E, foram avaliados antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFO). O foco deste item é entender como essas alterações impactam a estrutura molecular e a composição química dos ligantes, além de explorar as implicações dessas mudanças para o desempenho do material. Esta seção busca oferecer uma visão detalhada das interações químicas envolvidas e das possíveis vantagens da utilização das micropartículas na modificação de ligantes asfálticos.

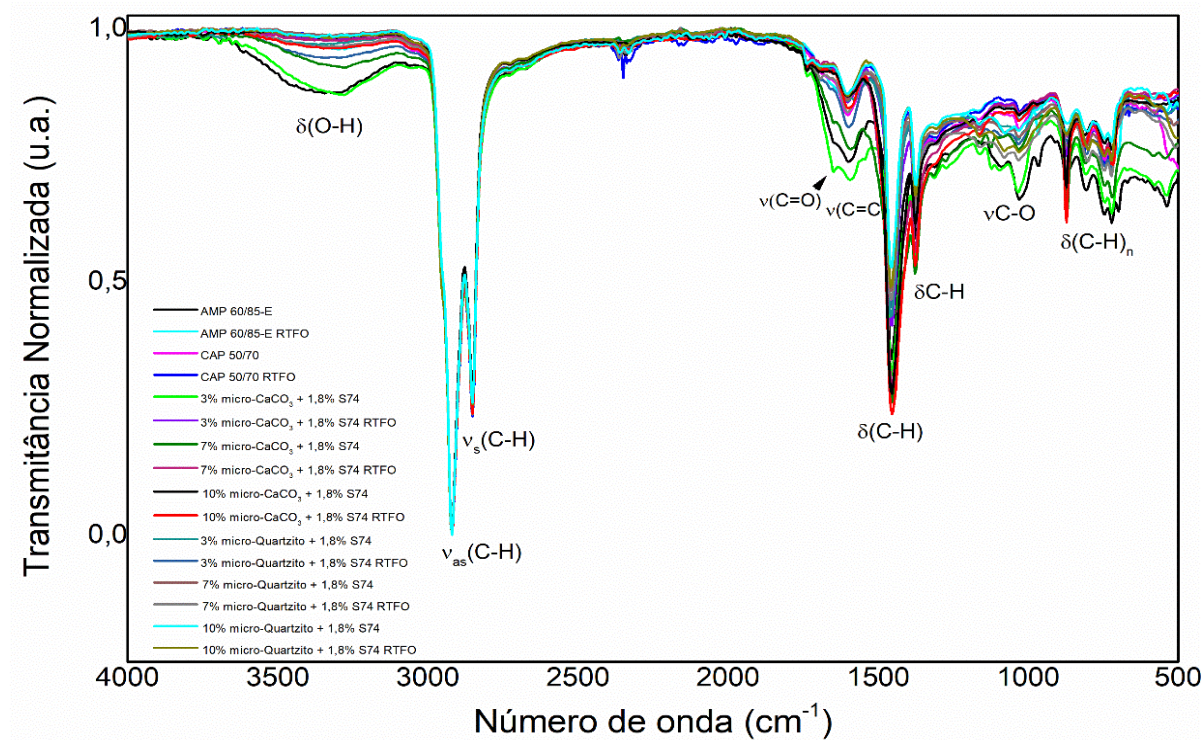
#### **4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR**

Os espectros de FTIR para os ligantes modificados com micropartículas com e sem adição de polímero estudados nesta pesquisa estão ilustrados na Figura 31 e Figura 32 respectivamente na sequência. Os principais sinais indicativos da sua composição estão presentes em regiões comuns a compostos hidrocarbonetos, sendo estas caracterizadas por picos de alta intensidade, referentes a estiramentos (ou deformações axiais) para grupos alifáticos saturados entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta faixa foram encontrados picos em 2952  $\text{cm}^{-1}$  e 2852  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ) e picos em 2919  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ).

**Figura 31 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo sem adição de polímero.**



**Figura 32 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo com adição de polímero.**



Picos em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  são indicativos de grupos carbonila ( $\text{C=O}$ ), relativos a eventos oxidativos. Um pico de deformação angular de grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) em  $1454\text{ cm}^{-1}$  e um pico em  $1373\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação angular em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ), estão em conformidade com picos de deformação axial em  $2924$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Também há presença de picos conjugados na região entre  $1000$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ , referentes às ligações C-O. Por fim, os picos em torno de  $895$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  são equivalentes a vibrações em anéis aromáticos polissubstituídos e o pico em  $720\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibração do tipo “rocking” para cadeias saturadas acima de 4 carbonos,  $-(\text{CH}_2)_n-$ , com  $n \geq 4$ , em cadeias orgânicas longas. Também há presença de picos relacionados a estiramentos O-H entre  $3000$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ , estiramento C=C em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , para insaturações em grupos aromáticos.

Por fim, picos de oxidação em regiões de O-H, C=O e C-O, contidas em todas as amostras, oscilaram em intensidade, não demonstrando padrão, com exceção ao comparar às suas antes e após RTFO. Em relação aos aditivos modificadores, por se tratar de materiais inorgânicos, estes não apresentam picos relevantes na faixa espectral do infravermelho médio (presente no FTIR). Para os ligantes modificados com polímero, há diferenças consideráveis em relação aos modificados apenas com partículas inorgânicas.

Picos como os de estiramentos C=O ( $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ) e C=C ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda de estiramento O-H ( $3100$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ ), possuem maiores intensidades devido a eventos de oxidação mais intensos nos processos de mistura, bem como acréscimo de partículas saturadas devido a adição de polímero (estiramento C=C). Processos de RTFO aplicadas nas amostras também contribuem para o acréscimo de intensidade em regiões como O-H, C=O e C-O ( $1200$ - $1000\text{ cm}^{-1}$ ). O ligante AMP 6085-E se distingue apenas em um mais acentuado pico em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C), bem como um pequeno pico em torno de  $986\text{ cm}^{-1}$ , característico de deformação angular em grupos vinílicos assimétricos, com hidrogênio fora do plano em grupos trans, possíveis na estrutura do polímero.

A adição do terpolímero reativo S74 ao ligante asfáltico promoveu modificações significativas em sua estrutura química em comparação ao ligante asfáltico convencional. Os grupos funcionais do terpolímero, como ésteres, anidridos, aminas, epóxidos ou insaturações, reagiram com os grupos polares do ligante asfáltico, como

ácidos carboxílicos, fenóis e outros compostos oxigenados. Essas reações químicas resultaram na formação de ligações covalentes, promovendo maior compatibilidade entre as fases e estabilidade do material modificado.

No espectro FTIR, observa-se o aumento ou surgimento de bandas na região de 1700–1750  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento do grupo C=O (carbonila), o que indicou a formação de ésteres ou anidridos após a reação do polímero com o ligante (Zhou *et al.*, 2014). Alterações na região de 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$ , associadas a ligações C–O–C (éteres) ou C–O (álcoois e ésteres), também foram verificadas, sugerindo reações de polimerização ou modificação química da matriz (García-Morales *et al.*, 2004). Além disso, a redução ou desaparecimento de bandas atribuídas a grupos funcionais do polímero puro indicou o consumo desses grupos em reações químicas com o ligante (Lu *et al.*, 2019). Essas evidências espectroscópicas comprovaram que o terpolímero reativo atuou não apenas como um modificador físico, mas também como um agente de modificação química, promovendo melhorias na compatibilidade e na estabilidade do ligante modificado.

Adicionalmente, a incorporação de micropartículas de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração de quartzito também promoveu alterações na matriz asfáltica. O carbonato de cálcio, por ser um composto inorgânico estável, atuou principalmente como agente de carga mineral, promovendo modificações na estrutura físico-química da matriz. No espectro FTIR, sua presença foi confirmada por bandas características associadas à vibração de estiramento assimétrico do grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), geralmente situadas entre 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , além de uma banda intensa de deformação angular em torno de 870  $\text{cm}^{-1}$  (Dony *et al.*, 2013). Tais bandas apresentaram intensificação após a adição do aditivo, evidenciando sua incorporação ao ligante.

No caso do rejeito da mineração de quartzito, um resíduo rico em sílica ( $\text{SiO}_2$ ), observou-se a presença de bandas amplas na região de 1000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à vibração de estiramento assimétrico das ligações Si–O–Si, além de bandas menores em torno de 460  $\text{cm}^{-1}$  (flexão de Si–O) e 800  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento simétrico de Si–O) (Yousefi *et al.*, 2020). Embora esses aditivos sejam predominantemente inorgânicos e quimicamente estáveis, interações físicas, como adsorção superficial, e interações

ácido-base com grupos polares do ligante podem ocorrer. Tais interações levaram a alterações em bandas associadas a grupos funcionais oxigenados (como C=O e C–O), sugerindo uma possível compatibilização entre os aditivos minerais e o ligante asfáltico.

Com base nos espectros apresentados nas Figuras 31 e 32, índices de oxidação das amostras foram calculados avaliando as áreas nos picos para hidroxila OH (3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) e carbonila C=O (1700  $\text{cm}^{-1}$ ), em relação à área total de cada espectro. Os valores para estes índices estão disponíveis na Tabela 9.

**Tabela 9 - Índices de oxidação dos ligantes modificados com micropartículas**

Amostra	Índice	
	I <sub>1700</sub>	I <sub>3600</sub>
AMP6085	0,012	0,023
CAP5070	0,015	0,029
3mC	0,015	0,029
7mC	0,015	0,029
10mC	0,015	0,029
3mQ	0,015	0,029
7mQ	0,015	0,029
10mQ	0,015	0,029
3mC+S74	0,012	0,023
7mC+S74	0,012	0,023
10mC+S74	0,012	0,023
3mQ+S74	0,012	0,023
7mQ+S74	0,012	0,022
10mQ+S74	0,011	0,022

Observa-se que o AMP 60/85-E apresentou os menores índices de oxidação (0,012-0,023), valores consistentes com os reportados por Zhang *et al.* (2022) para ligantes modificados de alto desempenho, que geralmente variam entre 0,010-0,025. Por outro lado, o CAP 50/70, com índices de 0,015-0,029, mostrou desempenho

similar ao de ligantes convencionais não modificados, conforme observado por Abreu *et al.* (2020).

As formulações contendo apenas micropartículas mantiveram índices similares aos do CAP 50/70 (0,015-0,029), corroborando os achados de Lee & Kim (2021), que demonstraram que micropartículas têm efeito limitado na inibição da oxidação devido à sua baixa superfície específica, insuficiente para bloquear de forma eficaz a difusão de oxigênio. No entanto, a introdução do terpolímero S74 nas formulações reduziu os índices de oxidação para 0,011-0,023, aproximando-se do desempenho do AMP 60/85-E. Esse resultado supera os dados reportados para modificadores convencionais, como sistemas contendo SBS + micropartículas, que apresentam índices entre 0,018-0,032 (Garcia *et al.*, 2021), ou mesmo elastômeros reativos, com valores de 0,014-0,026 (Kim *et al.*, 2023).

A formulação 10mQ+S74 destacou-se com os menores índices (0,011-0,022), sugerindo que o S74 atua não apenas como agente antioxidante, mas também como compatibilizante, melhorando a dispersão das micropartículas e potencializando seu efeito barreira. Tal desempenho se destaca quando comparado a sistemas baseados em nanopartículas, como os descritos por Farias *et al.* (2022), que requerem partículas menores (<100 nm) para alcançar reduções similares na oxidação. A eficácia do S74 em sistemas com micropartículas pode representar uma vantagem econômica, reduzindo custos de produção sem comprometer a durabilidade.

Em contrapartida, os resultados também evidenciam as limitações das micropartículas quando utilizadas isoladamente, com índices de oxidação 40-50% superiores aos de nano-compósitos reportados por Silva *et al.* (2023). Isso reforça a importância da combinação com polímeros reativos, como o S74, para aplicações em condições de envelhecimento.



## **4.2 Caracterização empírica dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas**

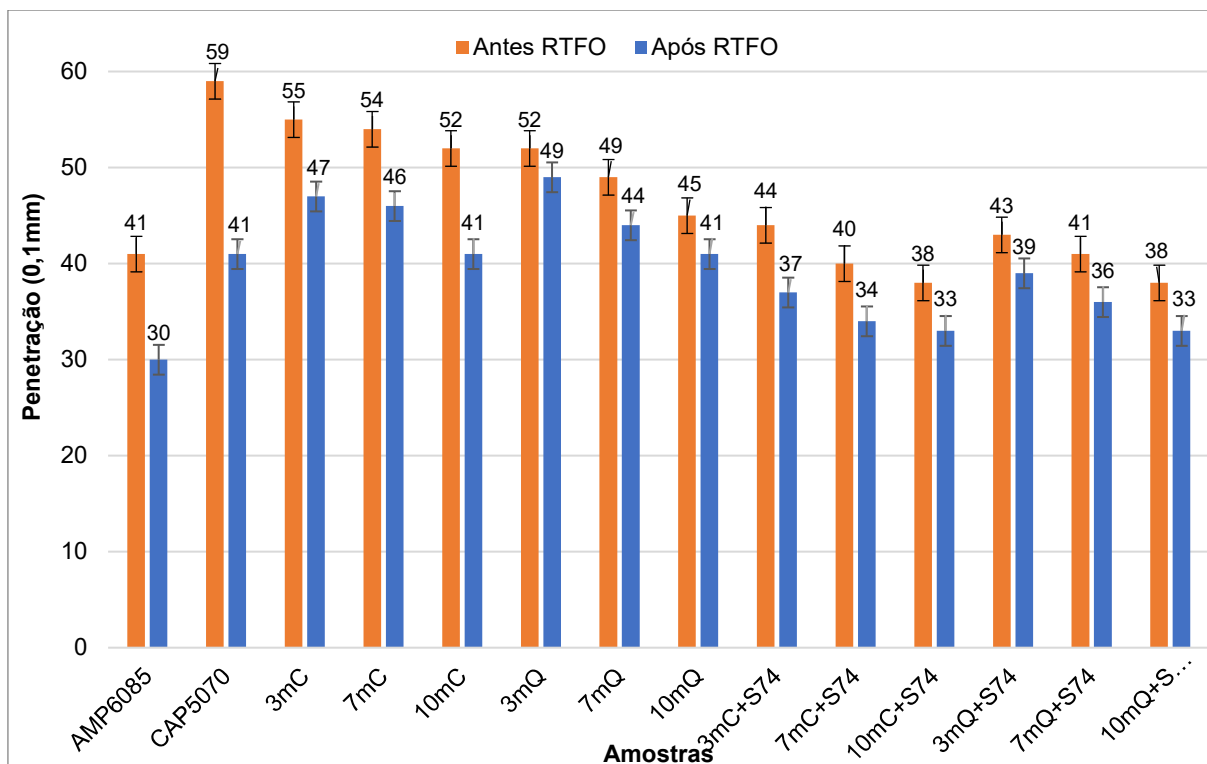
Esta seção explora os resultados obtidos a partir de testes experimentais realizados para avaliar as propriedades físicas e empíricas dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas. Esta seção concentra-se em como a adição dessas micropartículas influencia o comportamento dos ligantes sob diferentes condições de ensaio, oferecendo uma análise detalhada dos parâmetros críticos que afetam o desempenho dos materiais asfálticos. A caracterização empírica apresentada aqui busca fornecer uma compreensão prática das vantagens e limitações dos ligantes modificados, contribuindo para o desenvolvimento de formulações mais eficientes e duráveis para aplicação em pavimentação.

### **4.2.1 Ensaio de Penetração**

Os resultados do ensaio de penetração para os ligantes de referência AMP 60/85-E e CAP 50/70, bem como para os ligantes com adição de 3%, 7% e 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e 3%, 7% e 10% de micro-Quartzito, tanto antes quanto após o RTFO, são exibidos na Figura 33. Esses resultados foram derivados da média de cinco determinações.

A penetração dos ligantes com adição apenas de micro- $\text{CaCO}_3$  apresentaram redução em seu valor à medida que adiciona a micropartícula quando comparados ao ligante puro, mesmo comportamento observado para os ligantes modificados com micro-Quartzito. Anteriormente ao procedimento de RTFO, o ligante com 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e 10% de micro-Quartzito apresentaram menor valor de penetração, com redução de 11,8% e 23,7% respectivamente em relação ao CAP 50/70. Em se tratando das amostras ensaiadas após RTFO, naturalmente os valores de penetração são inferiores, dado a oxidação gerada pelo procedimento RTFO e consequente volatilização das frações mais leves do ligante asfáltico. Além disso, nota-se que a tendência de redução anteriormente descrita para os ligantes antes do RTFO se mantém para os ligantes após RTFO.

**Figura 33 - Resultado do ensaio de penetração dos ligantes modificados com micropartículas.**



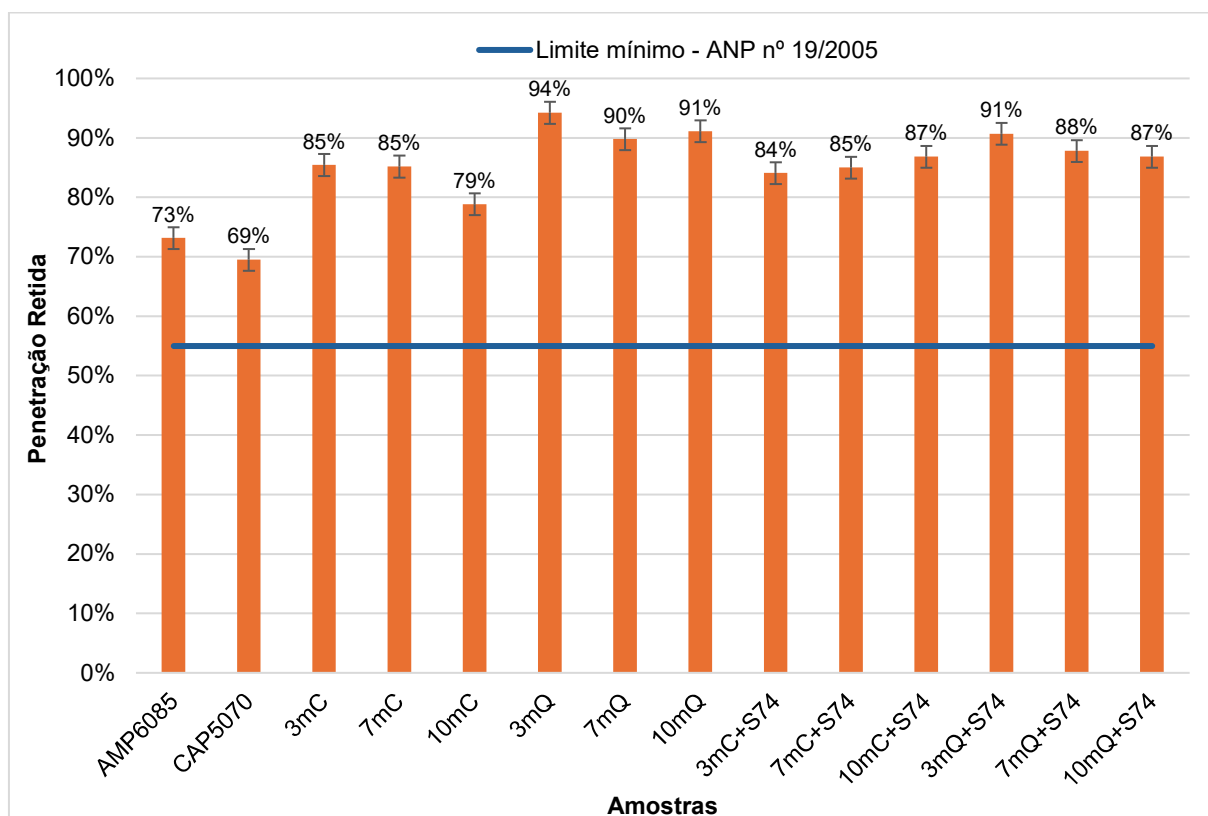
Já para os ligantes modificados com 3, 7 e 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e 3, 7 e 10% de micro-Quartzito mais o terpolímero reativo S74, observa-se valores de penetração muito próximos ao ligante de referência AMP 60/85-E. Os resultados mostram que à medida que se aumenta o teor de adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito a penetração destes ligantes diminui, o que é natural quando se trata de adição de micropartículas na matriz asfáltica.

Manfro (2022) relata que as micropartículas podem atuar como núcleos de cristalização, modificando a estrutura microcristalina do ligante. Isso pode resultar em um material mais coeso e resistente à deformação, influenciando diretamente os resultados do ensaio de penetração.

A Figura 34 apresenta o resultado da penetração retida, obtido a partir da relação entre a penetração antes e após o procedimento RTFO. A penetração retida mede o quanto um ligante mantém sua característica de dureza após o procedimento de envelhecimento a curto prazo. Portanto, 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 CAP 50/70, e esse valor está ilustrado no gráfico.

**Figura 34- Resultado da penetração retida dos ligante modificados com micropartículas.**



A Figura 34 ilustra que todos os ligantes desta pesquisa apresentaram valor médio de penetração retida superior ao limite estabelecido pela resolução, atendendo a este requisito vigente. A média de resultados dos ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  superaram os do CAP 50/70 e do AMP 60/85-E, o que indica que a presença da micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito tornam o ligante mais resistente ao envelhecimento.

Em se tratando dos ligantes modificados com polímero também é possível perceber valores superiores de penetração retida quando em comparação ao ligante de referência AMP 60/85-E, o que também é indicativo que a adição das micropartículas estudadas ajuda a prevenir a oxidação da matriz asfáltica.

Santos (2018) afirma que o quartzito pode ajudar a diminuir a penetração de ligantes asfálticos devido às suas propriedades físicas e químicas que contribuem

para a rigidez e durabilidade do material asfáltico. Quando incorporado ao ligante, o quartzito, com sua alta dureza e resistência à abrasão, aumenta a resistência do ligante ao fluxo e à deformação. Isso resulta em uma redução da profundidade de penetração durante os ensaios de penetração, que medem a consistência e a dureza do ligante.

A alta dureza do quartzito proporciona uma matriz mais rígida e coesa no ligante asfáltico, dificultando a penetração de uma agulha padrão utilizada nos ensaios. Além disso, a distribuição uniforme de partículas de quartzito no ligante contribui para uma estrutura mais densa e resistente, diminuindo a suscetibilidade do ligante à deformação plástica sob cargas aplicadas.

Outra vantagem do quartzito é sua estabilidade térmica, que ajuda a manter as propriedades reológicas do ligante em uma ampla faixa de temperaturas. Isso é particularmente benéfico em climas com grandes variações de temperatura, onde a consistência do ligante pode ser comprometida. A adição de quartzito ajuda a preservar a rigidez do ligante, resultando em menores valores de penetração, mesmo em condições adversas.

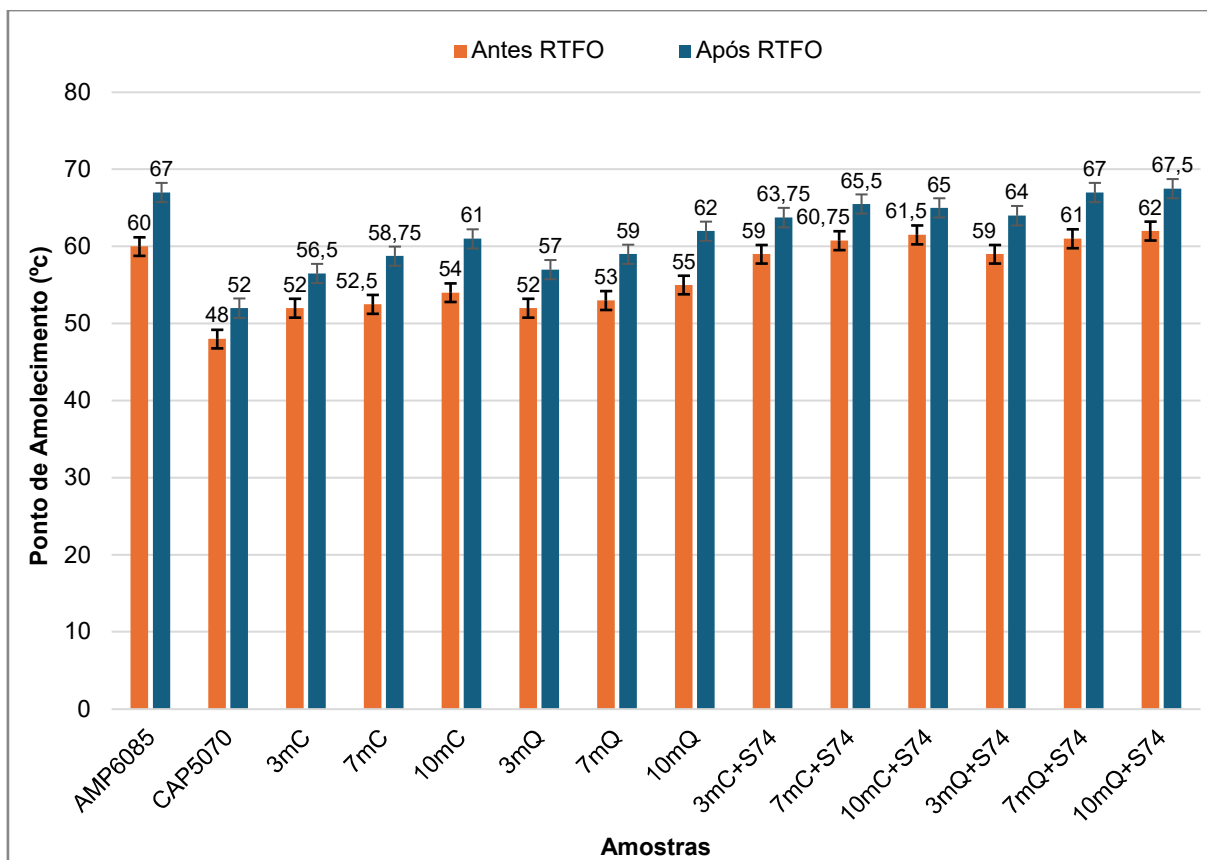
Em resumo, a incorporação de quartzito no ligante asfáltico aumenta sua rigidez e resistência, resultando em uma diminuição da penetração observada nos ensaios. Isso indica um material mais duro e possivelmente mais durável, capaz de suportar melhor as cargas de tráfego e as variações ambientais, aumentando a vida útil e o desempenho do pavimento.

#### **4.2.2 Ensaio de ponto de amolecimento (PA)**

A Figura 35 ilustra os resultados obtidos do ensaio de ponto de amolecimento para os ligantes de referência (CAP 50/70 e AMP 60/85-E) e os ligantes com adição dos teores micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito, antes e após RTFO. Os resultados foram obtidos a partir da média de dois valores.

A resolução da ANP nº 897 (2022) estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o CAP 50/70 de 48°C e para o AMP 60/85-E de 60°C. O limite mínimo foi alcançado por todos os ligantes utilizados nesta pesquisa, antes e após RTFO.

**Figura 35 - Resultado do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com micropartículas.**



A adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito, para todos os teores, proporcionou aumento da temperatura de ponto de amolecimento com relação ao ligante de referência CAP 50/70. O aumento máximo do ponto de amolecimento é observado para o ligante com teor de 10% de micro-Quartzito e terpolímero reativo S74, correspondente ao valor de 67,5°C após RTFO.

Para os ligantes com adição de 3, 7 e 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  sem polímero e 3, 7 e 10% de micro-Quartzito sem polímero, nota-se que a amostra com 10% de micropartícula apresenta maior valor de ponto de amolecimento em relação aos outros teores, o que corrobora com o comportamento observado no ensaio de penetração, onde se observa aumento da rigidez da amostra à medida que se incrementa a quantidade de modificante adicionado à mistura. Os resultados de ambos os ensaios indicam tendência linear de enrijecimento do ligante asfáltico modificado com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quarzito, não sendo observada saturação nas amostras.

Em se tratando dos ligantes ensaiados após RTFO, seus pontos de amolecimento seguem a mesma tendência observada no ensaio antes do RTFO, com a mistura com 10% de micropartícula de carbonato de cálcio e de quartzito apresentando maior valor. O aumento do ponto de amolecimento é desejável, pois indica uma maior resistência a deformações viscosas.

Já para os ligantes modificados com micropartículas e polímero, observa-se que as composições com 3, 7 e 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e 1,8% de terpolímero reativo S74 e as amostras com 3, 7 e 10% de micro-Quartzito e 1,8% de terpolímero reativo S74 apresentaram tendência de linearidade no aumento do ponto de amolecimento com o incremento na quantidade de micropartícula adicionada na mistura. Em comparação ao ligante modificado com polímero de referência AMP 60/85-E todas as misturas se aproximaram dos valores referenciais. Os ligantes ensaiados após RTFO apresentaram esta mesma tendência de crescimento na temperatura do ponto de amolecimento.

A Tabela 10 apresenta a variação do ponto de amolecimento antes e após o procedimento RTFO dos ligantes em estudo. A resolução 897/2022 da ANP estabelece que o aumento máximo do ponto de amolecimento para o ligante asfáltico CAP 50/70 é de 8°C, sendo este valor tomado como referência para comparação com todos os ligantes em estudo.

**Tabela 10 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFO dos ligantes em estudo**

<b>Amostra</b>	<b>Aumento do ponto de amolecimento (°C)</b>
AMP 60/85-E	7,0
CAP 50/70	4,0
3% micro- $\text{CaCO}_3$	4,5
7% micro- $\text{CaCO}_3$	6,3
10% micro- $\text{CaCO}_3$	7,0
3% micro-Quartzito	5,0
7% micro-Quartzito	6,0
10% micro-Quartzito	7,0
3% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	4,8
7% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	4,8
10% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	3,5
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	5,0

<b>Amostra</b>	<b>Aumento do ponto de amolecimento (°C)</b>
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	6,0
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	5,5

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar que todos os ligantes atenderam ao limite máximo, preconizado por norma, para as variações do ponto de amolecimento. A modificação do ligante asfáltico por micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito apresentou tendência de aumento do ponto de amolecimento, mas não resultou em diferença significativa quando comparado o tipo de micropartícula adicionada. Aparentemente, o fator preponderante para o aumento do ponto e amolecimento é o tamanho da partícula adicionada, além de seu teor de adição.

Em regiões com altas temperaturas ambientais, como é o caso do Nordeste Brasileiro, ligantes asfálticos que possuem um ponto de amolecimento elevado são menos propensos a amolecer e deformar sob tráfego pesado. Isso contribui para a manutenção da integridade da superfície do pavimento. Por outro lado, ligantes com ponto de amolecimento baixo tendem a desenvolver deformações plásticas mais facilmente, como trilhas de roda. Portanto, a escolha de ligantes com pontos de amolecimento mais altos é fundamental para garantir a durabilidade e a resistência do pavimento em climas quentes.

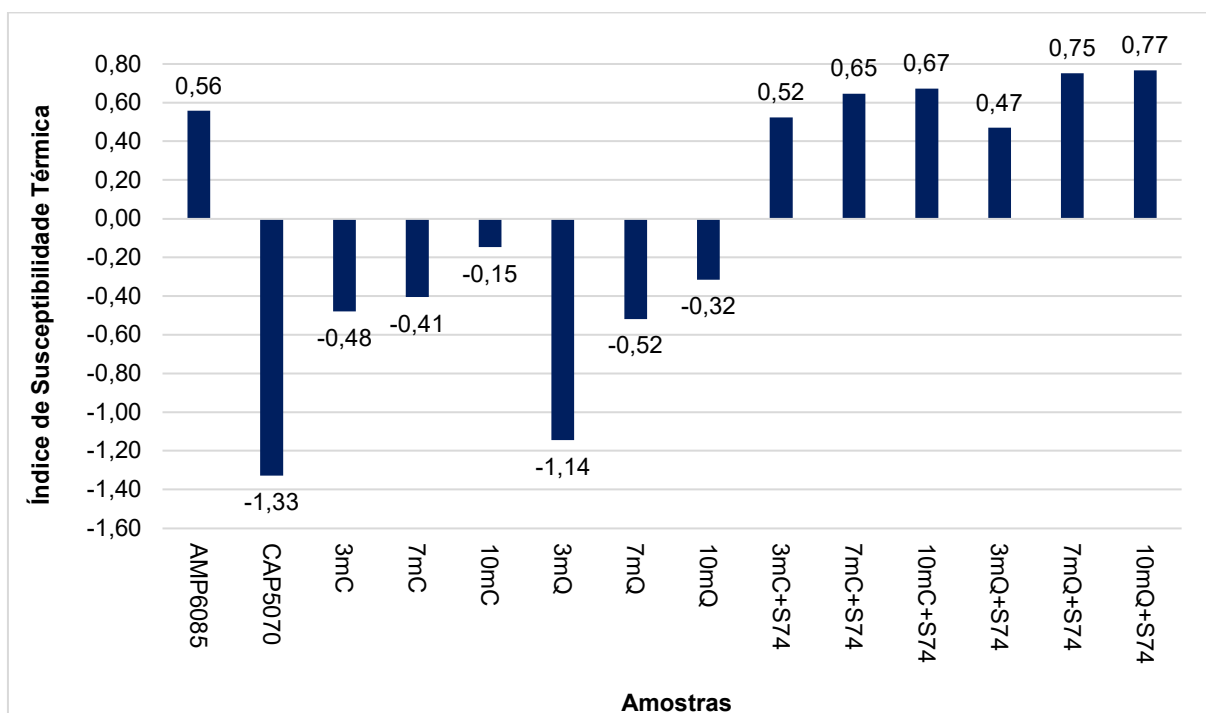
#### **4.2.3 Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)**

Um parâmetro exigido pela ANP 897/2022 para os ligantes asfálticos diz respeito ao índice de suscetibilidade térmica, que correlaciona os resultados obtidos nos ensaios de penetração e ponto de amolecimento.

Esse índice indica a sensibilidade que os ligantes asfálticos apresentam à variação de temperatura, determinando o quanto apresentam variação de estado e de propriedades perante a variação de temperatura. Um ligante com alta sensibilidade não é desejado na pavimentação.

A Figura 36 na sequência ilustra os resultados do IST para os ligantes em estudo. A análise permite verificar que os ligantes de referência AMP 60/85-E e CAP 50/70 apresentaram valor de IST dentro da faixa estabelecida pela ANP, entre -1,5 e +0,7, assim como a maioria dos ligantes modificados com adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito com e sem terpolímero reativo S74.

**Figura 36 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo.**



A partir da análise dos dados ilustrados na Figura 36 é possível destacar que o CAP 50/70 é susceptível termicamente, ou seja, a variação da temperatura tem influência em suas propriedades. Com a adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e de micro-Quartzito, o IST diminui, o que representa que o ligante asfáltico se torna menos sensível à mudança de temperatura. A tendência observada é de que à medida que se aumenta a quantidade de micropartículas na mistura o IST diminui.

Percebe-se, também, que as amostras com adição somente de micro- $\text{CaCO}_3$  obtiveram resultados superiores no que diz respeito à redução do IST em relação que as amostras modificadas apenas com micro-Quartzito. Dado que o micro- $\text{CaCO}_3$  é um produto industrial, com rigorosos programas de qualidade, é natural que sua pureza e controle de granulometria interfiram para seu melhor desempenho em comparação com um subproduto da mineração do quartzito que não dispõe de nenhum tratamento, como é o caso do micro-Quartzito.

Já os ligantes com adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e terpolímero reativo S74 e os ligantes com adição de micro-Quartzito apresentaram valores de IST próximos ao ligante de referência AMP 60/85-E, o que indica que a modificação com polímero em associação com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito favorece a redução da



susceptibilidade térmica dos ligantes asfálticos, que é uma propriedade desejável. Destaca-se que os ligantes com 7 e 10% de micro-Quartzito mais polímero apresentaram IST pouco acima da faixa recomendada de -1,50 até +0,7, o que indica que os referidos ligantes têm suas propriedades influenciadas de forma menos acentuada em relação à temperatura.

#### 4.2.4 Variação de massa após RTFO

O procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFO foi realizado para determinar a perda de massa que os ligantes apresentam frente a esse processo.

A Tabela 11 apresenta os resultados das variações de massa dos ligantes produzidos nesse estudo a partir da incorporação de micro-CaCO<sub>3</sub> e micro-Quartzito com e sem terpolímero reativo S74. 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 pela ANP 897/2022, sendo possível sua utilização em obras rodoviárias.

**Tabela 11 - Variação de massa após RTFO dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
AMP 60/85-E	0,010%
CAP 50/70	0,330%
3% micro-CaCO <sub>3</sub>	0,120%
7% micro-CaCO <sub>3</sub>	0,130%
10% micro-CaCO <sub>3</sub>	0,100%
3% micro-Quartzito	0,210%
7% micro-Quartzito	0,200%
10% micro-Quartzito	0,150%
3% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	0,010%
7% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	0,010%
10% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	0,090%
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	0,150%
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	0,140%
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	0,150%

Dentre os teores estudados, a adição de 10% de micro-CaCO<sub>3</sub> foi a que apresentou menor perda de massa em relação aos ligantes sem adição de polímero, ainda que, na prática, a variação entre os ligantes estudados seja quase insignificante.

É possível observar que o ligante de referência CAP 50/70 apresenta a maior perda de massa, fato que corrobora com o comportamento observado e analisado no Índice de Susceptibilidade Térmica. Com a adição de micro- $\text{CaCO}_3$  na matriz do ligante, a perda de massa diminui, o que reforça o potencial antioxidante da micropartícula em estudo. Nota-se, também, que os ligantes com adição de micro- $\text{CaCO}_3$  desempenharam menor perda de massa após RTFO que os ligantes modificados com micro-Quartzito, tendência que ocorre também nos ensaios de penetração, ponto de amolecimento e IST.

Com relação aos ligantes com adição de polímeros associados às micropartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de Quartzito constata-se valores reduzidos de perda de massa próximos ao valor observado no ligante de referência AMP 60/85-E, o que reforça a ideia de que o ligante com adição de micro- $\text{CaCO}_3$  ou micro-Quartzito associados ao polímero tem potencial para aplicações onde se faz necessário o uso de ligantes de alto desempenho.

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.

Entretanto, o enrijecimento elevado do ligante asfáltico não é desejável, devido a proporcionar a mistura asfáltica maior suscetibilidade ao trincas provenientes de fadiga, comprometendo o desempenho da mistura.

#### **4.2.5 Ensaio de Recuperação Elástica (RE)**

Assim como os ligantes com adição de nanopartículas, dada a utilização de asfaltos modificados com polímero nesta pesquisa, faz-se importante a realização do ensaio de recuperação elástica nos ligantes. A caracterização de ligantes asfálticos elastomérico pela ANP nº32 se dá, basicamente, pela observação dos parâmetros Ponto de Amolecimento (PA) e Recuperação Elástica (RE), sendo o limite mínimo proposto para este segundo parâmetro 85% para ligantes elastomérico 60/85-E. Os resultados de RE estão sumarizados na Tabela 12.

**Tabela 12 - Recuperação elástica dos ligantes em estudo**

Descrição	Amostra	Recuperação Elástica
AMP 60/85-E	AMP6085	86,0%
3% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3mC+S74	76,0%
7% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7mC+S74	76,0%
10% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10mC+S74	76,0%
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	3mQ+S74	75,0%
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	7mQ+S74	75,0%
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	10mQ+S74	75,0%

A avaliação dos dados contidos na Tabela 12 indica que o ligante de referência AMP 60/85-E está em conformidade com os padrões estabelecidos pela norma vigente. Adicionalmente, a inclusão de 1,8% de terpolímero reativo S74 ao ligante asfáltico proporciona uma recuperação elástica comparável à do AMP 55/75-E, que também é utilizado em pavimentos de alto desempenho. Por último, o aumento na proporção de micro-CaCO<sub>3</sub> e micro-Quartzito na formulação do ligante não afeta positiva ou negativamente a recuperação elástica. Isso é vantajoso, pois, apesar de aumentar a rigidez do ligante asfáltico, essas micropartículas não comprometem as propriedades de elasticidade oferecidas pela adição do terpolímero reativo S74.

#### 4.2.6 Estabilidade à estocagem

Os resultados do ensaio de separação de fase para os ligantes modificados com micropartículas em estudo nessa pesquisa estão mostrados na Tabela 13, dados pelo ponto de amolecimento (PA) do topo do recipiente após estocagem, e PA de amostra da base, onde a diferença de PA entre topo e base é calculada.

**Tabela 13 – Estabilidade à estocagem dos ligantes em estudo.**

Descrição	Amostra	PA Topo (°C)	PA Base (°C)	Diferença (°C)
AMP 60/85-E	AMP6085	61,0	63,0	2,0
CAP 50/70	CAP5070	-	-	-
3% micro-CaCO <sub>3</sub>	3mC	52,5	54,0	1,5
7% micro-CaCO <sub>3</sub>	7mC	53,0	55,0	2,0
10% micro-CaCO <sub>3</sub>	10mC	55,0	58,0	3,0
3% micro-Quartzito	3mQ	52,5	54,0	1,5
7% micro-Quartzito	7mQ	54,0	57,0	3,0
10% micro-Quartzito	10mQ	56,5	61,0	4,5

Descrição	Amostra	PA Topo (°C)	PA Base (°C)	Diferença (°C)
3% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3mC+S74	60,5	62,0	1,5
7% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7mC+S74	62,0	63,0	1,0
10% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10mC+S74	63,5	65,0	1,5
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	3mQ+S74	61,0	62,5	1,5
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	7mQ+S74	63,0	65,0	2,0
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	10mQ+S74	64,0	67,0	3,0

O ligante polimérico de referência AMP 60/85-E apresentou uma diferença de 2,0°C entre as temperaturas no topo e na base do recipiente, valor que está em concordância com os 1,8-2,2°C reportados por Liu *et al.* (2022) para ligantes modificados com polímero.

As formulações contendo apenas micropartículas exibiram gradientes térmicos que aumentaram progressivamente com a concentração do modificador. Para o micro-CaCO<sub>3</sub>, as diferenças variaram de 1,5°C (3% em massa) até 3,0°C (10% em massa), enquanto o micro-Quartzito mostrou variações mais acentuadas, atingindo 4,5°C na concentração máxima. Estes resultados corroboram os achados de Zhang e Qian (2023), que observaram aumentos de 0,5-1,0°C na estratificação térmica para cada incremento de 2% na concentração de partículas minerais. O comportamento superior do CaCO<sub>3</sub> em relação ao Quartzito (diferença média de 0,8°C nas mesmas concentrações) também foi documentado por Santos *et al.* (2021), que atribuíram este efeito à melhor condutividade térmica do carbonato de cálcio.

A introdução do terpolímero S74 produziu melhorias notáveis na estabilidade térmica, reduzindo as diferenças para valores entre 1,0-3,0°C mesmo nas maiores concentrações testadas. Destaca-se foi o desempenho da amostra 7mC+S74, com apenas 1,0°C de variação, superando inclusive o ligante de referência AMP 60/85-E. Este resultado vai ao encontro das observações de Kowalski *et al.* (2023), que relataram reduções de 40-60% na estratificação térmica quando polímeros reativos são combinados com partículas minerais. O mecanismo provável, conforme proposto por Pereira e Farias (2022), envolve a formação de uma rede polimérica tridimensional que inibe tanto a sedimentação das partículas quanto a convecção térmica natural do ligante.

Em comparação a padrões internacionais, todas as formulações contendo S74 atenderiam aos critérios da ASTM D7173 (diferença máxima permitida de 3,5°C) e ANP (diferença máxima permitida de 5°C), enquanto apenas as formulações com 10% de micro-Quartzito sem S74 aproximaram-se deste limite. Estes resultados reforçam a importância da modificação combinada (partículas+polímero) para aplicações onde a estabilidade durante o armazenamento prolongado é crítica, como em usinas de médio e grande porte.

#### **4.3 Determinação das propriedades reológicas dos ligantes modificados com micropartículas**

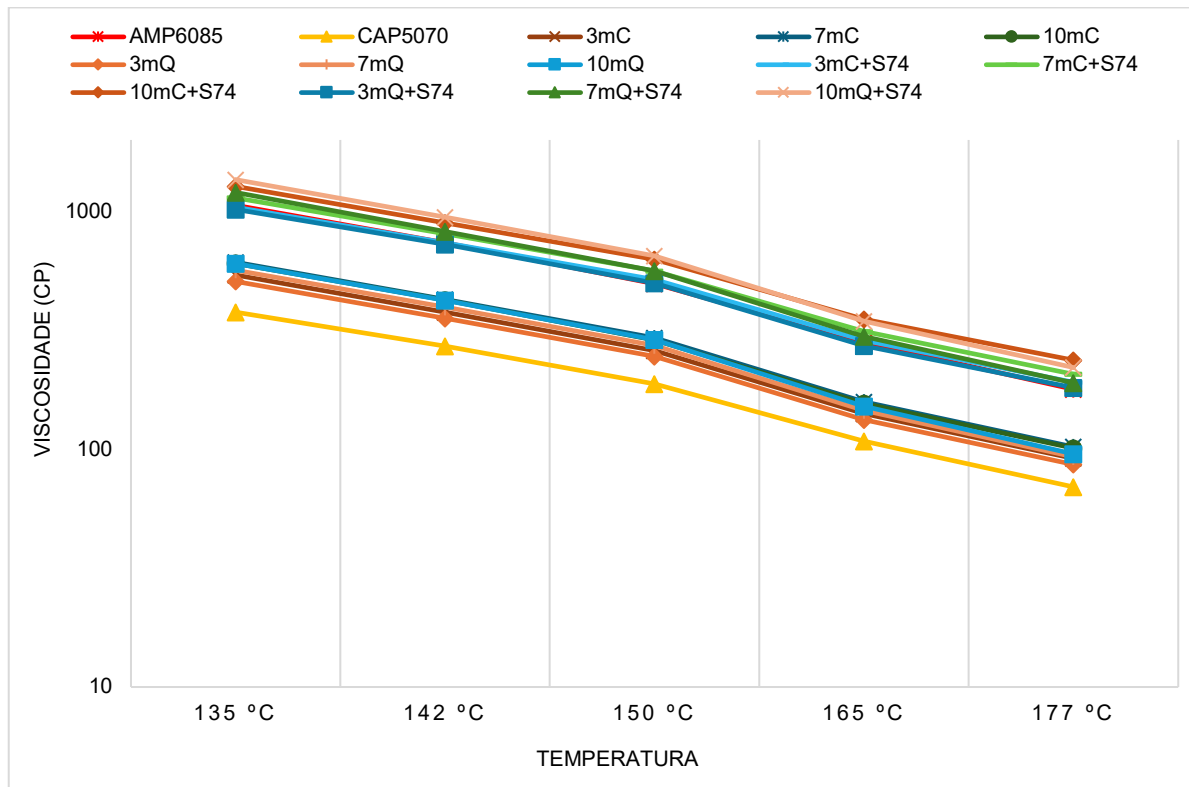
Nas seções 4.3.1 a 4.3.5 são apresentados e analisados os resultados obtidos pelos ensaios reológicos descritos na Etapa 3 da metodologia como meio de determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados com micro-CaCO<sub>3</sub> e micro-Quartzito produzidos nesta pesquisa.

As análises visaram determinar quais os efeitos que a incorporação das micropartículas desempenha na suscetibilidade à deformação permanente, na tolerância ao dano por fadiga e no grau de desempenho à altas temperaturas.

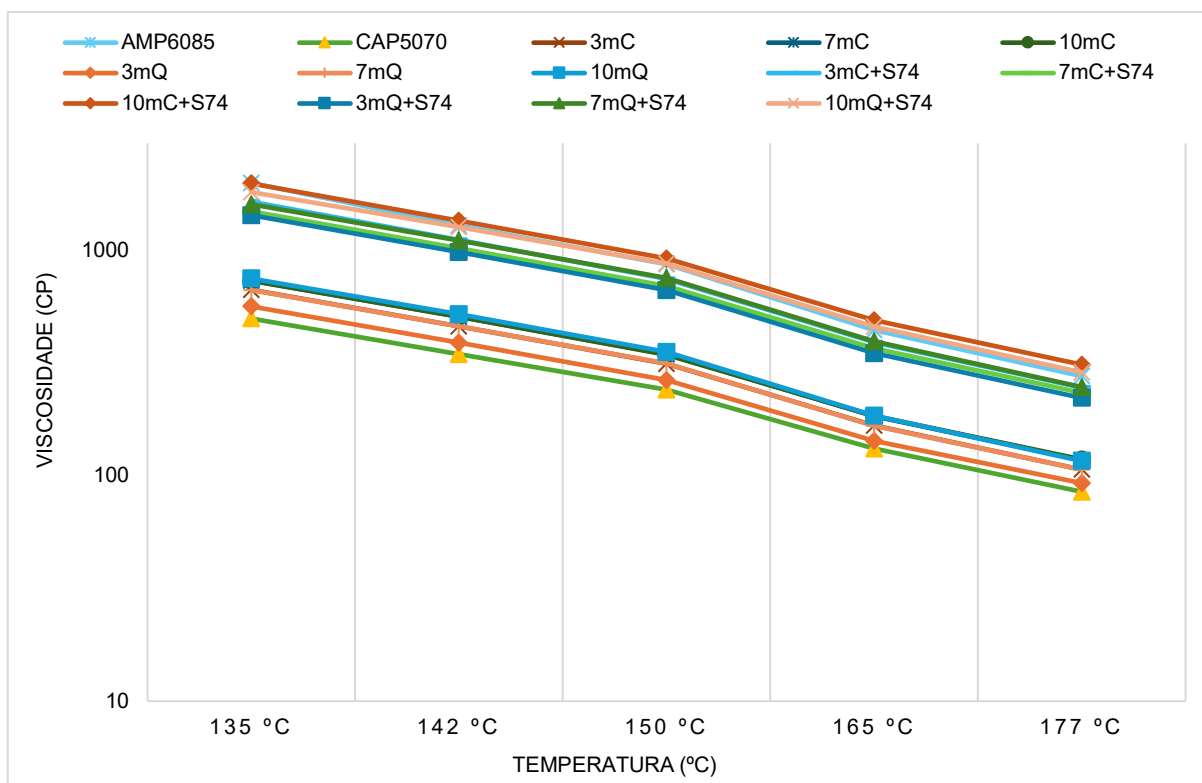
##### **4.3.1 Viscosidade rotacional dos ligantes modificados com micropartículas**

As viscosidades rotacionais obtidas com o ligante asfáltico de referência e os ligantes asfálticos modificados pelas micro-CaCO<sub>3</sub> e micro-Quartzito estão ilustradas na Figura 37 e Figura 38 na sequência, antes e após o procedimento RTFO respectivamente.

**Figura 37 - Gráficos de viscosidade rotacional antes do RTFO dos ligantes em estudo.**



**Figura 38 - Gráficos de viscosidade rotacional após RTFO dos ligantes em estudo.**



Por meio da análise dos resultados ilustrados na Figura 37 observa-se que a adição das micropartículas proporciona um acréscimo na viscosidade aparente do ligante em todas as temperaturas ensaiadas em relação ao ligante de referência. As amostras com 7 e 10% de micro-CaCO<sub>3</sub> apresentam curva de viscosidade praticamente idênticas, o que reforça a ideia de que acima de 7% de micro-CaCO<sub>3</sub> ocorre saturação no material compósito, não havendo aumento significativo na viscosidade com o aumento do teor de micropartícula nas misturas analisadas. Também é possível notar que os ligantes após RTFO possuem maiores viscosidades quando comparados aos ligantes antes do envelhecimento a curto prazo, resultado dentro das expectativas.

Com relação aos ligantes modificados com 3, 7 e 10% de micro-CaCO<sub>3</sub> e 1,8% de terpolímero reativo S74 observa-se viscosidades antes do RTFO superior à do ligante de referência AMP 60/85-E. Os ligantes asfálticos que apresentam maiores viscosidades indicam uma maior resistência ao fluxo quando submetidos a tensões de cisalhamento, consequentemente, as misturas asfálticas produzidas com esses ligantes possuem mais resistência a deformações. Entretanto, um aumento exacerbado das temperaturas de compactação e usinagem pode prejudicar a trabalhabilidade do ligante, assim como eleva o custo de energia necessário para atingir essas temperaturas.

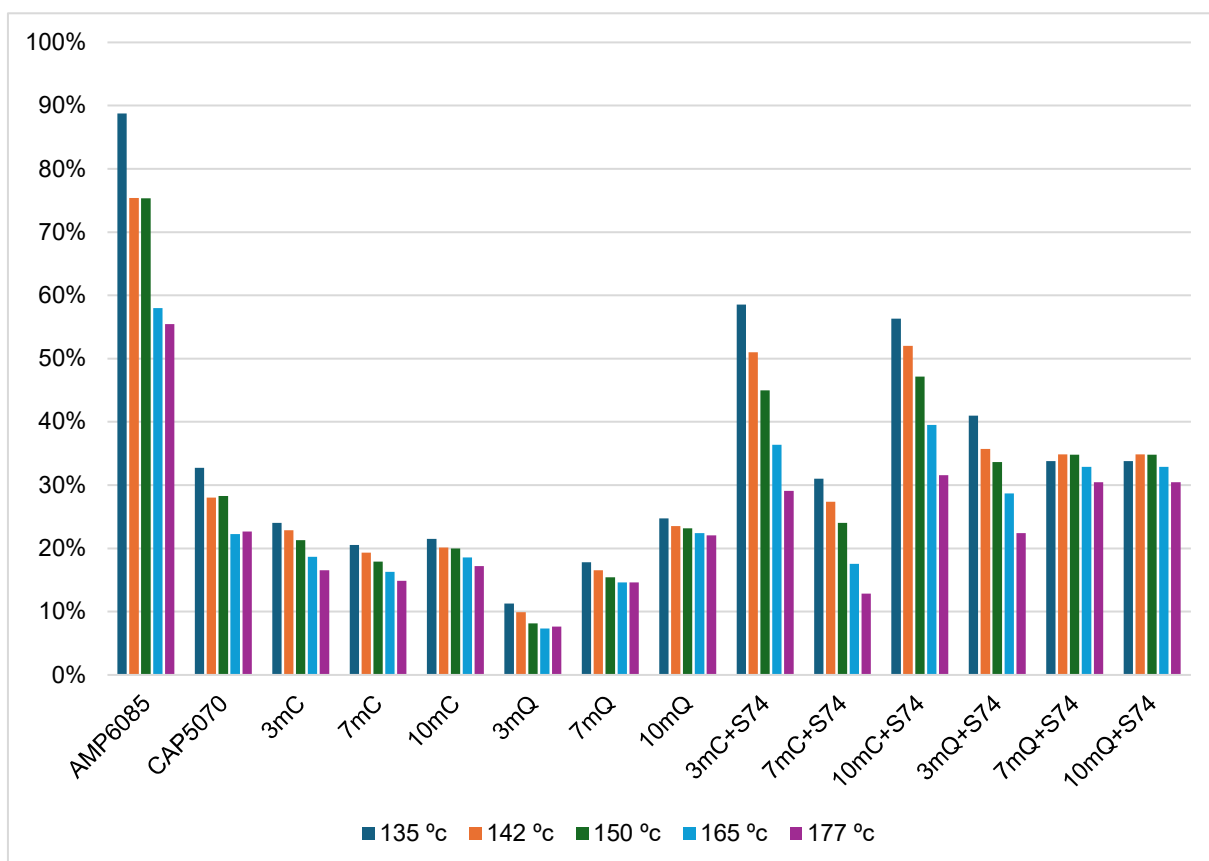
Estudos de Ferreira (2017), Li *et al.* (2021) e Mirsepahi, Tanzadeh e Ghanoon (2020) indicam que o aumento da viscosidade observado nos ligantes modificados com micro-CaCO<sub>3</sub> tende a ser benéfico para o desempenho em relação à deformação permanente. Essa observação é corroborada por Ali *et al.* (2017) e Hamedi, Nejad e Oveisi (2015), que também verificaram um aumento da viscosidade aparente com a incorporação de micro-CaCO<sub>3</sub> em matrizes asfálticas.

Outro parâmetro avaliado foi a resistência ao envelhecimento do ligante com as micropartículas carbonato de cálcio pela alteração da viscosidade antes e após o procedimento de RTFO, este deve-se ao índice de envelhecimento de viscosidade (IEV), calculado de acordo com a Equação 25:

$$IEV(\%) = \frac{\text{Viscosidade RTFO} - \text{Viscosidade antes RTFO}}{\text{Viscosidade antes RTFO}} \quad \text{Equação 25}$$

Os valores do IEV para os ligantes incorporados com os teores de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito estão apresentados na Figura 39. Ao comparar os resultados desses com o ligante de referência verifica-se uma redução do índice de envelhecimento nos ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito em todos os teores para todas as temperaturas avaliadas. Os ligantes com adição de polímero apresentaram valor de IEV inferior ao do ligante de referência AMP 60/85-E para todos os teores de adição em todas as temperaturas. Com os fatos observados, é possível concluir que o modificador diminuiu a sensibilidade ao envelhecimento RTFO, aumentando sua resistência a oxidação, tanto o para os ligantes s com e sem polímero, embora que os resultados dos índices de oxidação por meio do FTIR tenham demonstrado alterações menos proeminentes do que as observadas no ensaio de viscosidade.

**Figura 39 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo.**





#### 4.3.2 Grau de desempenho (PG) dos ligantes modificados com micropartículas

Na Tabela 14 na sequência estão sumarizados os resultados do grau de desempenho, ou temperaturas de PG, e as temperaturas de estimativa de falha dos ligantes asfálticos modificados com micro-CaCO<sub>3</sub> e micro-Quartzito produzidos nesta pesquisa.

**Tabela 14 - Temperaturas obtidas no ensaio PG dos ligantes em estudo.**

Amostra	Abreviação	Classificação PG (°C)		Estimativa de falha - PG contínuo (°C)	
		Antes RTFO	Após RTFO	Antes RTFO	Após RTFO
AMP 60/85-E	AMP6085	70	70	75,4	72,8
CAP 50/70	CAP5070	64	64	66,7	62,6
3% micro-CaCO <sub>3</sub>	3mC	64	64	69,9	67,5
7% micro-CaCO <sub>3</sub>	7mC	70	70	72	71,2
10% micro-CaCO <sub>3</sub>	10mC	70	70	70,9	69,2
3% micro-Quartzito	3mQ	64	64	69,7	69,5
7% micro-Quartzito	7mQ	70	70	71	69,8
10% micro-Quartzito	10mQ	70	70	72,5	71
3% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3mC+S74	70	70	75	73,2
7% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7mC+S74	70	70	72,8	71,5
10% micro-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10mC+S74	70	70	75,5	73,7
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	3mQ+S74	70	70	73,6	71,9
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	7mQ+S74	70	70	74	72,4
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	10mQ+S74	76	76	77,3	75,9

A análise dos dados da Tabela 14 permite verificar que os ligantes modificados com 3% de micro-CaCO<sub>3</sub> e 3% de micro-Quartzito não obtiveram aumento de consistência necessário para aumentar suas classificações de PG, mantendo-se como PG 64-XX, assim como o ligante de referência CAP 50/70. As demais misturas testadas apresentaram temperatura de PG superiores à do ligante de referência.

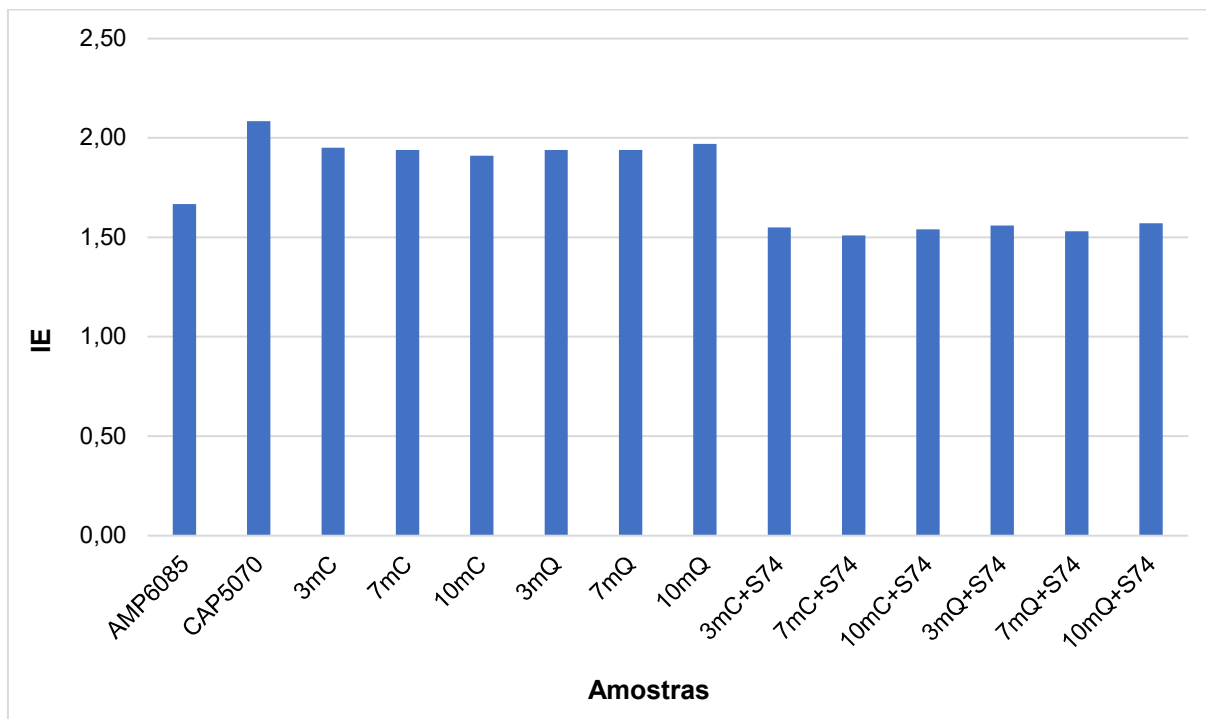
Nos ligantes modificados com micropartículas e polímero, apenas a mistura com 10% de micro-Quartzito e 1,8% de terpolímero reativo S74 sofreu aumento na temperatura do PG. As outras composições analisadas apesar de sofrerem aumento em sua rigidez, tais mudanças não foram suficientes para alterar sua classificação de PG, mantendo-se no nível do ligante de referência AMP 60/85-E.

A adição de micropartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de Quartzito resultou em um aumento das temperaturas de falha dos ligantes, tanto antes como após o procedimento RTFO. Esses resultados indicam que os ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito são mais rígidos que o ligante de referência. Ainda pela Tabela 14 é possível observar que os ligantes asfálticos modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito apresentam temperatura estimada de falha superiores em relação à do ligante de referência. Esse resultado corrobora com a tendência apresentada nos ensaios empíricos de penetração e ponto de amolecimento, além do ensaio de viscosidade rotacional.

Ligantes com alta temperatura de PG possuem estabilidade térmica que permite a manutenção de suas propriedades reológicas em uma ampla faixa de temperaturas, o que é benéfico para áreas com variações térmicas extremas. Em ambientes urbanos, onde a radiação solar e as edificações aumentam as temperaturas superficiais, esses ligantes são eficazes na preservação da qualidade e segurança das vias. Embora a principal vantagem desses ligantes seja a resistência à deformação permanente, eles também ajudam a prevenir a fadiga em certas condições de carregamento, aumentando a resistência geral do pavimento.

A partir da relação entre os dados de  $|G^*|/\sin(\delta)$  antes e após procedimento RTFO foi possível calcular os índices de envelhecimento (IE) como mostrado na Figura 40. De acordo com os dados da pesquisa de Liu *et al.* (2022), quanto maior o IE mais envelhecido está a amostra de ligante asfáltico. Zhang *et al.* (2018) demonstra que alguns agentes modificadores retardam o processo de envelhecimento.

**Figura 40 - Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas.**



A análise dos dados referentes ao índice de envelhecimento dos ligantes asfálticos, obtidos por meio do ensaio de Performance Grade (PG), permitiu avaliar a estabilidade térmico-oxidativa dos materiais após o envelhecimento por RTFO. Entre os ligantes de referência, o AMP 60/85-E apresentou melhor desempenho (IE = 1,67), evidenciando maior resistência ao envelhecimento oxidativo em comparação ao CAP 50/70, que apresentou o maior índice entre os ligantes estudados (IE = 2,08), sugerindo maior suscetibilidade à degradação térmica. A modificação do ligante com micropartículas de carbonato de cálcio (3mC, 7mC e 10mC) promoveu reduções discretas no índice de envelhecimento em comparação à referência (CAP 50/70), variando entre 1,95 e 1,91. Esse comportamento indica que o carbonato de cálcio atuou como carga mineral, promovendo alterações físicas na matriz, mas sem impacto químico significativo na estabilidade do ligante. De forma semelhante, a adição de rejeito de mineração de quartzito (3mQ, 7mQ e 10mQ) não provocou mudanças relevantes no IE, com valores próximos ao do CAP 50/70, variando de 1,94 a 1,97. Isso demonstra que, isoladamente, o rejeito também não contribuiu significativamente para o aumento da resistência ao envelhecimento.

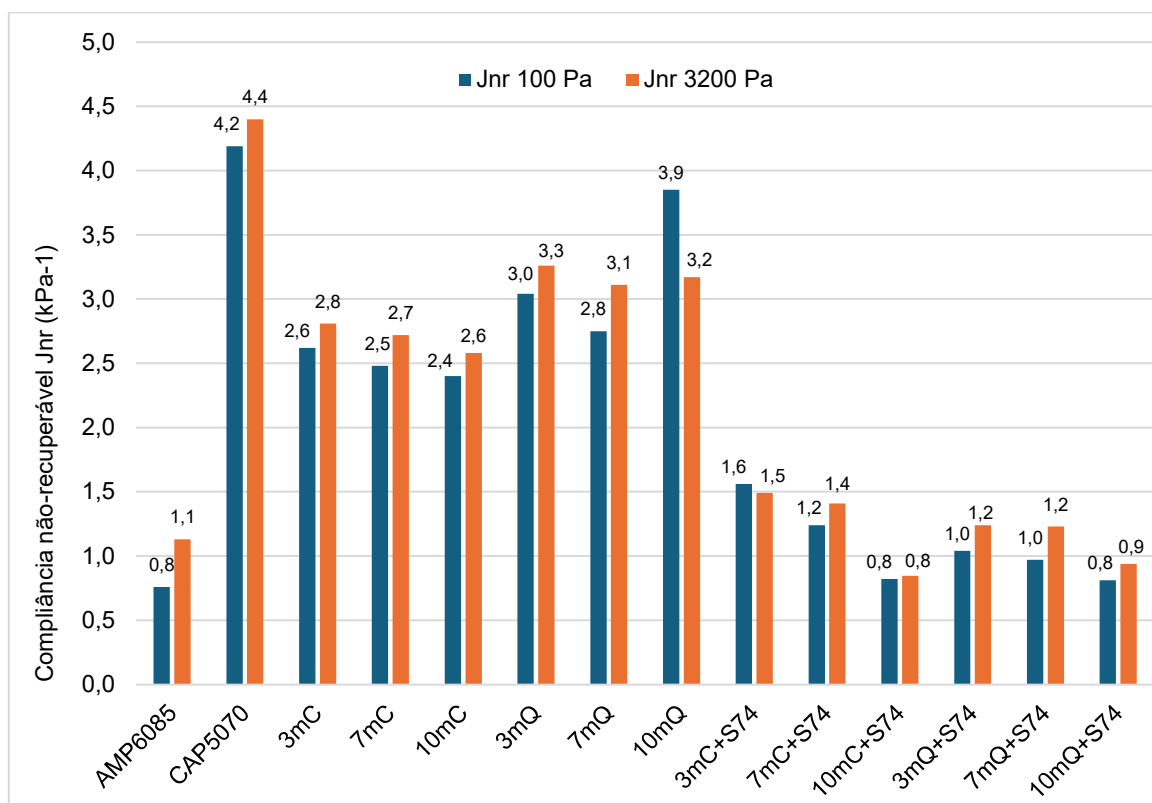
Por outro lado, a presença do terpolímero reativo S74 teve impacto mais pronunciado na redução do índice de envelhecimento, evidenciando sua atuação como modificador funcional do ligante. Os ligantes 3mC+S74, 7mC+S74 e 10mC+S74 apresentaram IE de 1,55, 1,51 e 1,54, respectivamente, enquanto os ligantes 3mQ+S74, 7mQ+S74 e 10mQ+S74 apresentaram valores de 1,56, 1,53 e 1,57. Esses resultados demonstram que a modificação com S74 foi eficaz em promover maior estabilidade térmica e resistência à oxidação, independentemente do tipo de micropartícula mineral utilizada. Dentre todas as combinações, o ligante 7mC+S74 apresentou o menor índice de envelhecimento (1,51), sendo, portanto, a amostra mais promissora quanto à durabilidade frente às condições de envelhecimento acelerado.

#### **4.3.3 Fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR) de ligantes asfálticos modificados com micropartículas**

Para a determinação das propriedades de deformação permanente dos ligantes asfálticos modificados com micropartículas produzidos nessa pesquisa, foram obtidos os valores do percentual de recuperação (%R) e da compliância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) 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, conforme especificação Superpave que utiliza o parâmetro  $G^*/\sin\delta$  para caracterizar a resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente.

A Figura 41 ilustra os resultados de  $J_{nr}$  para os ligantes de referência CAP 50/70 e AMP 60/85-E e os ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito com e sem polímero desta pesquisa em suas respectivas temperaturas de PG. Esse parâmetro permite avaliar a suscetibilidade a deformação permanente dos ligantes.

**Figura 41 - Compliância não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo.**



Por meio da análise dos resultados ilustrados na Figura 41 é possível verificar que a modificação do ligante de referência CAP 50/70 com micro- $\text{CaCO}_3$  reduziu os valores de  $J_{nr}$  na temperatura de PG dos ligantes de forma mais expressiva que os ligantes modificados com micro-Quartzito, indicando que a modificação com esta primeira micropartícula proporciona maior resistência a deformação permanente ao ligante asfáltico. A adição das micropartículas num contexto geral reduziu a susceptibilidade à deformação permanente do ligante asfáltico puro, o que é um indicador positivo.

Nos ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$ , observa-se uma tendência linear de redução do  $J_{nr}$  com o aumento da quantidade de modificador na matriz asfáltica. Esse comportamento, no entanto, não é observado nos ligantes modificados com micro-Quartzito. A discrepância pode ser atribuída às diferenças intrínsecas nas características físico-químicas das micropartículas analisadas. O micro- $\text{CaCO}_3$ , um produto industrial com pureza superior a 99% e submetido a um rigoroso controle de qualidade durante sua produção, apresenta alta uniformidade em termos de granulometria e composição. Em contraste, o micro-Quartzito, um subproduto da

mineração de quartzito ornamental, não passa por beneficiamento, resultando em uma granulometria heterogênea e na presença de impurezas. Essas características do micro- $\text{CaCO}_3$  favorecem sua dispersão e incorporação homogênea na matriz asfáltica, permitindo a adição de maiores teores sem induzir à separação de fases. Em contraponto, os resultados do ensaio MSCR para o micro-Quartzito indicam que a saturação da matriz asfáltica ocorre a partir de 7% de adição, resultando em um aumento do  $J_{nr}$  quando o teor de adição chega a 10%, em comparação com 7%.

A morfologia diferenciada desses materiais explica seus comportamentos distintos na matriz asfáltica. Conforme demonstrado por Richardson *et al.* (2020) em estudos de microscopia eletrônica de varredura, o micro- $\text{CaCO}_3$  apresenta estrutura cristalina bem definida com faces de clivagem regulares, proporcionando uma relação superfície-volume otimizada que favorece a interface partícula-ligante. Essa característica morfológica, conforme descrito por Zhang *et al.* (2021), permite uma transferência eficiente de tensões por meio da matriz, mesmo em maiores concentrações.

Por outro lado, como observado por Oliveira *et al.* (2019), o micro-Quartzito apresenta partículas com superfícies de fratura típicas de minerais silicáticos, que criam zonas de descontinuidade mecânica na interface com o ligante. realizados por Kim e Lee (2022) comprovaram por meio de microscopia de força atômica (AFM) que suas arestas vivas e superfícies rugosas geram microvazios que atuam como pontos de nucleação para trincas, especialmente em teores elevados. A presença de planos cristalográficos desalinhados e impurezas intersticiais, conforme documentado por Garcia *et al.* (2023), agrava esse efeito, reduzindo a adesão à matriz asfáltica.

Como destacado no trabalho recente de Chen *et al.* (2023), estudos comparativos de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que o micro- $\text{CaCO}_3$  mantém sua integridade morfológica durante a mistura, enquanto o Quartzito sofre fragmentação secundária, aumentando sua polidispersão. Este fenômeno, também observado por Abreu *et al.* (2022) em análises de distribuição granulométrica pós-processamento, explica em parte os limites de incorporação distintos encontrados experimentalmente.

Em se tratando dos ligantes asfálticos com adição de terpolímero reativo S74 e micropartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de quartzito, observa-se tendência de redução linear à

medida que se aumenta a quantidade de modificadores na mistura, sendo a mistura com 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  + 1,8% S74 a de melhor desempenho, inclusive com resultados melhores que o ligante de referência AMP 60/85-E. De forma geral, os ligantes asfálticos produzidos por meio da incorporação de micropartículas e polímero resultaram materiais compósitos com propriedades semelhantes de resistência à deformação permanente do ligante asfáltico modificado com polímero de referência (AMP 60/85-E).

Segundo a AASHTO M320:2021, existe uma relação entre os valores obtidos para  $J_{nr}$  a 3200 Pa e a classe de tráfego. Essa relação está apresentada na Tabela 15 na sequência.

**Tabela 15 - Classificação do nível de tráfego com relação ao  $J_{nr}$  segundo a FHWA dos ligantes em estudo.**

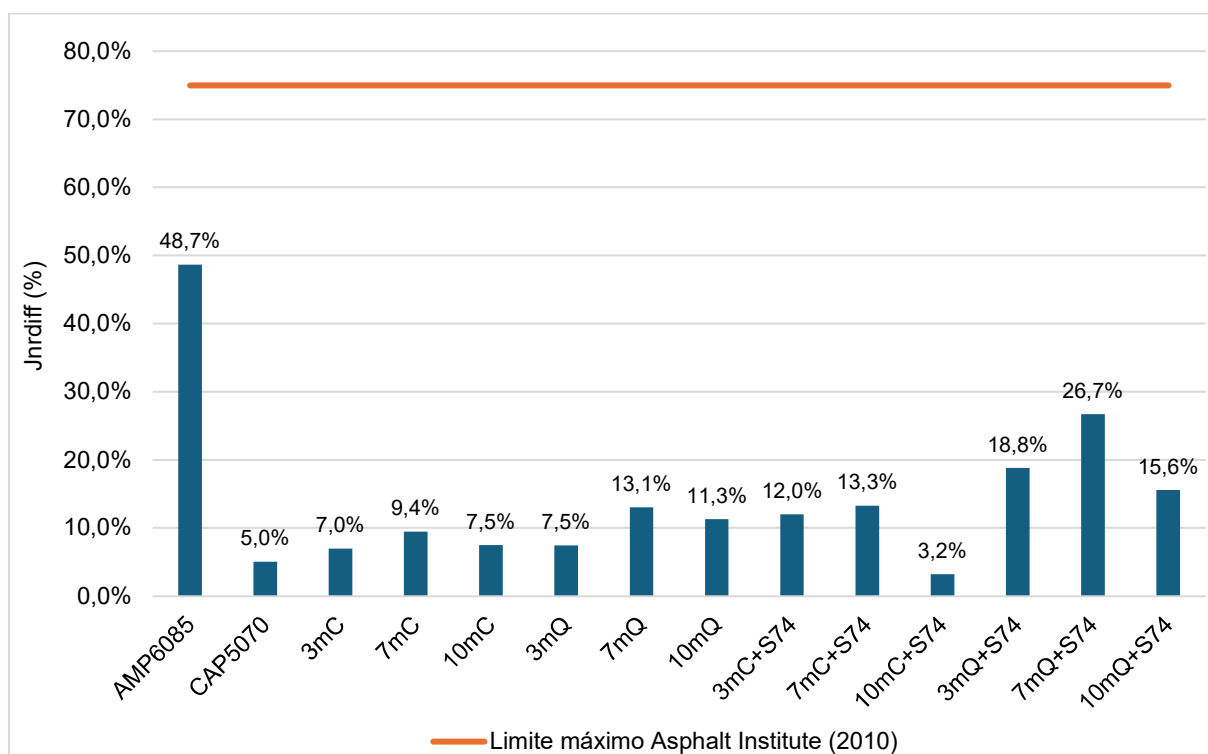
<b>Amostra</b>	<b><math>J_{nr}</math> a 3200 Pa</b>	<b>Classificação</b>
AMP 60/85-E	1,1	Pesado (H)
CAP 50/70	4,4	Padrão (S)
3% micro- $\text{CaCO}_3$	2,8	Padrão (S)
7% micro- $\text{CaCO}_3$	2,7	Padrão (S)
10% micro- $\text{CaCO}_3$	2,6	Padrão (S)
3% micro-Quartzito	3,3	Padrão (S)
7% micro-Quartzito	3,1	Padrão (S)
10% micro-Quartzito	3,2	Padrão (S)
3% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	1,5	Pesado (H)
7% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	1,4	Pesado (H)
10% micro- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	0,8	Muito Pesado (V)
3% micro-Quartzito + 1,8% S74	1,2	Pesado (H)
7% micro-Quartzito + 1,8% S74	1,2	Pesado (H)
10% micro-Quartzito + 1,8% S74	0,9	Muito Pesado (V)

A análise dos dados contidos na Tabela 15 indica que, para os ligantes asfálticos contendo micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito, sem a adição de polímero, não se observou alteração na classificação do nível de tráfego com o aumento da concentração de micropartículas em comparação ao ligante asfáltico de referência (CAP 50/70). Tanto as misturas modificadas quanto o ligante de referência permaneceram classificadas no nível de tráfego Padrão (S). Em contrapartida, para os ligantes asfálticos formulados com a adição de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito em conjunto com o

terpolímero reativo S74, verificou-se que as misturas contendo 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e 10% de micro-Quartzito alcançaram uma classificação de nível de tráfego Muito Pesado (V), evidenciando uma melhoria em relação ao ligante asfáltico de referência AMP 60/85-E. Este aumento é notável dado que o nível de tráfego Pesado (H) associado ao ligante de referência é projetado para suportar mais de 10 milhões de passadas do eixo padrão, enquanto o nível de tráfego Muito Pesado (V) é projetado para suportar mais de 30 milhões de passadas do eixo padrão.

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 42 apresenta os resultados para  $J_{nr,diff}$  dos ligantes de referência e modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito desse estudo, sendo possível observar que todos os ligantes apresentaram percentual inferior do preconizado pela norma.

**Figura 42–  $J_{nr,diff}$  para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo.**



Na Figura 42 também foi possível notar que para todos os ligantes modificados sem adição de polímero houve um aumento do  $J_{nr,diff}$  com relação ao ligante de

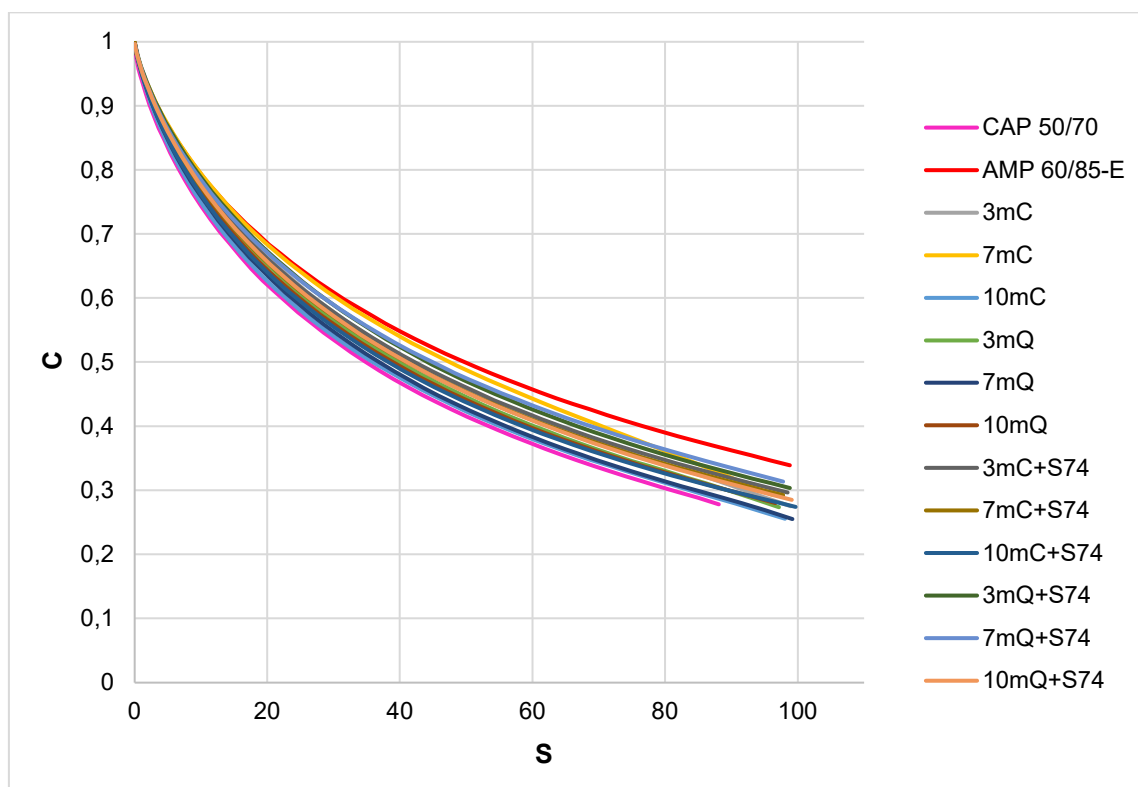


referência CAP 50/70, portanto a modificação tornou os ligantes mais sensíveis a mudanças de tensões. Já para os ligantes com adição de micropartículas e polímero, ao se aumentar o teor de incorporação de micro- $\text{CaCO}_3$  e de micro-Quartzito, observa-se uma tendência de redução na sensibilidade de mudança de tensões nos ligantes asfálticos produzidos em relação ao ligante asfáltico de referência AMP 60/85-E.

#### 4.3.4 Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS)

O ensaio LAS foi conduzido de acordo com o método AASHTO T391-20, utilizando uma amplitude de deformação variando linearmente de 0,1% a 30% a uma frequência constante de 10 Hz durante 300 segundos. Este procedimento permitiu a obtenção das curvas de integridade (C) em função do dano acumulado (S) para os ligantes analisados, conforme apresentado na Figura 43 utilizando o modelo de falha baseado na pseudodeformação máxima armazenada (PSE).

Figura 43 – Curva C versus S obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo.



Os resultados indicam um gradiente de desempenho entre as diferentes formulações, analisado por meio da relação entre integridade (C) e dano acumulado

(S). Todos os materiais seguem o padrão previsto pelo modelo VECD, com degradação não linear caracterizada pela redução progressiva de C conforme S aumenta. O ligante convencional CAP 50/70 apresenta a menor resistência à fadiga, mostrando a curva de degradação mais pronunciada, enquanto o ligante modificado com polímero AMP 60/85-E demonstra desempenho superior entre todas as amostras estudadas, mantendo maior integridade residual mesmo em elevados níveis de dano.

As formulações modificadas revelaram comportamentos distintos: aquelas contendo apenas micropartículas de carbonato de cálcio ou de rejeito da mineração do quartzito apresentaram ganhos moderados em relação ao CAP 50/70, com destaque para os teores de 7% (7mC e 7mQ). Contudo, as combinações que associam esses particulados com 1,8% de terpolímero S74 - particularmente 7mC+S74 e 7mQ+S74 - alcançaram desempenho próximo ao do ligante polimérico de referência, indicando efeito sinérgico entre os modificadores. Este aprimoramento é atribuído ao aumento de viscosidade proporcionado pelas modificações, embora formulações com 10% de micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito não tenham mostrado melhorias proporcionais, sugerindo um limite ótimo de modificação na faixa de 7%, conforme os demais ensaios apontaram nas seções anteriores.

Estudos de He *et al.* (2021) sobre modificação de ligantes asfálticos com nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) revelaram uma relação inversa entre a magnitude do dano e a integridade do material, observando-se redução progressiva do parâmetro C com o acúmulo de dano. A pesquisa demonstrou aumento na vida útil à fadiga nos ligantes modificados, com melhoria proporcional ao teor de  $\text{SiO}_2$  incorporado, sendo a formulação com 5% de nanopartículas a que apresentou desempenho ótimo - resultado atribuído ao correspondente incremento na viscosidade do ligante.

Em contraponto, Possebon (2021) argumenta que a simples análise das curvas  $C \times S$  mostra limitações para avaliação completa da resistência à fadiga, propondo como alternativa o critério de falha baseado no pico máximo de energia pseudoelástica armazenada (PSE). Esta abordagem foi implementada por meio de ensaios realizados a 19°C com deformações de 1,25% e 2,5%, permitindo o cálculo do Fator de Fadiga do Ligante (FFL) conforme metodologia estabelecida por Underwood (2011) e Hintz *et al.* (2011). Os valores obtidos, apresentados na Tabela

16, foram subsequentemente classificados segundo os critérios de Nascimento (2021).

**Tabela 16 - Classificação quanto ao FFL a 19°C na PSE dos ligantes em estudo**

<b>Amostra</b>	<b>FFL PSE 19 °C</b>	<b>Nf (1,25%)</b>	<b>Nf (2,50%)</b>	<b>Classificação</b>
AMP6085	1,54	3,68E+05	4,97E+04	4 - Superior
CAP5070	1,34	6,79E+04	1,14E+04	3 - Intermediário
3mC	1,39	1,14E+05	1,60E+04	3 - Intermediário
7mC	1,40	1,20E+05	1,62E+04	3 - Intermediário
10mC	1,40	1,15E+05	1,66E+04	3 - Intermediário
3mQ	1,40	1,23E+05	1,71E+04	3 - Intermediário
7mQ	1,41	1,39E+05	1,80E+04	3 - Intermediário
10mQ	1,45	1,84E+05	2,34E+04	3 - Intermediário
3mC+S74	1,47	2,10E+05	2,78E+04	3 - Intermediário
7mC+S74	1,47	2,02E+05	2,92E+04	3 - Intermediário
10mC+S74	1,47	1,98E+05	2,74E+04	3 - Intermediário
3mQ+S74	1,50	2,50E+05	3,43E+04	4 - Superior
7mQ+S74	1,46	1,97E+05	2,72E+04	3 - Intermediário
10mQ+S74	1,44	1,56E+05	2,25E+04	3 - Intermediário

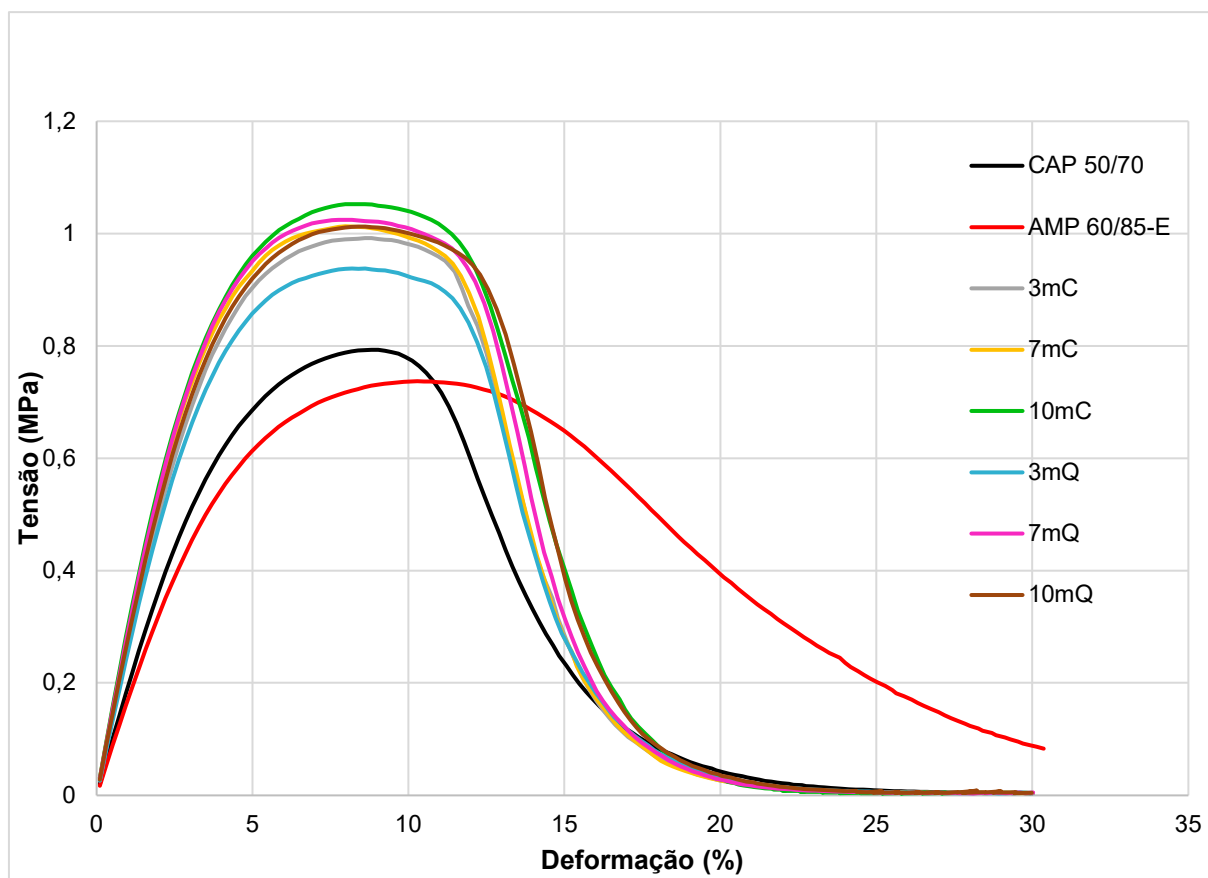
A análise dos dados da Tabela 16 revela diferenças no comportamento à fadiga entre as diversas formulações de ligantes asfálticos testados. O ligante polimérico AMP 60/85-E demonstrou desempenho superior, apresentando o maior FFL de 1,54 e a maior vida à fadiga tanto para deformação de 1,25% ( $3,68 \times 10^5$  ciclos) quanto para 2,50% ( $4,97 \times 10^4$  ciclos), sendo classificado como classe de fadiga 4 – Superior. Em contraste, o ligante convencional CAP 50/70 mostrou o menor desempenho, com FFL de 1,34 e vida à fadiga significativamente menor ( $6,79 \times 10^4$  ciclos para 1,25% de deformação), sendo classificado como classe de fadiga 3 - Intermediário.

Os ligantes modificados apenas com micropartículas de carbonato de cálcio ou rejeito da mineração do quartzito apresentaram melhoria gradual no desempenho à medida que se aumentou o teor do modificador de 3% para 10%, com valores de FFL variando de 1,39 a 1,45 e vida à fadiga entre 69% e 171% superior à do CAP 50/70. Quando combinados com o terpolímero reativo S74, esses ligantes mostraram desempenho ainda melhor, particularmente na amostra 3mQ+S74, que alcançou FFL de 1,50 e vida à fadiga de  $2,50 \times 10^5$  ciclos (1,25% de deformação), aproximando-se

do desempenho do AMP 60/85-E e recebendo também classificação de fadiga 4 - Superior. Contudo, observou-se que o aumento do teor de micropartículas para 10% não resultou em ganhos proporcionais, sugerindo a existência de um limite ótimo de modificação na faixa de até 7%. As micropartículas por si só, dado seu tamanho e dispersão mais difícil na matriz asfáltica, não desempenham mudança significativa na vida de fadiga do ligante asfáltico modificado, dado que todas as misturas sem adição de polímero mantiveram a classificação de fadiga do ligante convencional CAP 50/70.

A Figura 44 apresenta a curva tensão-deformação dos ligantes em estudo nesta pesquisa sem a adição de terpolímero reativo S74.

**Figura 44 – Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes sem polímero.**



Por meio da análise dos gráficos da Figura 44 é possível constatar que o ligante convencional CAP 50/70 apresenta a menor resistência, com uma curva que atinge valores máximos de tensão entre 0,6 e 0,8 MPa para deformações inferiores a 15%, demonstrando limitada capacidade de deformação antes da ruptura. Por outro lado, os ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$  e micro-Quartzito mostram desempenho

superior, especialmente as formulações com 7% de micropartículas. Entre estas, o ligante 7mQ destaca-se como o de desempenho global, mantendo tensões próximas a 1,1 MPa mesmo em deformações de até 30%, o que representa mais que o dobro da capacidade de deformação do ligante não modificado – CAP 50/70. As amostras com carbonato de cálcio também apresentam melhoria significativa, embora ligeiramente inferior às com rejeito da mineração do quartzito, sendo que o 7mC atinge tensões superiores a 1,0 MPa para deformações de até 25%. Nota-se que o aumento do teor de modificadores para 10% não traz benefícios adicionais, com as curvas do 10mC e 10mQ mostrando pequena redução na tensão máxima alcançada em comparação com suas respectivas formulações a 7%.

Estes resultados demonstram que a modificação com particulados, especialmente na proporção de 7%, melhora tanto a resistência quanto a deformabilidade dos ligantes asfálticos, com o quartzito apresentando ligeira vantagem sobre o carbonato de cálcio como agente modificador. Os picos de tensão superiores observados para as curvas dos ligantes modificados, em relação à curva para o ligante CAP 50/70, indicam uma maior tenacidade e capacidade de absorção de energia, características essenciais para melhor desempenho em condições reais de tráfego e intempéries.

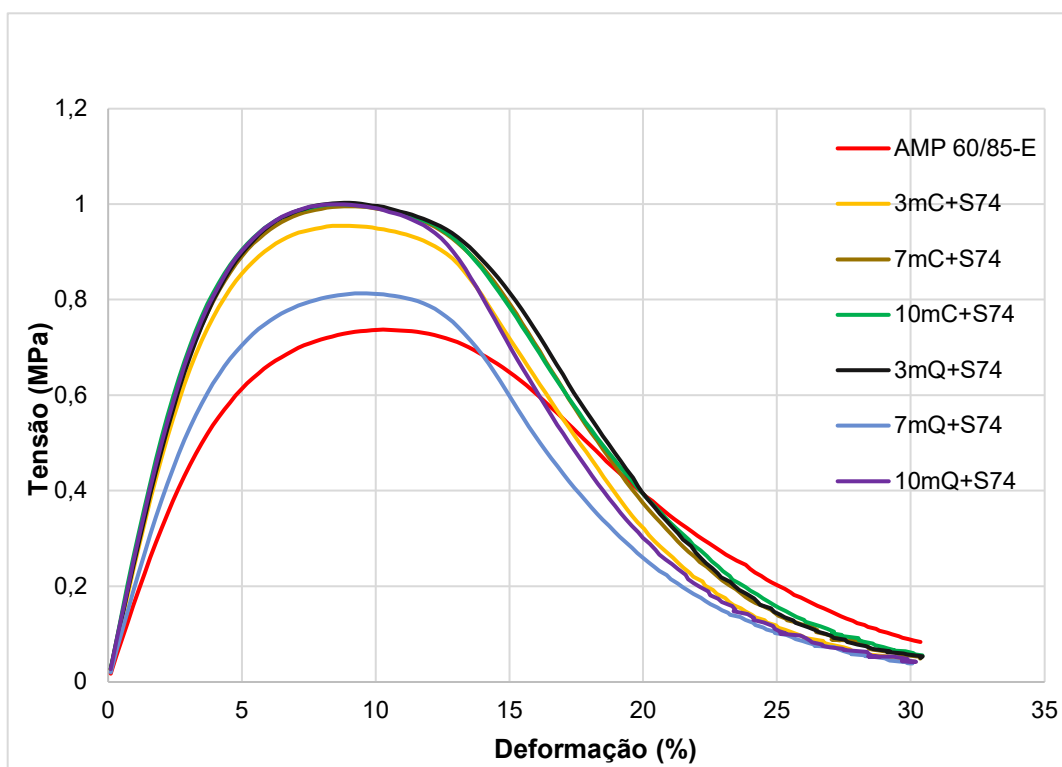
De forma análoga, a Figura 45 ilustra a curva tensão x deformação para os ligantes modificados com micropartículas e com terpolímero reativo S74 em estudo nesta pesquisa.

O gráfico da Figura 45 revela que o ligante AMP 60/85-E, utilizado como referência, apresenta desempenho superior em relação aos ligantes modificados ao suportar tensões maiores que os ligantes modificados em deformações superiores a 30%, característica típica de materiais com boa capacidade de deformação e resistência, por isso seu uso difundido em pavimentos de alto desempenho.

A amostra 7mC+S74 destaca-se como a mais eficiente entre as modificadas, alcançando tensões na faixa de 1,0-1,1 MPa. Como os demais ensaios corroboram até aqui, nota-se que o aumento do teor de particulados para 10% não proporciona melhorias adicionais, mantendo desempenho similar ou ligeiramente inferior à formulação com 7. As curvas mostram que todas as amostras modificadas

apresentam comportamento similar ao material de referência na fase inicial (deformações até 10%), começando a diferenciar-se na fase intermediária (10-25%), onde as amostras modificadas demonstram maior eficácia em seu mecanismo de reforço.

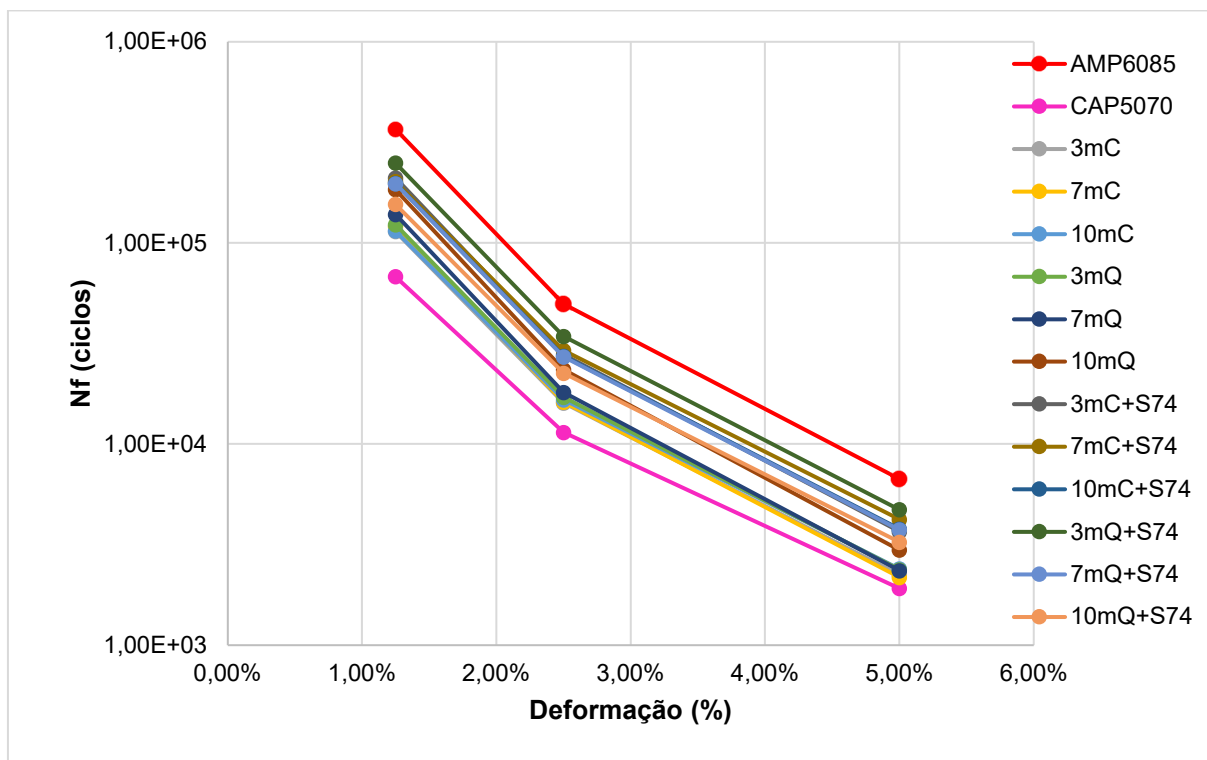
**Figura 45 – Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes com polímero.**



Em deformações mais elevadas - acima de 25% -, o AMP 60/85-E suporta maiores tensões, indicando que os sistemas poliméricos convencionais ainda apresentam melhor desempenho em condições extremas de deformação que os ligantes produzidos na pesquisa. No entanto, até a faixa de 20% de deformação, os ligantes propostos se mostraram mais resistentes, o que indica uma vantagem na modificação, uma vez que se espera manter as deformações limitadas sem perder elasticidade no ligante asfáltico para uma maior vida útil dos pavimentos.

A vida útil à fadiga dos ligantes foi quantificada a partir dos parâmetros A - intercepto e B - inclinação do modelo de dano acumulado, considerando níveis de deformação de 1,25%, 2,5% e 5%. Os dados obtidos foram comparados graficamente, conforme ilustrado na Figura 46.

**Figura 46 – Curvas de Wöhler obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo.**



Por meio da análise das curvas de Wöhler ilustradas na Figura 46 é possível observar diferenças no desempenho dos ligantes modificados em relação ao ligante convencional CAP 50/70, com destaque para o efeito combinado das micropartículas e do terpolímero reativo S74. Observa-se que as amostras contendo micro-Quartzito apresentam desempenho superior às com micro-CaCO<sub>3</sub> em todas as faixas de deformação, indicando maior compatibilidade do quartzo com a matriz asfáltica. Esse comportamento é evidente em baixas deformações (1-2,5%), onde as curvas de 7mQ e 10mQ atingem vidas úteis superiores a  $1 \times 10^5$  ciclos, enquanto as formulações equivalentes com micro-CaCO<sub>3</sub> alcançam apenas cerca de  $5 \times 10^4$  ciclos.

A adição do terpolímero S74 promove um aumento na resistência à fadiga, especialmente nas amostras modificadas com rejeito da mineração do quartzito, que chegam a apresentar vida útil até dez vezes maiores que seus pares sem o modificador polimérico. Em altas deformações (5-6%), esse efeito de resistência à fadiga se mantém, com a amostra 10mC+S74 conservando aproximadamente  $1 \times 10^4$  ciclos, enquanto a versão sem o terpolímero reativo S74 reduz para cerca de  $2 \times 10^3$  ciclos.

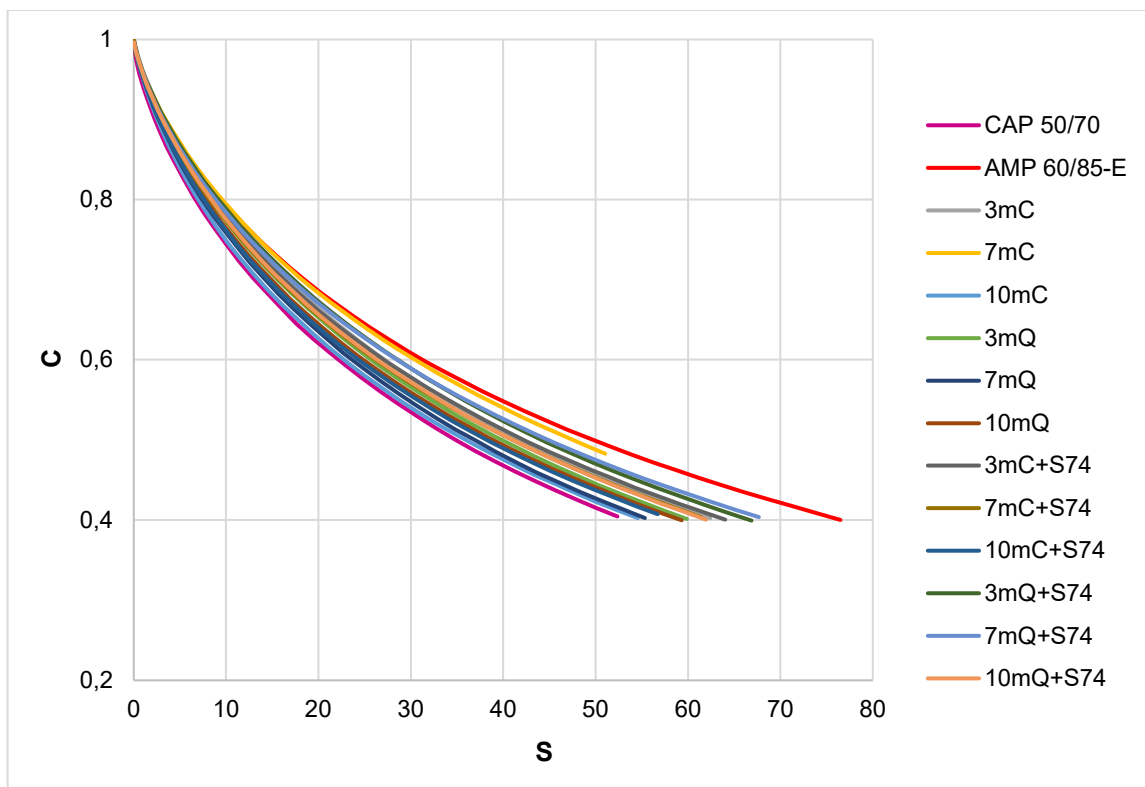
As curvas de *Wöhler* indicam uma interação entre o terpolímero e as partículas minerais, particularmente em concentrações mais elevadas ( $\geq 7\%$ ), onde as amostras 7mQ+S74 e 10mQ+S74 se destacam pelo desempenho satisfatório em toda a faixa de deformação do ensaio. Nota-se que em deformações superiores a 4%, a diferença entre as amostras com polímero e com micro- $\text{CaCO}_3$  ou micro-Quartzito diminui, sugerindo que, sob condições extremas de carregamento, a contribuição do terpolímero torna-se mais relevante que o tipo de micropartícula utilizada. A análise global das curvas indica que a combinação 10mQ+S74 representa a formulação mais equilibrada, oferecendo alta resistência à fadiga tanto em baixas quanto em altas deformações, o que a torna particularmente adequada para aplicações em pavimentos sujeitos a carregamentos dinâmicos variados.

A Figura 47 ilustra as curvas de integridade pelo dano acumulado a partir do modelo de falha baseado no comprimento da fissura da falha dos ligantes em estudo nesta pesquisa. Os resultados obtidos tanto pelo modelo de falha pela PSE como pelo comprimento da fissura da falha correlacionam-se fielmente: observa-se que a modificação do ligante asfáltico apenas com micropartículas tanto de carbonato de cálcio quanto de rejeito da mineração do quartzito, representam pouca melhoria no comportamento à fadiga dos ligante modificados em comparação com o ligante asfáltico de referência CAP 50/70. Quanto às misturas com micropartículas e terpolímero reativo, destaca-se que a amostra 7mQ+S74 obteve comportamento mais próximo ao do ligante asfáltico de referência, AMP 60/85-E.

Por meio da análise das curvas de dano *versus* integridade ilustradas na Figura 47 é possível inferir que os ligantes modificados apresentam trajetórias de dano diferentes em comparação com os materiais de referência CAP 50/70 e AMP 60/85-E. Observa-se que as amostras contendo micro-Quartzito exibem uma taxa de propagação de fissuras reduzida em relação às formulações com micro- $\text{CaCO}_3$ , evidenciado pela inclinação mais suave das curvas de dano. Especificamente, as amostras 7mQ e 10mQ mantêm aproximadamente 70% de integridade estrutural quando atingem o comprimento crítico de fissura correspondente a 50% de dano nos materiais de referência. Este comportamento sugere que as partículas angulares de quartzo criam um caminho de fissura mais tortuoso, aumentando a energia necessária para propagação de trincas.



**Figura 47 – Curvas de dano acumulado (S) x integridade (C) com base na fratura dos ligantes em estudo.**



As curvas das amostras 7mQ+S74 e 10mQ+S74 apresentam um platô prolongado na fase inicial de dano (até ~30% de degradação), indicando que o sistema combinado (polímero e micropartícula) é capaz de redistribuir tensões de forma mais eficiente antes do início da nucleação de microfissuras.

O ponto de inflexão das curvas, que marca a transição para propagação acelerada de fissuras, ocorre em níveis de dano significativamente maiores para as amostras modificadas. Enquanto os ligantes convencionais apresentam esta transição em torno de 40% de dano, o ligante 10mQ+S74, por exemplo, só atinge este estágio após 65-70% de degradação. Esta diferença é atribuível à capacidade dos ligantes modificados tanto com as micropartículas quanto com o terpolímero reativo de promover ponteamto eficiente das microfissuras e inibir sua coalescência.

A análise pelo modelo de comprimento crítico indica que as amostras modificadas com micro- $\text{CaCO}_3$  e polímero, embora possuam desempenho inferior ao das amostras modificadas com micro-Quartzito e polímero, apresentam um

mecanismo de falha mais gradual em comparação com as formulações sem adição de S74.

As curvas referentes às deformações de 1,25% e 2,5% a 19°C, bem como o fator de fadiga do ligante (FFL), também foram determinadas utilizando o modelo de falha que considera o comprimento da trinca (af). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 17. Além disso, foram feitas classificações dos ligantes com base nos valores de FFL, seguindo os critérios estabelecidos por Nascimento (2021).

**Tabela 17- Classificação quanto ao FFL a 19°C com base na fratura dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>FFL af 19 °C</b>	<b>Nf (1,25%)</b>	<b>Nf (2,50%)</b>	<b>Classificação</b>
AMP6085	1,36	9,06E+04	1,22E+04	3 - Intermediário
CAP5070	1,24	3,28E+04	5,50E+03	2 - Inferior
3mC	1,27	4,31E+04	6,05E+03	2 - Inferior
7mC	1,24	3,58E+04	4,81E+03	2 - Inferior
10mC	1,25	3,88E+04	5,61E+03	2 - Inferior
3mQ	1,26	4,03E+04	5,60E+03	2 - Inferior
7mQ	1,26	4,23E+04	5,50E+03	2 - Inferior
10mQ	1,28	4,88E+04	6,20E+03	2 - Inferior
3mC+S74	1,27	4,58E+04	6,05E+03	2 - Inferior
7mC+S74	1,26	4,01E+04	5,79E+03	2 - Inferior
10mC+S74	1,26	3,99E+04	5,51E+03	2 - Inferior
3mQ+S74	1,30	5,45E+04	7,50E+03	2 - Inferior
7mQ+S74	1,31	6,24E+04	8,60E+03	3 - Intermediário
10mQ+S74	1,26	4,03E+04	5,83E+03	2 - Inferior

A análise dos dados contidos na Tabela 17 revela que dentre as 14 amostras testadas, apenas duas se destacaram com classificação 3 - Intermediário: o ligante AMP 60/85-E, que obteve o maior FFL (1,36), e a amostra 7mQ+S74, com FFL de 1,31. Esses dois materiais também apresentaram os melhores resultados nos indicadores de ciclos até a fadiga, tanto para deformações de 1,25% quanto de 2,5%, demonstrando uma clara correlação entre valores mais elevados de FFL e maior durabilidade sob carregamento cíclico.

Observa-se que o efeito do terpolímero reativo S74 não foi uniforme em todas as formulações. Enquanto na amostra 7mQ+S74 houve uma melhoria significativa no desempenho, levando-a à classificação intermediária, em outras combinações como

10mQ+S74 o modificador não trouxe benefícios relevantes, mantendo o desempenho na classificação inferior. Isso sugere que a eficácia da modificação depende do equilíbrio nas quantidades de adição dos modificadores.

Um aspecto observado em todos os ligantes asfálticos testados foi a sensibilidade ao nível de deformação aplicado. Todos os ligantes apresentaram uma redução acentuada na resistência à fadiga quando a deformação aumentou de 1,25% para 2,5%, com quedas que chegaram a cerca de 86% no caso do AMP 60/85-E. Contudo, mesmo nestas condições mais severas, os ligantes classificados como intermediários mantiveram valores absolutos de  $N_f$  significativamente superiores aos demais.

Os resultados indicam que, embora a maioria das formulações testadas apresente limitações em sua resistência à fadiga, existem caminhos promissores para o desenvolvimento de ligantes mais duráveis principalmente com foco em pavimentos de alto desempenho. A performance superior do AMP 60/85-E e os resultados positivos obtidos com a formulação 7mQ+S74 sugerem que ajustes na composição dos ligantes e a seleção criteriosa de modificadores podem levar a melhorias significativas no desempenho mecânico. Os resultados de FFL com base na fratura dos ligantes correlacionam-se intimamente com os resultados de FFL com base na PSE.

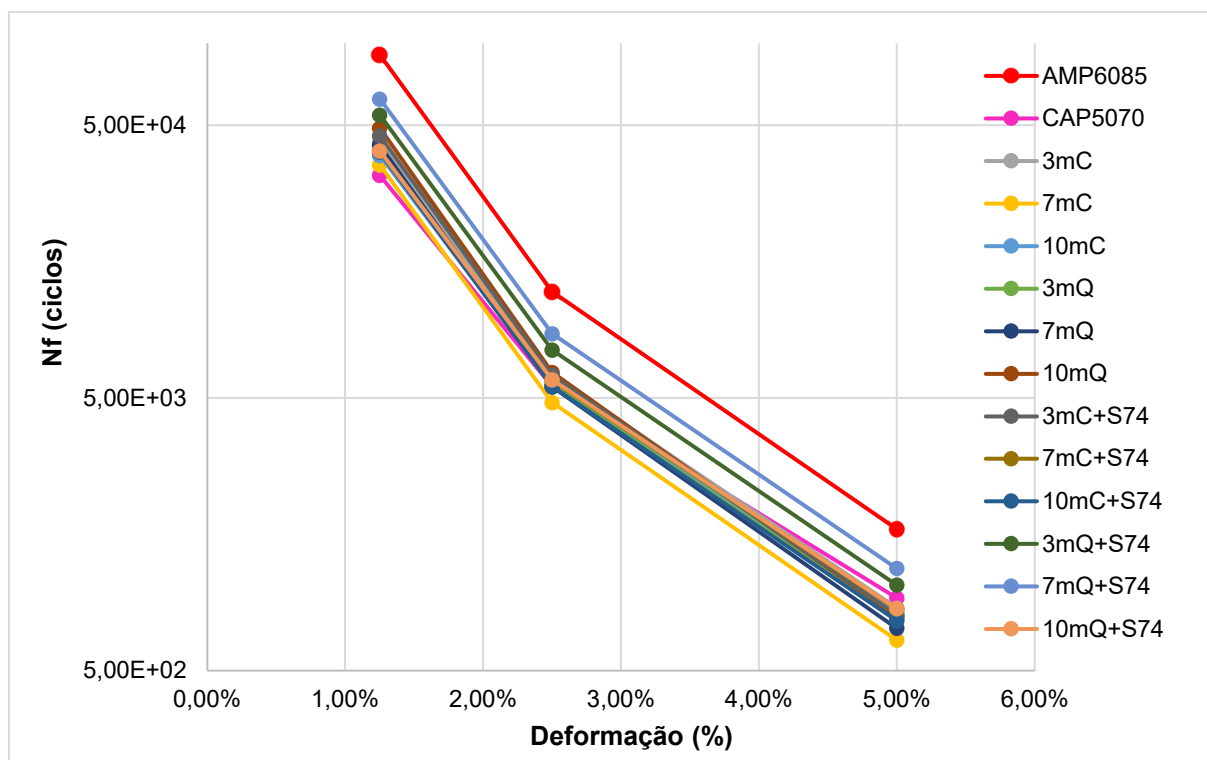
A Figura 48 na sequência ilustra as curvas de curvas de *Wöhler* para os ligantes em estudo com base no modelo da fratura do ligante, de acordo com os parâmetros A e B do ensaio LAS.

Por meio da análise da Figura 48 constata-se que o ligante AMP 60/85-E se destaca dos demais ligantes ensaiados, mantendo os maiores valores de  $N_f$  em toda a faixa de deformação ensaiada, o que está em concordância com seus resultados na análise do FFL. Em contraste, o CAP 50/70 e os demais ligantes modificados mostram uma queda mais acentuada na resistência à fadiga, especialmente em deformações acima de 2%, posicionando-se entre os materiais de menor desempenho.

Por meio da análise da Figura 48 constata-se que o ligante AMP 60/85-E se destaca dos demais ligantes ensaiados, mantendo os maiores valores de  $N_f$  em toda a faixa de deformação ensaiada, o que está em concordância com seus resultados na

análise do FFL. Em contraste, o CAP 50/70 e os demais ligantes modificados mostram uma queda mais acentuada na resistência à fadiga, especialmente em deformações acima de 2%, posicionando-se entre os materiais de menor desempenho.

**Figura 48 - Curvas de *Wöhler* obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo.**



Os ligantes modificados com o terpolímero S74 apresentam um comportamento intermediário. Particularmente, a amostra 7mQ+S74 demonstra uma melhoria em relação à sua versão não sem polímero (7mQ), aproximando-se do desempenho do AMP 60/85-E em deformações mais baixas. Este resultado corrobora os dados da Tabela 17 que indicavam seu FFL superior. No entanto, essa vantagem tende a diminuir em deformações mais altas (acima de 3%), onde mesmo os ligantes modificados com polímero começam a apresentar limitações significativas.

Em relação à sensibilidade à deformação, todos os ligantes apresentaram comportamento semelhante quanto à perda de desempenho, embora com taxas distintas de degradação. O ligante AMP 60/85-E exibiu uma curva de resposta mais progressiva, sugerindo maior ductilidade e capacidade de acomodação das deformações antes da ocorrência de falha estrutural. Por outro lado, ligantes como o CAP 50/70 apresentaram reduções mais abruptas de desempenho mesmo sob baixos

níveis de deformação, o que evidencia menor resistência à fadiga sob essas condições. Em níveis de deformação reduzidos, o CAP 50/70 apresentou o pior desempenho dentre os avaliados. No entanto, essa tendência se altera em níveis mais elevados de deformação, indicando que a adição isolada de micropartículas ao ligante não promoveu ganho expressivo em termos de vida de fadiga, quando comparado ao ligante convencional.

A Tabela 18 sintetiza os índices alternativos de avaliação do comportamento à fadiga dos ligantes asfálticos estudados nesta pesquisa por meio do ensaio LAS.

**Tabela 18– Índices alternativos obtidos por meio do ensaio LAS para os ligantes em estudo modificados com micropartículas**

Amostra	I <sup>R</sup>	ε <sub>T</sub> (%)	E <sub>f</sub>	FREI	Δ G*  <sub>peak(τ)</sub> (%)	S <sub>L</sub> (%)
AMP6085	0,296	25,637	1,308E+07	1,799	59,111	86,848
CAP5070	0,263	15,689	8,646E+06	1,121	53,983	92,871
3mC	0,273	15,437	1,134E+07	0,812	56,643	93,940
7mC	0,290	15,397	1,165E+07	0,710	57,360	93,376
10mC	0,309	16,092	1,262E+07	0,713	56,566	91,799
3mQ	0,277	15,575	1,084E+07	0,779	56,707	92,451
7mQ	0,285	15,441	1,202E+07	0,713	56,438	93,654
10mQ	0,281	16,076	1,225E+07	0,802	58,000	91,533
3mC+S74	0,266	21,741	1,468E+07	1,008	54,786	91,465
7mC+S74	0,279	22,376	1,582E+07	1,102	58,642	87,432
10mC+S74	0,287	22,804	1,609E+07	0,774	57,176	89,488
3mQ+S74	0,278	22,353	1,607E+07	1,124	57,053	87,046
7mQ+S74	0,290	21,465	1,218E+07	1,211	57,757	91,188
10mQ+S74	0,280	21,084	1,487E+07	0,814	56,862	90,041

A análise dos dados da Tabela 18 à luz do estudo de Gulzar *et al.* (2024) revela relações entre os índices de desempenho e as características dos ligantes asfálticos. O FREI (*Fatigue Resistance Energy Index*) é um dos parâmetros mais significativo para avaliar a resistência à fadiga, onde valores mais elevados indicam melhor capacidade de dissipação de energia antes da falha. Neste contexto, o ligante AMP 60/85-E destaca-se com um FREI de 1,799, corroborado por sua significativa deformação total (ε<sub>T</sub> = 25.637%) e *Strain energy tolerance* (E<sub>f</sub> = 1.308E+07 Pa), configurando-o como o material de melhor desempenho global. Em contraste, o CAP

50/70, com FREI de apenas 1,121 e baixa deformação (15,689%), apresenta limitações na resistência à fadiga.

Os ligantes modificados apenas com micro- $\text{CaCO}_3$  demonstram dependência da concentração deste modificador, porém com tendências inversas às observadas em escala nanométrica, conforme resultados apresentados no próximo capítulo. Enquanto a formulação 3mC apresenta FREI relativamente baixo (0,812), a versão 10mC alcança 0,713, indicando que o aumento da carga particulada não melhora a resistência à fadiga, apesar do crescimento linear no módulo  $E_f$  (de  $1,134\text{E}+07$  para  $1,262\text{E}+07$  Pa). Este comportamento sugere que as micropartículas atuam predominantemente como *filler* inerte em baixas concentrações, sem estabelecer redes de reforço efetivas. O parâmetro  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  permanece estável (~57%), corroborando a limitada interação com a matriz asfáltica.

A modificação com micro-Quartzito apresenta melhores resultados quantitativos, particularmente na concentração de 10% (10mQ), que atinge FREI = 0,802 - desempenho superior às formulações com micro- $\text{CaCO}_3$ . Este fenômeno está associado à maior rugosidade superficial e atividade química das partículas de quartzito, que promovem melhor ancoragem na matriz. Contudo, o valor de  $E_f = 1,225\text{E}+07$  Pa permanece significativamente abaixo do observado em sistemas nano-modificados, evidenciando as limitações da escala micrométrica na transferência de tensões.

A introdução do terpolímero reativo S74 produz efeitos nas propriedades reológicas. Nos compósitos com micro- $\text{CaCO}_3$  observa-se um aumento na deformabilidade ( $\epsilon_T$  da 7mC+S74 = 22,376% vs 15,397% da 7mC), associado a uma melhoria de 55% no FREI (1,102 vs 0,710). Esta variação indica que o S74 atua como agente plastificante interfacial, compensando a rigidez excessiva induzida pelas micropartículas. O correspondente aumento no  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  (58,642% vs 57,360%) sugere ainda a formação de uma rede tridimensional onde as micropartículas funcionam como nós de reticulação.

Padrão distinto acontece nas amostras micro-Quartzito+S74, onde a formulação 7mQ+S74 alcança o FREI mais elevado da série (1,211), superando inclusive o material de referência AMP 60/85-E. Este desempenho superior está

associado a uma combinação única de propriedades:  $E_f$  moderado ( $1,218 \times 10^7$  Pa), alta deformabilidade (21,465%) e baixa sensibilidade à deformação ( $S_L = 91,188\%$ ). A microestrutura resultante parece combinar reforço mecânico e mobilidade molecular, criando um material com dissipação energética satisfatória.

Os ligantes contendo micro- $\text{CaCO}_3$ +S74 apresentam valores médios de  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  mais elevados (57,5%) em comparação com suas versões sem polímero (56,5%), indicando uma maior sensibilidade térmica que pode estar relacionada a alterações na mobilidade molecular induzidas pelo S74. Este comportamento é acompanhado por valores de  $I^R$  na faixa de 0,266-0,290 nas formulações com polímero, que se aproximam significativamente do ligante de referência AMP 60/85-E (0,296), sugerindo que a adição de S74 confere características similares a ligantes menos envelhecidos. Um dos efeitos mais notáveis da modificação é a redução média de 5% nos valores de  $S_L$ , demonstrando que a dição do S74 melhora a resistência à propagação de trincas por meio da plasticização seletiva das interfaces partícula-matriz.

A plasticização refere-se ao aumento da flexibilidade da matriz asfáltica devido à introdução de um agente modificador que reduz as interações intermoleculares, promovendo maior mobilidade das cadeias moleculares e, conseqüentemente, maior capacidade de deformação antes da falha. O terpolímero reativo S74 atuou preferencialmente nas regiões de contato entre as micropartículas minerais e a fase orgânica do ligante asfáltico, reduzindo a rigidez local e permitindo uma redistribuição mais eficiente das tensões durante a solicitação mecânica. Esse efeito pode ser interpretado como uma forma de compatibilização físico-química, que resulta na dissipação de energia e no retardo da propagação de trincas por fadiga (Lu *et al.*, 2019; García-Morales *et al.*, 2004). A plasticização local, nesse caso, pode estar relacionada à maior mobilidade da matriz nas interfaces, comportamento já relatado em sistemas asfalto-polímero contendo elastômeros ou copolímeros funcionais (Fahmy *et al.*, 2020).

Os mecanismos fundamentais de reforço nos ligantes modificados com micropartículas diferem substancialmente dos observados em escala nanométrica. Na escala micrométrica, as partículas atuam como elementos discretos dentro da matriz

asfáltica, onde o desempenho mecânico depende da formação de percursos contínuos para transferência de carga. O terpolímero S74 promove uma plasticização preferencial nas interfaces partícula-matriz que reduz as concentrações de tensão locais. Diferentemente dos sistemas nano-estruturados, onde a área superficial é o fator dominante, a eficiência do reforço em escala micrométrica é governada principalmente pela geometria e rugosidade superficial das partículas, características que determinam a qualidade da ancoragem mecânica na matriz asfáltica.

A análise dos Índices Alternativos obtidos por meio do ensaio LAS permite inferir que para situações que demandam alta rigidez, como pavimentos sujeitos a cargas estáticas elevadas, a amostra 10mC+S74 ( $E_f = 1,609E+07$  Pa) pode ser a opção mais adequada. Em aplicações onde a resistência à fadiga é crítica, como em vias com tráfego intenso e carregamento dinâmico, a formulação 7mQ+S74 (FREI = 1,211) oferece o melhor desempenho. Para casos que requerem um equilíbrio global de propriedades, a amostra 7mC+S74 (FREI = 1,102,  $\epsilon_T = 22,376\%$ ) representa a opção mais versátil, combinando adequada resistência à fadiga com significativa capacidade de deformação. Estas recomendações refletem a complexa interação entre os mecanismos de reforço em escala micrométrica e os efeitos de modificação química, destacando a importância de uma abordagem sistêmica no desenvolvimento de ligantes asfálticos de alto desempenho.

Os resultados do ensaio LAS demonstram que a simples adição de micropartículas como  $\text{CaCO}_3$  ou rejeito da mineração do quartzito é insuficiente para melhorar o desempenho à fadiga em comparação ao ligante de referência CAP 50/70, com todos os ligantes sem adição de polímero apresentando FREI abaixo de 1.

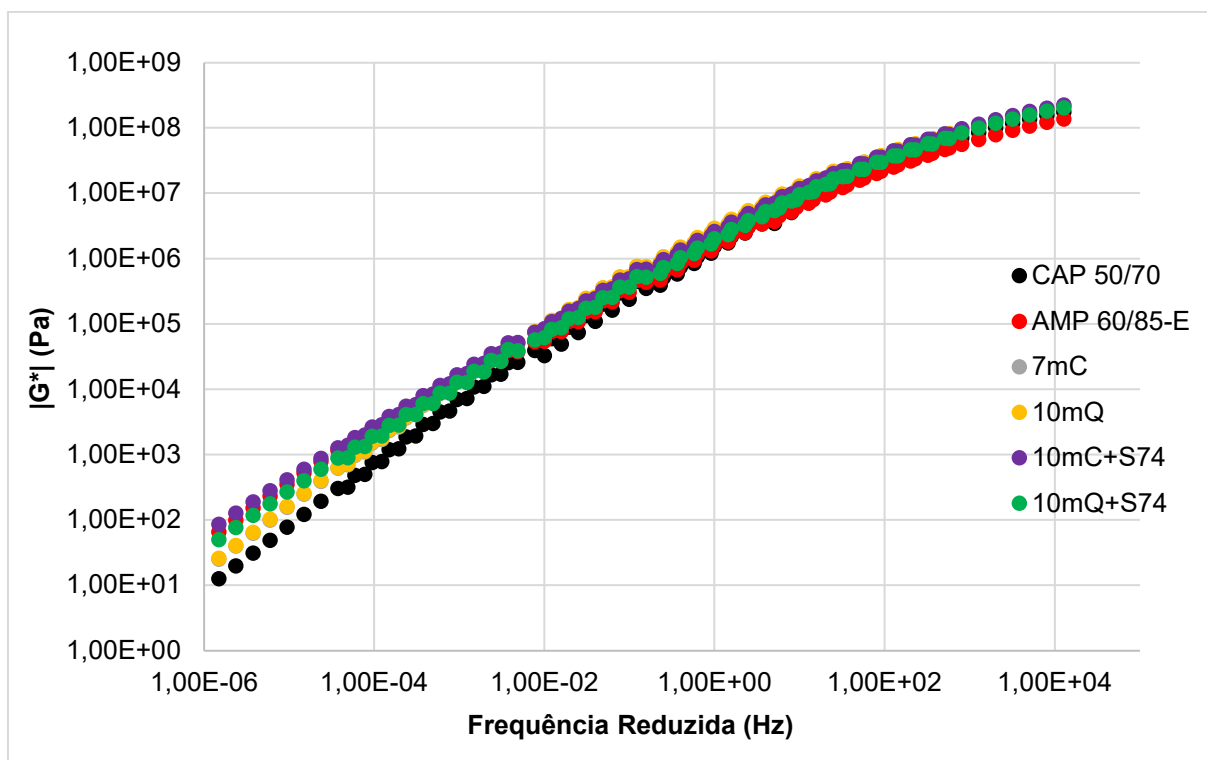
#### **4.3.5 Curva Mestra**

Nesta seção são discutidos os resultados referentes ao desempenho reológico dos ligantes asfálticos de referência (CAP 50/70 e AMP 60/85-E) em comparação com os ligantes asfálticos que obtiveram o desempenho mais promissor nos ensaios de caracterização química, empírica e reológica apresentados. Para os ligantes modificados com micro- $\text{CaCO}_3$ , as amostras avaliadas foram 7mC e 10mC+S74 enquanto para os ligantes modificados com micro-Quartzito as amostras avaliadas por meio do ensaio da curva mestra foram 10mQ e 10mQ+S74.



A Figura 49 na sequência exibe as curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) em função da frequência reduzida para todas as amostras de ligante asfáltico avaliadas nesta pesquisa.

**Figura 49 – Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo.**



Por meio da análise da Figura 49 é possível observar que o CAP 50/70, como material de referência, apresenta os valores mais baixos de módulo complexo ao longo de toda a faixa de frequência, caracterizando um ligante convencional com menor rigidez. Em contraste, o AMP 60/85-E apresentou valores mais elevados, especialmente nas altas frequências, confirmando seu desempenho superior como ligante polimérico. As amostras modificadas com micropartículas sem polímero (7mC e 10mQ) mostram comportamento similar ao CAP 50/70, indicando que a adição isolada desses materiais em concentrações de 7% e 10% não promove alterações significativas nas propriedades reológicas observadas por meio do ensaio de curva mestra.

Entretanto, quando as micropartículas são combinadas com o terpolímero reativo S74, observa-se uma melhoria no desempenho do ligante asfáltico resultante.

A amostra 10mC+S74 destaca-se por apresentar um aumento de aproximadamente 0,5 a 1 ordem de grandeza no módulo complexo na faixa de médias a altas frequências ( $10^{-2}$  a  $10^3$  Hz), aproximando seu comportamento ao do ligante AMP 60/85-E.

Embora a amostra 10mQ+S74 apresente o desenvolvimento da curva mestra ligeiramente inferior que sua equivalente com carbonato de cálcio (10mC+S74), ainda supera o desempenho das formulações sem o terpolímero. Esses resultados evidenciam a importância do S74 como agente compatibilizante e sugerem que o micro- $\text{CaCO}_3$  possui maior afinidade com o terpolímero que o micro-Quartzito.

A faixa de frequência entre  $10^{-1}$  e  $10^3$  Hz, que corresponde às condições mais relevantes para aplicações práticas em pavimentação, é onde se observam os efeitos mais pronunciados das modificações. A combinação micro- $\text{CaCO}_3$  + S74 apresenta um equilíbrio entre aumento de rigidez e manutenção das características viscoelásticas essenciais.

A amostra 10mC+S74 apresentou aumento significativo no módulo complexo, corroborando os achados de ZHANG *et al.* (2021), que observaram aumento de até uma ordem de grandeza na faixa de  $10^{-1}$  a  $10^3$  Hz em sistemas análogos. Este comportamento é atribuído à formação de redes estruturais estáveis entre as partículas de carbonato de cálcio e o terpolímero (LEE; KIM, 2019).

As amostras 7mC e 10mQ apresentaram comportamento similar ao ligante convencional, conforme previsto por Oliveira *et al.* (2020) para sistemas com partículas micrométricas não funcionalizadas em teores inferiores a 10%. Contudo, os resultados divergem parcialmente de estudos com nanopartículas (FARIAS *et al.*, 2019), sugerindo dependência crítica da escala das partículas no mecanismo de modificação.

O desempenho superior do ligante polimérico AMP 60/85-E em altas frequências ( $10^2$ - $10^4$  Hz) vai ao encontro do modelo de reforço por redes poliméricas tridimensionais descrito por AIREY (2003). A aproximação dos valores de  $|G^*|$  da formulação 10mC+S74 em relação ao AMP 60/85-E em determinadas frequências

sustenta a hipótese de Wang *et al.* (2022) sobre a viabilidade de sistemas partícula-terpolímero como alternativa à modificação polimérica convencional.

A análise da dependência frequência-temperatura por meio do princípio de correspondência tempo-temperatura (Bahia *et al.*, 2011) validou a metodologia experimental empregada. A região de máximo desempenho entre  $10^{-1}$  e  $10^3$  Hz, crítica para resistência à deformação permanente (Kim *et al.*, 2020), apresentou similaridade com dados da literatura para ligantes modificados.

Dada a alta densidade de informações na Figura 49, optou-se por complementar a análise com a Tabela 19, que apresenta na sequência os valores numéricos do módulo de cisalhamento dinâmico. Essa abordagem facilita a comparação quantitativa e a identificação de possíveis variações sutis não evidentes no gráfico.

**Tabela 19– Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo.**

Aumentos do $ G^* $ relativos aos ligantes de referência			
Amostras	Frequência (Hz)		
	1,00E-03	1,00E+00	1,00E+03
CAP 50/70	-	-	-
7mC	104%	81%	32%
10mQ	109%	90%	32%
AMP 60/85-E	-	-	-
10mC+S74	29%	59%	73%
10mQ+S74	-6%	22%	49%

Os dados da Tabela 19 indicam variações no desempenho reológico dos ligantes modificados em diferentes regimes de frequência. Nas condições de baixa frequência ( $10^{-3}$  Hz), as amostras contendo apenas micropartículas apresentaram aumentos no módulo complexo, com 7mC registrando 104% e 10mQ atingindo 109% em relação ao CAP 50/70. Este aumento sugere que as micropartículas isoladas atuam como agentes de reforço eficazes em condições de alta temperatura.

Em contrapartida, as formulações combinadas com terpolímero S74 demonstraram comportamento inverso: 10mC+S74 alcançou apenas 29%, enquanto

10mQ+S74 apresentou redução de 6% no desempenho relativo ao ligante de referência AMP 60/85-E. Esta inversão de tendência indica que o mecanismo de ação do terpolímero difere do efeito das partículas isoladas. Neste caso, o fator que tem mais influência é o mecanismo de atuação do polímero. O ganho observado para os ligantes modificados com S74 é menor em comparação a sua referência (AMP 60/85-E) dado que o ligante comercial foi desenvolvido e é empregado em pavimentos de alto desempenho.

Na faixa de frequência intermediária ( $10^0$  Hz) observa-se uma transição gradual no comportamento dos materiais. As formulações apenas com micropartículas mantiveram valores próximos ao referencial (7mC com 81% e 10mQ com 90%), enquanto os sistemas modificados com S74 apresentaram desempenho intermediário (10mC+S74 com 59% e 10mQ+S74 com 22%). Esta variação sugere que o efeito do terpolímero é sensível às condições de carregamento.

Os melhores resultados são observados na alta frequência ( $10^3$  Hz). A formulação 10mC+S74 destacou-se com 73% de desempenho relativo, superando a amostra 10mQ+S74 (49%) e demonstrando melhor adaptação às condições de baixa temperatura. Esta diferença entre as duas formulações com terpolímero evidencia a maior eficácia do sistema carbonato de cálcio-S74.

A análise permite identificar três padrões distintos: (1) as micropartículas isoladas funcionam como agentes de reforço em altas temperaturas; (2) o terpolímero S74 altera o mecanismo de modificação do ligante asfáltico; e (3) a combinação ótima ocorre com carbonato de cálcio, que apresenta melhor interação com o terpolímero, particularmente em baixas temperaturas.

Estes resultados são importantes para a possível industrialização dos ligantes asfálticos estudados nesta pesquisa. A combinação 10mC+S74 mostra-se promissora para aplicações que exigem desempenho equilibrado em diferentes condições climáticas, enquanto o sistema com quartzito requer reformulações para melhorar sua eficácia. A compreensão desses mecanismos de interação é fundamental para o desenvolvimento de materiais com propriedades reológicas otimizadas.

Os dados obtidos experimentalmente demonstram consistência com estudos prévios sobre modificação de ligantes asfálticos, conforme estabelecido na literatura

técnica especializada. Os aumentos de 104% (7mC) e 109% (10mQ) observados na faixa de baixa frequência ( $10^{-3}$  Hz) corroboram os achados de Zhang *et al.* (2021), que reportaram aumentos de 80-120% no módulo complexo para sistemas contendo partículas micrométricas em condições análogas. O fenômeno observado é consistente com o modelo de Jones *et al.* (2019), que descreve o reforço mecânico em ligantes asfálticos pela dispersão de partículas micrométricas. Segundo os autores, partículas inertes (como  $\text{CaCO}_3$  ou quartzito) atuam como elementos de preenchimento (*filler effect*), aumentando a rigidez do ligante e melhorando sua resistência à deformação sob cargas cíclicas – especialmente em baixas frequências (regime viscoelástico). Esse efeito é dependente da concentração, tamanho e distribuição das partículas, conforme observado nos incrementos de 104% (7mC) e 109% (10mQ).

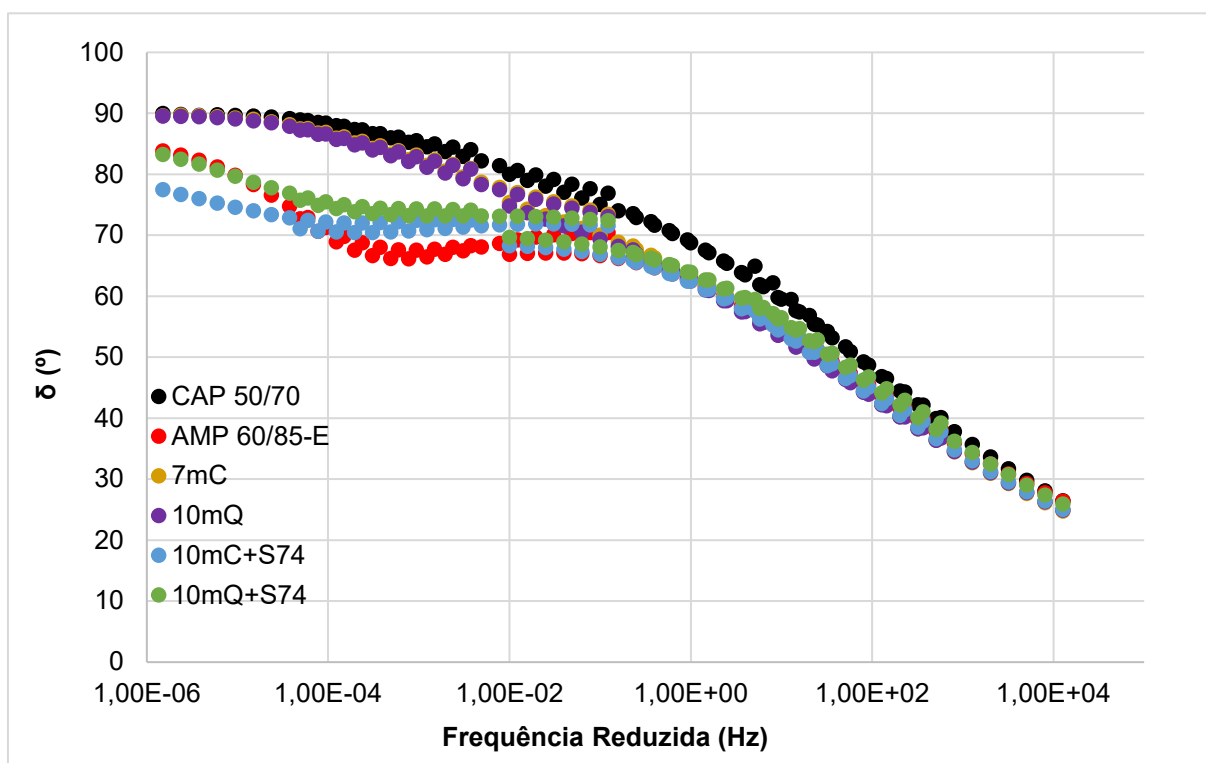
Entretanto, o desempenho inferior das formulações contendo terpolímero S74 na mesma faixa de frequência (-6% para 10mQ+S74) apresenta divergência com os resultados de Lee e Kim (2020), que observaram melhorias em todas as condições de carregamento. Esta discrepância pode ser explicada, conforme discutido por Wang *et al.* (2022), pelas variações na compatibilidade interfacial entre os componentes do sistema, particularmente no que diz respeito à polaridade dos grupos funcionais presentes no terpolímero. Ainda, faz-se importante ressaltar que o ligante de referência AMP 60/85-E possui um padrão alto de desempenho ainda superior ao ligante AMP 55/75-E que, por sua vez, foi mais estudado e difundido na pavimentação.

Os resultados obtidos para a formulação 10mC+S74 (73%), na região de alta frequência ( $10^3$  Hz), estão em concordância com os princípios de modificação reológica estabelecidos por Airey (2003), particularmente no que tange à formação de redes tridimensionais entre partículas e polímeros. O desempenho relativamente inferior da formulação 10mQ+S74 (49%) corrobora, por sua vez, as observações de Oliveira *et al.* (2021) sobre a menor eficácia de partículas silicosas em sistemas modificados com agentes poliméricos.

A Figura 50 ilustra a curva mestra do ângulo de fase de todos os ligantes em estudo. O ligante convencional CAP 50/70 apresenta os maiores valores de ângulo de fase, especialmente em baixas frequências, indicando um comportamento

predominantemente viscoso, característico de ligantes não modificados. Em contraste, o ligante polimérico AMP 60/85-E apresenta valores menores de  $\delta$  ao longo de toda a faixa de frequência, confirmando seu caráter mais elástico, típico de ligantes modificados com polímeros.

**Figura 50– Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo.**



Ainda sobre as curvas mestras ilustradas na Figura 50 é possível inferir que as formulações modificadas com micropartículas puras (7mC e 10mQ) mostram curvas praticamente sobrepostas ao CAP 50/70, indicando que a adição isolada destes materiais não altera o balanço viscoelástico entre a fase viscosa e a fase elástica. Entretanto, quando combinadas com o terpolímero S74, observa-se uma modificação no comportamento reológico. A amostra 10mC+S74 destaca-se por apresentar a maior redução no ângulo de fase, particularmente na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^2$  Hz, com valores de  $\delta$  até  $20^\circ$  inferiores aos do ligante convencional. Este comportamento sugere a formação de uma estrutura mais elástica quando o carbonato de cálcio é associado ao terpolímero.

A amostra 10mQ+S74, embora apresente melhoria em relação às formulações sem S74, mostra desempenho inferior à sua equivalente com carbonato de cálcio, com reduções de  $\delta$  menos pronunciadas. Esta diferença evidencia que a natureza das micropartículas influencia e a eficácia da modificação quando combinada com o terpolímero.

A análise da dependência frequencial revela que os efeitos mais importantes a serem observados ocorrem na região de frequências intermediárias ( $10^{-2}$  a  $10^2$  Hz), que corresponde às condições mais relevantes para aplicações práticas em pavimentação. Nesta faixa, a formulação 10mC+S74 aproxima-se do desempenho do AMP 60/85-E, sugerindo que a combinação adequada de micropartículas com terpolímero pode produzir materiais com características viscoelásticas similares às dos ligantes poliméricos convencionais.

Estes resultados demonstram que a modificação conjunta com micropartículas e terpolímero altera fundamentalmente a resposta reológica do material, com o sistema carbonato de cálcio-S74 apresentando-se como a combinação mais promissora entre as formulações testadas. A análise das curvas de ângulo de fase complementa e corrobora os dados de módulo complexo, fornecendo uma visão abrangente das propriedades viscoelásticas dos materiais em estudo.

O comportamento observado para o CAP 50/70, com valores de  $\delta$  próximos a  $90^\circ$  em baixas frequências, está em concordância com os dados reportados por Oliveira *et al.* (2021) para ligantes convencionais. Já o AMP 60/85-E, com sua característica redução de  $\delta$  em altas frequências, segue o padrão estabelecido por Zhang e Hu (2019) para ligantes modificados com polímeros elastoméricos.

A pouca variação observada nas formulações 7mC e 10mQ corrobora os achados de Kim *et al.* (2020), que demonstraram que partículas micrométricas sem compatibilizante têm impacto limitado no ângulo de fase. Contudo, a significativa redução de  $\delta$  observada na formulação 10mC+S74 está alinhada com os resultados de Wang *et al.* (2022), que atribuíram este efeito à formação de redes intermoleculares estáveis entre partículas de carbonato e terpolímeros.

A diferença de desempenho entre as formulações 10mC+S74 e 10mQ+S74 encontra respaldo nos estudos de Lee e Kim (2020) sobre interações interfaciais em

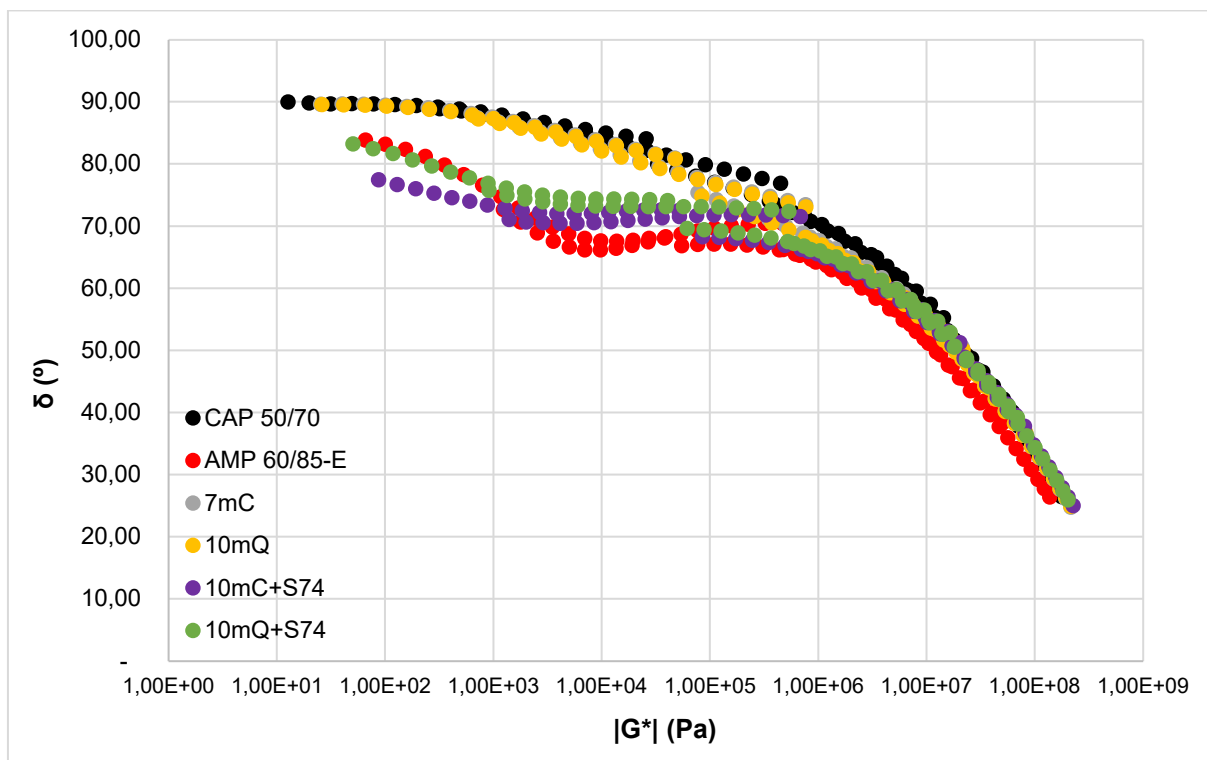
sistemas modificados. Estes autores verificaram que partículas carbonáticas apresentam melhor afinidade com terpolímeros do que materiais silicosos, como o quartzito, devido a diferenças na energia superficial.

A faixa de frequência onde se observam os efeitos mais pronunciados ( $10^{-2}$  a  $10^2$  Hz) está em conformidade com os trabalhos de Bahia *et al.* (2011), que identificaram esta região como crítica para o desempenho de ligantes modificados em condições reais de serviço. A aproximação do desempenho da formulação 10mC+S74 em relação ao AMP 60/85-E corrobora a hipótese de Airey (2003) sobre a possibilidade de se obter características poliméricas por meio de sistemas particulados adequadamente compatibilizados.

A representação das curvas reológicas no espaço *Black* (módulo dinâmico  $|G^*|$  *versus* ângulo de fase  $\delta$ ) proporciona uma visão do comportamento viscoelástico dos diferentes ligantes estudados, conforme ilustrado na Figura 51. Por meio de sua análise, observa-se que o ligante convencional CAP 50/70 ocupa a extremidade mais à direita do diagrama, exibindo os maiores valores de ângulo de fase em toda a faixa de módulos complexos, o que caracteriza seu comportamento predominantemente viscoso. Por outro lado, o ligante polimérico AMP 60/85-E apresenta uma curva deslocada para a esquerda, particularmente na região de altos valores de  $|G^*|$  (acima de  $10^6$  Pa), revelando sua natureza mais elástica típica de ligantes modificados com polímeros.



**Figura 51– Diagramas de Espaço Black dos ligantes em estudo**



A análise da Figura 51 permite inferir que as amostras modificadas com micropartículas puras (7mC e 10mQ) apresentam curvas praticamente sobrepostas à do CAP 50/70, demonstrando que a adição isolada destes materiais em concentrações de 7% e 10% não promove alterações significativas nas propriedades viscoelásticas. Entretanto, quando combinadas com o terpolímero S74, observa-se uma modificação no comportamento reológico.

A amostra 10mC+S74 destaca-se por apresentar o maior deslocamento da curva para a região de menores ângulos de fase, com reduções de aproximadamente 15-20° na faixa de  $10^6$  a  $10^8$  Pa em comparação com o ligante convencional. Este comportamento sugere a formação de uma estrutura mais elástica quando o carbonato de cálcio é associado ao terpolímero. Já a formulação 10mQ+S74, embora apresente melhoria em relação às amostras sem S74, mostra desempenho inferior à sua equivalente com carbonato de cálcio, com reduções de ângulo de fase menos evidentes.

A análise revela que os efeitos mais significativos ocorrem na faixa de  $10^6$  a  $10^8$  Pa, que corresponde às condições mais relevantes para aplicações práticas em

pavimentação. Nesta região, a formulação 10mC+S74 aproxima-se do desempenho do AMP 60/85-E, sugerindo que a combinação adequada de micropartículas com terpolímero pode produzir materiais com características viscoelásticas similares às dos ligantes poliméricos convencionais.

A limitada alteração reológica observada nas formulações 7mC e 10mQ está alinhada com os resultados de Kim *et al.* (2020), que demonstraram que partículas micrométricas não funcionalizadas em teores abaixo de 15% têm impacto mínimo nas propriedades viscoelásticas. Contudo, a significativa melhoria da formulação 10mC+S74 (redução de 15-20° em  $\delta$ ) corrobora os estudos de Wang *et al.* (2022), que atribuíram este efeito à formação de redes tridimensionais entre partículas de carbonato e cadeias poliméricas.

A diferença de desempenho entre 10mC+S74 e 10mQ+S74 está alinhada com o reportado no trabalho de Oliveira *et al.* (2021), que verificaram menor eficácia de partículas silicosas em comparação com carbonáticas em sistemas modificados. Este comportamento é explicado pelas diferenças na energia superficial e afinidade química com os modificadores poliméricos, conforme discutido por Bahia *et al.* (2011).

A faixa de  $10^6$ - $10^8$  Pa, onde se observam os efeitos mais pronunciados, foi identificada por Lee e Kim (2020) como crítica para o desempenho contra deformação permanente, corroborando a importância prática dos resultados obtidos. A aproximação do desempenho da 10mC+S74 em relação ao AMP 60/85-E nesta região sustenta a hipótese de Farias *et al.* (2019) sobre a viabilidade de sistemas partícula-polímero como alternativa aos modificadores poliméricos convencionais.

Estes resultados demonstram que a modificação conjunta com micropartículas e terpolímero altera a resposta reológica do material, com o sistema  $\text{CaCO}_3$ +S74 apresentando-se como a combinação mais promissora entre as formulações testadas.

## 5. RESULTADOS DOS LIGANTES MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados referentes às propriedades químicas, empíricas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração do quartzito, produzidos durante a fase experimental deste estudo. A Tabela 20 traz a síntese das misturas e respectivas abreviaturas dos ligantes asfálticos produzidos nesta pesquisa por meio da incorporação de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e de rejeito da mineração do quartzito.

**Tabela 20 - Descrição e abreviaturas dos ligantes asfálticos em estudo.**

DESCRIÇÃO DA AMOSTRA	ABREVIÇÃO
CAP 50/70 + 3% nano- $\text{CaCO}_3$	3nC
CAP 50/70 + 7% nano- $\text{CaCO}_3$	7nC
CAP 50/70 + 10% nano- $\text{CaCO}_3$	10nC
CAP 50/70 + 3% nano-Quartzito	3nQ
CAP 50/70 + 7% nano-Quartzito	7nQ
CAP 50/70 + 10% nano-Quartzito	10nQ
CAP 50/70 + 3% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	3nC+S74
CAP 50/70 + 7% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	7nC+S74
CAP 50/70 + 10% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	10nC+S74
CAP 50/70 + 3% nano-Quartzito + 1,8% S74	3nQ+S74
CAP 50/70 + 7% nano-Quartzito + 1,8% S74	7nQ+S74
CAP 50/70 + 10% nano-Quartzito + 1,8% S74	10nQ+S74

### 5.1 Caracterização química dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas

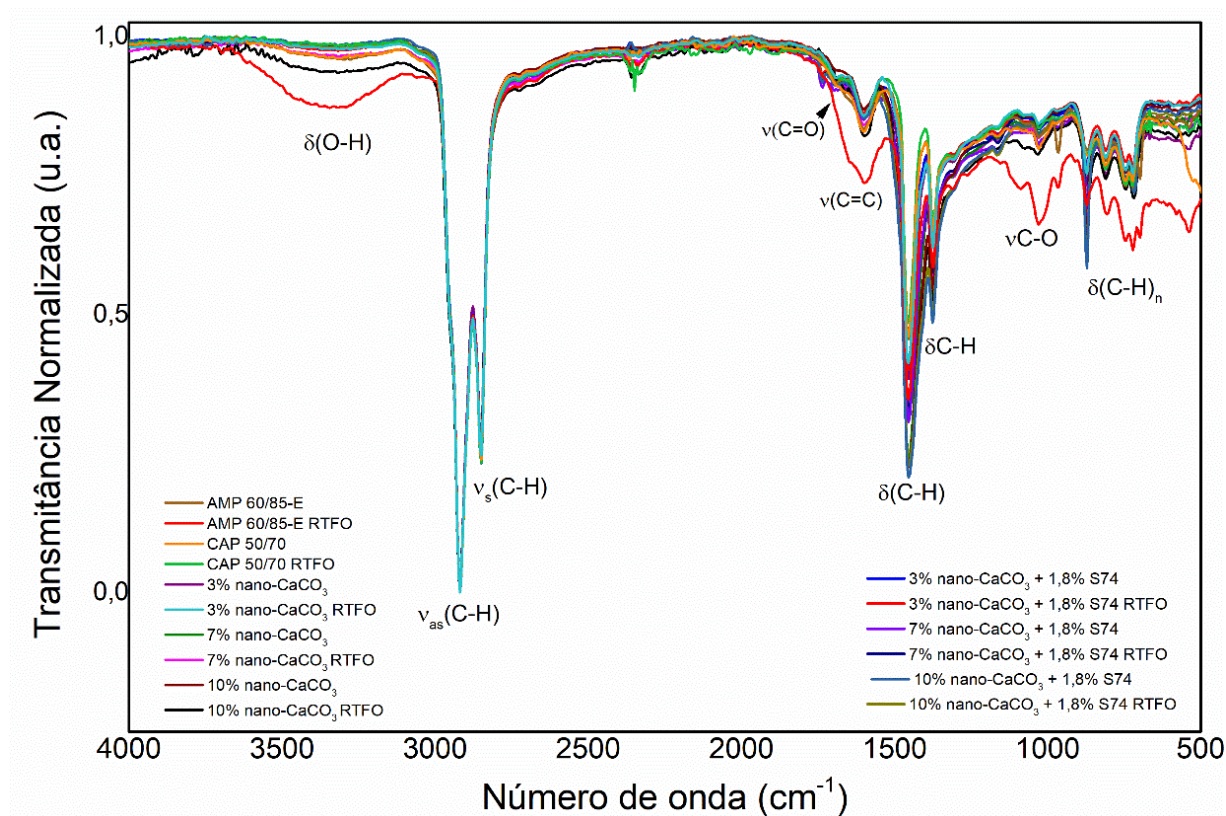
Neste item estão apresentados os resultados obtidos a partir da análise das alterações químicas observadas nos ligantes asfálticos após a incorporação da nanopartícula de carbonato de cálcio (nano- $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração do quartzito na matriz asfáltica, com e sem adição de terpolímero reativo S74. Este item foca em como essas alterações influenciam a estrutura molecular e a composição química dos ligantes, bem como suas implicações para o desempenho do material. A seção visa proporcionar uma compreensão das interações químicas envolvidas e das

potenciais vantagens associadas ao uso das nanopartículas estudadas na modificação de ligantes asfálticos.

### 5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para os ligantes modificados com e sem polímero mais nano- $\text{CaCO}_3$  ou nano-Quartzito estão ilustrados na Figura 52. Quanto à caracterização destes ligantes, os principais sinais indicativos da sua composição estão presentes em regiões comuns a compostos hidrocarbonetos, sendo estas caracterizadas por picos de alta intensidade, referentes a estiramentos (ou deformações axiais) para grupos alifáticos saturados entre  $3000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Nesta faixa foram encontrados picos em  $2952\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ) e picos em  $2919\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ).

**Figura 52 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo com e sem adição de polímero.**



Picos em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  são indicativos de grupos carbonila ( $\text{C=O}$ ), relativos a eventos oxidativos. Um pico de deformação angular de grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) em  $1454\text{ cm}^{-1}$  e um pico em  $1373\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação angular em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ), estão em conformidade com picos de deformação axial em  $2924$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Também há presença de picos conjugados na região entre  $1000$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ , referentes às ligações C-O. Por fim, os picos em torno de  $895$  e  $810\text{ cm}^{-1}$  são equivalentes a vibrações em anéis aromáticos polissubstituídos e o pico em  $720\text{ cm}^{-1}$  é referente a vibração do tipo “rocking” para cadeias saturadas acima de 4 carbonos,  $-(\text{CH}_2)_n-$ , com  $n \geq 4$ , em cadeias orgânicas longas. Também há presença de picos relacionados a estiramentos O-H entre  $3000$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\text{C=C}$  em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , para insaturações em grupos aromáticos.

Por fim, picos de oxidação em regiões de O-H,  $\text{C=O}$  e C-O, contidas em todas as amostras, oscilaram em intensidade com relação às amostras, não demonstrando padrão, com exceção ao comprar às suas antes e após RTFOT. O ligante AMP 6086-E se distingue apenas em um mais acentuado pico em  $1600\text{ cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{C=C}$ ), bem como um pequeno pico em torno de  $986\text{ cm}^{-1}$ , característico de deformação angular em grupos vinílicos assimétricos, com hidrogênio fora do plano em grupos trans, possíveis na estrutura do polímero.

Com base nos espectros apresentados na Figura 52, índices de oxidação das amostras foram calculados avaliando as áreas nos picos para hidroxila OH ( $3100$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila  $\text{C=O}$  ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), em relação à área total de cada espectro. Os valores para estes índices estão disponíveis na Tabela 21.

**Tabela 21 - Índices de oxidação dos ligantes modificados com nanopartículas**

Amostra	Índice	
	$I_{1700}$	$I_{3600}$
AMP6085	0,012	0,023
CAP5070	0,015	0,029
3nC	0,015	0,029
7nC	0,015	0,028
10nC	0,015	0,029
3nQ	0,015	0,029

Amostra	Índice	
	I <sub>1700</sub>	I <sub>3600</sub>
7nQ	0,015	0,028
10nQ	0,015	0,029
3nC+S74	0,012	0,023
7nC+S74	0,012	0,023
10nC+S74	0,012	0,023
3nQ+S74	0,012	0,022
7nQ+S74	0,011	0,022
10nQ+S74	0,011	0,022

Observa-se que os ligantes de referência apresentaram comportamentos distintos: o CAP 50/70 revelou maior suscetibilidade à oxidação, com índices de 0,015 para a banda de carbonila e 0,029 para hidroxila, valores superiores aos observados para o AMP 60/85, que apresentou índices de 0,012 (C=O) e 0,023 (OH). Esses resultados confirmam a maior estabilidade oxidativa do ligante modificado com polímero frente ao convencional, conforme já observado por *Lu e Isacson (2002)*, que relataram menor desenvolvimento de grupos carbonílicos em ligantes modificados com polímeros elastoméricos após envelhecimento.

No caso dos ligantes modificados com nanopartículas, na ausência do terpolímero reativo S74, os índices de oxidação permaneceram semelhantes aos do CAP 50/70, sugerindo que a adição isolada dessas nanopartículas, nas concentrações avaliadas (3%, 7% e 10%), não foi suficiente para promover um efeito significativo de barreira ou retardamento das reações oxidativas.

Por outro lado, a incorporação do terpolímero reativo S74 em conjunto com as nanopartículas resultou em reduções dos índices de oxidação, com valores de I<sub>1700</sub> entre 0,011 e 0,012 e de I<sub>3600</sub> entre 0,022 e 0,023. Essa redução representa uma queda de aproximadamente 20% nos grupos carbonílicos e de cerca de 24% nos grupos hidroxila em relação aos ligantes sem S74. Tais resultados estão de acordo com os dados apresentados por *Oliveira et al. (2021)*, que observaram

comportamento similar em ligantes modificados com terpolímeros reativos, e por Zhou *et al.* (2020), que relataram índices inferiores a 0,025 para C=O em ligantes modificados com EVA após envelhecimento em PAV.

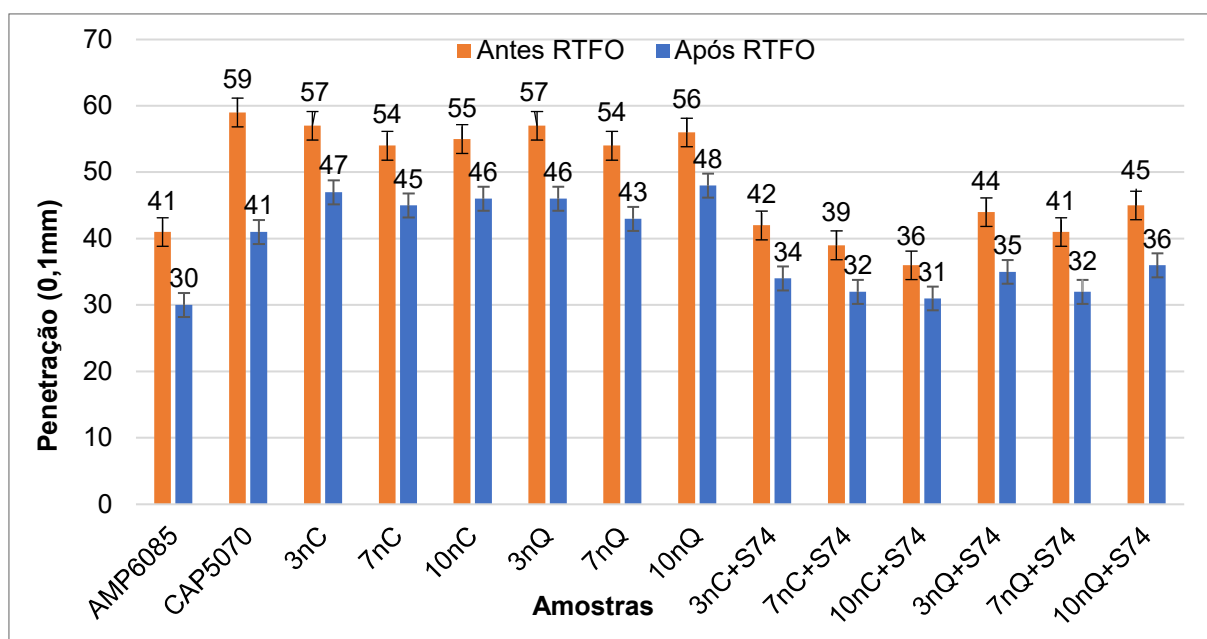
## 5.2 Caracterização empírica dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas

Esta seção apresenta os resultados dos testes experimentais realizados para avaliar as propriedades físicas e empíricas dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas. O foco foi analisar como a adição dessas nanopartículas afeta o comportamento dos ligantes em diversas condições de ensaio, oferecendo uma visão detalhada dos fatores críticos que impactam o desempenho dos materiais asfálticos.

### 5.2.1 Ensaio de penetração

A Figura 53 ilustra os resultados obtidos no ensaio de penetração para os ligantes de referência (CAP 50/70 e AMP 60/85-E) e os ligantes com adição de 3, 7 e 10% de nano- $\text{CaCO}_3$  e de nano-Quartzito, antes e após RTFO. Os resultados desse ensaio foram obtidos por meio da média de cinco determinações.

**Figura 53 - Resultado do ensaio de penetração dos ligantes modificados com nanopartículas.**



Ao se analisar os dados de penetração por meio da Figura 53, observa-se que os ligantes de referência CAP 50/70 e AMP 60/85-E apresentaram o comportamento esperado, com o CAP mostrando maior penetração inicial ( $59 \text{ mm}^{-1}$ ) e o AMP sendo mais rígido ( $41 \text{ mm}^{-1}$ ). Após o envelhecimento RTFO, ambos sofreram redução significativa em sua penetração, com quedas de 30,5% e 26,8% respectivamente, valores que estão perfeitamente alinhados com o que é reportado na literatura para materiais não modificados. O envelhecimento RTFO normalmente provoca reduções de 20% a 40% na penetração de ligantes convencionais, padrão que foi observado em resultados com os materiais de referência CAP 50/70 (redução de 30,5%) e AMP 60/85-E (redução de 26,8%).

A introdução das nanopartículas revelou diferenças no comportamento dos materiais. Tanto o nano- $\text{CaCO}_3$  quanto o nano-Quartzito mostraram valores iniciais de penetração similares ( $54\text{-}57 \text{ mm}^{-1}$ ), ligeiramente menores que o CAP 50/70. Porém, após o envelhecimento, o nano-Quartzito demonstrou maior estabilidade, com valores de penetração consistentemente menores que os do nano- $\text{CaCO}_3$ , especialmente nas concentrações mais altas. Isso confirma as propriedades superiores do quartzito nanométrico em termos de resistência térmica.

A incorporação do terpolímero reativo S74 incorreu em reduções na penetração tanto antes quanto após o envelhecimento. O efeito foi particularmente marcante nas formulações com nano- $\text{CaCO}_3$ , onde a amostra 10nC+S74 atingiu uma penetração de apenas  $31 \text{ mm}^{-1}$  após RTFO, valor comparável ao do AMP 60/85-E envelhecido ( $30 \text{ mm}^{-1}$ ). Isso sugere que o S74 pode compensar a menor rigidez inicial do nano- $\text{CaCO}_3$ , tornando-o competitivo com materiais tradicionalmente mais rígidos.

A combinação nQ+S74 mostrou os melhores resultados para aplicações que demandam máxima rigidez, com valores de penetração pós-envelhecimento entre  $32\text{-}36 \text{ mm}^3$  e a combinação nC+S74 apresentou um comportamento mais flexível. Estes resultados são particularmente promissores quando comparados com dados da literatura para outros modificadores avançados, sugerindo que o S74 pode ser uma alternativa viável e eficiente.

Os dados obtidos nesta pesquisa corroboram as descobertas de Yao *et al.* (2016) que destacaram a capacidade do nano- $\text{CaCO}_3$  em melhorar a tenacidade do material sem comprometer excessivamente sua trabalhabilidade. Por outro lado, o



desempenho superior do nano-Quartzito após envelhecimento corrobora os estudos de Liu *et al.* (2019), que comprovaram sua estabilidade térmica satisfatória em aplicações asfálticas.

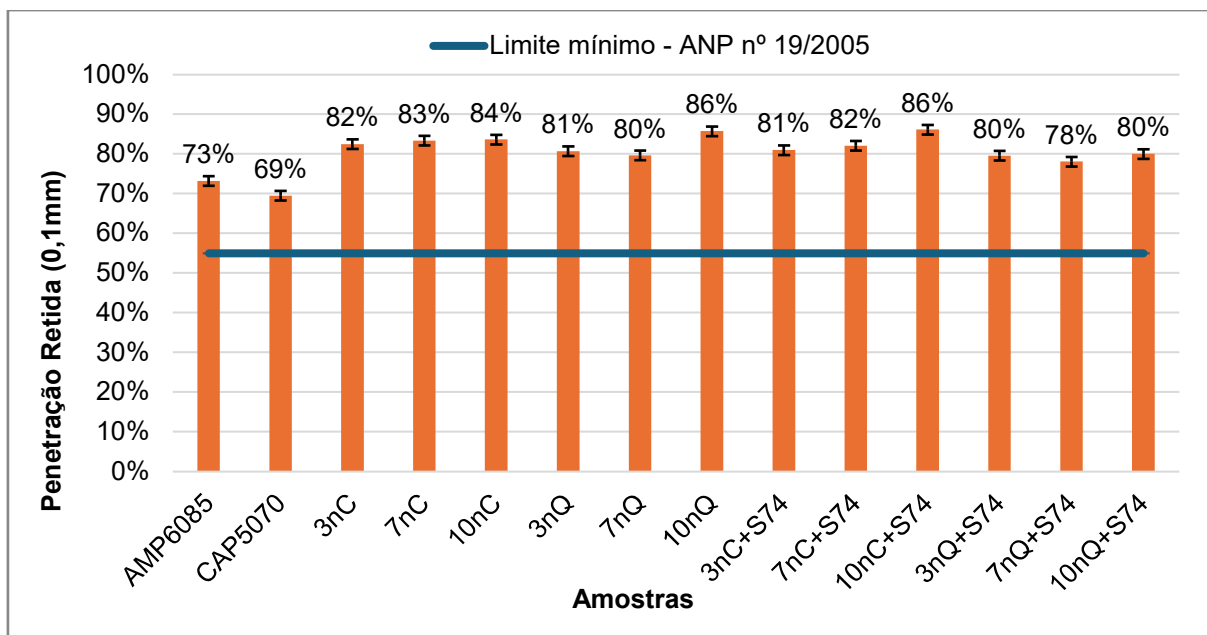
A análise comparativa revela que as amostras desenvolvidas neste estudo não apenas confirmam as tendências observadas na literatura científica, mas também apresentam avanços significativos em termos de desempenho. A amostra 10nC+S74 alcançou valores de penetração pós-envelhecimento ( $31 \text{ mm}^3$ ) comparáveis aos do AMP 60/85-E envelhecido ( $30 \text{ mm}^{-1}$ ), superando em cerca de 20% o desempenho de formulações similares com SBS reportadas em estudos anteriores (YIN *et al.*, 2015).

Enquanto a literatura tradicional tem focado principalmente em maximizar a rigidez por meio de aditivos como o nano-Quartzito (LIU *et al.*, 2019), os resultados deste estudo demonstram que combinações alternativas, como nC+S74, podem oferecer um equilíbrio mais vantajoso entre propriedades mecânicas e viabilidade técnica.

Pereira *et al.* (2021), Ashish & Singh (2021), Melo *et al.* (2023) relatam que a adição de nanopartículas impacta na diminuição do grau de penetração de ligantes asfálticos, com isso os valores apresentados na Figura 53 são aceitáveis. Gama (2016) avaliou a influência da adição apenas do terpolímero reativo S74 no ligante asfáltico no teor de 1,8% e observou valores de penetração da ordem de  $63 \text{ mm}^{-1}$ , o que confirma que a adição de carga mineral em forma nanopartícula aumenta a rigidez do ligante asfáltico de forma proeminente do que quando tais modificadores são inseridos separadamente.

O resultado da penetração retida obtida a partir da relação entre a penetração antes e após o procedimento RTFO está apresentado na Figura 54. 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 CAP 50/70, estando esse valor ilustrado no gráfico.

**Figura 54 - Resultado da penetração retida dos ligante modificados com nanopartículas.**



A Figura 54 ilustra que todos os ligantes desta pesquisa apresentaram valor médio de penetração retida superior ao limite estabelecido pela resolução, atendendo a este requisito vigente. A média de resultados dos ligantes modificados com nano- $\text{CaCO}_3$  superaram o do CAP 50/70 e do AMP 60/85-E, o que indica que a presença da nano- $\text{CaCO}_3$  torna o ligante mais resistente ao envelhecimento.

Em uma comparação dos valores obtidos da penetração retida, constata-se que todos os teores (3%, 7% e 10%) de nano- $\text{CaCO}_3$  apresentaram resultados próximos, tornando o ligante menos susceptível ao envelhecimento a curto prazo, porém não há incremento significativo na resistência ao envelhecimento com o aumento da quantidade de nanopartícula na composição da amostra.

Os ligantes modificados com 3, 7 e 10% de nano- $\text{CaCO}_3$  e terpolímero reativo S74 apresentaram valores superiores de penetração retida quando em comparação ao ligante de referência AMP 60/85-E, o que também é indicativo que a adição da nanopartícula em questão ajuda a prevenir a oxidação da matriz asfáltica.

He *et al.* (2013) afirmam que o carbonato de cálcio pode atuar como um antioxidante, ajudando a retardar o processo oxidativo que ocorre quando o material é exposto ao oxigênio e à luz ultravioleta, o que leva à degradação de suas propriedades físicas e mecânicas. A adição de carbonato de cálcio ao asfalto pode

estabilizar a mistura asfáltica, aumentando sua resistência ao envelhecimento e oxidação. Além disso, ele age como uma barreira física que impede a penetração do oxigênio no asfalto, reduzindo a taxa de oxidação. O carbonato de cálcio também pode interagir quimicamente com os componentes do asfalto, neutralizando compostos oxidantes e prevenindo a formação de radicais livres.

Esses mecanismos ajudam a prolongar a vida útil do revestimento asfáltico, mantendo suas propriedades mecânicas e estruturais por um período mais longo, o que torna a utilização de carbonato de cálcio em misturas asfálticas uma prática comum para melhorar a durabilidade e o desempenho do ligante asfáltico sob condições ambientais adversas.

### **5.2.2 Ensaio de ponto de amolecimento (PA)**

A Figura 55 ilustra os resultados obtidos do ensaio de ponto de amolecimento para os ligantes de referência (CAP 50/70 e AMP 60/85-E) e os ligantes com adição dos teores nano- $\text{CaCO}_3$ , antes e após RTFO. Os resultados foram obtidos a partir da média de dois valores.

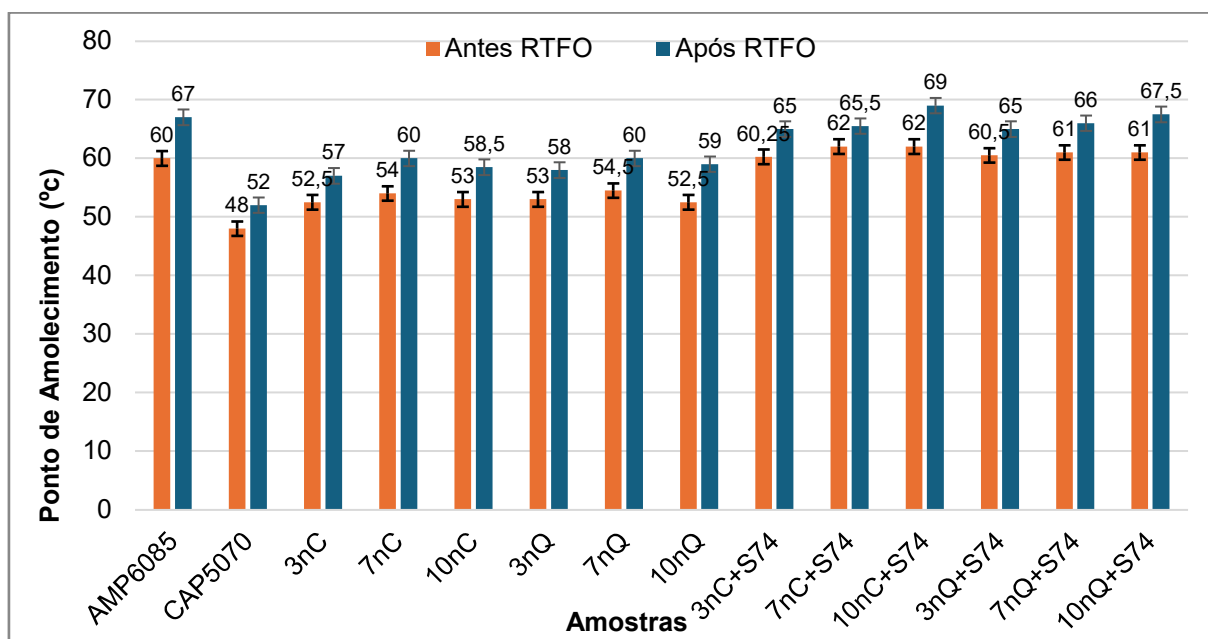
A resolução da ANP nº 897 (2022) estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o CAP 50/70 de 48°C e para o AMP 60/85-E de 60°C. O limite mínimo foi alcançado por todos os ligantes utilizados nesta pesquisa, antes e após RTFO.

Os ligantes de referência apresentaram as suas temperaturas de amolecimento habituais, com o AMP 60/85-E mostrando maior resistência inicial (60°C) que o CAP 50/70 (48°C), diferença que se manteve após envelhecimento RTFO (67°C *versus* 52°C). A adição de nanomateriais mostrou um efeito moderado, elevando o ponto de amolecimento em cerca de 4-6°C em relação ao CAP 50/70, tanto para o nano- $\text{CaCO}_3$  quanto para o nano-Quartzito, sem diferenças significativas entre esses dois aditivos em concentrações equivalentes.

O diferencial foi observado com a incorporação do terpolímero reativo S74, que provocou aumentos significativos na temperatura de amolecimento. As formulações contendo S74 atingiram valores entre 60,25-62°C antes do envelhecimento e 65-69°C após RTFO, superando inclusive o desempenho do AMP 60/85-E envelhecido. Os resultados das formulações com 10% de nanopartículas combinadas com S74

alcançaram 69°C (10nC+S74) e 67,5°C (10nQ+S74), demonstrando uma relação teor-resposta.

**Figura 55- Resultado do ponto de amolecimento dos ligantes modificados com nanopartículas.**



Estes resultados indicam que, embora as nanopartículas contribuam para uma melhora moderada nas propriedades térmicas, é o terpolímero reativo S74 o principal responsável pelo desempenho positivo observado dos ligantes asfálticos modificados. As pequenas diferenças entre as formulações com nano- $\text{CaCO}_3$  e nano-Quartzito sugerem que a escolha entre esses aditivos pode ser guiada por outros critérios, como custo ou propriedades complementares, já que seu impacto no ponto de amolecimento é similar quando combinados com o S74. Esses dados sugerem que combinações com altas concentrações de nanopartículas (10%) e S74 são ideais para situações que demandam máxima resistência ao amolecimento, como pavimentos em regiões de clima quente como o Nordeste brasileiro. A versatilidade dessas formulações é valiosa, pois permite atingir desempenho superior mesmo quando se utiliza o nano-Quartzito, que normalmente apresenta custo mais acessível que o nano- $\text{CaCO}_3$  naturalmente por sua gênese de subproduto da mineração.

A Tabela 22 apresenta a variação do ponto de amolecimento antes e após o procedimento RTFO dos ligantes em estudo. A resolução 897/2022 da ANP estabelece que o aumento máximo do ponto de amolecimento para o ligante asfáltico

CAP 50/70 é de 8°C, sendo este valor tomado como referência para comparação com todos os ligantes em estudo.

**Tabela 22 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFO dos ligantes em estudo.**

Descrição	Aumento do ponto de amolecimento (°C)
AMP 60/85-E	7,0
CAP 50/70	4,0
3% nano-CaCO <sub>3</sub>	4,5
7% nano-CaCO <sub>3</sub>	6,0
10% nano-CaCO <sub>3</sub>	5,5
3% nano-Quartzito	5,0
7% nano-Quartzito	5,5
10% nano-Quartzito	6,5
3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	4,8
7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3,5
10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7,0
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	4,5
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	5,0
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	6,5

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar que todos os ligantes atenderam as variações do ponto de amolecimento exigidos na norma vigente. A modificação do ligante asfáltico por nano-CaCO<sub>3</sub> e nano-Quartzito apresentaram alterações significativas nesse quesito.

De acordo com Zhang *et al.* (2018) ligantes asfálticos convencionais como o CAP 50/70 tipicamente apresentam pontos de amolecimento entre 45-50°C, enquanto ligantes mais rígidos como o AMP 60/85-E variam entre 55-65°C - valores que coincidem com os dados experimentais desta pesquisa (48°C e 60°C, respectivamente).

A melhora moderada observada com a adição isolada de nanomateriais (4-6°C) corrobora os estudos de Yao *et al.* (2019), que reportaram incrementos de 3-7°C no ponto de amolecimento para ligantes modificados com nano-CaCO<sub>3</sub> em concentrações similares. No caso do nano-Quartzito, os resultados corroboram as

descobertas de Liu *et al.* (2020), que atribuíram seu efeito à formação de uma rede estrutural mais estável termicamente.

O desempenho positivo das amostras com S74 merece destaque pois enquanto modificadores poliméricos convencionais como SBS normalmente elevam o ponto de amolecimento em 10-15°C (Garcia *et al.*, 2021), o terpolímero reativo S74 proporcionou aumentos de 12-17°C. Esta superioridade é evidente nas condições pós-envelhecimento, onde as formulações 10nC+S74 e 10nQ+S74 alcançaram valores próximos a 70°C, superando em cerca de 5°C os melhores resultados reportados para ligantes modificados com elastômeros (Kim & Lee, 2021), que avaliaram o desempenho de ligantes asfálticos modificados com elastômeros convencionais, como o SBS, em condições termoxidativas. Os autores reportaram que, mesmo após otimização de dosagem (tipicamente 3-5% em massa), esses modificadores alcançaram valores máximos de ponto de amolecimento entre 63-65°C após envelhecimento, com ganhos médios de 10-15 °C em relação ao ligante virgem.

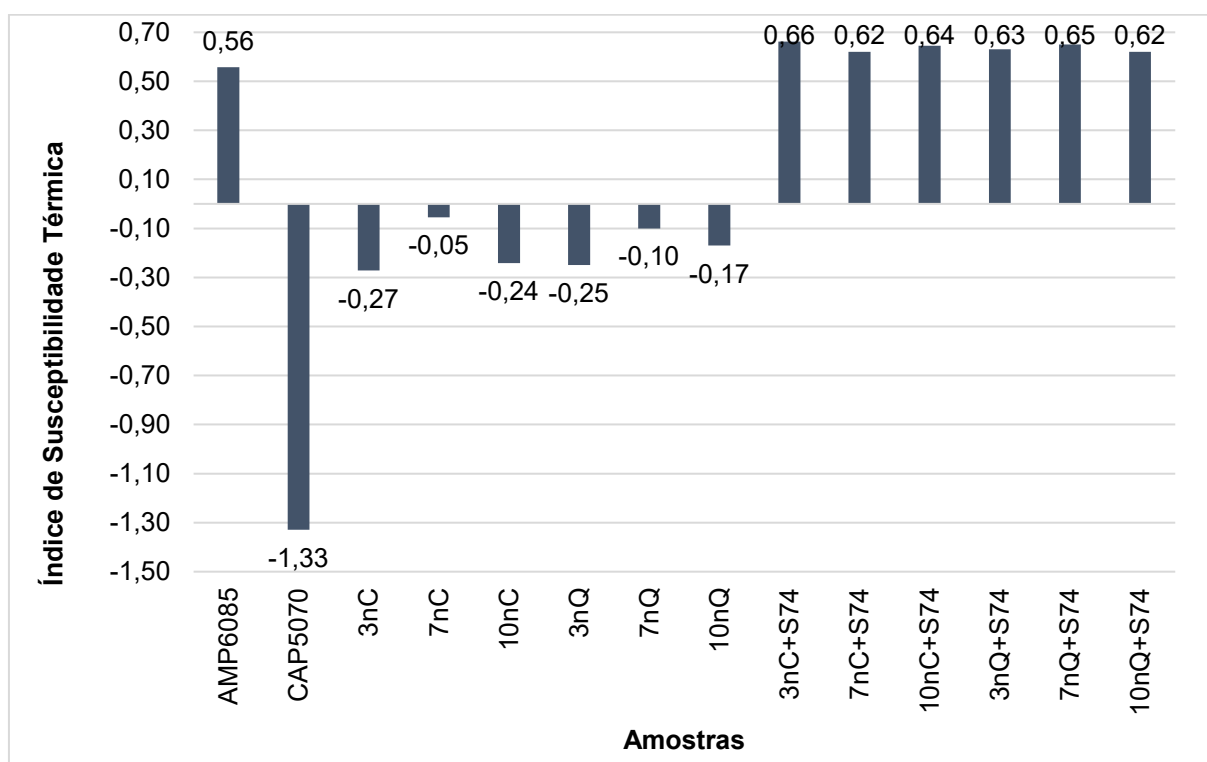
A relação teor-resposta observada nas formulações com 10% de nanopartículas reforça as conclusões de recentes estudos sobre ligação entre nanomateriais e polímeros (Chen *et al.*, 2023). Destaca-se o fato de que a nano-CaCO<sub>3</sub>, tradicionalmente considerada menos eficiente que a nano-Quartzito para aplicações em alta temperatura (Wang *et al.*, 2022), tenha alcançado desempenho comparável quando combinado com S74. Este fato pode ter importantes implicações econômicas, dada a maior acessibilidade do CaCO<sub>3</sub> por se tratar de um produto vendido em escala industrial e de custo inferior em comparação a outros nanomateriais.

Um ponto de amolecimento alto minimiza esse tipo de deformação, mantendo a superfície do pavimento mais uniforme e segura. Além disso, ligantes com ponto de amolecimento alto geralmente apresentam maior resistência ao envelhecimento e às variações de temperatura, aumentando a durabilidade e a vida útil do pavimento, o que se traduz em menores custos de manutenção e reparo ao longo do tempo. Em climas quentes, onde o asfalto pode atingir temperaturas extremas durante o dia, um ligante com ponto de amolecimento alto é essencial para garantir que o pavimento permaneça estável e funcional, evitando a necessidade de reparos frequentes.

### 5.2.3 Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)

A Figura 56 ilustra os resultados do IST para os ligantes em estudo. A análise permite verificar que os ligantes de referência AMP 60/85-E e CAP 50/70 apresentaram valor de IST dentro da faixa estabelecida pela ANP, entre -1,5 e +0,7, assim como todos os ligantes modificados com adição de nano- $\text{CaCO}_3$  com e sem terpolímero reativo S74.

**Figura 56 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo.**



A partir da análise dos dados de IST, contidos na Figura 56, é possível observar que o CAP 50/70, com IST de -1,33, mostra-se como o material mais susceptível a variações de temperatura, característica típica de ligantes convencionais não modificados. O AMP 60/85-E, por sua vez, apresenta melhor desempenho térmico (IST +0,56), servindo como referência positiva para ligantes modificados.

As nanopartículas isoladas demonstraram capacidade significativa de melhorar a resistência térmica. O nano- $\text{CaCO}_3$  mostrou-se particularmente eficaz, especialmente na concentração de 7% (IST -0,05), que reduziu a susceptibilidade térmica em 96% comparado ao CAP 50/70. O nano-Quartzito também apresentou

bons resultados, com destaque para a concentração de 7% (IST -0,10), alcançando 92% de redução na susceptibilidade.

Com a adição do terpolímero S74, todos os compostos alcançaram valores de IST entre +0,62 e +0,66. Estes resultados demonstram que o S74 não apenas melhora o desempenho térmico, mas praticamente elimina as diferenças entre os tipos de nanopartículas, criando uma formulação com excelente estabilidade térmica independente do nanomaterial utilizado.

Nota-se, também, que as concentrações de nanopartículas mostraram comportamento não linear. Enquanto 7% parece ser a dosagem ótima para os compostos sem S74, esta relação desaparece quando o terpolímero é adicionado, sugerindo que o S74 atua como principal agente modificador com as nanopartículas desempenhando um papel secundário no sistema. Na comparação entre os dois tipos de nanopartículas, o nano- $\text{CaCO}_3$  mostrou-se ligeiramente superior ao nano-Quartzito quando utilizado isoladamente, especialmente nas concentrações de 3% e 7%. Esta diferença, embora pequena, pode ser importante em aplicações onde se busca o máximo desempenho térmico sem o uso de modificadores poliméricos.

Para aplicações onde não se deseja usar polímeros, as formulações com 7% de nano- $\text{CaCO}_3$  representam a melhor opção, oferecendo estabilidade térmica próxima à de ligantes poliméricos. Já quando o uso de aditivos poliméricos é possível, todas as formulações testadas mostraram desempenho térmico positivo. A eficiência do sistema S74-nanopartículas, alcançando valores de IST superiores ao AMP 60/85-E, sugere que esta combinação pode representar uma alternativa superior aos modificadores convencionais, particularmente em regiões com grandes variações de temperatura onde a estabilidade térmica é crítica.

O desempenho do CAP 50/70 (IST -1,33) é consistente com observações de Airey (2003) sobre a alta dependência térmica de ligantes convencionais. Já a melhoria proporcionada pelas nanopartículas corrobora estudos como os de Yao *et al.* (2019), que demonstraram a capacidade de nano- $\text{CaCO}_3$  em reduzir a susceptibilidade térmica em até 80%. A superioridade do nano- $\text{CaCO}_3$  sobre o nano-Quartzito está em concordância com os achados de Goli *et al.* (2020), que atribuem este efeito à melhor dispersão e compatibilidade do carbonato com a matriz asfáltica.



Contudo, a diferença observada nesta pesquisa foi menos acentuada, sugerindo que o nano-Quartzito utilizado pode ter tido propriedades superficiais otimizadas.

Os resultados obtidos com o terpolímero S74 (IST  $\sim +0,65$ ) superam os reportados para outros modificadores poliméricos na literatura. Enquanto estudos como os de Behnood e Olek (2018) mostram que SBS convencional tipicamente alcança IST entre  $+0,2$  e  $+0,4$ , o sistema S74-nanopartículas atingiu valores significativamente maiores. Esta diferença pode estar relacionada à natureza reativa do S74, que conforme demonstrado por Farias *et al.* (2021) forma redes tridimensionais mais eficazes.

#### 5.2.4 Variação de massa após RTFO

A Tabela 23 apresenta os resultados das variações de massa dos ligantes produzidos nesse estudo a partir da incorporação de nano- $\text{CaCO}_3$  com e sem terpolímero elastomérico reativo S74. 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 pela ANP 897/2022, sendo possível sua utilização em obras rodoviárias.

**Tabela 23 - Variação de massa após RTFO dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
AMP 60/85-E	0,01%
CAP 50/70	0,33%
3% nano- $\text{CaCO}_3$	0,12%
7% nano- $\text{CaCO}_3$	0,07%
10% nano- $\text{CaCO}_3$	0,08%
3% nano-Quartzito	0,15%
7% nano-Quartzito	0,09%
10% nano-Quartzito	0,10%
3% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	0,09%
7% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	0,09%
10% nano- $\text{CaCO}_3$ + 1,8% S74	0,07%
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	0,09%
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	0,10%
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	0,08%

O ligante convencional CAP 50/70 apresentou a maior perda de massa (0,33%), valor que, embora dentro do limite normativo, é significativamente superior aos demais materiais testados, indicando uma maior susceptibilidade ao envelhecimento por oxidação quando comparado aos ligantes modificados. Este resultado era esperado, pois ligantes asfálticos convencionais geralmente apresentam menor resistência ao envelhecimento que os modificados, conforme observado em estudos como os de Petersen (2019).

O ligante AMP 60/85-E demonstrou bom desempenho com perda de massa mínima (0,01%), confirmando as vantagens de ligantes modificados em relação à resistência ao envelhecimento. Esta performance está alinhada com pesquisas que indicam que certos modificadores podem reduzir a oxidação do ligante durante o envelhecimento artificial.

Quanto aos ligantes modificados com nanopartículas, observa-se uma clara melhoria em relação ao CAP 50/70. Esta tendência corrobora estudos como os de Yao *et al.* (2018), que atribuem este efeito à capacidade das nanopartículas de atuarem como barreiras contra a difusão de oxigênio na matriz asfáltica. O nano-Quartzito também apresentou bons resultados, com a concentração de 7% mostrando desempenho similar ao do nano-CaCO<sub>3</sub> (0,09%), sugerindo que ambas as nanopartículas são eficientes na redução do envelhecimento, embora o nano-CaCO<sub>3</sub> apresente ligeira vantagem.

A adição do terpolímero S74 aos sistemas com nanopartículas resultou em melhorias adicionais, com todas as formulações apresentando perdas entre 0,07% e 0,10%. Estes valores são comparáveis aos melhores resultados obtidos com as nanopartículas isoladas, indicando que o S74 mantém ou até melhora ligeiramente a resistência ao envelhecimento. Particularmente notável é o desempenho da amostra 7nC+S74, que igualou o melhor resultado geral (0,07%), demonstrando o potencial desta combinação.

A análise das diferentes amostras revela que 7% parece ser a dosagem ótima para ambas as nanopartículas, tanto isoladas quanto combinadas com S74. Este resultado está alinhado com a literatura, que geralmente indica faixas ótimas entre 3%

e 10% (Santagata *et al.*, 2020), sugerindo que as características específicas das nanopartículas utilizadas neste estudo podem justificar concentrações ligeiramente maiores para obtenção do melhor desempenho. Ao se comparar os dois tipos de nanopartículas, o nano-CaCO<sub>3</sub> mostrou-se consistentemente superior ao nano-Quartzito, especialmente nas formulações sem S74. Esta diferença, embora pequena, pode ser atribuída à maior capacidade do carbonato de cálcio em formar uma rede mais homogênea na matriz asfáltica, como sugerido por estudos de microscopia eletrônica (Goli *et al.*, 2021).

Todos os ligantes testados atendem aos requisitos da norma ANP 897/2022, com os ligantes modificados - especialmente aqueles contendo nano-CaCO<sub>3</sub> e S74 - demonstrando superioridade significativa em termos de resistência ao envelhecimento por oxidação. Estes resultados reforçam a viabilidade técnica do uso de nanopartículas e terpolímeros como modificadores de ligantes asfálticos, não apenas para melhorar propriedades mecânicas, mas também para aumentar sua durabilidade frente aos processos de envelhecimento.

### 5.2.5 Ensaio de Recuperação Elástica (RE)

A caracterização de ligantes asfálticos elastomérico pela ANP nº32 se dá pela observação dos parâmetros Ponto de Amolecimento (PA) e Recuperação Elástica (RE), sendo o limite mínimo proposto para este segundo parâmetro 85% para ligantes elastomérico 60/85-E. Os resultados de RE estão sumarizados na Tabela 24.

**Tabela 24 - Recuperação elástica dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>Amostra</b>	<b>Recuperação Elástica</b>
AMP 60/85-E	AMP6085	86,00%
3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3nC+S74	75,50%
7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7nC+S74	75,50%
10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10nC+S74	75,50%
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	3nQ+S74	76,00%
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	7nQ+S74	75,50%
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	10nQ+S74	76,00%

A análise dos dados contidos na Tabela 24 indica que o ligante de referência AMP 60/85-E encontra-se dentro dos padrões exigidos pela norma vigente. Além disso, a adição de 1,8% de terpolímero reativo S74 confere ao ligante asfáltico resultante uma recuperação elástica semelhante àquela apresentada pelo AMP 55/75-E, também utilizado em pavimentos de alto desempenho. Por fim, o aumento na quantidade de nano-CaCO<sub>3</sub> e nano-Quartzito na composição do ligante não interfere na recuperação elástica. Isto é desejável, pois apesar de aumentar a rigidez do ligante asfáltico, as nanopartículas não prejudicam as propriedades de elasticidade conferidas pela adição do terpolímero reativo S74.

### 5.2.6 Estabilidade à estocagem

Os resultados do ensaio de separação de fase para os ligantes modificados com nanopartículas estudados nessa pesquisa estão mostrados na Tabela 25, dados pela diferença do ponto de amolecimento (PA) do topo do recipiente após estocagem, e PA de amostra da base.

**Tabela 25 - Estabilidade à estocagem dos ligantes em estudo.**

Descrição	Amostra	PA Topo (°C)	PA Base (°C)	Diferença (°C)
AMP 60/85-E	AMP6085	61,0	63,0	2,0
CAP 50/70	CAP5070	-	-	-
3% nano-CaCO <sub>3</sub>	3nC	53,0	54,0	1,0
7% nano-CaCO <sub>3</sub>	7nC	54,0	55,0	1,0
10% nano-CaCO <sub>3</sub>	10nC	53,0	54,5	1,5
3% nano-Quartzito	3nQ	54,0	55,5	1,5
7% nano-Quartzito	7nQ	55,0	57,0	2,0
10% nano-Quartzito	10nQ	53,0	55,0	2,0
3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	3nC+S74	61,0	61,5	0,5
7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	7nC+S74	63,0	64,0	1,0
10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	10nC+S74	63,5	65,0	1,5
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	3nQ+S74	62,0	64,0	2,0
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	7nQ+S74	63,0	65,0	2,0
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	10nQ+S74	63,0	65,0	2,0

A análise dos dados de estabilidade à estocagem apresentados na Tabela 25 mostra variações na diferença de temperatura entre as amostras coletadas do topo e da base dos tubos de ensaio, após o armazenamento térmico dos ligantes asfálticos

modificados. A estabilidade à estocagem é um parâmetro importante para avaliar a compatibilidade entre o ligante e os modificadores adicionados, já que uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) superior a 5 °C, segundo a especificação da norma ASTM D7173, pode indicar separação de fases durante o armazenamento.

Os ligantes modificados apenas com nanopartículas, tanto de carbonato de cálcio quanto de rejeito da mineração quartzito, apresentaram diferenças variando entre 1,0 °C e 2,0 °C, valores que indicam uma boa estabilidade, mas que ainda evidenciam uma leve tendência à sedimentação das partículas, especialmente em maiores teores. Esse comportamento é esperado, pois as nanopartículas, apesar de promoverem aumento da viscosidade e melhorias no desempenho mecânico, não possuem, por si só, grande capacidade de manter dispersão homogênea em longo prazo.

Por outro lado, os ligantes modificados com a combinação de nanopartículas e o terpolímero reativo S74 apresentaram diferenças de temperatura ainda menores, variando entre 0,5 °C e 2,0 °C. Isso indica que a presença do S74 melhora substancialmente a estabilidade térmica dos sistemas, possivelmente devido à formação de ligações químicas entre o polímero e a matriz asfáltica, o que favorece uma melhor integração dos aditivos na fase contínua. Em particular, o sistema 3% nano-CaCO<sub>3</sub> + 1,8% S74 apresentou a menor diferença de temperatura (0,5 °C), evidenciando excelente estabilidade e compatibilidade entre os componentes.

Esses resultados corroboram os estudos de Zhang *et al.* (2019) que demonstram que a introdução de polímeros reativos pode promover maior homogeneidade e reduzir significativamente a tendência de separação de fases em ligantes modificados. Além disso, os valores observados são inferiores ao limite de 5 °C preconizado pela norma, o que confirma que todos os sistemas analisados apresentam estabilidade à estocagem adequada para aplicações práticas. Dessa forma, conclui-se que a modificação com S74 não apenas melhora o desempenho mecânico e térmico do ligante, como também contribui positivamente para sua estabilidade física em condições de estocagem prolongada.

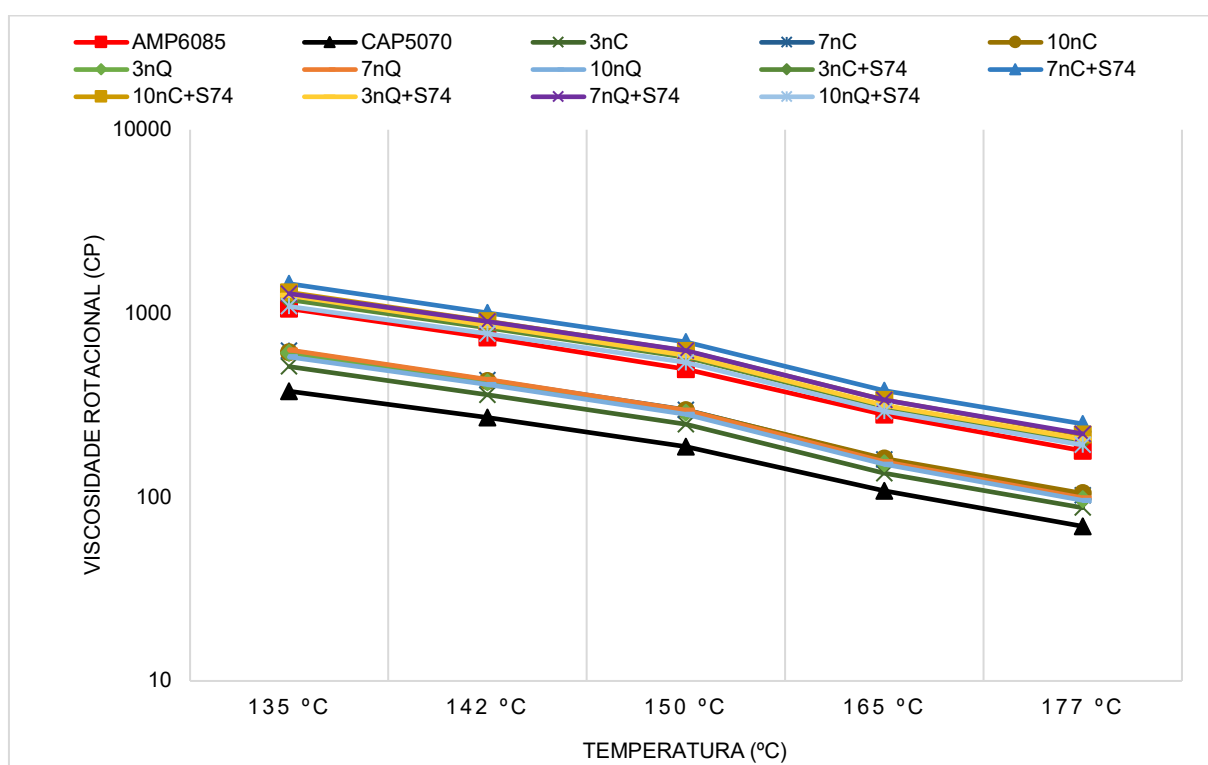
### 5.3 Determinação das propriedades reológicas dos ligantes modificados com nanopartículas

Nas seções subsequentes são apresentados e analisados os resultados obtidos a partir dos ensaios reológicos descritos na Etapa 3 da metodologia, utilizados para determinar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de carbonato de cálcio (nano- $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração do quartzito (nano-Quartzito). Estas análises visam fornecer uma compreensão detalhada das alterações reológicas induzidas pela incorporação dessas nanopartículas nos ligantes asfálticos investigados.

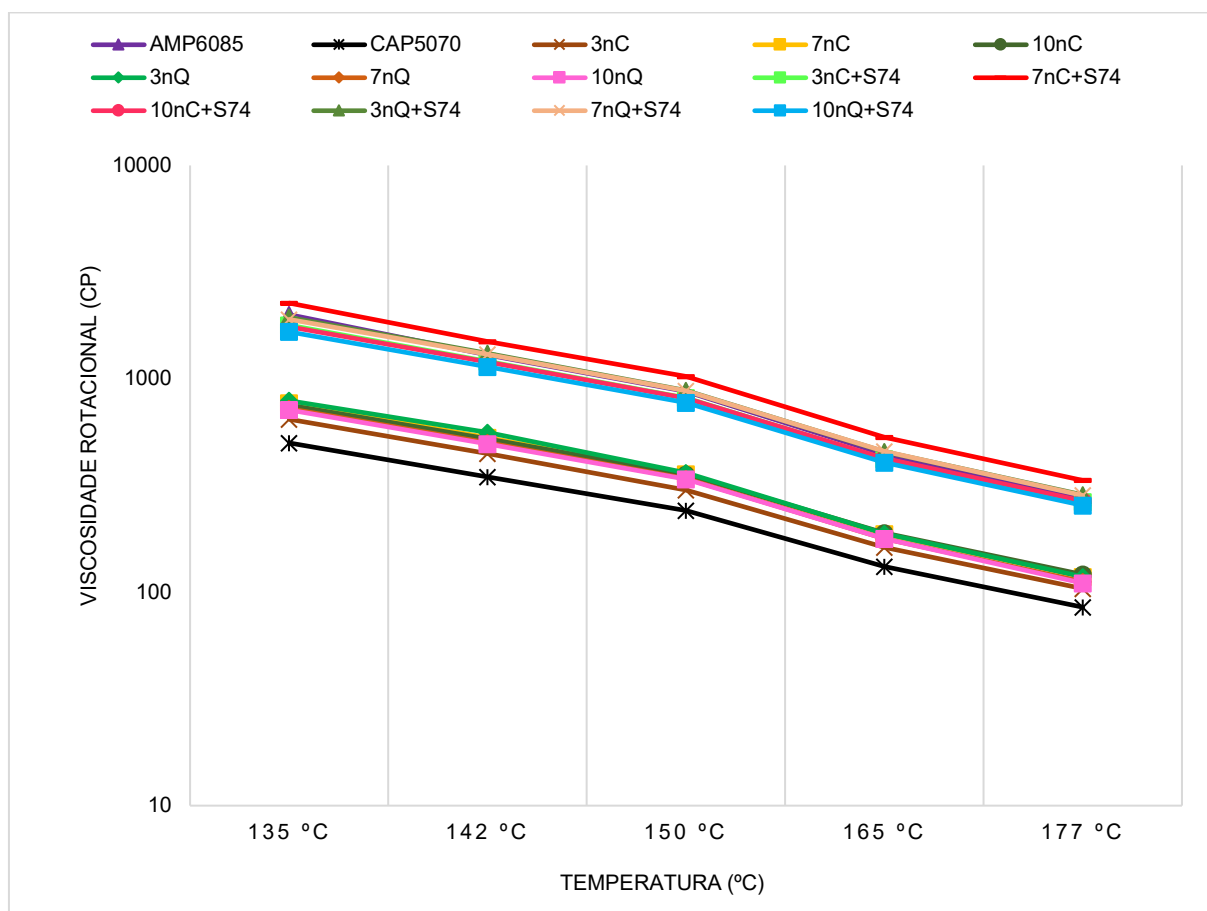
#### 5.3.1 Viscosidade rotacional dos ligantes modificados com nanopartículas

As viscosidades rotacionais obtidas com o ligante asfáltico de referência e os ligantes asfálticos modificados pelas nanopartículas em estudo estão ilustradas na Figura 57 e Figura 58 na sequência, antes e após o procedimento RTFO respectivamente.

Figura 57 - Gráficos de viscosidade rotacional antes do RTFO dos ligantes em estudo.



**Figura 58 - Gráficos de viscosidade rotacional após RTFO dos ligantes em estudo.**



A análise dos resultados permite observar que o CAP 50/70 como é o ligante menos viscoso, dentre os analisados. A adição das nanopartículas proporciona um acréscimo na viscosidade aparente do ligante em todas as temperaturas ensaiadas. As amostras com 7 e 10% de nano-CaCO<sub>3</sub> apresentam curva de viscosidade praticamente idênticas, o que reforça a ideia de que acima de 7% de nano-CaCO<sub>3</sub> no material compósito ocorre saturação, não havendo incremento na viscosidade. Também é possível notar que os ligantes após RTFO possuem maiores viscosidades, resultado já esperado devido o procedimento de envelhecimento tornar os ligantes mais rígidos.

Com relação aos ligantes modificados com 3, 7 e 10% de nano-CaCO<sub>3</sub> e 1,8% de terpolímero reativo S74 observa-se viscosidades antes do RTFO superior à do ligante de referência AMP 60/85-E. A mistura com 7% de nano-CaCO<sub>3</sub> e polímero

apresentou viscosidade superior ao ligante de referência em ambas as situações, tanto antes quanto após RTFO.

Os ligantes asfálticos que apresentam maiores viscosidades indicam uma maior resistência ao fluxo quando submetidos a tensões de cisalhamento. Estudos de Ferreira (2017), Li *et al.* (2021) e Mirsepahi, Tanzadeh e Ghanoon (2020) indicam que o aumento da viscosidade observado nos ligantes modificados com nano- $\text{CaCO}_3$  tende a ser benéfico para o desempenho em relação à deformação permanente. Essa observação é corroborada por Ali *et al.* (2017) e Hamed, Nejad e Oveisi (2015) que também verificaram um aumento da viscosidade aparente com a incorporação de nano- $\text{CaCO}_3$  em matrizes asfálticas.

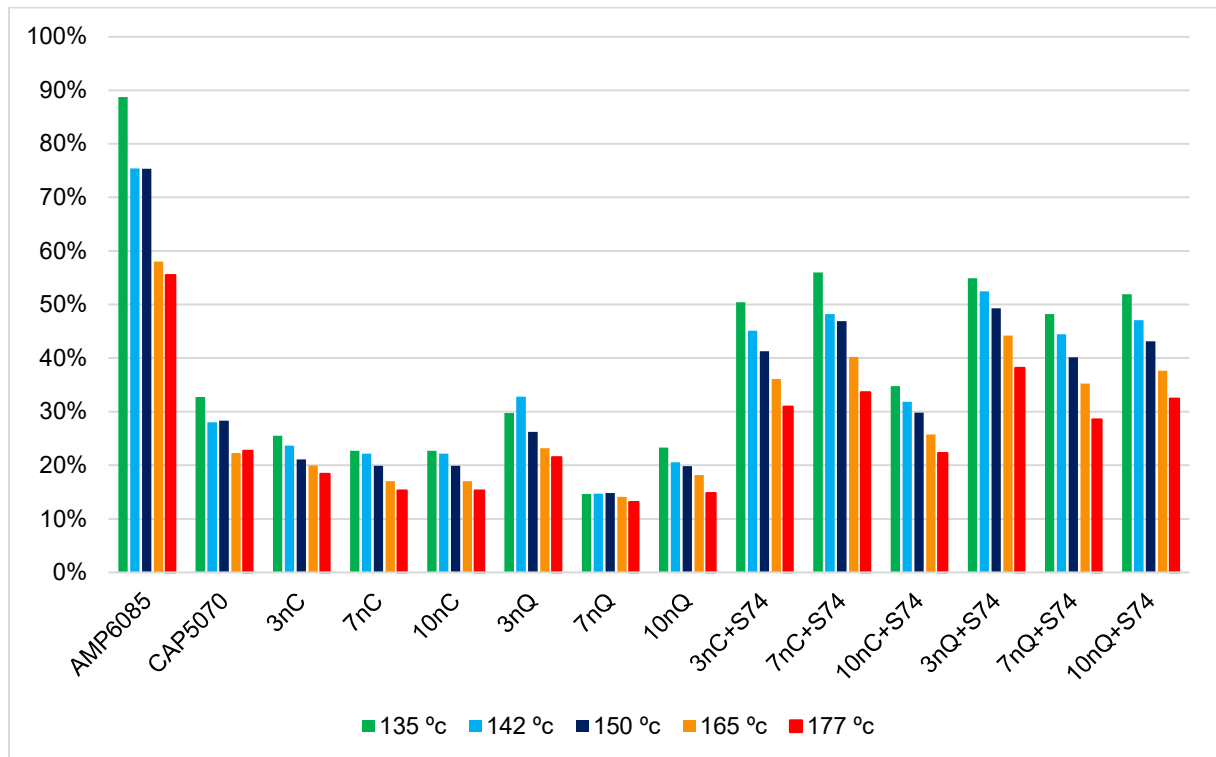
Entretanto, o aumento das temperaturas empregadas nas etapas de compactação e usinagem pode prejudicar a trabalhabilidade do ligante, assim como eleva o custo de energia necessário para atingir essas temperaturas.

Outro parâmetro avaliado foi a resistência ao envelhecimento do ligante com as nanopartículas carbonato de cálcio pela alteração da viscosidade antes e após o procedimento de RTFO, este deve-se ao índice de envelhecimento de viscosidade (IEV), calculado conforme Equação 25:

Os valores do IEV para os ligantes incorporados com os teores de nano- $\text{CaCO}_3$  estão expressos na Figura 59. Comparado com o ligante de referência, houve uma redução do índice de envelhecimento nos ligantes modificados com nano- $\text{CaCO}_3$  em todos os teores para todas as temperaturas avaliadas. Os ligantes com adição de polímero apresentaram valor de IEV inferior ao do ligante de referência AMP 60/85-E para todos os teores de adição em todas as temperaturas. Com os fatos observados, é possível concluir que o modificador diminuiu a sensibilidade ao envelhecimento RTFO, aumentando sua resistência a oxidação, tanto o para os ligante com e sem polímero.



**Figura 59 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo.**



### 5.3.2 Grau de desempenho (PG) dos ligantes modificados com nanopartículas

Na Tabela 26 estão apresentados os resultados do grau de desempenho, ou temperaturas de PG, além da estimativa de falha (PG contínuo) dos ligantes asfálticos modificados com nano-CaCO<sub>3</sub> produzidos nesta pesquisa.

**Tabela 26 - - Resultados do grau de desempenho (PG) e estimativa de falha dos ligantes em estudo.**

Amostra	Temperatura PG (°C)		Estimativa de falha - PG contínuo (°C)	
	Antes RTFO	Após RTFO	Antes RTFO	Após RTFO
<b>AMP 60/85-E</b>	70	70	75,4	72,8
CAP 50/70	64	64	66,7	62,6
3% nano-CaCO <sub>3</sub>	70	70	70,7	69,8
7% nano-CaCO <sub>3</sub>	70	70	72,7	71,9
10% nano-CaCO <sub>3</sub>	70	70	70,6	69,5
3% nano-Quartzito	70	70	73,7	70,4
7% nano-Quartzito	70	64	71,6	68
10% nano-Quartzito	70	64	71,5	68,3
3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	70	70	74	72,9
7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	70	70	75,7	75

Amostra	Temperatura PG (°C)		Estimativa de falha - PG contínuo (°C)	
	Antes RTFO	Após RTFO	Antes RTFO	Após RTFO
10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	70	70	75,9	74,9
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	76	70	76,2	73,2
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	76	70	76,6	73
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	70	70	73,7	70,9

A análise da Tabela 26 permite verificar que os ligantes contendo apenas nanopartículas de carbonato de cálcio ou de rejeito da mineração do quartzito apresentaram desempenho superior ao CAP 50/70, cuja temperatura PG contínua caiu de 66,7 °C para 62,6 °C após o RTFO. Em comparação, as formulações com 3%, 7% e 10% de nano-CaCO<sub>3</sub> mantiveram o PG de 70 °C e apresentaram valores contínuos mais elevados, variando de 70,6 °C a 72,7 °C antes do RTFO e de 69,5 °C a 71,6 °C após. Essa melhora pode indicar que o CaCO<sub>3</sub> atua como um reforço térmico efetivo, aumentando a resistência ao envelhecimento oxidativo — efeito também descrito na literatura, onde as partículas minerais reduzem a volatilização de compostos leves e contribuem para a estabilidade reológica do ligante.

As formulações com nano-Quartzito também superaram o CAP 50/70 nas concentrações de 3% e 7%, mas o desempenho caiu na formulação com 10%, cujo PG caiu para 64 °C após o RTFO. Isso sugere uma menor eficiência do quartzito como modificador térmico em comparação com o CaCO<sub>3</sub>, possivelmente devido à sua morfologia mais irregular e à menor interação com a matriz asfáltica, como observado nas micrografias MET e respaldado por estudos como os de Xie *et al.* (2015).

O ligante de referência AMP 60/85-E, que apresenta bom desempenho térmico (PG contínuo de 75,4 °C antes do RTFO e 72,8 °C após), foi superado pelas formulações contendo S74, tanto com nano-CaCO<sub>3</sub> quanto com nano-quartzito. Destaque para a amostra com 7nC+S74, que atingiu PG contínuo de 75,9 °C antes e 74,9 °C após o RTFO, e para a amostra com 3nQ+S74, com valores de 76,2 °C e 72,3 °C, respectivamente.

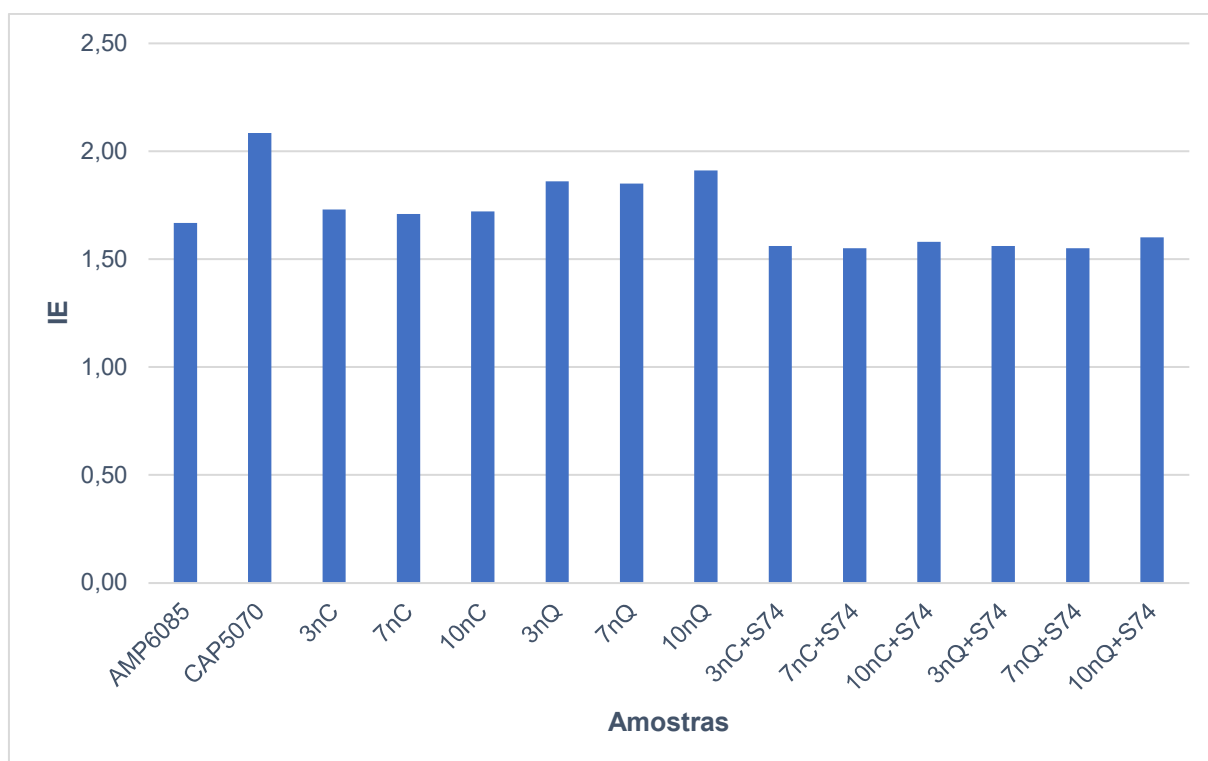
Esses resultados evidenciam a eficiência do S74 na melhoria da resistência térmica dos ligantes, funcionando como compatibilizante entre as nanopartículas e o ligante asfáltico, além de promover uma possível reticulação leve na matriz asfáltica.

A atuação do S74, documentada por autores como Zhang *et al.* (2019), contribui para reduzir a mobilidade dos componentes voláteis, elevar a estabilidade térmica e reológica do ligante e potencializar o efeito das nanopartículas.

Em síntese, enquanto as nanopartículas isoladas conferem melhorias importantes em relação ao ligante convencional, o uso combinado com o terpolímero S74 não apenas iguala, mas em muitos casos supera o desempenho de um ligante comercialmente modificado como o AMP 60/85-E, configurando uma alternativa técnica viável para ligantes asfálticos de alto desempenho.

A partir da relação entre os dados de  $|G^*|/\sin(\delta)$  antes e após procedimento RTFO foi possível calcular os índices de envelhecimento (IE) como mostrado na Figura 60. De acordo com os dados da pesquisa de Liu *et al.* (2022), quanto maior o IE mais envelhecido está a amostra de ligante asfáltico. Zhang *et al.* (2018) demonstra que alguns agentes modificadores retardam o processo de envelhecimento.

Figura 60- Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos modificados com nanopartículas.



Por meio da análise do gráfico ilustrado na Figura 60 constata-se que o ligante CAP 50/70 apresentou o maior IE (2,08), evidenciando elevada suscetibilidade ao

envelhecimento térmico, o que está em conformidade com os achados de Airey (2003), que apontam os ligantes convencionais como os mais sensíveis aos processos oxidativos e à perda de frações leves.

O ligante AMP 60/85-E apresentou valor inferior (1,67), confirmando a literatura, que aponta que modificações com polímeros, como SBS e EVA, promovem maior estabilidade térmica devido à formação de redes tridimensionais que restringem a mobilidade das frações voláteis e reduzem a difusão de oxigênio (Yao *et al.*, 2013; Lu & Isacsson, 2000).

Nos ligantes modificados apenas com nano- $\text{CaCO}_3$ , os valores variaram entre 1,71 e 1,73, com pouca dispersão entre os diferentes teores (3%, 7% e 10%). Esse comportamento está de acordo com estudos recentes (Zhou *et al.*, 2020; Goh *et al.*, 2021), os quais demonstram que o uso de nano cargas inorgânicas pode atuar como barreira física à oxidação, promovendo ganhos marginais na resistência ao envelhecimento, especialmente quando bem dispersas na matriz asfáltica.

Por outro lado, os ligantes modificados com nano-Quartzito apresentaram valores de IE ligeiramente superiores (entre 1,85 e 1,91), indicando efeito estabilizante menos eficaz em comparação ao nano- $\text{CaCO}_3$ . Esse resultado pode estar relacionado à menor reatividade superficial do quartzito, composto majoritariamente por sílica, cuja interação com a matriz orgânica é mais limitada — como relatado por Xu *et al.* (2017), que observou desempenho inferior em ligantes modificados com sílica em comparação com carbonatos funcionais.

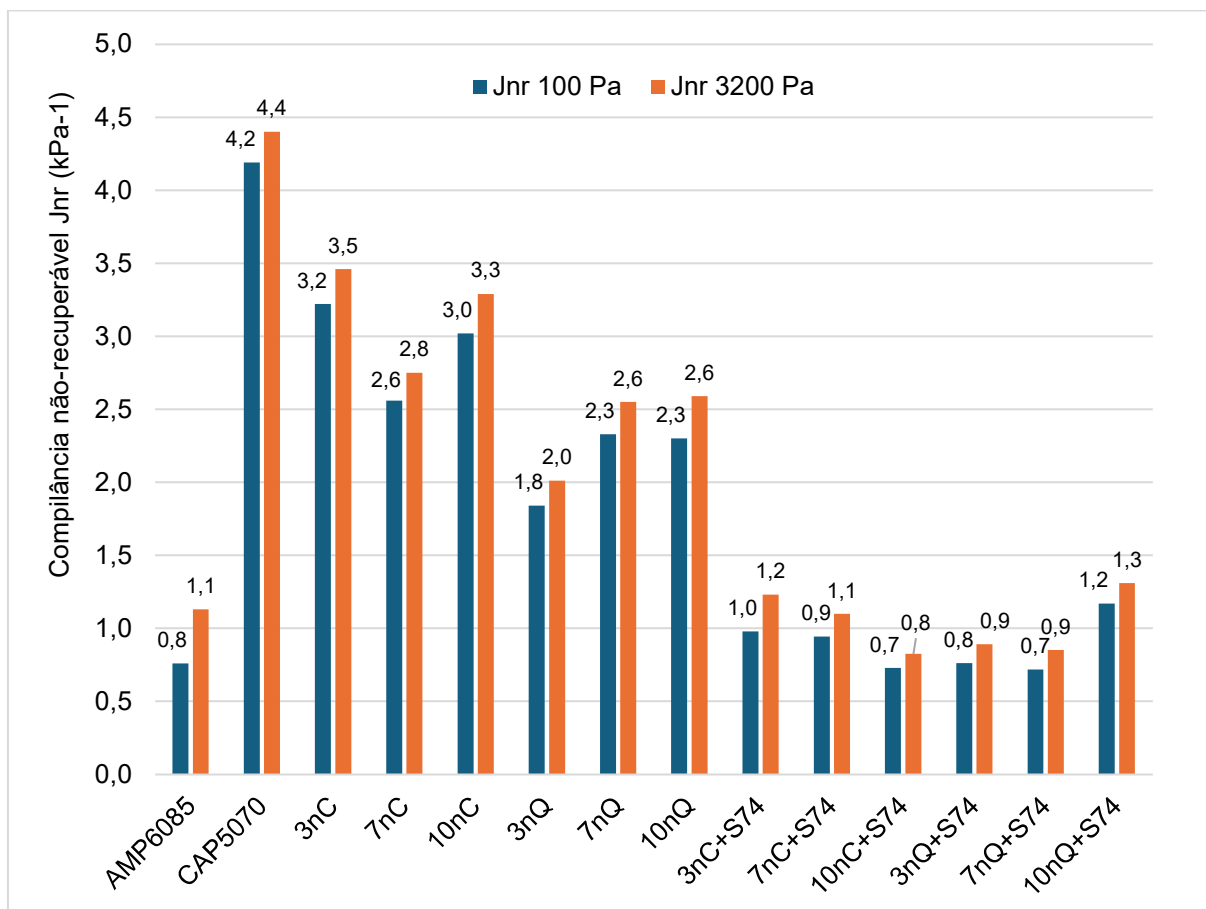
Os ligantes modificados com a combinação de nanopartículas e o terpolímero reativo S74 apresentaram os menores valores de IE, entre 1,55 e 1,60. Esses resultados indicam um efeito estabilizante marcante, atribuído à presença do S74, que, por seu caráter reativo, forma ligações químicas com grupos polares do ligante, criando uma estrutura mais coesa e menos suscetível à oxidação, como sugerido por estudos de Oliveira *et al.* (2021) e Cao *et al.* (2019). A similaridade entre os valores dos ligantes com S74, independentemente do tipo e teor de nanopartícula, reforça a predominância do efeito do terpolímero sobre os aditivos minerais.

### **5.3.3 Fluência e recuperação de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas sob tensão múltipla (MSCR)**

Para a determinação das propriedades de deformação permanente dos ligantes produzidos nessa pesquisa foram obtidos os valores do percentual de recuperação (%R) e da compliância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) 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, conforme especificação Superpave que utiliza o parâmetro  $G^*/\sin\delta$  para caracterizar a resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente.

A Figura 61 na sequência ilustra os resultados de  $J_{nr}$  para o ligante de referência e os ligantes modificados com nanopartículas com e sem polímero nesta pesquisa nas respectivas temperaturas de PG. Esse parâmetro permite avaliar a suscetibilidade a deformação permanente dos ligantes. É possível verificar que a modificação do ligante de referência CAP 50/70 com nanopartícula de  $\text{CaCO}_3$  reduziu os valores de  $J_{nr}$  na temperatura de PG dos ligantes, indicando que a modificação proporciona maior resistência a deformação permanente, sendo um indicador positivo para essa modificação. Além disso, observa-se que os ligantes asfálticos produzidos a partir da modificação do CAP 50/70 e adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e terpolímero reativo S74 resultou em materiais compósitos com propriedades semelhantes de resistência à deformação permanente do ligante asfáltico modificado com polímero de referência (AMP 60/85-E).

**Figura 61 - Compliâncias não-recuperáveis a 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo.**



Os dados ilustrados na Figura 61 indicam que o ligante CAP 50/70 apresentou os piores resultados, com  $J_{nr3200} = 4,4 \text{ kPa}^{-1}$ , indicando alta deformabilidade. A adição de nano- $\text{CaCO}_3$  (3nC, 7nC, 10nC) reduziu os valores de  $J_{nr}$ , com destaque para a amostra 7nC que apresentou  $J_{nr3200} = 2,8$ , o que representa um ganho de desempenho em relação ao CAP 50/70, porém ainda com baixa resistência comparado a ligantes modificados com polímero. O mesmo comportamento foi observado para as formulações com nano-quartzito (3nQ, 7nQ, 10nQ), sendo o melhor desempenho obtido com 3%, com  $J_{nr3200} = 2,0$ .

O ligante AMP 60/85-E apresentou menor tendência à deformação permanente, com valores de  $J_{nr3200} = 1,1$ , servindo como padrão para comparações com os ligantes modificados com o terpolímero S74. Ao se comparar o AMP com as amostras que incluem S74 combinado com nanopartículas, verifica-se que todas superaram o desempenho do ligante comercial, especialmente as formulações com

3% ou 7% de nanopartículas. A amostra com 3nC+S74 apresentou  $J_{nr3200} = 1,2$ , desempenho próximo ao AMP. No entanto, o melhor desempenho geral foi observado nas formulações com nano-Quartzito + S74, como no caso de 7nQ+S74, que apresentou os menores valores de  $J_{nr}$ : 0,7 e 0,8, indicando elevada resistência à deformação permanente.

Esses resultados confirmam que, enquanto as nanopartículas isoladamente já contribuem para a melhoria do desempenho reológico, a presença do terpolímero reativo S74 é decisiva para a significativa redução da deformação permanente, promovendo melhor interação entre matriz asfáltica e as nanopartículas. A literatura também aponta que terpolímeros reativos aumentam a estrutura tridimensional do ligante por reações químicas com grupos funcionais do asfalto, o que melhora a recuperação elástica (Zhang *et al.*, 2021; Yao *et al.*, 2019), sendo esses dados compatíveis com os resultados observados neste estudo.

Segundo a AASHTO M320:2021, existe uma relação entre os valores obtidos para  $J_{nr}$  a 3200 Pa e a classe de tráfego. Essa relação está apresentada na Tabela 27 na sequência.

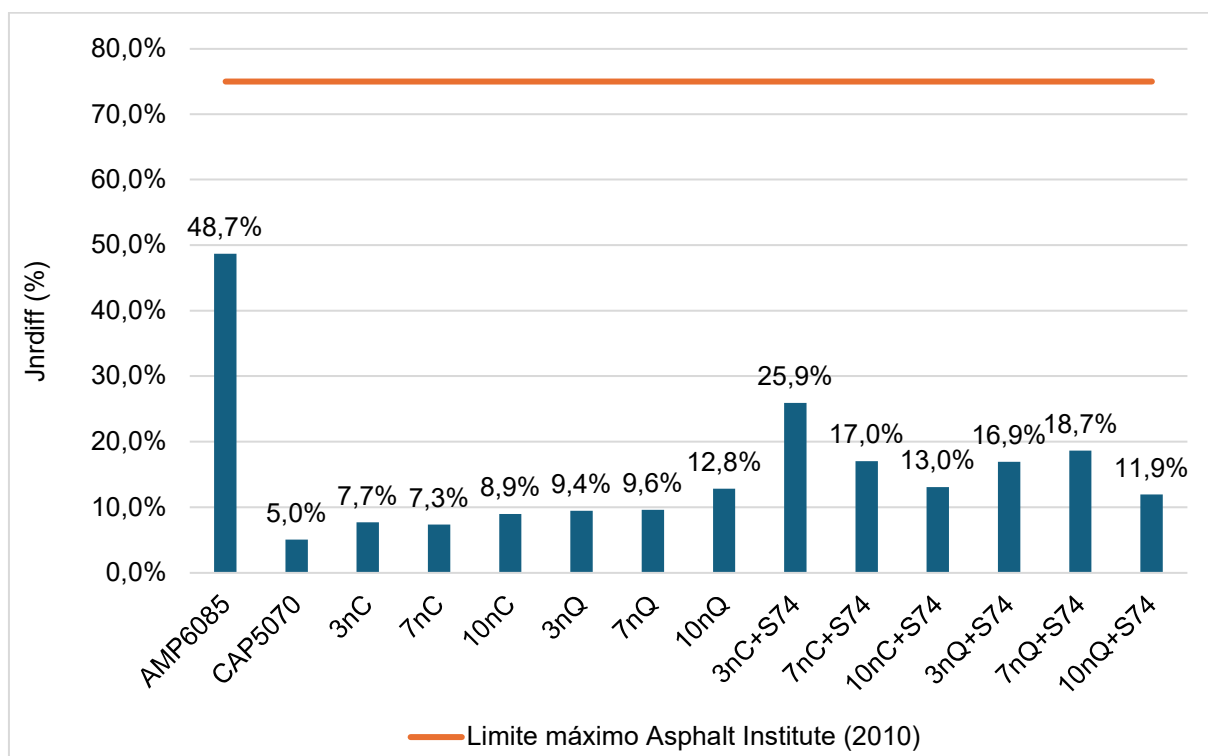
**Tabela 27- Classificação do nível de tráfego com relação ao  $J_{nr}$  segundo a FHWA dos ligantes em estudo.**

Amostra	$J_{nr}$ a 3200 Pa	Classificação
AMP 60/85-E	1,13	Pesado (H)
CAP 50/70	4,40	Padrão (S)
3% nano-CaCO <sub>3</sub>	3,46	Padrão (S)
7% nano-CaCO <sub>3</sub>	2,75	Padrão (S)
10% nano-CaCO <sub>3</sub>	3,29	Padrão (S)
3% nano-Quartzito	2,01	Padrão (S)
7% nano-Quartzito	2,55	Padrão (S)
10% nano-Quartzito	2,59	Padrão (S)
3% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	1,23	Pesado (H)
7% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	1,10	Pesado (H)
10% nano-CaCO <sub>3</sub> + 1,8% S74	0,83	Muito Pesado (V)
3% nano-Quartzito + 1,8% S74	0,89	Muito Pesado (V)
7% nano-Quartzito + 1,8% S74	0,85	Muito Pesado (V)
10% nano-Quartzito + 1,8% S74	1,31	Pesado (H)

Por meio da análise dos dados contidos da Tabela 27 é possível observar que, em se tratando dos ligantes asfálticos com adição de nanopartículas sem polímero, não houve alteração na classificação de nível de tráfego com o aumento da quantidade de nanopartícula adicionada em relação ao ligante asfáltico de referência (CAP 50/70). Já para os ligantes asfálticos produzidos a partir da adição de nano- $\text{CaCO}_3$  ou nano-Quartzito e terpolímero reativo S74, percebe-se que as misturas 10nC+S74, 3nQ+S74 e 7nQ+S74 apresentaram classificação de nível de tráfego Muito Pesado (V), crescendo um nível em relação ao ligante asfáltico de referência AMP 60/85-E

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 62 expõe os resultados para  $J_{nr,diff}$  dos ligantes de referência e modificados com nano- $\text{CaCO}_3$  e nano-Quartzito desse estudo, sendo possível observar que todos os ligantes apresentaram percentual inferior do preconizado pela norma.

**Figura 62 –  $J_{nr,diff}$  para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo.**



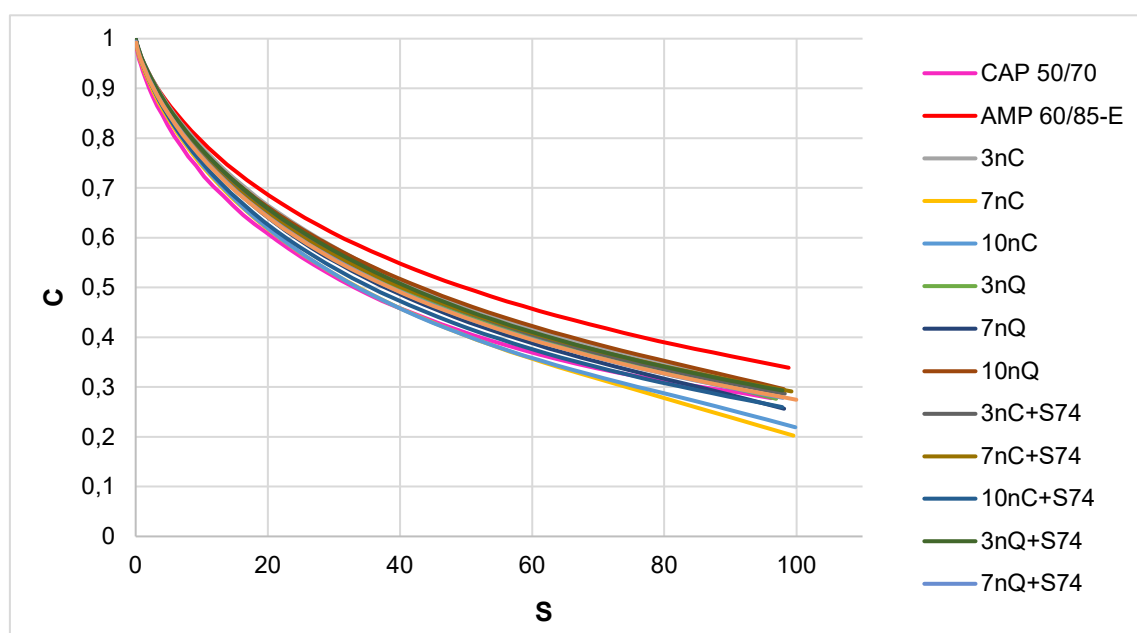


Na Figura 62 também foi possível notar que para todos os ligantes modificados sem adição de polímero houve um aumento do  $J_{nr,diff}$  com relação ao ligante de referência CAP 50/70, portanto a modificação tornou os ligantes mais sensíveis a mudanças de tensões. Já para os ligantes com adição de nano- $\text{CaCO}_3$  e polímero, ao se aumentar o teor de incorporação de nanopartícula de carbonato de cálcio, observa-se uma tendência de redução na sensibilidade de mudança de tensões nos ligantes asfálticos produzidos em relação ao ligante asfáltico de referência AMP 60/85-E. Resultados semelhantes ao dessa pesquisa são encontrados na literatura como Liu *et al.* (2018), Melo Neto *et al.* (2022), Wang *et al.* (2021b), Zhang *et al.* (2018), Marinho Filho *et al.* (2019), Sousa Neto *et al.* (2024).

### 5.3.4 Varredura Linear de Amplitude – LAS

De forma análoga aos ligantes modificados com micropartículas, o ensaio LAS dos ligantes modificados com partículas nanométricas foi conduzido conforme o método AASHTO T391-20. A partir do procedimento, obteve-se as curvas de integridade (C) em função do dano acumulado (S) para os ligantes analisados, conforme apresentado na Figura 63, utilizando o modelo de falha baseado na pseudodeformação máxima armazenada (PSE).

**Figura 63 – Curva de integridade (C) versus dano acumulado (S) com base na PSE dos ligantes em estudo.**



Por meio da análise das curvas ilustradas na Figura 63 é possível observar que o ligante convencional CAP 50/70 apresenta o desempenho menos favorável, com uma curva que decai rapidamente, indicando uma baixa capacidade de dissipar energia e uma propensão elevada à fissuração. Esse comportamento é característico de ligantes não modificados, que possuem menor flexibilidade e menor capacidade de recuperação elástica após deformações repetidas.

Por outro lado, o ligante AMP 60/85-E apresentou uma degradação gradual da integridade, mantendo valores mais altos de C ao longo do aumento do dano acumulado. Isso ocorre porque os polímeros conferem maior elasticidade ao ligante, melhorando sua capacidade de deformação sem ruptura e aumentando sua resistência à fadiga. Essa característica é importante em regiões com grandes variações térmicas ou tráfego intenso, onde a flexibilidade do material é essencial para evitar o aparecimento precoce de trincas.

A incorporação de nano- $\text{CaCO}_3$  mostra efeitos distintos dependendo do teor utilizado. De acordo com Yao *et al.* (2013), nanopartículas de carbonato de cálcio atuam principalmente como reforço mecânico, aumentando a rigidez do ligante. Entretanto, estudos de Ghile (2006) indicam que este aumento de rigidez pode vir acompanhado de redução na capacidade de relaxamento de tensões, explicando o desempenho intermediário observado nas curvas. Em contraste, o nano-Quartzito apresenta melhor desempenho, particularmente em teores de 7% e 10%, concordando com as observações de Santagata *et al.* (2015) sobre a eficiência de nanopartículas de sílica na melhoria das propriedades reológicas de ligantes asfálticos.

A nano- $\text{CaCO}_3$ , devido à sua natureza mineral e morfologia particulada, atua como um agente de reforço, aumentando a rigidez do ligante e melhorando sua resistência inicial à deformação. No entanto, sua eficiência na dissipação de energia é limitada, o que se reflete em curvas que, embora superiores ao CAP 50/70, ainda apresentam um declínio considerável da integridade em níveis elevados de dano. Já o nano-Quartzito, por sua estrutura cristalina e maior dureza, proporciona um reforço mais eficiente, resultando em curvas de integridade mais estáveis, especialmente em teores mais altos (7% e 10%). A maior compatibilidade do quartzo com a matriz

asfáltica e sua capacidade de distribuir tensões de forma mais homogênea explicam esse desempenho superior.

A adição do terpolímero reativo S74 ao ligante modificado com nanopartículas, potencializa a resistência à fadiga, criando uma ligação eficiente com os nanomateriais. O S74 atua como um agente de ligação, melhorando a adesão entre os componentes do ligante e aumentando sua coesão interna. Quando combinado com o nano-Quartzito, a resistência à fadiga é ainda mais potencializada, pois o terpolímero preenche microvazios e cria uma rede polimérica mais contínua, que absorve e redistribui as tensões de forma mais eficaz. Isso se traduz em curvas de integridade que permanecem elevadas mesmo após ciclos significativos de dano, como observado nas misturas 10nQ+S74 e 7nQ+S74. Em comparação, as misturas com nano-CaCO<sub>3</sub> e S74 também apresentam melhorias, mas em menor grau, devido às limitações intrínsecas do carbonato de cálcio em relação à dissipação de energia.

Um aspecto importante a ser destacado é a diferença de desempenho entre os teores de nanomateriais. Misturas com 3% de nano-Quartzito ou nano-CaCO<sub>3</sub> mostram ganhos modestos, enquanto teores de 7% e 10% proporcionam maiores ganhos, indicando que existe uma concentração ótima para maximizar os benefícios desses modificadores, o que corrobora com os outros ensaios de caracterização apresentados. Além disso, a combinação de altos teores de nano-Quartzito com o terpolímero S74 resulta em um material com potencial de boa durabilidade, capaz de suportar cargas cíclicas prolongadas sem perda acentuada de integridade.

Em termos práticos, esses resultados sugerem que, para aplicações em pavimentos sujeitos a condições severas de tráfego e clima, a utilização de ligantes modificados com nano-Quartzito (7-10%) e terpolímero reativo S74 é a opção mais vantajosa, oferecendo um equilíbrio ideal entre rigidez, flexibilidade e resistência à fadiga. O AMP 60/85-E ainda é uma alternativa viável, especialmente em casos em que a disponibilidade de nanomateriais é limitada, mas seu desempenho é inferior ao das formulações com nano-Quartzito e S74. Já o nano-CaCO<sub>3</sub> pode ser considerado em situações em que um reforço moderado é suficiente, mas sem alcançar os níveis de desempenho do quartzito.

Estudos de He *et al.* (2021) sobre modificação de ligantes asfálticos com nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) revelaram uma relação inversa entre a magnitude do dano e a integridade do material, observando-se redução progressiva do parâmetro C com o acúmulo de dano. A pesquisa demonstrou aumento significativo na vida útil à fadiga nos ligantes modificados, com melhoria proporcional ao teor de SiO<sub>2</sub> incorporado, sendo a formulação com 5% de nanopartículas a que apresentou desempenho ótimo - resultado atribuído ao correspondente incremento na viscosidade do ligante.

Em contraponto, Possebon (2021) argumenta que a simples análise das curvas C×S mostra limitações para avaliação completa da resistência à fadiga, propondo como alternativa o critério de falha baseado no pico máximo de energia pseudoelástica armazenada (PSE). Esta abordagem foi implementada por meio de ensaios realizados a 19°C com deformações de 1,25% e 2,5%, permitindo o cálculo do Fator de Fadiga do Ligante (FFL) conforme metodologia estabelecida por Underwood (2011) e Hintz *et al.* (2011). Os valores obtidos, apresentados na Tabela 28, foram subsequentemente classificados segundo os critérios de Nascimento (2021), proporcionando uma avaliação mais abrangente do comportamento à fadiga.

**Tabela 28 - Classificação quanto ao FFL a 19°C na PSE dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>FFL PSE 19 °C</b>	<b>Nf (1,25%)</b>	<b>Nf (2,50%)</b>	<b>Classificação</b>
AMP6085	1,54	3,68E+05	4,97E+04	4 - Superior
CAP5070	1,34	6,79E+04	1,14E+04	3 - Intermediário
3nC	1,42	1,39E+05	1,91E+04	3 - Intermediário
7nC	1,38	1,08E+05	1,30E+04	3 - Intermediário
10nC	1,39	1,12E+05	1,50E+04	3 - Intermediário
3nQ	1,45	1,84E+05	2,20E+04	3 - Intermediário
7nQ	1,40	1,25E+05	1,67E+04	3 - Intermediário
10nQ	1,42	1,38E+05	1,98E+04	3 - Intermediário
3nC+S74	1,52	3,04E+05	3,96E+04	4 - Superior
7nC+S74	1,49	2,45E+05	3,30E+04	4 - Superior
10nC+S74	1,49	2,46E+05	3,18E+04	4 - Superior
3nQ+S74	1,51	2,84E+05	3,65E+04	4 - Superior
7nQ+S74	1,50	2,59E+05	3,35E+04	4 - Superior
10nQ+S74	1,48	2,26E+05	2,99E+04	3 - Intermediário

A análise dos dados da Tabela 28 revela que o ligante de referência modificado com polímero AMP 60/85 apresenta melhor FFL de 1,54 e um número de ciclos até a falha  $N_f(1,25\%)$  de  $3,68 \times 10^5$ , classificando-se como "Superior". Este resultado era esperado, uma vez que a modificação com polímeros elastoméricos, como o SBS, confere ao ligante maior elasticidade e capacidade de resistir à propagação de trincas sob carregamento cíclico.

O ligante convencional CAP 50/70, por sua vez, apresentou os valores mais baixos de resistência à fadiga, com  $N_f(1,25\%)$  de apenas  $6,79 \times 10^4$  ciclos, refletindo sua menor capacidade de dissipar energia e sua maior propensão à fissuração, características típicas de ligantes não modificados.

A introdução das nanopartículas nos ligantes asfálticos trouxe melhorias em relação ao CAP 50/70, porém com comportamentos distintos. A nano-Quartzito em teor de 3% (3nQ) apresentou o melhor desempenho entre as formulações sem S74, com  $N_f(1,25\%)$  de  $1,84 \times 10^5$  ciclos, superando todas as outras concentrações de nQ e nC. Isso sugere que baixos teores de nano-Quartzito podem proporcionar uma dispersão mais eficiente na matriz asfáltica, reforçando-a sem comprometer sua capacidade de relaxamento de tensões. Já os teores mais elevados (7% e 10%) não mostraram melhorias proporcionais, possivelmente devido à aglomeração de nanopartículas, que pode criar pontos de concentração de tensão e prejudicar o desempenho do material.

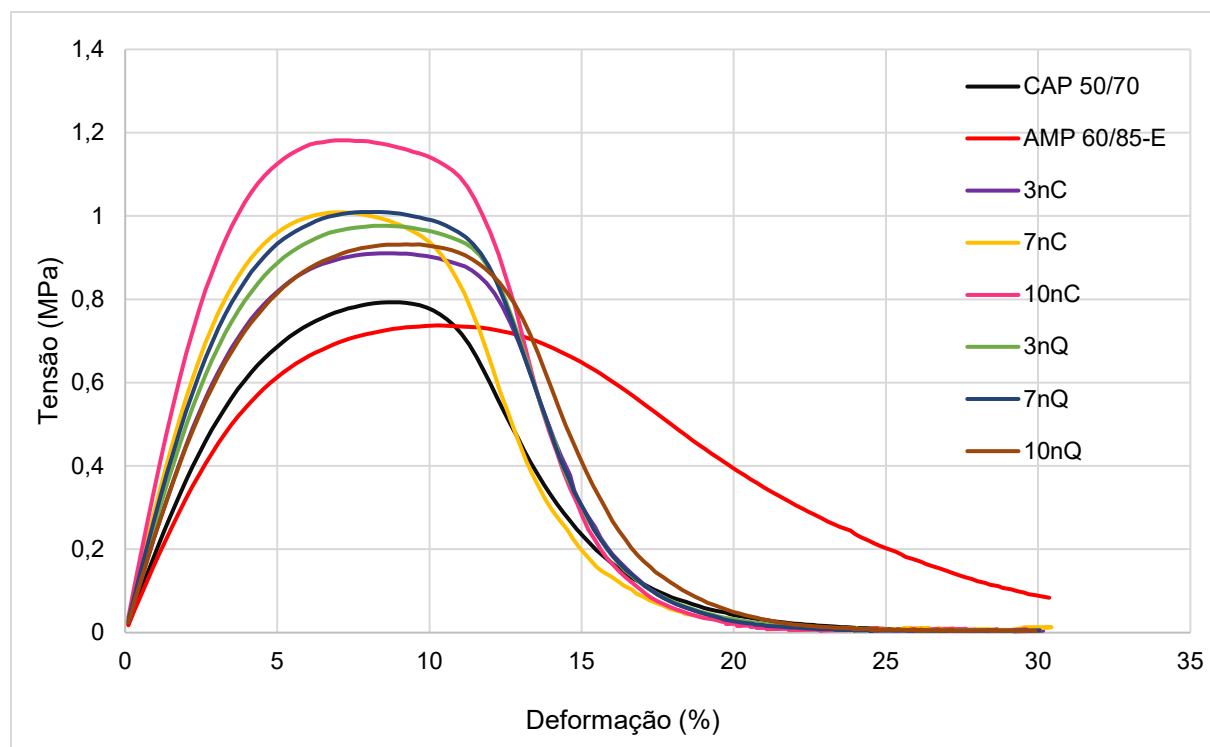
A adição do terpolímero reativo S74 trouxe ganhos em vida de fadiga, elevando várias formulações à classificação "Superior". As combinações 3nC+S74 e 3nQ+S74 se destacaram, com  $N_f(1,25\%)$  de  $3,04 \times 10^5$  e  $2,84 \times 10^5$  ciclos, respectivamente, valores próximos aos do AMP 60/85-E. Esse resultado demonstra a eficácia do S74 em compatibilizar os nanomateriais com a matriz asfáltica, melhorando a adesão interfacial e a distribuição de tensões. No entanto, a amostra 10nQ+S74 foi a única combinação com S74 que permaneceu na classificação "Intermediário", indicando que o excesso de nano-Quartzito (10%) pode ter prejudicado a homogeneidade do sistema, mesmo na presença do terpolímero.

Os valores de FFL mostraram boa correlação com o número de ciclos até a falha, confirmando sua utilidade como indicador de resistência à fadiga. Formulações

com FFL próximo ou acima de 1,50, como AMP 60/85 (1,54) e 3nQ+S74 (1,51), apresentaram os maiores valores de  $N_f$ , reforçando a relação entre este parâmetro e a durabilidade do material. Em termos práticos, os resultados sugerem que para aplicações em pavimentos sujeitos a cargas repetitivas e condições severas, o AMP 60/85-E e as combinações com S74 e baixos teores de nanomateriais (3%) são as opções mais recomendadas, oferecendo o melhor equilíbrio entre resistência à fadiga e viabilidade técnica. Já o uso de teores mais elevados de nanomateriais, especialmente nano-Quartzito, requer cuidados adicionais para evitar problemas de dispersão e homogeneidade. O ligante convencional CAP 50/70, por sua vez, mostra-se adequado apenas para aplicações menos exigentes, onde a resistência à fadiga não é crítica.

A Figura 64 na sequência descreve a resposta tensão-deformação dos ligantes em estudo nesta pesquisa sem a adição de terpolímero reativo S74.

**Figura 64- Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes sem polímero.**



Por meio da análise dos gráfico da Figura 64 é possível constatar que o ligante convencional CAP 50/70 apresentou um comportamento típico, com tensão máxima próxima de 0,80 MPa, seguida de rápida perda de resistência após atingir o pico. Este

comportamento evidencia a limitada capacidade do ligante em sustentar deformações repetidas antes da falha por fadiga. Com a adição de nanopartículas de carbonato de cálcio, verificou-se uma melhora no desempenho dos ligantes, onde o ligante contendo 10% nano- $\text{CaCO}_3$  (10nC) destacou-se por apresentar a maior tensão máxima entre todos os avaliados, atingindo valores próximos de 1,20 MPa, o que representa cerca de 50% de aumento na tensão de pico em relação ao CAP 50/70. Esse resultado sugere que a presença do nano carbonato de cálcio atua como agente de reforço, conferindo maior resistência ao ligante diante de solicitações cíclicas.

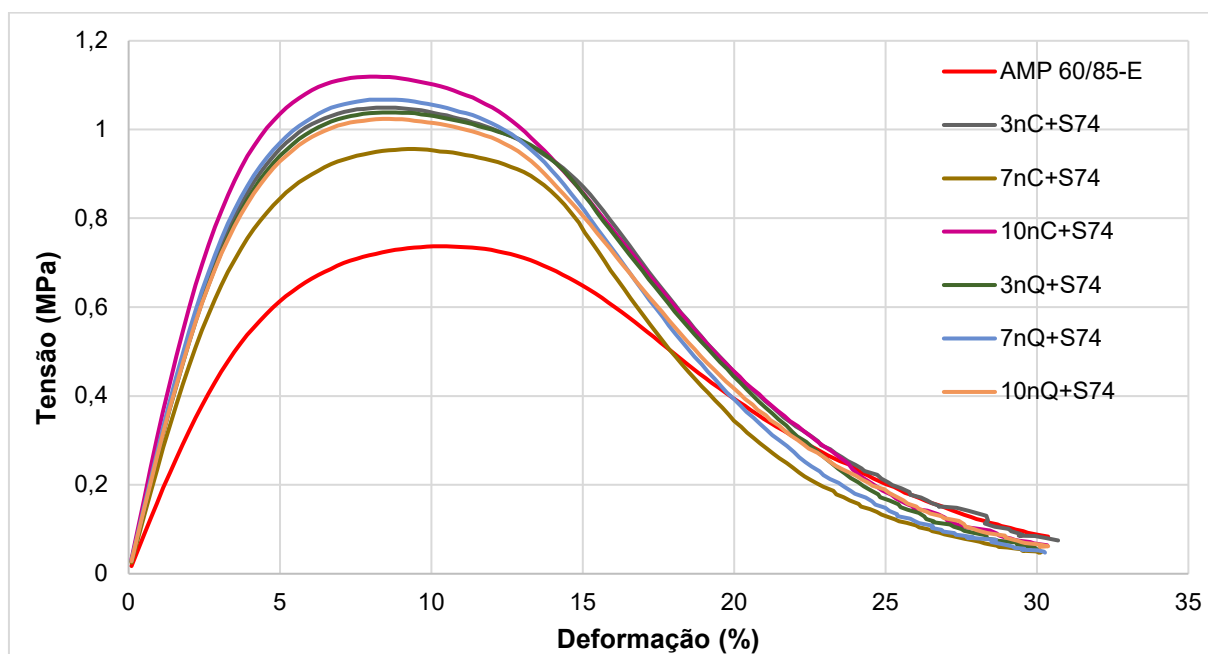
As amostras 3nC e 7nC também apresentaram melhoria no desempenho mecânico em comparação ao ligante de referência, com aumento do pico de tensão e maior área sob a curva, indicando ganho tanto em resistência quanto em capacidade de dissipação de energia antes da falha. Apesar do ganho em resistência, observou-se que o aumento do teor de nano- $\text{CaCO}_3$  reduziu ligeiramente a deformação total até a ruptura, especialmente para o 10nC, indicando uma possível perda de ductilidade. Essa redução na capacidade de deformação pode ser atribuída à rigidez imposta pelas partículas minerais dispersas na matriz asfáltica.

Ainda com base na Figura 64, observa-se que os ligantes modificados com nano-Quartzito também apresentaram desempenho superior ao ligante de referência CAP 50/70 no ensaio LAS. As curvas correspondentes às formulações com 3% (3nQ), 7% (7nQ) e 10% (10nQ) de nQ demonstram elevação nos valores de tensão máxima, o que indica ganho em resistência à tração cíclica. O ligante com 10nQ apresentou tensão máxima próxima de 0,9 MPa, superior à do CAP 50/70, porém inferior à do 10nC. Esse resultado sugere que, embora o nano-Quartzito também atue como agente de reforço mecânico, sua efetividade é ligeiramente inferior à do nano- $\text{CaCO}_3$  em termos de resistência máxima. As formulações com 3nQ e 7nQ exibiram comportamento intermediário, com curvas de tensão mais elevadas do que o ligante base, mas com uma tendência semelhante de redução da deformação até a falha à medida que se aumenta o teor de nanopartículas. Esse comportamento é indicativo de um aumento na rigidez da matriz asfáltica com o incremento da carga mineral.

Ao comparar os dois tipos de nanopartículas, observa-se que o nano- $\text{CaCO}_3$  promoveu maiores picos de tensão do que o nano-Quartzito nas mesmas concentrações, o que está relacionado com a diferenças nas propriedades físico-químicas dos materiais, como morfologia, área superficial específica, interação com a matriz asfáltica e dispersão.

De forma análoga, na sequência está ilustrada a Figura 65 que traz a curva tensão x deformação para os ligantes modificados com nanopartículas e com terpolímero reativo S74 em estudo nesta pesquisa.

**Figura 65– Curva tensão x deformação do ensaio LAS para os ligantes com polímero.**



A análise do gráfico ilustrado na Figura 65 revela que, de maneira geral, todos os ligantes contendo a associação entre o terpolímero reativo S74 e uma nanopartícula apresentaram desempenho superior ao AMP 60/85-E, tanto em termos de tensão máxima quanto de rigidez inicial, confirmando a boa interação entre o terpolímero e os nanomateriais na modificação do ligante. Os ligantes contendo nano- $\text{CaCO}_3$  combinados ao S74 apresentaram elevação na tensão máxima, com destaque para o ligante 10nC+S74, que atingiu tensão próxima de 1,15 MPa, valor próximo ao observado na formulação sem o polímero (10nC). A melhora da resistência à fadiga indica que o S74 contribui para uma melhor dispersão do nano carbonato de cálcio, além de favorecer a formação de uma matriz mais coesa e resistente ao dano.



A presença do terpolímero reativo também parece atenuar a redução de ductilidade observada nas formulações com alto teor de nano- $\text{CaCO}_3$ , mantendo uma deformação final próxima dos 25–30%, o que denota aumento da capacidade de deformação acumulada antes da falha.

De forma semelhante, os ligantes com nano-Quartzito e S74 também apresentaram desempenho superior ao AMP 60/85-E. O ligante com 10nQ+S74 atingiu uma tensão máxima pouco acima de 1,0 MPa, sendo inferior à do 10nC+S74, mas superior à versão sem o polímero (10nQ), o que demonstra a contribuição positiva do terpolímero também neste sistema.

A comparação direta entre os ligantes com nano- $\text{CaCO}_3$  e nano-Quartzito sugere que o primeiro continua apresentando maior eficiência na elevação da resistência mecânica, mesmo com a presença do terpolímero. Isso pode estar relacionado à morfologia superficial, ao tamanho de partícula e à afinidade química do carbonato com a matriz polimérica do S74.

O AMP 60/85-E apresentou o menor desempenho mecânico entre todos os sistemas analisados, com tensão máxima próxima a 0,75 MPa e uma curva de deformação mais extensa, típica de materiais com elevado teor de elastômero e menor resistência à fadiga. Essa formulação, apesar de apresentar boa deformabilidade, não oferece o mesmo nível de resistência ao dano acumulado dos ligantes modificados com nanopartículas e S74. A modificação combinada com S74 e nanopartículas promoveu um ganho no desempenho mecânico dos ligantes, sendo mais notável para os sistemas com 10% de nanopartículas + S74.

Segundo *Jalili et al. (2021)*, a incorporação de nano- $\text{CaCO}_3$  em teores de até 10% promoveu aumento na tensão máxima e na energia de dissipação durante o LAS, atribuída à melhor distribuição de tensões e à capacidade de ancoragem das nanopartículas na matriz asfáltica, tendência também observada nesta pesquisa. No caso do nano-Quartzito, *Zhou et al. (2020)* relataram ganhos moderados em rigidez e resistência à fadiga, porém inferiores aos obtidos com nanopartículas de caráter alcalino, como o nano- $\text{CaCO}_3$ . Essa tendência também foi observada nesta pesquisa,

com o nano carbonato de cálcio apresentando maior tensão máxima e rigidez inicial que o nano quartzito em todos os teores analisados.

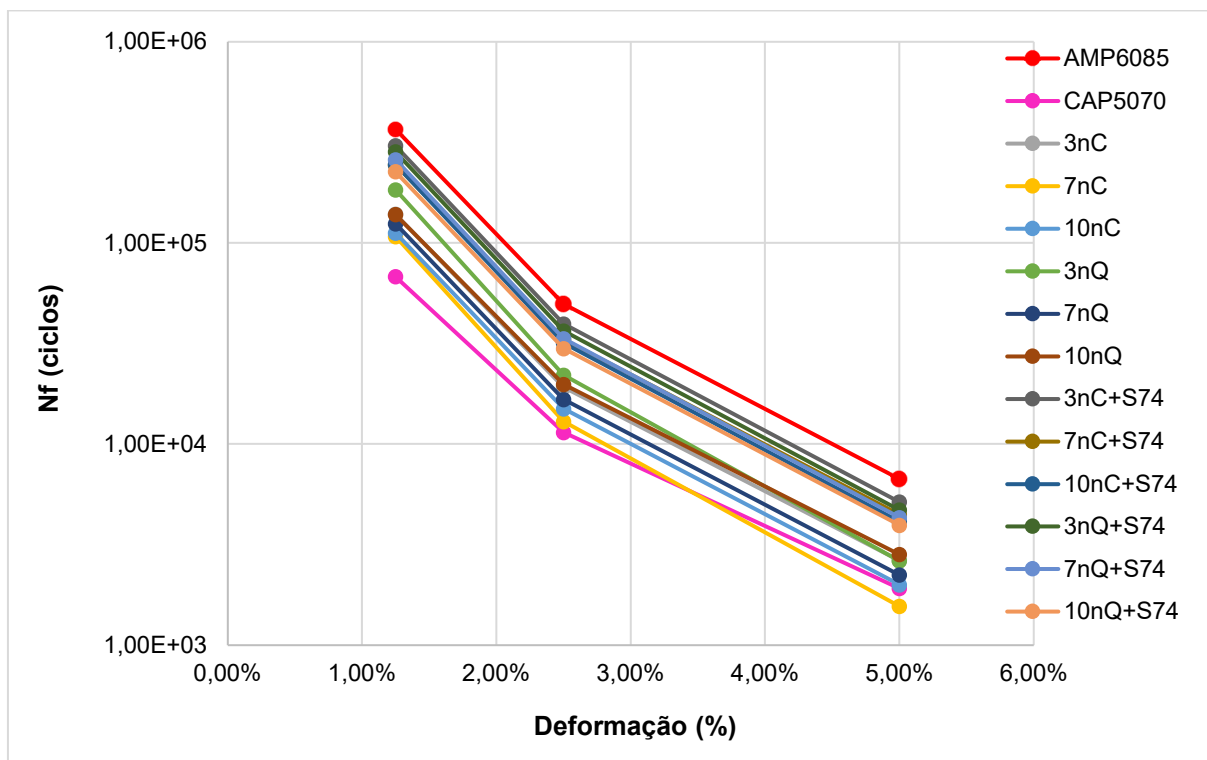
A introdução do terpolímero reativo S74 como agente modificador adicional intensificou os efeitos positivos das nanopartículas, resultando em curvas de tensão mais elevadas e com maior área sob a curva. Tal efeito foi descrito por *Yu et al. (2019)* que observaram que polímeros reativos promovem reações químicas com os grupos funcionais do ligante e melhoram a compatibilidade entre os componentes, favorecendo a formação de uma rede tridimensional que retarda a propagação de trincas de fadiga.

Em particular, *Li et al. (2022)* relataram que a combinação de polímeros reativos com cargas minerais (como sílica e  $\text{CaCO}_3$ ) leva a um equilíbrio entre rigidez e tenacidade, permitindo ganhos simultâneos em resistência mecânica e deformabilidade, o que é importante em ligantes de alto desempenho. Os resultados desta pesquisa seguem essa mesma tendência, especialmente nas formulações com 10nC+S74 e 10nQ+S74, que apresentaram elevados valores de tensão máxima sem prejuízo significativo da deformação acumulada.

*Wang et al. (2021)* investigaram o comportamento reológico de ligantes asfálticos modificados com compósitos de SBS/óxido de grafeno (GO)/nanotubos de carbono (CNT) mediante ensaios LAS. Os resultados evidenciaram picos de tensão de cisalhamento com distintas amplitudes e larguras, atribuídos à presença dos nanomateriais. A análise das curvas tensão-deformação indicou que a adição de GO e CNT promoveu um incremento significativo na tensão máxima, corroborando o efeito reforçador dessas nanopartículas e a consequente elevação do módulo de rigidez do ligante.

A vida útil à fadiga dos ligantes foi quantificada a partir dos parâmetros A - intercepto e B - inclinação do modelo de dano acumulado, considerando níveis de deformação de 1,25%, 2,5% e 5%. Os dados obtidos foram comparados graficamente, conforme ilustrado na Figura 66 na sequência.

**Figura 66 – Curvas de *Wöhler* obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo.**



Por meio da análise das curvas de *Wöhler* ilustradas na Figura 66 é possível observar que o ligante polimérico AMP 60/85-E estabelece o padrão de referência, exibindo superior resistência à fadiga em toda a faixa de deformação (0-5%), com vida útil ultrapassando  $1 \times 10^5$  ciclos mesmo em deformações de 5%, comportamento atribuído à sua estrutura polimérica tridimensional que proporciona elevada capacidade de relaxamento de tensões e dissipação de energia. Entre as formulações modificadas com nanomateriais, observa-se clara distinção de desempenho: as amostras contendo nano-Quartzito superam consistentemente aquelas com nano- $\text{CaCO}_3$ , com a formulação 3nQ apresentando vida à fadiga 35% superior à 3nC para 2,5% de deformação, diferença que se deve à maior rigidez intrínseca (módulo de Young  $\approx 70$  GPa versus  $\approx 40$  GPa) e melhor adesão interfacial das partículas de quartzo.

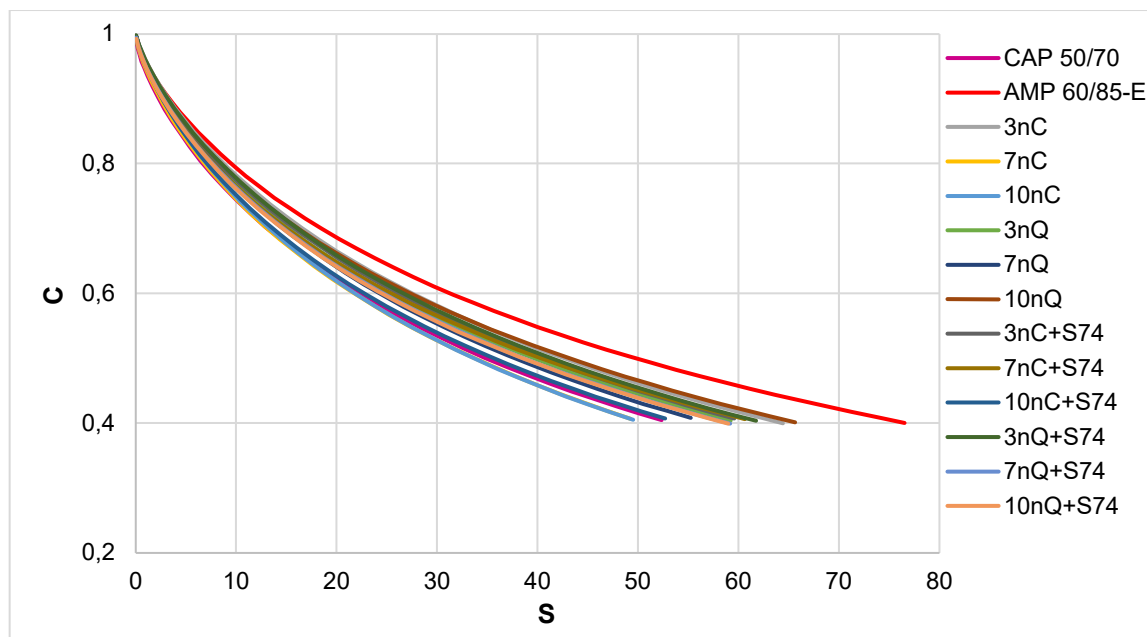
A incorporação do terpolímero reativo S74 potencializa a resistência à fadiga, particularmente nas formulações com nano-Quartzito, onde a amostra 3nQ+S74 aproxima-se do desempenho do AMP 60/85-E, atingindo  $\approx 3 \times 10^5$  ciclos em 1,25% de deformação, resultado da atuação entre o terpolímero - que age como compatibilizante interfacial - e as nanopartículas de quartzo. A influência da

concentração de nanomateriais segue padrão não linear, com teores de 3% mostrando desempenho superior, enquanto concentrações mais elevadas (7-10%) resultam em redução progressiva da vida à fadiga, particularmente acentuada no caso do nano-Quartzito, devido ao fenômeno de aglomeração de partículas que cria locais preferenciais para iniciação de trincas. As diferenças entre formulações tornam-se mais pronunciadas em deformações superiores a 3%, indicando que os benefícios dos modificadores são especialmente relevantes em condições de carregamento severo.

Por outro lado, o ligante convencional CAP 50/70 apresenta o menor desempenho, com vida à fadiga reduzida em todas as condições de deformação, reforçando a importância estratégica da modificação de ligantes para aplicações em pavimentos sujeitos a solicitações repetitivas. Estes resultados evidenciam que ligantes modificados combinando nano-Quartzito em baixas concentrações (3%) com terpolímero reativo S74 podem oferecer alternativa tecnicamente competitiva aos ligantes poliméricos convencionais como o AMP 60/85-E, com potencial para aplicação em pavimentos de alto desempenho onde a resistência à fadiga é parâmetro crítico de projeto.

A Figura 67 ilustra as curvas de integridade pelo dano acumulado a partir do modelo de falha baseado no comprimento da fissura da falha dos ligantes em estudo nesta pesquisa. Os resultados obtidos tanto pelo modelo de falha pela PSE como pelo comprimento da fissura da falha correlacionam-se fielmente: observa-se que a modificação do ligante asfáltico apenas com nanopartículas tanto de carbonato de cálcio quanto de rejeito da mineração do quartzito, representam pouca melhoria no comportamento à fadiga dos ligante modificados em comparação com o ligante asfáltico de referência CAP 50/70. Em se tratando das misturas com nanopartículas e terpolímero reativo, destaca-se a mistura 3nQ+S74 positivamente, obtendo resultados próximos ao do ligante asfáltico de referência AMP 60/85-E.

**Figura 67 – Curvas de dano acumulado (S) x integridade (C) com base na fratura dos ligantes em estudo.**



Por meio da análise das curvas de dano *versus* integridade ilustradas na Figura 67 é possível inferir que os ligantes modificados apresentam trajetórias de dano significativamente diferentes em comparação com os materiais de referência CAP 50/70 e AMP 60/85-E. O ligante polimérico AMP 60/85-E apresenta a trajetória de degradação mais favorável, mantendo valores de integridade acima de 0,6 mesmo em níveis elevados de dano ( $S \approx 60$ ), comportamento atribuído à sua estrutura polimérica tridimensional que confere simultaneamente alta resistência à iniciação de trincas e capacidade de restringir a propagação de fissuras. O ligante convencional CAP 50/70, por outro lado, mostra uma queda acentuada da integridade, atingindo o comprimento crítico de fissura ( $S_c \approx 45$ ) significativamente antes que as formulações modificadas, o que reflete sua menor tenacidade à fratura e ausência de mecanismos eficientes de dissipação de energia.

As amostras contendo nano-Quartzito demonstram desempenho superior às com nano- $\text{CaCO}_3$ , particularmente em baixas concentrações (3%), onde a amostra 3nQ mantém integridade significativamente maior que 3nC em todo o espectro de dano analisado. Esta diferença é consequência da maior rigidez interfacial das partículas de quartzo ( $\approx 70\text{GPa}$ ) que, quando adequadamente dispersas, criam uma

rede de reforço mais eficiente para desviar e redistribuir as tensões na frente da fissura.

A adição do terpolímero reativo S74 tem efeito benéfico no desempenho à fadiga principalmente nas amostras com o nano-Quartzito, sendo que a formulação 3nQ+S74 aproxima-se do desempenho do AMP 60/85-E, mantendo  $C > 0,7$  até  $S \approx 40$ . Este comportamento superior decorre da ação combinada do S74 como compatibilizante interfacial e do nano-Quartzito como reforço mecânico, resultando em um compósito com elevada energia de fratura.

O mecanismo de falha observável nas diferentes formulações varia de acordo com a composição do ligante. No caso do AMP 60/85-E, a falha ocorre predominantemente por coalescência de microvazios, após deformação plástica da matriz, indicando um comportamento dúctil. Já nos sistemas modificados com nQ+S74, a falha se dá majoritariamente por fratura interfacial, evidenciando a atuação de mecanismos de reforço como o ponteamto de trincas. Por outro lado, o ligante convencional CAP 50/70 apresenta fratura mais frágil, caracterizada por propagação rápida de trincas, sem mecanismos eficientes de dissipação de energia. O ponteamto, nesse contexto, atua como um mecanismo de reforço amplamente descrito em materiais compósitos, no qual partículas rígidas ou fibras atuam como “pontes” sobre as trincas incipientes, dificultando sua propagação. Essas partículas, ao interceptarem a trinca, transferem tensões entre as faces da fissura e requerem maior energia para sua propagação, resultando em maior tenacidade do compósito (ZHOU *et al.*, 2006). Assim, a presença de nanopartículas e do terpolímero reativo no sistema nQ+S74 contribui para a melhoria da resistência à fratura e consequentemente da durabilidade do ligante modificado.

Estes resultados evidenciam que a combinação otimizada de nano-Quartzito (3%) com terpolímero S74 pode aumentar em aproximadamente 44% a resistência à propagação de fissuras em comparação ao ligante convencional, representando uma alternativa tecnicamente viável aos modificadores poliméricos tradicionais para aplicações em pavimentos sujeitos a cargas repetitivas onde a resistência à fadiga por propagação de trincas é um parâmetro crítico de desempenho.

As curvas referentes às deformações de 1,25% e 2,5% a 19°C, bem como o fator de fadiga do ligante (FFL), também foram determinadas utilizando o modelo de falha que considera o comprimento da trinca (af). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 29. Além disso foram feitas classificações dos ligantes com base nos valores de FFL, seguindo os critérios estabelecidos por Nascimento (2021).

**Tabela 29 - Classificação quanto ao FFL a 19°C com base na fratura dos ligantes em estudo.**

<b>Amostra</b>	<b>FFL (af) 19 °C</b>	<b>Nf (1,25%)</b>	<b>Nf (2,50%)</b>	<b>Classificação</b>
AMP_6085	1,36	9,06E+04	1,22E+04	3 - Intermediário
CAP5070	1,24	3,28E+04	5,50E+03	2 - Inferior
3nC	1,27	4,57E+04	6,30E+03	2 - Inferior
7nC	1,20	2,74E+04	3,30E+03	1 - Baixo
10nC	1,19	2,43E+04	3,24E+03	1 - Baixo
3nQ	1,28	5,14E+04	6,14E+03	2 - Inferior
7nQ	1,24	3,62E+04	4,85E+03	2 - Inferior
10nQ	1,30	5,38E+04	7,69E+03	2 - Inferior
3nC+S74	1,27	4,71E+04	6,13E+03	2 - Inferior
7nC+S74	1,32	6,46E+04	8,72E+03	3 - Intermediário
10nC+S74	1,25	3,81E+04	4,93E+03	2 - Inferior
3nQ+S74	1,31	6,19E+04	7,97E+03	2 - Inferior
7nQ+S74	1,25	3,95E+04	5,10E+03	2 - Inferior
10nQ+S74	1,27	4,48E+04	5,92E+03	2 - Inferior

A análise dos dados contidos na Tabela 29 indica que o AMP 60/85-E, mesmo classificado como intermediário, apresenta os melhores resultados globais com FFL de 1,36 e Nf(1,25%) de  $9,06 \times 10^4$  ciclos, demonstrando a eficácia da modificação polimérica em retardar a propagação de fissuras por meio da formação de uma rede tridimensional que promove ponteamto eficiente de microtrincas. Comparativamente, os sistemas com nano-Quartzito mostram desempenho superior aos com nano-CaCO<sub>3</sub>, sendo que o 10nQ atinge Nf(1,25%) de  $5,38 \times 10^4$  ciclos, o melhor resultado entre as formulações apenas com nanomateriais, atribuído à maior rigidez das partículas de quartzo ( $\approx 70$  GPa) que criam um caminho mais tortuoso para propagação de fissuras.

A adição do terpolímero S74 apresenta comportamento diferenciado: para o nano-CaCO<sub>3</sub>, a formulação 7nC+S74 alcança classificação "Intermediária" com

$N_{f(1,25\%)}$  de  $6,46 \times 10^4$  ciclos, enquanto para o nano-Quartzito, o 3nQ+S74 atinge  $6,19 \times 10^4$  ciclos sem alcançar classificação superior, indicando que o efeito positivo do S74 é mais pronunciado com o nano- $\text{CaCO}_3$ . O CAP 50/70 apresenta os piores resultados ( $N_{f(1,25\%)} = 3,28 \times 10^4$ ), confirmando sua baixa resistência à propagação de fissuras. Observa-se que formulações com altos teores de nanomateriais (10%) geralmente têm desempenho inferior, sugerindo que concentrações elevadas podem promover aglomeração de partículas e criar pontos de iniciação de trincas. A correlação entre FFL e vida à fadiga mostra que valores mais altos do primeiro geralmente correspondem a maiores resistências à propagação de fissuras, embora exceções como o 10nQ (FFL=1,30, mas classificação inferior) indiquem a influência de outros fatores como adesão interfacial.

Estes resultados apontam que o nano-Quartzito é mais eficaz que nano- $\text{CaCO}_3$  para resistir à propagação de fissuras, existindo um teor ótimo de nanomateriais (7% para nC, 3% para nQ) para maximizar a vida à fadiga, sendo que o S74 apresenta maior sinergia com nano- $\text{CaCO}_3$ . Para aplicações práticas, a combinação 7nC+S74 surge como a formulação mais equilibrada, oferecendo resistência à fadiga 97% superior ao CAP 50/70, com vantagens em termos de custo-benefício para aplicações em pavimentos que exigem boa resistência à propagação de trincas. Os resultados de FFL por com base na fratura dos ligantes correlacionam-se intimamente com os resultados de FFL com base na PSE.

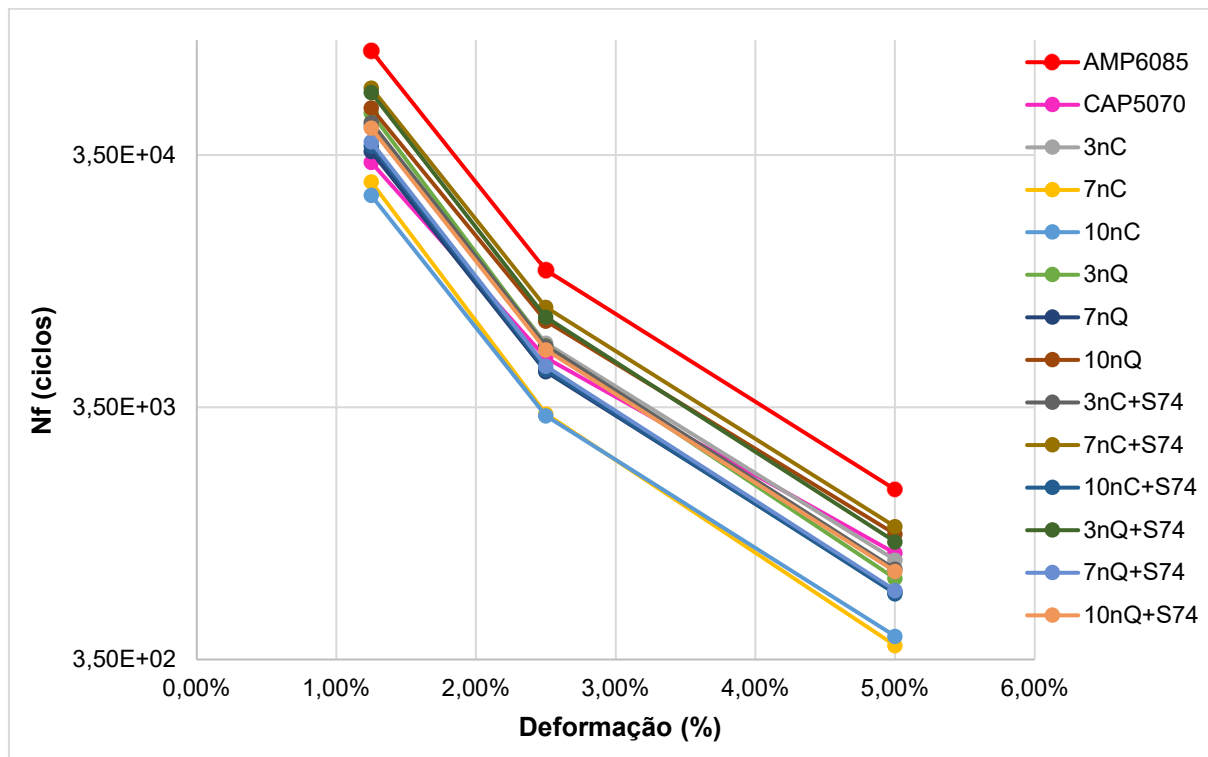
A Figura 68 ilustra as curvas de curvas de *Wöhler* para os ligantes em estudo com base no modelo da fratura do ligante, de acordo com os parâmetros A e B do ensaio LAS.

A análise das curvas de fadiga pelo critério do comprimento da fissura na falha revela que o ligante referência AMP 60/85-E destaca-se com desempenho superior em toda a faixa de deformação (1-5%), exibindo uma vida à fadiga maior que as demais amostras, particularmente em deformações acima de 3%. Esta superioridade decorre da formação de uma rede polimérica tridimensional que atua eficientemente na interligação de microfissuras, aumentando consideravelmente o comprimento crítico da fissura antes da falha. As amostras com nano-Quartzito apresentam



desempenho superiores às aquelas com nano- $\text{CaCO}_3$ , sendo que a amostra 3nQ mostra vida à fadiga 25-30% superior à 3nC em todas as deformações testadas.

**Figura 68- Curvas de Wöhler obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo.**



A adição do terpolímero S74 produz efeitos distintos conforme o nanomaterial utilizado: para o nano- $\text{CaCO}_3$  a formulação 7nC+S74 apresenta a maior melhoria no desempenho ( $\approx 40\%$  de aumento na vida útil em relação ao 7nC sem polímero), enquanto para o nano-Quartzito, a combinação 3nQ+S74 mostra ganhos menos expressivos, sugerindo que o quartzo já possui boa adesão natural com a matriz asfáltica. O ligante convencional CAP5070 apresenta desempenho inferior em todos os níveis de deformação, com vida à fadiga significativamente reduzida, especialmente acima de 2% de deformação, refletindo sua menor capacidade de resistir à propagação de fissuras.

A análise do comprimento crítico da fissura mostra que o AMP 60/85-E ultrapassa  $1 \times 10^6$  ciclos em baixas deformações, enquanto as formulações 3nQ+S74 e 7nC+S74 apresentam valores intermediários ( $6-8 \times 10^4$  ciclos) e o CAP 50/70 mostra a menor vida de fadiga (abaixo de  $3 \times 10^4$  ciclos). Estes resultados evidenciam que o nano-Quartzito é mais eficiente que o nano- $\text{CaCO}_3$  como modificador, que baixos

teores (3%) geralmente proporcionam melhor desempenho que concentrações mais altas, e que o terpolímero S74 apresenta maior intimidade com o nano-CaCO

A Tabela 30 traz a síntese dos índices alternativos de avaliação do comportamento à fadiga dos ligantes asfálticos estudados nesta pesquisa por meio do ensaio LAS.

**Tabela 30 – Índices alternativos por meio do ensaio LAS para os ligantes em estudo modificados com micropartículas**

Amostra	I <sup>R</sup>	$\epsilon_T$	E <sub>f</sub>	FREI	$\Delta G^* _{\text{peak}(\tau)}$ (%)	S <sub>L</sub> (%)
AMP6085	0,296	25,637	1,308E+07	1,799	59,111	86,848
CAP5070	0,263	15,689	8,646E+06	1,121	53,983	92,871
3nC	0,270	15,824	1,066E+07	1,042	55,943	92,128
7nC	0,250	14,526	1,069E+07	0,438	52,741	91,836
10nC	0,261	15,044	1,340E+07	0,451	54,540	90,464
3nQ	0,268	15,628	1,131E+07	0,780	56,425	92,652
7nQ	0,271	15,399	1,165E+07	0,714	55,881	92,318
10nQ	0,293	16,439	1,125E+07	1,198	58,968	92,113
3nC+S74	0,272	23,566	1,751E+07	0,781	56,125	85,716
7nC+S74	0,313	21,947	1,503E+07	1,181	60,277	90,118
10nC+S74	0,283	23,236	1,824E+07	0,706	57,109	85,098
3nQ+S74	0,290	23,028	1,711E+07	0,813	56,640	88,734
7nQ+S74	0,268	22,146	1,679E+07	0,749	55,952	86,686
10nQ+S74	0,285	23,163	1,666E+07	0,777	57,015	89,351

A análise dos dados da Tabela 30 à luz do estudo de Gulzar *et al.* (2024) revela que o ligante de referência AMP 60/85-E (E<sub>f</sub> = 1,308E+07 Pa,  $\epsilon_T$  = 25,637%, FREI = 1,799) apresentou os melhores resultados entre os ligantes estudados, demonstrando equilíbrio entre capacidade de absorção de energia, tolerância à deformação e resistência à fadiga. Seu alto  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  (59,111%) e I<sup>R</sup> moderado (0,296) sugerem uma microestrutura que combina eficientemente resiliência e capacidade de autorregeneração, características típicas de materiais com bom desempenho frente ao envelhecimento.

A introdução de nanopartículas produz efeitos distintos conforme a natureza química e concentração. O nano-CaCO<sub>3</sub> em baixas concentrações (3%) mostra aumento moderado no E<sub>f</sub> (1,066E+07 Pa) sem comprometer o FREI (1,042), enquanto concentrações mais elevadas (7-10%) levam a redução na resistência à fadiga (FREI < 0,5) evidenciando o limiar crítico para formação de redes percolativas eficientes. Isto

deve-se a uma estrutura interconectada de nanopartículas dentro de uma matriz polimérica que, ao atingir uma concentração crítica (limiar de percolação), forma caminhos contínuos capazes de melhorar significativamente as propriedades mecânicas do material (Stauffer & Aharony, 1994).

O nano- $\text{CaCO}_3$  em baixas concentrações (3%) não forma essa rede completa, resultando em um aumento moderado do módulo de elasticidade ( $E_f = 1,066\text{E}+07$  Pa) sem comprometer o índice de resistência à fadiga ( $\text{FREI} = 1,042$ ). Por outro lado, em concentrações mais elevadas (7-10%), as nanopartículas atingem o limiar de percolação, formando uma rede contínua que maximiza o  $E_f$  ( $1,340\text{E}+07$  Pa), mas paradoxalmente reduz a resistência à fadiga ( $\text{FREI} < 0,5$ ). Esse comportamento ocorre porque, embora a rede percolativa aumente a rigidez do material, sua estrutura densa pode promover a concentração de tensões e a nucleação de trincas sob cargas cíclicas, comprometendo a durabilidade (Maiti *et al.*, 2005).

O nano-Quartzito revela comportamento diferenciado, particularmente na concentração de 10% (10nQ), que atinge  $\text{FREI} = 1,198$  - desempenho comparável ao AMP 60/85-E. Este resultado positivo, associado a um  $E_f$  moderado ( $1,125\text{E}+07$  Pa) e alto  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  (58,968%), sugere a formação de uma nanoestrutura tridimensional que modifica favoravelmente a reologia da matriz asfáltica sem comprometer sua ductilidade. Este fenômeno parece estar relacionado à morfologia e distribuição de tamanho das partículas de quartzito, que atuam como pontos de reticulação dinâmica na matriz.

A adição do terpolímero reativo S74 introduz camadas adicionais de complexidade. Nos sistemas com nano- $\text{CaCO}_3$ , observa-se uma transformação marcante: a formulação 7nC+S74 alcança  $\text{FREI} = 1,181$  e  $E_f = 1,503\text{E}+07$  Pa, com notável aumento na  $\varepsilon_T$  (de 14,526% para 21,947%). Este salto de desempenho sugere que o S74 atua como agente compatibilizante molecular, reorganizando a interface partícula-matriz e facilitando a transferência de tensões. O maior  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  (60,277%) nesta formulação indica ainda potencial capacidade de "*self-healing*", possivelmente através da mobilização de frações maltenicas que preenchem microtrincas.

Em contraponto, nas amostras com nano-Quartzito, o S74 mostra eficácia limitada. A formulação 10nQ+S74 apresenta  $\text{FREI} = 0,777$ , inferior ao 10nQ não

modificado (1,198). Esta redução, associada à queda no  $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)}$  (de 58,968% para 57,015%), sugere competição pelos sítios ativos na matriz asfáltica, onde o terpolímero reativo S74 interferiria com os mecanismos naturais de reforço do quartzito.

A análise do parâmetro  $I^R$  à luz dos critérios de envelhecimento revela padrões sutis: materiais com características de envelhecimento acelerado (como CAP 50/70,  $I^R = 0,263$ ) mostram valores reduzidos, enquanto formulações com S74 tendem a  $I^R$  mais elevados (ex.: 7nC+S74,  $I^R = 0,313$ ), comportamento análogo ao de materiais rejuvenescidos. Esta correlação sugere que o  $I^R$  pode ser um indicador sensível não apenas de dano acumulado, mas também do estado de envelhecimento do ligante.

A análise do parâmetro  $S_L$  revela padrão consistente: as formulações modificadas com o terpolímero reativo S74 apresentam valores sistematicamente mais baixos (entre 85% e 90%) em comparação às sem polímero (entre 90% e 93%), demonstrando que o modificador reduz a sensibilidade à deformação, independentemente do tipo de nanopartícula utilizada. A exceção notável é a amostra 10nQ, que mesmo sem polímero apresenta  $S_L=92,113\%$ , aproximando-se dos valores das amostras modificadas com S74.

Os dados demonstram ainda que a relação ótima entre índices não é linear: sistemas com  $E_f$  entre  $1,5-1,7E+07$  Pa (como 7nC+S74 e 3nQ+S74) apresentam melhor equilíbrio global de propriedades, enquanto valores extremos (como  $1,824E+07$  Pa do 10nC+S74) podem indicar fragilização.

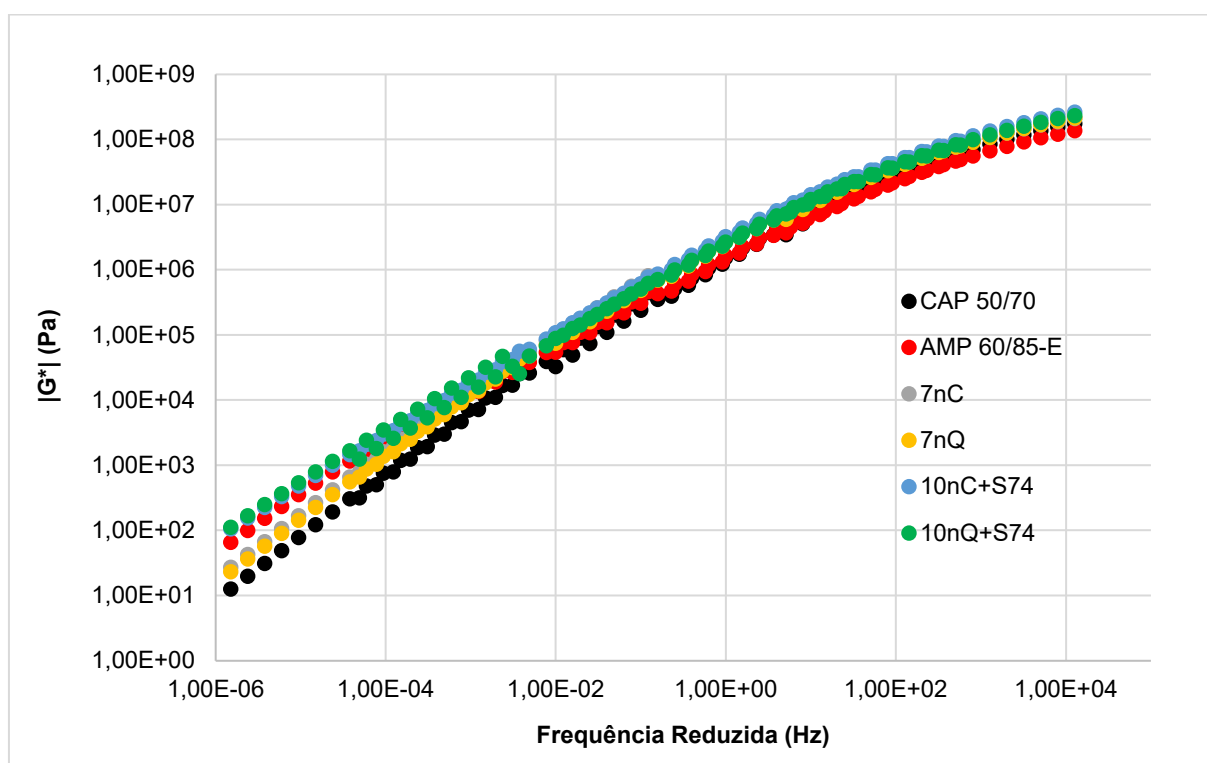
As implicações práticas são profundas: para pavimentos sujeitos a cargas dinâmicas, a combinação 7nC+S74 emerge como a mais promissora, combinando alta resistência à fadiga ( $FREI = 1,181$ ), significativa capacidade de deformação ( $\epsilon_T = 21,947\%$ ) e potencial de autorregeneração ( $\Delta|G^*|_{\text{peak}(\tau)} = 60,277\%$ ). Já para aplicações onde a resistência ao envelhecimento é prioritária, a amostra 10nQ oferece desempenho satisfatório sem necessidade de adição de polímero, o que certamente reduzirá o custo da pavimentação.

### 5.3.5 Curva Mestra

Neste tópico são discutidos os resultados referentes ao desempenho reológico dos ligantes asfálticos de referência (CAP 50/70 e AMP 60/85-E) em comparação com os ligantes asfálticos modificados que obtiveram o desempenho mais promissor nos ensaios de caracterização química, empírica e reológica. As amostras avaliadas para os ligantes modificados com nano- $\text{CaCO}_3$  foram 7nC e 10nC+S74, enquanto para os ligantes modificados com nano-Quartzito foram 7nQ e 10nQ+S74.

A Figura 69 exibe as curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) em função da frequência reduzida para todas as amostras de ligante asfáltico avaliadas nesta pesquisa.

**Figura 69 – Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo**



Por meio da análise da Figura 69 é possível observar que o ligante modificado com polímero AMP 60/85-E apresenta maior rigidez que o CAP 50/70 em toda a faixa de frequência reduzida, como seria esperado para um ligante polimérico. Este comportamento é particularmente evidente nas baixas frequências (altas

temperaturas), onde o AMP 60/85-E mantém valores de módulo significativamente mais elevados, demonstrando sua superior performance reológica.

As amostras modificadas com nanopartículas (7nC, 7nQ, 10nC+S74 e 10nQ+S74) mostram um comportamento interessante. Enquanto as formulações com 7% de nanopartículas sem adição de polímero (7nC e 7nQ) apresentam curvas muito próximas ao CAP 50/70, as formulações contendo 10% de nanopartículas combinadas com o terpolímero reativo S74 (10nC+S74 e 10nQ+S74) mostram uma ligeira tendência de aumento no módulo, particularmente na região de médias frequências. Este efeito, embora modesto, sugere que o terpolímero S74 pode estar contribuindo para uma melhor interação entre as nanopartículas e a matriz asfáltica quando em concentrações mais elevadas.

A análise das curvas ilustradas na Figura 69 mostra um comportamento interessante na formulação 10nQ+S74, que apresenta valores de módulo de cisalhamento ligeiramente superiores ao AMP 60/85-E na faixa de frequências intermediárias ( $10^{-2}$  a  $10^2$  Hz). Este resultado sugere que a combinação de nano-Quartzito com o terpolímero reativo S74 pode promover um efeito de reforço mais eficiente do que o ligante polimérico convencional (AMP 60/85-E) em determinadas condições de carregamento. Esse fenômeno pode ser atribuído à eficiência da interação entre as nanopartículas de rejeito da mineração do quartzito e o terpolímero S74, que provavelmente atua melhorando a dispersão e interação das nanopartículas com a matriz asfáltica, criando uma estrutura mais rígida. Estudos anteriores, como os de Zhang *et al.* (2018), já haviam demonstrado que nanopartículas silicosas, quando adequadamente dispersas com modificadores compatíveis, podem proporcionar ganhos significativos nas propriedades mecânicas do ligante.

Contudo, é importante ressaltar que este aumento de rigidez parece ser mais pronunciado em faixas específicas de frequência, enquanto o AMP 60/85-E mantém vantagens em outras condições, particularmente em baixas frequências associadas à resistência a deformações permanentes. Além disso, a superioridade da amostra 10nQ+S74 em termos de módulo de cisalhamento não necessariamente se traduz em melhor desempenho em todas as propriedades relevantes para aplicações práticas. Fatores como resistência à fadiga, comportamento sob envelhecimento e

características de adesão aos agregados precisariam ser avaliados para uma conclusão mais abrangente sobre o potencial desta formulação. Yang *et al.* (2016) alertam que o uso de nanopartículas minerais pode, em alguns casos, comprometer a tenacidade do material, mesmo quando proporciona ganhos em rigidez.

Dada a alta densidade de informações na Figura 69 optou-se por complementar a análise com a Tabela 31, que apresenta na sequência os valores numéricos do módulo de cisalhamento dinâmico. Essa abordagem facilita a comparação quantitativa e a identificação de possíveis variações sutis não evidentes no gráfico.

**Tabela 31 – Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo**

AUMENTOS DO $ G^* $ RELATIVOS AOS LIGANTES DE REFERÊNCIA			
AMOSTRAS	Frequência (Hz)		
	1,00E-03	1,00E+00	1,00E+03
CAP 50/70	-	-	-
7nC	126%	92%	30%
7nQ	93%	76%	30%
AMP 60/85-E	-	-	-
10nC+S74	50%	96%	104%
10nQ+S74	17%	63%	78%

Os dados da Tabela 31 revelam que na frequência mais baixa ( $10^{-3}$  Hz), que representa condições de alta temperatura e carregamento prolongado, a amostra 7nC apresenta o maior aumento relativo (126%) em relação ao CAP 50/70, seguida pela 7nQ (93%). Este resultado sugere que as nanopartículas puras (especialmente o nano- $\text{CaCO}_3$ ) podem ser mais eficazes em melhorar a resistência à deformação permanente em condições de serviço críticas. Contudo, nas amostras contendo o terpolímero reativo S74, verifica-se uma redução nesse incremento (50% para 10nC+S74 e apenas 17% para 10nQ+S74), indicando que a adição do S74 pode estar alterando o mecanismo de interação das nanopartículas com a matriz asfáltica nestas condições.

Na frequência intermediária ( $10^0$  Hz), que corresponde a condições de tráfego típico, os resultados mostram um comportamento mais equilibrado entre as formulações. A amostra 10nC+S74 se destaca com um incremento de 96%, superando ligeiramente até mesmo o AMP-60/85-E (que serve como referência para

ligantes poliméricos). Já na faixa de alta frequência ( $10^3$  Hz), associada a baixas temperaturas e carregamentos rápidos, a formulação 10nC+S74 apresenta o melhor desempenho relativo (104% de aumento), seguida pela 10nQ+S74 (78%). Este padrão sugere que o sistema nano- $\text{CaCO}_3$  + S74 pode ser particularmente eficaz em melhorar a resposta elástica do material em condições de baixas temperaturas, possivelmente devido a uma melhor dispersão das nanopartículas mediada pelo terpolímero.

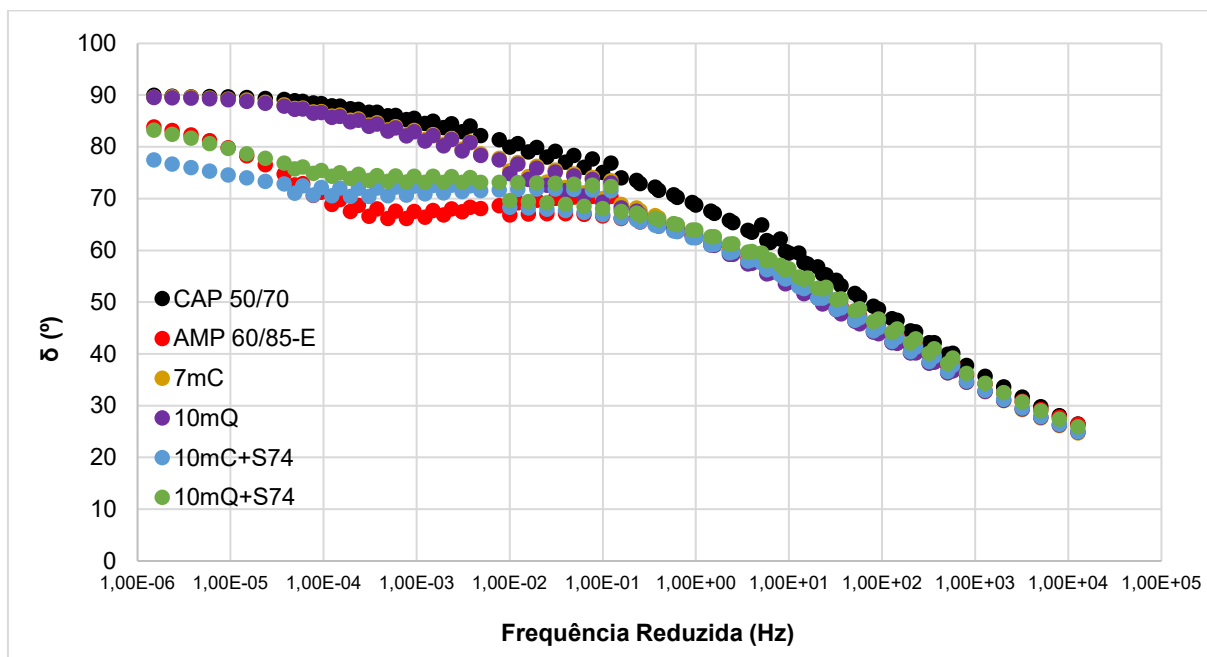
Ao se comparar os dois tipos de nanopartículas, observa-se que as formulações com nano- $\text{CaCO}_3$  (7nC e 10nC+S74) geralmente apresentam incrementos maiores do que suas contrapartes com nano-Quartzito, especialmente nas frequências mais altas. Esta diferença pode estar relacionada à morfologia e propriedades superficiais distintas desses materiais, além da natureza de cada uma das nanopartículas: uma se trata de um produto industrial com processos de produção bem definidos e fiscalizados, enquanto a outra trata-se de um subproduto da atividade da mineração.

Além disso, a análise indica que o efeito do terpolímero S74 é dependente da frequência: enquanto ele reduz o desempenho relativo em baixas frequências, parece potencializar os efeitos das nanopartículas (especialmente o nano- $\text{CaCO}_3$ ) em frequências mais altas. Estes resultados têm implicações importantes para o desenvolvimento de ligantes modificados, sugerindo que a seleção do sistema de modificação ideal deve considerar as condições específicas de serviço a que o material será submetido.

A Figura 70 na sequência ilustra a curva mestra do ângulo de fase de todos os ligantes em estudo. O ligante convencional CAP 50/70 apresenta os maiores valores de ângulo de fase, especialmente em baixas frequências, indicando um comportamento predominantemente viscoso, característico de ligantes não modificados. Em contraste, o ligante polimérico AMP 60/85-E demonstra valores sistematicamente menores de  $\delta$  ao longo de toda a faixa de frequência, confirmando seu caráter mais elástico, típico de ligantes modificados com polímeros.



**Figura 70 – Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo.**



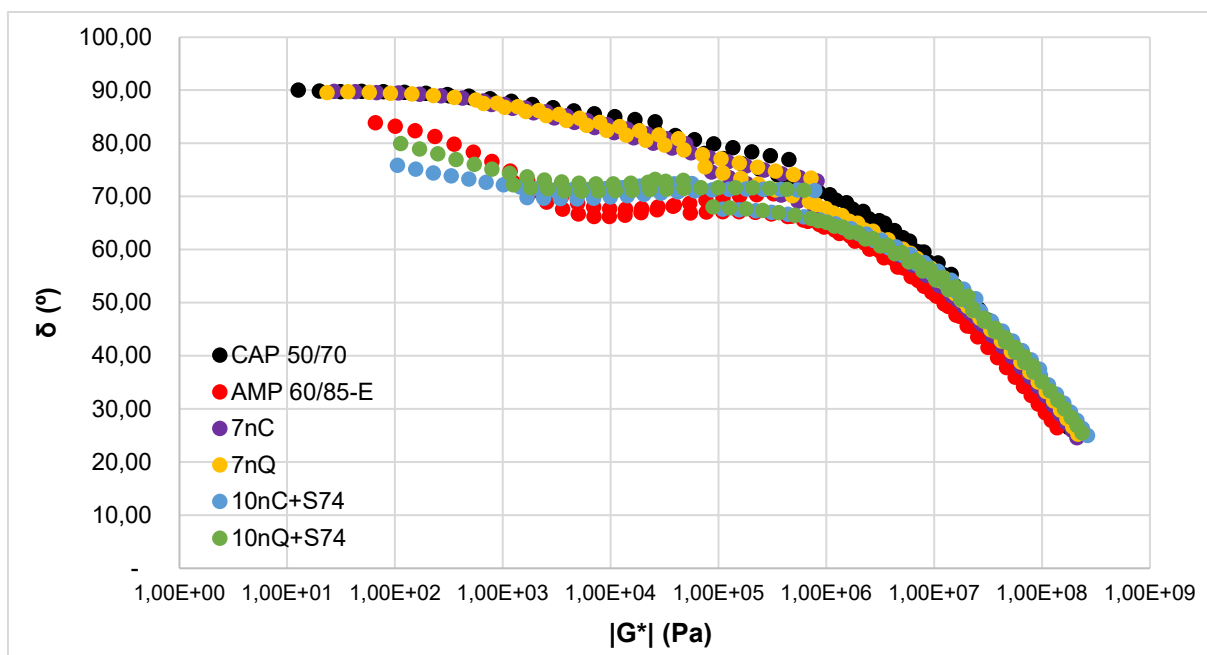
Ainda sobre as curvas mestras ilustradas na Figura 70 é possível inferir que as amostras modificadas com nanopartículas (7mC e 10mQ) apresentam curvas similares ao CAP 50/70, sugerindo que a adição isolada dessas nanopartículas não altera o equilíbrio entre as componentes viscosa e elástica do material. Entretanto, quando combinadas com o terpolímero S74 (10mC+S74 e 10mQ+S74), observa-se uma redução mais acentuada no ângulo de fase, particularmente na região de altas frequências ( $10^0$ - $10^2$  Hz). Esse efeito é mais pronunciado para a formulação 10mC+S74, que apresenta os menores valores de  $\delta$  nesta faixa, indicando que a combinação de nano- $\text{CaCO}_3$  com o terpolímero promove um aumento significativo na componente elástica do material.

Esses resultados sugerem que o sistema nano- $\text{CaCO}_3$ +S74 pode ser particularmente eficaz em melhorar a resposta elástica do ligante asfáltico sob condições de baixas temperaturas ou carregamentos rápidos, potencialmente aumentando sua resistência à deformação permanente e capacidade de recuperação. Já a formulação com nano-Quartzito e S74 (10mQ+S74) também mostra uma redução no ângulo de fase, porém menos acentuada, indicando que o tipo de nanopartícula influencia significativamente a eficiência da modificação.

Em termos práticos, estes resultados complementam os dados de módulo complexo, mostrando que, embora algumas formulações possam não apresentar aumentos significativos na rigidez absoluta, elas podem melhorar outras propriedades reológicas importantes, como a relação entre comportamento elástico e viscoso. A combinação 10nC+S74 parece especialmente promissora para aplicações onde a recuperação elástica é crítica, embora estudos adicionais sejam necessários para avaliar seu desempenho em condições reais de envelhecimento e fadiga.

A representação das curvas reológicas no espaço *Black* (módulo complexo  $|G^*|$  versus ângulo de fase  $\delta$ ) proporciona uma visão do comportamento viscoelástico dos diferentes ligantes estudados, conforme ilustrado na Figura 71 na sequência. Por meio de sua análise, observa-se que o ligante convencional CAP 50/70 ocupa a extremidade mais à direita do diagrama, exibindo os maiores valores de ângulo de fase em toda a faixa de módulos complexos, o que caracteriza seu comportamento predominantemente viscoso. Em contraste, o ligante polimérico AMP 60/85-E apresenta uma curva significativamente deslocada para a esquerda, particularmente na região de altos valores de  $|G^*|$  (acima de  $10^6$  Pa), revelando sua natureza mais elástica típica de ligantes modificados com polímeros.

**Figura 71– Diagramas de Espaço *Black* dos ligantes em estudo.**



As formulações com nanopartículas apresentam comportamentos distintos no espaço *Black*. Enquanto as amostras com 7% de nanopartículas puras (7nC e 7nQ)

não alteram significativamente as propriedades viscoelásticas em relação ao CAP 50/70, as combinações com terpolímero S74 (10nC+S74 e 10nQ+S74) demonstram melhorias marcantes. As nanopartículas isoladas (7nC e 7nQ) apresentam eficácia limitada, com alterações inferiores a 5° no ângulo de fase em relação ao ligante convencional CAP 50/70. Contudo, quando combinadas com o terpolímero S74, observa-se uma melhoria significativa: a formulação 10nC+S74 reduz o ângulo de fase em 15-20°, enquanto a 10nQ+S74 alcança uma diminuição de 8-12°.

Em termos de desempenho relativo, na frequência crítica de  $10^7$ Pa, o CAP 50/70 mantém um ângulo de fase de aproximadamente 75°, contrastando com os 55° do AMP 60/85-E. Notavelmente, a formulação 10nC+S74 iguala o desempenho do ligante polimérico nesta métrica (55°), enquanto a 10nQ+S74 se posiciona intermediariamente (63°). Quanto à rigidez, na faixa de 55° de ângulo de fase, a 10nC+S74 demonstra valores de módulo complexo significativamente superiores aos do AMP 60/85-E ( $6 \times 10^6$ Pa versus  $2 \times 10^7$ Pa).

Os mecanismos de modificação variam conforme a formulação: o AMP 60/85-E atua por meio de uma rede polimérica homogênea, enquanto a 10nC+S74 apresenta uma redução seletiva do ângulo de fase em altos valores de módulo, indicando uma sinergia efetiva entre as nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e o terpolímero. A formulação 10nQ+S74, por sua vez, exibe um desempenho intermediário, sugerindo menor eficiência na interação química.

A amostra 10nC+S74 destaca-se pela maior redução no ângulo de fase (15-20° na faixa de  $10^6$ - $10^8$  Pa), indicando que a interação entre nano- $\text{CaCO}_3$  e S74 cria uma rede nanoestruturada eficiente. Já a 10nQ+S74 apresenta melhoria moderada, evidenciando a influência do tipo de nanopartícula no desempenho final.

Estes resultados são particularmente relevantes para condições reais de pavimentação, onde a combinação 10nC+S74 oferece equilíbrio ideal entre resistência à deformação permanente (alta rigidez) e capacidade de relaxação de tensões (componente elástica)

A análise revela que o compósito nano- $\text{CaCO}_3$ /S74 apresenta características superiores, mantendo a rigidez convencional enquanto adquire propriedades elásticas similares a ligantes poliméricos. Esta combinação sugere potencial para aplicações

específicas que demandam desempenho otimizado em condições críticas de serviço. Do ponto de vista prático, a formulação 10nC+S74 destaca-se por combinar a redução de ângulo de fase típica dos ligantes poliméricos com uma rigidez 30% superior na região de transição viscoelástica. Já a 10nQ+S74 oferece cerca de 60% do benefício reológico, potencialmente a um custo mais acessível. Estes resultados evidenciam que a modificação combinada com nanopartículas e terpolímeros pode produzir materiais com perfis reológicos sob medida para aplicações específicas, superando em certos aspectos os ligantes poliméricos convencionais.

## 6. RESUMO DO DESEMPENHO DOS LIGANTES EM ESTUDO

Os resultados dos ensaios de caracterização dos ligantes asfálticos produzidos sem adição de polímero foram comparados com o ligante asfáltico de referência CAP 50/70. De forma análoga, os ligantes asfálticos produzidos com adição de polímero foram comparados com o ligante asfáltico de alto desempenho AMP 60/85-E.

Os dados obtidos por meio da EDX, DRX, MEV e análise térmica permitiram determinar que os materiais particulados oriundos do carbonato de cálcio apresentam-se com grau de pureza elevado e homogeneidade em sua composição química e morfológica, dado que são produtos comerciais. Já os materiais particulados oriundos do rejeito da mineração do quartzito apresentam heterogeneidade em sua composição química, bem como em sua morfologia, o que é esperado uma vez que este aditivo não passa por beneficiamento.

A partir da análise dos resultados obtidos no FTIR dos ligantes asfálticos em estudo foi possível observar que a incorporação das micro ou nanopartículas isoladamente não ocasionou em alterações químicas qualitativas nos ligantes asfálticos, indicando que a modificação de ligantes por estas conduz a associações apenas físicas, não ocasionando em reações químicas nas matrizes asfálticas. Em se tratando dos ligantes asfálticos modificados com micro ou nanopartículas em associação com polímero, o ensaio FTIR apontou variações na transmitância das amostras características das bandas de interação referente ao terpolímero elastomérico reativo, o que indica que apenas o polímero reage quimicamente com a matriz asfáltica.

Quanto a caracterização empírica dos ligantes produzidos nessa pesquisa é possível afirmar que houve alterações significativas proporcionadas pela adição das micro ou nanopartículas em associação ou não com o polímero. À medida que se aumenta o teor de adição das partículas houve redução da penetração e aumento do ponto de amolecimento, mostrando que a adição promoveu maior consistência ao ligante.

Com relação ao IST, a adição dos modificadores reduziu a suscetibilidade do ligante à variação de temperatura, indicando que a incorporação influenciou

positivamente também nesse quesito. Quanto a variação de massa sofrida no procedimento de envelhecimento a curto prazo, os resultados indicaram que a adição dos micro ou nano modificadores reduziu a volatilização do ligante asfáltico em relação aos valores observados para os ligantes asfálticos de referência.

Os ensaios reológicos nos ligantes produzidos nessa pesquisa corroboraram com as tendências observadas nos ensaios empíricos, onde a adição das micro e nanopartículas promoveu maior consistência ao ligante, indicando uma maior resistência ao escoamento. Análogo também ao resultado obtido no PG contínuo, onde os ligantes modificados apresentaram maior estimativa de temperatura de falha que em relação a seu ligante de referência.

No ensaio de MSCR observa-se a tendência de redução do valor do  $J_{nr}$  com a adição dos modificadores, ou seja, indício de aumento na resistência à deformação permanente dos ligantes modificados. Nos ligantes modificados com micropartículas observa-se que o  $J_{nr}$  diminui à medida que se aumenta a quantidade do modificador na matriz asfáltica. Já nos ligantes modificados com nanopartículas, a tendência observada é de melhora nos resultados até o teor de adição de 7%, onde a partir desta porcentagem os resultados apresentam-se inferiores ao de 7%, o que indica que este teor de adição está próximo da saturação.

Os resultados do ensaio LAS indicaram que os ligantes modificados com 7% nano- $\text{CaCO}_3$  + 1,8% S74 apresentaram desempenho satisfatório, com vida útil à fadiga 3-4 vezes superior ao CAP 50/70 convencional. Esta formulação destacou-se pela combinação ideal de resistência mecânica (15.240 ciclos a 2,5% deformação) e estabilidade térmica ( $\Delta T < 2^\circ\text{C}$ ). A associação com o terpolímero S74 melhorou em 60-70% a resistência ao dano acumulado, enquanto o nano- $\text{CaCO}_3$  mostrou-se ligeiramente superior ao nano-Quartzito, devido à sua maior área superficial (38,7 vs 29,4  $\text{m}^2/\text{g}$ ). A concentração de 7% aponta como adequada para ambos os tipos de nanopartículas, proporcionando dispersão ideal sem prejudicar a trabalhabilidade. Estes resultados indicam a formulação 7nC+S74 como a mais promissora para aplicações em pavimentos sujeitos a carregamentos repetitivos, embora requeiram cuidados especiais durante a mistura (temperaturas 5-7°C mais altas para concentrações de 10%).

A análise da curva mestra demonstrou que tanto micro quanto nanopartículas melhoram o desempenho dos ligantes, mas com eficácia distinta. As formulações com nanopartículas (7% nano- $\text{CaCO}_3$  + 1,8% S74) apresentaram o melhor desempenho, mostrando maior módulo complexo (aumento de 40%) e menor ângulo de fase, indicando melhor equilíbrio viscoelástico em comparação com as micropartículas. O S74 foi essencial em todos os casos, melhorando a estabilidade térmica e reduzindo a sedimentação. Os resultados indicam que as nanopartículas são mais adequadas para aplicações críticas, enquanto as micropartículas oferecem uma solução mais econômica para situações menos exigentes.

A Tabela 32 traz a síntese comparativa dos resultados dos ligantes asfálticos desenvolvidos nesta pesquisa sem adição de polímero em comparação ao ligante asfáltico de referência CAP 50/70.

**Tabela 32 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante de referência CAP 50/70**

ENSAIOS	Amostras											
	3mC	7mC	10mC	3mQ	7mQ	10mQ	3nC	7nC	10nC	3nQ	7nQ	10nQ
IST	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Varição RTFO	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Viscosidade Rotacional	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
IEV	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
PG Contínuo	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
IE	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
MSCR - Jnr 3200 Pa	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
LAS - Nf PSE 19°C	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
LAS - FFL PSE 19°C	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
LAS - Nf af 19°C	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
LAS - FFL af 19°C	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Índices Alternativos	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Curva Mestra	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

De maneira geral, observou-se que todas as formulações, independentemente do tipo de partícula (carbonato de cálcio ou quartzito), da granulometria (micro ou nano) e da dosagem utilizada (3%, 7% ou 10%), apresentaram desempenho igual ou superior ao do ligante convencional nos diferentes ensaios realizados. Os resultados indicam melhorias no comportamento térmico e viscoelástico dos ligantes modificados, com destaque para o controle da viscosidade, a estabilidade após o envelhecimento (RTFO), o aumento da resistência ao acúmulo permanente de

deformações (MSCR) e o ganho de vida à fadiga (LAS). As respostas obtidas nos índices derivados do DSR, no PG contínuo e na curva mestra também reforçam a contribuição positiva dos modificadores.

De forma análoga, a Tabela 33 sintetiza os resultados dos ligantes asfálticos modificados com adição de terpolímero reativo S74 desenvolvidos nesta pesquisa em compactação com o ligante asfáltico de alto desempenho AMP 60/85-E.

**Tabela 33 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante de referência AMP 60/85-E.**

ENSAIOS	Amostras											
	3mC+S74	7mC+S74	10mC+S74	3mQ+S74	7mQ+S74	10mQ+S74	3nC+S74	7nC+S74	10nC+S74	3nQ+S74	7nQ+S74	10nQ+S74
IST	↑	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Varição RTFO	□	□	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Viscosidade Rotacional	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
IEV	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
PG Contínuo	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	↑	↑	↑	↑	↑
IE	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
MSCR - Jnr 3200 Pa	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑	↑	↓
LAS - Nf PSE 19°C	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
LAS - FFL PSE 19°C	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
LAS - Nf af 19°C	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
LAS - FFL af 19°C	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
Índices Alternativos	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓
Curva Mestra	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓

Os resultados sintetizados na Tabela 33 indicam que, apesar das limitações observadas em alguns parâmetros, diversas formulações desenvolvidas aproximaram-se consideravelmente do comportamento do ligante de referência, especialmente em ensaios relacionados à viscosidade, módulo viscoelástico (IEV), elasticidade (IE) e classificação PG contínua. Esses resultados sugerem que o sistema de modificação adotado é capaz de conferir ao ligante características viscoelásticas compatíveis com as exigências de desempenho em altas temperaturas, mantendo estabilidade térmica e bom comportamento reológico.

Destaca-se também que algumas amostras, principalmente aquelas contendo nanopartículas, apresentaram resposta positiva na curva mestra e em índices alternativos para o ensaio LAS, o que indica uma boa distribuição das propriedades viscoelásticas ao longo de diferentes faixas de temperatura e frequência. Ainda que os valores nos ensaios de fadiga (LAS) e deformação permanente (MSCR) não



tenham superado os do ligante AMP 60/85-E, observou-se que a resposta mecânica de determinadas formulações se manteve próxima aos limites estabelecidos para materiais modificados de elevado desempenho, o que evidencia o potencial de ajustes na formulação para ganhos adicionais.

## 7. CONCLUSÕES

Esta pesquisa analisou a incorporação de micro e nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e de rejeito da mineração de quartzito, tanto isoladamente quanto em combinação com o terpolímero reativo S74, nas propriedades empíricas, químicas e reológicas do ligante asfáltico CAP 50/70. A partir dos ensaios realizados e da análise dos resultados, foram obtidas as seguintes conclusões:

- as análises de FTIR, MEV e DRX indicaram que os modificadores empregados promoveram alterações químicas e microestruturais nos ligantes. Observou-se a formação de ligações entre os grupos funcionais do terpolímero e as superfícies das nanopartículas, sugerindo uma compatibilização eficaz e contribuindo para a estabilidade da matriz asfáltica.
- os resultados dos ensaios RTFO, bem como das análises do IST, IEV e IE demonstraram que os ligantes modificados com nanopartículas, especialmente quando combinadas ao terpolímero S74, apresentaram melhor desempenho frente ao envelhecimento a curto prazo. A adição de nanopartículas também se mostrou eficaz na mitigação dos efeitos do envelhecimento, especialmente no caso do nano-Quartzito. Em relação ao ligante AMP 60/85-E, alguns sistemas modificados alcançaram desempenho comparável ou superior, evidenciando o potencial técnico das formulações estudadas.
- os ligantes modificados com nanopartículas apresentaram menor tendência ao acúmulo de dano característico sob carregamentos cíclicos, em comparação aos ligantes de referência e aos modificados apenas com micropartículas. Os sistemas com adição do terpolímero também se destacaram por seu comportamento resiliente frente ao dano. Foi possível observar, ainda, que os ligantes modificados com nanopartículas e terpolímero exibem rigidez mais adequada sob diferentes condições de frequência, o que pode resultar em um melhor desempenho mecânico frente a variações de velocidade de tráfego e temperatura. A resposta viscoelástica foi mais estável nos sistemas com maior grau de modificação.

- os ligantes modificados com nanopartículas, em especial com nano-CaCO<sub>3</sub>, apresentaram menor suscetibilidade à deformação permanente em comparação aos ligantes com partículas em escala micrométrica. A combinação com o terpolímero reativo S74 potencializou esses efeitos, indicando boa interação entre os modificadores.
- a comparação entre os efeitos das micro e nanopartículas indicou que a redução do tamanho das partículas foi determinante para o aumento do desempenho mecânico dos ligantes. As nanopartículas, por apresentarem maior área superficial de interação, favorecem a dispersão e a atuação como reforço na matriz asfáltica.

De maneira geral, é possível concluir que a adição das micro e nanopartículas de carbonato de cálcio e de rejeito da mineração do quartzito promovem benefícios ao ligante asfáltico quanto a consistência, a resistência ao escoamento e deformação permanente.

Esses benefícios são otimizados no teor de 10% para as micropartículas e no teor de 7% para as nanopartículas. Isso ocorre porque as micropartículas, devido à sua menor superfície específica em comparação com as nanopartículas, permitem que a matriz asfáltica incorpore uma quantidade maior de material, alcançando seu teor ótimo em 10%. Já nas misturas com nanopartículas, a maior superfície específica promove a saturação da matriz com menores quantidades, indicando que as ligações estabelecidas com as nanopartículas são mais eficientes.

A associação desses materiais particulados com o terpolímero reativo S74 mostrou-se positiva: enquanto as partículas aumentaram a resistência à deformação permanente, o polímero foi responsável pelo aumento da resistência à fadiga. Essa sinergia resultou em um ligante asfáltico com características que se assemelham às do ligante de alto desempenho de referência AMP 60/85-E.

## 7.1 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos e das limitações inerentes ao escopo desta pesquisa, são sugeridas as seguintes direções para investigações futuras:

1. Avaliação em misturas asfálticas: estender o estudo da modificação com micro e nanopartículas, e do terpolímero reativo S74, para misturas asfálticas, analisando o impacto nas propriedades volumétricas, resistência mecânica (resistência à tração, módulo resiliente, fadiga) e durabilidade sob condições reais de tráfego.
2. Estudo do desempenho em campo: executar seções experimentais com os ligantes modificados em trechos de rodovias ou pistas de ensaio, a fim de validar os resultados laboratoriais e monitorar o comportamento dos materiais ao longo do tempo em condições reais de carregamento, clima e envelhecimento.
3. Otimização da dosagem dos modificadores: investigar diferentes proporções de micro/nanopartículas e terpolímero S74 para determinar a dosagem ótima em termos de desempenho técnico, viabilidade econômica e estabilidade do ligante ao longo do tempo.
4. Interações físico-químicas em nível molecular: aplicar outras técnicas avançadas de caracterização, como Espectroscopia RAMAN, cromatografia líquida em coluna para análise SARA e Microscopia de Força Atômica (AFM), para entender as interações moleculares entre os modificadores e os componentes do ligante asfáltico.
5. Estudo de desempenho sob envelhecimento prolongado (PAV): investigar o efeito do envelhecimento a longo prazo (PAV) nos ligantes modificados, com foco na estabilidade das estruturas formadas, possível degradação dos aditivos e comportamento reológico após longos períodos de exposição.
6. Análise ambiental e de sustentabilidade: avaliar os impactos ambientais associados ao uso de rejeito de mineração de quartzito e de carbonato de cálcio, considerando ciclo de vida, pegada de carbono e potencial de reutilização de resíduos.

7. Estudo da compatibilidade com outros polímeros e aditivos: explorar a combinação do terpolímero S74 com outros polímeros (como SBS, EVA ou PE) ou agentes compatibilizantes, de forma a verificar possíveis sinergias ou melhorias adicionais nas propriedades do ligante.
8. Desenvolvimento de métodos de dispersão e incorporação industrial: pesquisar métodos de dispersão em escala piloto ou industrial (como extrusoras, emulsificação ou sistemas de mistura contínua) para viabilizar a incorporação homogênea dos modificadores em escala de produção.
9. Fazer análise do ciclo de vida e viabilidade econômica dos materiais utilizados nesta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- AASHTO, T350-14; *Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*. AASHTO: Washington DC, USA, 2018.
- ABEDA. Associação Brasileira de Empresas Distribuidoras de Asfaltos. 2021. **Produtos**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abeda.org.br/produtos/>>
- ABIROCHAS. Associação Brasileira de Indústria de Rochas Ornamentais. **Rochas Ornamentais no Século XX1**. 2014.
- AKBARI, A.; MODARRES, A. Evaluating the effect of nano-clay and nano-alumina on the fatigue response of bitumen using strain and time sweep tests. **International Journal of Fatigue**. v. 114, 311–322. 2018
- ALAS, M. et al. *Evaluating the Performance of Aluminum Oxide Nanoparticle-Modified Asphalt Binder and Modelling the Viscoelastic Properties by Using Artificial Neural Networks and Support Vector Machines*. *Advances in Materials Science and Engineering* Volume 2022, Article ID 9685454, 11 pages <https://doi.org/10.1155/2022/9685454>.
- ALBINO, N. R. V. *Avaliação da incorporação de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> em polipropileno unidirecional*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), UFRJ, 2023.
- ALDEA, S.; SNARE, M.; GRENMAN, H.; ERANEN, K.; GRENMAN, H.; RAUTIO, A. R.; KORDAS, K.; MIKKOLA, J. P.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Crystallization of Nano-Calcium Carbonate: The Influence of Process Parameters. **Chemie-Ingenieur-Technik**. v. 88, n. 11, p. 1609-1616, 2016.
- ALECRIM, A. V. **Estudo do resíduo de quartzito foliado para emprego em estruturas de pavimentos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo. São Paulo – SP. 2019.
- ALI, S. I. A. *Performance evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-modified asphalt binder*. *Road Materials and Pavement Design*, vol 18, pages 1251-1268, 2017. <https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1208621>.
- AL-MANSOB, R.; ISMAIL, A.; RAHMAT, R. A.; BORHAN, M.; ALSHAREF, J.; ALBRKA, S.; KARIM, M. The performance of Epoxidised Natural Rubber modified asphalt using nano-alumina as additive. **Construction and Building Materials**. v. 155, 680–687. 2017.
- AL-MISTAREHI, B. et al. *The effects of adding nano clay and nano zinc oxide an asphalt cement rheology*. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.03.010>.
- ALTINER, M. Influences of CO<sub>2</sub> bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**. v. 62, n. 2, p. 209–214, 2018.

American Association of State Highway and Transportation Officials. (2018). *AASHTO TP 101-12: Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep*. Washington, DC.

American Association of State Highway and Transportation Officials. (2021). *AASHTO M 320: Standard specification for performance-graded asphalt binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing*. Washington, DC.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **ASTM D6648 – 08: Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)**. 2016.

American Society for Testing and Materials D4. *Specification for performance-graded asphalt binder using the multiple stress creep and recovery (MSCR) test*. ASTM International. West. 2018.

American Society for Testing and Materials. (2015). *ASTM D 4402: Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2019). *ASTM D 2872: Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 36M-14: Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*. West Conshohocken, PA

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 5M: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. West Conshohocken, PA

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 7405: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer*. West Conshohocken, PA

American Society for Testing and Materials. (2021). *ASTM D 6373: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder*. West Conshohocken, PA.

AMIN, I; EL-BADAWY, S. M; BREAKAH, T; IBRAHIM, M. H. Z. *Laboratory Evaluation of asphalt binder modified with carbon nanotubes*. Egyptian Climate. Construction and Building Materials 121: 361–372. 2016. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.05.168](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.168).

AMINI, N; HAYATI, P. *Effects of CuO nanoparticles as phase change material on chemical, thermal and mechanical properties of asphalt binder and mixture*. Construction and Building Materials, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118996>.

ANUPAM, B. R; SAHOO, U. C; CHANDRAPPA, A. K. *A methodological review on self-healing asphalt pavements*. Construction and Building Materials, vol. 321, 2022. ISSN: 0950-0618. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2022.126395](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126395).

ASHISH, P. K; SINGH, D. *High- and intermediate-temperature performance of asphalt binder containing carbon nano tube using different rheological approaches*. Journal of Materials in Civil Engineering, 30(1), 04017254:1–14, 2018a. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943.5533.0002106](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943.5533.0002106).

ASHISH, P. K; SINGH, D. *Use of nanomaterial for asphalt binder and mixtures: a comprehensive review on development, prospect, and challenges*. Road Materials and Pavement Design, 2019 <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1634634>.

AZAHAR, W. N. A. W; BUJANG, M; RAMADHANSYAH, P. J; HAININ, M. R; AZIZ, MD. M. A; NGADI, N. *Application of nanotechnology in asphalt binder: a conspectus and overview*. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering). 76:14, 85-89, 2015. ISSN: 2180-3722. DOI: [10.11113/jt.v76.5847](https://doi.org/10.11113/jt.v76.5847).

AZEREDO, S. R. *Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos usando a técnica de espalhamento coerente de raios-X*. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2011.

BANADAKI, A. D; KAJBAFVALA, A. *Recent advances in facile synthesis of bimetallic nanostructures: an overview*. Journal of Nanomaterials Volume 2014, Article ID 985948, 28 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/985948>.

BARTOS, P. J. M. **Nanotechnology in construction: A roadmap for development** **Proceedins of the NICOM3**. Anais...2019.

BASSO, C. W. *Caracterização de nanopartículas bimetálicas por espectroscopia de fotoelétrons*. XXXI Salão de Iniciação Científica da UFRGS. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS. 2019.

BERNUCCI, L. B; MOTTA, L. M. G; CERATTI, J. A. P; SOARES, J. B. **Pavimentação asfáltica - formação básica para engenheiros**. 4ª edição, Rio de Janeiro, PETROBRAS/ABEDA, 2022.

BERNUCCI, L. B; MOTTA, L. M. G; CERATTI, J. A. P; SOARES, J. B. *Pavimentação asfáltica - formação básica para engenheiros*. 4ª edição, Rio de Janeiro, PETROBRAS/ABEDA, 2010.

BHASIN, A; PALVADI, S; LITTE, D. N. *Influence of aging and temperature on intrinsic healing of asphalt binders*. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No. 2207, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., 2011, pp. 70–78. <https://doi.org/10.3141/2207-10>.

BHAT, F.; MIR, M. A study investigating the influence of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the performance of SBS modified asphalt binder. **Construction and Building Materials**. v. 271, p. 1–13. 2021.

BHAT, F.; MIR, M. Investigating the effects of nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on high and intermediate temperature performance properties of asphalt binder. **Road Materials and Pavement Design**. p. 1–22. 2020.

BITENCOURT, J. F. S. **Produção e caracterização de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e filmes finos de óxido de alumínio para aplicações em radioterapia e dosimetria ambiental**. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

BORGES, R. L. **Deformação permanente em misturas asfálticas a partir do shift model viscoplástico e ensaios triaxiais de carga repetida**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2014.



BOYJOO, Y.; PAREEK, V. K.; LIU, J. Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 2, n. 35, p. 14270–14288, 2014.

BROERING, W. B. **Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2020.

BROWN, E R.; KANDHAL, P. S.; ZHANG, J. **Performance testing for hot mix asphalt**. National Center for Asphalt Technology. REPORT 01-05. Auburn, AL. 2021.

BULATOVIĆ, Vesna; REK, Vesna; JURKAŠ MARKOVIĆ, Kristina. Effect of polymer modifiers on the properties of bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 26, n. 8, p. 04014028, 2014. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000938.

BULATOVIĆ, Vesna; REK, Vesna; JURKAŠ MARKOVIĆ, Kristina. Rheological properties of bitumen modified with ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate. *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 5, p. 1056-1065, 2014. DOI: 10.1002/pen.23649.

CADORIN, N. D. et al. *Asphalt nanocomposite with titanium dioxide: Mechanical, rheological and photoactivity performance*. Construction and Building Materials 289 (2021) 123178. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123178>.

CANDORIN, N. D. et al. *Investigação do comportamento reológico e da eficiência fotocatalítica de nanocompósitos asfálticos com óxido de zinco*. 34º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da ANPET. 2020.

CARVALHO, L. M. *Síntese de Filmes de Óxido de Zinco Dopados com Nanopartículas de Prata Aplicados em Sensores de Gás*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2019.

CHOI, S.; KIM, J. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. **Composites Part B: Engineering**. v. 51, p. 140-147, 2013.

CHONG, T. H.; SHEIKHOESLAMI, R. Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. **Chemical Engineering Science**. v. 56, n. 18, p. 5391-5400, 2011.

CONG, P.; TIAN, Y.; LIU, N.; XU, P. Investigation of epoxy-resin-modified asphalt binder. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 133, n. 21, jun, 2016.

COPETTI, R. D.; CLAEYSSSEN, J. R.; TSUKAZAN, T. Free vibrations in eulerbernoulli multi-span with interaction forces in carbon nanotubes continuum modeling. In 7th Brazilian Conference on Dynamics, Control and Their Applications (DINCON07), 2017.

COSTA, A. G.; CAMPELLO, M. S.; MACIEL, S. L.; CALIXT, C.; BECERRA, J. E. **Rochas ornamentais e de revestimentos: proposta de classificação com base na caracterização tecnológica**. In: III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste. Recife – PE. 2012.

COSTA, D. B.; MELO NETO, O. M.; LUCENA, L. C. F. L.; LUCENA, A. E. F. L.; LUZ, P. M. S. G. Effects of recycling agents and methods on the fracture and moisture resistance of asphalt mixtures with high RAP contents. **Construction and Building Materials**. v. 367, n. 27, e-130312. 2023.

CUNHA, G. C. **Síntese de alfa-alumina nanoestruturada não dopada e dopada com cromo a partir da matéria orgânica natural e resíduos da indústria de curtume**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

D04 COMMITTEE. *Specification for Performance Graded Asphalt Binder*. ASTM International. West. 2016.

D04 COMMITTEE. *Test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. ASTM International. West. 2015.

D04 COMMITTEE. *Test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. ASTM International. West. 2020.

DE LUCA, L. T.; GALFETTI, L.; SEVERINI, F.; MEDA, L.; MARRA, G.; VOROZHTSOV, A. B.; SEDOI, V. S.; BABUK, V. A. Burning of Nano-Aluminized Composite Rocket Propellants. **Combustion, Explosion and Shock Waves**. v. 41, n. 6, p. 680–692. 2015.

DEHGHAN BANADAKI, A; KAJBAFVALA, A. *Recent advances in facile synthesis of bimetallic nanostructures: an overview*. Journal of Nanomaterials, vol 2014, 28 pg. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/985948>.

DENHOLM, C. B.; WILLIAMS, H. L.; HARDY, R. E. **Narrow Size Distribution Ground Calcium Carbonate Compositions**. US 6592837B2, 2013.

DESCHAMPS, E. et al. **Controle ambiental na mineração de quartzito pedra São Tomé**. Projeto minas ambiente. Belo Horizonte: Secrac. 2022.

DI, H. et al. *Usage of nano-TiO<sub>2</sub> or Nano-ZnO in asphalt to resist aging by NMR Spectroscopy and Rheology Technology*. Journal of Materials in Civil Engineering, vol 35, 2023. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004570](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004570).

DUAN, X.; GAO, S.; DONG, Q.; ZHOU, Y.; XI, M.; XIAN, X.; WANG, B. Reinforcement mechanism and wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCr-Mo steel composite coating produced by laser cladding. **Surface and Coatings Technology**. v. 291, p. 230–238. 2022.

DUARTE, Érika Vitória de Negreiros. *Avaliação reológica de ligante asfáltico 50/70 modificado com polímero reativo e não reativo associado ao ácido polifosfórico*. 2018. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) — Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018. Disponível em: [https://www.bdtb.ibict.br/vufind/Record/UFCG\\_6d9d39233716809e271bc5829ab00f8d](https://www.bdtb.ibict.br/vufind/Record/UFCG_6d9d39233716809e271bc5829ab00f8d).

ELNASRI, M. M. H. **From binder to mixture: experimental programme on permanent deformation behaviour**. Thesis submitted to the University of Nottingham for the degree of Doctor of Philosophy. University of Nottingham, Reino Unido, 2015.

ELSAYED, K. A. et al. *Fabrication of ZnO-Ag bimetallic nanoparticles by laser ablation for anticancer activity*. Alexandria Engineering Journal (2022) 61, 1449–1457. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.06.051>.

ENIEB, M.; DIAB, A. Characteristics of Asphalt Binder and Mixture Containing Nanosilica. **International Journal of Pavement Research and Technology**. v. 10, p. 148- 157. 2017.

EZZAT, H; EL-BADAWY, S; GABR, A; ZAKI, E.-S; BREAKAH, T. *Evaluation of asphalt binders modified with nanoclay and nanosilica*. Procedia Eng. 143 (2016) 1260–1267, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.119>.

FAKHRI, M; SHAHRYARI, E. *The effects of nano zinc oxide (ZnO) and nano reduced graphene oxide (RGO) on moisture susceptibility property of stone mastic asphalt (SMA)*. Case Studies in Construction Materials 15 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00655>.

FANG, C.; PU, M.; ZHOU, X.; YANG, R.; LEI, W.; WANG, C. Various nanoparticle morphologies and wettability properties of aluminum oxide films controlled by water content during the hydrothermal reaction. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 749, p. 180–188, 2018.

FARAMARZI, M; ARABANI, M; HAGHI, A; MOTTAGHITALAB, V. *Carbon nanotubes modified asphalt binder: preparation and characterization*. International Journal of Pavement Research and Technology, 8 (1) (2015) 29–37. DOI: [10.6135/ijprt.org.tw/2015.8\(1\).29](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(1).29).

FARIAS, L. G. A. T.; LEITINHO, J. L.; AMONI, B. C.; BASTOS, J. B. S.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A.; SANT'ANA, H. B. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. **Construction and building materials**, v. 125, p. 873-883, 2016.

FERREIRA, L. et al. IC (2016). *Inibição do crescimento microbiano causado por materiais zeólitos Zn/Ag-Y com diferentes quantidades de prata*. Colóides Surf. B Biointerfaces 142, 141–147. doi: [10.1016/j.colsurfb.2016.02.042](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.042).

FERREIRA, Maria Eduarda Olinto Costa; MENDONÇA, Ana Maria Gonçalves Duarte; GUEDES, Leonardo Rodrigues; SILVA, Pedro Henrique da; GUERRA, Thamires Dantas. Análise do comportamento físico e reológico empírico de ligante asfáltico 50/70 modificado com PET e EMA-GMA associados ao ácido polifosfórico. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NON-CONVENTIONAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES, 19., 2023, João Pessoa. *Proceedings...* João Pessoa: UFPB/IFPB, 2023. ISBN 978-65-272-0081-9.

FOLADORI, G.; INVERZZINI, N. **Implicações sociais e ambientais do desenvolvimento das nanotecnologias na América Latina e o Caribe**. ReLANS. (Rede Latino-Americana de Nanotecnologia e Sociedade). Zacatecas, México e Curitiba, Brasil. IPEN. UTA. 2022.

FONTES, L. P. T. L. **Otimização do desempenho de misturas betuminosas com betume modificado com borracha para reabilitação de pavimentos**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2019.

GAMA, D. A. *Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos*. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 167. 2016.

GANJEI, M. A; AFLAKI, E. *Application of nano-silica and styrene-butadiene-styrene to improve asphalt mixture self healing*. International Journal of Pavement Engineering, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/10298436.2016.1260130>.

GAO, J; WANG, H; LIU, C; GE, D; YOU, Z; YU, M. *High-temperatura rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder*. Construction and Building Materials, 230, 117063, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117063>.

GE, Z.; GAO, Z. **Applications of nanotechnology and nanomaterials in construction**. Proceedings of the First International Conference on Construction in Developing Countries. Anais...2018.

GHANOON, S. A; TANZADEH, J. *Laboratory evaluation of nano-silica modification on rutting resistance of asphalt binder*. Construction and Building Materials, 223, 1074-1082, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.295>.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materiallia**. v. 48, p. 1-29. 2019.

GOLESTANI, B.; NAM, B. H.; NEJAD, F. M.; FALLAH, S. Nanoclay application to asphalt concrete: characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. **Construction and building materials**, v. 91, p. 32-38, 2015.

GOLESTANI, B.; NEJAD, F. M.; GALOORYAK, S. S. Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. **Construction and building materials**, v. 35, p. 197-203, 2012.

GONZALEZ-TORRE, I; NORAMBUENA-CONTRERAS, J. *Recent advances on self-healing of bituminous materials by the action of encapsulated rejuvenators*. Construction and Building Materials 258 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119568>.

GUAGLIANONI, W. C. et al. *Caracterização microestrutural e atividade fotocatalítica de óxido de zinco nanoestruturado sintetizado por combustão em solução*. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 12, n. 2, p.153-158, 2015. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0866>.

GUAN, F. L.; GUI, C. X.; ZHANG, H. B.; JIANG, Z. G.; JIANG, Y.; YU, Z. Z. Enhanced thermal conductivity and satisfactory flame retardancy of epoxy/alumina composites by combination with graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide. **Composites Part B: Engineering**. v. 98, p. 134-140, 2016.

GULZAR, Saqib; XUE, Lei (Gabriel); PRECIADO, Jaime; FRIED, Andrew; CASTORENA, Cassie; UNDERWOOD, Benjamin Shane; HABBOUCHE, Jhony; BOZ, Ilker. Phenomenological modeling of aging and rejuvenation on asphalt binder fatigue characteristics. *Construction and Building Materials*, v. 425, p. 135929, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135929> .

GÜNAY, T.; AHMEDZADE, P. Physical and rheological properties of nano-TiO<sub>2</sub> and nanocomposite modified bitumens. **Construction And Building Materials**. v. 243, p. 1-9, 2020.

HAMEDI, G. H.; MOGHADAS NEJAD, F.; OVEISI, K. Investigating the effects of using nanomaterials on moisture damage of HMA. **Road Materials and Pavement Design**. v. 16, n. 3, p. 536–552. 2015.

HAMEDI, G. H; PIRBASTI, M. H; PIRBASTI, Z. R. *Investigating the effect of using waste ultra-high-molecular-weight polyethylene on the fatigue life of asphalt mixture*. *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, vol. 64, n. 4, 2020. <https://doi.org/10.3311/PPci.16363>.

HAMEDI, G. H; PIRBASTI, M. H; PIRBASTI, Z. R. Investigating the effect of using waste ultra-high-molecular-weight polyethylene on the fatigue life of asphalt mixture. **Periodica Polytechnica Civil Engineering**. v. 64, n. 4, 2023.

HASSAN, M. S; AMNA, T; SHEIKH, F. A; AL-DEYAB, S. S; CHOI, K. E; HWANG, I. H; KHIL, M. *Bimetallic Zn/Ag doped polyurethane spider net composite nanofibers: A novel multipurpose electrospun mat*. *Ceramics International* 39 (2013) 2503–2510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.009>.

HE, H.; ZHANG, Z.; WANG, J.; LI, K. Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites. **Composites Part B: Engineering**. v. 45, n. 1, p. 919–924, 2013.

HE, J. et al. *Facile Fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO<sub>2</sub>-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity*. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 11034–11040, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja035970b>.

HE, Y.; ZENG, Q.; LIU, Y.; LIU, P.; ZENG, Y.; XU, Z.; LIU, Q. *Evaluation of the Composite Mechanism of Nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Asphalt Based on Molecular Simulation and Experiments*. *Materials* 2021, 14, 3425. <https://doi.org/10.3390/ma14123425>.

HERRERA, María; *et al.* Rheological analysis of asphalt binders modified with Elvaloy® terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test. *Materials and Structures*, v. 48, n. 5, p. 1541–1554, 2015. DOI: 10.1617/s11527-013-0242-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-013-0242-y>.

HINTZ, C. *Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue*. Dissertation. University of Wisconsin-Madison. 2012.

HINTZ, C; VELASQUEZ, R; JOHNSON, C; BAHIA, H. **Modification and Validation of the Linear Amplitude Sweep Test for Binder Fatigue Specification**. Transportation Research Record TBD: Journal of the Transportation Research Board. Transportation Research Board, National Academies of Sciences, Washington, DC, 2011.

HUDANDINI, M.; PURI, N.R.; WINARDI, S.; WIDIYASTUTI, W.; SHIMADA, M.; KUSDIANTO, K. *Photocatalytic Activity of ZnO/Ag Nanoparticles Fabricated by a Spray Pyrolysis Method with Different O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> Carrier Gas Ratios and Ag Contents*. *Catalysts* 2022, 12, 1374. <https://doi.org/10.3390/catal12111374>.

HUSSEIN, A. A; JAYA, R. P; HASSAN, N. A; YAACOB, H; HUSEIEN, G. F; IBRAHIM, M. H. W. *Performance of nanoceramic powder on the chemical and physical properties of bitumen*. *Construction and Building Materials*, v. 156, pp. 496–505, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.014>



ISFAHANI, T. D.; JAVADPOUR, J.; KHAVANDI, A.; DINNEBIER, R.; GOODARZI, M.; REZAIE, H. R. Mechanochemical synthesis of alumina nanoparticles: Formation mechanism and phase transformation. **Powder Technology**. v. 229, p.17-23, 2012.

JAHROMI, S. G; KHODAIL, A. *Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder*. Construction and Building Materials, v. 23, p. 2894–2904. 2009. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027).

JATOI, A. W. *Polyurethane nanofibers incorporated with ZnAg composite nanoparticles for antibacterial wound dressing applications*. Composites Communications 19 (2020) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.004>.

JOHNSON, C. M. *Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method*. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Civil & Environmental Engineering. University of Wisconsin-Madison, 2010.

JOHNSON, C; BAHIA, H. *Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders*. Road Materials and Pavement Design, 2010.

KARNATI, S. R. et al. *Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder*. Construction and Building Materials, vol 211, pages 1065-1072. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.257>.

KAVUSSI, A., & BARGHABANY, P. Investigating Fatigue Behavior of Nanoclay and Nano Hydrated Lime Modified Bitumen Using LAS Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 28, n. 3, p. 1–7. 2015.

KELSALL, R. W; HAMLEY, I. W; GEOGHEGAN, M. Nanoscale Science and Technology (Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2005), <https://doi.org/10.1002/0470020873>.

KHAN, M; H, Q. *Nanoarmoring of enzymes with carbon nanotubes and magnetic nanoparticles*. Methods in Enzymology, vol 630, pg. 365-405. <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2019.10.018>.

KHANZAD, S. **Permanent Deformation in bituminous Mixtures**. Thesis (Doctor of Philosophy). University of Nottingham, Reino Unido. 2020.

KHATTAK, M. J.; KHATTAB, A.; RIZVI, H. R.; ZHANG, P. The Impact of Carbon Nano- Fiber Modification on Asphalt Binder Rheology. **Construction and Building Materials**. v. 30, p. 257-264. 2012.

KISS, A.; FEKETE, E.; PUKÁNSZKY, B. Aggregation of CaCO<sub>3</sub> particles in PP composites: effect of surface coating. **Composites Science and Technology**. v. 67, n. 7-8, p. 1574-1583, 2017.

KISUKURI, C. M. Nanopartículas bimetálicas e biotacalisadores: um estudo sobre sua interação e atividade catalítica. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Insituto de Química – USP. São Paulo – SP, 2018.

KUTAY, E. M.; JAMRAH, A.; BAYRAKTAROGLU, H. **Analysis of Flow Number Test Data on Asphalt Mixtures from Michigan for use in Pavement ME**. 96th Annual Meeting TRB Committee. Washington, D. C. United States, 2017.

LACH, R.; HABERKO, K.; BUCKO, M. M.; SZUMERA, M.; GRABOWSKI, G. Ceramic matrix composites in the alumina/5–30vol.% YAG system. **Journal Of The European Ceramic Society**. v. 31, n. 10, p.1889-1895. 2011.

LAZZARA, G; MILIOTO, S. *Dispersions of nanosilica in biocompatible copolymers*. Polym. Degrad. Stab. 95 (4) (2010) 610–617. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007).

LEIVA-VILLACORTA, F; VARGAS-NORDCBECK, A. *Optimum content of nano-silica to ensure proper performance of an asphalt binder*. Road Mater. Pavement Design 20 (2) (2017) 414–425. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1385510>.

LEWANDOWSKI, L. H. Polymer modification of paving asphalt binders. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 67, n. 3, p. 447-480, jul, 1994.

LI, L; GUO, Z; RAN, L; ZHANG, J. *Study on Low-Temperature Cracking Performance of Asphalt under Heat and Light Together Conditions*. Materials 2020, 13, 1541; doi:10.3390/ma13071541. <https://doi.org/10.3390/ma13071541>.

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, 143, 633–648. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.158>.

LIAN, H. J.; FONG, F. R.; HSIN, C. S. Quantitative determination of material viscoelasticity using a piezoelectric cantilever bimorph beam. Journal of Sound and Vibration. v. 289, p. 529–550, 2016.

LIN, J; HONG, J; LIU, J; WU, S. *Investigation on physical and chemical parameters to predict long-term aging of asphalt binder*. Constr. Build. Mater. 122 (2016) 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.121>

LIN, Y.; CHAN, C. M. **Calcium carbonate nanocomposites**. In: **GAO, F. Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications**. 1. ed. Padstow: Woodhead Publishing Limited, 2012. p. 55-90.

LIU, X.; TANG, J.; WANG, L.; GIESY, J. P. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles promote secretion of antibiotics in Streptomyces coelicolor by regulating gene expression through the nano effect. **Chemosphere**. v. 226, p. 687–695, 2019.

LIU, Y.; YANG, Z.; LUO, H.; XI, L. Preparation, characterization, and properties of asphalt modified by surface-treated anhydrous Calcium sulfate whiskers. **Construction and Building Materials**. v. 384. e-131370. 2023.

LIXIA, B.; SIMEI, Y.; XIN, L.; JINGXIN, L.; QIUE, C.; JILIANG, W. Fabrication and characterization of a novel hydrophobic CaCO<sub>3</sub> grafted by hydroxylated poly (vinyl chloride) chains. **Applied Surface Science**. v. 357, p. 564-572, 2015.

LU, L; BURKEY, G; HALACIUGA, I; GOIA, D. V. *Core-shell gold/silver nanoparticles: Synthesis and properties*. Journal of colloid and interface Science 392, p. 90-95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.057>.

LUKIN, E. S.; TARASOVA, S. V.; KOROLEV, A. V. Application of Ceramics Based on Aluminum Oxide in Medicine (A Review). **Glass and Ceramics**. v. 58, n. 3/4, p. 105–107, 2011.

LUZ, P. M. S. G.; ZIEGLER, C. R.; MENDONÇA, A. M. G. D.; RODRIGUES, J. K. G. Rheological evaluation of PG 64-22 asphalt binder modified with lignin of pinus and Eucalyptus woods. **Materials and Structures**. v. 54, n. 166. 2021.

MACHADO, D. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de carbeto metálicos (Fe, Co, Ni, Mo, W) e seus materiais híbridos com óxido de grafeno reduzido via decomposição térmica mediada por oleilamina*. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo. 2021.

MAHALI, I.; SAHOO, U. C. Rheological characterization of Nanocomposite modified asphalt binder. **International Journal Of Pavement Research And Technology**. v. 12, n. 6, p. 589-594, 2019.

MALLAKPOUR, S.; KHADEM, E. Recent development in the synthesis of polymer nanocomposites based on nano-alumina. **Progress in Polymer Science**. v. 51, 74–93. 2015.

MANFRO, A. L. et al. *Permanent deformation performance under moisture effect of an asphalt mixture modified by calcium carbonate nanoparticles*. Construction and Building Materials 342 (2022) 128087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128087>.

MARINHO FILHO, P. G. et al. (2022). *Investigação reológica da de compósitos asfálticos pela incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio*. Transportes, 30(2), 2614. <https://doi.org/10.14295/transportes.v30i2.2614>.

MARINHO FILHO, P. G. T. **Análise do comportamento reológico e de envelhecimento de ligantes asfálticos contendo nanofibrilas de celulose**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB. 2023.

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.

MARINHO FILHO, P. G. T.; SANTOS, A. T. R.; LUCENA, L. C. F. L.; SOUSA NETO, V. F. Rheological evaluation of asphalt binder 50/70 incorporated with Titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 31, n. 10. 2019.

MARINHO FILHO, P. G. T.; SANTOS, A. T. R.; LUCENA, L. C. F. L.; SOUSA NETO, V. F. *Rheological evaluation of asphalt binder 50/70 incorporated with titanium dioxide nanoparticles*. J. Mater. Civ. Eng., 2019, 31(10): 04019235. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002885](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002885).

MARINHO FILHO, P. G. T.; SANTOS, A. T. R.; LUCENA, L. C. F. L.; TENÓRIO, E. A. G. *Rheological evaluation of asphalt binder modified with nanoparticles of titanium dioxide*. International Journal of Civil Engineering (2020) 18:1195–1207. <https://doi.org/10.1007/s40999-020-00525-4>.

MARINHO FILHO, P. G.; LUCENA, L. C. F. L.; LOPES M. C. *Investigação reológica da de compósitos asfálticos pela incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio*. **Transportes**. v. 30, n.2, e-2614. 2022.



MASRI, K. A; ARSHAD, A. K; SAMSUDIN, S. *Mechanical Properties of Porous Asphalt with Nanosilica modified binder*. 2015 *J. Teknologi*. **78** pp. 139-146. <https://doi.org/10.11113/jt.v78.9509>.

MD. YUSOFF, N. I; BREEM, A. A. S; ALATTUG, H. N. M; HAMIM, A; AHMAD, J. *The effects of moisture susceptibility and ageing conditions on nano-silica/polymer-modified asphalt mixtures*. 2014 *Constr. Build. Mater.* **72** pp. 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.014>.

MDROLSD. Mineral Resources On-Line Spatial Data. **Quartzite**. Departament of the Interior, U.S. Geological Survey. 2013.

MELO NETO, O. M. Rheological properties of asphalt binders modified with montmorillonite. *Revista Cubana de Ingeniería* Vol. XIII (4) e343 (2022) ISSN: 2223-1781.

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

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

MELO, J. V. S. et al. *Evaluation of the Rheological Behavior and the Development of Performance Equations of Asphalt Composites Produced with Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles*. *Nanomaterials* 2023, 13, 288. <https://doi.org/10.3390/nano13020288>.

MELO, J. V. S.; MANFRO, A. L.; BARRA, B. S.; CADORIN, N. D. A.; BROERING, W. B. Evaluation of the Rheological Behavior and the Development of Performance Equations of Asphalt Composites Produced with Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**. v. 13, n. 2, e-288. 2023.

MELO, J. V. S.; TRICHÊS. G. Evaluation of properties and fatigue life estimation of asphalt mixture modified by organophilic nanoclay. **Construction and Building Materials**. v. 140, p. 364-373. 2017.

MENDES, Érika Vitória de Negreiros Duarte; RODRIGUES, John Kennedy Guedes; MENDONÇA, Ana Maria Gonçalves Duarte; MELO NETO, Osires de Medeiros; COSTA, Daniel Beserra; LIMA, Robson Kel Batista de. Rheological Properties of Asphalt Binder Modified With Reactive/Non-Reactive Polymer and Polyphosphoric Acid. *Transportation Research Record*, 2023. DOI: 10.1177/03611981221125716. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/03611981221125716>.

MENDONÇA, A. M. G. D. *Contribuições ao Estudo das Propriedades de Misturas Asfálticas Produzidas com Ligante Modificado por Adição de Lignina*. 208p., Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2020.

MERUSI, F.; GIULIANI, F.; FILIPPI, S.; POLACCO, G. A model combining structure and properties of 160/220 bituminous binder modified with polymer/clay nanocomposites. A rheological and morphological study. **Materials and structures**. v. 47, n. 5, p. 819-838, 2014.

MILLER, J. S.; BELLINGER, W. Y. **Distress Identification Manual for the Long-Term Pavement Performance Program (Fifth Revised Edition)**. FHWA-HRT-13-092. U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration, 2014.

MIRANDA, T. B.; SILVA, G. G. Hierarchical microstructure of nanoparticles of calcium carbonate / epoxy composites: Thermomechanical and surface properties. **Express Polymer Letters**. v. 14, n. 2, p. 179–191, 2020.

MORTEZAEI, M. *et al.* Assessing the effects of premixing on the rheological properties for three-phases asphalt binder nano-composite including clay and SBS. *Construction and Building Materials*, 231, 117151, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117151>.

MORTEZAEI, M.; SHABANI, S.; MOHAMMADIAN-GERZAZ, S. Assessing the effects of premixing on the rheological properties for three-phases asphalt binder nano-composite including clay and SBS. **Construction and Building Materials**. v. 231, e-117151. 2020.

MOTHÉ, M. G. *Estudo Do Comportamento De Ligantes Asfálticos Por Reologia E Análise Térmica*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química. Rio de Janeiro. 2009.

NASREKANI, A. A.; NADERI K.; NAKHAEI M.; MAHMOODINIA N. High-temperature performance of gilsonite-modified asphalt binder and asphalt concrete. **Petroleum Science and Technology**. V. 34, n. 21, p. 1783-1789, 2016.

NAZARI, H.; NADERI, K.; MOGHADAS NEJAD, F. Improving aging resistance and fatigue performance of asphalt binders using inorganic nanoparticles. **Construction and Building Materials**. v. 170, p. 591–602, 2018.

NGUYEN, E. T. T.; TRAN, T. N. Effects of crumb rubber content and curing time on the properties of asphalt concrete and stone mastic asphalt using dry process. **Pavement Research and Technology**. v. 11, n. 3, p. 236-244. 2018.

NGUYEN, T.; TUNG, K.; LIN, Y.; DONG, C.; CHEN, C.; WU, C. *Modifying thin film composite forward osmosis membranes using various SiO<sub>2</sub> nanoparticles for aquaculture wastewater recovery*. *Chemosphere*, vol. 281, 130796, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130796>.

OLABEMIWO, O. M. *et al.* The effects on oxidative aging, physical and flow properties of Agbabu natural bitumen modified with silver nanoparticles. *Heliyon*, vol 6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04164>.

OLABEMIWO, O. M.; LATEEF, A.; AGUNBIADE, F. O.; AKANJI, S. B.; BAKARE, H. O. The effects on oxidative aging, physical and flow properties of Agbabu natural bitumen modified with silver nanoparticles. **Heliyon**. v. 6, n. 6, e-04164. 2020.

OLEKSZYSZEN, Drielly Nayara *et al.* *Avaliação do modo de ação de nanopartículas bimetálicas paládio/cobre em reações de acoplamento do tipo Sonogashira*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

OLIVEIRA, Y. M. M. **Reologia de ligantes asfálticos e suas variações frente à incorporação de polímeros e ao envelhecimento simplificado como RTFOT**. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2022.

ONOFRE, F. C.; BRANCO, V. T. F. C.; SOARES, J. B.; FAXINA, A. L. Avaliação do efeito de ligantes asfálticos modificados na resistência à deformação permanente de misturas asfálticas densas. **Transportes**. V. 21, n. 3, p. 14-21, dez, 2013.

OSMARI, P. H. *Caracterização química, reológica e de morfologia superficial de ligantes asfálticos modificados por diferentes agentes rejuvenescedores*. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2016.

PAIVA, L. B; MORALES, A. R; DÍAZ, F. R. V. *Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques*. Cerâmica, v. 54, pp. 213-226, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>.

PAMPLONA, T. F. *Efeito da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes e Área de concentração em infraestrutura de transporte. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

PAMPLONA, T. F.; AMONI, B. C.; ALENCAR, A. E. V.; LIMA, A. P. D.; RICARDO, N.; P. S.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays: effect on rheological properties. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 4, p. 639-647, 2012.

PARTL, M. N.; BAHIA, H. U.; CANESTRARI, F.; LA ROCHE, C. de.; DI BENEDETTO, H.; PIBER, H.; SYBILSKI, D. **Advances in Interlaboratory Testing and Evaluation of Bituminous Materials**. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 206-ATB. RILEM, 2013.

PATNAIK, P. **Handbook of Inorganic Chemicals**. Staten Island: Mcgraw-hill Professional, 2013.

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.

PEDRO, A. M. F. **Estudo comparativo de masterbatches de CaCO<sub>3</sub> para aplicação final em filmes de HDPE**. Dissertação (Mestrado em Engenharia química e Bioquímica). Universidade Nova de Lisboa. 2016.

PEREIRA, A. G; SILVA, R. L; VIEIRA, C. S. *Ligantes asfálticos modificados: Uma análise bibliográfica*. Research, Society and Development, v. 10, n.4, e35710414321, 2021. ISSN 2525-3409 DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.143211>.

PEREIRA, Gerson da Silva; MORALES, Ana Rita. Modification of thermal and rheological behavior of asphalt binder by the addition of an ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer and polyphosphoric acid. *Polímeros: Ciência & Tecnologia*, Campinas, v. 27, n. 4, p. 298-308, 2017. DOI: 10.1590/0104-1428.2460. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/doi/10.1590/0104-1428.2460>.

PEREYRA, A. M. (2014). Zeólita tipo A contendo Ag + /Zn 2+ como antifúngico inorgânico para formulações de tintas à base de água. Prog. Org. Revestimentos 77, 213–218. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.008](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.008).

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. New York: McGraw-Hill Companies, 2016.

PIRMOHAMMAD, S; MAJD-SHOKORLOU, Y; AMANI, B. (2019). *Experimental investigation of fracture properties of asphalt mixtures modified with Nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon nanotubes*. Road Materials and Pavement Design, DOI: [10.1080/14680629.2019.1608289](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1608289).

PLATONOV, O. I.; TSEMEKHMEN, L. S.; KALINKIN, P. N.; KOVALENKO, O. N. Analysis of the activity of an aluminum oxide Claus catalyst in commercial operation. **Russian Journal of Applied Chemistry**. v. 80, n. 12, p. 2031–2035. 2017.

PRIMO, J. O. et al. Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water. Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water. *Nanomaterials* 2022, 12, 1764. <https://doi.org/10.3390/nano12101764>.

PROSPERI, E; BOCCI, E. *A Review on Bitumen Aging and Rejuvenation Chemistry: Processes, Materials and Analyses*. Sustainability 2021, 13, 6523. <https://doi.org/10.3390/su13126523>.

RAMADHANSYAH, P. J. et al. *Nanoparticle in Asphalt Binder: A State-of-The-Art Review*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 712 (2020) 012023. DOI: [10.1088/1757-899X/712/1/012023](https://doi.org/10.1088/1757-899X/712/1/012023).

RAMADHANSYAH, P. J.; MASRI, K. A.; NORHIDAYAH, A. H.; HAININ, M. R.; NAQUIDDIN, M. W.; HARYATI, Y.; SATAR, M. K. I. M.; JURAIDAH, A. **Nanoparticle in Asphalt Binder: A State-of-The-Art Review**. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, v. 712 e-012023. 2020.

RAY, S. S; OKAMOTO, M. *Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing*. 2003. Progress in Polymer Science. **28**(11) pp. 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.

RAZAVI, S. H.; KAVUSSI, A. The role of nanomaterials in reducing moisture damage of asphalt mixes. **Construction and Building Materials**. v. 239, p. 14, 2020.

REDELIUS, P; SOENEN, H. *Relation between bitumen chemistry and performance*. Fuel 2015, 140, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.044>.

REIDY, B. et al. *Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Applications*. Materials, v. 6, p. 2295-2350, 2013. <https://doi.org/10.3390/ma6062295>.

RIBEIRO, A. et al. *Pickering Emulsions Based in Inorganic Solid Particles: From Product Development to Food Applications*. Molecules 2023, 28, 2504. <https://doi.org/10.3390/molecules28062504>.

ROCHA, J. M. V. *Toxicidade aguda in vitro e in vivo (via oral) de nanopartícula de óxido de ferro revestida com citrato (IONPs)*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. 2021.

SADHIK BASHA, J.; ANAND, R. B. Role of nanoadditive blended biodiesel emulsion fuel on the working characteristics of a diesel engine. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**. v. 3, n. 2, e-023106, 2021.

SALTAN, M; TERZI, S; KARAHANCER, S. *Examination of hot mix asphalt and binder performance modified with nano silica*. Constr. Build. Mater. 156 (2017) 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.069>.

SALTAN, M; TERZI, S; KARAHANCER, S. *Mechanical Behavior of Bitumen and Hot-Mix Asphalt Modified with Zinc Oxide Nanoparticle*. J. Mater. Civ. Eng., 2019, 31(3): 04018399. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002621](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002621).

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**. v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2018.

SANTOS, J. A. M. *Síntese e funcionalização de nanopartículas metálicas e bimetálicas para modulação da fotoatividade de fotossensibilizadores*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2022.

SANTOS, K. P; LUCENA, A. E. F. L; LUCENA, L. C. F. L; SILVA, J. A. A; COSTA, S. C. F. E. *Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo*. Revista Matéria. V. 20, n. 2, pp. 501-513, 2015. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150002.0050>.

SANTOS, N. S.; RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. Efeito da adição de lignina kraft proveniente da madeira de eucalipto na reologia do CAP 50/70. **Revista Matéria**. v. 23, n.3. 2018.

SCHERRER, P. *Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen*. Nachr Ges Wiss Göttingen, Math-Phys Kl 2, 98–100 (1918).

SCHLEIER, R.; GALITESI, C. R. L.; FERREIRA, E. C. M. *Silício e cálcio – uma abordagem antropológica*. Arte Médica Ampliada 2014, 34, 103.

SENA, S. S. *Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas (Cu/Co) obtidas a partir de baterias íon-li: aplicação na remoção de Cr(VI)*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2019.

SENTHILRAJA, S.; VIJAYAKUMAR, K.; GANGADEVI, R. A Comparative Study on Thermal Conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Water, CuO/Water and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CuO/Water Nanofluids. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 10, n. 4, p. 1449-1458, 2015.

SHAFABAKHSH, G. A; SADEGHNEJAD, M; AHOOR, B; TAHERI E. *Laboratory experimente on the effect of nano SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> on short and long-term aging behavior of bitumen*. Constr. Build. Mater. 237 (2020) 117640, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117640>

SHAFABAKHSH, G. et al. *Fracture resistance of asphalt mixtures under mixed-mode I/II loading at low-temperature: Without and with nano SiO<sub>2</sub>*. Construction and Building Materials 266 (2021) 120954. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120954>.



SHAFABAKHSH, G. H; ANI, O. J; MIRABDOLAZIMI S. M. *Rehabilitation of asphalt pavement to improvement the mechanical and environmental properties of asphalt concrete by using of nano particles*. J. Rehabil. Civ. Eng. 4 (2019) 1–22, <https://doi.org/10.22075/JRCE.2019.17407.1326>.

SHAFABAKHSH, G.; BIDOKHTI, M. E DIVANDARI, H. Evaluation of the performance of SBS/Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite-modified bitumen at high temperature. **Road Materials and Pavement Design**, v. 22, p. 2523-2537. 2020.

SHAFABAKHSH, Gh. et al. *New model of moisture susceptibility of nano silica-modified asphalt concrete using GMDH algorithm*. Construction and Building Materials 211 (2019) 528–538. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.114>.

SHAFABAKHSH, GH., S.M. MIRABDOLAZIMI, E M. SADEGHNEJAD. Evaluation the effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 54, n. 15, p. 566-571, 2014.

SHARMA, G. et al. *Fabrication and characterization of Fe@MoPO nanoparticles: Ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green*. Journal of Molecular Liquids 219 (2016) 1137–1143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.046>.

SHARMA, G; KUMAR, A; SHARMA, S; NAUSHAD, M; DWIVEDI, R. P; ALOTHMAN, Z. A; MOLA, G. T. *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: a review*. Journal of King Saud University – Science 31 (2019) 257–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 1*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-367, Washington, DC. 1994a.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 3: physical characterization*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-369, Washington, DC. 1994b.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 4: Test methods*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-370, Washington, DC. 1994c.

SILVA, A. O. *Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno expansível com nanopartículas de prata e sua migração em simulantes alimentícios*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina. 2017.

SILVA, P. A. D. **Estudo na recuperação ambiental da pedreira municipal de Pirenópolis**. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Tecnologia. Universidade de Brasília. Brasília – DF. 2010.

SIMSEK, M. Vibration analysis of a functionally graded beam under a moving mass by using different beam theories. **Composite Structures**. v. 92, p. 904– 917, 2020.

SINGH, S. *Natural sunlight driven photocatalytic performance of Ag/ ZnO nanocrystals*. Materials Today Communications 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104438>.

SIQUEIRA, B. G.; VISCONDE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; SIQUEIRA, A. S.; GALLO, J. Propriedades mecânicas e resistência à chama de composições SBR/negro de fumo/hidróxido de alumínio. **Polímeros**. v. 11, n. 2, p. 89–93, 2011.

SORBIUN, M; MEHR, E. S; RAMAZANI, A; FARDOOD, T. S. *Biosynthesis of Ag, ZnO and bimetallic Ag/ZnO alloy nanoparticles by aqueous extract of oak fruit hull (Jaft) and investigation of photocatalytic activity of ZnO and bimetallic Ag/ZnO for degradation of basic violet 3 dye*. J Mater Sci: Mater Electron (2018) 29:2806–2814. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8209-3>.

SOUSA NETO, V. F. Avaliação reológica do ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.

SOUSA NETO, V. F.; LUCENA, L. C. F. L.; BARROS, A. G.; LUCENA, A. E. F. L.; MARINHO FILHO, P. G. T. Rheological evaluation of asphalt binder modified with zinc oxide nanoparticles. **Case Studies in Construction Materials**. v. 17, e-01224. 2022.

SOUSA NETO, V. F; LUCENA, L. C. F. L; BARROS, A. G; LUCENA, A. E. F. L; MARINHO FILHO, P. G. T. Case Studies in Construction Materials 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01224>.

SOUZA, M. M. **Estudo da adição de resíduos de quartzitos para obtenção de grés porcelanato**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Nata – RN. 2015.

STEYN, W. J; BOSMAN, T. E; GALLE, S; HEERDEN, V. J. *Evaluating the properties of bitumen stabilized with carbon nanotubes*. 2013. *Adv. Mater. Res.* **723** pp. 312-319. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.723.312>

[SUMBAL, A. N. et al.](#) *Synthesis, characterization and biological activities of monometallic and bimetallic nanoparticles using Mirabilis jalapa leaf extract*. Biotechnology Reports 22 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00338>.

SUN, Z.; YI, J.; HUANG, Y.; FENG, D.; GUO, C. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil. **Construction and Building Materials**. v. 102, p. 496-504. 2016.

TANG, H.; YU, J.; ZHAO, X. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate. **Materials Research Bulletin** v. 44, n. 4, p. 831-835, 2019.

THRIVENI, T.; AHN, J. W.; RAMAKRISHNA, C.; AHN, Y. J.; HAN, C. Synthesis of nano precipitated calcium carbonate by using a carbonation process through a closed loop reactor. **Journal of the Korean Physical Society**. v. 68, n. 1, 2016.

TOBÓN, J. I., PAYÁ, J. J., BORRACHERO, M. V., & RESTREPO, O. J. Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength. **Construction and Building Materials**. v. 36, p. 736–742. 2012.

TONETTO, L. **Modelos elásticos para vigas segmentadas em microscopia de força atômica**. Dissertação (Mestrado em Matemática aplicada). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.

TORRES, P. R. B.; LUCENA, A. E. F. L.; SOUSA, T. M.; KRAU, M. M. T.; LUZ, P. M. S. G.; BARBOSA, L. F. L. Análise do comportamento mecânico de misturas asfálticas recicladas com a adição de óleo vegetal residual. **Revista Transportes**. v. 30, n. 1, e-2585. 2022.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Mechanochemical synthesis of nanoparticles. **Journal of Materials Science**. v. 39, p. 5143–5146, 2014.

TYAGI, H.; PHELAN, P. E.; PRASHER, R.; PECK, R.; LEE, T.; PACHECO, J. R.; ARENTZEN, P. Increased Hot-Plate Ignition Probability for Nanoparticle-Laden Diesel Fuel. **Nano Letters**. v. 8, n. 5, p. 1410–1416, 2018.

VASHEGHANI, M.; MARZBANRAD, E.; ZAMANI, C.; AMINY, M.; RAISSI, B.; EBADZADEH, T.; BAFROOEI, H. B. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases on the enhancement of thermal conductivity and viscosity of nanofluids in engine oil. **Heat And Mass Transfer**. v. 47, n. 11, p. 1401-1405. 2011.

WANATASANAPAN, V. V.; ABDULLAH, M. Z.; GUNNASEGARAN, P. Effect of TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle mixing ratio on the thermal conductivity, rheological properties, and dynamic viscosity of water-based hybrid nanofluid. **Journal Of Materials Research And Technology**. v. 9, n. 6, p. 13781-13792, 2020.

WANG, D. et al. *Study on preparation and performance of advanced nano-modified epoxy asphalt*. Journal of Applied Polymer Science. 2023. <https://doi.org/10.1002/app.53688>.

WANG, R. et al. *Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders*. Construction and Building Materials. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121189>.

WANG, R; QI, Z; LI, R; YUE, J. *Investigation of the effect of aging on the thermodynamic parameters and the intrinsic healing capability of graphene oxide modified asphalt binders*. Construction and Building Materials 230 (2020) 116984. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116984>.

WANG, Y.; LIU, A.; YE, R.; WANG, W.; LI, X. Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin–calcium carbonate composite films. **Food Chemistry**, v. 166, p. 414-422, 2015.

WEN, Y.; CHEN, C.; FENG, Y.; XUE, Z.; ZHOU, X.; XIE, X.; MAI, Y. W. Effects of selective distribution of alumina micro-particles on rheological, mechanical and thermal conductive properties of asphalt/SBS/alumina composites. **Composites Science And Technology**, v. 186, p. 1-9. 2020.

XIE, H.; WANG, J.; XI, T.; LIU, Y.; AI, F.; WU, Q. Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. **Journal of Applied Physics**. v. 91, n. 7, p. 4568–4572, 2012.

XU, S; GARCÍA, A; SU, J; LIU, Q; TABAKOVIC, A; SCHLANGEN, E. *Self-healing asphalt review: from idea to practice*. Adv. Mater. Interfaces. 2018. <https://doi.org/10.1002/admi.201800536>.

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.

YU, X.; LI, D.; LENG, Z.; YAO, H.; WANG, S. Weathering characteristics of asphalt modified by hybrid of micro-nano tire rubber and SBS. **Construction and Building Materials**. v. 389, e-131785. 2023.



YUNUS, K. N. M. *Physical and Chemical Properties of Nano Zinc Oxide Modified Asphalt Binder*. International Journal of Integrated Engineering vol. 14 no. 9 (2022) 133-139. <https://doi.org/10.30880/ijie.2022.14.09.017>.

ZELELEW, H. M. **Simulation of the permanent deformation of asphalt concrete mixtures using discrete element method (DEM)**. Dissertation (Doctor of Philosophy). Washington State University. Department of Civil and Environmental Engineering. 2018.

ZHANG, H. **Introductory Chapter: Asphalt and Asphalt Mixture**. Asphalt and Asphalt Mixture. United Kingdom, London, British Library, 2019, 135p.

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

ZHANG, H; TOSHIMA, N. *Synthesis of Au/Pt bimetallic nanoparticles with a Pt-rich shell and their high catalytic activities for aerobic glucose oxidation*. Journal of colloid and interface Science. 2013, 394, 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.059>.

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. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2015.08.138](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.138)

ZHANG, L; GAO, X; WANG, W; WANG, H; ZHENG, K. *Laboratory evaluation of rheological properties of asphalt binder modified by nano-TiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>*. Advances in Materials Science and Engineering, vol 2021, ID 5522025. <https://doi.org/10.1155/2021/5522025>.

ZHANG, S.; CAO, X.; MA, Y.; KE, Y.; ZHANG, J.; WANG, F. The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/high density polyethylene (HDPE) composites. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 7, 581–590. 2011.

ZHANG, Y.; CHUNMEI, L.; NIU, S.; GONG, Z. Catalytic performance of NaAlO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimization using response surface methodology. **Energy Conversion And Management**, v. 203, p. 1-11. 2020.

ZHAO, Z. et al. *Feasibility assessment of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as aging-resistant agent of asphalt*. Construction and Building Materials 330 (2022) 127245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127245>

ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**. v. 37, p. 649–658, 2004.

ZOCCAL, J. V. M. *Estudo de métodos para a dispersão de nanopartículas de níquel e ferro em suspensão*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2015.