



Universidade Federal  
de Campina Grande

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG  
CENTRO DE TECNOLOGIAS E RECURSOS NATURAIS – CTRN  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA CIVIL – UAEC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL –  
PPGECA

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE ENVELHECIMENTO  
DE LIGANTES ASFÁLTICOS CONTENDO NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

**Paulo Germano Tavares Marinho Filho**

Campina Grande – PB

2023

PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE ENVELHECIMENTO  
DE LIGANTES ASFÁLTICOS CONTENDO NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Geotécnica

Linha de Pesquisa: Mecânica e Gerência de Pavimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes Lucena

Campina Grande – PB

2023

M338a      Marinho Filho, Paulo Germano Tavares.  
Análise do comportamento reológico e de envelhecimento de ligantes  
asfálticos contendo nanofibrilas de celulose / Paulo Germano Tavares  
Marinho Filho. – Campina Grande, 2023.  
231 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade  
Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais,  
2023.  
"Orientação: Profa. Dra. Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes  
Lucena".  
Referências.

1. Reologia. 2. Química de Ligantes Asfálticos. 3. Mecânica e  
Gerência de Pavimentos. 4. Geotécnica. 5. Celulose. I. Lucena, Lêda  
Christiane de Figueirêdo Lopes. II. Título.

CDU 532.135(043)


PAULO GERMANO TAVARES MARINHO FILHO

**ANÁLISE DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DE ENVELHECIMENTO  
DE LIGANTES ASFÁLTICOS CONTENDO NANOFIBRILAS DE CELULOSE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil e Ambiental.


Aprovado em: 01/06/2023

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 LEDA CHRISTIANE DE FIGUEIREDO LOPES  
Data: 14/06/2023 11:47:22-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr<sup>a</sup>. Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes Lucena – UFCG**  
**Orientadora**

Documento assinado digitalmente  
 ADRIANO ELISIO DE FIGUEIREDO LOPES LI  
Data: 15/06/2023 13:55:07-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr. Adriano Elísio de Figueirêdo Lopes Lucena – UFCG**

**Membro Interno**  
Documento assinado digitalmente  
 ANA MARIA GONCALVES DUARTE MENDON  
Data: 19/06/2023 08:37:04-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça – UFCG**

**Membro Interno**  
Documento assinado digitalmente  
 GISELIA CARDOSO  
Data: 19/06/2023 17:29:03-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr<sup>a</sup>. Giselia Cardoso – UFS**

**Membro Externo**  
Documento assinado digitalmente  
 REUBER ARRAIS FREIRE  
Data: 26/06/2023 17:12:17-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. PhD. Reuber Arrais Freire – UFPE**

**Membro Externo**

## DEDICATÓRIA

À minha amada mãe, Vânia (*in memoriam*), que me impulsionava, era minha referência de amor, perseverança e fé. Obrigado por tudo, os ensinamentos, palavras, gargalhadas e momentos que passamos juntos de muito carinho. Não tenho dúvida que dissemos e demonstramos quantas vezes foram necessárias o nosso amor. Sinto sua falta. Nunca esquecerei de ti.

À minha esposa, Lari, que me sustentou em vários aspectos quando eu mesmo não acreditava em mim nem tinha forças para continuar. Amo você, meu amor.

Ao meu pequeno Gabriel, que me alegra todos os dias com seu sorriso genuíno. Te amo filho.

Ao meu pai, Paulo, e minha irmã Palominha, por serem ombros em quem me apoiei e estiveram sempre ali quando eu precisei, compreendendo a minha ausência. Amo vocês.

Aos meus irmãos: Morgana, Geraldo, Poliana, Socorro e Álvaro. Sinto falta de vocês.

## AGRADECIMENTOS

Obrigado Pai Celestial pelo dom da vida, pela saúde, por me fazer trilhar caminhos que me fazem crescer como pessoa, como marido, como filho e agora também como pai. O senhor é muito generoso comigo, mesmo eu não merecendo tanto. Graças a Deus, continua cuidando de mim e daqueles que fazem parte da minha vida.

Lari, obrigado por ser minha companheira, me ouvir, me aconselhar e acreditar. Você é o sinônimo de amor em minha vida. Espero que eu possa retribuir tudo que tem feito por mim. Obrigado pelo nosso maior presente, Gabriel. Estendo meus cumprimentos a toda sua família que sempre me acolheu e me tornaram de fato um filho, um sobrinho e um neto. (Sil, Paulo Sérgio, Gabi, Paulinho, João Octávio, Chris, Andreia, Bella, Dona Vilma, Seu Clélio, Lu, Teta, Karla e para não me estender, os primos e agregados).

À professora Dr<sup>a</sup>. Leda, minha orientadora. Que já fez papel de mãe, de amiga, de coach. Que às vezes eu não queria falar e outras suplicar ajuda. Obrigado por ter confiado em mim nessa jornada, sem sua maneira de olhar eu não teria chegado até aqui, sendo o primeiro engenheiro, mestre e quiçá Doutor da minha família. Espero abrir portas para as gerações futuras.

Aos meus amigos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP – UFCG), muitos já passaram por lá durante esses anos todos... Jonny, Jadilson, Ildinho, Ladjane, professor Kennedy, Adriano, Ana Maria, Marco Aurélio, Thamires, Laiana, Daniel Bezerra, Sonaly, Daniel Jales, Manoel Leandro, Leo Guedes, Mateus, Bruna, Mauro, Pablllo, Cláudio, Amanda e aos tantos outros que tornaram essa caminhada mais leve com as conversas, lições, dificuldades apresentadas e superadas. Me perdoem se esqueci alguém, escrevendo nos acréscimos do 2º tempo é comum isso acontecer.

Ao Dr. (quase lá) Arthur Felipe, nosso químico e técnico de laboratório, que me auxiliou na realização e análises dos ensaios de ligantes asfálticos, como também pelas ricas discussões sobre os temas desta pesquisa e pelas aleatoriedades da vida.

Aos meus amigos que carrego desde a infância (Fernando, Arthur, Felipe, Popó, Wagner, Bob, Rodolfo, Gabriel, Gafa, Tairone, Dudu, Rafael, suas digníssimas esposas e a criançada que está chegando) que são aqueles que sei que posso contar e que apesar da distância, são os mesmos em minha vida.

À Vera, pelas tantas horas de conversas (foram muitas!) que me fizeram refletir sobre a vida, quem sou e serei. Ainda existe muito trabalho a ser feito, mas sua calma e ensinamentos me tornaram uma pessoa melhor. Obrigado por tudo!

Aos professores e meus alunos do curso de Engenharia Civil pelo período de 2 anos como substituto na UFCG e 5 anos da Uninassau. Foram extensas horas de estudo e de aprendizado, por parte deles, mas acredito que principalmente de mim. Tive que aprender muito, sozinho, para poder repassar tantos conteúdos de sete disciplinas (Mec. dos Solos, Concreto, Estruturas, Fundações) para mais de 1.500 pessoas ao longo desse período.

A todos aqueles pelos quais tive contato pelas consultorias de Engenharia. As suas necessidades e dúvidas me tornaram um profissional melhor. Espero poder contribuir e me encontrar nesse segmento.

À Petrobras, na pessoa de Luis Alberto, que através da Rede Temática Asfalto forneceu condições ao LEP de se desenvolver, fornecendo recursos que enriqueceram a estrutura para se tornar referência em nossa região. Bem como à bolsa fornecida pela referida empresa que me deu condições de seguir como pesquisador.

Por fim, não sei se esse foi o meu caminho ideal, minha melhor versão e não sei o que o futuro me reserva, mas, espero poder ter contribuído de alguma forma com a ciência nas condições possíveis. Que o futuro seja mais generoso com nosso País e que possamos vê-lo na rota do desenvolvimento tecnológico e científico, tornando a vida das pessoas melhor e em condições dignas.

## ABSTRACT

The addition of nanoparticles has become a growing topic in scientific research due to their extremely small size, which can serve as an alternative to improve the characteristics of asphalt mixtures, such as stiffness, emission reduction, fatigue resistance, and aging retardation. Among the materials used for modification, cellulose is presented as an alternative, being a natural polymer material derived from abundant sources, as it can be obtained from vegetation waste and bacteria. This study incorporated two types of cellulose nanofibrils (CNF) into the asphalt binder CAP 50/70, at mass ratios of 0.5, 1, 2, and 5%. The developed binder-nanoparticle mixtures were chemically and rheologically evaluated and subjected to different aging procedures including short-term aging simulation (RTFOT), freeze-thaw cycles using a USAT plate (Freeze-Thaw), and exposure to UV radiation, and prolonged period in an oven with forced air circulation. Chemical analysis using infrared spectroscopy was employed as a tool to better understand the changes in functional groups of the asphalt binder CAP 50/70 and aging effects that can be correlated with rheological performance. Rheological analysis identified a trend of increased stiffness with the incorporation of nanoparticles, as reflected in the parameters of dynamic shear modulus ( $|G^*|$ ) and non-recoverable compliance ( $J_{nr}$ ), indicating improved resistance to material deformability at a temperature of 64°C. Results suggest that higher percentages than 5% of cellulose nanoparticles should be used to achieve satisfactory outcomes. The aging procedures demonstrated significant changes in the rheological characteristics of the material. In all cases, fatigue behavior evaluated by Linear Amplitude Sweep (LAS) testing indicated that the incorporation of CNFs does not reduce fatigue resistance despite the increased stiffness. Surface modifications were performed on the nanoparticles to enhance the interaction between CNFs and the asphalt binder, incorporating previously evaluated mass ratios of 2 and 5% and further increasing the incorporation levels to 7 and 10%. However, the obtained results did not indicate significant changes in the rheological outcomes due to the modification itself, but rather due to the high incorporation levels.

**Keywords:** Rheology. Binder aging. Cellulose. Binder chemistry.



## RESUMO

A adição de nanopartículas tem se tornado tema crescente em pesquisas científicas, devido ao seu tamanho extremamente reduzido, que pode se apresentar como uma alternativa para melhorar características das misturas asfálticas, como rigidez, redução de emissões, resistência à fadiga e retardamento do envelhecimento. Dentre os materiais aplicados na modificação de materiais, a celulose é apresentada como alternativa sendo um material com características de polímero natural e originado de fontes abundantes, pois pode ser obtido a partir de resíduos de vegetação e bactérias. Este trabalho incorporou, ao ligante asfáltico CAP 50/70, dois tipos de nanofibrilas de celulose (CNF) em teores de 0,5, 1, 2 e 5% na proporção massa/massa. As misturas de ligante com nanopartículas desenvolvidos foram avaliadas química e reologicamente, e, também submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimento por simulação de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), ciclos de gelo e degelo em placa USAT (Freeze-Thaw), por exposição à radiação UV e período prolongado em estufa com circulação forçada de ar. As análises químicas por espectroscopia na região do infravermelho foram utilizadas como ferramentas para melhor compreender as alterações de grupos funcionais do ligante asfáltico CAP 50/70 e efeitos do envelhecimento que possam ser correlacionados com desempenho reológico. As análises reológicas permitiram identificar tendência de ganhos de rigidez com a incorporação de nanopartículas à medida que os teores de nanopartículas de celulose eram aumentados, refletidos nos parâmetros de módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e compliância não recuperável ( $J_{nr}$ ), que indicam resistência à deformabilidade do material à temperatura de 64°C, sinalizando utilizar teores superiores a 5% para alcançar resultados satisfatórios. Os procedimentos de envelhecimento demonstraram alterações expressivas nas características reológicas do material. Em todos os casos o comportamento quanto a fadiga, avaliado pelo ensaio de Varredura de Dano em Amplitude Linear (LAS), indicaram que a incorporação das CNF não reduz sua resistência à fadiga, apesar do aumento da sua rigidez. Foram realizadas alterações na superfície das nanopartículas com o objetivo de melhorar a interação entre as CNFs e o ligante asfáltico, incorporando teores de 2 e 5% já avaliados anteriormente e aumentando-se também os teores de material incorporado para 7 e 10%. No entanto, os resultados obtidos não indicaram alterações significativas nos resultados reológicos devido à modificação em si, mas sim devido aos teores elevados de incorporação.

**Palavras-chave:** Reologia. Envelhecimento de ligantes. Celulose. Química de ligante.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AMP	Asfalto Modificado por Polímero
MAS	Microscópio de Força Atômica
ANP	Agência Nacional de Petróleo
BBR	Reômetro de Fluência/Flexão em Viga
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CMF	Celulose Microfibrilada
CNC	Nanocristais de Celulose
CNF	Nanofibrilas de Celulose
CNT	Confederação Nacional de Transportes
DDT	Prensa de Tração Direta
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
DTT	Teste de Tensão Direta
EVA	Ethylene-Vinyl Acetate
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HWTD	Hamburg Wheel Tracking Device
$J_{nr}$	Complância não-recuperável
LAS	Varredura de Dano em Amplitude Linear
MSCR	Recuperação sob Tensões Múltiplas
NCB	Nanocelulose Bacteriana
NNI	National Nanotechnology Initiative
NP	Nanopartícula
PAV	Vaso de Pressão de Envelhecimento
PE	Polietileno
PG	Grau de Desempenho
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	Envelhecimento em Estufa de Película Delgada Rotacional
VR	Viscosímetros Rotacionais
SARA	Análise de Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos
SBR	Styrene-Butadiene-Rubber
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene

SHRP	Superior Highway Research Program
NCHRP	National Cooperative Highway Research Program
SMA	Stone Matrix Asphalt
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavement
TLA	Trinidad Lake Asphalt
USAT	Universal Simple Aging Test
MTAC	Mutation Temperature Aging Cycle

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	25
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	25
1.2	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA .....	26
1.3	HIPÓTESE DA TESE .....	28
1.4	OBJETIVOS .....	28
1.4.1	Objetivo Geral .....	28
1.4.2	Objetivos Específicos .....	28
1.5	DELIMITAÇÃO DO ESPAÇO DA PESQUISA.....	29
1.6	ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	29
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	31
2.1	LIGANTE ASFÁLTICO .....	31
2.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS .....	33
2.2.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	37
2.3	CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO LIGANTE ASFÁLTICO 41	
2.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
2.4	MODIFICAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS .....	43
2.4.1	Nanopartículas em ligantes asfálticos.....	44
2.4.2	Nanocelulose.....	51
2.4.3	Nanopartícula de Celulose de Polpa de Eucalipto.....	55
2.4.4	Modificação Superficial de nanopartículas .....	56
2.5	REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS.....	59
2.5.1	Grau de Desempenho (PG).....	61
2.5.2	Avaliação da fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) .....	62
2.5.3	Viscosidade em Cisalhamento (ZSV).....	65
2.5.4	Varredura em amplitude Linear (LAS).....	66
2.5.5	Curva Mestra .....	70
2.5.6	Curvas Espaço Black .....	73
2.6	ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS.....	75
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	84
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	87

3.1	ETAPA 1: SELEÇÃO DE MATERIAIS E PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	90
3.1.1	Ligantes asfálticos .....	90
3.1.2	Nanopartículas .....	91
3.1.3	Incorporação dos agentes modificadores aos ligantes asfálticos .....	94
3.2	ETAPA 2: CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	95
3.2.1	Caracterização Empírica .....	96
3.2.2	Caracterização Reológica .....	97
3.3	Etapa 3: ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES NÃO MODIFICADOS E MODIFICADOS .....	106
3.3.1	Envelhecimento dos ligantes em placas USAT .....	106
3.3.2	Envelhecimento dos ligantes por radiação ultravioleta (UV).....	107
3.3.3	Envelhecimento Freeze-Thaw .....	108
3.3.4	Viscosidade em Cisalhamento Zero (ZSV) .....	109
3.4	ETAPA 4: MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS....	111
4	RESULTADOS .....	114
4.1	ETAPA 01 .....	114
4.1.1	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	114
4.1.2	Difração de Raio-X (DRX).....	115
4.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	116
4.1.4	Considerações Etapa 1 .....	116
4.2	ETAPA 2 .....	117
4.2.1	Determinação das propriedades físicas empíricas .....	117
4.2.2	Determinação das propriedades reológicas .....	121
4.2.3	Caracterização dos ligantes virgens e modificados por espectroscopia – FTIR	144
4.2.4	Considerações – Etapa 2 .....	146
4.3	ETAPA 3 .....	147
4.3.1	Envelhecimento em Estufa a 85°C .....	147
4.3.2	Envelhecimento UV.....	156
4.3.3	Envelhecimento <i>Freeze-Thaw (FT)</i> .....	164
4.3.4	Comparativo de parâmetros de PG, MSCR e LAS em relação aos níveis/procedimentos de envelhecimento .....	181
4.3.5	Comparativo dos espectros de FTIR para os procedimentos de envelhecimento	

4.3.6	Considerações – Etapa 3 .....	189
4.4	ETAPA 4 .....	191
4.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA) .....	191
4.4.2	Difração de Raio X (DRX) .....	192
4.4.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	193
4.4.4	Análises Reológicas .....	194
4.4.5	Considerações – Etapa 4 .....	208
5	CONCLUSÕES .....	209
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	211

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Sumarização das técnicas de análises químicas utilizadas na análise do ligante asfáltico.....	36
Quadro 2 – Estudos e técnicas utilizadas na incorporação de nanopartículas a ligantes asfálticos .....	46
Quadro 3 – Tipos de nanocelulose e algumas de suas características .....	53
Quadro 4 – Classificação de nível de carregamento do pavimento com base no $J_{nr3,2}$ ...	63
Quadro 5 – Expressões de índices de envelhecimento de ligantes asfálticos.....	78
Quadro 6 – Parâmetros reológicos para mensurar envelhecimento de ligantes asfálticos .....	79
Quadro 7 – Protocolos em placas USAT para envelhecimento de ligantes asfálticos ...	81
Quadro 8 – Fatores que podem afetar o envelhecimento do ligante asfáltico.....	82
Quadro 9 – Identificação das amostras de ligante asfáltico desta pesquisa.....	89
Quadro 10 – Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) brasileiros classificados por Penetração .....	96
Quadro 11 – Ensaio reológico desenvolvidos nos ligantes da pesquisa.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Custo unitário em euro por grama de nanopartícula.....	50
Tabela 2 – Propriedades dos materiais comparados aos da nanocelulose.....	54
Tabela 3 – Valores estimados de $J_{nr\ 3,2}$ e %R mínimo.....	64
Tabela 4 – Classificação dos Fatores de Fadiga do Ligante (FFL) de acordo com Nascimento (2021) apud. Possebon (2021).....	70
Tabela 5 – Resultados do ensaio de separação de fases .....	120
Tabela 6 – Temperaturas médias para Usinagem e Compactação estimadas.....	122
Tabela 7 – Energia de ativação de fluxo para os ligantes nanomodificados .....	124
Tabela 8 – Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor de $J_{nr}$ de acordo com critério da FHWA.....	135
Tabela 9 – Aumentos relativos do $ G^* $ com o aumento dos teores relacionados ao CAP 50/70.....	138
Tabela 10 – Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao FFL a 19°C .....	141
Tabela 11 – FFL a 19°C para as amostras submetidas ao envelhecimento em estufa a 85°C durante 5 dias.....	156
Tabela 12 – Valores de FFL para as amostras após envelhecimento UV .....	163
Tabela 13 – Valores de FFL para as amostras após envelhecimento FT2C, FT4C e FT8C	180
Tabela 14 – Índices de oxidação das amostras.....	187
Tabela 15 – Dados obtidos no ensaio de LAS para as para os ligantes com nanopartículas + GPTMS.....	205



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo coloidal do ligante asfáltico proposto por Pfeiffer (1940).....	33
Figura 2 – Dispersão coloidal dos ligantes asfálticos pelo modelo de Yen (1992).....	33
Figura 3 – Representação das alterações dos componentes de um ligante asfáltico em função da sua idade.....	35
Figura 4 – Frequências e tipos de luzes em função do comprimento de onda .....	37
Figura 5 – Exemplo de gráfico obtido no FTIR para um ligante asfáltico .....	39
Figura 6 – Espectro de infravermelho para ligante asfáltico virgem e outro envelhecido .....	40
Figura 7 – Imagens de diferentes condições de um ligante obtidas em um MEV .....	42
Figura 8 – Esquema hierárquico da madeira e as estruturas de suas fibras.....	51
Figura 9 – Estrutura molecular da celulose .....	52
Figura 10 – MET de a) CNF; b) CNC; c) MEV da NCB.....	53
Figura 11 – Imagens de MEV das nanopartículas de celulose .....	56
Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras de celulose (a) antes e (b) após a modificação superficial .....	58
Figura 13 – Esquema da modificação superficial das nanopartículas de celulose recobertas com silano .....	58
Figura 14 – Representação vetorial dos parâmetros reológicos .....	60
Figura 15 – Fluência e recuperação de um fluido em função do tempo pelo modelo de Burger .....	63
Figura 16 – Exemplo da curva de desenvolvimento de trinca e do torque em função dos ciclos aplicados.....	68
Figura 17 – Trabalho da pseudo energia de deformação acumulada .....	69
Figura 18 – Curva mestra e parâmetros reológicos que podem ser obtidos a partir dela	72
Figura 19 – Diagrama Black em função dos parâmetros GR.....	75
Figura 20 – Grupos funcionais nas moléculas de ligante asfáltico.....	75
Figura 21 – Desempenho do ligante em função de sua composição química e parâmetros de serviço.....	77
Figura 22 – Imagens de AFM de um ligante asfáltico após períodos de exposição à radiação UV (a) 76h (b) 152h (c) 228h e (d) 305h.....	77
Figura 23 – Dimensões de uma Placa USAT para simulação de envelhecimento de ligantes asfálticos.....	80

Figura 24 – Fluxograma do programa experimental da pesquisa.....	87
Figura 25 – Fluxograma das atividades da Etapa 1 de seleção e caracterização dos materiais .....	90
Figura 26 – Nanopartículas de celulose (a) bEKP e (b) EKP.....	92
Figura 27 – Agitador mecânico de alto cisalhamento .....	95
Figura 28 – Fluxograma das atividades a serem desenvolvidas na Etapa 2 .....	95
Figura 29 – Fluxograma das atividades desenvolvidas na Etapa 3 .....	106
Figura 30 – Placas produzidas para simulação de envelhecimento.....	107
Figura 31 – Câmara de simulação de envelhecimento UV .....	108
Figura 32 – Amostras de ligante asfáltico dispostas em placas USAT dispostas em ciclo de congelamento .....	108
Figura 33 – Identificação do steady state para ligantes puros durante teste de varredura de tensão.....	109
Figura 34 – Verificação da tensão de cisalhamento atingida no <i>steady state</i> .....	110
Figura 35 – Determinação da taxa de cisalhamento no teste fluência.....	110
Figura 36 – Fluxograma das atividades desenvolvidas na Etapa 4 .....	111
Figura 37 – Solução de nanopartículas na modificação com ácido oleico .....	112
Figura 38 – Nanopartículas após modificação superficial com ácido oleico .....	112
Figura 39 – Molécula do GPTMS .....	112
Figura 40 – Coluna de condensação utilizada na modificação superficial das nanopartículas.....	113
Figura 41 – GPTMS fabricado pela Sigma-Aldrich.....	113
Figura 42 – Análise Termogravimétrica das nanopartículas de celulose .....	114
Figura 43 – Difração de Raio-X das nanopartículas de celulose.....	115
Figura 44 – Espectroscopia na região do infravermelho para as nanopartículas de celulose .....	116
Figura 45 – Dados de penetração (25°C, 100g, 5s) das amostras virgens produzidas .	117
Figura 46 – Dados de ponto de amolecimento das amostras virgens produzidas .....	118
Figura 47 – Índice de Suscetibilidade Térmica para os compósitos produzidos.....	119
Figura 48 – Curvas de viscosidade dinâmica dos ligantes puros e modificados com CNF .....	121
Figura 49 – Curvas de viscosidade versus 1/Temperatura absoluta para obtenção da Energia de Ativação de fluxo .....	123
Figura 50 – Índice de envelhecimento de viscosidade dos ligantes asfálticos .....	124

Figura 51 – PG para as amostras de CAP 50/70 com nanocelulose.....	125
Figura 52 – PG contínuo para as amostras de CAP 50/70 com nanocelulose.....	126
Figura 53 – Curvas de $ G^* /\text{sen}(\delta)$ versus temperatura para os ligantes virgens .....	126
Figura 54 – Curvas de $ G^* /\text{sen}(\delta)$ versus temperatura para os ligantes pós envelhecimento a curto prazo .....	127
Figura 55 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras virgens + EKP .	128
Figura 56 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras virgens + bEKP	129
Figura 57 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras pós RTFOT + EKP .....	131
Figura 58 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras pós RTFOT + bEKP .....	132
Figura 59 – Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos.....	133
Figura 60 – Valores compliância não recuperável ( $J_{nr}$ ) para tensões de 0,1 e 3,2kPa..	134
Figura 61 – $J_{nr \text{ diff}}$ das amostras de ligante asfáltico com incorporação das nanopartículas .....	135
Figura 62 – Correlação dos dados de $J_{nr}$ a 3,2 kPa e Ponto de Amolecimento .....	136
Figura 63 – Correlação dos dados de $J_{nr}$ a 3,2 kPa e Penetração.....	136
Figura 64 – Curvas Mestre do módulo dinâmico de cisalhamento para todos os teores de ligantes avaliados.....	137
Figura 65 – Curvas Mestre do ângulo de fase para todos os teores de ligantes avaliados .....	138
Figura 66 – Curvas Mestre espaço black para todos os teores de ligantes avaliados...	139
Figura 67 – Curvas de integridade (C) versus dano acumulado (S) dos ligantes avaliados .....	139
Figura 68 – Curvas de Wöhler de n° de solicitações até a ruptura versus nível de deformação .....	141
Figura 69 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS.....	142
Figura 70 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS de todos os ligantes...	142
Figura 71 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro e agitado .....	143
Figura 72 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro, agitado e teor de 0,5% das nanopartículas .....	143
Figura 73 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro, agitado e teor de 5,0% das nanopartículas .....	144

Figura 74 – Espectros de infravermelho dos ligantes puros e modificados com CNF.	145
Figura 75 – Espectros de infravermelho dos ligantes puros e modificados com CNF após envelhecimento a curto prazo RTFOT .....	146
Figura 76 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias.....	148
Figura 77 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias .....	148
Figura 78 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias .....	149
Figura 79 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias + EKP/GPTMS .....	149
Figura 80 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias + bEKP/GPTMS .....	150
Figura 81 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após envelhecimento a 85°C durante 5 dias.....	151
Figura 82 – Compliância não-recuperável das amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias.....	152
Figura 83 – $J_{nr\ diff}$ das amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias	152
Figura 84 – ZSV para as amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias .....	153
Figura 85 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias .....	153
Figura 86 – Curvas de $C$ versus $S$ das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias.....	154
Figura 87 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias.....	155
Figura 88 – Curvas de tensão x deformação das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias .....	155
Figura 89 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após exposição UV durante 14 dias.....	157
Figura 90 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento UV.....	157
Figura 91- Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento UV .....	157

Figura 92- Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento UV + EKP/GPTMS.....	158
Figura 93- Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento UV + bEKP/GPTMS.....	159
Figura 94 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após exposição UV durante 14 dias.....	160
Figura 95 – Compliância não recuperável das amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias.....	160
Figura 96 – $J_{nr\ diff}$ das amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias ..	161
Figura 97 – ZSV para as amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias .....	161
Figura 98 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento UV .....	161
Figura 99 – Curvas de C versus S das amostras submetidas ao envelhecimento UV..	162
Figura 100 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento UV .....	162
Figura 101 – Curvas de tensão x deformação das amostras submetidas ao envelhecimento UV .....	163
Figura 102 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C .....	164
Figura 103 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C .....	165
Figura 104 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C .....	165
Figura 105 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C + EKP/GPTMS .....	165
Figura 106 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C + bEKP/GPTMS .....	166
Figura 107 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C .....	167
Figura 108 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C .....	168
Figura 109 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C + EKP/GPTMS .....	168

Figura 110 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C + bEKP/GPTMS .....	169
Figura 111 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C .....	170
Figura 112 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C .....	170
Figura 113 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C + EKP/GPTMS .....	171
Figura 114 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C + bEKP/GPTMS .....	172
Figura 115 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C .....	174
Figura 116 – Compliância não recuperável das amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C .....	174
Figura 117 – $J_{nr \text{ diff}}$ das amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C .....	174
Figura 118 – ZSV para as amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C .....	175
Figura 119 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT2C.....	175
Figura 120 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT4C.....	176
Figura 121 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT8C.....	176
Figura 122 – Curvas de $C \text{ versus } S$ das amostras submetidas ao envelhecimento FT2C .....	177
Figura 123 – Curvas de $C \text{ versus } S$ das amostras submetidas ao envelhecimento FT4C .....	177
Figura 124 – Curvas de $C \text{ versus } S$ das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C .....	177
Figura 125 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT2C..	178
Figura 126 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT4C..	178
Figura 127 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C..	178

Figura 128 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT2C .....	179
Figura 129 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT4C .....	179
Figura 130 – Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C .....	180
Figura 131 – Comparativo do PG Contínuo das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos .....	181
Figura 132 – Comparativo do índice de envelhecimento das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos .....	182
Figura 133 – Comparativo da compliância não recuperável das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos .....	182
Figura 134 – Comparativo dos valores de ZSV das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos .....	183
Figura 135 – Comparativo das tensões máximas atingidas no ensaio de LAS pelas amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos.....	184
Figura 136 – Comparativo dos valores de FFL das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimento .....	184
Figura 137 – Espectros de infravermelho das amostras pós envelhecimento UV.....	185
Figura 138 – Espectros de infravermelho das amostras pós envelhecimento em estufa a 85°C.....	186
Figura 139 – Espectros de infravermelho das amostras após envelhecimento FT8C. .	187
Figura 140 – Espectros de infravermelho das amostras em comparação ao ligante puro. ....	188
Figura 141 – Espectros de infravermelho para as amostras em comparação ao ligante AGT.....	188
Figura 142 – Espectros de infravermelho para as amostras em comparação a amostra 5,0E. ....	189
Figura 143 – Termogramas das amostras antes e após modificação com silano .....	192
Figura 144 – Difratoograma das amostras de celulose antes e após modificação superficial .....	192
Figura 145 – Padrão do difratograma para celulose .....	193
Figura 146 – Espectroscopia na região do infravermelho para nanopartículas antes e após modificação superficial.....	193

Figura 147 – Curvas de viscosidade dos compósitos de ligante com nanopartículas + GPTMS.....	194
Figura 148 –                das amostras com nanopartículas + GPTMS.....	195
Figura 149 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras com nanopartículas + GPTMS antes do envelhecimento RTFOT .....	196
Figura 150 – Curvas de ângulo de fase para as amostras com nanopartículas + GPTMS antes do envelhecimento RTFOT .....	197
Figura 151 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras virgens + EKP/GPTMS .....	197
Figura 152 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras virgens+bEKP/GPTMS .....	198
Figura 153 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras com nanopartículas + GPTMS após RTFOT .....	200
Figura 154 – Curvas de ângulo de fase para as amostras com nanopartículas + GPTMS após RTFOT .....	200
Figura 155 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras pós RTFOT + EKP/GPTMS .....	201
Figura 156 – Superfícies resposta para o (a) $ G^* $ e (b) $\delta$ das amostras pós RTFOT + bEKP/GPTMS .....	202
Figura 157 – Índice de envelhecimento dos ligantes com nanopartículas + GPTMS..	203
Figura 158 – Dados de $J_{nr}$ para os ligantes com nanopartículas + GPTMS .....	204
Figura 159 – $J_{nr \text{ diff}}$ para os ligantes com nanopartículas + GPTMS.....	205
Figura 160 – Curvas de Wöhler dos ligantes modificados com NP modificadas + GPTMS .....	206
Figura 161 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras de ligante com nanopartículas + GPTMS.....	206
Figura 162 – Curvas <i>C versus S</i> dos ligantes com nanopartículas + GPTMS .....	207
Figura 163 – Curvas de tensão x deformação ligantes modificados com nanopartículas + GPTMS.....	207



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Pesquisas desenvolvidas por Ashish *et al.* (2017), Hossain, Alam e Baumgardner (2018), Melo *et al.* (2019) e Gomes, Soares e Bastos (2019) evidenciam a importância da análise das propriedades físicas e reológicas de ligantes asfálticos, a fim de que as misturas asfálticas produzidas sejam mais duráveis, ou seja, apresentem menores deformações permanentes, menor suscetibilidade à umidade e que tenham uma maior vida de fadiga.

De acordo com Habbouche *et al.* (2022) um dos principais fatores que contribuem para a perda de durabilidade dos ligantes asfálticos é seu envelhecimento que atrelado à perda de componentes voláteis, promovendo defeitos relacionados a fadiga e trincamento térmico. Cravo (2016) destaca que, apesar das temperaturas de serviço serem inferiores que às da fabricação da mistura e aplicação (situação em que ocorre maior volatilidade dos componentes do ligante), é nesta fase que o ligante mais enrijece ao longo de sua vida de serviço devido a sua exposição à radiação ultravioleta (UV) dos raios solares.

Neste cenário justifica-se, para pavimentos flexíveis, a demanda pela maior qualidade do projeto e dos materiais empregados em sua construção, seguido de manutenções preventivas de modo que a vida útil permaneça em níveis aceitáveis de segurança e conforto ao usuário. Técnicas como modificação do ligante asfáltico são comuns a fim de garantir maior durabilidade e qualidade às misturas asfálticas. Entre os materiais utilizados, ao longo dos anos em pesquisas científicas, para a modificação dos ligantes asfálticos destaca-se o uso de polímeros, fíleres, fibras ou outros materiais na formação de compósitos pela incorporação de materiais distintos (LI *et al.*, 2017; SHAFABAKHSH, RAJABI e SAHAF, 2019; FENGLER *et al.* 2019)).

Nos últimos anos foram desenvolvidas pesquisas que utilizam nanopartículas na modificação dos ligantes asfálticos (MELO (2014); ASHISH *et al.* (2016); MARINHO FILHO (2017); MELO E TRICHÊS (2017); LI *et al.* (2017); MAMUN e ARIFUZZAMAN (2018); WANG, XIE e UNDERWOOD (2018); SHAFABAKSHSH *et al.* (2019); BEHBAHANI *et al.* (2020)). Estas têm se tornado mais frequentes e buscam adaptar e potencializar as qualidades do ligante com o objetivo de reduzir defeitos recorrentes na pavimentação como deformação permanente e fadiga.

A aplicação das nanopartículas na pavimentação é um tema recente e, por isso, ainda existem lacunas a serem compreendidas, principalmente relacionadas à escolha do material, à sua escala, ao formato da partícula, ao modo que deve ser incorporada e, principalmente, aos

efeitos gerados. Pesquisas neste sentido são importantes para que a utilização deste material seja eficiente e se popularize, tornando seus custos mais acessíveis em indústrias de larga escala, como a da pavimentação. Além disso, os estudos relacionados à química do ligante pela modificação dos materiais, no campo da Engenharia Civil, bem como os efeitos do envelhecimento e como mensurá-los vem crescendo nos últimos anos.

A celulose é um material de baixo custo, sustentável, renovável e de estrutura semelhante a polímeros que promovem rigidez e firmeza aos vegetais. Alguns autores (DESSEAUX *et al.* (2018); ESKANDARSEFAT *et al.* (2019); CASTRO (2020); JOHNSON e HASHEMIAN (2021); GHABCHI e CASTRO (2021) publicaram trabalhos acerca da incorporação da celulose em ligantes ou misturas asfálticas. No entanto, dentre os trabalhos citados, apenas os de Ghabchi e Castro (2021) e Johnson e Hashemian (2021) se propuseram a estudar a incorporação do material na escala nanométrica. Contudo, não foi avaliada de maneira aprofundada o comportamento reológico e sua correlação com a química dos ligantes asfálticos, bem como os efeitos do envelhecimento dos compósitos produzidos. Portanto, esta é uma lacuna que tentou-se preencher com a incorporação de nanopartículas de celulose, avaliando os seus efeitos no envelhecimento e comportamento reológico do ligante asfáltico.

## 1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA DA PESQUISA

O estudo de ligantes asfálticos de alto desempenho deve analisar as reações químicas que ocorrem entre o ligante e o seu modificador. Na literatura, são demonstradas modificações de ligantes a partir da incorporação de materiais sem a devida compreensão das interações e reações químicas que ocorrem entre eles, avaliando apenas parâmetros mecânicos ou reológicos.

A literatura (ALI *et al.* (2016); ASISH *et al.* (2016); LI *et al.* (2016); LIU *et al.* (2019); JOHNSON & HASHEMIAN (2020); FUSCO *et al.* (2020)) aponta a viabilidade da utilização de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas, entretanto estes estudos se restringem também apenas a análise reológica ou mecânica da mistura asfáltica. Portanto, verifica-se a carência de estudos que avaliem o que ocorre quanto à possível interação química entre materiais incorporados e os ligantes asfálticos, em estudo.

De acordo com Noor *et al.* (2020) durante os últimos anos tem crescido o interesse no desenvolvimento de materiais de baixo custo e oriundos de fontes renováveis, além disso, os nanomateriais se inserem neste cenário com a vantagem da dimensão de suas partículas poder proporcionar propriedades mecânicas superiores aos de escala macro.

Xie *et al.* (2018) explicam que a celulose é um dos principais e mais abundante componente constituinte de plantas e alguns animais, podendo também ser obtido a partir de resíduos destes. O material pode ser classificado como um tipo de polímero natural que apresenta baixa densidade e biocompatibilidade. Imagens de microscópio eletrônico de transmissão apresentadas por Dufresne (2013) mostram que a sua estrutura se assemelha a uma rede polimérica. A partir da celulose, por meio de hidrólise ácida ou por métodos enzimáticos, pode ser produzida a nanofibrila de celulose (CNF). As CNF apresentam uma elevada área superficial com grande quantidade de grupos hidroxila que proporcionam propriedades como alta transparência, estrutura hiperfina, alta cristalinidade, alta resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade (E). O material pode ser empregado na produção de fármacos, na indústria alimentícia, indústria de papel, reforço de polímeros, desenvolvimento de materiais com memória de forma aumentada (*self-healing*), etc.

A nanocelulose, formada pela redução nas dimensões das partículas de celulose, possui algumas propriedades como baixa permeabilidade e alta resistência. O material pode ser utilizado na substituição de polímeros convencionais (DUFRESNE, 2013). Estudos (e.g. HUSSIN *et al.* (2020) e FANG *et al.* (2020)) explicam que membranas desenvolvidas a partir da nanocelulose tem potencial de resistência entre o Kevlar e o aço, isto se deve às partículas de celulose se ajustarem na forma de fibras. Segundo Noor *et al.* (2020) o comportamento mecânico pode atingir valores elevados, com resistência a esforços de tração e seu módulo de elasticidade superior a materiais convencionais como o vidro e fios de aço. Para os autores, o material se destaca pelo seu potencial de desenvolvimento de novos compósitos de alto desempenho, que comparado aos nanotubos de carbono, possui desempenho inferior, mas custo de produção e aquisição inferior. Destaca-se também que, por ser proveniente de uma fonte natural e poder ser extraída de resíduos, pode se apresentar como uma alternativa econômica e ambientalmente viável. Chauve *et al.* (2016) indica que o material possui estabilidade térmica a temperaturas de até 260°C, sendo, portanto, possível de utilização em misturas asfálticas, uma vez que as temperaturas de trabalho se situam abaixo desta para evitar a volatilidade dos componentes aromáticos que podem lhe proporcionar envelhecimento acelerado. Por fim, os autores ressaltam ainda que modificações na superfície da nanopartícula e sua dispersão em um outro material pode melhorar ou interferir no seu desempenho térmico.

A utilização da celulose na modificação de ligantes asfálticos é estudada por alguns pesquisadores internacionais (DESSEAUX *et al.* (2018) e JOHNSON & HASHEMIAN (2020); GHABCHI E CASTRO (2021)), no entanto, a incorporação deste material na forma de nanopartícula, de acordo com as pesquisas realizadas, não foi avaliada, tornando assim este

estudo pioneiro neste sentido. Além disso, as nanopartículas foram estudadas em sua forma pura e modificadas superficialmente pela incorporação de silano (3-Glycidyloxypropyl trimethoxy-silane), buscando atingir menor grau de agregação das nanopartículas entre si e maior nível de dispersão em matriz asfáltica.

### 1.3 HIPÓTESE DA TESE

Neste estudo buscou-se validar hipóteses cujos testes foram realizados por meio de observações em laboratório, comparados estudos científicos realizados com o mesmo sistema disponível na literatura, a saber:

- incorporação das nanopartículas de celulose a ligantes asfálticos convencionais permitirão melhorar o seu desempenho reológico;
- uso de nanopartículas de celulose como modificante conferem resistência aos ligantes modificados em situações de campo (neste estudo averiguadas por meio de técnicas de envelhecimento aplicadas em laboratório). - a incorporação das nanopartículas em ligantes convencionais permitirão melhor desempenho reológico;
- dispersão de nanopartículas em ligante asfáltico convencionais e o seu efeito nas suas propriedades físicas e de estado poderão ser avaliados por análise Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA).

Os testes das hipóteses deste trabalho foram realizados por meio de observações de fenômenos em laboratório, bem como da comparação com outros estudos científicos.

### 1.4 OBJETIVOS

#### 1.4.1 Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa foi avaliar propriedades físicas e reológicas de ligantes asfálticos modificados pela incorporação de nanopartículas de celulose a ligantes convencionais.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

A fim de alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Estudar as propriedades físicas e reológicas de ligantes asfálticos puros e modificados pela incorporação de nanopartículas de celulose.
- Avaliar as alterações químicas em ligantes asfálticos convencional e nanomodificado por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar o efeito do envelhecimento dos ligantes asfálticos nanomodificados à curto prazo por forno de filme fino rotativo (RTFOT); comportamento aos ciclos gelo-degelo (*Freeze-Thaw*), por análises químicas por meio da exposição à radiação UV e reológicas;
- Avaliar química e fisicamente as nanopartículas modificadas superficialmente com silano (GPTMS) pelas técnicas de difração de Raios-X (DRX), Termogravimetria (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar os efeitos das modificações químicas superficiais das nanopartículas com silano no desempenho reológicos dos compósitos de ligante asfáltico produzidos pela sua incorporação.

## 1.5 DELIMITAÇÃO DO ESPAÇO DA PESQUISA

A pesquisa está inserida no contexto da pavimentação rodoviária, onde nacionalmente predomina a utilização de pavimentos flexíveis com revestimento de mistura asfáltica.

O desenvolvimento da pesquisa está limitado ao espaço laboratorial, onde foram seguidos os procedimentos normativos descritos no Tópico 3 deste trabalho. Não foi objetivo da pesquisa os aspectos relacionados à execução em campo das técnicas e materiais utilizados.

## 1.6 ORGANIZAÇÃO DA TESE

O texto deste trabalho encontra-se em volume único dispondo seu conteúdo da seguinte forma:

- [Capítulo 1] Introdução, Justificativa, Objetivos, Hipótese do trabalho, Delimitação do Espaço da Pesquisa e Organização da Tese – neste capítulo são descritos a visão geral do trabalho com a introdução, justificativa, os objetivos a serem alcançados, a hipótese a ser validada, ou não, e a forma na qual o trabalho foi organizado;
- [Capítulo 2] Revisão da Literatura – neste são discutidos e descritos os assuntos relacionados a química dos ligantes asfálticos, técnicas de análise reológica, o processo

de envelhecimento e da prática da modificação dos ligantes asfálticos para melhoria de desempenho;

- [Capítulo 3] Etapa Experimental – neste são apresentados os materiais utilizados na pesquisa e relatados os aspectos relacionados aos procedimentos de ensaio.
- [Capítulo 4] Resultados e Discussões – este capítulo contém os resultados dos experimentos realizados ao longo da pesquisa, suas análises e correlações observadas.
- [Capítulo 5] Conclusões – são apresentadas as conclusões do trabalho.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentada a revisão da literatura, que foi dividida em quatro etapas. Na primeira etapa foi feito um estudo sobre o ligante asfáltico, sua origem e dados acerca da sua aplicação na pavimentação rodoviária. Na segunda etapa foi feita uma revisão acerca da química deste material e dos ensaios utilizados na sua caracterização. Na terceira etapa é feita uma abordagem acerca da incorporação de modificadores da matriz asfáltica, destacando algumas das práticas mais comuns e seus efeitos na reologia e na resistência mecânica de misturas asfálticas. Na quarta etapa são abordados os ensaios reológicos, como são realizados e quais métodos são empregados em sua análise. Na etapa final são tecidas considerações finais acerca do tema escolhido para elaboração deste trabalho.

### 2.1 LIGANTE ASFÁLTICO

No Brasil, a importância dos estudos acerca das propriedades e comportamento de ligantes e misturas asfálticas pode ser justificada pela sua predominância na construção de revestimentos de pavimentos rodoviários, conforme a pesquisa da Confederação Nacional de Transportes – CNT (2019). A mesma pesquisa demonstra que os pavimentos rodoviários são o modal de maior utilização no país, sendo responsável pelo transporte de 61% de mercadorias e de 95% do transporte de passageiros. Apesar da sua importância, o país conta com apenas cerca de 12% da extensão total da malha rodoviária nacional pavimentada.

Para Carter (2018) o material é empregado na construção dos pavimentos rodoviários em função do seu poder de aglutinação, de forte adesão e estabilidade, além de ser impermeável e inerte a muitos reagentes químicos. Em Shell (2015) comenta-se que o material é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos oriundo do resíduo produzido pela extração de frações mais leves como gás, nafta, gasolina, querosene, óleos diesel e lubrificantes. De toda a produção de ligante asfáltico produzida, cerca de 95% são utilizados na indústria da pavimentação (Lesueur, 2009). Nos revestimentos asfálticos sua função é de aglutinar partículas de agregados, finos e filler, formando as misturas asfálticas, um tipo de concreto de elevada rigidez.

A bibliografia destaca que o ligante não se comporta predominantemente como um sólido com propriedades elásticas, e nem predominantemente como um líquido com propriedades viscosas. Na verdade, a depender da temperatura (susceptibilidade térmica) na qual se encontra e, a frequência com a qual é solicitado (susceptibilidade cinética), o material

apresenta comportamento misto de elasticidade e viscosidade, daí recebendo a titulação de material termoviscoelástico (Carter, 2015).

Segundo Mugume e Kakoto (2020) esse material, em condições de serviço, é submetido a gradientes de temperatura, frequência de carregamento cíclico e de grande variabilidade. De acordo com Lesueur (2009) o ligante deve possuir certa fluidez sob altas temperaturas de modo que sua trabalhabilidade seja eficiente na fabricação de misturas, mas tem de ser rígido o suficiente para evitar defeitos como deformação permanente sem ocorrência de trincamentos por fadiga que pode se desenvolver ao longo de sua vida de serviço. Portanto, a utilização de ensaios reológicos na análise do comportamento deste material é justificada.

Partl (2003) cita que apesar de a indústria de pavimentação utilizar ligantes asfálticos em quantidades elevadas, os estudos desses materiais, geralmente, se restringem ao seu comportamento macroscópico, quando o desempenho deste tem grande dependência de sua microestrutura.

A escolha dos materiais de qualidade é fundamental para que a mistura asfáltica possua bom desempenho com relação ao tráfego e condições climáticas nas quais o pavimento será submetido (Speight, 2016). Shell (2015) comenta que as especificações do ligante buscam caracterizá-lo de modo que satisfaça as condições de suas aplicações com relação ao clima e condições de carregamento. As especificações baseiam-se em normas e procedimentos de ensaio que mensuram a qualidade do material com relação à sua rigidez, viscosidade, solubilidade e durabilidade. Segundo o Programa de Pesquisas Pavimentos de Desempenho Superior (*Superior Highway Research Program -SHRP*) os ligantes devem apresentar bom comportamento de resistência relacionado a trincamento térmico, trincamento por fadiga, deformação permanente, adesividade e sensibilidade a água, bem como ao envelhecimento.

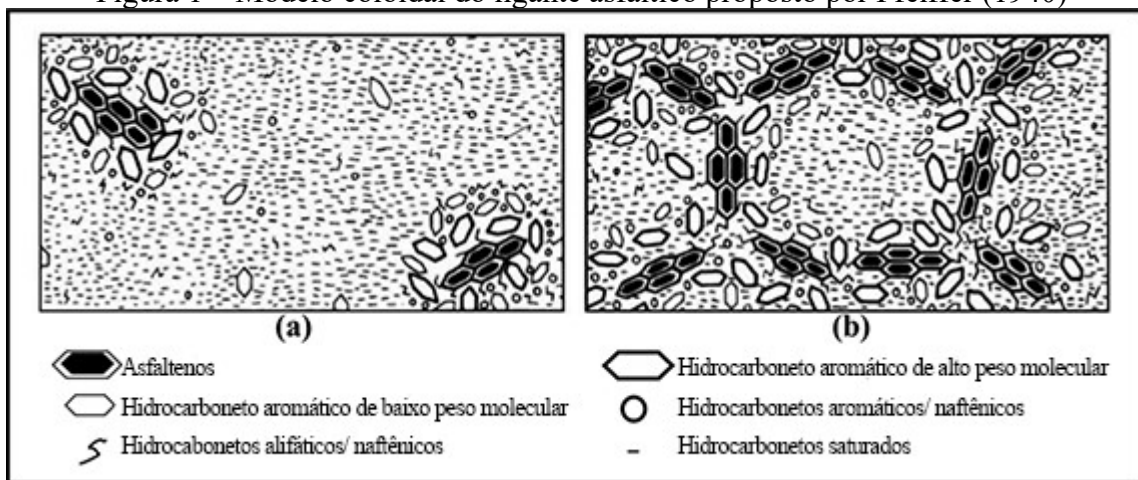
Segundo Roberts *et al.* (1991) a aplicação de técnicas de classificação do material, que levem em consideração apenas parâmetros físicos básicos para controle de qualidade, se demonstram defasados. Em determinadas situações, determinado ligante é classificado por ter obtido respostas semelhantes com relação a testes empíricos, porém sua origem e seu comportamento em campo podem ser totalmente divergentes em função da sua origem e conseqüentemente a composição química. A avaliação da composição química do material é necessária, bem como o seu desempenho frente a aplicação de cargas e pela variação de temperaturas. Segundo o autor, a necessidade de modificação do material de modo que se obtenha características específicas de desempenho em campo se faz necessária para alguns tipos de ligantes asfálticos.



## 2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE LIGANTES ASFÁLTICOS

A estrutura do ligante asfáltico foi idealizada inicialmente por Pfeiffer (1940). De acordo com Zhang *et al.* (2019) esta teoria define que as propriedades reológicas se relacionam com a distribuição das micelas de asfaltenos de modo que o ligante pode ter comportamento de sol (a) ou de gel (b) conforme apresentado na Figura 1. Quando o ligante se comporta como gel ele apresenta comportamento mecânico não newtoniano, enquanto na fase sol o seu comportamento é newtoniano. A maioria dos ligantes apresenta comportamento entre as duas fases.

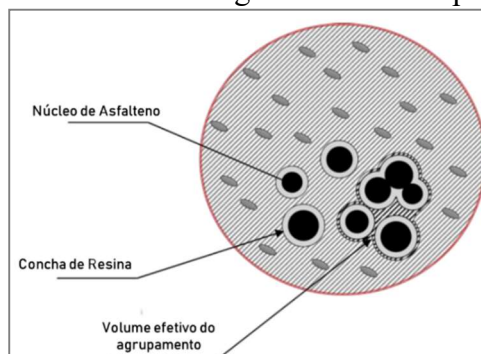
Figura 1 – Modelo coloidal do ligante asfáltico proposto por Pfeiffer (1940)



Fonte: Adaptado de Pfeiffer (1940)

O autor explica que, posteriormente Yen, em 1992, propôs um novo modelo (Figura 2). Neste modelo foi definido que o ligante é formado por uma dispersão coloidal composta de duas fases, onde os asfaltenos se condensam em micelas rodeadas por moléculas de alta polaridade, as resinas, dispersas na fase dos maltenos de menor polaridade. A análise do ligante pelo microscópio de força atômica demonstra que o material não é inteiramente homogêneo, no entanto, o comportamento viscoelástico em alguns aspectos parecem sugerir a homogeneidade. De modo geral, o conceito de dispersão parece ser o mais razoável.

Figura 2 – Dispersão coloidal dos ligantes asfálticos pelo modelo de Yen (1992)



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2019)

Shell (2015) apresenta uma análise elementar dos componentes químicos do asfalto, que pode ser dividido basicamente em cerca de 80% de carbonos, 10% de hidrogênios e outras porcentagens mais reduzidas de oxigênio, enxofre, nitrogênio e alguns outros componentes. Os materiais asfálticos, mesmo aqueles extraídos de mesma fonte, com condições de refino análogas ou lotes semelhantes, possuem propriedades físicas e comportamentos distintos (SPEIGHT, 2016).

As propriedades mencionadas desempenham um papel importante no comportamento do material quando utilizado como aglutinante e impermeabilizante. As ligações químicas presentes no material são altamente complexas e, até o momento, ainda não existem métodos disponíveis para realizar uma análise completa devido à natureza laboriosa desse processo. Seria necessário um volume significativo de dados e correlações com as propriedades reológicas, e mesmo assim, essa análise abrangeria apenas um tipo específico de ligante, sem considerar diretamente os demais tipos e as condições de produção (SHELL, 2015).

De acordo com Petersen (2009) e Crump (1981) apud. Shell (2015), a análise elementar dos ligantes revela que seus átomos constituintes são: Carbono (82 a 88%), Hidrogênio (8 a 11%), Oxigênio (0 a 1,5%), Enxofre (0 a 6%), Nitrogênio (0 a 1%) e Metais (Sódio, Vanádio, Ferro, Níquel, Cromo etc.). Shell (2015) explica que a obtenção e a compreensão de cada uma dessas frações é de grande complexidade e exigem laboratórios especializados. Embora seja possível obter informações acerca desse material, a quantidade de dados obtidos seria de impraticável correlação com as suas características reológicas. Portanto, é preferível avaliar as propriedades dos ligantes asfálticos em função de seus grupos funcionais.

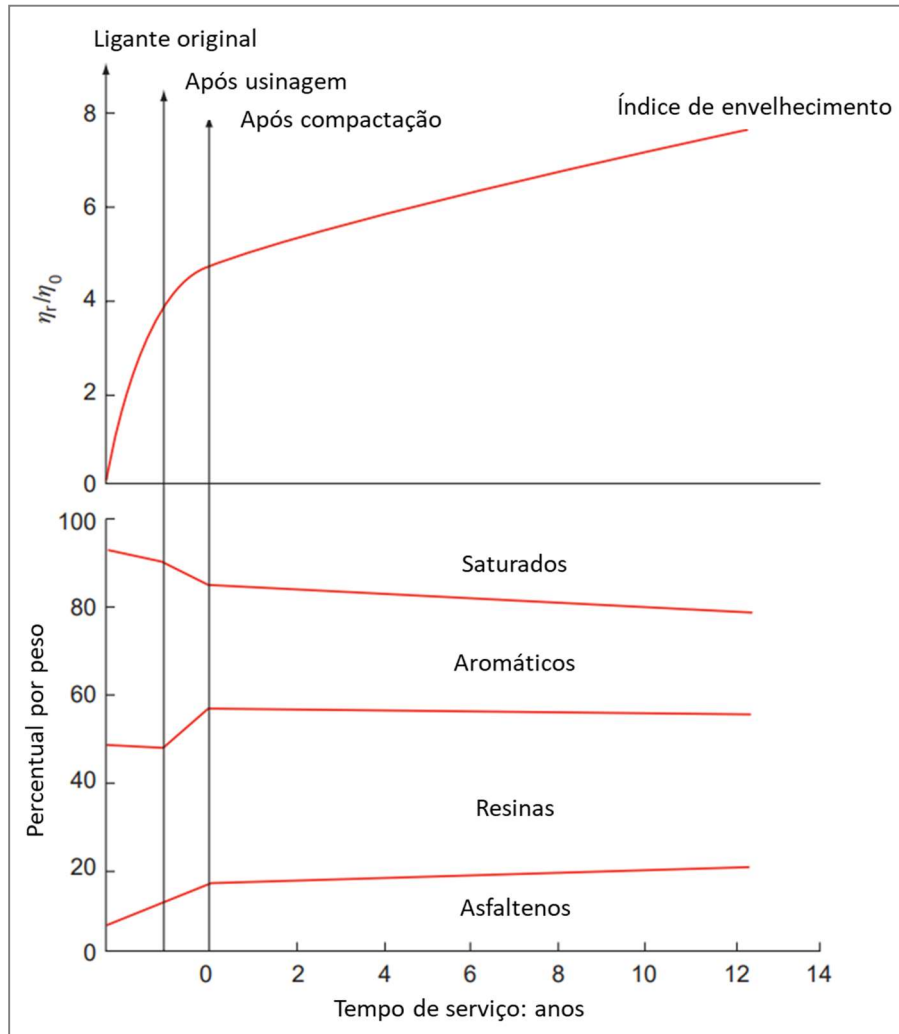
Osmari *et al.* (2019) comentam que o entendimento da química do material e a aplicação ou desenvolvimento de técnicas é essencial para compreender o comportamento em escala macroscópica de modo que seja possível otimizar o processo de escolha dos ligantes e seus modificadores, quando necessários, correlacionando propriedades de sua microestrutura, química e da reologia. Além disto, agentes modificadores são incorporados aos ligantes asfálticos com a finalidade de melhorar seu desempenho na mistura asfáltica.

Zhang *et al.* (2020) explica que a adição de agentes modificadores ao ligante pode afetar sua nano ou microestrutura e, conseqüentemente, suas propriedades reológicas, de modo que se torna necessário utilizar-se de técnicas da química (RMN, SARA, DRX, FTIR, MEV, AFM) para compreender e justificar os resultados obtidos.

Diante deste cenário, a solução para melhor compreensão do ligante, por meio das relações químicas e reológica, é classificá-lo por meio de grupos funcionais, denominados de asfaltenos e maltenos, onde os maltenos podem ser divididos ainda em outros três grupos, os saturados, aromáticos e resinas.

O processo de refino do petróleo para obtenção das frações e consequentemente dos ligantes asfálticos se dá sob altas temperaturas. A sua composição orgânica e o processo industrial pelo qual o produto passa até sua aplicação faz com que ocorram mudanças, geradas principalmente pela oxidação e volatilidade de seus componentes, também denominado de envelhecimento. A Figura 3 apresentada por Shell (2015) retrata as alterações ocorridas nos grupos funcionais do ligante e do envelhecimento nas etapas construtivas.

Figura 3 – Representação das alterações dos componentes de um ligante asfáltico em função da sua idade



Fonte: Adaptado de Shell (2015)

Cravo (2016) comenta que as análises químicas utilizadas na avaliação química dos ligantes são a espectroscopia de infravermelho (FTIR), a cromatografia SARA, a Cromatografia de Permeação em gel (GPC), a Fluorescência de Raio-X e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que permite avaliar estruturalmente as ligações de carbonos aromáticos e hidrogênios.

As técnicas citadas se debruçam sobre as teorias e técnicas da química orgânica, de modo que seja necessário conhecimento aprofundado deste conteúdo na análise de materiais. Ressalta-se também que são poucos os laboratórios nacionais que contam com equipamentos de tamanha capacidade e complexidade de manuseio. A utilização destas técnicas apresenta-se como um verdadeiro desafio para os Engenheiros Civis que seguem no campo da pavimentação asfáltica buscando compreender melhor os materiais utilizados nesta prática tão importante no Brasil em função da importância de sua malha rodoviária.

O Quadro 1 apresenta as principais técnicas e suas respectivas vantagens e desvantagens de acordo com Zhang *et al.* (2019).

Quadro 1 – Sumarização das técnicas de análises químicas utilizadas na análise do ligante asfáltico

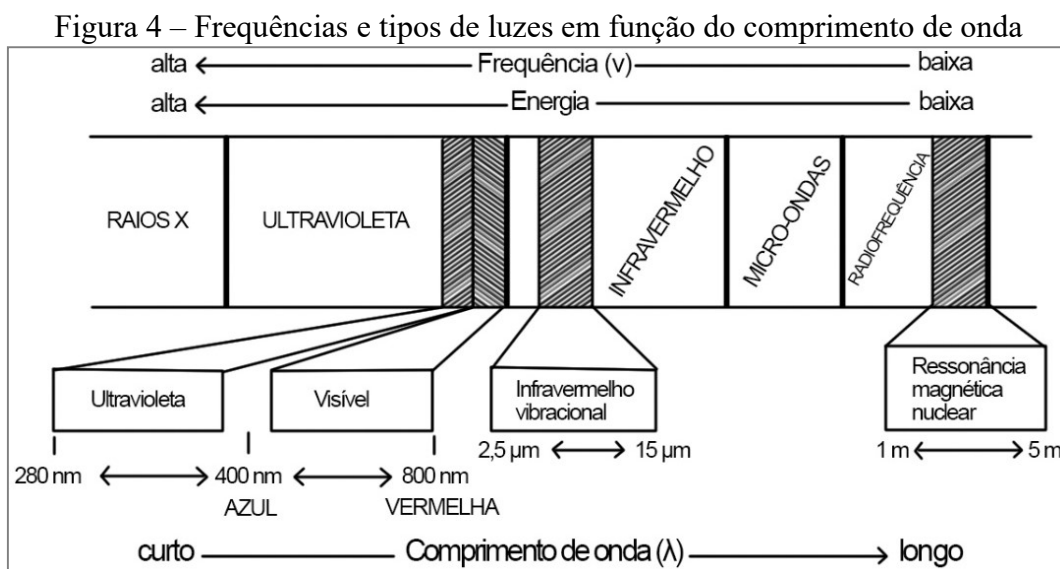
<b>Técnica</b>	<b>Indicador</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	Grupos funcionais	-Todos os comprimentos de onda são obtidos simultaneamente	-A maioria dos ligantes possui o espectro similar -É necessário realizar correções nas linhas de base
Ressonância Magnética Nuclear (NMR)	Parâmetros estruturais	-É possível detectar simultaneamente e quantificar vários componentes em um único espectro -Identificação de tendências de envelhecimento do ligante asfáltico	-Requer amostras muito uniformes
Cromatografia de permeação em gel (GPC)	Peso molecular	-Pode produzir uma análise estrutural detalhada pelo tamanho molecular -Rápido e relativamente simples de estimar o peso molecular e sua distribuição	-Algumas composições de asfalto podem facilmente se combinar às soluções -A dissolução pode induzir modificações estruturais
Microscopia de Força Atômica (AFM)	Micromorfologia e propriedades mecânicas	-Produção de imagem 3D do asfalto -Resolução atômica	-Escaneamento de uma única imagem -Fácil interferência nos resultados, ocasionando erros

Fonte: adaptado de Zhang *et al.* (2019)

### 2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica da espectroscopia permite observar nas amostras suas diversas funções orgânicas (Cravo, 2016). O método consiste em estimar a capacidade do material de absorver luz (radiação infravermelho) relacionados a uma faixa de comprimento de onda característica (Polo-Mendoza *et al.* 2023). A técnica pode ser útil para determinação de substâncias e concentrações ou até mesmo no controle de propriedades microscópicas na produção de materiais. Isto é possível por meio de técnicas que permitem a identificação das ligações, forças de ligação e do arranjo entre átomos por meio das frequências características dos espectros de emissão, ou de absorção, de cada material.

Segundo Pavia *et al.* (2015) a técnica da espectroscopia no infravermelho utiliza a identificação das vibrações dos compostos orgânicos ou inorgânicos pela aplicação de frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho, para que seja possível identificar e compreender as ligações químicas dos compostos. As ondas do infravermelho vibracional identificadas pelos equipamentos de espectroscopia por infravermelho possuem magnitude na ordem de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$  (Figura 4), sendo assim, menores que as micro-ondas, mas superiores à luz visível.



Fonte: Adaptado de Pavia *et al.* (2015)

De forma resumida, a técnica da espectroscopia consiste na incidência de um feixe de luz na região do infravermelho sobre a substância sob análise. A absorção (ou transmissão) desse feixe por parte da amostra deve ser medida. Como os átomos permanecem unidos por meio de ligações, incidir esse feixe de luz significa aplicar energia ao conjunto. Segundo

Alencar (2009) a radiação na região do infravermelho muda o estado vibracional das moléculas das substâncias e seus vetores dipolo.

Quando o material absorve parte dessa energia, este faz com que as moléculas fiquem mais energizadas/excitadas, se agitando com maiores frequências que podem causar em algumas situações, alterações na forma com a qual estas ligações atuam. Algumas dessas mudanças mais comuns são denominadas de dobramento ou estiramento das ligações das moléculas. De acordo com Silverstein *et al.* (2005) nem todas as moléculas são capazes de absorver energia na região do infravermelho, nestes casos devem ser adotadas outras técnicas para as análises que se deseja realizar.

Os gráficos de espectroscopia geralmente são apresentados em termos da transmitância ou da absorbância, no eixo vertical, e do número de onda ( $\bar{\nu}$ ) no eixo horizontal, onde também podem ser apresentados em termos de comprimento de onda ( $\mu$ ). A transmitância (T) é dada pela razão entre a energia transmitida pela amostra e a energia incidente, enquanto absorbância (A) é dada pela expressão  $A = \log_{10} (1/T)$ , portanto, ambas são adimensionais. A unidade de comprimento de onda é dada em centímetros enquanto para determinar o número de onda, é calculado pelo inverso deste, tornando a unidade  $1/\text{cm}$  ou  $\text{cm}^{-1}$ . Em termos de número de onda, o infravermelho varia de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem ao intervalo citado anteriormente para a região do infravermelho vibracional.

A espectroscopia é o nome da técnica utilizada para realização dos testes. O instrumento utilizado é o espectrofotômetro, que pode ser dividido em dois tipos: os de dispersão ou com Transformada de Fourier (FT), este último apresenta-se como uma técnica para tratamento dos dados por meio de uma operação matemática que recebe este mesmo nome. Portanto, FTIR significa, em tradução livre, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier. A principal diferença entre eles, segundo Silverstein *et al.* (2005), é que o FTIR produz o espectro de forma mais rápida, apesar de ambos oferecerem espectros de compostos na faixa dos  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

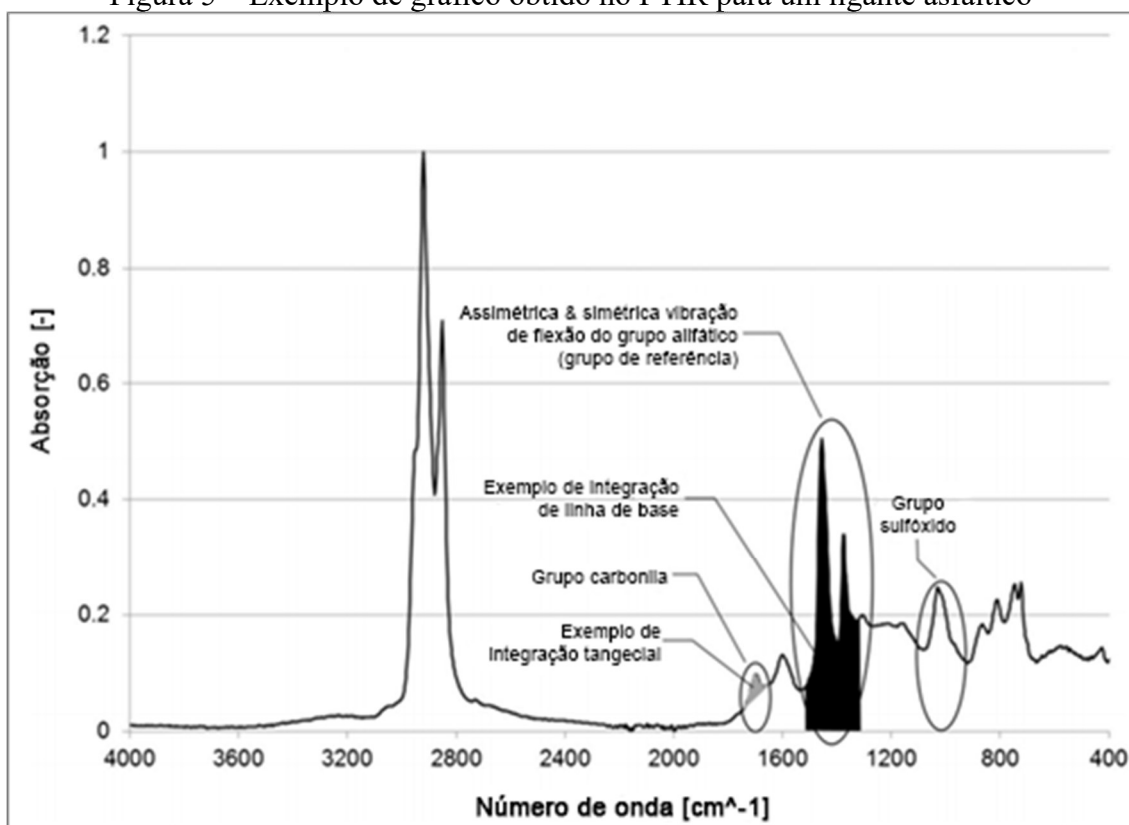
A vantagem da aplicação deste método para avaliação de ligantes asfálticos consiste na identificação de seus grupos funcionais, auxiliando no entendimento dos efeitos de modificações e envelhecimento do material. A identificação dos grupos funcionais pode ser obtida por meio da análise do gráfico formado pelos dados obtidos no ensaio, que podem ser avaliados por meio dos picos de absorção dos espectros incididos na amostra (ZHANG *et al.*, 2019).

Segundo Hofko *et al.* (2018) a presença de alguns grupos funcionais pode ser verificada em um gráfico da absorbância *versus* número de onda, conforme Figura 5. Por exemplo, a

carbonila (C=O) fica situada em uma região do número de onda da ordem de  $1680\text{ cm}^{-1}$ , enquanto os sulfóxidos (S=O) ficam situados em bandas de  $1030\text{ cm}^{-1}$ . Os grupos alifáticos, podem ser simétricos e assimétricos, onde ocorrem nas bandas de  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1376\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Os grupos alifáticos são importantes pois podem ser utilizados como grupos de referência e, segundo o autor, não são afetados pelo processo de envelhecimento aplicados em laboratório.

O gráfico obtido após realização do teste pode ser normalizado para melhor visualização e aumento do poder de comparação entre amostras. A normalização consiste em técnicas de transformação dos gráficos obtidos com correção da linha de base e suavização do espectro. 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 5 – Exemplo de gráfico obtido no FTIR para um ligante asfáltico



Fonte: Hofko *et al.*, 2018

Estão destacados na Figura 5 duas áreas destacadas 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 1 e 2 demonstram como é realizado o cálculo das integrais.

$$I_{i,base} = \int_{w_{l,i}}^{w_{u,i}} a(w)dw \quad \text{Eq. 1}$$

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

Onde,

$a(w)$  = valor de absorvância do nº de onda  $w$

$w_{u,i}$  = limite superior do nº de onda para dado grupo estrutural  $i$

$w_{l,i}$  = limite inferior do nº de onda para dado grupo estrutural  $i$

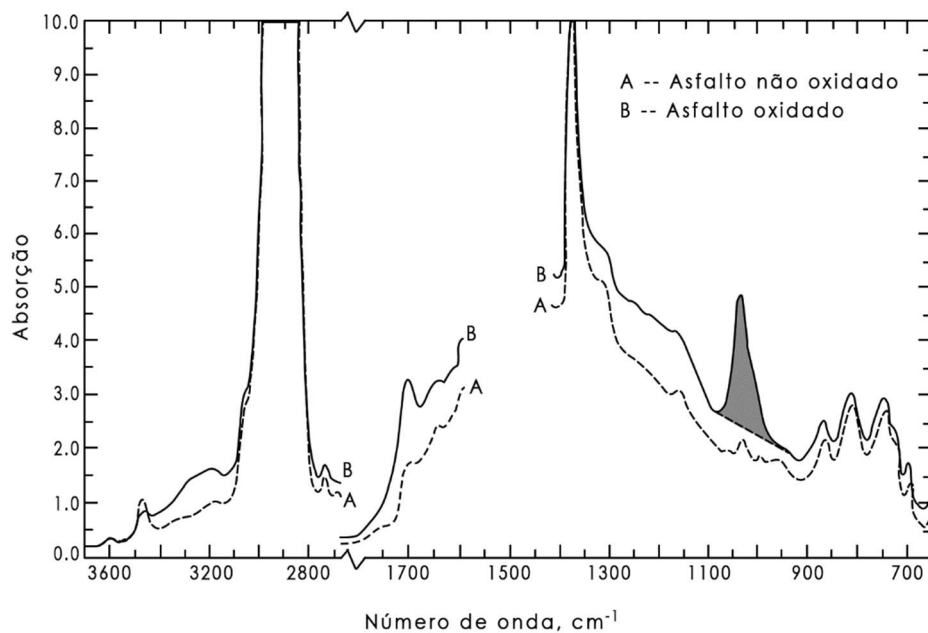
$I_{i,base}$  = Área integrada para a linha de base para um grupo estrutural  $i$

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

O trabalho de Petersen (2009) apresenta um gráfico (

Figura 6) 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 absorvância são mais proeminentes, possuindo inclusive áreas sob a curva em determinados pontos bem maiores que as do ligante não oxidado.

Figura 6 – Espectro de infravermelho para ligante asfáltico virgem e outro envelhecido



Fonte: Petersen (2009)



## 2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO LIGANTE ASFÁLTICO

Macedo (2018) comenta que nos últimos anos tem se tornado mais comum o uso de técnicas que avaliem a microestrutura dos ligantes asfálticos, além das técnicas de caracterização química e reológica. Isto busca contribuir na compreensão da composição do ligante, bem como o seu comportamento do ligante na macroestrutura de uma mistura asfáltica em situações de exposição a condições de serviço.

### 2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para Mazumder *et al.* (2018) o microscópio eletrônico de varredura é um dispositivo que permite a observação e análise de materiais orgânicos e inorgânicos em escala micro ou nanométrica, possibilitando a formação de imagens tridimensionais da superfície do objetivo analisado. Os autores explicam que o equipamento tem sido utilizado para investigação da morfologia da superfície de ligantes e misturas asfálticas, pois permite a melhor correlação com a formação de fraturas, propriedades de combustão e reológicas, interações entre o ligante e modificadores, entre o ligante e os agregados e com de propriedades estruturais, viscoelásticas e físico-química.

De acordo com Castro *et al.* (2008) o dispositivo permite a obtenção de informações topográficas de planos de tamanho bastante reduzido. A grande vantagem do instrumento é a sua alta profundidade de campo, que permite a formação de imagens em três dimensões desde que a amostra esteja preservada em todas as dimensões. Valadares (1992) explica que a grande vantagem com relação aos microscópios eletrônicos de transmissão (MET) e o óptico (MO) é a sua alta resolução, podendo obter imagens na ordem de 1 nm. Outra vantagem do equipamento é a facilidade de montagem das amostras.

A estrutura do equipamento é constituída basicamente de uma coluna que contém um canhão de elétrons e um sistema de demagnificação, que permite a redução do diâmetro do feixe que incide sobre as amostras. Ainda conta com uma unidade de varredura, a câmara para colocação da amostra e um sistema detector de visualização da imagem. O seu funcionamento consiste basicamente na geração e incidência de um feixe de elétrons demagnificado por várias lentes eletromagnéticas sobre a amostra focado em um pequeno diâmetro com energia e quantidade suficiente para poder ser captado pelos detectores (COSTA, 2016).

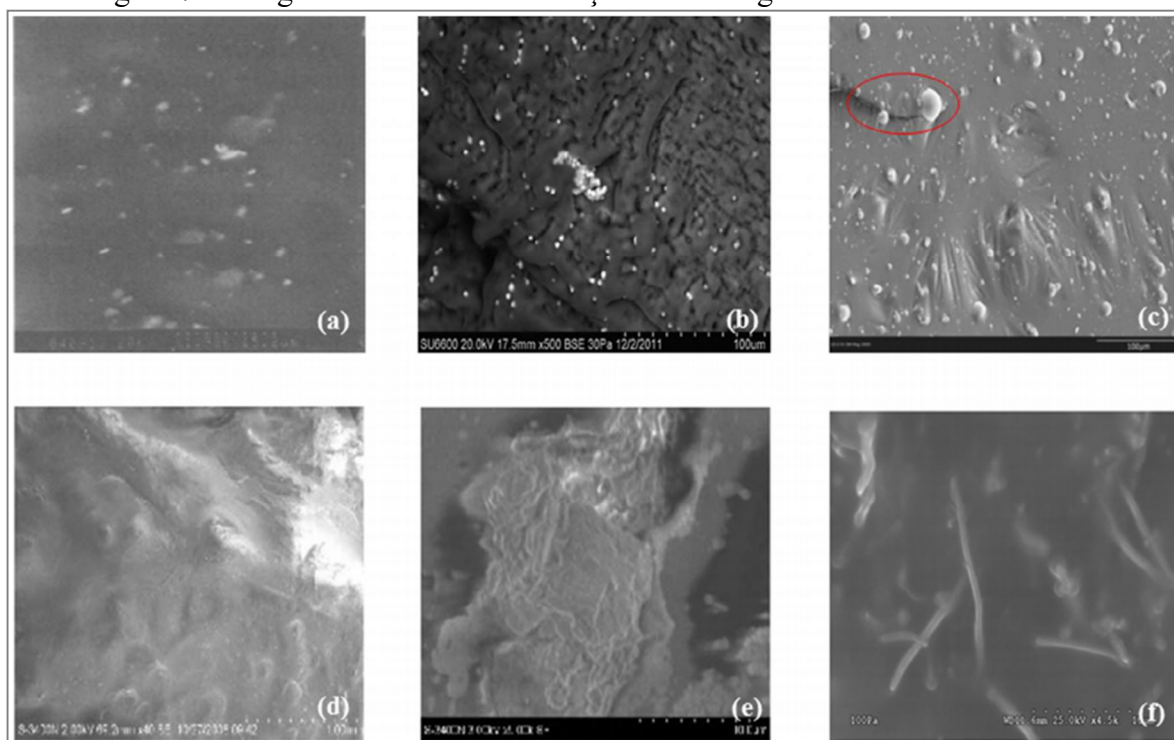
Em se tratando de ligantes modificados, a análise dos compósitos ou nanocompósitos desenvolvidos pode ser uma tarefa complexa. Se limitar às análises empíricas e reológicas do ligante não é suficiente para justificar o desempenho do ligante e das misturas desenvolvidas

com estes materiais. Diversas pesquisas recentes (SINGH *et al.* (2019); AHMED *et al.* (2020); LUSHINGA *et al.* (2020); SALTAN *et al.* (2020); KARNATHI *et al.* (2020)) tem utilizado o equipamento para entendimento do comportamento dos ligantes asfálticos.

A

Figura 7 representa exemplos de imagens obtidas no MEV, demonstrando a capacidade do equipamento na verificação da dispersão de nanopartículas na matriz asfáltica. Em 7(a) pode-se verificar imagem com escala de 15  $\mu\text{m}$  e ampliação de 2.000 vezes a dispersão de um polímero (pontos brancos) na matriz asfáltica (parte escura). Já em 7(b) pode-se observar na imagem com escala de 100  $\mu\text{m}$  com ampliação de 500 vezes a dispersão de nanopartículas (pontos brancos) em um ligante asfáltico com regiões de aglomeração do material onde ocorre concentração dos pontos brancos. As fissuras em um ligante são contidas pela incorporação de cinzas constituídas de sílica, alumínio e cálcio em 7(c) apresentada com escala de 100  $\mu\text{m}$  com ampliação de 500 vezes. Em 7(d) e 7(e) tem-se, respectivamente, imagens com escala de 100  $\mu\text{m}$  e ampliação de 400 vezes de um ligante virgem e outro envelhecido. O envelhecimento danifica a superfície do ligante asfáltico, tornando-o mais irregular que no estado inicial. Por fim, em 7(f), é possível notar a dispersão de nanofibras de carbono incorporadas em um ligante asfáltico que demonstram estrutura em rede e adesão do ligante nas “raízes” das CNF. Nesta imagem, a ampliação é de 4.500 vezes com escala de 10  $\mu\text{m}$ .

Figura 7 – Imagens de diferentes condições de um ligante obtidas em um MEV



Fonte: Mazumder *et al.* (2018)

## 2.4 MODIFICAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

A modificação de ligantes asfálticos para produção de materiais de melhor qualidade não é uma prática recente. Apesar do ligante asfáltico possuir boas propriedades de engenharia, o material por si só pode demonstrar deficiência sob determinadas condições de serviço, a depender da origem e tipo do ligante, condições de tráfego e temperaturas máximas e mínimas do ambiente. Para Lesueur (2009) atingir rigidez e fluência simultaneamente podem parecer contraditórias e de fato são de difícil obtenção para produtos naturais, neste cenário a modificação do produto para atingir certas propriedades se faz necessária e é uma prática já utilizada por essa indústria

Zhang (2011) e Speight (2016) comentam que os aditivos ou modificadores em ligantes asfálticos possuem larga utilização com a finalidade de preencher tais lacunas podendo ser úteis na melhoria da adesividade, da estabilidade térmica, aprimorando propriedades oxidativas ou de elasticidade sob diferentes condições de serventia. Dentre os materiais utilizados, os autores comentam a utilização dos ácidos, óleos, fibras, pós, fileres, solventes, emulsificantes, dentre outros que podem ser incorporados a fim de atribuir ao ligante as propriedades necessárias para atingir as especificações e melhoria de desempenho em condições de serviço.

Hossain *et al.* (2018) utilizou ácido polifosfórico (PPA) para estudar as alterações reológicas e de dano por umidade que poderiam ser obtidas no ligante modificado, tanto em ligantes puros como modificados por polímero SBS. As principais conclusões obtidas foram que o parâmetro  $|G^*|/\sin(\delta)$  foi aumentado pela incorporação do ácido polifosfórico, o envelhecimento do ligante em estufa RTFOT não prejudicou o desempenho das amostras e os ligantes modificados com PPA obtiveram melhor desempenho a fadiga que o ligante modificado apenas por SBS. Para os resultados apresentados, a mistura de PPA + SBS foram as que obtiveram melhores resultados reológicos.

Os polímeros, por apresentarem propriedades elásticas desejáveis aos ligantes asfálticos, possuem destaque na modificação de ligantes e misturas asfálticas. Airey (2003) comenta que o uso de polímeros sintéticos tem sido utilizado desde a década de 70. Ainda segundo o autor, os resultados obtidos desta técnica foram a redução da suscetibilidade térmica, aumento da elasticidade e modificação das propriedades reológicas positivamente. No entanto, alguns aspectos negativos foram destacados por Pollaco *et al.* (2015) e Becker *et al.* (2001) como a incompatibilidade com o ligante na estabilidade à estocagem, redução da resistência ao envelhecimento e custo. Apesar disto, estudos (MAZOUZ e MERBOUH, 2019; DOMINGOS *et al.*, 2020) ainda buscam utilizar os resíduos gerados pelos polímeros sintéticos e.g. sacos

plásticos, conhecidos como polímeros de baixa densidade, na modificação de misturas asfálticas no intuito de produzir misturas de melhor desempenho mecânica e que possuam uma destinação ambiental viável para os resíduos.

Apesar da incorporação de partículas macro e microscópicas serem alternativas viáveis e que apresentaram resultados positivos com relação ao desempenho das misturas asfálticas, as pesquisas têm apontado que a incorporação de modificadores e partículas de menor dimensão dispersas na matriz asfáltica podem ser uma boa alternativa para melhor interação entre os materiais atingindo propriedades ainda não obtidas por incorporação de modificadores numa escala maior (BEHNOOD *et al.*, 2018).

Na construção civil, especificamente na área de materiais, já utiliza a nanotecnologia. No concreto, por exemplo, a incorporação de nano fibras permite, em alguns casos, reduzir a necessidade de reforço de armadura (TEIZER *et al.*, 2012). A revisão da literatura elaborada por Silvestre, Silvestre e Brito (2015) aponta para o uso de nanopartículas para a modificação de concretos fabricados com cimento Portland. Os autores afirmam ocorrer ganhos de trabalhabilidade, aumento da resistência à compressão, tempo de pega, despoluição e interferências em várias outras propriedades a depender do nanomaterial empregado, bem como a quantidade incorporada à mistura. Ainda, tecem comentários sobre algumas das nanopartículas mais promissoras no emprego de materiais cimentícios, dentre elas a nanosilica e nanoargilas para o ganho de resistência e do nanoTiO<sub>2</sub> pelo seu potencial de despoluição. Algumas partículas, como óxidos metálicos, podem apresentar ganho de resistência, mas ao longo do tempo não se sustentam e podem inclusive liberar substâncias com certa toxicidade, sendo então outra preocupação que deve ser levantada na utilização de materiais desta natureza.

#### **2.4.1 Nanopartículas em ligantes asfálticos**

A maioria dos materiais comentados no tópico anterior possuem utilização na indústria da pavimentação na fabricação de determinados tipos de ligantes ou de misturas asfálticas com dadas especificidades. A heterogeneidade do comportamento que os ligantes possuem podem ser relacionadas a sua origem e além disto, a vasta variação de temperatura e tráfego as quais são submetidos, portanto, torna-se essencial compreender o comportamento deste material e empregar tecnologias que permitam melhoria do material de acordo com a situação a ser empregado.

Nas últimas décadas, tem se dado atenção à nanotecnologia e aos nanomateriais aplicados a área de materiais, construção, medicina, aeronáutica, exploração espacial, biotecnologia, agricultura, meio ambiente, energia bem como nas indústrias de manufatura,

farmacêutica, cosméticos e de tecnologia (SAHOO, PARVEEN & PANDA (2007); VAN DJIK *et al.* (2015); SANTOS *et al.* (2019)). A escala nano está relacionada a partículas muito pequenas ( $10^{-9}$  m) onde os materiais podem ser mais bem definidos como estruturas funcionais extremamente pequenas com pelo menos uma de suas dimensões entre 1 e 100 nm (KELSALL, HAMLEY & GEOGHEGAN (2005) e TEIZER *et al.* (2012)).

Li *et al.* (2017) destaca que, devido à dimensão da escala nanométrica, os materiais podem desenvolver propriedades diferenciadas. Para Rafique *et al.* (2020) a nanociência é um campo interdisciplinar, com a finalidade de entender e resolver problemas científicos. Para o autor, o tema compreende o desenvolvimento, síntese, caracterização e aplicação de materiais em um tamanho minúsculo, compreendido entre as escalas volumétrica e atômica. Seu emprego pode desenvolver propriedades térmicas, elétricas, magnéticas, mecânicas ou elásticas dos materiais aos quais são incorporados.

O artigo de Bozeman, Hardin e Link (2007) retrata a fase inicial das negociações políticas que levaram ao financiamento em nanotecnologia nos Estados Unidos e apontam que, em 2003, o governo americano assinou uma lei que pôs em prática a *National Nanotechnology Initiative* (NNI) a fim de desenvolver um novo modelo de revolução industrial com investimentos da ordem de bilhões de dólares para pesquisa e desenvolvimento da nanotecnologia sob a promessa de potencial aplicação em todas as indústrias existentes e ainda novas aplicações a serem descobertas ao longo do século XXI.

A conclusão retirada do estudo é a de que algumas das barreiras para a difusão de nanotecnologia são o risco de absorção da tecnologia por parte do mercado, cabendo ao governo agir no papel de financiador, pelo menos em pesquisas iniciais acerca do tema, de modo que a ideia seja amadurecida no meio acadêmico para então partir para produção em escala industrial e posteriormente ser testada sua receptividade ao mercado. Ainda segundo os autores, uma alternativa que poderia permitir o desenvolvimento da tecnologia, seriam iniciativas de parceria público/privadas de modo que a infraestrutura pudesse ser fornecida pelas universidades enquanto as empresas privadas pudessem intervir financeiramente, onde ambas poderiam aproveitar a consolidação da infraestrutura laboratorial e o aperfeiçoamento da tecnologia em questão.

As técnicas de mistura das nanopartículas apresentadas no Quadro 2 demonstram que a prática mais comum para modificação do ligante pela incorporação destes materiais consistem basicamente na agitação mecânica da matriz asfáltica e posterior inserção das nanopartículas, procedimento denominado nos trabalhos como procedimento simples de mistura por cisalhamento.

Alguns aspectos que devem ser considerados para realização deste procedimento, *e.g.* o tempo de duração da mistura, a velocidade (rpm) de agitação, temperatura, quantidade/teor de material incorporado, dimensão da nanopartícula e tipo do agitador. No futuro, é necessário que se leve em consideração a possibilidade de aplicar esta prática em escala industrial, logo, a temperatura e o tempo de agitação são fatores que podem ser considerados como mais impactantes, visto que podem se relacionar diretamente com o custo. Fusco *et al.* (2020) destacam que a técnica que simples mistura por cisalhamento parece ser, em um curto prazo, a técnica que mais se aproxima de ser transferível a uma escala industrial em plantas de usinas asfálticas, além de ser conveniente de se utilizar em laboratório.

Quadro 2 – Estudos e técnicas utilizadas na incorporação de nanopartículas a ligantes asfálticos

Referência	Material incorporado	Tipo	RPM	T (°C)	Duração
de Melo (2014)	Nanoargila e Nanotubos de carbono	Misturador de alto cisalhamento, modelo L5M-A da Silverson, equipado com controle de temperatura, cuba térmica e hélice cisalhante.	5.000	150	1h 40 min
Tomé (2014)	Nanoargila e Nanocompósitos Argila/SBS	Misturador de alto cisalhamento da marca Silverson, próprio para misturas asfálticas.	2.000	160 + 5	2 h
Zare-Shahabadi <i>et al.</i> (2010)	Nanopartículas de silicatos	Misturador Silverson L4RT de alto cisalhamento	4.000	160	1 h
Zhang <i>et al.</i> (2018)	nanoZnO	Misturador de alto cisalhamento de marca não especificada.	4.500	170	40 min
Li <i>et al.</i> (2015)	nanoZnO	Misturador de alto cisalhamento de marca não especificada.	4.000	150	1h 30 min
Hamedi <i>et al.</i> (2015).	nanoCaCO <sub>3</sub>	Misturador de alto cisalhamento com alta taxa de rotação e câmara de controle de temperatura.	14.000	130 a 140	4 a 5 min
Mubaraki <i>et al.</i> (2016)	nanoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Misturador de alto cisalhamento da marca Silverson	5.000	170	1h 30min
Manfro <i>et al.</i> (2022)	nanoCaCO <sub>3</sub>	Misturador de alto cisalhamento da marca Philco 700W	6.000	160 + 0,5	40 min
Broering <i>et al.</i> (2022)	nanoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Misturador da marca Philco modelo 700W	6.000	170 + 5°C	40 a 60 min

Johnson & Hashemian (2020) descreveram as vantagens de utilização das nanopartículas quando explicam que o emprego de tal tecnologia altera propriedades macroscópicas do ligante e da mistura asfáltica, devido à pequena dimensão do material incorporado e a elevada área superficial das nanopartículas em relação ao volume. Teizer *et al.*

(2012) destacam alguns benefícios do uso desta tecnologia como, em alguns casos, aumento da repulsão à água, aumento da resistência ao trincamento e efeitos catalíticos. O autor complementa que alguns nanomateriais possuem elevada reatividade química, resistência mecânica e à corrosão, como também permite elevar a durabilidade dos materiais de construção.

Calandra *et al.* (2020) divide o uso de nanopartículas em três situações distintas: nanopartículas inorgânicas, como uma solução mais barata (*eg.* Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nanopartículas inorgânicas com recobrimento orgânico (*eg.* Utilização de silanização) e os mais inovadores, segundo os autores, nanopartículas orgânicas (*eg.* Nanoargilas, óxidos de grafeno). Fusco *et al.* (2020) apresentam uma revisão sistemática da literatura acerca de misturas asfálticas reforçadas com aditivos de escala nanométrica. O levantamento de dados indicou que os principais materiais trabalhados tratam geralmente de nanoargilas, nanosílica, nanotubos de carbono, nanoplatelets de grafeno e nano-óxidos. As nanopartículas são consideradas fortes candidatas à solução do problema de compatibilidade química entre a matriz apolar dos ligantes asfálticos.

Ali *et al.* (2016) utilizaram nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para modificar um ligante asfáltico classificado como PG 69-19. Os autores obtiveram acréscimos da viscosidade, do módulo complexo para baixas frequências de aplicação de carga e na resposta elástica do ligante modificado, indicando maior resistência à deformação permanente. Já Nejad *et al.* (2014) utilizou nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtendo aumento da resistência às deformações permanentes e trincamento por fadiga quando comparados ao ligante de base. A partir dos estudos analisados, torna-se claro os benefícios que podem ser obtidos em misturas asfálticas a partir da incorporação de nanopartículas.

Ashish *et al.* (2016) estudou a incorporação de nanoargilas na deformação permanente e fadiga de ligantes asfálticos e dano por umidade de misturas asfálticas produzidas com ligantes asfálticos modificados com nanoargilas. Os autores avaliaram a incorporação de 2, 4 e 6% de nanoargilas, onde os resultados reológicos demonstraram curvas de dano que indicaram maior resistência na medida em que os teores de material incorporado aumentavam. A resistência à deformação permanente era tanto maior quanto maior o teor de nanopartículas na mistura, mesmo em temperaturas mais elevadas. No teste de dano por umidade as amostras demonstraram melhor desempenho, mas teve interferência do tipo de agregado utilizado, indicando que a relação entre o ligante e os agregados é um fator importante a ser levado em consideração na avaliação de misturas asfálticas modificadas.

Mashaan *et al.* (2022) produziram misturas asfálticas com ligante que possuía teores de plástico reciclado (PET) e nanopartículas de sílica recobertas com silano. O recobrimento das

nanopartículas tem função de reduzir o seu potencial de agregação entre as partículas, funcionando como repulsor entre as superfícies dos materiais. Foi adicionado o teor fixo de 6% de PET e nanosilica nos teores de 2%, 4%, 6% e 8%, onde, primeiramente o plástico era derretido e incorporado ao ligante e posteriormente as nanopartículas foram incorporadas. O ligante produzido foi utilizado na moldagem de corpos de prova de mistura asfáltica do tipo SMA. A incorporação do PET por si só foi suficiente para melhorar o desempenho das misturas asfálticas nos testes de resistência mecânica. No entanto, as misturas que possuíam nanopartículas foram as que permitiram alcançar maiores resistência à fadiga, demonstrando o potencial da incorporação destes materiais na melhoria das misturas asfálticas.

O estudo de Broering *et al.* (2022) dedicou-se à avaliação reológica de ligante modificado por polímero SBS (Poliflex 60/85-E) com a incorporação de teores de 0,5% a 12% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  com dimensões de 15nm. Quimicamente, não foi percebida alterações substanciais ao ligante asfáltico pela incorporação do material ou pelo processo de aquecimento e agitação. As imagens de MEV confirmaram a dispersão do material na matriz asfáltica. Entretanto, para maiores teores, verificou-se a ocorrência de agregação das nanopartículas, atingindo dimensões de cerca de 700nm. Foram avaliadas propriedades de estabilidade à estocagem dos compósitos e viscosidade, PG e MSCR. Quanto maior o teor de nanopartícula incorporado, maiores os valores de viscosidade e PG alcançados. Para o ensaio de MSCR constatou-se que os teores mais elevados indicavam valores bastante reduzidos de Compliância não-recuperável ( $J_{nr}$ ), que pode sinalizar maior resistência das misturas asfálticas produzidas com este material à deformação permanente.

A modificação dos ligantes asfálticos pela incorporação de nanopartículas muitas das vezes limitam a avaliação do comportamento quanto ao desempenho dos materiais asfálticos. No entanto, existe uma lacuna nos estudos relacionados às propriedades de estabilidade a estocagem. Tais efeitos devem ser mensurados pois podem influenciar no comportamento físico das misturas asfálticas produzidas com estes materiais (ZOU *et al.* 2017; WANG *et al.*, 2020). Ali *et al.* (2016) avaliaram a incorporação de 3%, 5% e 7% de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e verificaram a partir do teste de estabilidade à estocagem que ocorreram diferenças nos resultados, mas que a variação de 2,5°C do ponto de amolecimento entre as amostras de topo e base do tubo de ensaio era baixa, indicando que ocorre pouca segregação entre o ligante com este material.

A incorporação dos teores de 0,5%, 1,0% e 1,5% de óxido de grafeno e dos nanotubos de carbono (CNT) em ligante asfáltico do tipo CAP 50/70 e asfalto modificado por polímero SBS foi avaliada por Wang *et al.* (2020). O efeito da incorporação das nanopartículas dos dois



materiais praticamente não ocorreu no CAP 50/70, uma vez que a variação de ponto de amolecimento foi inferior a  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Enquanto para o ligante asfáltico modificado por polímero ocorre maior segregação do SBS quando não se tem incorporação das nanopartículas. A partir da adição do óxido de grafeno e das CNT, a estabilidade quanto à separação de fases é melhorada reduzindo a variação para menos que  $1,0^{\circ}\text{C}$ . Além da análise do efeito da estocagem pelo ponto de amolecimento, os autores realizaram as análises a partir da avaliação dos valores de módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ), os quais corroboraram com as análises de ponto de amolecimento.

Cheraghian e Wistuba (2021) avaliaram o efeito do envelhecimento de ligantes asfálticos por radiação ultravioleta (UV) modificados pela incorporação de nanopartículas de sílica. Os teores variaram em torno de 0,1%, 0,2% e 0,3% em relação à massa do ligante asfáltico classificado pela penetração como 50/70. O procedimento de envelhecimento consistiu nas etapas de envelhecimento prévio em estufa RTFOT e em seguida dispor amostras com pequena espessura de ligante a radiação UV por lâmpadas com potência de 500W com intensidade de  $10\text{W}/\text{m}^2$  durante 6 e 12 dias a temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura escolhida teve a finalidade de reduzir o envelhecimento térmico ao máximo. Foram comparados os ligantes puros, pós envelhecimento RTFOT e pós envelhecimento RTFOT + radiação UV. A partir da análise da rigidez pelo DSR, verificou-se que pela incorporação das nanopartículas obteve-se redução da rigidez do material sob envelhecimento UV comparados ao ligante puro. Os resultados de FTIR permitiram observar que os estiramentos IS=O foram menores nos nanocompósitos, onde, segundo o autor, as nanopartículas incorporadas funcionam como escudo de proteção ao envelhecimento das amostras estudadas.

#### 2.4.1.1 Custos da incorporação de nanopartículas

Pode-se destacar que os estudos aplicados na modificação de nanopartículas aos ligantes, verifica-se que os de maior frequência em publicações são os que estudam o uso de óxidos metálicos nanoparticulados e nanoargilas.

A maioria destas nanopartículas apresentam potencial de melhoria para a matriz asfáltica, no entanto, atualmente possuem como barreiras a síntese dos materiais e os custos relativos à produção. De acordo com Johnson & Hashemian (2020), a complexidade de incorporação e dos equipamentos envolvidos, bem como os custos elevados de produção destes materiais serão adaptados na medida em que a tecnologia for absorvida pelo mercado. Desta

maneira, a incorporação de nanopartículas no futuro poderá produzir misturas asfálticas de maior desempenho, com maior vida útil e de custo competitivo.

Hossain *et al.* (2015) apresentam dados sobre a produção de asfalto modificado com nanoargila e discutem que a adição de 20 a 30% deste material torna o processo produtivo mais econômico do que utilizar um polímero de rendimento equivalente às propriedades conferidas. Além disto, Wu *et al.* (2009) afirmam que a modificação de ligantes com nanoargila do tipo montmorilonita reduz o potencial inflamável do material, podendo deixar de ser classificado como inflamável e passando para auto-extinguível, propriedade que significa que o material tem o potencial de propagação das chamas reduzido, bem como redução da propagação de gases durante a queima quando comparado ao ligante puro.

Apesar dos estudos citarem resultados positivos para a incorporação de nanopartículas de maneira isolada, outros trabalhos têm focado seus esforços em realizar combinação entre ligantes e outros materiais em escala macroscópica ou microscópica. Como exemplo pode-se citar estudos como o de Liu *et al.* (2019) aplicaram ao estudo a incorporação de nanopartículas de grafeno associado ao SBS e com incorporação de poliestireno que permitiu a melhoria das propriedades mecânicas da mistura asfáltica.

A respeito dos custos dos materiais, Crusho *et al.* (2020) apresentam os valores praticados por empresas que fabricam as nanopartículas conforme apresentado na Tabela 1 proposta em Calandra *et al.* (2020).

Tabela 1 – Custo unitário em euro por grama de nanopartícula

	<b>Materiais</b>	<b>Preço Unitário (€/g)</b>
Partículas Inorgânicas	NanoSiO <sub>2</sub>	0,08 – 0,015
	NanoFe	0,1 – 2,6
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 – 0,3
	NanoZnO	1,23 – 1,94
	NanoCuO	1,24 – 9,8
	NanoAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3 – 6,9
	Nanoargila (800nm)	1,16
Partículas Orgânicas	Nanotubos de carbono (CNT) de paredes simples	54,7 – 263
	CNT de paredes duplas	51,21
	CNT de paredes múltiplas	30,9 – 34,4
	Nanoplaquetas de Grafeno	15 – 114
	Óxido de Grafeno (GO)	68 – 165
	Nanofibras de Carbono	48

Fonte: Calandra *et al.* (2020)

A partir da Tabela 1 pode-se perceber que os custos pela adição de nanopartículas podem variar substancialmente. O desenvolvimento das nanopartículas envolve processos complexos de quebra de ligações químicas para redução do tamanho das partículas, sendo, portanto, aqueles materiais que possuem ligações mais fortes os que envolvem maior quantidade de processos ou tempo de produção, afetando o seu custo de produção.

Calandra *et al.* (2020) sugerem que custos mais elevados de materiais para incorporação em ligantes asfálticos se deve aos valores relacionados à matéria prima de origem como também se relaciona ao fato de a sua utilização ainda estar pouco difundida e ser relativamente recente, portanto, ao longo do tempo e com as pesquisas demonstrando os potenciais de utilização destes materiais, é provável que os custos de produção diminuam e a demanda aumente. As descobertas no campo da nanotecnologia podem beneficiar em larga escala a pavimentação de rodovias no futuro, permitindo alcançar propriedades ainda superiores às misturas asfálticas e garantindo valor agregado, sendo, portanto, este, o maior desafio da aplicação desta tecnologia em misturas asfálticas.

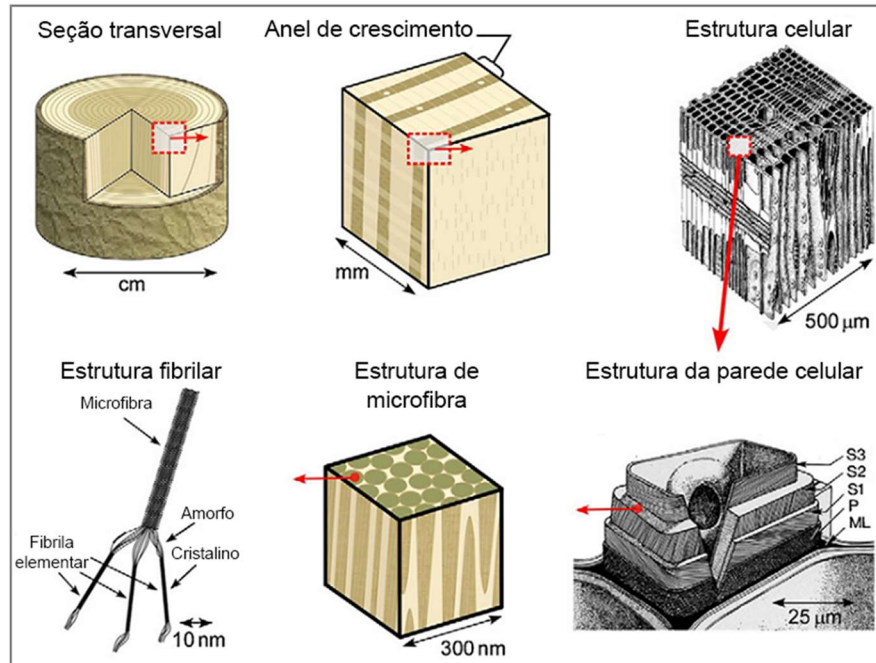
#### 2.4.2 Nanocelulose

A nanocelulose é um biopolímero, ou também definido como um carboidrato polimérico, de elevada disponibilidade obtido a partir, não só de madeiras e plantas, mas também a partir de resíduos agrícolas, biossíntese de bactérias e Tunicados, uma espécie de animal marinho (BLANCO *et al.*, 2018, MEIJA *et al.*, 2020).

Klemm *et al.* (2005) define nanocelulose como um componente estrutural de todas as plantas e composto pela combinação de substâncias como hemicelulose, lignina e pectina. Nasir *et al.* (2017) explica que cerca de  $10^{11}$  toneladas de biopolímero de celulose são produzidas por ano, no entanto, apenas  $6 \times 10^9$  é consumido pela indústria de papel, química, têxtil e de materiais.

A Figura 8 mostra um esquema de um tronco de madeira e as diferentes escalas que o compõem, desde a escala macroscópica até sua escala nanométrica composta pelas fibras constituídas basicamente por lignina na região mais externa das fibras e hemicelulose e celulose, nas partes mais internas.

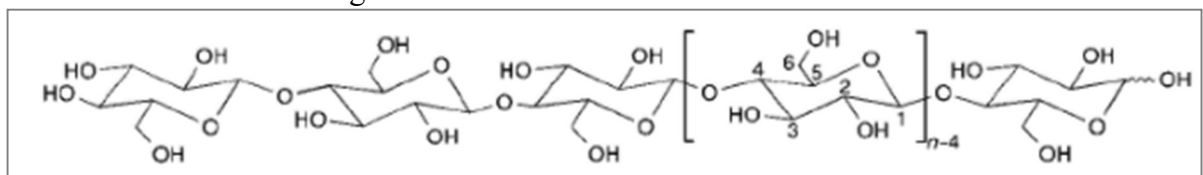
Figura 8 – Esquema hierárquico da madeira e as estruturas de suas fibras



Fonte: Nasir *et al.* (2017)

A estrutura molecular da celulose é mostrada na Figura 9, de forma genérica, devido às diversas fontes e métodos aplicados pelos quais o material pode ser obtido pode sofrer alterações em sua composição. De acordo com Klemm *et al.* (2005), a celulose é uma cadeia polimérica linear e extensa com muitos grupos hidróxidos. As moléculas de celulose são ligadas lateralmente em feixes lineares formados por ligações de hidrogênio. A quantidade destas ligações é grande o suficiente para permitir ao material uma forte associação lateral entre suas moléculas (LEE, 2018).

Figura 9 – Estrutura molecular da celulose



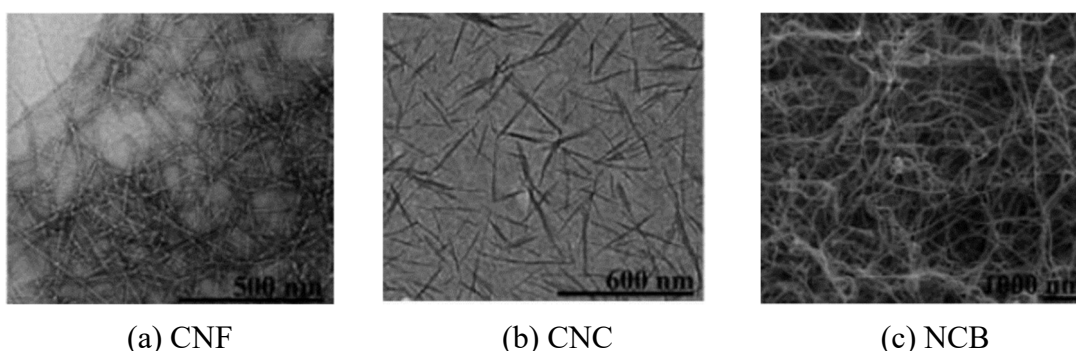
Fonte: Klemm *et al.* (2005)

Mondal (2017) explica que utilizando técnicas apropriadas de tratamentos químicos, mecânicos e enzimáticos, é possível reduzir as dimensões do material tanto em diâmetro como comprimento até que se atinja a escala nanométrica. Os autores ainda comentam que este tipo de material possui características interessantes em dimensões nanométricas, apresentando não toxicidade e biocompatibilidade. Sua utilização já é uma realidade na área da biomedicina para o reforço de matrizes poliméricas com a finalidade de desenvolvimento de nanocompósitos resistentes e ambientalmente responsáveis. Deepa *et al.* (2019) destaca que a utilização de

nanocelulose pode ser uma solução renovável e natural para a substituição de nanomateriais sintéticos.

De acordo com Arantes (2018) as dimensões e funções de nanocelulose podem variar em função dos métodos de preparação, condições de síntese e da fonte da celulose. O autor ainda explica que as nanocelulose podem apresentar comprimentos e diâmetros diversos dessas fibras em função das condições citadas. O material pode ainda ser classificado em três subcategorias: nanocristais de celulose (CNC), celulose nanofibrila (CNF) e nanocelulose bacteriana (NCB). A Figura 10 apresentada por Klemm *et al.* (2011) demonstra imagens de micrografias eletrônicas de transmissão dos três tipos de nanocelulose indicados. Percebe-se a partir das imagens com escalas de respectivamente 500nm, 600nm e 1000nm que as morfologias são semelhantes, de modo que em escala nanométrica o material parece ser formado por uma dispersão de microfibras.

Figura 10 – MET de a) CNF; b) CNC; c) MEV da NCB



(a) CNF

(b) CNC

(c) NCB

Fonte: Klemm *et al.* (2011)

Klemm *et al.* (2011) e Abrantes (2018) apresentam os tipos de nanocelulose e suas respectivas fontes, procedimento de síntese e características geométricas (Quadro 3).

Quadro 3 – Tipos de nanocelulose e algumas de suas características

Tipo	Sinônimo	Fonte típica	Síntese	Tamanho médio
CNF	Fibrilas de nanocelulose, nanofibrilas, microfibrilas, celulose nanofibrilada.	Madeira, beterraba, sacarina, tubérculos de batata, cânhamo, linho.	Delaminação de polpa mecânica de madeira por pressão, antes e/ou depois de tratamento químico ou enzimático	Diâmetro médio: 5 a 60nm; Comprimento: vários micrômetros.
CNC	Nanocristais de celulose, cristalitos, whiskers, rodlike, celulose microcristalina.	Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de amoreira, rami, Avicel, tunicin, celulose de algas e bactérias.	Hidrólise ácida da celulose a partir de muitas fontes	Diâmetro: 5 a 70nm; Comprimento: 100 a 250nm (celulose de plantas); 100nm a vários micrômetros (tunicados, algas e bactérias).

NCB	Celulose bacteriana, celulose microbiana, biocelulose.	Açúcares de baixo peso molecular e álcoois.	Açúcares de baixo peso molecular e álcoois; Biossíntese bacteriana.	Diâmetro: 20 a 100nm; diferentes tipos de redes de nanofibras.
-----	--	---	---	--

Fonte: Arantes (2018)

Noor *et al.* (2020) comenta que os nanocristais de celulose são materiais de alta resistência a solicitações mecânicas. A Tabela 2 apresenta as propriedades de alguns materiais comparados aos da nanocelulose. A sua dureza é tão elevada que pode ser comparada às fibras de Kevlar, podendo ser aplicada como material natural de reforço.

Tabela 2 – Propriedades dos materiais comparados aos da nanocelulose

Material	Tensão de tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)	Massa específica (g/m <sup>3</sup> )
Nanocristais de Celulose	7,5	145	1,6
Fibra de Vidro	4,8	86	2,5
Fio de Aço	4,1	207	7,8
Kevlar	3,8	410	1,4
Nanotubos de Carbono	11-73	270-970	1,0

Fonte: Noor *et al.* (2020)

Lee (2018) explica que o material possui alta dispersão aquosa, e que uma alternativa para seu uso é o da produção de membranas que são impermeáveis à passagem de gases. O material pode ainda ser incorporado formando nanocompósitos que podem apresentar maior resistência à oxidação.

Nasir *et al.* (2017) destaca que o material tem a vantagem de não ser tóxico, livre de carbonos, sustentável e reciclável. Chauve *et al.* (2016) ressaltam que por ter se tornado um produto comercial, a nanocelulose precisava ser estudada quanto a degradação térmica. Os autores avaliaram esse parâmetro e verificaram que em temperaturas em torno de 260°C não ocorre degradação térmica considerável sob tempos prolongados de 60 minutos de exposição. As perdas de massa situaram-se em cerca de 5% do material em períodos superiores a 60 minutos de exposição. Os autores destacam que as análises foram feitas com amostras puras de nanopartículas de celulose.

Johnson & Hashemian (2020) estudou a incorporação de nanopartículas de celulose em uma mistura asfáltica em teores de 0,5% e 1,0% e comparou o seu efeito com o de outras nanopartículas de argila, a haloisita e a bentonita hidrofílica, ambas em teores de 3% e 6% da massa de ligante asfáltico. O autor utilizou um misturador de alto cisalhamento para incorporação das nanopartículas, mas destaca que outros métodos podem ser eficientes, como a modificação de superfície do material previamente, reduzindo sua energia superficial e o

potencial de agregação entre as partículas. Portanto, uma das questões que deve ser avaliado é o desempenho da nanocelulose com relação a dispersão na matriz asfáltica. Destaca-se que a fonte de sua extração e o método de produção podem afetar a forma e o tamanho das nanopartículas e conseqüentemente o desempenho do nanocompósitos desenvolvido.

Os resultados reológicos demonstram que houve um aumento proporcional no aumento da rigidez, mensurada pelo módulo de cisalhamento dinâmico, e das capacidades elásticas do ligante, avaliadas com relação ao ângulo de fase, com relação ao teor de nanopartículas incorporadas. Também foi possível constatar que a incorporação de 1% de CNC é equivalente a 3% das argilas com relação ao parâmetro de deformação permanente no teste de *Hamburg Wheel Tracking Device* (HWTD) reduzindo em cerca de 50% a deformação permanente da mistura original.

Wei *et al.* (2022) utilizaram nanopartículas de celulose em teores de 0,5, 1,0 e 1,5% na modificação de emulsões de ligante asfáltico para aplicações em camadas de microrrevestimento a partir de análises reológicas. Verificou-se que os parâmetros  $|G^*|/\sin\delta$  e o percentual de recuperação (%R) obteve aumentos sucessivos à medida que o teor de nanopartículas era incorporado. Já para a compliância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) demonstrou resultados satisfatórios para as incorporações sendo reduzido na medida em que os teores eram superiores.

Diante do que foi exposto, existe uma grande expectativa para utilização deste material em diversas indústrias, tanto pelas propriedades apresentadas como por sua abundância de fontes de extração. A sua produção em escala industrial tem se consolidado, o que pode permitir no futuro uma maior disponibilidade do material e redução dos custos de fabricação.

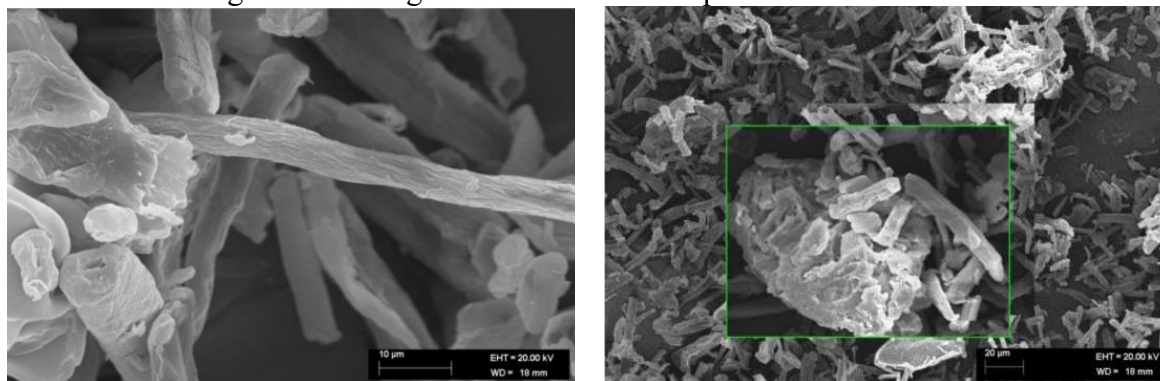
### **2.4.3 Nanopartícula de Celulose de Polpa de Eucalipto**

De acordo com Silva, Bueno, Neves (2016), a polpa *kraft* de eucalipto é produzida por todo o mundo, sendo o Brasil o seu maior produtor e exportador. O termo *kraft*, palavra alemã que significa força, refere-se ao processo adotado nas indústrias de papel e celulose. O método consiste em separar as fibras de celulose dos demais componentes da madeira (carboidratos, polissacarídeos, lignina etc.) em um meio alcalino. É um processo consolidado no Brasil e de vasta aplicação na indústria de papel e celulose.

Na produção das nanopartículas de celulose, o método predominantemente empregado consiste na hidrólise da celulose em um forte ácido, geralmente ácido sulfúrico (65% em relação à massa) para hidrolisar as fases menos quimicamente organizadas da celulose (fase amorfa) resultando no desprendimento das fases cristalinas. Uma alternativa é um processo enzimático

de hidrólise, considerado processo ambientalmente viável. A Figura 11 apresenta imagens do microscópio eletrônico de varredura de amostras de nanopartículas de celulose. A figura “a” apresenta as fibras de celulose enquanto a figura “b” o aglomerado destas partículas.

Figura 11 – Imagens de MEV das nanopartículas de celulose



Fonte: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/11/5888>

O branqueamento é um processo que visa melhorar as propriedades da celulose com relação à limpeza e pureza química bem como garantir alvura do material. Portanto, o material ao final do processo de fabricação é denominado de polpa kraft de eucalipto (EKP) e aquelas que passam pelo processo de branqueamento são intituladas polpa kraft branqueada de eucalipto (BEKP). Os produtos possuem em sua composição predominância de celulose (~80%), hemicelulose (~15%), lignina (~1%) e outros.

Meija *et al.* (2020) realizaram um estudo para determinação das dimensões de nanopartículas de celulose e confirmam que ocorre dificuldade nesta análise para este material devido à sua elevada tendência de aglomeração. A boa dispersão é, portanto, um parâmetro fundamental para garantir imagens de qualidade para determinação das dimensões das nanopartículas. De modo geral, as análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET) demonstraram que as espessuras observadas foram de 7,65nm com desvio padrão de 2,20 enquanto o comprimento de 95,8nm com desvio padrão 39,00.

#### 2.4.4 Modificação Superficial de nanopartículas

A incorporação de materiais na matriz asfáltica, por vezes, causa incompatibilidade gerando baixa interação e separação de fase. Estes efeitos estão relacionados a forças intermoleculares, novas ligações químicas e a própria dispersão do material na matriz incorporada (XIAO *et al.* (2023)).

A energia superficial das nanopartículas é elevada, principalmente em materiais inorgânicos (LIU *et al.*, 2023). Isto faz com que as partículas se aglomerem facilmente, o que



faz com que a dispersão ocorra de maneira menos uniforme causando a perda dos efeitos nanométricos do material (ZHANG *et al.*, 2015). As modificações superficiais, por vezes também denominadas agentes de ligação/acoplamento, funcionam recobrando a superfície do material desejado, formando pontes entre este e a matriz na qual será incorporado (Zhou *et al.*, 2023). As estratégias para modificação superficial (MS) podem ser realizadas por meio de reações controladas por temperatura, pH, tempo etc. Além desta, existem outras maneiras de reduzir a energia superficial das nanopartículas como utilização da aplicação de energia externa (moinhas de bolas ou sonicação), peptização (dispersão de um sólido em um líquido com adição do agente peptizante), doping etc. (SHRESTHA *et al.* (2020)).

Abdelmouleh *et al.* (2004) explicam que a modificação superficial de nanofibras de celulose contribuem na redução da energia polar de superfície e seu caráter hidrofílico promovendo melhorias na relação da interface das fibras e da matriz polimérica ao qual o material foi incorporado. Além disso, a presença de regiões amorfas como hidroxilas e outros grupos polares faz com que as nanopartículas orgânicas sejam propensas à absorção de umidade. Tal efeito faz com que a umidade em sua superfície ocasione perdas de propriedades mecânicas resultando em perda de estabilidade e desenvolvendo biodegradação, que reduz significativamente o potencial de aplicação destes materiais (FERREIRA *et al.*, 2019).

Zhang *et al.* (2015) avaliaram os efeitos da modificação superficial de três nanopartículas (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>) quando incorporados aos ligantes asfálticos e sob os efeitos de envelhecimento UV. Neste caso, o silano foi utilizado como agente modificador e, quando comparados os resultados do ligante com as nanopartículas antes e após as modificações torna-se evidente os impactos do uso do agente de acoplamento com a redução da penetração e da ductilidade e desenvolvendo o ganho de viscosidade e do ponto de amolecimento. Além disso, os índices de envelhecimento indicaram que as nanopartículas modificadas superficialmente reduziram os efeitos da radiação UV.

Para Frank *et al.* (2018) a eficiência da incorporação de nanopartículas de celulose em matrizes poliméricas se dá de maneira mais eficiente após a modificação superficial. Neste caso, os autores avaliaram a modificação das nanofibras de celulose por meio da silanização com três reagentes: methyl trimethoxysilane (MTMS), propyl trimethoxysilane (PTMS), e aminopropyl trimethoxysilane (APTMS). A Figura 12 mostra o material avaliado em microscópio eletrônico de varredura (MEV) após o procedimento, recobertos pelo silano. A análise por FTIR mostrou picos distintos daqueles apresentados pelo material puro, que comprovam os efeitos da modificação. Já os ensaios de TGA também corroboram com a estabilidade térmica do material.

Os autores apresentam ainda um esquema das estruturas químicas (Figura 13) mostrando como as partículas do silano (em azul) recobrem a estrutura da celulose (em verde).

Figura 12 – Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras de celulose (a) antes e (b) após a modificação superficial

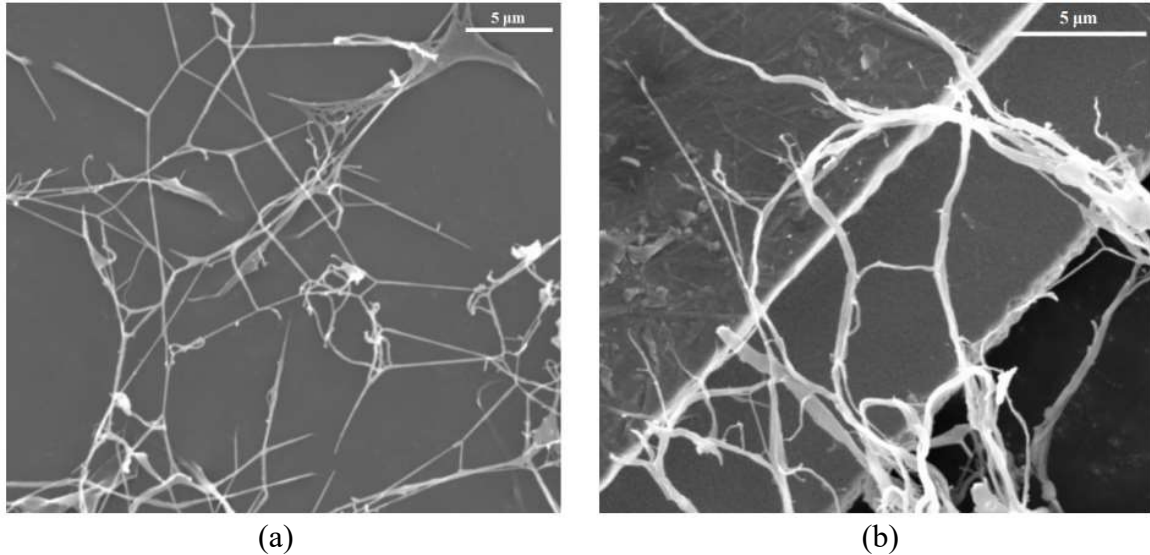
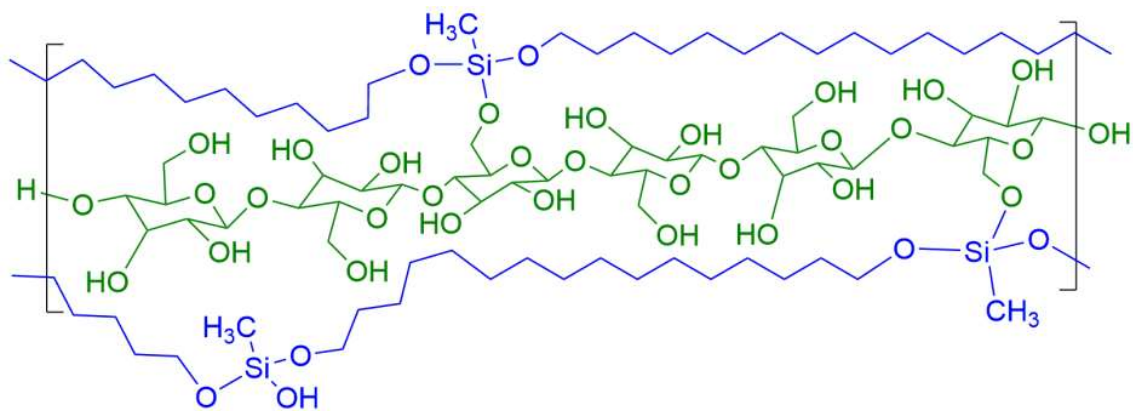


Figura 13 – Esquema da modificação superficial das nanopartículas de celulose recobertas com silano



Para Dhali *et al.* (2022) a aplicação de nanomateriais de celulose como bioplásticos tem crescido devido ao seu caráter renovável e naturalmente biodegradável, no entanto, sua aplicação em matrizes hidrofóbicas é restrita devido à baixa dispersibilidade. Os autores utilizaram os procedimentos descritos por Frank *et al.* (2018) na modificação superficial de nanocristais de celulose e verificaram por meio das técnicas de FTIR e Microscópio eletrônico de transmissão que tanto a modificação foi realizada como também melhorou a dispersão em matrizes poliméricas.

Portanto, de acordo com a literatura apresentada, a modificação superficial de nanopartículas de celulose mais utilizada é por meio da silanização.

## 2.5 REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS

O termo reologia foi proposto há cerca de 75 anos nos Estados Unidos pelo professor E. Bingham (PINILLA, 1965) e a origem da palavra vem de vocábulos gregos “*rheo*”, que significa deformação e “*logia*” que significa estudo. Portanto, é a ciência que estuda o fluxo ou deformação da matéria devido à aplicação de esforços externos alterando volume, tamanho ou forma dos materiais sólidos, e é caracterizado nos fluidos pela variação contínua da taxa de deformação (MACHADO, 2002).

Little *et al.* (2017) explica que a motivação da aplicação desta técnica aos materiais asfálticos se deve à necessidade de compreensão das propriedades do material. O ligante é mais complexo que outros materiais empregados na construção civil, como o aço, principalmente com relação à caracterização do material, dimensionamento e critério de falha.

Os Reômetros de Cisalhamento Dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer – DSR*) e Viscosímetros Rotacionais (*Rotational Viscometer – RV*) são equipamentos que permitem a partir da imposição de fluxo de arraste dois regimes distintos para ensaios, podendo ser aplicada a rotação contínua, que aplica fluxo permanente de cisalhamento, ou um regime oscilatório, em que este fluxo varia ao longo do período de realização do teste (BRETAS & D’ÁVILA, 2010). Neste equipamento é possível medir com precisão diversos parâmetros que representem suas propriedades de elasticidade, viscoelasticidade e viscosidade, mas também possuem forte relação com estrutura molecular do material. Porot (2019) afirma que é possível analisar e interpretar os resultados do reômetro de diversas maneiras, a depender das condições consideradas.

Para realização dos testes reológicos os ligantes podem estar na sua forma original, ou seja, recém obtido na usina de refino e não processado ou pode ser submetido aos processos de simulação de envelhecimento, que também são normatizados. Estes testes são o Envelhecimento em Estufa de Película Delgada Rotacional (*Rolling Thin Film Oven Test – RTFOT*) e o Vaso de Pressão de Envelhecimento (*Pressure Aging Vessel – PAV*) (SHRP-A-369).

Na reologia de ligantes asfálticos os ensaios são realizados em regime oscilatório e tratam fundamentalmente de dois parâmetros principais, o módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ). O  $|G^*|$  reflete a rigidez (*stiffness*) do material e é calculado pela relação entre a tensão de cisalhamento máxima ( $\tau_{máx}$ ) e a deformação específica máxima ( $\gamma_{máx}$ ) como apresentado na Equação 3. Enquanto o ângulo de fase ( $\delta$ ) é medido por meio da

defasagem existente entre o pico de tensão e a deformação máxima desenvolvida no ligante durante o ensaio.

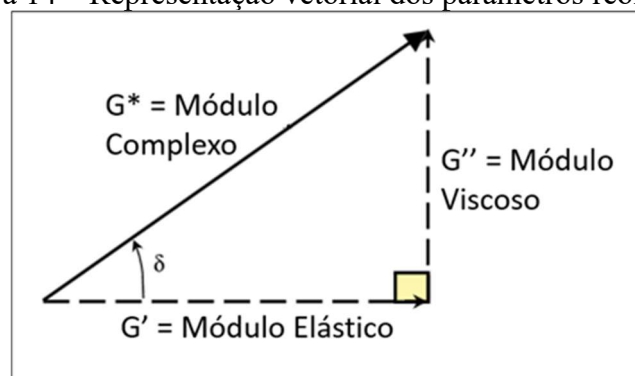
$$|G^*| = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{\gamma_{m\acute{a}x}} \quad \text{Eq. 3}$$

A dimensão das amostras a serem ensaiadas dependem diretamente da rigidez do material, pois afeta a capacidade do equipamento de medir tensões e deformações. A SHRP-A-369 recomenda que:

- Utilizar geometria de 8mm de diâmetro e espessura da amostra (*gap*) de 2mm para temperaturas entre 0 e 40°C, onde o  $0,1 \text{ MPa} < |G^*| < 30 \text{ MPa}$ .
- Utilizar geometria de 25mm de diâmetro e espessura da amostra (*gap*) de 1mm para temperaturas entre 40 e 80°C, onde o  $1 \text{ kPa} < |G^*| < 100 \text{ MPa}$ .
- Utilizar geometria de 40mm de diâmetro e espessura da amostra (*gap*) de 2mm para temperaturas acima de 80°C, onde o  $|G^*| < 1 \text{ kPa}$ .

Após aplicação do esforço são medidas pelo equipamento a tensão de cisalhamento máxima que o material atingiu e a sua distorção máxima, para que seja calculado o  $|G^*|$ . A partir da defasagem entre tensão aplicada e a deformação de distorção, é possível calcular o ângulo de fase. O parâmetro  $|G^*|$  pode ser representado graficamente (Figura 14) com relação a duas componentes: a componente elástica, também denominada de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e a componente viscosa, também denominada de módulo de perda ( $G''$ ). Mazzoni *et al.* (2020) explicam que na metodologia SUPERPAVE os testes devem ser desempenhados dentro do regime elástico linear (*Linear Viscoelastic Region – LVER*), onde a magnitude das tensões aplicadas são pequenas e não permitem o dano estrutural, sem perturbação na avaliação das propriedades reológicas.

Figura 14 – Representação vetorial dos parâmetros reológicos



### 2.5.1 Grau de Desempenho (PG)

O programa *Superior Performing Asphalt Pavements* (SHRP) desenvolveu em 1990, em substituição ao critério de penetração para classificação dos ligantes asfálticos, o *Performance Grade* (PG) ou Grau de Desempenho, em português. O desenvolvimento de uma técnica diferente para classificação dos ligantes asfálticos em substituição a convencional penetração se justifica a obter por meio do PG de técnica mais racional a avaliação da rigidez do ligante asfáltico por meio da análise das tensões e deformações desenvolvidas no material pela aplicação dos esforços de torção do reômetro considerando a temperatura na qual é submetido para cada etapa do teste (HURE, 2017).

Hure (2017) explica que neste sistema de classificação, três equipamentos são utilizados. O reômetro de flexão em viga (*Bending Beam Rheometer* – BBR), o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) e teste de tensão direta (*Direct Tension Test* – DTT). Por meio destes dispositivos torna-se possível avaliar as propriedades fundamentais do material e seu desempenho, permitindo comparar ligantes modificados ou não modificados.

Na realização do ensaio de BBR, é utilizado a metodologia SUPERPAVE para avaliar o critério de baixa temperatura de serviço. É aplicada uma carga estática em uma viga de ligante asfáltico com medições da taxa de deformação, onde é calculado a rigidez da amostra após procedimento de envelhecimento (RTFOT e PAV). Um critério adicional do teste é a determinação do valor- $m$  (*m-value*), que corresponde à tangente da curva de fluência em um tempo de carga de 60 segundos. Esse parâmetro é utilizado como indicador da capacidade do ligante de dissipar ou relaxar tensões. Sendo, portanto, útil para avaliar o comportamento quanto ao trincamento do ligante asfáltico sob baixas temperaturas, sendo o DTT também utilizado para esta finalidade. Já o DSR é utilizado para quantificar a rigidez ao cisalhamento e o ângulo de fase para avaliar o comportamento a deformações permanentes e ao trincamento por fadiga.

A classificação do material é realizada pelas letras PG seguidas de dois números. Por exemplo: PG XX-YY, onde o primeiro valor, XX, indica a temperatura mais alta na qual cada ligante apresenta propriedades físicas adequadas para resistir à deformação permanente, avaliada pelo parâmetro  $|G^*|/sen(\delta)$ , denominado de “grau de alta temperatura”. Enquanto o segundo valor, -YY, indica a temperatura mais baixa, e negativa, na qual o ligante possui propriedades físicas adequadas, avaliadas no BBR, e denominado de “grau a baixa temperatura”.

No estudo realizado por Mugume e Kakoto (2020), é discutido o impacto da escolha inadequada de um ligante asfáltico na classificação de desempenho inicial de misturas

asfálticas, resultando em trincamentos. Normalmente, espera-se que os ligantes que operam em altas temperaturas de serviço sejam mais rígidos, a fim de suportar cargas mais pesadas. No entanto, essa rigidez excessiva ao longo dos ciclos de carga pode levar ao trincamento por fadiga do material. O autor também observa que a especificação Superpave não permite mais o uso de testes empíricos e que a escolha de um ligante não deve ser baseada apenas em sua consistência, mesmo que exista uma correspondência entre esse parâmetro e seu desempenho pelo PG. Isso ocorre porque essa análise empírica não oferece uma compreensão precisa do comportamento do material em relação à fadiga e à deformação permanente. Portanto, é essencial avaliar os materiais de forma isolada por meio de análises reológicas.

Little *et al.* (2017) comentam que apesar deste sistema de classificação significar uma melhora relevante comparada aos testes empíricos, existe, no meio científico, duas críticas ou limitações para este sistema de classificação. A primeira delas é a de que o material possui dependência do tempo quando submetido a esforços, onde suspeita-se que a magnitude destes esforços não é suficiente para produzir deformação permanente significativa de modo a causar a falha do material, de modo que ligantes de mesma classificação por grau de desempenho podem apresentar características de falha distintas. A segunda limitação é a de que a verificação das propriedades reológicas sob determinadas temperaturas e condições de envelhecimento não refletem o seu desempenho na mistura, pois nesse caso, o material, que pode possuir composição química diferente em função da sua origem, reagirá físico quimicamente com os agregados e pode ter interferência de aditivos incorporados à mistura.

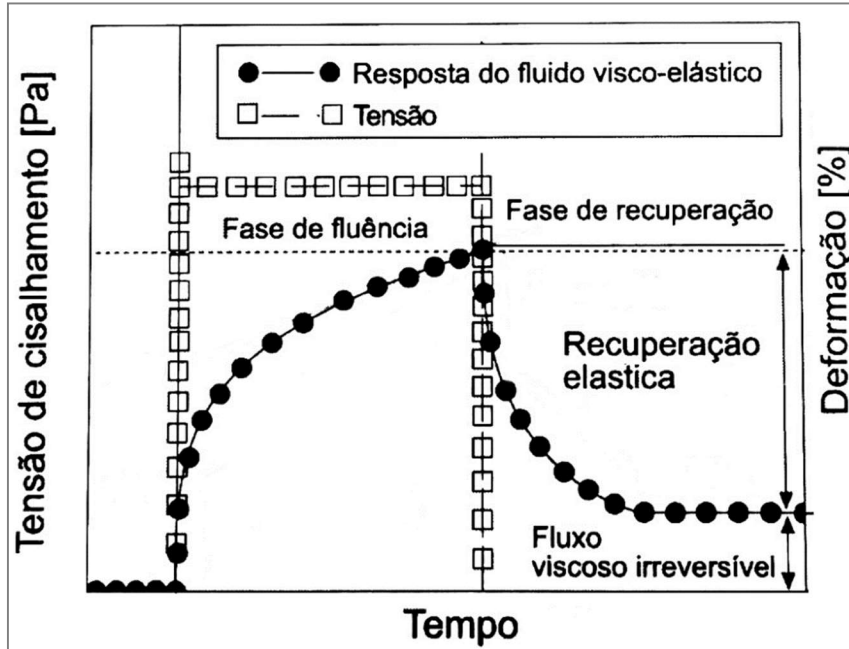
### **2.5.2 Avaliação da fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR)**

O ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas é um teste que foi desenvolvido durante programa SHRP com a finalidade de avaliar o comportamento de ligantes com relação a seu comportamento elástico e sua resistência à deformações permanentes por meio de avaliação da percentagem de deformação recuperada (%R) e da compliância de fluência não recuperável ( $J_{nr}$ ), onde, maiores valores de %R indicam ligantes mais elásticos enquanto valores maiores de  $J_{nr}$  indicam ligantes mais suscetíveis às deformações permanentes e, segundo Cravo (2016), apresentam boa correlação com os ensaios mecânicos realizados em misturas asfálticas.

Schramm (2006) explica que o modelo de Burger é o que melhor representa o comportamento viscoelástico de alguns fluidos reais. A Figura 15 apresenta a fluência e recuperação de um material em função do tempo segundo o modelo de Burger para um único ciclo de carga. Verifica-se o pulso de aplicação de carga, gerando uma deformação, representado pela fase de fluência. Ao retirar a carga, o material passa para a fase de relaxação,

onde nas ordenadas é possível visualizar que a recuperação não ocorre completamente, podendo ser dividido nos trechos de recuperação elástica e fluxo viscoso irreversível.

Figura 15 – Fluência e recuperação de um fluido em função do tempo pelo modelo de Burger



Fonte: Adaptado de Schramm (2006)

Os valores de  $J_{nr}$  obtidos para os ligantes asfálticos podem ser relacionados com o tipo de tráfego ao qual podem ser submetidos. Ressalta-se que o quociente ( $J_{nr\ diff}$ ) entre o  $J_{nr}$  obtido na tensão de alta (3,2 kPa) e na tensão de baixa (0,1 kPa) não deve exceder 75%. Segundo Bastos *et al.* (2017), ao obedecer a este critério é esperado que o ligante não seja sensível às mudanças nas tensões aplicadas e desempenhe boa resistência ao acúmulo de deformação plástica.

O Quadro 4 mostra a classificação de nível de carregamento do pavimento com base em valores de  $J_{nr}$ .

Quadro 4 – Classificação de nível de carregamento do pavimento com base no  $J_{nr3,2}$

Propriedade	Limite $J_{nr}$ ( $kPa^{-1}$ )	Classificação do tráfego	Nº de passadas em um eixo padrão
$J_{nr}$ a 3,2 $kPa^{-1}$ e $J_{nr\ diff} < 75\%$	2,0 – 4,0	Padrão (S – <i>Standard</i> )	< 10 milhões
	1,0 – 2,0	Pesado (H – <i>Heavy</i> )	> 10 milhões
	0,5 – 1,0	Muito pesado (V – <i>Very Heavy</i> )	> 30 milhões
	0 – 0,5	Extremamente pesado (E – <i>Extremely Heavy</i> )	> 100 milhões

Fonte: AASHTO M 332

A Administração Rodoviária Federal (*Federal Highway Administration – FHWA* (2010)) mostra a classificação de nível de carregamento do pavimento com base em valores de

$J_{nr}$  para o percentual de recuperação mínimo obtido no ensaio de MSCR para ligantes asfálticos (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores estimados de  $J_{nr\ 3,2}$  e %R mínimo

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

Fonte: FHWA

No estudo de Bastos *et al.* (2017) foram avaliadas as correlações entre os resultados de MSCR de três ligantes asfálticos diferentes e misturas asfálticas fabricadas com eles. Variou-se no estudo alguns parâmetros como teor de vazios, teor de ligante, graduação dos granulométrica, tipo de agregado e metodologia de moldagem. O teste de MSCR foi realizado variando as temperaturas entre 56 °C e 88 °C, não obedecendo às recomendações de norma de testar nas temperaturas máximas de PG. Os resultados reológicos demonstraram que os ligantes 30/45 e 50/70 apresentaram  $J_{nr\ diff}$  praticamente igual para todas as temperaturas, no entanto, o ligante 60/85 apresentou maior suscetibilidade aos níveis de frequência sob efeito das maiores temperaturas. Alguns ligantes apresentaram certa variabilidade para o parâmetro avaliado em função das temperaturas. Para as correlações entre os parâmetros reológicos e o *Flow Number* (FN) das misturas ensaiadas, foi verificada baixa correlação entre o FN e a %Rec<sub>3,2</sub> e o  $J_{nr\ 3,2\ kPa}$ , porém bons resultados foram obtidos entre o FN e o  $J_{nr\ diff}$ . No entanto, o comportamento quanto à deformação permanente da mistura com o CAP 50/70 e pôde ser prevista adequadamente a partir do parâmetro  $J_{nr\ 3,2}$ . De acordo com os autores, isto sugere que a caracterização do ligante por si só não deve ser adotada na previsão da deformação permanente de misturas asfálticas, uma vez que depende de outros fatores como a estrutura pétreia da mistura.

Uma revisão da literatura acerca do potencial de caracterização de deformação permanente de misturas asfálticas por meio do ensaio de MSCR foi produzido por Liu *et al.* (2021). Os autores elencam fatores que podem influenciar na precisão do ensaio como o período de aplicação de carga e relaxação, o número de ciclos do ensaio, os níveis de tensão, o tipo de geometria utilizado e percentuais negativos de recuperação da amostra após aplicação da carga. Para as duas últimas situações sugerem a utilização da geometria em cone e a desconsideração de resultados de recuperação negativos, pois é fisicamente impossível que isto ocorra, sendo, portanto, causado por contaminação da inércia do aparelho ou por limitações nas leituras de



deformação quando ocorre a relaxação da amostra. Atestam que ainda não está claro quais procedimentos ideais para refinar os dados de ensaio, porém, destacam que há a possibilidade de melhoramento do procedimento com aumento dos ciclos de carga e relaxação, bem como pela aplicação de tensões maiores que 3,2 kPa, que permite maior acurácia e repetibilidade. Apesar das considerações, os autores concluíram que existe boa correlação entre os parâmetros de campo e laboratório que corroborem com a utilização deste critério para avaliação da deformação permanente comparado a outros parâmetros como exemplo o  $|G^*|/\text{sen}\delta$ .

### 2.5.3 Viscosidade em Cisalhamento (ZSV)

Alguns autores (MOREA *et al.* (2010); SUBHY (2017), ADNAN *et al.* (2021) e ZEIADA *et al.* (2022)) comentam que além do ensaio de MSCR utilizado para avaliar o desempenho de ligantes asfálticos quanto à deformação permanente, pode-se utilizar o parâmetro de viscosidade de cisalhamento zero (ZSV).

Subhy (2017) define o ZSV como a medida de viscosidade no estado de fluxo estacionário (*steady state flow*) onde a taxa de cisalhamento se aproxima de zero e é uma propriedade física na qual o material independe das taxas de tensão ou deformação de cisalhamento. Matematicamente, esta é representada pela razão entre o módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) ou módulo de perda ( $G''$ ) e a frequência angular quando esta tende a zero.

$$\omega \rightarrow 0 \Rightarrow \eta^* \text{ ou ZSV} \rightarrow \frac{G^*}{\omega} \text{ ou } \frac{G''}{\omega}$$

O autor explica que esse parâmetro pode ser obtido por três procedimentos distintos de teste: fluência, fluência e recuperação e oscilatórios. Em testes oscilatórios, sob baixas frequências e relativamente altas temperaturas, os ligantes tendem a se comportar como fluidos Newtonianos, na qual a viscosidade complexa se torna independente da frequência e da taxa de cisalhamento, sendo condição necessária para mensurar o ZSV.

Como ligantes asfálticos modificados por polímeros atingem valores muito elevados de gradientes de viscosidade complexa sob baixas temperaturas, torna-se reologicamente impraticável determinar o ZSV. Subhy (2017) sugere ainda que nessas condições determine-se o *Low Shear Viscosity (LSV)*. A viscosidade complexa medida entre frequências de 0,001 a 0,01 Hz possui boa correlação com os parâmetros de deformação permanente de misturas asfálticas medidas a 0,0001Hz.

Dentre os procedimentos adotados no reômetro de cisalhamento dinâmico para mensurar este parâmetro, Zeiada *et al.* (2022) destacam três: o teste de varredura de frequência, teste de varredura de cisalhamento e o *creep test*. Em ligantes modificados por polímero, os

autores verificaram que a utilização dos ensaios de varredura de frequência e do *creep test* geram erros, principalmente relacionados a precisão dos resultados obtidos e devido à dificuldade em garantir que a viscosidade está sendo medida no platô da região de comportamento Newtoniano. Em ligantes puros qualquer dos três métodos apresentam bons resultados.

#### 2.5.4 Varredura em amplitude Linear (LAS)

O parâmetro  $|G^*|$  sen $\delta$  utilizado na especificação PG de ligantes asfálticos demonstrou-se inadequado na avaliação do material com relação ao seu comportamento quanto à fadiga (Martins, 2014). Isto se deve pelo fato de o ensaio aplicar poucos ciclos de carga e atingir uma pequena amplitude de deformação (1%) de modo que o material não chega a fase de dano por trincamento, dentro da região viscoelástica linear. Além disto, a especificação utiliza para ensaio a temperatura intermediária de PG para realização do ensaio não justificado por bases teóricas ou práticas (SAFAEI & CASTORENA, 2015).

O ensaio de *Linear Amplitude Sweep* (LAS) é um teste oscilatório desenvolvido por Hintz (2010) e normatizado atualmente pela AASHTO T 391 (2020). As amostras desse teste possuem 8mm de diâmetro e 2 mm de espessura, e devem estar envelhecidas em RTFOT, podendo também ser submetida em seguida pelo processo de envelhecimento a longo prazo no PAV, sendo esta segunda etapa de envelhecimento não obrigatória.

O ensaio LAS é realizado no DSR conforme Hintz *et al.* (2011) comenta, deve utilizar a mecânica do dano contínuo para prever o comportamento do material com relação à fadiga em função das deformações por meio de aplicações de cargas cíclicas sistematicamente crescendo cargas para acelerar o dano. Ambas as fases dos testes são desempenhadas em uma mesma temperatura para garantir que não ocorram desvios dos valores dos parâmetros nas observações realizadas.

No estudo de Kuchiishi *et al.* (2019) foi avaliado o efeito da temperatura quanto ao comportamento fadiga de dois tipos de ligantes asfálticos, um CAP 30/45 e outro HPMP (*High modified polymer binder*), em temperaturas de teste de 10, 15, 20, 25 e 30°C. Foi detectado que em temperatura de 10°C a amostra de ligante descolava da geometria do reômetro impedindo as aferições corretas dos parâmetros reológicos. Nas temperaturas entre 15 e 20°C os parâmetros de fadiga foram adequadamente obtidos para os dois materiais e os níveis de deformações propostos na AASHTO T 391 (2020) de 30% para ruptura dos materiais são adequados também, mesmo para o ligante altamente modificado por polímero e o CAP 30/45 que se apresenta com rigidez elevada comparado aos ligantes convencionais da região Nordeste,

CAP 50/70 ou AMP 55/75. Os autores destacam ainda que para ligantes de elevada elasticidade, os níveis de deformações, temperatura de ensaio e o procedimento dos testes de fadiga podem ainda ser estudados para representar melhor o comportamento à fadiga destes materiais. Ainda, ressaltam a importância de se definir a temperatura na qual os materiais falham por fadiga e que esta temperatura não é a mesma para todos os ligantes, sendo possivelmente interessante o uso de outros parâmetros, como o de rigidez como o  $|G^*|$  no regime viscoelástico linear, nesta seleção de temperatura tomando os devidos cuidados na ocorrência de outros mecanismos que influenciem nos resultados como perda de adesão ou fluência durante o ensaio.

Com respeito ao parâmetro de rigidez na avaliação do comportamento à fadiga de ligantes asfálticos, os estudos de Safaei e Castorena (2016) e Kuchiishi *et al.* (2019) demonstram que a o módulo dinâmico de cisalhamento inicial  $|G_0^*|$  sob frequência de 10Hz deve estar situado no intervalo entre 12 e 60 MPa. Ligantes que apresentam rigidez inicial fora desse intervalo geralmente demonstram problemas relacionados a perda de adesão, ou seja, os ligantes estão num estado de rigidez elevada descolando da geometria do reômetro, ou problemas de fluxo, quando as temperaturas estão elevadas o suficiente de modo a promover o escoamento da amostra durante os esforços de cisalhamento do teste.

Portanto, a temperatura de ensaio, segundo Safaei e Castorena (2015), deve ser a média do PG – 4°C promovendo a falha do ligante por trincamento devido à perda de coesão. No entanto, o procedimento adotado por pesquisadores brasileiros como Nascimento (2021) e Possebon (2021) adotaram a temperatura de 19°C. A acomodação da amostra no equipamento pode ser realizada aquecendo a geometria até 64°C, para que a amostra esteja bem aderida às placas paralelas, onde posteriormente a amostra deve ser resfriada a temperatura de ensaio.

A norma prescreve que o teste deve ser desempenhado em duas fases, onde, na primeira é realizada uma varredura de frequência (*frequency sweep*) de maneira oscilatória sob determinada temperatura e com amplitude de deformação controlada para obtenção da característica “*fingerprint*” que funciona como um reconhecimento da amostra que mensura as propriedades viscoelásticas do material por meio dos parâmetros reológicos e permite calcular a integridade inicial da amostra ensaiada dentro da região viscoelástica linear (LVER). Trabalhar na LVER garante que o material apresente comportamento linear de deformação, de modo que a estrutura da amostra não seja danificada. Materiais que apresentem LVER superiores, tendem a apresentar correlação com uma maior estabilidade física.

A amostra, sob aplicação de baixas frequências, se comporta como um líquido viscoelástico enquanto sob altas frequências apresenta comportamento de um sólido viscoelástico. Este comportamento também é observado na construção de Curvas Mestras, onde

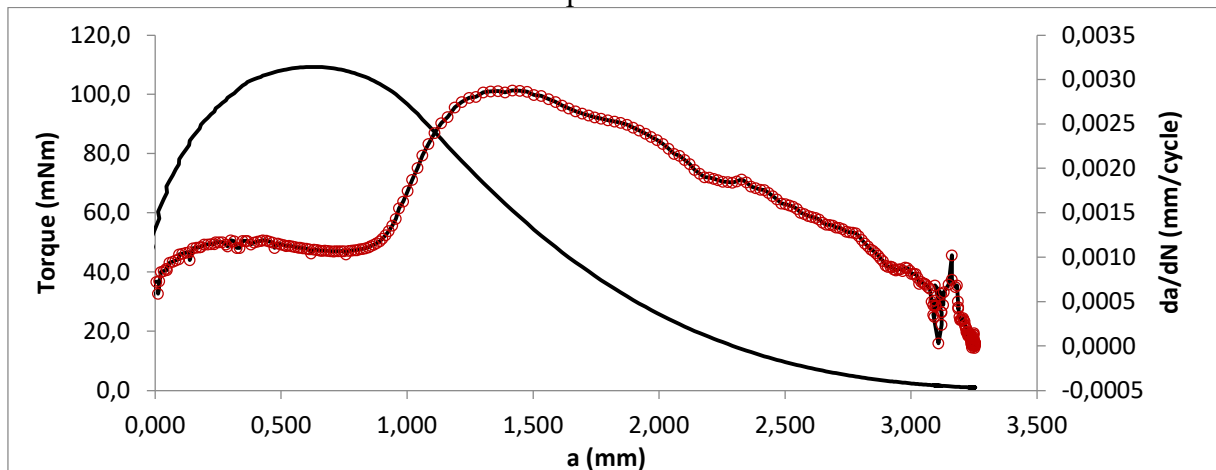
costuma-se relacionar as baixas frequências de carregamento à altas temperaturas, enquanto nas altas frequências de carregamento, são associadas a baixas temperaturas. Existe uma relação entre o comportamento do material e a energia aplicada, onde, quando é verificado comportamento elástico significa dizer que está absorvendo energia enquanto quando apresenta comportamento viscoso, a energia está sendo dissipada.

A segunda fase do teste consiste na varredura de amplitude de deformação (*amplitude sweep*) que produz, sob determinada temperatura e frequência constante (10 rad/s), uma amplitude crescente de deformação de maneira oscilatória variando de 0 a 30% para avaliar a resposta do material com relação ao dano desenvolvido quando este se encontra fora do LVER. Conforme Martins (2014) explica, o teste possui certa complexidade, sugerindo que os resultados sejam utilizados para classificar o ligante quanto à tolerância ao dano ao invés da resistência à fadiga.

A análise dos parâmetros reológicos por meio da Mecânica do Dano Contínuo Simplificada (S-VECD – *Simplified Viscoelastic Continuum Damage*) permite avaliar a integridade (C) do material em função do dano induzido (S) de modo que se obtenha uma avaliação do desempenho do ligante à fadiga.

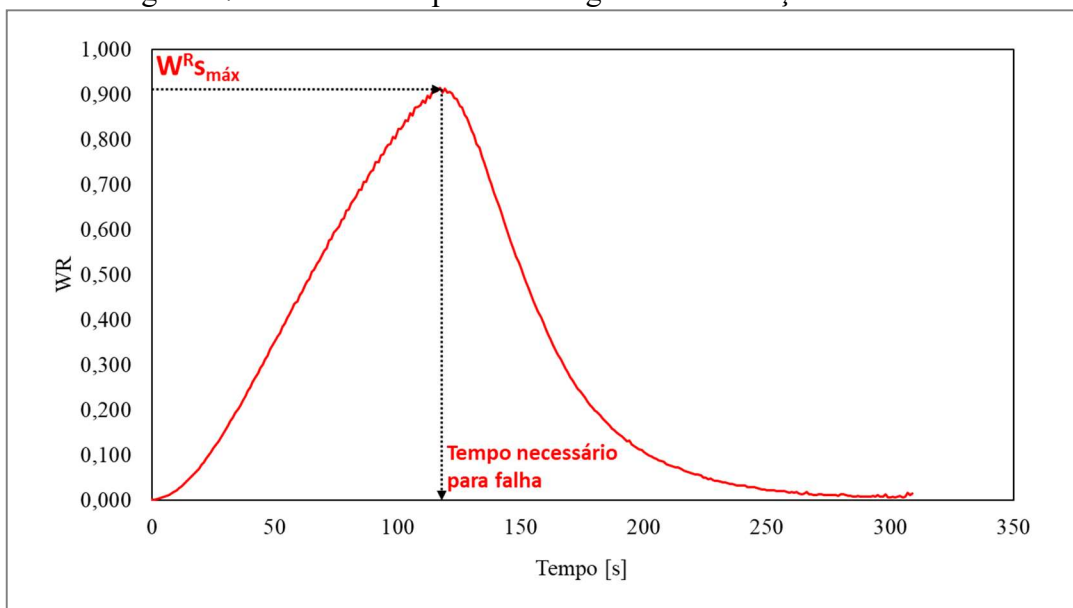
A Figura 16 apresenta um exemplo da curva da taxa de crescimento da fissura ( $da/dN$ ), apresentado pela curva dos marcadores em vermelho, em função dos ciclos aplicados (a) e o desenvolvimento do torque, apresentado pela curva cheia em preto. Esta curva está indicada pelo Tópico II da rotina de tratamento dos dados. Verifica-se que o pico da curva de torque coincide com o vale da curva de desenvolvimento da trinca, isto reflete então, que a ruptura do material ocorreu naquela região dos ciclos aplicados.

Figura 16 – Exemplo da curva de desenvolvimento de trinca e do torque em função dos ciclos aplicados



O trabalho de Possebon (2021) apresenta o método da pseudo energia de deformação acumulada gerando um trabalho de acúmulo da pseudo energia ( $Max W^R_s$ ) para determinação dos Nf nas deformações de 1,25; 2,5 e 5,0%. Este método consiste na aplicação do método proposto por Wang *et al.* (2015) para definir a falha do material utilizando o teste de varredura de amplitude linear (LAS) a partir da teoria do S-VECD. A definição é de que o material acumula pseudo energia de deformação até o ponto em que ocorre a fratura e começa a liberar esta energia. Os dados são analisados até este ponto de máxima para definir os parâmetros do ensaio. A Figura 17 apresenta um exemplo do  $W^R_s$  em função do tempo para uma amostra de ligante asfáltico após tratamento dos dados de LAS na planilha disponibilizada pela *Modified Asphalt Research Center* da Universidade de Wisconsin-Madison e adaptada por Nascimento (2021). A forma da curva pode ser mais estreita ou se prolongar mais a depender da capacidade do ligante de acumular este trabalho.

Figura 17 – Trabalho da pseudo energia de deformação acumulada



Martins (2014) verificou-se a correlação dos parâmetros do LAS e de misturas asfálticas, obtendo assim a Equação 4, que representa o Fator de Fadiga do Ligante (FFL) e que segundo a autora, possui boa correlação com o desempenho a fadiga das misturas asfálticas avaliadas. Possebon (2021) utilizou a mesma expressão matemática e explica que a expressão da Equação 4 representa o cálculo da área sob as curvas de fadiga no espaço log-log para o intervalo entre os dois níveis de deformações de 1,25 e 2,5%.

$$FFL = \frac{(\log(N_{f; \gamma = 1,25\%}) + \log(N_{f; \gamma = 2,5\%}))}{2} \times (\log(0,025) - \log(0,0125)) \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

$N_f = n^\circ$  de ciclos na ruptura obtida nos testes LAS para as deformações especificadas (1,25% e 2,5%)

Nascimento (2021) *apud*. Possebon (2021) propõe intervalos para o FFL com base no grande banco de dados de ligantes asfálticos da Petrobras, apresentados na Tabela 4, onde indica a qualidade do ligante quanto ao desempenho a fadiga em misturas asfálticas.

Tabela 4 – Classificação dos Fatores de Fadiga do Ligante (FFL) de acordo com Nascimento (2021) *apud*. Possebon (2021)

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

### 2.5.5 Curva Mestre

Bardini, Klinsky e Fernandes (2010) explicam que as curvas mestras têm sido utilizadas para avaliação do comportamento reológico do material com base em parâmetros de ângulo de fase ( $\delta$ ) e módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ). Os pontos das curvas são obtidos para cada temperatura de teste, variando geralmente de 10 a 70°C e, posteriormente, compiladas em uma única curva para determinada temperatura de referência utilizando-se o princípio da sobreposição tempo-temperatura (TTS) em um espectro de frequência, ou tempo, de carregamento.

Para Bahia *et al.* (2001), as curvas mestras fornecem um entendimento das propriedades reológicas de materiais viscoelásticos dos materiais e permitem estimar as propriedades mecânicas em um intervalo de temperaturas e frequências. Cravo (2016) comenta que na descrição do material na faixa linear de viscoelasticidade, faz-se necessário considerar a dependência tempo-temperatura dos ligantes asfálticos por possuírem comportamento termoviscoelástico, ou seja, o comportamento mecânico é dependente da frequência de carregamento e da temperatura.

A realização do ensaio se dá por deformação controlada e, segundo a SHRP-A-369, deve ser utilizada uma frequência de 10rad/s que corresponde a um tempo de carregamento de 0,1 segundo que é a frequência padrão de ensaios de laboratório para simular os efeitos do tráfego. Antes da realização do teste, é necessária a realização de um procedimento antes da

execução do teste para evitar que deformações muito pequenas sejam aplicadas em alguma das temperaturas de ensaio, ocasionando ruídos nos dados coletados. Esse procedimento consiste na realização de uma varredura de deformação a fim de determinar a zona linear de deformação do material para cada temperatura do teste. Posteriormente, analisando as curvas, deve ser escolhida uma deformação que compreenda a zona linear para todas as curvas a ser utilizada na programação de cada ensaio.

Segundo Mazzoni *et al.* (2020) maiores inclinações da curva mestra do módulo de cisalhamento dinâmico compreendem ligantes de maior suscetibilidade térmica. Maiores valores de  $|G^*|$  em regiões de baixa frequência (altas temperaturas) indicam ligantes mais rígidos e menos suscetíveis à deformação permanente, enquanto ligantes com menores valores de  $|G^*|$  indicam o comportamento inverso. Com relação ao ângulo de fase, os maiores valores indicam a defasagem existente entre a tensão aplicada e a deformação desenvolvida, portanto, quanto maior o  $\delta$ , mais viscoso se comporta o material.

De acordo com Carter (2015), o princípio da superposição tempo-temperatura (*Time Temperature Superposition Principle – tTSP*) deve ser aplicado na construção das curvas mestras pois o módulo de cisalhamento dinâmico é função das variáveis independentes de frequência de carregamento e da temperatura ( $|G^*|$  (f, T)). Woldekidan (2011) afirma que as análises da curva mestra permitem avaliar de forma precisa os ligantes asfálticos com relação ao domínio do tempo-temperatura.

De acordo com Woldekidan (2011) o fator de conversão horizontal apresentado é uma propriedade do material que implica que este fator se mantém aplicável a todas as suas outras funções viscoelásticas, como o seu módulo de cisalhamento dinâmico, por exemplo. Os modelos mais comumente utilizados são o de Arrhenius e de Williams-Landel-Ferry (WLF) (BOUSSABNIA, 2018).

O modelo de Arrhenius, também denominado de modelo log-polinomial, está apresentado na Equação 5, enquanto o modelo de WLF é definido pela Equação 6.

$$\text{Log } a_T [T] = \frac{-E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right] \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

$a_T [T]$  = fator de deslocamento de uma curva isotérmica para uma temperatura T;

$E_a$  = energia de ativação característica do material [J/mol];

$R$  = constante universal dos gases perfeitos [(J/mol)/(°K)];

$T$  = Temperatura de uma curva isotérmica (°K);

$T_{ref}$  = Temperatura de referência de uma curva isotérmica (°K)

$$\text{Log } a_T [T] = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad \text{Eq. 6}$$

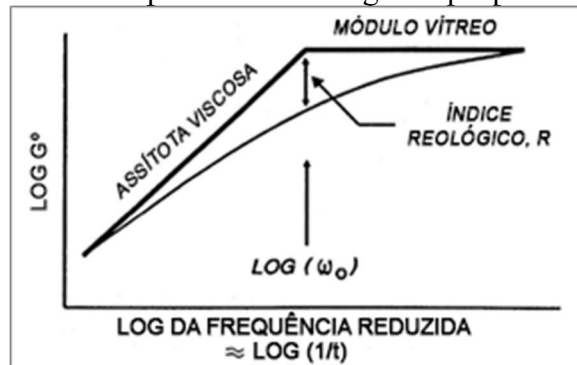
Onde:

$C_1$  e  $C_2$  = parâmetros do modelo, calculados por regressão linear e dependentes do material;

$T_{ref}$  = Temperatura de referência de uma curva isotérmica (°K)

Matos (2017) explica que alguns dos parâmetros que podem ser obtidos por meio das curvas mestra são o Módulo vítreo ( $G^*_g$ ), a frequência de *crossover* ( $\omega_c$ ) e o índice reológico (R), conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Curva mestra e parâmetros reológicos que podem ser obtidos a partir dela



Fonte: Mogawer *et al.* (2016)

O Módulo vítreo ( $G^*_g$ ) pode ser obtido a partir dos dados de curva mestra sob baixas temperaturas (altas frequências) e possui valor próximo de 1GPa para ligantes asfálticos, geralmente. O índice reológico não possui dependência da temperatura, mas pode ser relacionado ao tempo de cisalhamento da amostra, refletido pela mudança de módulo em função da frequência. É obtido pela diferença entre o módulo vítreo e o módulo de cisalhamento dinâmico. A frequência de *crossover* é obtida quando a tangente do ângulo de fase é unitária, indicando que o módulo de armazenamento e de perda são iguais, podendo ser considerado como um parâmetro de indicativo de dureza do ligante.

A frequência de *crossover* e o índice reológico podem ser importantes na avaliação do envelhecimento de ligantes asfálticos. Os resultados obtidos por Mogawer *et al.* (2016) demonstram que ligantes asfálticos que apresentam valores menores de  $\omega_c$  e maiores de R são aqueles de maior taxa de envelhecimento. Os resultados destes dois parâmetros podem ser plotados em um gráfico  $\omega_c$  versus R, no qual o parâmetro R pode ser obtido pela Equação 7 (KING *et al.* (2019)).



$$R = \frac{(\log 2) \cdot \log \frac{|G^*(\omega)|}{G_g^*}}{\log(1 - \frac{\delta(\omega)}{90^\circ})} \quad \text{Eq.7}$$

Onde:

$G^*(\omega)$  = Módulo de cisalhamento dinâmico em uma frequência  $\omega$  (rad/s), Pa

$G_g^*$  = Módulo vítreo considerado 1 GPa

$\delta(\omega)$  = Ângulo de fase em uma frequência  $\omega$  (rad/s), em graus (válido no intervalo de  $10^\circ < \delta < 70^\circ$ )

### 2.5.6 Curvas 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 8. 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)).

$$GR = |G^*| \cdot \frac{(\cos(\delta))^2}{\sin(\delta)} \quad \text{Eq. 8}$$

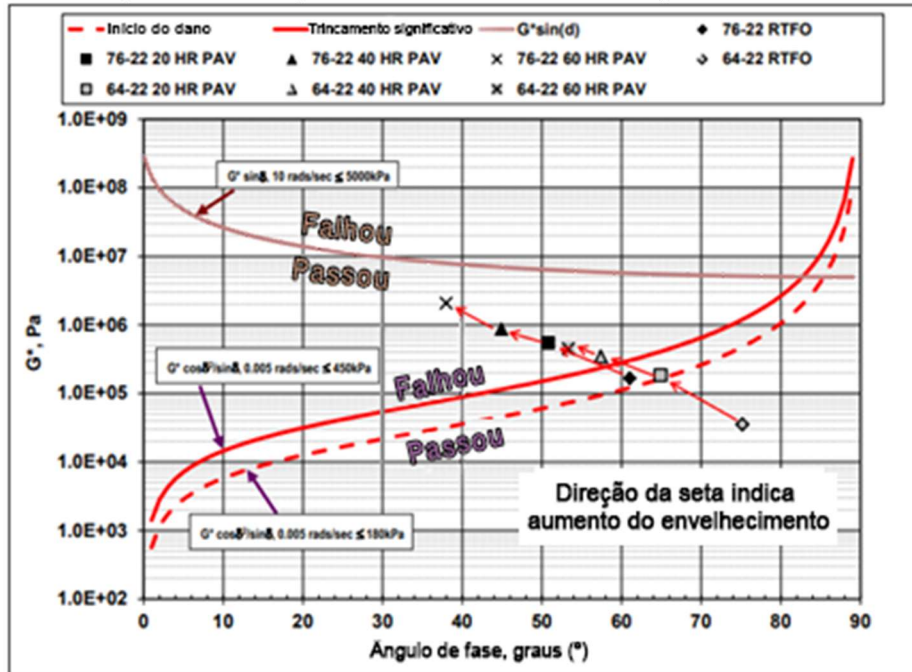
A

Figura 19 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 19 por Mogawer *et al.* (2016) são de amostras envelhecidas no RTFO e PAV em diferentes tempos de envelhecimento, onde verifica-se que com relação ao parâmetro GR, o ligante de maior PG e as amostras envelhecidas em tempos maiores no PAV possuem maior rigidez e conseqüentemente 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 zona de dano de acordo com Anderson *et al.* (2011).

Figura 19 – Diagrama Black em função dos parâmetros GR



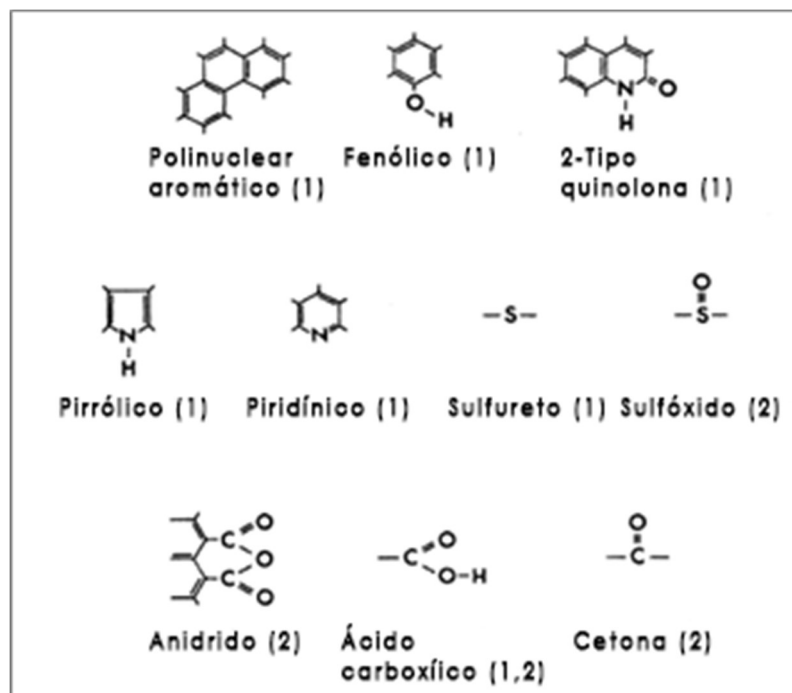
Fonte: Mogawer *et al.* (2016)

## 2.6 ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

O envelhecimento do ligante asfáltico, como já comentado, se desenvolve a partir de fatores como temperaturas de usinagem, compactação e condições climáticas às quais o material é submetido durante a sua vida útil. Tal processo pode tornar o material mais rígido e frágil, de modo que favoreça o desenvolvimento de trincas prematuras na superfície do pavimento (OSMARI *et al.*, 2019).

Durante o envelhecimento do material, as ligações de grupos funcionais são quebradas e novas ligações são geradas. Petersen (2009) apresentou os principais grupos funcionais e suas fórmulas conforme a Figura 20. Aqueles identificados com o número 1 são os de ocorrência natural, enquanto os indicados com o número 2 são os que surgem durante o envelhecimento. Tais informações foram obtidas por meio de uma análise aprofundada por meio da aplicação de espectroscopias de infravermelho, escolha de determinadas reações químicas e utilização de solventes específicos para quebra das fortes ligações de hidrogênio.

Figura 20 – Grupos funcionais nas moléculas de ligante asfáltico

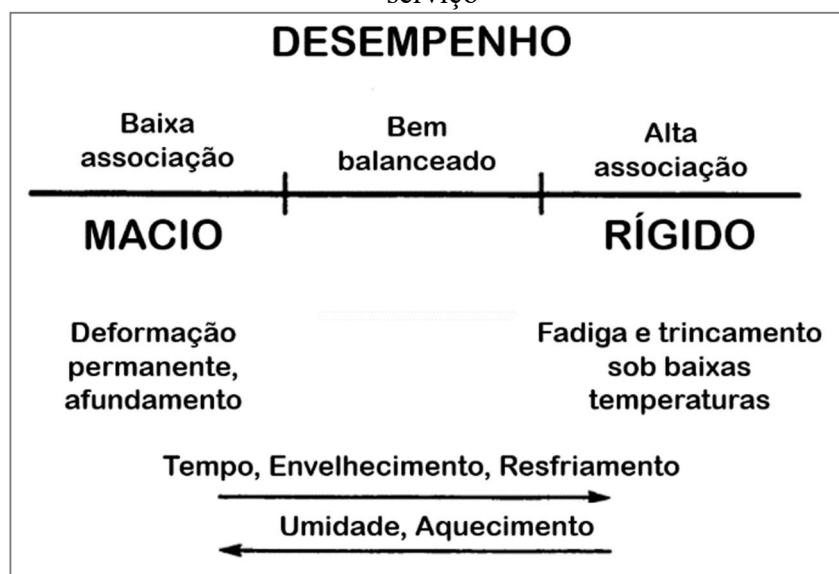


Fonte: Petersen (1984)

Para Airey (2003) e Megume e Kakoto (2020), o envelhecimento representa uma das características mais críticas do ligante asfáltico, onde ocorre o endurecimento do material pela modificação de sua estrutura e composição das moléculas de asfalto. Os autores explicam que no curto prazo, o envelhecimento se dá pela perda dos componentes voláteis, facilitada pelas elevadas temperaturas de produção, transporte e aplicação durante o período no qual o material é trabalhado, podendo aumentar sua consistência em até 35%. Outro fator que contribui para o envelhecimento do material se deve ao dano por umidade que causa perda de adesão entre os agregados e de coesão do concreto asfáltico. Em ambas as situações, os efeitos se manifestam pelo aumento de sua rigidez ou viscosidade.

A Figura 21 apresenta o desempenho do ligante asfáltico em função da associação entre suas moléculas e, ainda inclui, os efeitos da temperatura, idade e oxidação. Roberts *et al.* (1991) comenta que o envelhecimento do ligante asfáltico é uma fase pelo qual o material está inerentemente suscetível, podendo ocasionar um benefício ou malefício. Por exemplo, alguns ligantes asfálticos podem ser muito “macios” e ao sofrerem com o processo de envelhecimento podem enrijecer tornando-se mais resistentes a deformações permanentes. Destaca-se que o endurecimento do material é um processo que depende tanto da organização/orientação de suas moléculas, variando apenas a temperatura, como também pode ocorrer pela perda de componentes e de sua polaridade.

Figura 21 – Desempenho do ligante em função de sua composição química e parâmetros de serviço



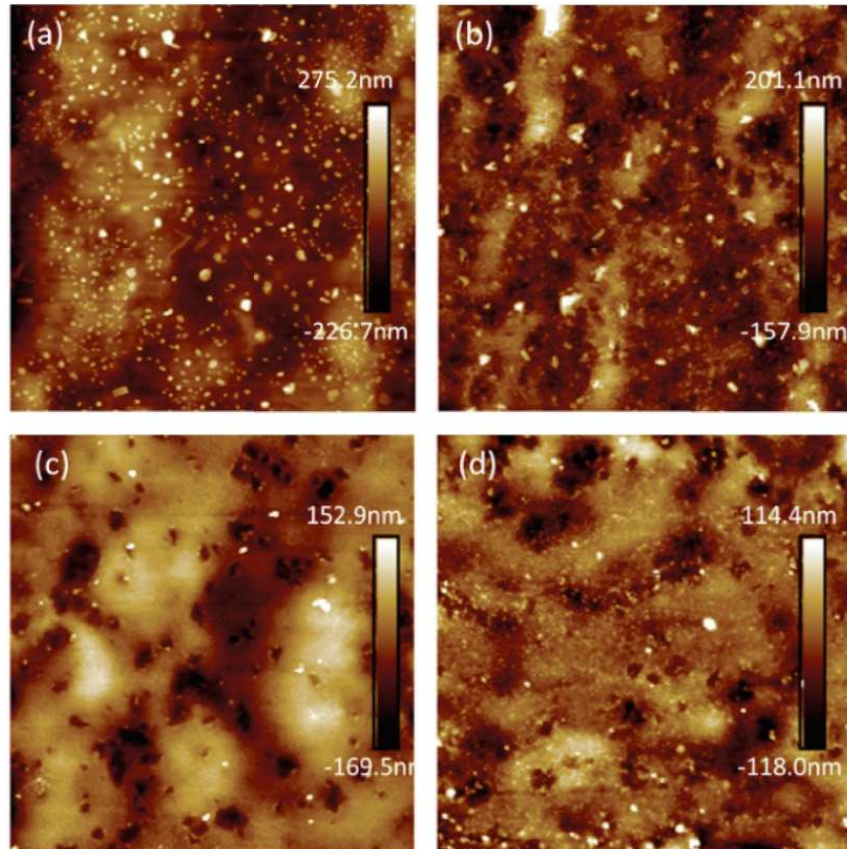
Fonte: Adaptado de Roberts *et al.* (1991)

O envelhecimento dos ligantes asfálticos pode ser dividido em duas fases. O de curto prazo, que representa a fase de produção, transporte e compactação e o de longo prazo, situação na qual ocorre endurecimento da camada superficial da mistura asfáltica durante o período de serviço em função do tráfego e condições climáticas. Em laboratório, dois ensaios são utilizados para simular tais condições de campo conforme as especificações da SHRP, sendo para a primeira situação a estufa de envelhecimento de filme fino rotativo – RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) e para a segunda, o envelhecimento em vaso de pressão (PAV – *Pressure Aging Vessel*).

Cravo (2016) destaca que em tais técnicas não é contemplado o efeito da radiação Ultravioleta (UV) aos materiais envolvidos na mistura asfáltica. O processo degradativo é natural e pode ocorrer com todos os materiais expostos às condições de ambiente, entretanto, o Brasil é um país privilegiado de incidência de radiação solar, o que favorece o tempo e intensidade de exposição dos materiais a esse tipo de energia, que contribui nas reações de degradação formando compostos instáveis que favorecem a iniciação de reações radiculares.

A avaliação de um ligante asfáltico submetido ao envelhecimento por simulação de radiação UV com a utilização do microscópio de força atômica foi realizada por Gu *et al.* (2023). As imagens da Figura 22 demonstram que os diferentes períodos de exposição (76, 152, 228 e 305 horas) alteram fortemente a estrutura superficial do material.

Figura 22 – Imagens de AFM de um ligante asfáltico após períodos de exposição à radiação UV (a) 76h (b) 152h (c) 228h e (d) 305h



Fonte: Gu *et al.* (2023)

Du *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2015) estudaram os efeitos da exposição de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas a radiação UV. O procedimento adotado pelos autores para este fim foi de colocar os materiais após envelhecimento de curto prazo (RTFOT) em superfícies metálicas formando um filme de asfalto de cerca de 2mm de espessura em estufas com circulação de ar forçado à temperatura de 60°C e sob radiação UV por lâmpadas de 500W de potência durante 12 e 24 dias. Na verificação de alterações nas propriedades dos materiais foram realizados os ensaios de viscosidade rotacional, ponto de amolecimento e PG. Os autores utilizaram os parâmetros apresentados no Quadro 5 para mensurar os efeitos do envelhecimento nos ligantes de referência e nos modificados.

Quadro 5 – Expressões de índices de envelhecimento de ligantes asfálticos

Parâmetro medido	Expressão
Índice de envelhecimento da viscosidade – IEV	$IEV (\%) = \frac{visc. \text{ ligante envelhecido} - visc. \text{ ligante virgem}}{visc. \text{ ligante não envelhecido}} \times 100$
Incremento do Ponto de Amolecimento – IPA	$IPA = \text{Ponto de amolecimento envelhecido} - \text{Ponto de amolecimento não envelhecido}$
Índice de envelhecimento reológico – IER	$IER = \frac{G_{\text{ligante envelhecido}}^*}{G_{\text{ligante não envelhecido}}^*}$

Verificou-se que a incorporação de nanopartículas de zinco (ZnO), nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>) e de nanopartículas de titânio (TiO<sub>2</sub>) reduzem os parâmetros acima avaliados quando comparados com o ligante de referência. Esta ação benéfica foi intensificada pela modificação superficial das nanopartículas com silano (c-(2,3-epoxypropoxy) propiltrimethoxysilano).

Liu *et al.* (2022) propõem um novo procedimento para envelhecimento ligante asfálticos. Trata-se do Ciclo de Mudança de Temperatura para Envelhecimento (MTAC – *Mutation Temperature Aging Cycle*). O procedimento consiste dos seguintes procedimentos:

1. Submeter as amostras dos ligantes a refrigeração a -20°C durante 20 minutos para garantir que as amostras estão com temperatura homogênea
2. Em seguida, as amostras são expostas a temperatura de 200°C em estufa durante 12 minutos.
3. Por fim, as amostras são retiradas da estufa e colocadas novamente no refrigerador a -20°C durante 20 minutos. O processo para transição de temperatura não deve durar mais que 12 segundos.

Os ligantes foram submetidos a envelhecimento RTFOT, PAV e variação da quantidade ciclos de MTAC (10, 20, 30 e 40). A avaliação dos ligantes foi realizada por meio de ensaios reológicos e químicos. Para a reologia avaliou-se a variação do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e o ângulo de fase. Para a química foi realizada cromatografia GPC e por microscopia de força atômica (AFM). Verificou-se que todos os níveis de ciclos MTAC são superiores ao procedimento RTFOT e que os níveis de 30 e 40 ciclos alteram as propriedades avaliadas do ligante até mesmo superiores ao procedimento PAV. Podendo, portanto, ser considerado como uma alternativa a simulação do envelhecimento de ligantes asfálticos. No entanto, estudos complementares são necessários para melhor compreender a resposta dos ligantes estudados e refinar o processo.

Liu *et al.* (2022) utilizaram três índices para avaliação reológica dos ligantes asfálticos submetidos a radiação UV, conforme apresentado no Quadro 6. Nota-se que o IEMCD é o mesmo IER utilizado por Du *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2015).

Quadro 6 – Parâmetros reológicos para mensurar envelhecimento de ligantes asfálticos

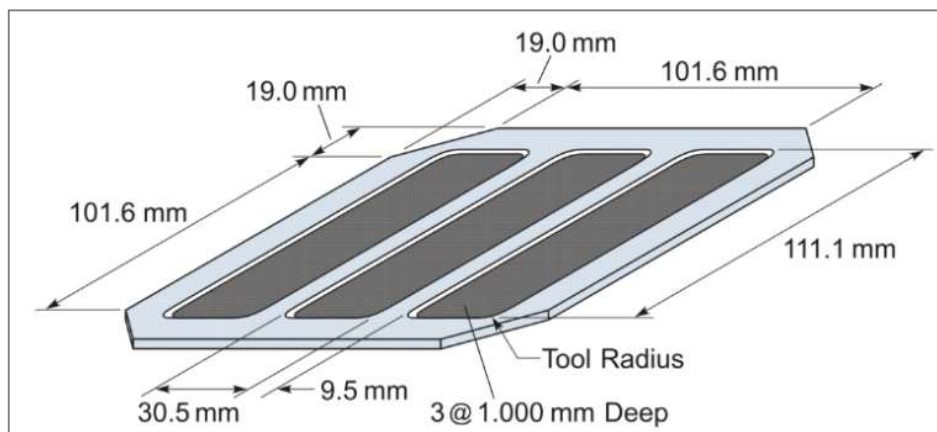
Índice medido	Expressão
Índice de Envelhecimento do Módulo de Cisalhamento Dinâmico	$IEMCD = \frac{G_{envelhecido}^*}{G_{não\ envelhecido}^*}$
IEAF – Índice de Envelhecimento do Ângulo de Fase	$IEAF = \frac{\delta_{envelhecido}}{\delta_{não\ envelhecido}}$
Índice Deformação Permanente – IDP	$IDP = \frac{( G^* /sen\delta)_{envelhecido}}{( G^* /sen\delta)_{não\ envelhecido}}$

Para Hure (2017), as propriedades do ligante asfáltico se alteram com o avanço de sua idade, ganhando rigidez e perdendo a capacidade de relaxamento ao longo do tempo. O autor sugere que uma técnica que pode ser utilizada para a avaliação dos ligantes ao envelhecimento é o de submeter o material a dois ciclos no PAV, verificando o aumento de rigidez.

Yang *et al.* (2022) estudaram os efeitos de envelhecimentos que simulam a usinagem de ligantes asfálticos (RTFOT) e envelhecimento durante o período de serviço (PAV). Os autores avaliaram os procedimentos da AASHTO R-28 do envelhecimento em vaso de pressão e estudaram o desempenho reológico (Curva Mestre, LAS e *time sweep test*) de amostras previamente envelhecidas em RTFOT comparando diferentes procedimentos de ensaio (temperatura e tempo de exposição). Os resultados mostraram que, em baixos níveis de deformação, o envelhecimento aumentou a resistência ao dano por fadiga. No entanto, à medida que o envelhecimento aumentou, houve uma redução na resistência à fadiga do material. O estudo foi realizado em escala laboratorial, focado apenas no ligante asfáltico e utilizando o ensaio de DSR. Os autores sugerem que ensaios complementares sejam conduzidos em diferentes tipos de ligantes asfálticos, bem como em misturas asfálticas, para obter uma compreensão mais abrangente dos efeitos do envelhecimento.

A publicação da *Federal Highway Administration* (FHWA) de número HRDI-10 493-3090 trata de um procedimento universal simplificado para envelhecimento de amostra de ligantes asfálticos (*Universal Simple Aging Test – USAT*) como alternativa aos procedimentos RTFOT e PAV proposto por Farrar *et al.* (2014). Para tanto, um filme de pequena espessura de ligante asfáltico (0,3 mm) é disposto em uma placa de alumínio com dimensões específicas, apresentada na Figura 23.

Figura 23 – Dimensões de uma Placa USAT para simulação de envelhecimento de ligantes asfálticos



Fonte: FHWA (2016)



Segundo o documento da FHWA, as placas podem seguir os seguintes protocolos em substituição aos ensaios convencionais utilizados desenvolvidos durante o projeto SHRP, conforme apresentado no Quadro 7.

Quadro 7 – Protocolos em placas USAT para envelhecimento de ligantes asfálticos

Protocolo USAT	Descrição	Procedimento de envelhecimento AASHTO equivalente
ST USAT HMA	Envelhecimento de curto prazo – Amostra em placa USAT durante 50 min. a temperatura de 150°C em estufa com circulação de ar forçado.	RTFO (ASTM D2872, AASHTO T240)
LT USAT PAV	Envelhecimento de longo prazo – Amostra em placa USAT durante 8 horas a 100°C em estufa PAV.	RTFO/PAV (ASTM D6521, AASHTO R28)
LT USAT FDO	Envelhecimento de longo prazo – Amostra em placa USAT durante 40 horas a temperatura de 100°C em estufa de circulação de ar forçado.	RTFO/PAV (ASTM D6521, AASHTO R28)
ST USAT WMA 130°C	Envelhecimento de curto prazo – Amostra em placa USAT durante 50 min. a 130°C em estufa de ar forçado.	Nenhum

Recentemente, pesquisadores (NIAN *et al.* (2018) e CHEN *et al.* (2021)) utilizaram as placas USAT para simular o envelhecimento em amostras de ligante asfáltico por meio de outro protocolo. Neste caso, os ligantes foram submetidos a ciclos de gelo e degelo, ou *Freeze-thaw*, como denominado pelos autores, relacionada com a ação deletéria da água em misturas asfálticas com ênfase no efeito ao ligante asfáltico. Este procedimento foi utilizado devido a determinadas regiões e épocas do ano, os ligantes asfálticos serem submetidos a temperaturas muito baixas, até mesmo negativas, ou temperaturas muito altas, podendo o pavimento atingir mais de 60°C. A justificativa desta técnica seria avaliar o que estes ciclos causariam na estrutura química dos ligantes e em seu desempenho reológico, simulando tais condições de campo em laboratório.

Este protocolo, portanto, consiste em preparar as placas com o filme de ligante asfáltico que eram dispostas para o congelamento durante 12 horas e posteriormente expostas ao calor em estufa com circulação de ar forçado durante mais 12 horas. Cada rotina de exposição ao calor e ao frio era considerada como um ciclo de gelo e degelo. As temperaturas de congelamento e descongelamento foram adotadas seguindo a média das temperaturas máximas e mínimas atingidas no país durante o ano. Posteriormente os autores utilizaram os ensaios de Curva Mestre, MSCR e LAS para avaliar alterações nas propriedades reológicas dos materiais e comparadas por FTIR para avaliar os níveis de carbonila (IC), sulfóxidos (IS) e butadienos (IB), que podem ser utilizados como indicadores dos níveis de envelhecimento. Nas conclusões desses trabalhos ficou demonstrado que os ciclos de gelo e degelo causaram um tipo de envelhecimento aos ligantes, caracterizados pelo aumento dos valores  $|G^*|$  e do  $J_{nr}$ , similar aos

processos ocorridos em altas temperaturas de usinagem e compactação, simulados nos processos de envelhecimento RTFOT e PAV.

Sirin *et al.* (2018) desenvolveu um resumo com base em resultados de outros trabalhos acerca dos principais fatores que podem ou não influenciar no envelhecimento de ligantes asfálticos, no curto ou longo prazo. O Quadro 8 apresenta a sumarização dos resultados obtidos pelos autores com relação a sua importância ao envelhecimento.

Quadro 8 – Fatores que podem afetar o envelhecimento do ligante asfáltico

	<b>Fatores</b>	<b>Resultados Encontrados</b>	<b>Referências</b>
<b>Envelhecimento no curto prazo</b>	Química do ligante	Principal efeito	Traxler (1961)
	Tipo de ligante e origem	Efeito significativo no envelhecimento em campo	Lund e Wilson (1984)
		Efeito significativo no envelhecimento em laboratório;	Lund e Wilson (1984)
		Reduzido com incorporação de polímero	Topal e Sengoz (2008), Zhao <i>et al.</i> (2009)
	Espessura do filme de ligante	Efeito significativo	Morian <i>et al.</i> (2011), Kandhal e Chakraborty (1996)
	Absorção dos agregados	Efeito significativo	Morian <i>et al.</i> (2011), Aschenbrener e Far (1967)
	Inclusão de material reciclado e reaquecimento	Efeito significativo	Mogawer <i>et al.</i> (2012), Terrel e Holen (1976), Chollar <i>et al.</i> (1989)
	Tipo de usina	Efeito significativo	Mogawer <i>et al.</i> (2012)
Temperatura de produção e estocagem	Efeito significativo	Daniel <i>et al.</i> (2014)	
<b>Envelhecimento no longo prazo</b>	Tipo do agregado	Sem efeito no envelhecimento em laboratório	Morian <i>et al.</i> (2011)
	Porosidade do agregado	Efeito significativo	Kemp e Prodoehl (1981)
	Fonte do ligante	Efeito significativo	Morian <i>et al.</i> (2011)
	Teor de ligante na mistura	Efeito significativo	Kari (1982)
	Teor de vazios na mistura	Efeito significativo	Rolt (2000)
	Permeabilidade do pavimento	Efeito significativo	Kemp e Prodoehl (1981)
	Espessura do revestimento asfáltico	Efeito significativo; ao longo dos anos o gradiente de envelhecimento é reduzido de modo a atingir profundidades maiores do revestimento	Rolt (2000), Kari, Farrar <i>et al.</i> (2013), Sirin <i>et al.</i> (2017), Wu <i>et al.</i> (2017)
	Temperatura de serviço	Efeito significativo	Kemp e Prodoehl (1981), Rolt (2000), Epps Martin <i>et al.</i> (2014), Sirin <i>et al.</i> (2017)
	Tempo de exposição	Efeito significativo	Rolt (2000)
	Raios Ultravioleta (UV)	Efeito significativo	Lee (1973)

Airey (2003) já destacava que o envelhecimento dos ligantes asfálticos pode ser avaliado em laboratório de diversas maneiras. O autor faz um relato dos destaca diferentes processos desenvolvidos até o desenvolvimento do RTFOT utilizado atualmente, além das

diferentes condições de temperatura, quantidade de amostra e espessuras de filmes asfálticos que permitem avaliar os efeitos nocivos da temperatura e do ar. Ainda, explica que além destes efeitos, o envelhecimento da radiação solar tem papel importante na quebra das ligações químicas facilitando o processo de envelhecimento, frisando sua importância e que este não deve ser negligenciado sugerindo que no futuro esta condição seja incorporada aos equipamentos já utilizados nos laboratórios.

Segundo o ATLAS weathering guidebook (2018) a radiação solar ao chegar na superfície terrestre consiste em comprimentos de onda na ordem de 295 a 3.000 nm. Esta radiação é então dividida nos intervalos de radiação ultravioleta (UV), luz visível e infravermelho. Na radiação UV são considerados os comprimentos de onda entre 295 e 400 nm, consistindo em 4 a 7% da radiação total. Ainda, esta radiação pode ser dividida em três regiões: UV-A (315-400nm), UV-B (280-315 nm) e UV-C (<280nm).

Li *et al.* (2019) avaliaram o efeito do envelhecimento em ligantes asfálticos causado pela radiação ultravioleta de mesma intensidade com intervalos distintos de comprimento de onda de radiação UV e período de exposição por meio de análises de espectroscopia no infravermelho, microscópio de força atômica e análises reológicas (curva mestra e viscosidade). A partir dos resultados apresentados sugerem que o envelhecimento ocorre de maneira crescente em períodos de exposição maiores e que o comprimento de onda mais nocivo para a matriz asfáltico seria entre 350-370 nm, seguidos pelos comprimentos de 340-380nm e 200-400nm respectivamente.

Liu *et al.* (2022) exploraram os efeitos da radiação UV em amostras de ligantes asfálticos com relação a intensidade da radiação UV, espessura do filme asfáltico e temperatura do envelhecimento. Os autores comentam que os principais fatores que podem afetar a resistência UV do ligante asfáltico são a espessura do filme asfáltico, temperatura, intensidade da radiação e comprimento de onda. Durante o envelhecimento ultravioleta, os autores comentam que apesar da temperatura afetar a taxa de difusão de moléculas envelhecidas e acelerar o processo, as temperaturas não devem ser muito elevadas para que o envelhecimento térmico de oxidação não seja mais nocivo que o envelhecimento UV. Zeng *et al.* (2015) exploraram os efeitos relacionados à temperatura no envelhecimento ultravioleta. De acordo com suas análises, as temperaturas ideais seriam inferiores a 50 °C, no entanto, os pesquisadores preferem utilizar 60 °C por se tratar de temperatura na qual os pavimentos geralmente são submetidos no verão.

Com relação ao filme asfáltico, a radiação ultravioleta tem penetração limitada no filme asfáltico, diferentemente do envelhecimento térmico. Zeng *et al.* (2018) avaliaram este efeito

com diferentes espessuras de filmes asfálticos (0,05 mm; 0,1 mm; 0,2 mm e 0,5mm) e concluíram que na medida em que a espessura de filme asfáltico era reduzida, o envelhecimento UV tornava-se mais nocivo. No entanto, filmes asfálticos muito delgados são de difícil preparação e não geram quantidade suficiente para amostragem e realização de ensaios, mesmo aqueles reológicos, que consomem pouco material.

Ma *et al.* (2021) os efeitos de diferentes tipos de envelhecimento em amostras de ligante asfáltico e mistura asfáltica nos modelos constitutivos do comportamento viscoelástico de ligantes asfálticos. Foram utilizados pelos autores os envelhecimentos dos ligantes asfálticos em RTFOT, PAV, radiação UV em campo e em laboratório. Os envelhecimentos RTFOT e PAV seguiram os procedimentos descritos por norma. Para o envelhecimento UV foram utilizadas amostras com espessuras de 1mm e diâmetro de 140mm sob efeitos de lâmpada UV durante 5 dias com as características de comprimento de onda de 365nm, temperatura de 60°C e intensidade de irradiação de 500  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Já nos ciclos de curto e longo prazo, os autores adotaram para as misturas asfálticas os procedimentos descritos na AASHTO PP2, onde descreve-se que a mistura asfáltica deve ser disposta com densidade de aproximadamente 21kg/m<sup>2</sup> sendo então submetida a envelhecimento a curto prazo em estufa a 135°C durante 4h e para longo prazo aquecê-la a temperatura de 85°C durante 120h. Com base nos resultados de rigidez o envelhecimento PAV seria o mais nocivo, seguido do envelhecimento UV e o RTFOT por último neste ranking.

Yin *et al.* (2017) utilizaram protocolos de envelhecimento a curto (*Short Term Aging – STA*) e longo prazo (*Long Term Aging – LTOA*) em misturas asfálticas. Foi observado que o envelhecimento LOTA em estufa a 85°C durante 5 dias (120h) corresponderia ao envelhecimento em campo de cerca de um ano em regiões de clima quente. Os procedimentos adotados demonstraram aumento da rigidez das diferentes misturas asfálticas avaliadas pelos autores. No entanto, sugerem que sejam desenvolvidas pesquisas que avaliem também os efeitos relacionados à origem dos ligantes asfálticos produzidos como também destes procedimentos de envelhecimento nas propriedades dos ligantes asfálticos.

## 2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base na revisão da literatura apresentada torna-se evidente que as pesquisas na área de pavimentação seguem avançando em busca de melhor compreender os fenômenos relacionados ao desempenho dos materiais, ao envelhecimento dos ligantes asfálticos e ao desenvolvimento de novos materiais.

O crescente volume de tráfego, nível de cargas, gradientes térmicos e escassez de materiais em algumas situações faz com que seja necessária a melhoria dos processos construtivos e dos materiais utilizados, desenvolvendo pesquisas que busquem solução para tais questionamentos.

A modificação dos materiais é um campo que ainda está em desenvolvimento. As técnicas aplicadas para caracterização das propriedades físicas dos materiais também necessitam de serem revistas e mais bem compreendidas, uma vez que a análise de nanomateriais exige equipamentos de maior resolução e técnicas que permitam enxergá-los adequadamente para avaliação dos seus efeitos. A incorporação de nanopartículas nas últimas décadas, sejam elas orgânicas, inorgânicas ou modificadas superficialmente, tem demonstrado que os materiais são sensíveis a inserção destas pequenas partículas e que seu desempenho pode ser alterado significativamente a fim de proporcionar maior durabilidade dos pavimentos.

A escolha deste material para modificação dos ligantes se deu pelo seu caráter de material natural e de grande abundância na natureza, podendo ser obtido a partir de qualquer tipo de vegetação ou alguns seres vivos, e por também ser conhecido como um polímero natural, que garante rigidez e flexibilidade simultaneamente às células de plantas. O material também pode apresentar propriedades de autorregeneração (*healing*) devido sua semelhança com uma rede polimérica que pode auxiliar o ligante asfáltico no desempenho às solicitações empregadas.

As reduzidas dimensões, elevada energia superficial e efeitos catalíticos são as maiores características dos nanomateriais. As modificações serão bem-sucedidas a depender da quantidade de material incorporado, das propriedades das nanopartículas e do procedimento de mistura adotado como velocidade, tempo de cisalhamento e temperatura. Devido a sua elevada energia superficial, os materiais possuem a tendência de aglomeração, sendo necessário portanto utilizar-se de altos cisalhamentos durante a incorporação ou da funcionalização das superfícies, proporcionando melhor dispersão na matriz asfáltica. Além disto, a verificação da estabilidade à estocagem das misturas produzidas é essencial para avaliar a compatibilidade entre os materiais.

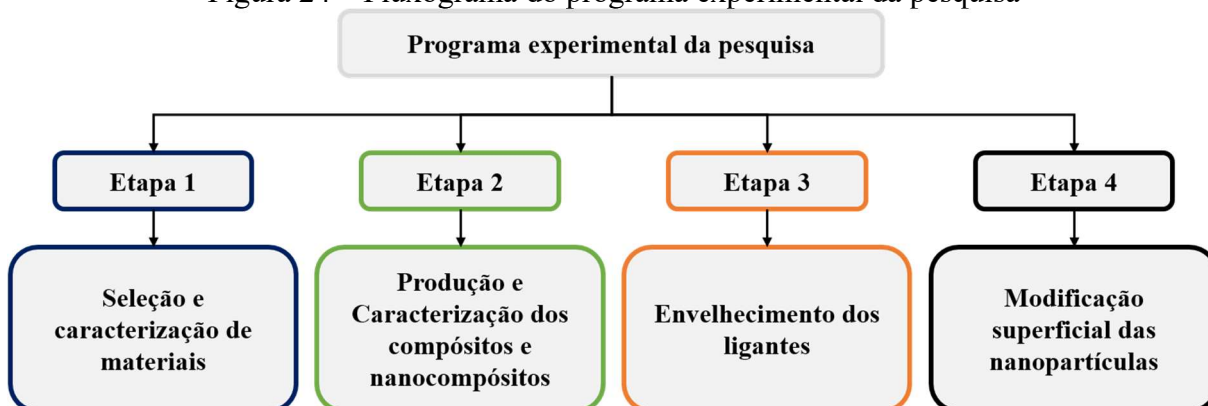
A partir do que foi apresentado, este trabalho possui a função de contribuir com a literatura acerca da modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas. Neste caso, incorporação de um polímero natural, as nanofibrilas de celulose (CNF), em ligante asfáltico do tipo CAP 50/70. A partir da literatura apresentada, verificou-se que a incorporação da celulose por si só permitiu alcançar desempenho satisfatório quanto às deformações permanentes.

Portanto, será testada a hipótese de que a incorporação deste material em escala nanométrica poderá contribuir positivamente na atuação do ligante asfáltico, sendo avaliado a partir de suas propriedades reológicas (desempenho) e por análises químicas buscando identificar interações e alterações morfológicas em sua estrutura que justifiquem os resultados mecânicos obtidos no reômetro de cisalhamento dinâmico. Além disto, o efeito do envelhecimento, seja ele por fatores de usinagem, testado no envelhecimento a curto prazo (RTFOT) ou por radiação ultravioleta, tão presente nas rodovias, foram também avaliados em laboratório a partir das técnicas descritas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos conduzidos neste trabalho foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos – LEP da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. As etapas envolvidas na pesquisa estão apresentadas na Figura 24.

Figura 24 – Fluxograma do programa experimental da pesquisa



Os procedimentos desenvolvidos em cada uma das etapas estão apresentados de maneira resumida a seguir.

- ❖ **Etapa 1 – Seleção de materiais:** Foi selecionado para esta pesquisa o ligante asfáltico classificado pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) de acordo com o índice de penetração como CAP 50/70. O material foi caracterizado por meio de ensaios empíricos e reológicos. Os materiais incorporados na pesquisa foram as nanofibrilas de celulose (CNF) denominadas EKP (Polpa Kraft de Eucalipto) e BEKP (Polpa Kraft Branqueada de Eucalipto).
- ❖ **Etapa 2 – Produção e caracterização dos nanocompósitos:** Foram produzidos os nanocompósitos a partir da incorporação das nanopartículas de celulose em diferentes teores (0,5; 1; 2 e 5%) em relação a massa de ligante. Os ligantes aditivados em estudo foram analisados físico-quimicamente. Além destas, também foram analisadas por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- ❖ **Etapa 3 – Envelhecimento dos ligantes virgens, compósitos e nanocompósitos:** Os compósitos produzidos foram submetidos a procedimentos de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), a fim de simular a condição de envelhecimento a qual o ligante é submetido durante a fase de usinagem. Após este procedimento as amostras foram submetidas a

diferentes processos de envelhecimento estufa de circulação de ar a 85°C e pelo *Freeze-Thaw* em placas USAT com o intuito de simular o envelhecimento a longo prazo. Em paralelo as amostras foram submetidas ao envelhecimento por exposição à radiação UV em laboratório a fim de compreender o que acontece nos ligantes com e sem incorporação dos materiais da pesquisa nestes processos.

- ❖ **Etapa 4 – Modificação superficial das nanopartículas e análise das novas misturas produzidas:** Esta etapa constituiu na última etapa do trabalho. A incorporação dos menores teores de incorporação das nanopartículas nas etapas anteriores não forneceu resultados significativos com relação às condições pura e AGT. A partir disso, optou-se pela modificação superficial das nanopartículas foram modificadas superficialmente no intuito de melhorar a dispersão e interação com o ligante asfáltico. Em seguida, foram realizadas misturas de ligantes nos teores de 2 e 5%, já utilizados em etapas anteriores, e com aumento de teores de incorporação para 7 e 10%, para avaliar os efeitos causados pelo incremento das concentrações de partículas de celulose ao ligante asfáltico. Em seguida, as amostras foram submetidas às análises reológicas de amostras antes e após envelhecimento a curto prazo (RTFOT) para verificar os efeitos das modificações no desempenho do ligante asfáltico quando submetidos a forças de cisalhamento contínuas e oscilatórias.

As amostras produzidas ao longo da pesquisa seguiram as identificações apresentadas no Quadro 09. A amostra AGT foi produzida para permitir comparar os resultados obtidos para os ligantes modificados pela incorporação das nanopartículas, dissociando os efeitos causados pela incorporação do material e do processo utilizado para sua dispersão.

Nos tópicos a seguir estão descritas detalhadamente os métodos e técnicas utilizadas com a finalidade de cumprir os objetivos em cada uma das etapas propostas.



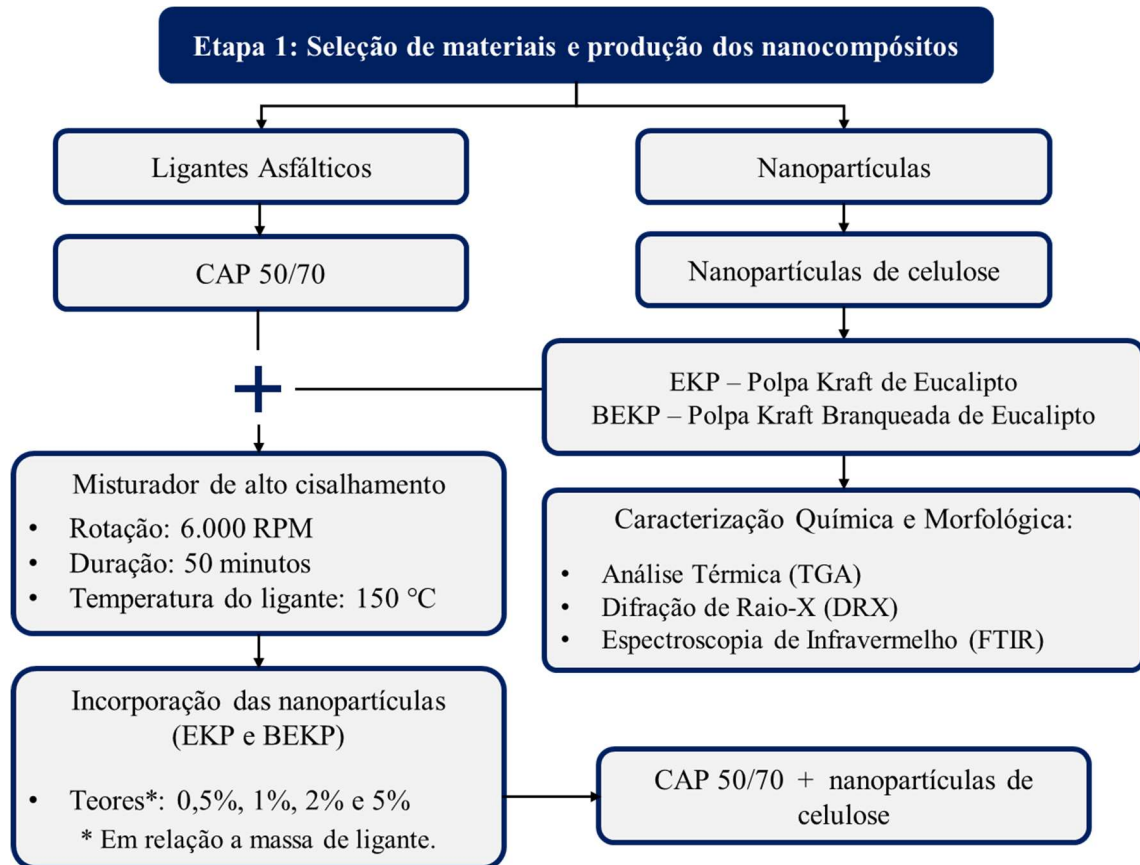
Quadro 9 – Identificação das amostras de ligante asfáltico desta pesquisa

Descrição	Amostra	Identificação
Amostras de Referência	CAP 50/70 Virgem, sem modificações.	Puro
	CAP 50/70 após processo de agitação (150°C; 6.500 rpm; 50min) sem incorporação de materiais.	AGT
Ligantes com incorporação de Nanopartículas de Celulose	CAP 50/70 + 0,5% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto branqueada (bEKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	0,5B
	CAP 50/70 + 1,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto branqueada (bEKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	1,0B
	CAP 50/70 + 2,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto branqueada (bEKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	2,0B
	CAP 50/70 + 5,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto branqueada (bEKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	5,0B
	CAP 50/70 + 0,5% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	0,5E
	CAP 50/70 + 1,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	1,0E
	CAP 50/70 + 2,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	2,0E
	CAP 50/70 + 5,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) em relação à massa de ligante asfáltico.	5,0E
Ligantes com incorporação de Nanopartículas de Celulose Modificadas Superficialmente (MS)	CAP 50/70 + 2,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (bEKP) modificada superficialmente.	2bMS
	CAP 50/70 + 5,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (bEKP) modificada superficialmente.	5bMS
	CAP 50/70 + 7,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (bEKP) modificada.	7bMS
	CAP 50/70 + 10,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (bEKP) modificada.	10bMS
	CAP 50/70 + 2,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) modificada superficialmente.	2EMS
	CAP 50/70 + 5,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) modificada superficialmente.	5EMS
	CAP 50/70 + 7,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) modificada superficialmente.	7EMS
	CAP 50/70 + 10,0% da nanopartícula de polpa kraft de eucalipto (EKP) modificada.	10 EMS

### 3.1 ETAPA 1: SELEÇÃO DE MATERIAIS E PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Nesta etapa foram selecionados os ligantes e os materiais utilizados conforme detalhado nos tópicos a seguir. A Figura 25 apresenta o fluxograma das atividades desenvolvidas nesta etapa.

Figura 25 – Fluxograma das atividades da Etapa 1 de seleção e caracterização dos materiais



#### 3.1.1 Ligantes asfálticos

A escolha do ligante asfáltico CAP 50/70 (PG 64-XX) se deve a frequente utilização deste na construção de rodovias nacionais conforme o relatório da CNT (2019) sobre os impactos da qualidade do asfalto sobre o transporte rodoviário. Além disso, o ligante CAP 50/70 é o de maior nível de produção nacional e de menor custo dentre os disponíveis para fabricação de misturas asfálticas. Na região Nordeste do Brasil é o ligante de mais comum aplicação apesar de possuir baixo ponto de amolecimento que reflete na sua reduzida suscetibilidade térmica a altas temperaturas, comum nesta região do país, podendo facilitar a ocorrência de defeitos como deformação permanente nas misturas asfálticas.

### 3.1.2 Nanopartículas

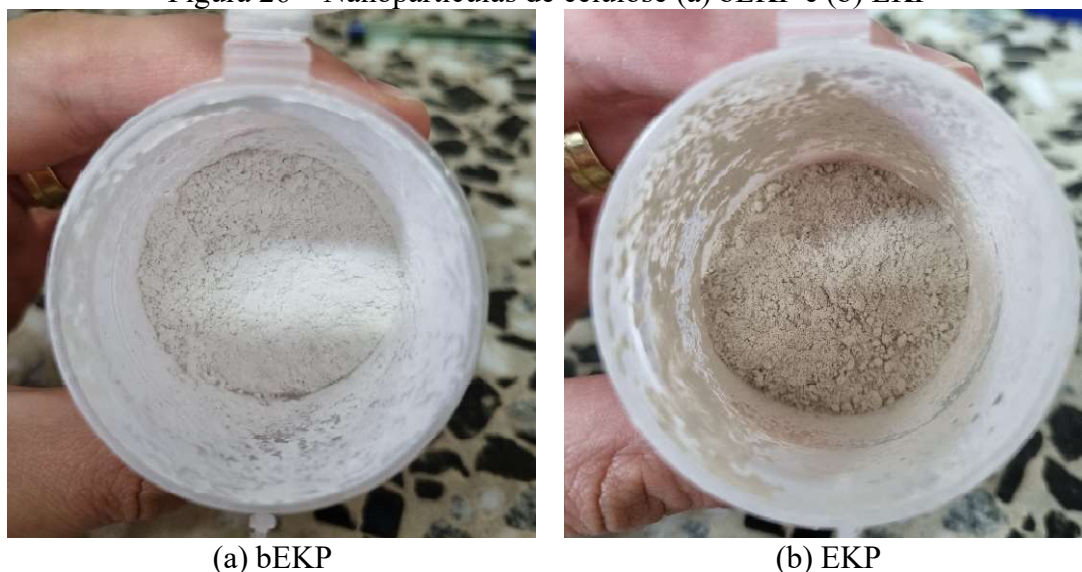
As nanopartículas utilizadas neste trabalho, para desenvolvimento dos nanocompósitos, tem como origem a polpa kraft de eucalipto, uma fonte de celulose. Os materiais, apresentados na Figura 26, foram produzidos e fornecidos pelo Laboratório de Biocatálise e Bioprodutos – BBioPRO da Universidade de São Paulo (USP) na cidade de Lorena – SP e são identificadas como nanofibrilas de celulose da polpa kraft de eucalipto (CNF EKP) e nanofibrilas de celulose da polpa kraft de eucalipto branqueada (CNF bEKP). A diferença entre os materiais consiste no processo de branqueamento, no qual o material branqueado (bEKP) é submetido a um processo de lavagem para remoção de resíduos que dão coloração mais escura. Este tipo de material é utilizado na produção de compósitos que necessitam de transparência e que a presença de materiais que possuem pigmentação prejudica o processo.

Uma das alternativas que o grupo do BBioPRO forneceu foi a de utilizar nanopartículas de lignina, uma vez que já existem estudos que indicam características positivas da incorporação deste material em ligantes asfálticos (SANTOS *et al.* (2018), GAO *et al.* (2020), LUZ *et al.* (2021)) reduzindo reações de oxidação, relacionadas ao envelhecimento, e proporcionando ganhos de rigidez indicando melhoria das propriedades quanto à deformação permanente. No entanto, a prática e a produção destes materiais estavam em fases iniciais na época da aquisição dos materiais impossibilitando o seu fornecimento para este trabalho.

Algumas das publicações produzidas pelo grupo de pesquisas que forneceu as nanopartículas são Siqueira, Dias e Arantes (2019), Pereira e Arantes (2020), Calderon, Pereira e Arantes (2021). Nas respectivas publicações, os autores discutem sobre o processo produtivo das nanopartículas de celulose a partir de resíduos da indústria de papel e celulose, proporcionando alternativas viáveis do ponto de vista ambiental. Os autores explicam que o processo desenvolvido por eles, que está sob solicitação de patente, utiliza enzimas e catalisadores que causam menos degradação ao material, diferentemente de processos que utilizam ácido sulfúrico.

A fase crítica da produção consiste na secagem das nanopartículas, uma vez que a quebra da cadeia polimérica para extração da celulose é um processo já dominado. Para isto, os autores informaram que é utilizada uma máquina de *spray dryer* que faz a secagem das nanopartículas em processo semelhante ao apresentado por Peng *et al.* (2012).

Figura 26 – Nanopartículas de celulose (a) bEKP e (b) EKP



A incorporação das nanopartículas, ao ligante asfáltico CAP 50/70, foi realizada com teores de 0,5, 1, 2 e 5% com relação a massa do ligante asfáltico. Os teores explicitados foram considerados tomando como base os estudos de Desseaux *et al.* (2018) e Johnson & Hashemian (2020) que utilizaram, respectivamente, nanofibrilas de celulose (CNF) e nanocristais de celulose (CNC) em ligantes asfálticos, onde os teores utilizados são da ordem de 3% em relação à massa dos ligantes. Geralmente os teores de nanopartículas incorporadas não são superiores a 10% em relação à massa de ligante asfáltico devido aos custos relacionados aos procedimentos para incorporação de materiais e de aquisição/produção das nanopartículas que podem ser relativamente elevados a depender do material de origem (*e.g.* grafite na produção do grafeno, nanotubos de carbono – CNT e etc.) e do processo de produção.

Os baixos teores selecionados têm relação com o baixo rendimento durante o processo produtivo, pelo menos nas condições atuais. Obviamente, é esperado que na medida que esta indústria cresça, os processos produtivos envolvidos se tornarão mais eficazes, podendo atingir rendimentos superiores. De modo geral, o mercado que envolve a utilização de nanopartículas é recente, com apenas algumas décadas, e tem muito a se desenvolver na medida em que aplicações viáveis aos materiais sejam encontradas.

A caracterização física dos materiais incorporados no ligante consistiu na verificação das suas dimensões pelo ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (MET), bem como na avaliação da degradação do material à perda de massa (TGA). Ainda, as CNF foram avaliadas quanto ao grau de pureza pelo ensaio de difração de Raio-X (DRX) e da espectroscopia de infravermelho (FTIR) para identificação dos picos característicos destes materiais, possibilitando sua identificação nos compósitos produzidos.

### 3.1.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises térmicas são técnicas que permitem observar a degradação térmica de uma amostra com o aumento da temperatura ao influenciar perdas de massa na amostra. O equipamento é composto por uma termobalança que permite a pesagem contínua da amostra na medida em que ocorre a variação da temperatura. A razão de aquecimento pode ser da ordem de 1°C/min até 100°C/min. As temperaturas podem chegar a até 2000°C e a sensibilidade da balança de 0,1µg (DENARI, 2012). Neste trabalho, foi utilizado um equipamento modelo DTG-60H fabricado pela Shimadzu com fluxo de atmosfera com Nitrogênio a 100mL/min com temperaturas máximas de 800°C.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

### 3.1.2.2 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que permite avaliar estruturas de materiais cristalinos e amorfos. O método se baseia na difração de um feixe incidente de raios-X por meio dos átomos de um plano cristalográfico, no qual é possível extrair informações acerca dos ângulos entre os planos, as suas distâncias, bem como os diferentes planos existentes em cada fase cristalográfica presente na amostra. Os raios-X são emitidos por meio de lâmpadas de catodo oco, geralmente constituídas por cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) ou molibdênio ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Este feixe é colimado e difratado rente a amostra, onde se varia o ângulo de incidência entre o feixe de radiação e o detector em que a resposta para materiais cristalinos apresenta-se na forma de picos e para os materiais amorfos na forma de banda (conjunto de picos reduzidos).

Neste trabalho a varredura ocorreu em equipamento XRD 6.000 da Shimadzu do Laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/CCT/ CTRN) da UFCG. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  de Cu (40kV/30mA), velocidade do goniômetro de 2°/min e passo de 0,02° na faixa  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$  e  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ .

### 3.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica que se baseia na absorção de radiação eletromagnética na região do infravermelho médio (4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta técnica permite analisar os diferentes tipos de ligações e funções químicas nas moléculas contidas nas amostras, em especial moléculas orgânicas, apresentando

picos relacionados a vibrações (estiramentos e deformações). É utilizada na análise do ligante asfáltico para determinar níveis de oxidação, bem como determinar de maneira qualitativa e/ou semi-quantitativa a presença de aditivos orgânicos.

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

### 3.1.3 Incorporação dos agentes modificadores aos ligantes asfálticos

A escolha do nível de rotação utilizada e dos tempos de agitação foram baseados na revisão da literatura (Quadro 2), que também utilizaram nanopartículas em seus estudos. A partir da análise destes trabalhos, decidiu-se que na incorporação de nanopartículas em ligantes asfálticos devem ser utilizados misturadores de alto cisalhamento com rotações 6 mil rpm e com duração de 50 minutos sendo o ligante aquecido em temperatura estabelecida como a temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , no intervalo da temperatura de usinagem determinado no ensaio de viscosidade rotacional. Para permitir a comparação, entre as misturas produzidas e o ligante puro, decidiu-se utilizar o mesmo procedimento de mistura em todas as amostras ensaiadas.

Alguns modificadores se diluem facilmente no ligante, pois podem apresentar viscosidade semelhante ou serem fabricados a partir do petróleo, como apresentado no trabalho de Osmari *et al.* (2019) em que as agitações para incorporação de agentes rejuvenescedores foram realizadas manualmente sob temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  e durante 5 minutos. No entanto, partículas sólidas, como as nanopartículas, necessitam de uma maior energia de agitação para que ocorra melhor dispersão na matriz asfáltica e seja reduzida ao máximo as agregações do próprio material bem como a separação de fase, que pode ocorrer posteriormente ao processo, na fazer de armazenamento.

A incorporação das nanopartículas foi, portanto, realizada utilizando um agitador mecânico fabricado pela SOLOTEST que permite velocidade angular de até 8 mil rpm. O sistema geral do 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 succionada 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. A Figura 27 apresenta o agitador mecânico de alto cisalhamento utilizado nesta pesquisa para incorporação dos materiais ao ligante asfáltico.

Figura 27 – Agitador mecânico de alto cisalhamento

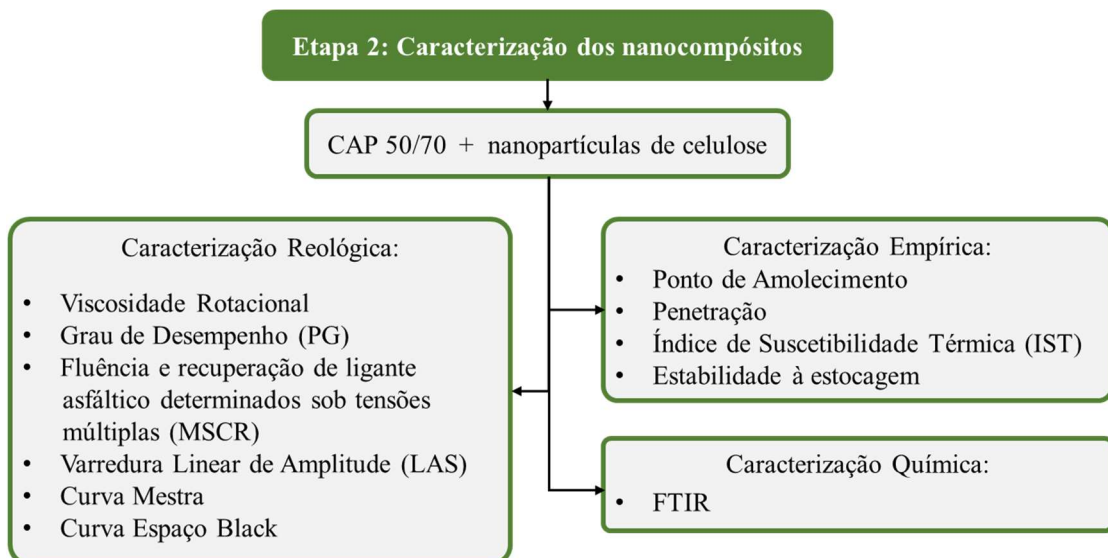


Fonte: O autor.

### 3.2 ETAPA 2: CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Na Figura 28 está apresentado o fluxograma da Etapa 2 com esquema dos procedimentos que foram adotados na determinação das propriedades físicas, reológicas e químicas dos materiais produzidos.

Figura 28 – Fluxograma das atividades a serem desenvolvidas na Etapa 2



### 3.2.1 Caracterização Empírica

Os ligantes asfálticos foram avaliados para garantia de sua qualidade para utilização em campo por meio de ensaios empíricos conforme normativas da Agência Nacional de Petróleo (ANP), que é o agente regulador de produção e distribuição destes materiais no país.

Os ensaios, especificações e as respectivas normas, nacionais e internacionais, utilizados para sua caracterização dos ligantes asfálticos bem como os resultados obtidos para o CAP virgem utilizado nesta pesquisa são apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 – Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) brasileiros classificados por Penetração

Características	Unidades	CAP 50/70	Caracterização do CAP 50/70 desta pesquisa	Métodos	
				ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1 mm	50 a 70	55,0	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento, mín	°C	46	50,5	NBR 6560	D 36
Viscosidade Rotacional	cP	-	-	NBR 15184	D4402
a 135°C, SP 21, 20 rpm, mín		274	443,12		
a 150°C, SP 21, mín		112	219,64		
a 177°C, SP 21		57 a 285	79,73		
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	-	(-1,5) a (+0,7)	-1,0	-	-
Ponto de Fulgor, mín	°C	235	247	NBR 11341	D 92
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 min; Variação em massa, máx	% massa	0,5	0,2		D 2872
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	5	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín	%	55	63%	NBR 6576	D 5

Fonte: adaptado de DNIT 095/2006-ES

O Índice de Suscetibilidade Térmica (IST) foi calculado a partir da Equação 10. Este parâmetro permite avaliar o nível de suscetibilidade térmica do ligante em função dos ensaios empíricos de ponto de amolecimento e penetração.

$$IST = \frac{(500) \times (\log Penet.) + 20 \times (T_{PA}) - (1951)}{(120) - (50 \times (\log Penet.)) + (T_{PA})} \quad \text{Eq. 10.}$$

Onde:

$IST$  = Índice de suscetibilidade térmica, adimensional

$Penet$  = valor obtido no ensaio de penetração, em dmm

$T_{PA}$  = temperatura obtida no ensaio de ponto de amolecimento, em °C



Os parâmetros apresentados são válidos para o CAP 50/70 puro, ou seja, sem incorporação de qualquer agente modificador. Os intervalos das propriedades apresentadas são úteis como parâmetros de referência, uma vez que, a partir da incorporação das nanopartículas, espera-se que o material apresente propriedades superiores aos do ligante puro.

Para avaliar a separação de fases entre o ligante asfáltico e as nanopartículas incorporadas, os compósitos produzidos foram submetidos aos procedimentos teste de estabilidade à estocagem conforme os procedimentos descritos pelo DNIT-ME 384/99 e pela ASTM D7173. O ensaio consistiu em submeter as amostras em tubos padrão de 500mL e, após 72h em estufa a 163°C, realizar o ensaio de ponto de amolecimento de amostras de topo e de base do recipiente. A aprovação ou rejeição dos materiais neste critério é dado pela avaliação das diferenças obtidas pelo ponto de amolecimento entre o topo e a base que não devem diferir mais que 3°C.

### **3.2.2 Caracterização Reológica**

Além da caracterização empírica, foi realizada a caracterização reológica dos ligantes asfálticos utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) de modelo DHR-1, fabricado pela *TA Instruments*, do Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Este tipo de equipamento permitiu avaliar o comportamento dos ligantes asfálticos por desempenho, visando, portanto, a durabilidade e segurança das rodovias produzidas com estes materiais.

A caracterização reológica foi realizada utilizando a metodologia SUPERPAVE tanto dos ligantes virgens, obtidos diretamente da usina, como dos nanocompósitos (ligante + nanopartículas) desenvolvidos ao longo deste trabalho. Os ligantes foram posteriormente submetidos a procedimentos de envelhecimento propostos neste trabalho e avaliados por meio da determinação da Viscosidade Dinâmica, Grau de Desempenho, Fluência e recuperação de ligantes asfálticos determinados sob tensões múltiplas (MSCR), Avaliação da resistência à fadiga de ligantes asfálticos usando varredura de amplitude linear (LAS), Curva Mestre, Curva Black.

O Quadro 11 apresenta as análises reológicas que foram realizadas nos ligantes e as respectivas normas que ditam os procedimentos de ensaio.

Quadro 11 – Ensaio reológicos desenvolvidos nos ligantes da pesquisa

Ensaio reológicos	Norma
Viscosidade Dinâmica em Viscosímetro Brookfield	ASTM D 2196-18 ASTM D4402/D4402M-15 AASHTO T 316
Grau de Desempenho (PG)	ASSHTO T 315-2016 AASHTO M 320 ASTM D 7643-16
Fluência e Recuperação de Ligantes Asfálticos Determinados sob Tensão Múltipla (MSCR)	AASHTO M 332 AASHTO T 350 DNIT ME 423/2020
Varredura Linear de Amplitude (LAS)	AASHTO T 391-20 DNIT ME 439/2022
Curva Mestra	ASSHTO T 315-2016
Curva Black	ASSHTO T 315-2016

### 3.2.2.1 Comportamento reológico do ligante asfáltico na temperatura de processamento de mistura asfáltica

Os ensaios de viscosidade foram realizados em viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais da Brookfield. Este ensaio é utilizado na especificação brasileira (DNIT 095/2006) para verificação da qualidade do ligante asfáltico para fins de pavimentação. Nestes equipamentos, um corpo cilíndrico, denominado de *spindles*, são imersos no fluido contidos em uma cubeta no qual se mede o torque necessário para vencer a resistência viscosa do material analisado devido ao cisalhamento aplicado. Neste trabalho foram utilizadas 5 temperaturas distintas (135°C; 142°C; 150°C; 165°C; 177°C) para definição da curva de viscosidade, em centipoise (cP), em função das temperaturas aplicadas ao ligante asfáltico com utilização do *spindle* nº 21 seguindo os procedimentos normativos.

Análise de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento e de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento foram realizadas na temperatura de processamento de mistura asfáltica, para avaliar quanto a adição de nanopartículas de celulose influencia no comportamento Newtoniano do ligante asfáltico, na referida temperatura.

### 3.2.2.2 Energia de Ativação de Fluxo

A energia de ativação de fluxo é uma barreira a ser vencida até que o ligante adquira energia suficiente para fluir e a redução desta, logo significa menor demanda de energia e redução de gastos. No estudo de ligantes asfálticos, a energia de ativação de fluxo pode ser correlacionada com a viscosidade por meio da equação (11) denominada de equação de Arrhenius modificada:

$$\eta = A e^{E_f/RT} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde,

$\eta$  é a viscosidade dinâmica do líquido em cP

$E_f$  é a energia de ativação de fluxo em J/mol

R é constante dos gases (8,314 J. mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

A é a constante que depende da natureza de cada fluido.

A linearização da equação de Arrhenius modificada é representada matematicamente pela equação.

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_f}{RT} \quad \text{Eq. 12}$$

**onde**  $E_f = -E_a$

Traçando-se o gráfico de  $\ln \eta$  versus  $1/T(K)$  gera-se uma reta com um coeficiente angular  $\alpha = E_f/R$  donde se obtém a energia de ativação de fluxo.

Além disto, Bringel *et al.* (2009) explica que existe correlação entre a energia de ativação de fluxo, de modo que, quanto maior este parâmetro também será crescente a suscetibilidade térmica do ligante asfáltico. A suscetibilidade térmica está relacionada à energia de ativação de fluxo porque ela se refere à sensibilidade de um fluido às variações de temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a energia cinética das moléculas também aumenta, o que pode levar a uma diminuição da viscosidade do fluido e à redução da energia de ativação de fluxo necessária para iniciar o movimento das moléculas. Por outro lado, quando a temperatura diminui, a viscosidade aumenta e a energia de ativação de fluxo também aumenta, o que pode tornar o fluido mais difícil de ser movimentado.

### 3.2.2.3 Comportamento reológico do ligante asfáltico na temperatura de uso

O DSR é usado na determinação de parâmetros reológicos do ligante, simulando ocasiões na temperatura em que o asfalto se encontra exposto no revestimento do pavimento rodoviário. Em regime contínuo pode-se observar o comportamento da tensão com a taxa de cisalhamento e da viscosidade com a taxa de cisalhamento e em regime oscilatório pode-se observar o comportamento dos módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ), do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ), do ângulo de fase ( $\delta$ ),  $|G^*| \sin \delta$  e  $|G^*| / \sin \delta$ .

### 3.2.2.3.1 Grau de Desempenho (PG)

Para realização do ensaio no DSR, o ligante original e envelhecido a curto prazo em estufa RTFO, foi aquecido e moldado em matriz de silicone com dimensões de aproximadamente 25 mm de diâmetro e 1,0 mm de espessura. A recomendação do teste ASTM 6373-16 é de variar a temperatura de ensaio em degraus de 6°C sob frequência controlada de 10 rad/seg ou 1,59 Hz, correspondendo a uma velocidade de tráfego de 90km/h, com aplicação de um esforço de cisalhamento (torque) em regime oscilatório sob deformação controlada.

Neste ensaio foram obtidos os resultados de  $|G^*|$  e do ângulo de fase para que fosse calculado o parâmetro  $|G^*|/\sin(\delta)$ , dado em kPa, que é um parâmetro que representa a rigidez do material. Segundo a norma, para ligantes virgens os critérios de falha adotados no teste ocorrem quando atinge 1,0 kPa e para ligantes envelhecidos a curto prazo em estufa RTFO em 2,2 kPa.

### 3.2.2.3.2 Recuperação de Deformação sob Tensões Múltiplas (MSCR)

O ensaio de MSCR foi realizado de acordo com a norma AASHTO T350 e no Brasil, pelo DNIT ME 423/2020. Seguindo tais procedimentos, as amostras foram ensaiadas na temperatura de 64°C após submetidas ao procedimento de envelhecimento de curto prazo (RTFOT). Para realização do ensaio, as amostras foram submetidas a ciclos de carregamento e relaxação com 2 condições de carregamento, inicialmente com tensões 0,1 kPa e posteriormente 3,2 kPa, nas quais foram registradas as deformações plásticas e elásticas.

A compliância não recuperável foi calculada por meio da razão entre a deformação não recuperada e o nível de tensão aplicado para cada ciclo (Figura 28). Já a percentagem recuperada foi dada pela média da deformação recuperada total dividida pelo número de ciclos aplicados. As Equações 13 e 14 apresentam como foi realizado o cálculo. Foram realizados ensaios com três amostras sendo apresentados nos resultados, portanto, os valores médios e o desvio padrão amostral dos resultados obtidos.

$$J_{nr}(kPa^{-1}) = \frac{\varepsilon_{\text{não-recuperada}}}{\tau} \quad \text{Eq. 13}$$

$$Rec (\%) = \frac{\sum \varepsilon_{\text{recuperada}}}{\varepsilon_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{Eq. 14}$$

O  $J_{nr \text{ diff}}$  pode ser compreendido como a razão da diferença entre os  $J_{nr}$  obtidos para cada nível de tensão pelo  $J_{nr}$  obtido para a menor tensão, no caso, 0,1 kPa (Equação 15). Em que, o seu valor não deve ser superior a 75%, conforme a AASHTO M320. A ASTM D8239-18

recomenda nos casos em que o valor de  $J_{nr}$  for menor que 0,5, o requisito de  $J_{nr\ diff}$  não necessita ser avaliado. Nestes casos, segundo a norma, o ligante apresenta-se como muito rígido.

$$J_{nr\ diff} (\%) = \frac{J_{nr\ 0,1\ kPa} - J_{nr\ 3,2\ kPa}}{J_{nr\ 0,1\ kPa}} \times 100 \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

$J_{nr\ 0,1\ kPa}$  = compliância não-recuperável ao nível de tensão de 0,1 kPa

$J_{nr\ 3,2\ kPa}$  = compliância não-recuperável ao nível de tensão de 3,2 kPa

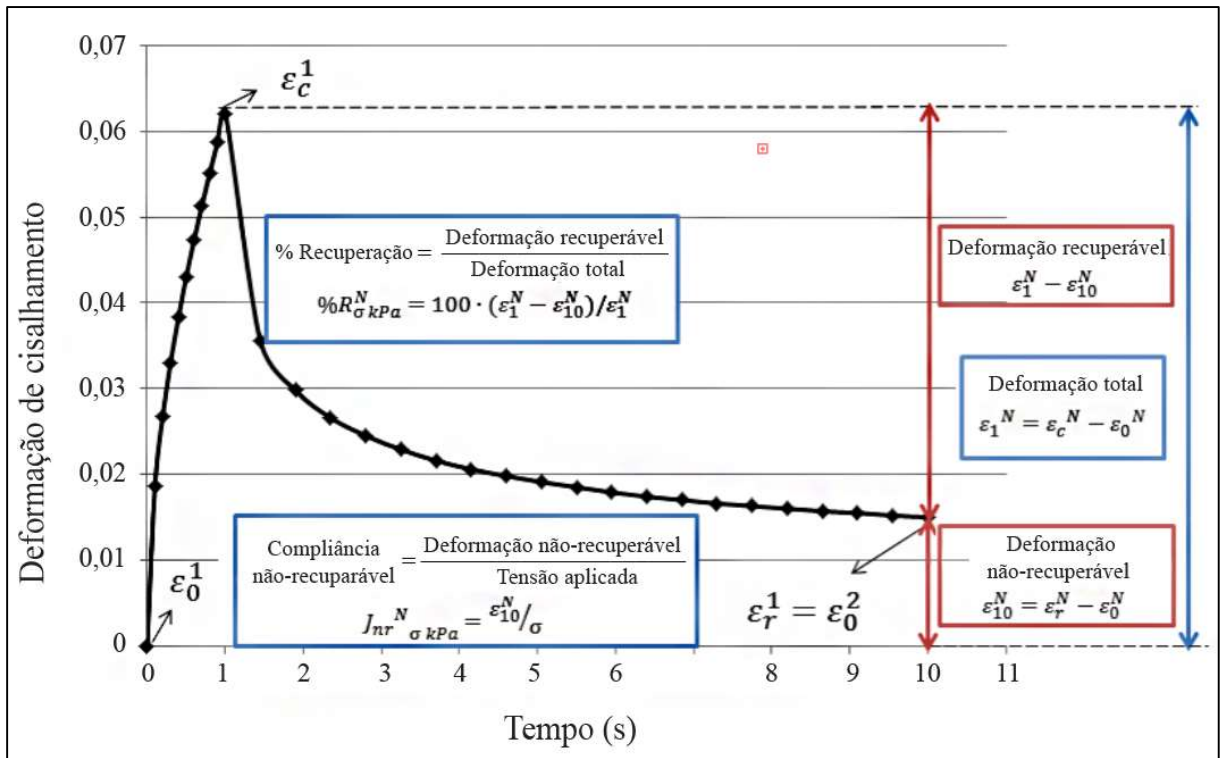


Figura 28 – XXXXXXXX

### 3.2.2.3.3 Dano em Varredura em Amplitude Linear (LAS)

Segundo a AASHTO TP 101 o dano que ocorre no ligante asfáltico durante o teste pode ser expresso matematicamente pela expressão da Equação 16. A Equação 17 apresenta o cálculo do parâmetro  $C$  que representa a integridade do material, em função dos módulos de cisalhamento dinâmico, que segundo a norma deve possuir valor unitário em inicialmente ( $C_{(t=0)} = 1$ ), indicando que o material ainda não sofreu dano, ou seja, possui 100% de integridade. A Equação 19 apresenta o cálculo do parâmetro  $\alpha$  apresentado na Equação 16.

$$S(t) = \sum_{i=1}^N [\pi \cdot \gamma_0^2 \cdot (C_{i-1} - C_i)]^{\alpha/1+\alpha} \cdot (t_i - t_{i-1})^{\alpha/1+\alpha} \quad \text{Eq. 16}$$

$$C(t) = \frac{|G^*|(t)}{|G^*|_{inicial}} \quad \text{Eq. 17}$$

$$\alpha = 1/m \quad \text{Eq. 18}$$

Onde:

$\gamma_0$  = nível de tensão aplicado, em porcentagem

$|G^*|$  = módulo de cisalhamento dinâmico, MPa

$m$  = coeficiente angular da curva plotada do log da frequência *versus* log do módulo de armazenamento ( $G'$ )

$t$  = tempo de teste, em segundos

A curva de dano característica, pode ser ajustada pela lei de potência, apresentada na Equação 17. Os parâmetros  $C_1$  e  $C_2$ , coeficientes do modelo, podem ser obtidos pelo melhor ajuste da curva de dados experimentais.

$$C = C_0 - C_1 \cdot (S)^{C_2} \quad \text{Eq. 19}$$

Hintz *et al.* (2011) apud. AASHTO TP 101 adaptaram a Equação 8, simplificando o cálculo pela linearização da Equação 20.

$$\log(C_0 - C) = \log C_1 - C_2 \cdot \log(S) \quad \text{Eq. 20}$$

A análise dos dados foi realizada em uma planilha de cálculo disponibilizada pelo *Modified Asphalt Research Center (MARC)* da Universidade de Wisconsin-Madison (UWM).

Para o tratamento dos dados de varredura de dano em amplitude de deformação (LAS) foi utilizado o método pseudo energia de deformação (PSE) para verificação dos parâmetros de fadiga do ligante asfáltico. A Equação 21 foi utilizada na determinação da vida de fadiga de ligantes asfálticos a partir do VECD, conforme Hintz *et al.* (2011). O parâmetro “A” foi obtido por meio da varredura de amplitude de deformação, e possui correlação positiva com a vida de fadiga, enquanto “B” foi obtido pela varredura de frequência e possui correlação negativa com a vida de fadiga.

$$N_f = A \cdot (\gamma_{m\acute{a}x})^{-B} \quad \text{Eq. 21}$$

Onde:

$N_f$  = Número de ciclos na ruptura;

$\gamma_{m\acute{a}x}$  = Amplitude de deformação (%) na qual deseja-se calcular o  $N_f$ ;

A e B = Parâmetros do ligante asfáltico.

A AASHTO TP101 expressa os termos A e B conforme apresentado pelas Equações 22 e 23.

$$A = \frac{f \cdot (Sf)^k}{k \cdot (\pi \cdot C_1 \cdot C_2)^\alpha} \quad \text{Eq. 22}$$

$$B = 2 \cdot \alpha \quad \text{Eq. 23}$$

Onde:

$f$  = frequência de carregamento (10Hz);

$S_f$  = dano acumulado na falha/ruptura

$$S_f = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_1}\right)^{1/C_2}$$

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

De acordo com Wang *et al.* (2015) a evolução do dano nas amostras de ligante asfáltico são baseadas da teoria do trabalho potencial de Schapery (1984). Esta teoria define que a taxa de evolução de dano pode ser expressa pela Equação 24:

$$\frac{dS}{dt} = \left(-\frac{\partial W^R}{\partial S}\right)^\alpha \quad \text{Eq. 24}$$

Onde:

$S$  = é a variável interna de estado que representa o dano;

$W^R$  = é o trabalho desenvolvido;

$\alpha = 1/m$ , onde  $m$  representa a inclinação da curva do módulo viscoelástico de cisalhamento dinâmico  $|G^*|_{LVE}$  da curva mestra;

O trabalho pode ser quantificado pela expressão (Equação 25) de densidade da pseudo energia de deformação (PSE):

$$W^R = \frac{1}{2} C(S) (\gamma^R)^2 \quad \text{Eq. 25}$$

Onde  $C(S)$  é a pseudo rigidez, determinada pela Equação 26:

$$C(S) = \frac{\tau_R}{\gamma_p^R \times DMR} \quad \text{Eq. 26}$$

Em que:

$\tau_p$  = é o pico efetivo de tensão de cisalhamento medido em um determinado ciclo;

$\gamma_{pi}^R$  = é o pico de pseudo deformação para um determinado ciclo

$DMR$  = é a taxa do módulo de cisalhamento dinâmico =  $|G^*|/|G^*|_{LVE}$ , imposto para eliminar a variabilidade entre as amostras avaliadas. Sendo equivalente ao  $C(t)$  proposto na AASHTO TP 101.

Ainda, pode-se definir  $\gamma_{pi}^R$  pela expressão (Equação 27):

$$\gamma_{pi}^R = \frac{1}{G_R} \gamma_{pi} \times |G^*|_{LVE} \quad \text{Eq. 27}$$

Sendo:

$|G^*|_{LVE}$  = é o módulo de cisalhamento dinâmico viscoelástico linear em uma data temperatura e frequência de carregamento;

$\gamma_{pi}$  = é o pico de deformação de cisalhamento em um determinado ciclo

$G_R$  = é um módulo de referência arbitrário, selecionado para ser igual a 1, o que implica que a pseudo-deformação é equivalente a tensão viscoelástica linear, que é resposta a um nível de carregamento imposto.

Conseqüentemente, para o caso em que o ciclo de carregamento no reômetro de cisalhamento dinâmico possui deslocamento zero pode-se resumir a expressão anterior a Equação 28:

$$\gamma_{pi}^R = \gamma_{pi} \times |G^*|_{LVE} \quad \text{Eq. 28}$$

Portanto, o dano pode ser calculado de maneira semelhante ao apresentado na Equação 14, pela expressão da Equação 29:

$$S(t) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{DMR}{2} \cdot (\gamma^R)^2 \cdot (C_{j-1} - C_j) \right]^{\alpha/1+\alpha} \cdot (t_j - t_{j-1})^{\alpha/1+\alpha} \quad \text{Eq. 29}$$

Os índices  $j$  na expressão indicam cada ciclo do ensaio. A integridade do material permanece da mesma maneira apresentada na Equação 30. Por fim, a previsão da vida de fadiga de ligantes asfálticos em termo dos ciclos de fadiga ( $N_f$ ) para cada qualquer amplitude de deformação pode ser determinado pela Equação 28:

$$N = \frac{f \cdot 2^\alpha \cdot S^{1-\alpha} C_{2+\alpha}}{(1 - \alpha C_{2+\alpha})(C_1 C_2)^\alpha (|G^*|_{LVE} \cdot \gamma_p)^{2\alpha}} \quad \text{Eq. 30}$$

No qual

$f$  = é a frequência de carregamento utilizado no teste de fadiga

### 3.2.2.3.4 Curva Mestra

Na realização do procedimento para traçado das curvas mestras para os ligantes asfálticos, inicialmente foi realizada uma varredura de frequência com as amostras em dimensões de 25mm de diâmetro e 1mm de espessura, para avaliar em qual faixa que o material se comporta no regime viscoelástico linear (LVER). De acordo com o relatório 369-A da SHRP



(1994), quando inserido nos intervalos das pequenas deformações da região viscoelástica linear (LVER), o módulo  $|G^*|$  independe do nível de tensão ou deformação aplicado. Portanto, a independência do nível de tensão foi verificada aplicando-se uma taxa crescente de deformação na amostra, observando-se os valores de tensão e módulo de cisalhamento dinâmico desenvolvidos. Foi utilizado então o critério adotado no relatório da SHRP para determinação da transição do LVER para o regime não linear caracterizado pelo valor do módulo de cisalhamento ( $|G^*|$ ) inferior a 95% do módulo de cisalhamento inicial ( $|G^*_{0}|$ ).

Após a primeira etapa do ensaio, as amostras com os ligantes puros e modificados foram submetidas a um procedimento de deformação controlada, onde foram aplicadas rotinas de variação da frequência de carregamento (0,1 a 100 Hz) e de temperaturas (5 a 65°C) para correlacionar os parâmetros reológicos do comportamento do material com relação ao módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase. Com os dados obtidos nesta fase foram traçadas as curvas denominadas isócronas.

Em seguida, a partir da aplicação do tTSP para o ligante como uma função da temperatura (T) e na amplitude de frequências (f) avaliadas, foi estabelecida uma nova função para uma temperatura de referência ( $T_{ref}$ ), neste caso de 25°C, e da faixa de frequência reduzida ( $f_{red}$ ) aplicando um fator de conversão para translação horizontal, matematicamente conforme as Equações 31 e 32.

$$|G^*|(t, T) = |G^*|(T_{ref}, f_{red}) \quad \text{Eq. 31}$$

$$f_{red} = f \cdot a_T \quad \text{Eq. 32}$$

Onde:

$t_{red}$  = tempo reduzido

$a_T$  = fator de conversão horizontal para uma temperatura T

T = temperatura

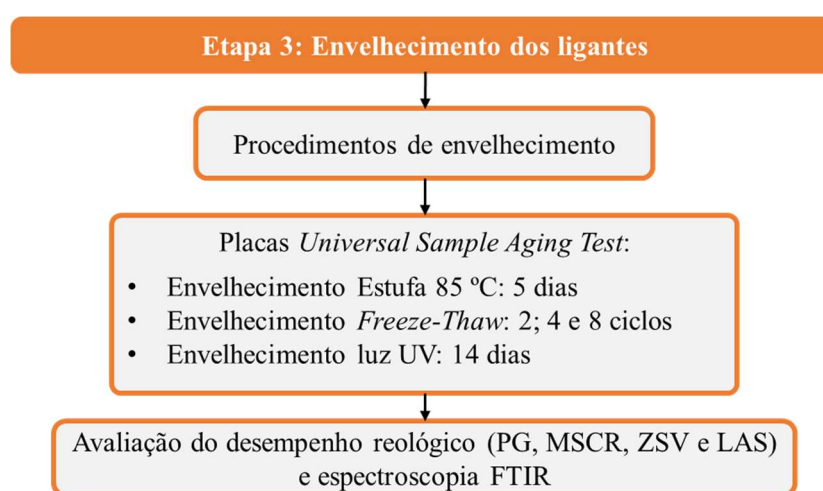
$T_{ref}$  = temperatura de referência

A partir dos dados obtidos no tratamento das isócronas das curvas mestras foram plotadas as curvas espaço-black, onde no eixo das abscissas estão inseridos os valores dos módulos de cisalhamento dinâmicos ( $|G^*|$ ) e no eixo das ordenadas os valores de ângulo de fase (°). Desta forma pode-se avaliar o comportamento quanto ao ângulo de fase para valores diferentes de rigidez para o material com diferentes temperaturas utilizando uma determinada temperatura de referência, que neste caso foi de 25°C.

### 3.3 Etapa 3: ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES NÃO MODIFICADOS E MODIFICADOS

Após realização das Etapas 1 e 2 do trabalho, os ligantes foram submetidos aos diferentes procedimentos de envelhecimento. O principal objetivo foi de avaliar as propriedades dos materiais e compará-las antes e após os procedimentos a fim de verificar o seu nível de degradação e o efeito que os materiais incorporados produziram nas misturas desenvolvidas conforme apresentado no fluxograma na Figura 29.

Figura 29 – Fluxograma das atividades desenvolvidas na Etapa 3



#### 3.3.1 Envelhecimento dos ligantes em placas USAT

A metodologia de envelhecimento por placa USAT (Universal Sample Asphalt Testing) foi desenvolvida por Farrar *et al.* (2014) e tem os procedimentos descritos no relatório da *Federal Highway Administration* (FHWA) de número HRDI-10 493-3090.

As placas tipo USAT permitem envelhecer cerca de 3g de ligante asfáltico com metodologias que podem substituir os envelhecimentos RTFOT e PAV. Essa quantidade de material é suficiente para determinação de suas propriedades reológicas, uma vez que cada amostra de 25mm de diâmetro e com 1mm de espessura do reômetro consome cerca de 0,5g de ligante para realização dos ensaios de PG, MSCR e Curva Mestre. O intuito deste procedimento, no entanto, foi de utilizar um molde com dimensões e quantidade de material suficiente para realização dos procedimentos de envelhecimento desta pesquisa.

Na realização do envelhecimento de longo prazo, as amostras de ligante asfáltico foram dispostas em superfícies metálicas (Figura 30) de modo que fosse utilizado um filme asfáltico de 0,3mm de espessura, seguindo os procedimentos de Farrar *et al.* (2014). Em seguida, as

amostras foram submetidas ao envelhecimento em estufa a temperatura de 85°C durante 5 dias. Neste estudo, foram confeccionadas placas com as dimensões 14x8 cm, permitindo obter maior quantidade de amostra do resíduo de ligante asfáltico após a realização dos procedimentos de envelhecimento.

Figura 30 – Placas produzidas para simulação de envelhecimento



Fonte: O Autor

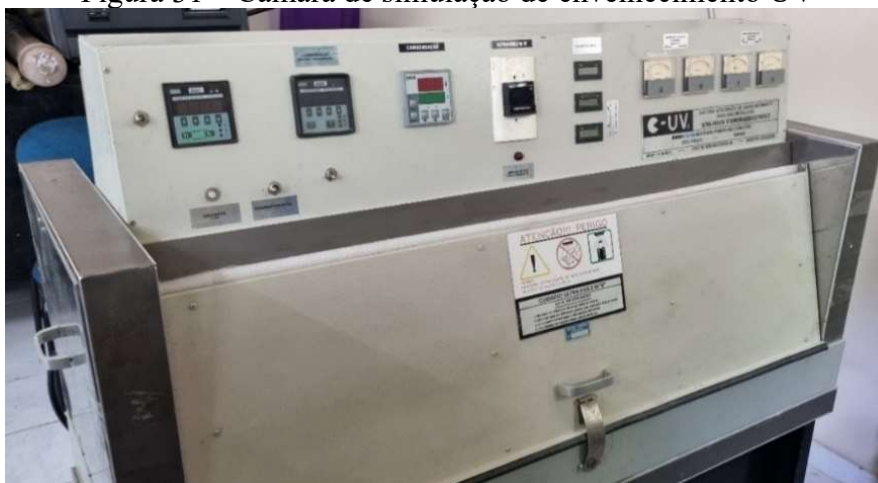
### 3.3.2 Envelhecimento dos ligantes por radiação ultravioleta (UV).

As misturas produzidas foram avaliadas com relação ao envelhecimento UV por exposição à radiação ultravioleta em um laboratório da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMat da UFCG. A análise do impacto dessa radiação nos ligantes asfálticos utilizados neste estudo foi fundamentada em estudos anteriores realizados por Socal (2005), Du *et al.* (2015), Zhang *et al.* (2015), Cravo (2016) e Cheraghian (2020).

Os ligantes após processados na estufa RTFOT foram dispostos nas placas USAT e colocada em uma câmara para realização dos envelhecimentos UV. A câmara de Envelhecimento Acelerado e Intemperismo para Não Metálicos que emite radiação Ultravioleta (C-UV Standard) por condensação foi fabricada pela COMEXIM Matérias Primas Indústria e Comércio LTDA (Figura 31) e possui 8 fontes de radiação UVA e UVB que permitem simular os efeitos da luz solar. O comprimento de onda, temperatura e intensidade de radiação foram de 315 nm, 60 °C e 550 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>.

As amostras de ligante asfáltico foram previamente envelhecidas a curto prazo em estufa RTFOT e em seguida foram dispostas nas placas USAT com espessura de um milímetro para então serem submetidas ao envelhecimento UV na C-UV Standard pelo período de 14 dias. O período de exposição foi escolhido com base nos trabalhos de Bao *et al.* (2019) e Wu *et al.* (2019) que avaliaram a exposição de ligantes e misturas asfálticas sob efeito da radiação UV.

Figura 31 – Câmara de simulação de envelhecimento UV



Fonte: O Autor

Após realização dos procedimentos de envelhecimento os ligantes puros e modificados foram novamente avaliados reologicamente para verificação das alterações de suas propriedades por estes procedimentos.

### 3.3.3 Envelhecimento Freeze-Thaw

Para avaliar os efeitos da variação de temperatura nas amostras de ligante asfáltico foi tomado como referência os estudos de NIAN *et al.* (2018) e CHEN *et al.* (2021). Os ligantes foram dispostos em placas USAT e dispostos em estufa a 85°C durante 12 horas. Após esse período, as placas com as amostras foram dispostas em um freezer sob a temperatura de -18°C (Figura 32), onde permaneceram por mais 12 horas. Esse conjunto de fases de aquecimento e resfriamento consistiu em um ciclo de gelo-degelo. Os protocolos de envelhecimento adotados foram de 2, 4 e 8 ciclos com a finalidade de comparar a evolução do envelhecimento nas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos virgem e nanomodificados.

Figura 32 – Amostras de ligante asfáltico dispostas em placas USAT dispostas em ciclo de congelamento



Fonte: O Autor

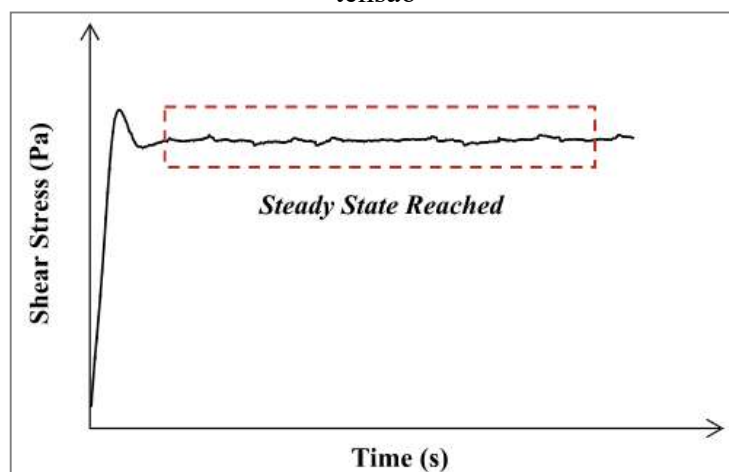
### 3.3.4 Viscosidade em Cisalhamento Zero (ZSV)

Além dos ensaios descritos no tópico 3.2.2 da caracterização reológica, nesta etapa foi realizado o ensaio de ZSV, seguindo os procedimentos da Norma CEN/TS 15325 (2008) que determina os procedimentos para determinação da *zero-shear viscosity* em ligantes asfálticos utilizando o DSR. Foram adotados neste trabalho os procedimentos propostos por Zeiada *et al.* (2022), no qual os autores utilizaram a temperatura de 60°C para avaliação deste parâmetro. Esta temperatura foi selecionada para associar o comportamento do ligante quanto ao parâmetro de deformação permanente em misturas asfálticas, que também é avaliado nesta mesma condição.

Neste trabalho, os autores avaliaram três procedimentos distintos para determinação da ZSV: varredura de frequência (*frequency sweep test*) varredura da taxa de cisalhamento (*shear rate sweep test*) e o teste de fluência (*creep test*). Os autores concluíram que aquele que apresentava resultados precisos e consumia menor tempo de ensaio para ligantes não modificados por polímeros seria o teste de fluência. Sendo este, portanto, escolhido como procedimento adotado nesta pesquisa.

Antes de iniciar o teste é necessário determinar, para o ligante analisado, o tempo necessário para atingir a estabilidade da tensão aplicada (*steady state*). Para isto, coleta-se os dados do reômetro de resposta da tensão da amostra em função do tempo de ensaio (Figura 33).

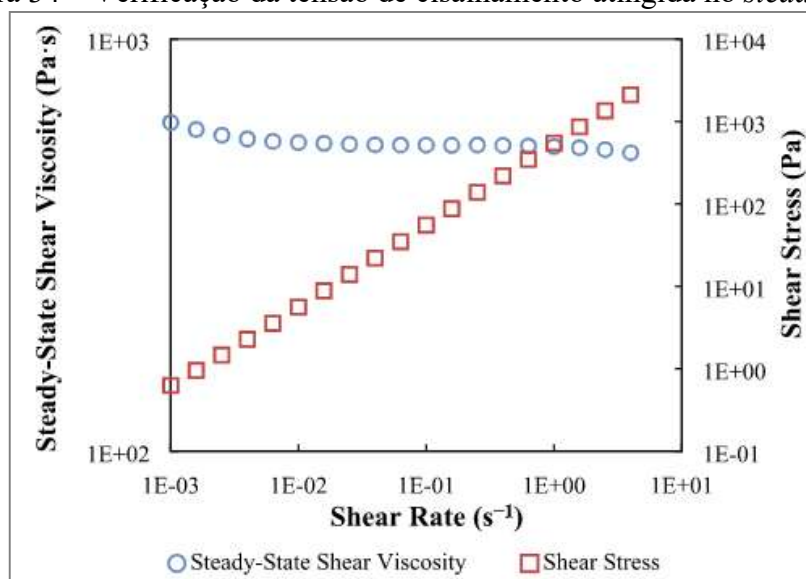
Figura 33 – Identificação do steady state para ligantes puros durante teste de varredura de tensão



Fonte: Zeiada *et al.* (2022)

A amostra deve apresentar nestas condições, deformação de cisalhamento crescente para uma taxa de cisalhamento constante, conforme apresentado na Figura 34.

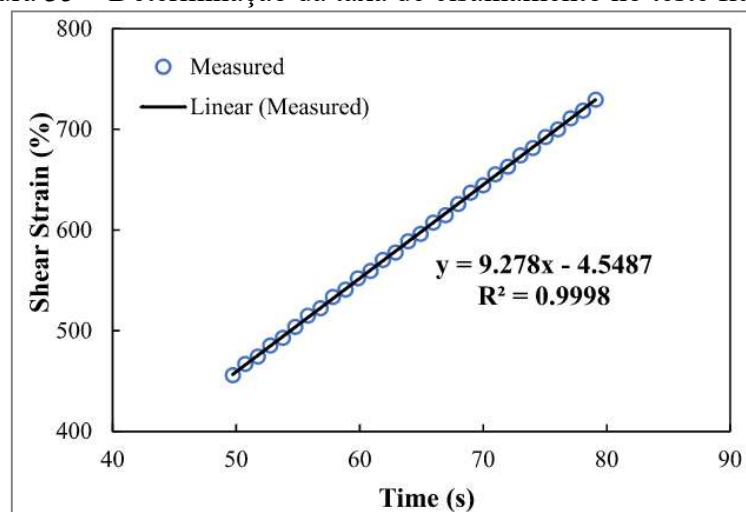
Figura 34 – Verificação da tensão de cisalhamento atingida no *steady state*



Fonte: Zeiada *et al.* (2022)

A metodologia do ensaio consistiu em aplicar uma tensão de cisalhamento de 50Pa, conforme descrito na Norma CEN/TS 15325 (2008), em uma amostra de ligante asfáltico aquecida a 60°C e medir as deformações de cisalhamento. Em seguida, foi construído um gráfico (Figura 35) com os dados de deformação de cisalhamento *versus* tempo de ensaio. A taxa de deformação, para a tensão aplicada na amostra durante o ensaio, foi definida pela inclinação da equação da reta obtida, e a ZSV foi calculada dividindo-se o valor da tensão pela taxa de deformação de cisalhamento média. O tempo de relaxação após a aplicação da carga de fluência foi determinado a partir da varredura de cisalhamento, conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Determinação da taxa de cisalhamento no teste fluência



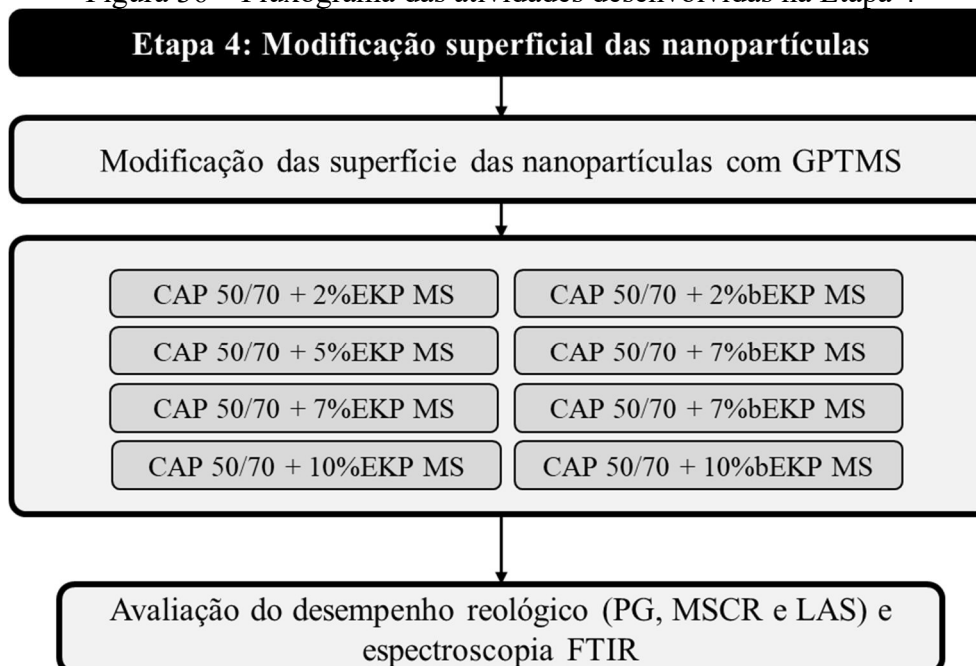
Fonte: Zeiada *et al.* (2022)

### 3.4 ETAPA 4: MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DAS NANOPARTÍCULAS

A incorporação de materiais para modificação de ligantes asfálticos podem apresentar separação de fases entre o produto incorporado e a matriz asfáltica ou ausência de interação e/ou reação. No caso do presente trabalho, apesar de não apresentar corpo de fundo durante a realização das misturas produzidas, optou-se por realizar a modificação superficial das nanopartículas devido à natureza de aglomeração entre si das partículas devido ao seu tamanho reduzido resultante da energia livre de Gibbs. O objetivo final foi de possibilitar o desenvolvimento de uma superfície que fosse tanto repulsiva entre si nas nanopartículas como também houvesse a possibilidade de permitir interação com a matriz asfáltica.

Os teores escolhidos para a modificação superficial foram os de 2% e 5% em função destes terem apresentado desempenho reológico superior com relação à deformação permanente que os teores inferiores de 0,5% e 1,0%. Seguindo esta linha de raciocínio, adotou-se ainda a modificação dos ligantes por incorporação dos teores de 7% e 10% para que fosse verificado quais efeitos reológicos seriam provocados nos ligantes modificados e se ocorreria saturação da mistura pela incorporação de teores elevados ou se ocorreriam ganhos nas propriedades reológicas de MSCR e/ou LAS. A Figura 36 apresenta o fluxograma das atividades desenvolvidas na Etapa 04.

Figura 36 – Fluxograma das atividades desenvolvidas na Etapa 4



Inicialmente, com base nas pesquisas de Marinho (2017), foi realizada a modificação superficial das nanopartículas com a utilização de ácido oleico. As nanopartículas durante o

processo de secagem apresentaram aspecto de separação de fases com aglomerado e carbonização, conforme apresentado nas Figuras Figura 37 e Figura 38.

Figura 37 – Solução de nanopartículas na modificação com ácido oleico

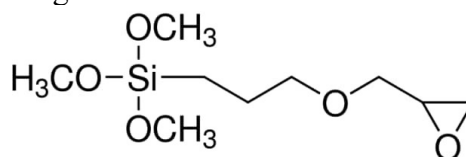


Figura 38 – Nanopartículas após modificação superficial com ácido oleico



Posteriormente, optou-se pela utilização do 3-Glycidyloxypropyl) trimethoxy-silane (GPTMS) (Figura 39), justificado pela utilização deste material em pesquisas que o utilizam na modificação de nanopartículas com a mesma finalidade de reduzir a energia superficial (DHALI *et al.* (2022) e garantir maior afinidade com o ligante asfáltico uma vez que a terminação epóxi pode promover reações de ligação com as moléculas de resina e/ou asfaltenos (SOUSA NETO, 2019). Pelo outro lado, o átomo de silício poderá reagir com as moléculas de celulose pela sua substituição.

Figura 39 – Molécula do GPTMS



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/>

A modificação de ambas as nanopartículas (EKP e bEKP) com silano foi realizada seguindo as etapas descritas por Frank *et al.* (2018) com algumas modificações:

- Uma solução com etanol e água na proporção 1,5:1 foi preparada com adição de ácido clorídrico para ajustar o pH para aproximadamente 4,0;
- O silano foi adicionado à solução onde permaneceu por cerca de 2 horas sob agitação (500 r.p.m) para que fosse hidrolisado;



- Em seguida, as nanopartículas foram adicionadas à solução onde permaneceram por mais 2 horas e 30 minutos sob a temperatura de aproximadamente 48°C. Para garantir que a temperatura, o balão de fundo chato foi submetido a banho-maria com água. Uma coluna de condensação foi montada com a finalidade de manter os vapores da reação contidos no processo (Figura 40);
- Ao final da fase anterior, a suspensão foi aquecida até 75°C durante 15 minutos para que ocorresse adesão do agente modificador (silano) na superfície das nanopartículas de celulose;
- As nanopartículas foram colocadas em estufa a 110°C durante 30 minutos para que houvesse a cura da modificação superficial;
- Por fim, o material foi dispersado novamente em acetona (99%) para lavagem e remoção do agente silano que não reagiu com as nanopartículas e em seguida disposto em estufa a 75°C para secagem.
- O material modificado superficialmente foi então macerado para serem utilizados na incorporação aos ligantes asfálticos (Figura 41).

Figura 40 – Coluna de condensação utilizada na modificação superficial das nanopartículas



Figura 41 – GPTMS fabricado pela Sigma-Aldrich



## 4 RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos para as propriedades químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos estudados durante a fase experimental desta pesquisa. Os tópicos deste capítulo foram divididos a partir das etapas descritas no tópico de materiais e métodos.

### 4.1 ETAPA 01

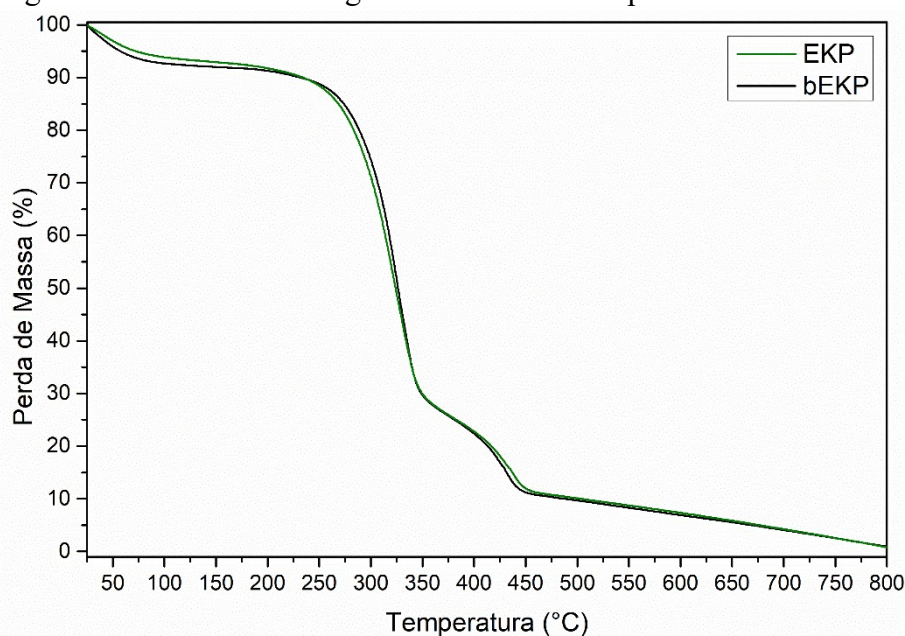
A Etapa 1 consistiu na seleção dos ligantes asfálticos e nanopartículas para elaboração das misturas entre os dois materiais formando compósitos de ligante modificado com teores de nanopartículas de fibras de celulose (CNF) nos teores de 0,5%, 1,0%, 2,0% e 5,0%.

Para as CNF avaliou-se propriedades físicas e morfológicas conforme fluxograma da Etapa 01, obtendo os resultados descritos a seguir.

#### 4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada como ferramenta para avaliar o comportamento do material frente à variação de temperatura gradativamente crescente, como aquela que ocorre durante os procedimentos de modificação de ligantes asfálticos. A Figura 42 apresenta os resultados obtidos para as duas nanopartículas utilizadas neste trabalho.

Figura 42 – Análise Termogravimétrica das nanopartículas de celulose



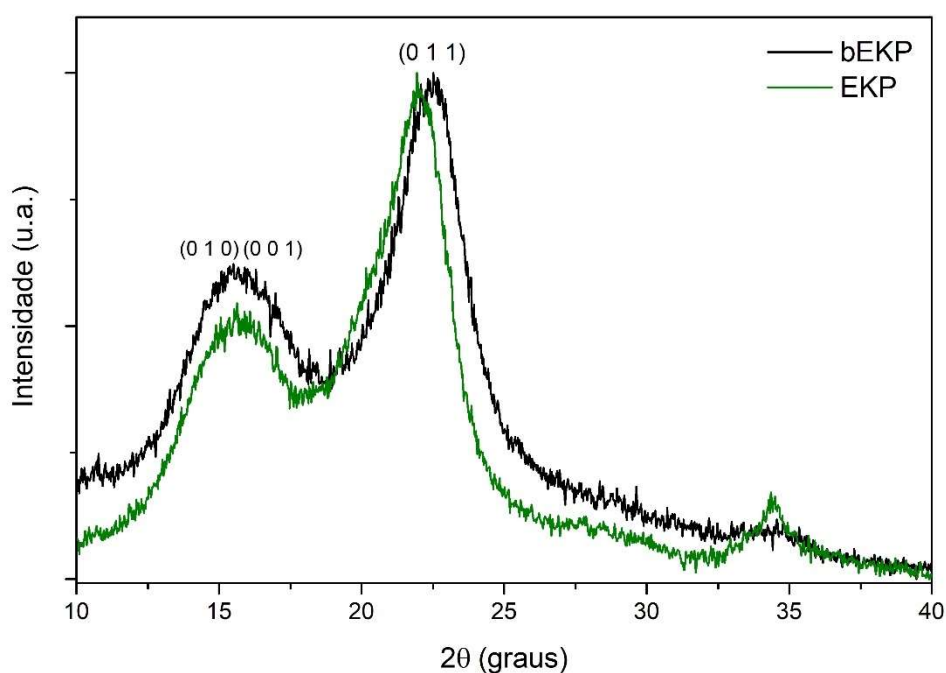
A partir da figura apresentada para as análises térmicas é possível verificar que ambos os materiais apresentaram comportamento semelhante, nas quais houve perda de massa inicial (10%) relacionada à umidade residual e que em seguida se manteve constante até cerca de 270 °C onde a taxa de perda de massa tornou-se crescente. Em ambos os casos no intervalo até 380°C, final do ensaio, a massa residual foi de cerca de 5% da massa inicial.

Diante dos resultados, verifica-se a partir deste procedimento que o material possui estabilidade térmica durante o processo de incorporação ao ligante asfáltico, já que as temperaturas praticadas na fabricação de misturas asfálticas da região com utilização do CAP 50/70 são de cerca de 150°C e se alinhando também com as temperaturas de incorporação de materiais em ligantes asfálticos conforme já retratado na revisão da literatura (Quadro 2).

#### 4.1.2 Difração de Raio-X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado para avaliar de maneira qualitativa as amostras de nanocelulose utilizadas nesta pesquisa. Foram avaliadas, portanto, as estruturas cristalinas das nanopartículas baseado nos padrões de interferência de radiação X difratada. Na Figura 43 é possível observar que os picos para ambos os materiais (EKP e bEKP) correspondem ao padrão de celulose de referência de Nishiyama *et al.* (2003) demonstrando a pureza do material. Do ponto de vista da estrutura cristalina ambos os materiais se comportam de maneira semelhante sem destaques que justifique distinção dos materiais entre si.

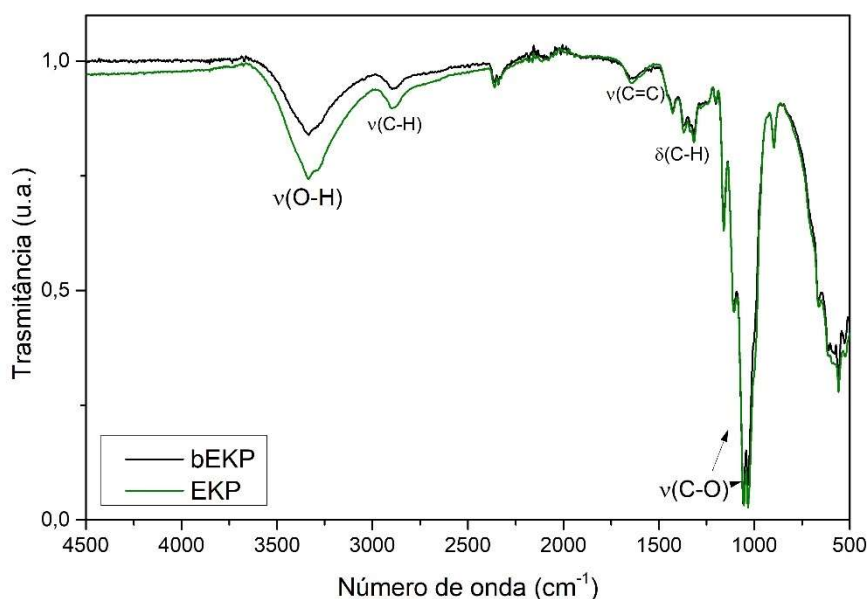
Figura 43 – Difração de Raio-X das nanopartículas de celulose



### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia (Figura 44) foi realizada para identificar os padrões de transmitância das nanopartículas de celulose. Os picos presentes em ambos os espectros, são de regiões características das moléculas de celulose (carboidrato) e que não alteradas durante a reação (total ou parcial). São eles estiramentos para O-H ( $3.000-3.600\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1.030-1.150\text{ cm}^{-1}$ ).

Figura 44 – Espectroscopia na região do infravermelho para as nanopartículas de celulose



### 4.1.4 Considerações Etapa 1

A partir das análises de DRX foi possível confirmar a pureza das amostras de nanocelulose com os picos e bandas condizentes com o padrão calculado para este tipo de material. Já na análise de TGA verificou-se que apenas a partir de  $260^{\circ}\text{C}$  que ocorreria perda de massa significativa das amostras, de modo que sua estabilidade térmica ocorre nas temperaturas de trabalho de misturas asfálticas.

As curvas de FTIR, obtidas para as nanocelulose e os ligantes asfálticos puro e modificados pela incorporação do material, apresentam os picos de ocorrência da celulose, confirmando tratar-se de um material em sua composição e estrutura molecular, o que corrobora com os resultados obtidos na análise termogravimétrica. Do ponto de vista qualitativo do FTIR, as amostras EKP e bEKP são iguais. O processo de branqueamento da nanocelulose a lavagem altera a coloração do material, mas não interfere na sua composição e nem na configuração molecular como observado no espectrograma obtido por DRX.

## 4.2 ETAPA 2

A partir da produção dos compósitos realizados na Etapa 01, prosseguiu-se para a Etapa 2 que se consistiu na determinação das propriedades empíricas e reológicas dos ligantes asfálticos com a finalidade de avaliar o desempenho dos materiais.

### 4.2.1 Determinação das propriedades físicas empíricas

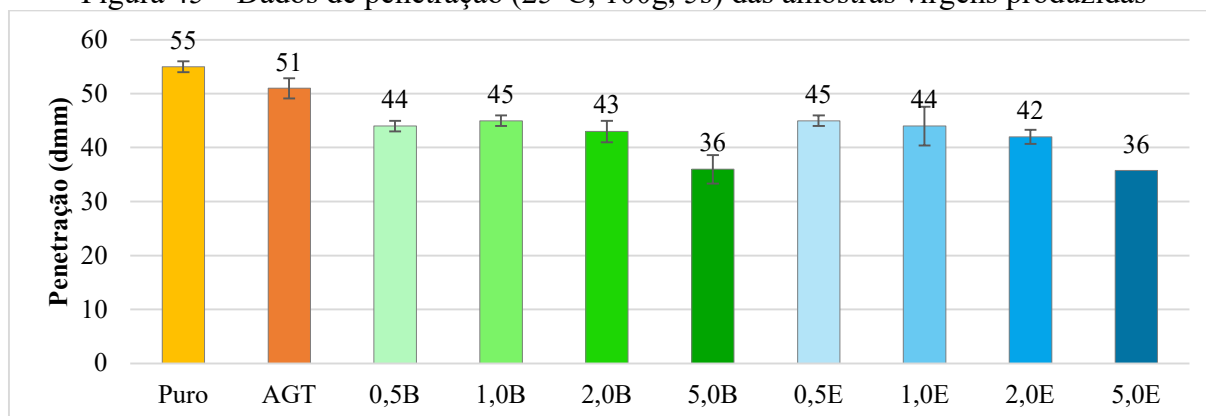
As amostras foram produzidas nas condições de ligante puro, agitado e modificado pela incorporação de CNF EKP e bEKP. Nas seções a seguir, estão apresentados e discutidos os resultados obtidos das propriedades dos materiais asfálticos nas condições virgem.

#### 4.2.1.1 Penetração

A

Figura 45 apresenta a média das determinações de penetração (25°C, 100g, 5s) em décimos de milímetros (dmm). Nota-se a partir do gráfico apresentado que para o ligante na condição virgem e após o procedimento de agitação ocorre alteração nos valores das penetrações, sendo reduzido em cerca de 8% nas amostras AGT, este fenômeno que pode ser relacionado a perda de componentes voláteis do ligante asfáltico durante o processo de agitação ocasionado pelo tempo de exposição a temperatura.

Figura 45 – Dados de penetração (25°C, 100g, 5s) das amostras virgens produzidas



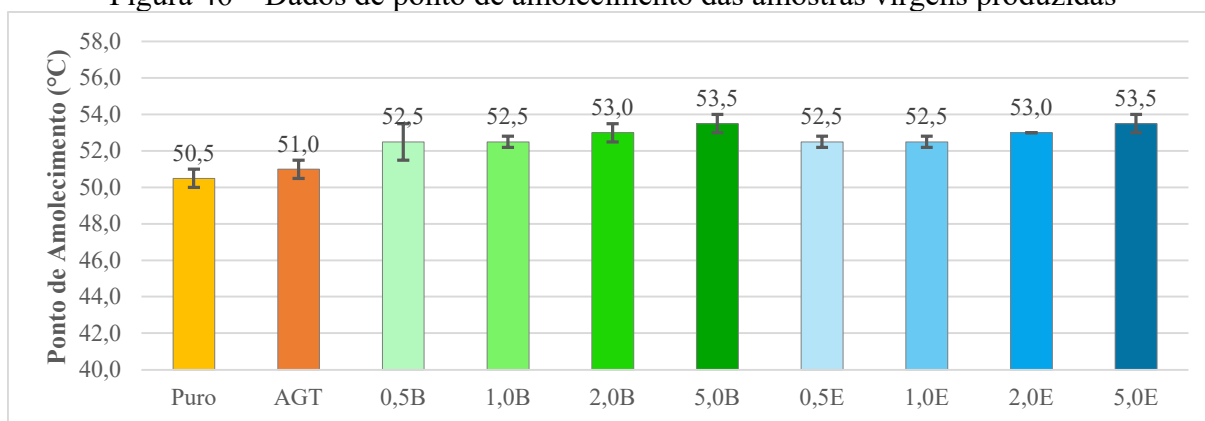
Com relação às amostras de ligante modificados, na medida em que se incorporou maiores teores de nanopartículas, EKP ou bEKP, ocorreu a diminuição dos valores de penetração. Para ambos os materiais a resposta foi semelhante, indicando inicialmente que não existe diferença significativa entre as amostras produzidas. Este comportamento de diminuição da penetração é esperado uma vez que ocorreu a incorporação de nanopartículas na matriz asfáltica como demonstrado nos estudos de Zhang *et al.* (2015), Wang *et al.* (2020) e Amini &

Hayati (2020). Abdel-Wahed *et al.* (2020) e Babagoli *et al.* (2022) que explicam que o decréscimo dos valores de penetração pode ser atribuído a presença das nanopartículas que limitam o movimento das cadeias moleculares do ligante asfáltico. Além disto, verificou-se que o comportamento obtido para ambos os materiais foi semelhante.

#### 4.2.1.2 Ponto de Amolecimento

A Figura 46 apresenta a média de dois valores de ponto de amolecimento (PA). Assim como verificado nos resultados de penetração, o procedimento de agitação do ligante asfáltico puro não influenciou significativamente os resultados de ponto de amolecimento. Para os ligantes com incorporação das nanopartículas verifica-se o aumento dos valores de ponto de amolecimento com o aumento da concentração de nanopartícula de celulose, o que corrobora com os resultados obtidos no ensaio de Penetração, uma vez que nos dois ensaios as amostras apresentam comportamento inversamente correlatos, diminuição da penetração e consequentemente aumento do ponto de amolecimento. Amini & Hayati (2020) explicam que ligantes asfálticos com maiores pontos de amolecimento tendem a apresentar maior resistência à deformação permanente sob temperaturas mais elevadas.

Figura 46 – Dados de ponto de amolecimento das amostras virgens produzidas



Os resultados obtidos concordam com aqueles encontrados pela literatura. Zhang *et al.* (2015) e Nejad *et al.* (2014) estudaram a incorporação de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO<sub>2</sub> observando que a incorporação do material nanoparticulado confere valores de pontos de amolecimentos superiores, em cerca de 8%, aos do ligante puro. O trabalho de Wang *et al.* (2019), que incorporou nanopartículas de óxidos de grafeno e nanotubos de carbono, também apresentou maiores pontos de amolecimentos com o aumento da concentração de incorporação de nanopartícula ao ligante asfáltico. O aumento do ponto de amolecimento atribui maior resistência a fluidez ao ligante asfáltico com o aumento da temperatura e isto tem

relevância para o CAP 50/70, que é o material mais utilizado na região Nordeste do Brasil para construção de pavimentos flexíveis, e que pode atingir temperaturas superiores aos do ponto de amolecimento.

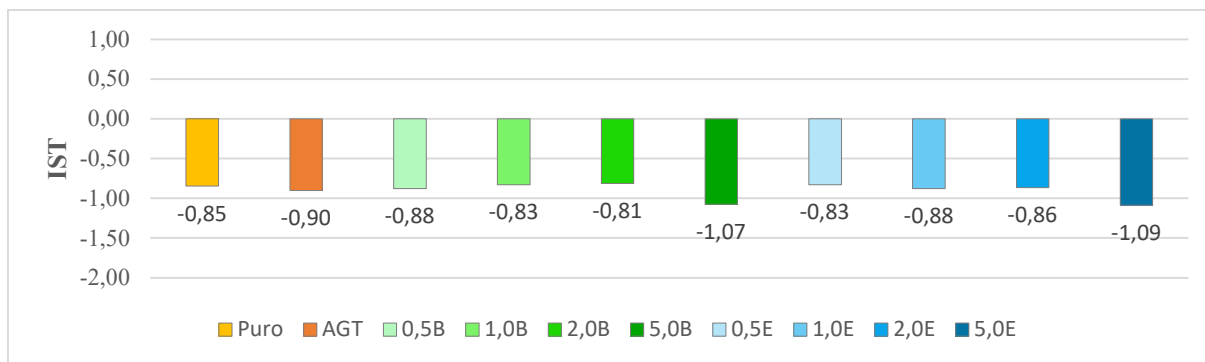
#### 4.2.1.3 Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)

O índice de suscetibilidade térmica é um indicador do comportamento do ligante asfáltico frente a variações de temperatura a partir dos dados obtidos nos testes de penetração e ponto de amolecimento. Ligantes asfálticos que possuem menor suscetibilidade a redução de temperatura refletem maiores valores de IST. De acordo com Da Graça *et al.* (2019) e Abed e Al-Haddad (2020), valores de IST superiores a +2 indicam ligantes asfálticos de baixa suscetibilidade a temperatura, possivelmente oxidados ou envelhecidos que podem tornar-se quebradiço sob baixas temperaturas. Enquanto ligantes que apresentem valores inferiores a -2 possuem excessiva suscetibilidade a altas temperaturas tornando-se moles rapidamente sob efeito do calor. Portanto, os ligantes apresentam suscetibilidade térmica mais adequada dentro deste intervalo (-2 a +2), apresentando elasticidade e considerados indicados para serviços de pavimentação.

A partir dos resultados de IST apresentados na

Figura 47, é possível observar que a incorporação das nanopartículas causou alterações nos valores deste parâmetro. Este comportamento é esperado uma vez que seu cálculo depende diretamente dos valores de ponto de amolecimento e de penetração. Verificou-se que para teores de até 2% de nanopartículas incorporadas, o IST foi reduzido a valores inferiores aos do ligante puro e ligante apenas agitado. Contudo, apesar dos teores de 5% de nanopartículas incorporadas permitirem atingir valores de IST pouco superiores aos do ligante puro, pode-se afirmar, de modo geral, que os ligantes com a modificação das nanopartículas encontram-se dentro do intervalo considerado adequado para uso dos materiais em aplicações de misturas asfálticas apresentando suscetibilidade térmica dentro do intervalo preconizado pela literatura.

Figura 47 – Índice de Suscetibilidade Térmica para os compósitos produzidos



Os valores negativos para todas as amostras analisadas podem ser efeito do tipo de ligante estudado. O CAP 50/70 é considerado um ligante asfáltico “mole” e que se torna fluido mais rapidamente sob a ação da temperatura, quando comparado a outros tipos de ligante asfáltico como o 30/45, de comportamento mais rígido, ou um asfalto modificado com polímero, *eg.* 55/75; 60/85.

#### 4.2.1.4 Verificação da separação de fases do ligante asfáltico modificado no estado fundido

O ensaio de separação de fase é utilizado na avaliação de ligantes asfálticos modificados pela incorporação de outros materiais (e.g. polímeros, borracha etc.). Quando realizada a incorporação de nanopartículas, estas possuem a tendência de se aglomerar devido à sua elevada energia superficial o que interfere em sua dispersão na matriz asfáltica.

O ensaio foi realizado com as amostras nos teores de 0,5, 1, 2 e 5% para ambas as de nanopartículas incorporadas ao CAP 50/70, onde foi verificado que as variações ocorridas entre os pontos de amolecimento das amostras coletadas no topo e na base dos tubos contendo amostras ficaram dentro do intervalo estabelecido pela Norma NBR 15166 ( $< 3^{\circ}\text{C}$ ). A Tabela 5 mostra os valores de topo e de base obtidos para as amostras em estudo, bem como a diferença dos resultados obtida e os valores de referência das misturas após a incorporação das nanopartículas. Os resultados obtidos indicam, portanto, que o material apresentou boa dispersão na matriz asfáltica corroborando com o que foi verificado durante as incorporações por agitação onde não foi observado a presença de material de fundo do recipiente onde se realizou as misturas, após as modificações.

Tabela 5 – Resultados do ensaio de separação de fases

Amostra	Temperatura do ponto de amolecimento ( $^{\circ}\text{C}$ )			
	Topo	Base	Diferença	Referência
Puro	50,8	50,0	0,8	50,5
Agitado	50,0	51,0	1,0	50,0
0,5% EKP	53,8	53,5	0,3	53,5



1,0% EKP	53,5	53,5	0,0	53,0
2,0% EKP	52,5	53,3	0,8	52,5
5,0% EKP	52,0	52,2	0,2	52,5
0,5% bEKP	54,0	55,0	1,0	54,0
1,0% bEKP	53,5	54,0	0,5	53,8
2,0% bEKP	52,8	52,3	0,5	52,5
5,0% bEKP	53,5	52,5	1,0	52,5

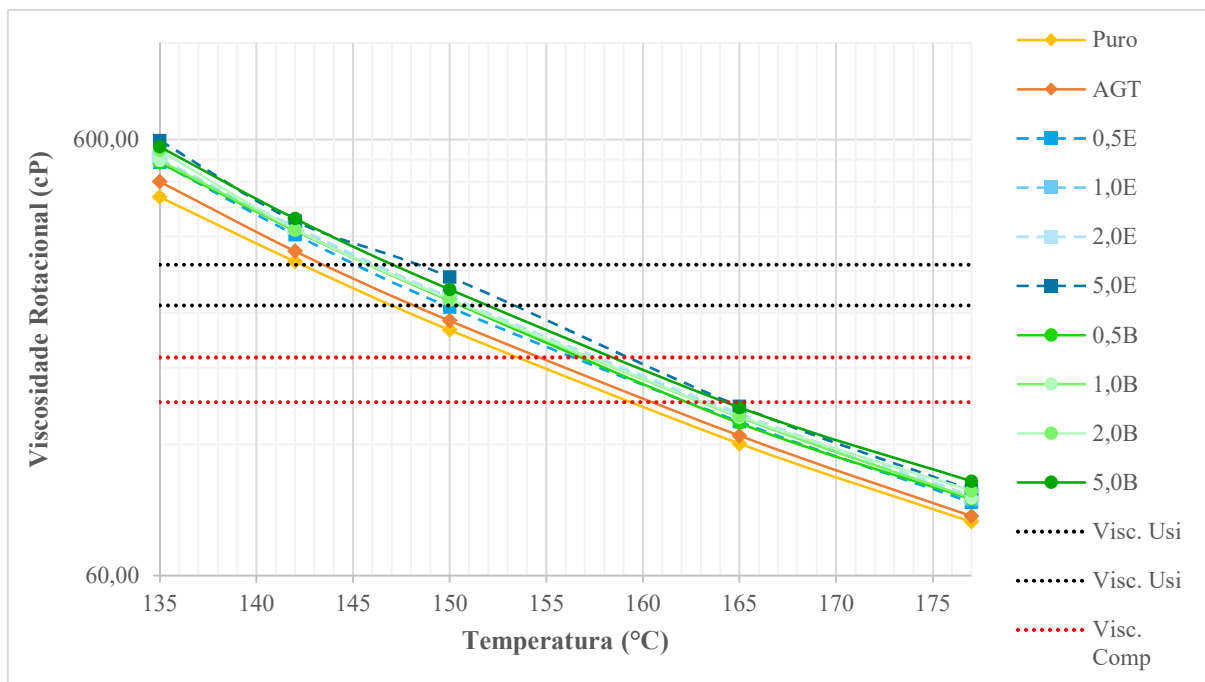
## 4.2.2 Determinação das propriedades reológicas

Nesta seção estão apresentados os resultados relacionados às propriedades de escoamento e de viscoelasticidade dos ligantes asfálticos. Os ligantes foram submetidos a gradientes de temperatura, taxas e frequências de cisalhamento e a ensaios de deformação controlada para avaliar os efeitos em termo do módulo complexo de cisalhamento ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ).

### 4.2.2.1 Viscosidade Dinâmica

O ensaio de viscosidade rotacional forneceu dados de viscosidade dinâmica (viscosidade aparente). Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 133°C, 142°C, 150°C, 164°C e 177°C em duas amostras de ligantes asfálticos. A Figura 48 mostra os valores médios de viscosidade aparente obtidos para os ligantes puro e com incorporação de nanopartículas de celulose. Observa-se que não houve alteração significativa entre os comportamentos das viscosidades aparentes. Contudo, observa-se uma tendência de aumento da viscosidade aparente com o aumento da concentração de incorporação de CNF, o que concorda com os resultados das análises de penetração. Para o teor de 5% EKP observou-se viscosidade superior aos demais teores, significando, portanto, que os ligantes apresentam maior resistência ao fluxo quando submetido a tensões cisalhantes quando incorporados maiores teores de nanopartículas.

Figura 48 – Curvas de viscosidade dinâmica dos ligantes puros e modificados com CNF



As curvas de viscosidade são usualmente utilizadas na determinação das temperaturas de usinagem e compactação de misturas asfálticas. Nas obras de revestimento de Pavimento rodoviário no Brasil, costuma-se utilizar temperaturas nas quais os ligantes estejam na faixa de 170 cP (0,17 Pa.s) para usinagem e de 280 cP (0,28 Pa.s) para compactações. A partir das curvas da Figura 48 definiu-se as referidas temperaturas para os ligantes em estudo, cujos valores médios são mostrados na Tabela 6.

É possível verificar que com o aumento da concentração de incorporação da CNR, as temperaturas de usinagem e compactação tornaram-se mais elevadas com relação ao ligante puro em cerca de 4°C, o que impacta no aumento de energia para processamento das misturas asfálticas produzidas com estes ligantes, uma vez que necessitam de maior quantidade de calor para atingir a trabalhabilidade. Contudo, do ponto de vista prático, as baixas variações obtidas não surtiriam efeitos negativos no controle da processabilidade das misturas asfálticas, justificável pela orientação da ANP (2010) que especifica faixa de viscosidade que permitem variações de cerca de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  para usinagem de compactação de misturas asfálticas, com relação à definição aos valores da viscosidade aparente.

Tabela 6 – Temperaturas médias para Usinagem e Compactação estimadas

Amostra	Temperatura (°C)	
	Usinagem	Compactação
Puro	145,27	157,55
AGT	146,71	158,69
0,5E	149,27	161,08

1,0E	149,59	161,19
2,0E	149,70	161,36
5,0E	149,78	161,48
0,5B	148,69	160,50
1,0B	148,73	160,54
2,0B	149,53	161,46
5,0B	149,70	161,57

A avaliação das demais propriedades reológicas podem fornecer mais informações acerca do comportamento dos materiais estudados, permitindo realizar análise mais completa sobre os impactos da incorporação de CNF em misturas asfálticas, inclusive relacionadas às condições de envelhecimento e do comportamento reológico.

A partir dos dados de viscosidade, foi possível calcular a energia de ativação de fluxo, que representa a energia mínima necessária para o ligante asfáltico fluir no menor consumo energético durante a processabilidade de misturas asfálticas. Os resultados disponíveis na Figura 49 e Tabela 7 mostram que o teor de nanopartículas incorporado aumenta a energia de ativação de fluxo, indicando a sua influência no aumento da barreira energética necessária ao fluxo do ligante asfáltico. Os dados apresentados estão de acordo com o que foi discutido anteriormente em que os maiores teores levam ao aumento da suscetibilidade térmica do ligante asfáltico modificado.

Figura 49 – Curvas de viscosidade versus 1/Temperatura absoluta para obtenção da Energia de Ativação de fluxo

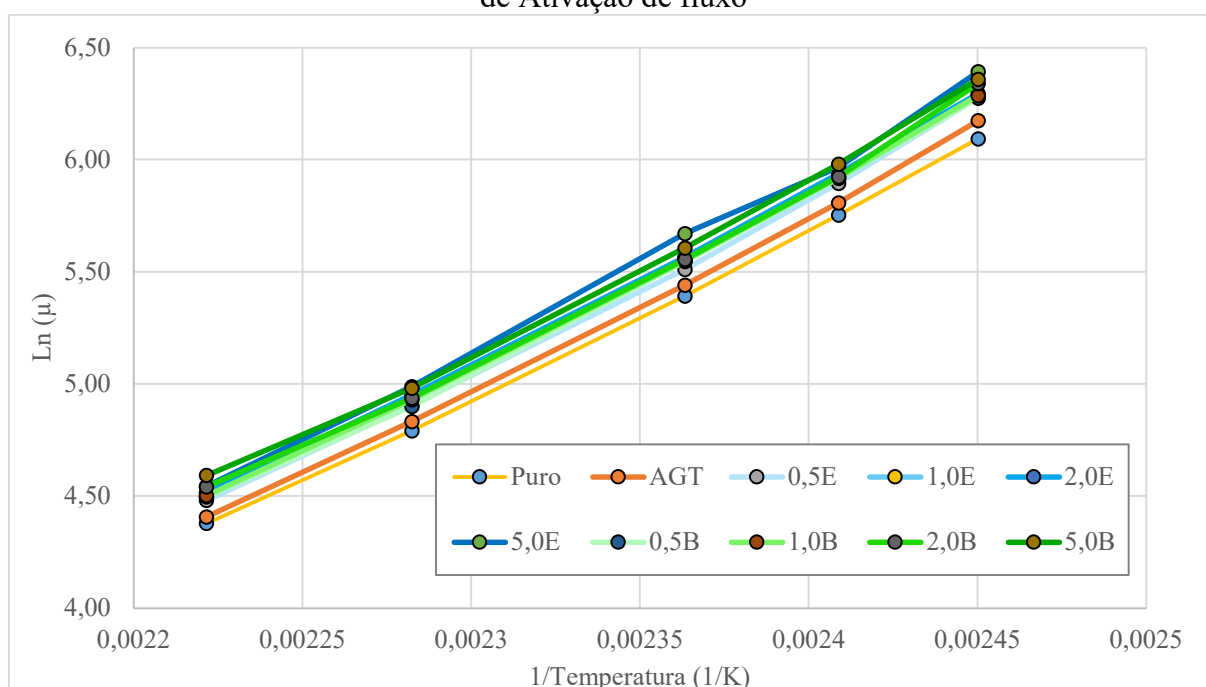


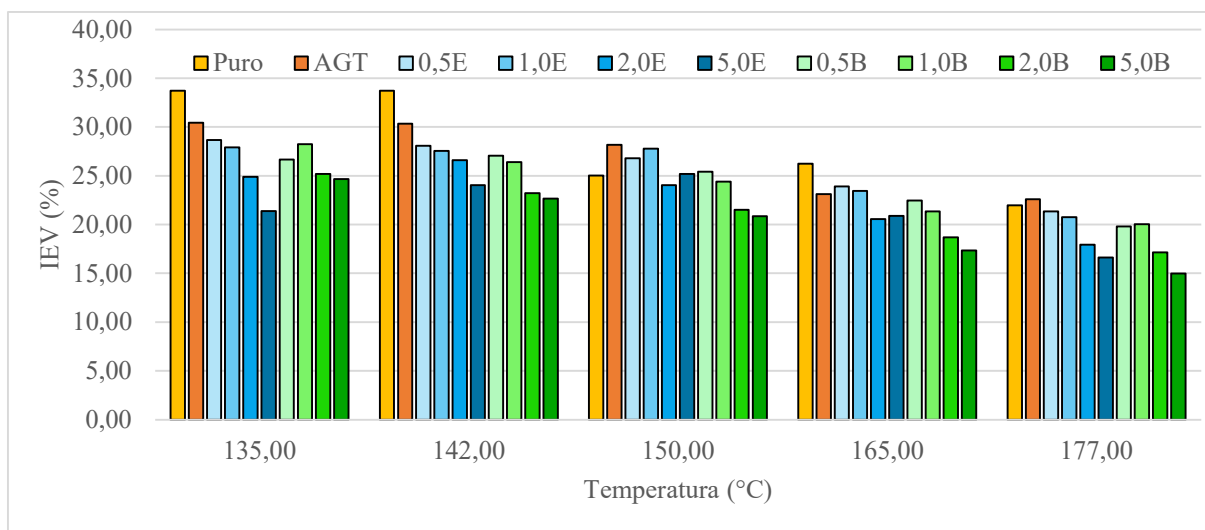
Tabela 7 – Energia de ativação de fluxo para os ligantes nanomodificados

Amostra	Ef (kJ/mol)	Acréscimo % em relação ao ligante Puro	Pós RTFOT Ef (kJ/mol)	Acréscimo % em relação ao ligante Puro
Puro	62,36	-	65,24	-
AGT	63,94	2,47%	66,63	2,08%
0,5E	64,17	2,83%	66,61	2,06%
1,0E	64,55	3,40%	66,70	2,18%
2,0E	64,87	3,87%	66,82	2,36%
5,0E	65,25	4,43%	67,20	2,91%
0,5B	64,21	2,89%	66,76	2,27%
1,0B	64,29	3,01%	66,67	2,13%
2,0B	64,81	3,79%	66,98	2,59%
5,0B	65,22	4,38%	67,29	3,04%

Foi utilizado o mesmo parâmetro proposto nos trabalhos de Du *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2015) para determinar o índice de envelhecimento de viscosidade (IEV) como descrito no Quadro 5, comparando os dados de viscosidade aparente antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFOT). Os valores obtidos estão apresentados na Figura 50 e indicam que os índices de envelhecimento alcançados pelas amostras de ligante, com incorporação de CNF, foram inferiores ao do ligante puro e ao do submetido apenas ao processo de agitação (AGT). Isto é, a introdução das nanopartículas, reduziu a sensibilidade ao envelhecimento a curto prazo dos ligantes asfálticos avaliados.

A amostra de ligante AGT, mesmo sem incorporação de nanopartículas também apresentou redução do índice de envelhecimento. Isto pode indicar que o processo de agitação causa aumento da viscosidade pela oxidação dos ligantes asfálticos de modo que durante o procedimento de RTFOT o seu efeito seja reduzido. Como já observado em resultados apresentados anteriormente, o processo de agitação, incorporação das nanopartículas e processo de envelhecimento torna os ligantes asfálticos mais rígidos, reduzindo a penetração e aumentando o ponto de amolecimento e sua viscosidade, causando os efeitos observados nos índices de envelhecimento.

Figura 50 – Índice de envelhecimento de viscosidade dos ligantes asfálticos



#### 4.2.2.2 Grau de Desempenho (PG)

A Figura 51 mostra os resultados obtidos para o grau de desempenho para os ligantes asfálticos estudados que indicam interferência da incorporação das nanopartículas na resposta do ligante asfáltico quanto ao grau de desempenho, permitindo alcançar PG de classe superior ao ligante puro e após agitado.

Para melhor avaliar o PG, estão apresentados na Figura 52 os valores de PG contínuo. Ou seja, aqueles PGs que são computados a partir do valor limite do parâmetro  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$  pelo critério limite da AASHTO M320. Verifica-se que com a incorporação das nanopartículas ocorreu uma leve adição do parâmetro de desempenho dos ligantes asfálticos, corroborando com dados das análises empíricas e da viscosidade rotacional, em que nos maiores teores ocorre incremento da viscosidade e redução da penetração do ligante asfáltico.

Figura 51 – PG para as amostras de CAP 50/70 com nanocelulose

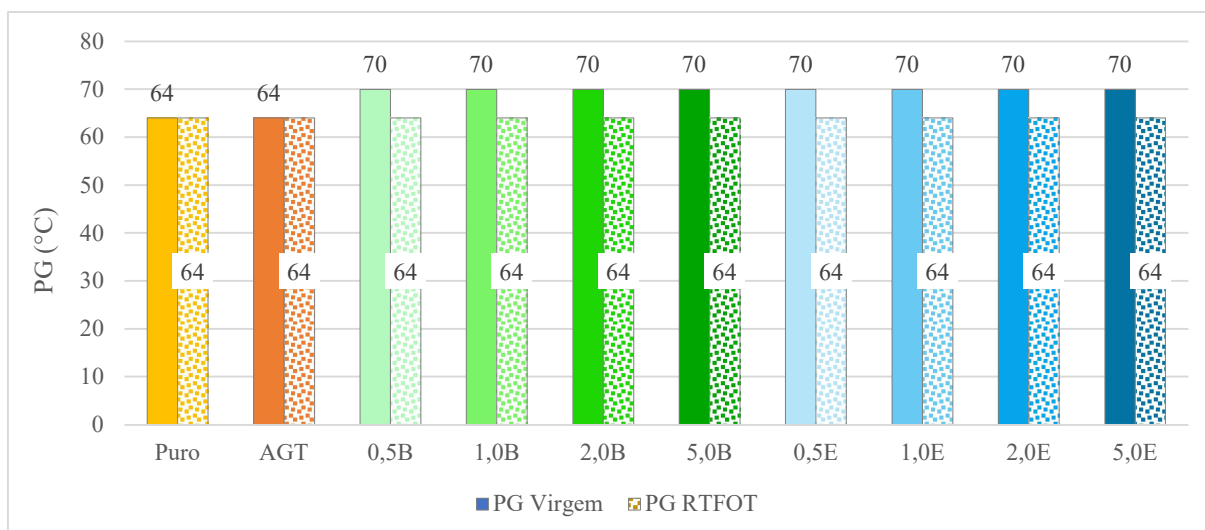
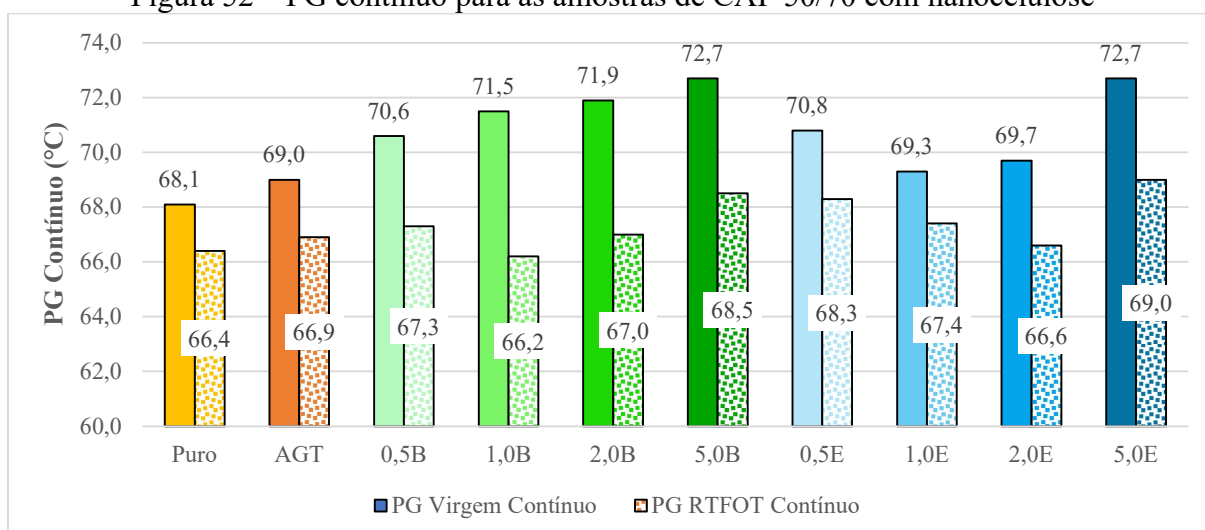
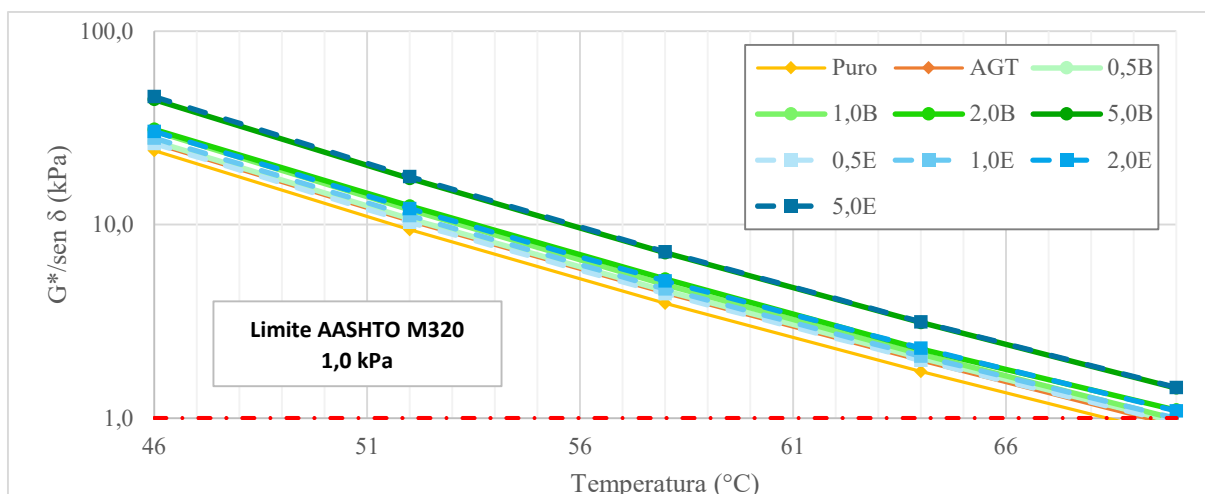


Figura 52 – PG contínuo para as amostras de CAP 50/70 com nanocelulose



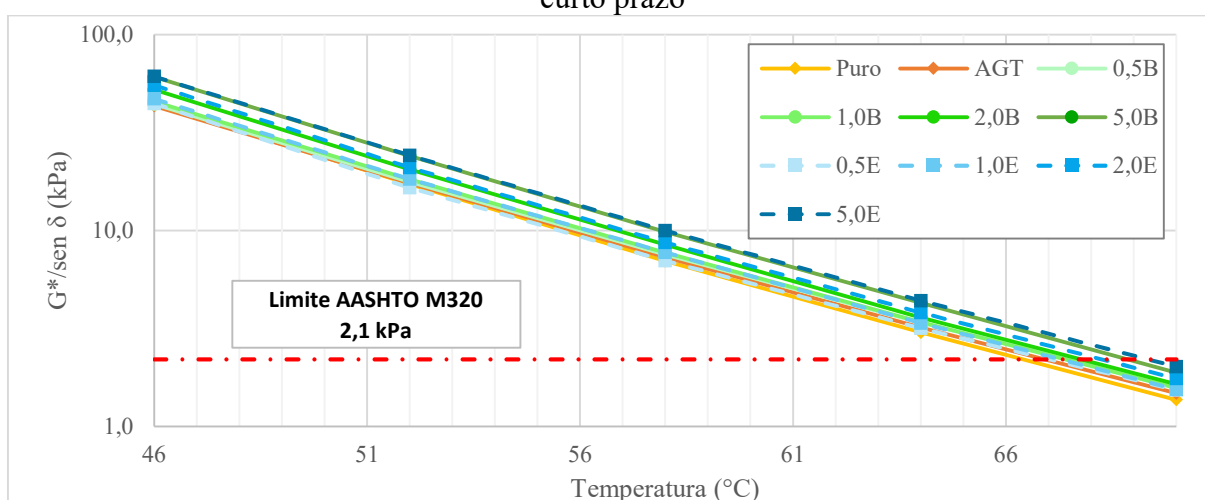
A partir da análise dos dados obtidos nos testes optou-se por apresentar, na Figura 53, as curvas de  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$  em função das temperaturas de teste ( $46^\circ$  a  $70^\circ\text{C}$ ) bem como o critério limite da AASHTO M320 para este parâmetro com a finalidade de avaliar o efeito da incorporação dos teores de CNF. É possível verificar o efeito da incorporação de maiores teores nanopartículas, obtendo para estes casos valores superiores do parâmetro  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$ .

Figura 53 – Curvas de  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$  versus temperatura para os ligantes virgens



Na Figura 54 estão as curvas dos ligantes após envelhecimento a curto prazo (RTFOT). É possível notar que os ligantes puros e agitados após o procedimento de RTFOT situam-se na mesma região. No entanto, as curvas de ligantes com incorporação dos maiores teores de nanopartículas permanecem com valores superiores de  $|G^*/\text{sen}(\delta)$ . Na antiga especificação SUPERPAVE este parâmetro era utilizado como critério de avaliação da resistência a deformação permanente de ligantes em misturas asfálticas.  $|G^*/\text{sen}(\delta)$  também pode ser definido como um índice que mensura a estabilidade do material sob efeito de altas temperaturas (SHEN *et al.*, 2020). É possível afirmar, portanto, que os maiores teores de nanopartículas indicam contribuição desta resistência do CAP 50/70 mesmo após o procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

Figura 54 – Curvas de  $|G^*/\text{sen}(\delta)$  versus temperatura para os ligantes pós envelhecimento a curto prazo



Pesquisas que utilizam nanopartículas na modificação de ligantes asfálticos costumam apresentar aumento do PG na medida em que são incorporados maiores teores de material nanoparticulado. Na pesquisa de Ezzat *et al.* (2016) a incorporação de 3%, 5% e 7% de nanosílica

e nanoargila permitiram alcançar valores superiores de  $|G^*|/\sin(\delta)$  comparados aos do ligante puro, fazendo que conseqüentemente houvesse aumento do PG. Barros *et al.* (2017) utilizaram a incorporação de nanopartículas de cal em um ligante asfáltico (CAP 50/70) onde foi verificado o aumento do PG. Os autores associaram tal comportamento ao aumento da consistência dos ligantes asfálticos devido a incorporação das nanopartículas.

O comportamento dos ligantes asfálticos antes do envelhecimento RFTOT em função da temperatura de ensaio, teor de nanopartículas incorporados e seus reflexo nos valores de módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) estão apresentados nas superfícies resposta das Figura 55 e Figura 56. Verifica-se em que as superfícies dos valores de  $|G^*|$  para ambos os materiais se assemelham e demonstram que ocorre influência da temperatura e do teor de nanopartículas incorporadas. Nesta situação, houve redução dos valores de rigidez, representado pelo  $|G^*|$ , na medida em que crescem as temperaturas e o teor de EKP e bEKP incorporados diminui. Este fato indica que a incorporação das nanopartículas é benéfica neste sentido pois pode permitir que ocorra maior resistência dos materiais sob altas temperaturas com teores mais elevados de nanopartículas. Ainda, pode ser visto que a incorporação do teor de 5% na temperatura de 46°C em ambas as situações é a que permite alcançar valores de  $|G^*|$  mais elevados, da ordem de 80% com relação ao ligante puro.

Com relação ao ângulo de fase, a variação de temperatura possui maior influência enquanto o teor de nanopartículas incorporado não apresenta variações significativas. Ainda, é possível afirmar que, para esta condição, as amostras permaneceram na mesma região de valores de delta, indicando que a resposta a aplicações das cargas (defasagem) é pouco afetada pela incorporação das nanopartículas. No entanto, os valores de delta são reduzidos no sentido crescente de temperatura, o que faz com que o material apresente comportamento mais viscoso, como esperado.

Figura 55 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras virgens + EKP



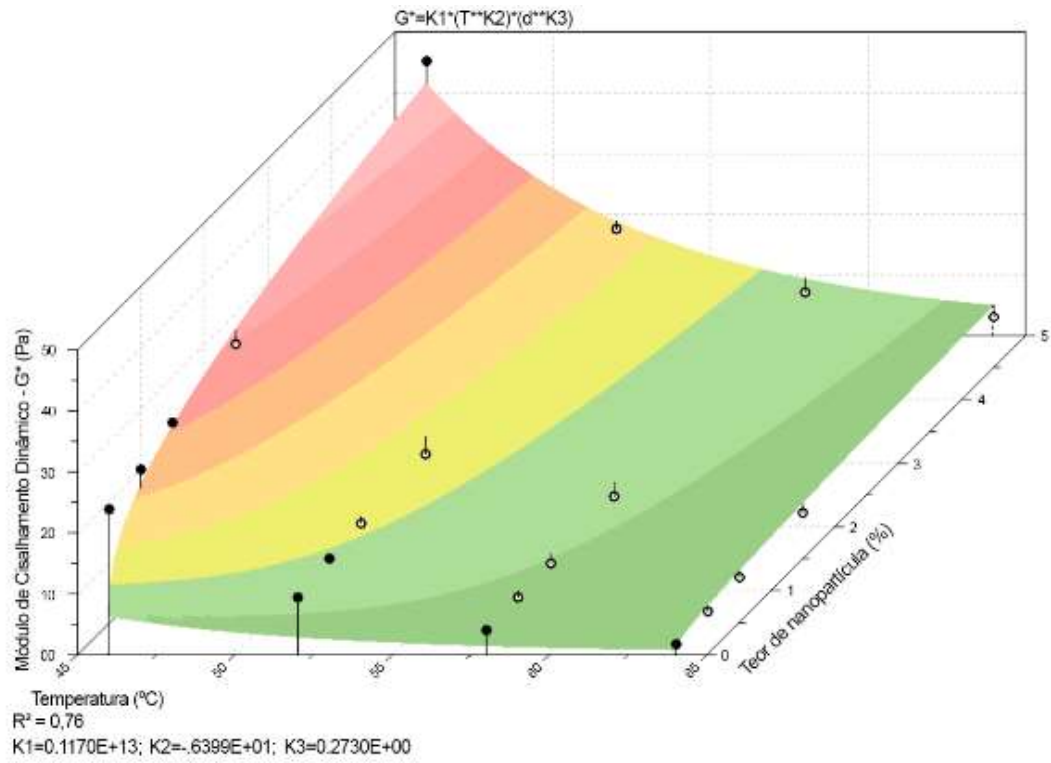
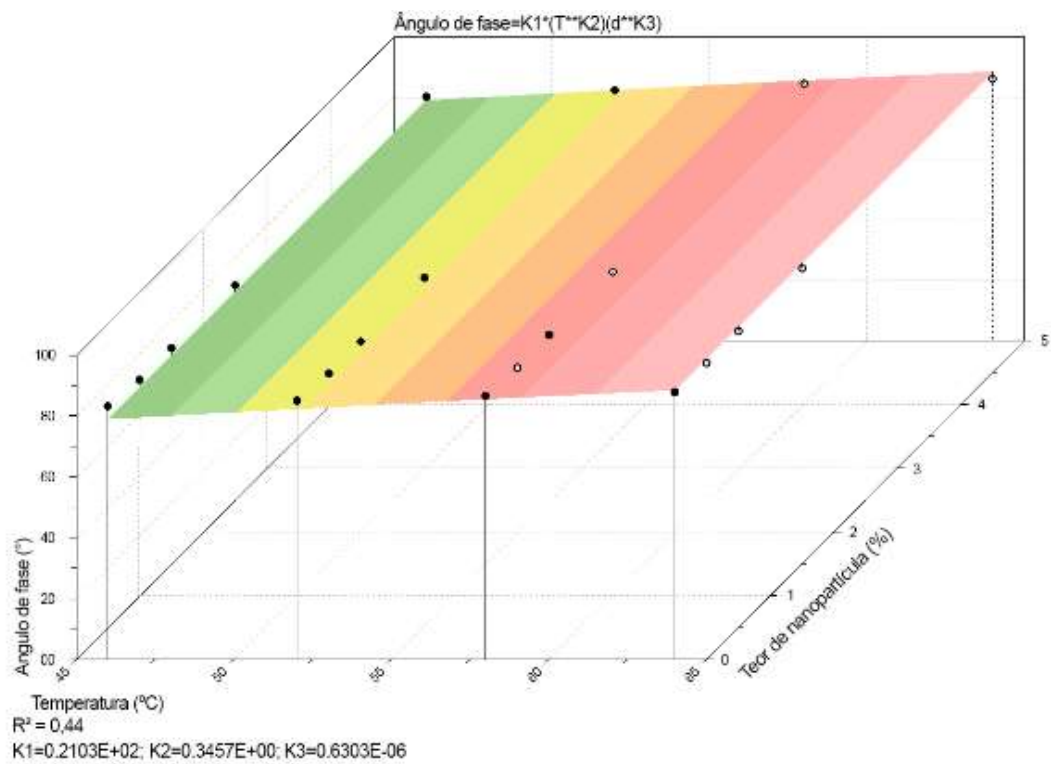
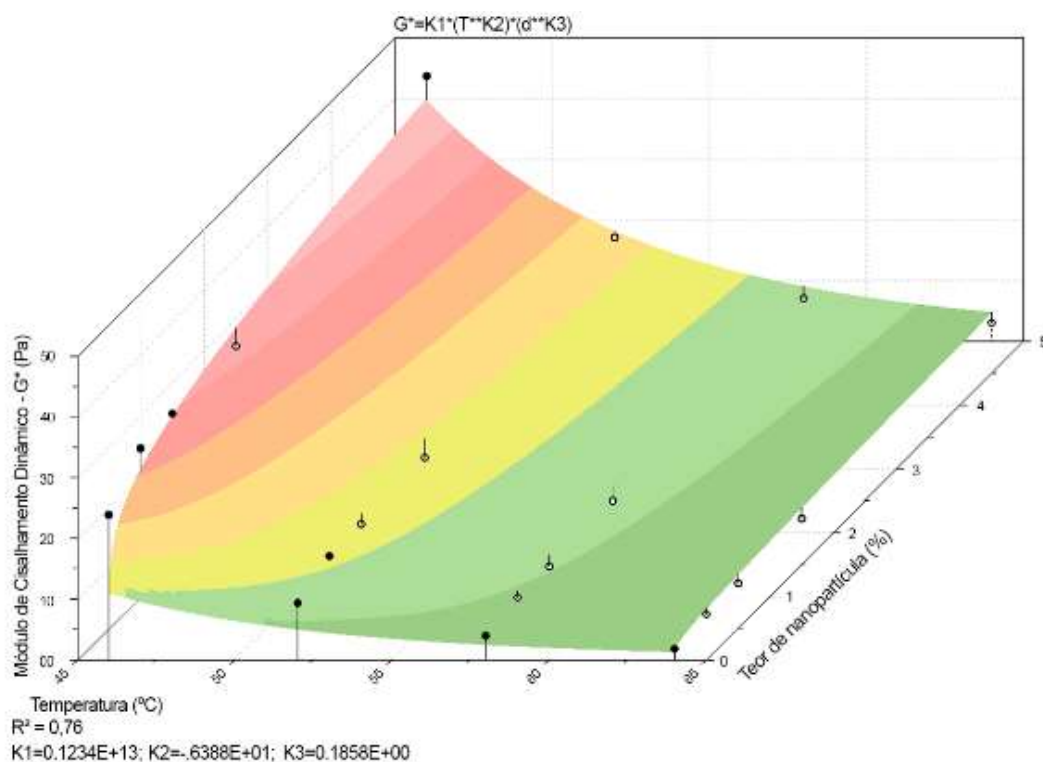
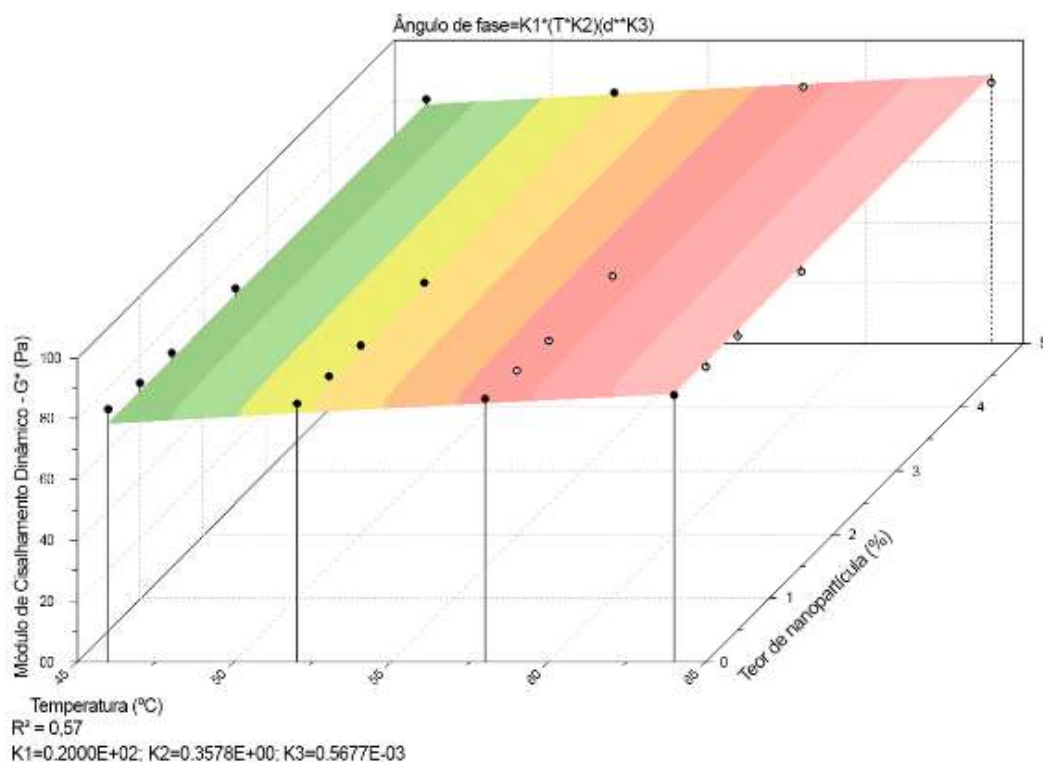
(a)  $|G^*|$ (b)  $\delta$ 

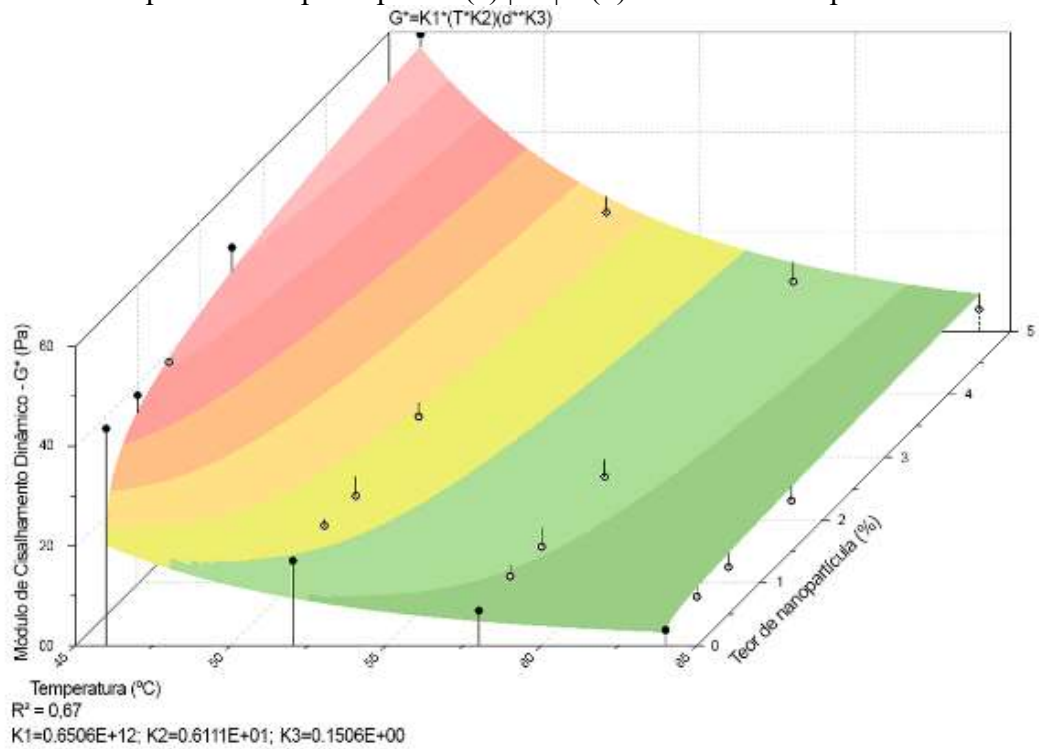
Figura 56 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras virgens + bEKP

(a)  $|G^*|$ (b)  $\delta$ 

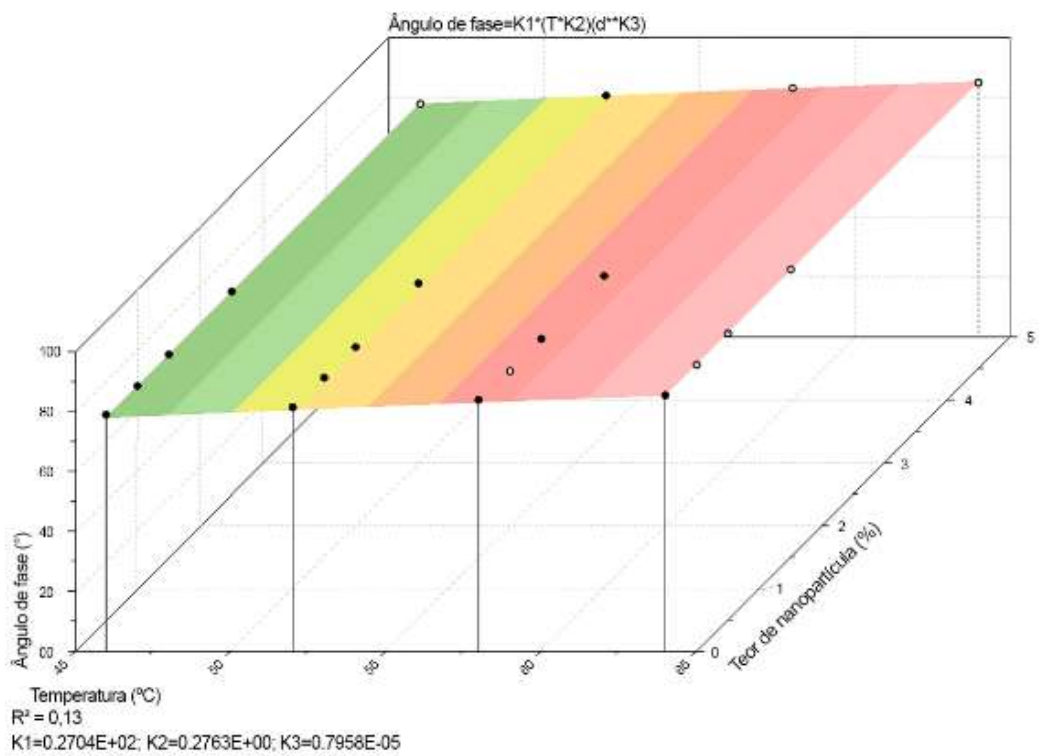
Nas Figura 57 e Figura 58 estão apresentadas as curvas de superfície resposta para as amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT). A tendência observada nas condições anteriores para o  $|G^*|$  e  $\delta$ , antes do envelhecimento, permaneceu e pode ser observada pela semelhança apresentada pela forma das superfícies para ambos os materiais. Os valores de  $|G^*|$  para

incorporação do teor de 5% na temperatura de 46°C apresentaram acréscimos de cerca de 30% com relação ao ligante puro.

Figura 57 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras pós RTFOT + EKP

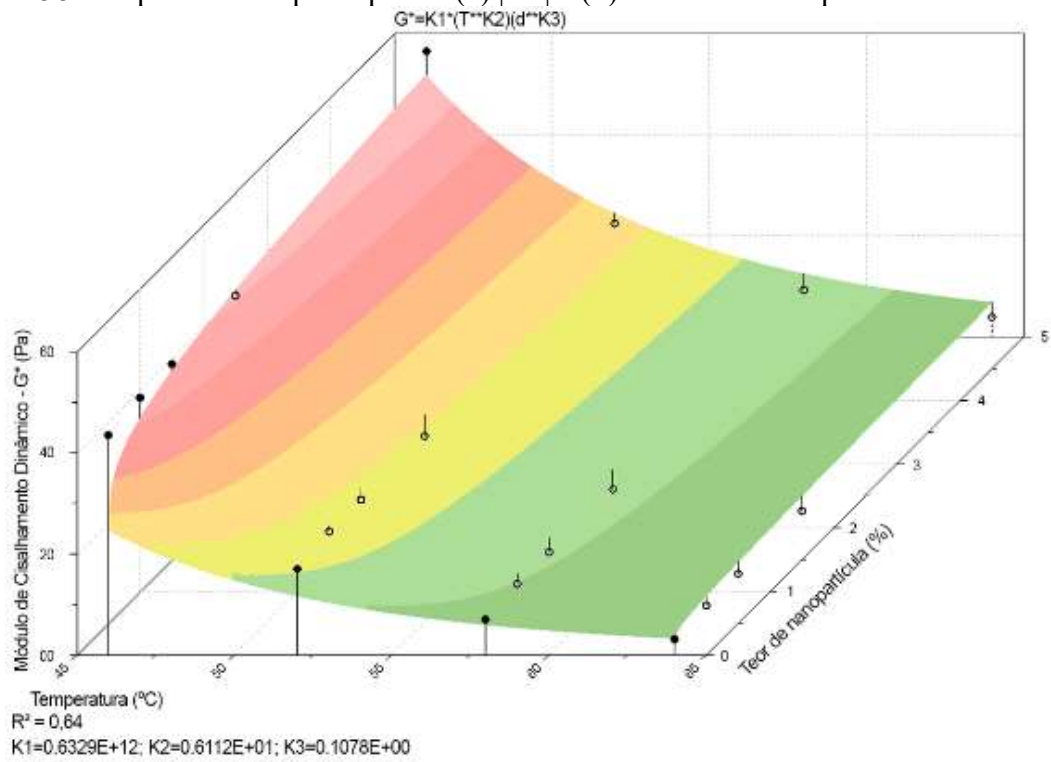


(a)  $|G^*|$

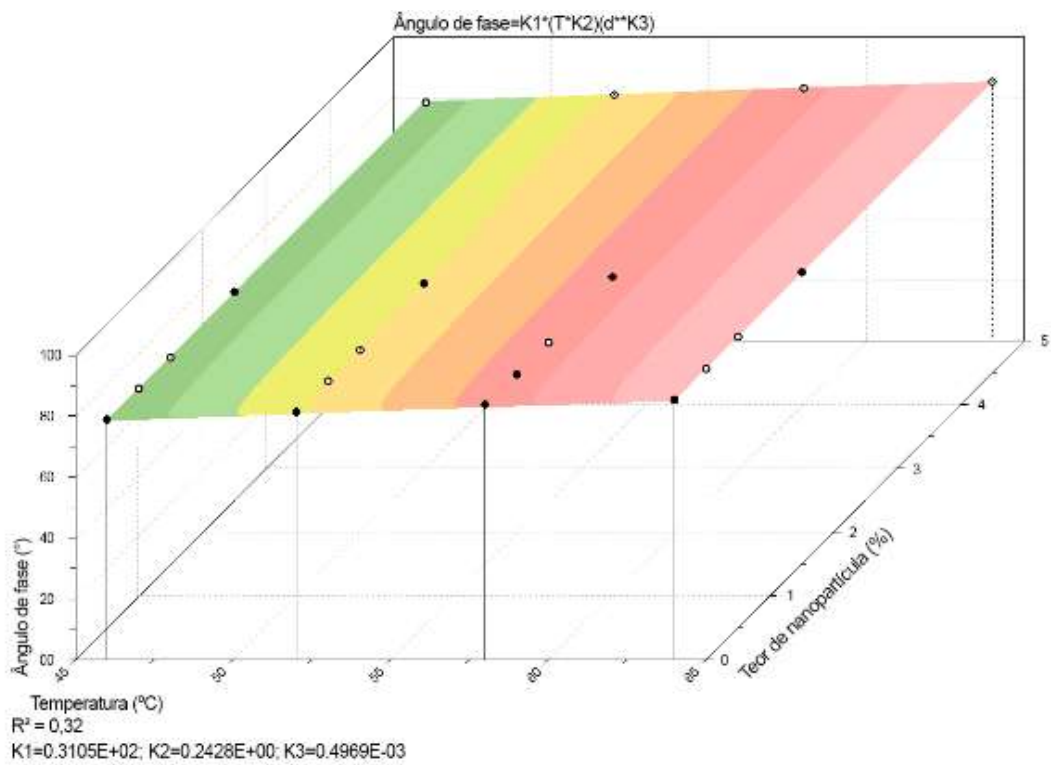


(b)  $\delta$

Figura 58 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras pós RTFOT + bEKP



(a)  $|G^*|$

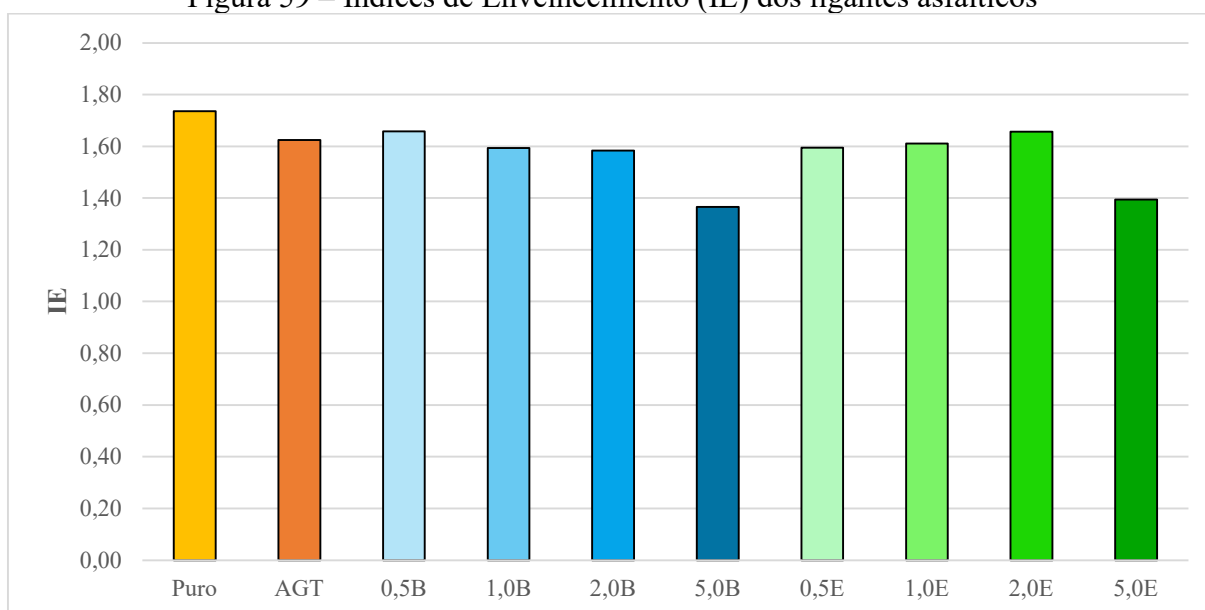


(b)  $\delta$

A partir da relação entre os dados de  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$  antes e após procedimento RTFOT foi possível calcular os índices de envelhecimentos (IE) como mostrado na Figura 59. 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.

Observa-se que para os maiores teores de incorporação de nanopartículas ocorreu menor índice de envelhecimento enquanto nos teores inferiores a interferência da incorporação das nanopartículas não ocorre.

Figura 59 – Índices de Envelhecimento (IE) dos ligantes asfálticos



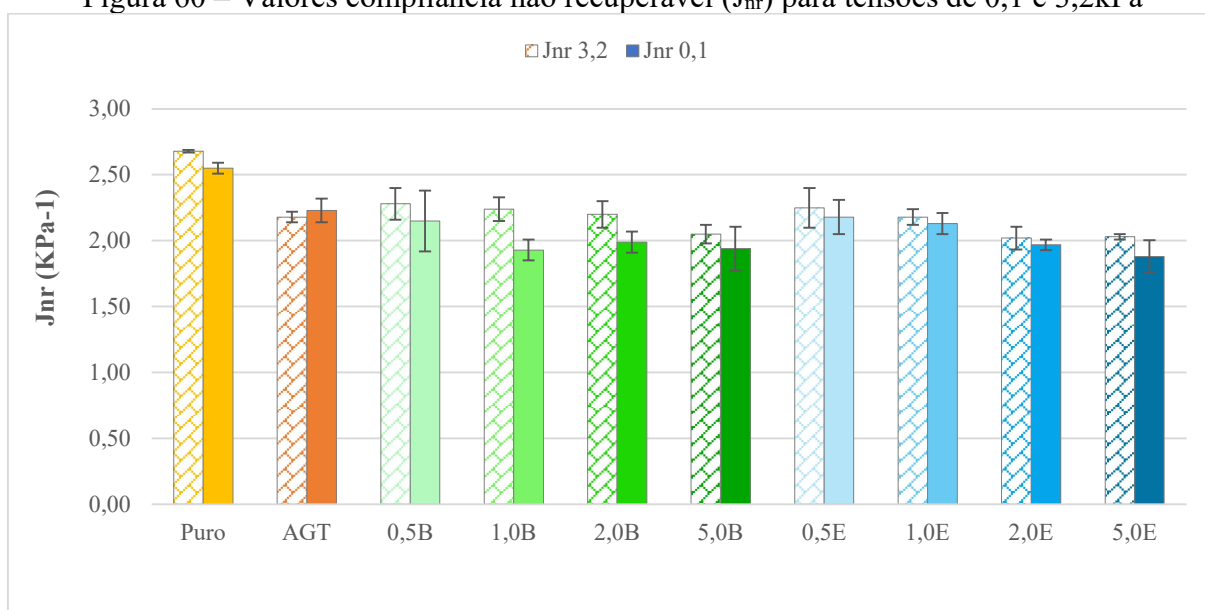
#### 4.2.2.3 Fluência e Recuperação de ligante asfáltico sob tensões múltiplas (MSCR)

Na Figura 60 são mostrados os valores obtidos para a compliância não-recuperável para as análises do ligante puro, agitado e com a incorporação das nanopartículas em teores distintos pela aplicação dos níveis de tensão de 0,1kPa e 3,2kPa.

Observa-se que para as amostras de ligante agitado ocorreu redução do  $J_{nr}$ . Para os teores de nanopartículas incorporadas houve tendência de redução da compliância não recuperável para valores inferiores aos do ligante puro e após agitação. A redução dos valores de  $J_{nr}$  indicam ligantes asfálticos com maior rigidez e comportamento de maior resistência à deformação permanente. A incorporação do material foi, portanto, superior ao ligante puro, em que no caso dos teores de 5,0% em ambos os casos proporcionou redução de 24% do  $J_{nr}$ . Para os teores de 0,5% de EKP e bEKP, os valores de  $J_{nr}$  foram, em média, similares aos do ligante AGT, o que pode corresponder a um desempenho similar quanto a deformação permanente.

Ao se comparar os resultados reológicos com os empíricos, observa-se a mesma tendência de aumento do ponto de amolecimento e de redução da penetração com a incorporação de maiores teores de nanopartículas, concordando com a redução da compliância não recuperável do MSCR e com os resultados obtidos por de Melo (2014), Marinho Filho (2017) e Sousa Neto (2019) que também utilizaram nanopartículas orgânicas e inorgânicas incorporados à ligantes asfálticos. O que pode ser considerado como parâmetro positivo, pois auxilia o ligante asfáltico no ganho de rigidez e pode permitir que as misturas alcancem maior resistência à deformação plástica, tipo trilha de rodas.

Figura 60 – Valores compliância não recuperável ( $J_{nr}$ ) para tensões de 0,1 e 3,2kPa



No ensaio de MSCR é possível verificar o parâmetro percentual de recuperação, que indica se durante o processo de submissão a tensão e relaxação a amostra apresenta comportamentos elásticos que correspondam à incorporação de material polimérico ao ligante asfáltico.

Quanto a classificação segundo os critérios da AASHTO M332 para os níveis de tráfego, verificou-se que mesmo obtendo redução dos valores de  $J_{nr}$  quando comparado ao ligante de referência, de acordo com a classificação, apresentada na Tabela 8, todas as amostras se enquadraram no nível de tráfego padrão. Os teores de 5% foram os que permitiram atingir valores próximos ao limite inferior da referência com valores de  $J_{nr}$  inferiores a  $2 \text{ kPa}^{-1}$  (Quadro 04). É possível observar que após o processo de agitação e a incorporação de teores maiores de nanopartículas, a redução foi de 18% e 31%, respectivamente.

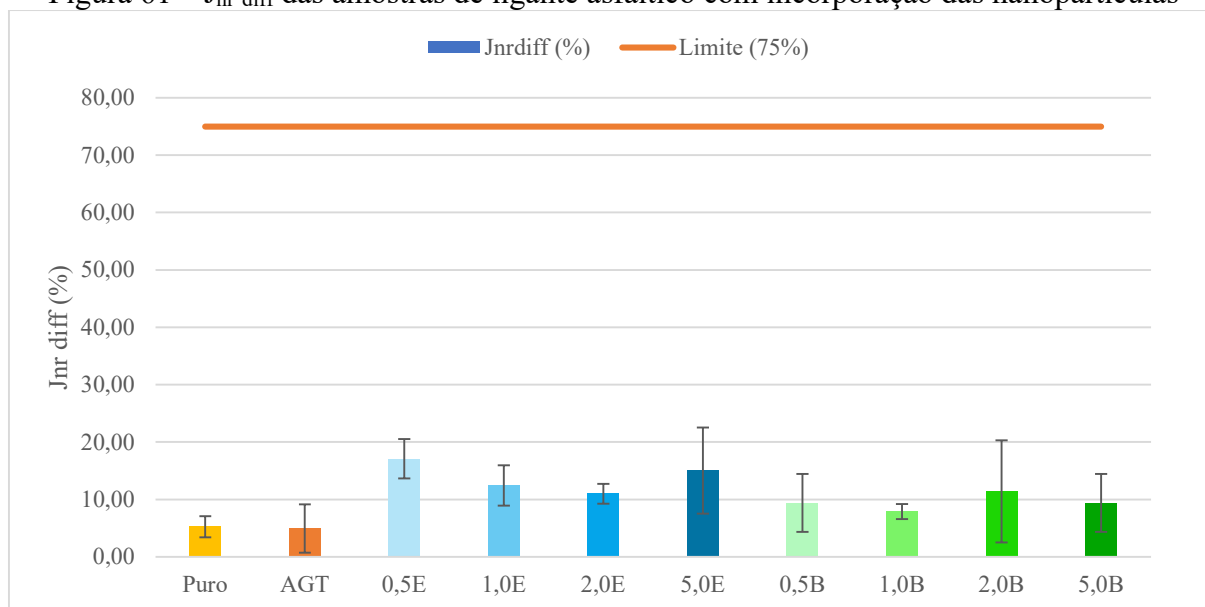
Ainda, foi possível com os dados do ensaio verificar qual a sensibilidade das amostras com relação a variação dos níveis de tensão aplicado de 0,1kPa e 3,2kPa pelo parâmetro  $J_{nr \text{ diff}}$

conforme apresentado na Figura 61. Observa-se que todas as amostras apresentaram valores superiores ao ligante puro, entre 10 e 20% do  $J_{nr \text{ diff}}$ , apesar disto, situaram-se distantes do valor de referência de 75% estabelecido pela AASHTO M320.

Tabela 8 – Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor de  $J_{nr}$  de acordo com critério da FHWA

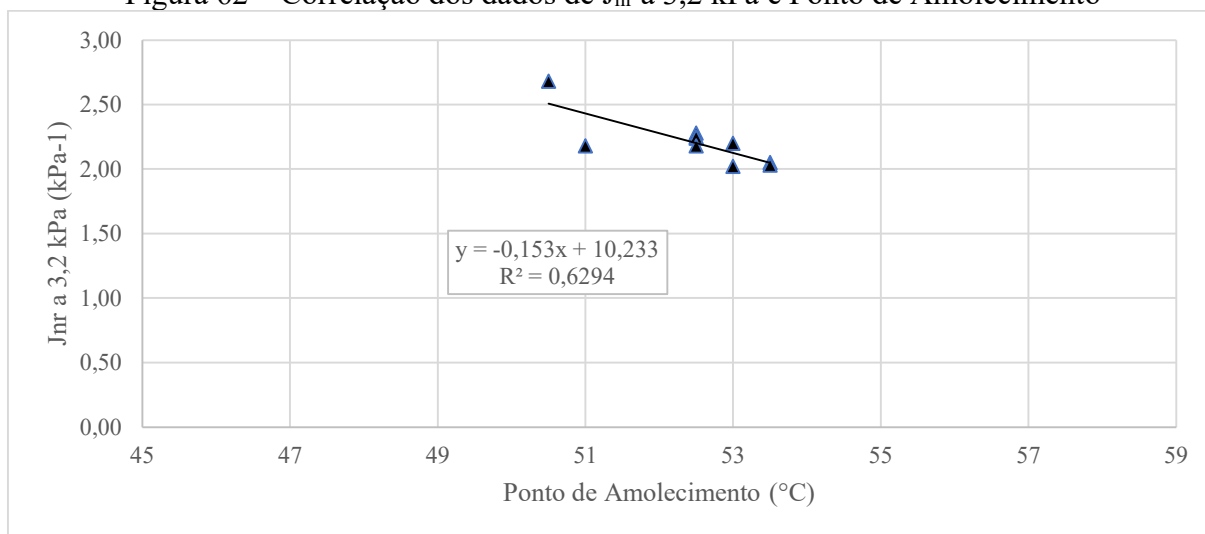
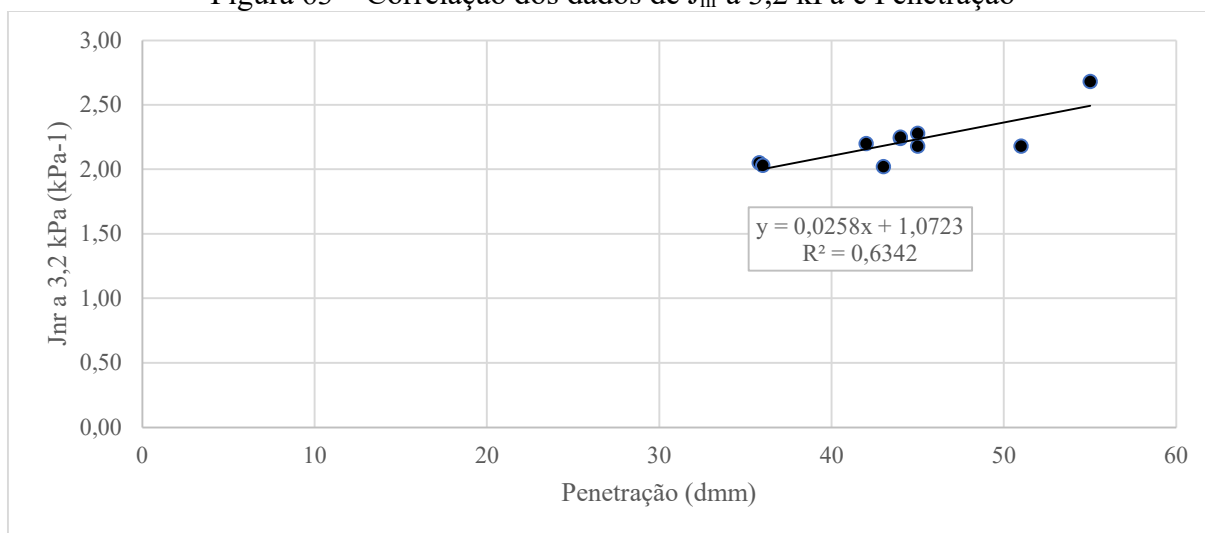
Amostra	$J_{nr}$ a 3,2 kPa ( $\text{kPa}^{-1}$ )	Classificação
Puro	2,68	Padrão (S)
AGT	2,18	Padrão (S)
0,5% bEKP	2,28	Padrão (S)
1,0% bEKP	2,24	Padrão (S)
2,0% bEKP	2,20	Padrão (S)
5,0% bEKP	2,05	Padrão (S)
0,5% EKP	2,25	Padrão (S)
1,0% EKP	2,18	Padrão (S)
2,0% EKP	2,02	Padrão (S)
5,0% EKP	2,03	Padrão (S)

Figura 61 –  $J_{nr \text{ diff}}$  das amostras de ligante asfáltico com incorporação das nanopartículas



Os dados de  $J_{nr}$  foram correlacionados com os dados empíricos e observou-se certo nível de tendência para os resultados, como, valores maiores de ponto de amolecimento (Figura 62) indicam menores de  $J_{nr}$  enquanto para a penetração (

Figura 63) ocorre o inverso. Entretanto, se visualiza que os níveis dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) apresentaram-se distantes de 1,0, indicando que a associação linear não é forte.

Figura 62 – Correlação dos dados de  $J_{nr}$  a 3,2 kPa e Ponto de AmolecimentoFigura 63 – Correlação dos dados de  $J_{nr}$  a 3,2 kPa e Penetração

#### 4.2.2.4 Curva Mestra

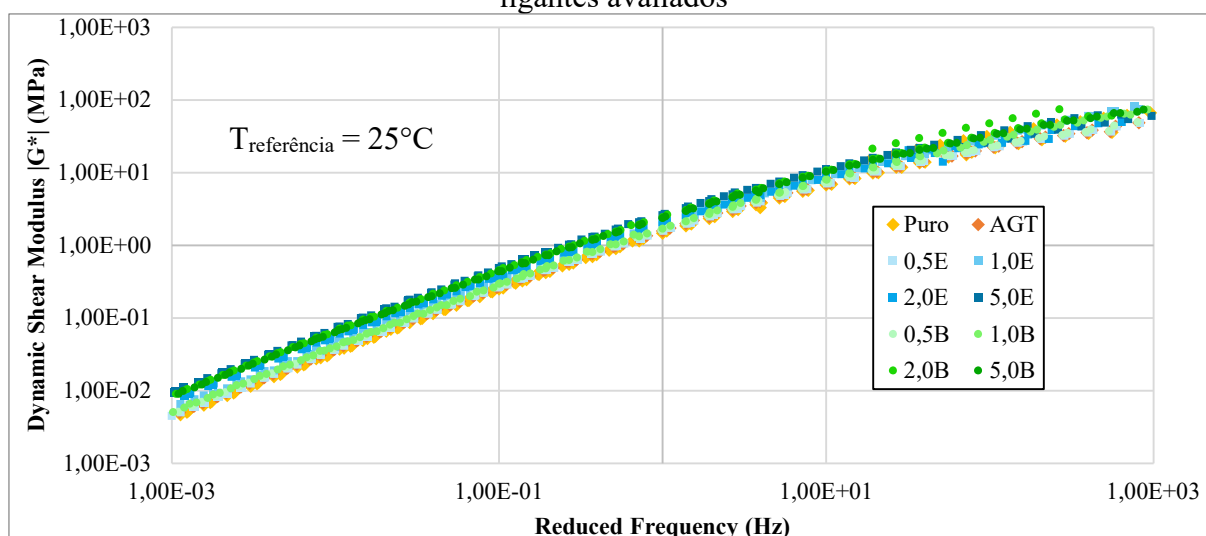
As Curvas Mestras (Figura 64) apresentam a rigidez dos ligantes asfálticos em função da variação das temperaturas, representadas pelas frequências reduzidas no eixo das abscissas. Os resultados apresentam curvas de mesma forma e tendência, corroborando com resultados da literatura para incorporação de nanopartículas. Com relação ao ligante puro e AGT verifica-se que para baixas frequências, ou seja, elevadas temperaturas, a amostra AGT apresenta rigidez superior. Ou seja, o apenas o processo de agitação já demonstra certa interferência na rigidez do ligante asfáltico. Também se verifica que nas curvas dos menores teores,  $|G^*|$  situa-se próximo ao do ligante puro. Nas altas frequências, o que representam baixas temperaturas, as



curvas se confundem, demonstrando que com relação a rigidez, mesmo com a incorporação das nanopartículas, faz com que o material se comporte de maneira similar.

Da incorporação das nanopartículas, para os teores superiores e nas maiores frequências os valores de  $|G^*|$  sofrem ligeira redução. Shen *et al.* (2019) sugerem uma hipótese de que os ligantes modificados com as nanopartículas (>2%) começam a fluir com o aumento de temperatura, reduzindo os valores de módulo de cisalhamento.

Figura 64 – Curvas Mestra do módulo dinâmico de cisalhamento para todos os teores de ligantes avaliados



Os valores de  $|G^*|$  foram comparados para diferentes frequências de aplicação de cargas conforme apresentado na Tabela 9. Os dados indicam que ocorreu aumento de valores de  $|G^*|$  para região de baixa frequência (altas temperaturas) de carregamento como também na região de altas frequências (baixas temperaturas). Os dados corroboram com aqueles apresentados nas pesquisas de Marinho Filho (2017) e Sousa Neto (2019), porém, com valores de grandeza inferiores

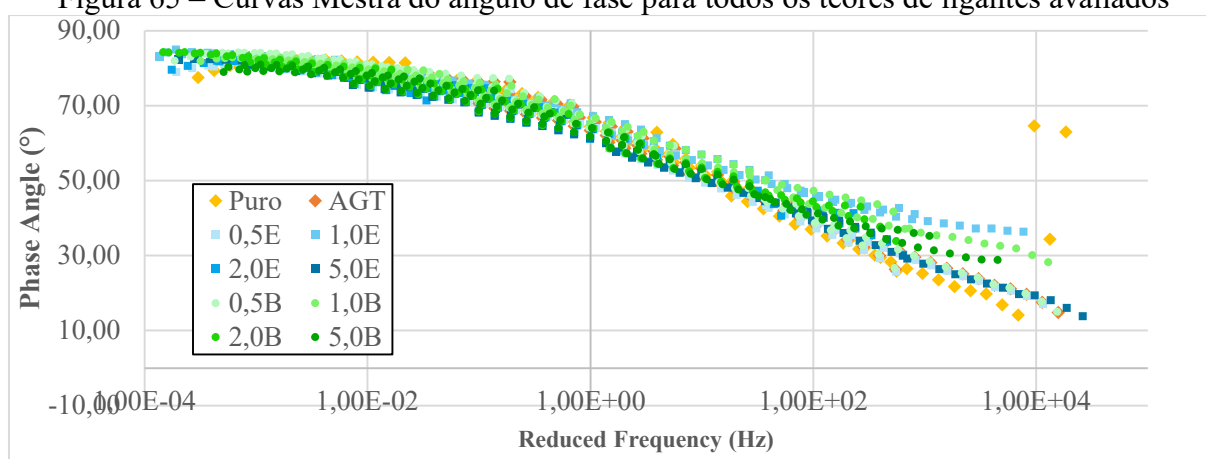
Na Figura 65 estão apresentados os valores de ângulo de fase para os ligantes puros e compósitos. Assim como na figura anterior, a forma e tendência das curvas seguem as mesmas para todos os teores avaliados. O ângulo de fase mede a defasagem entre a aplicação dos carregamentos e a resposta de deformação do material analisado. Portanto, quanto maior o ângulo de fase, mais viscosa é a resposta do material, enquanto menores valores indicam resposta mais elástica.

Os valores situaram-se todos na mesma região do ligante AGT. Nenhum dos teores apresentou destaque com relação aos valores de ângulo de fase, indicando, portanto, que a resposta das componentes viscosa e elástica do material permaneceu praticamente constante com valores mais próximos do ligante puro que do AGT.

Tabela 9 – Aumentos relativos do  $|G^*|$  com o aumento dos teores relacionados ao CAP 50/70

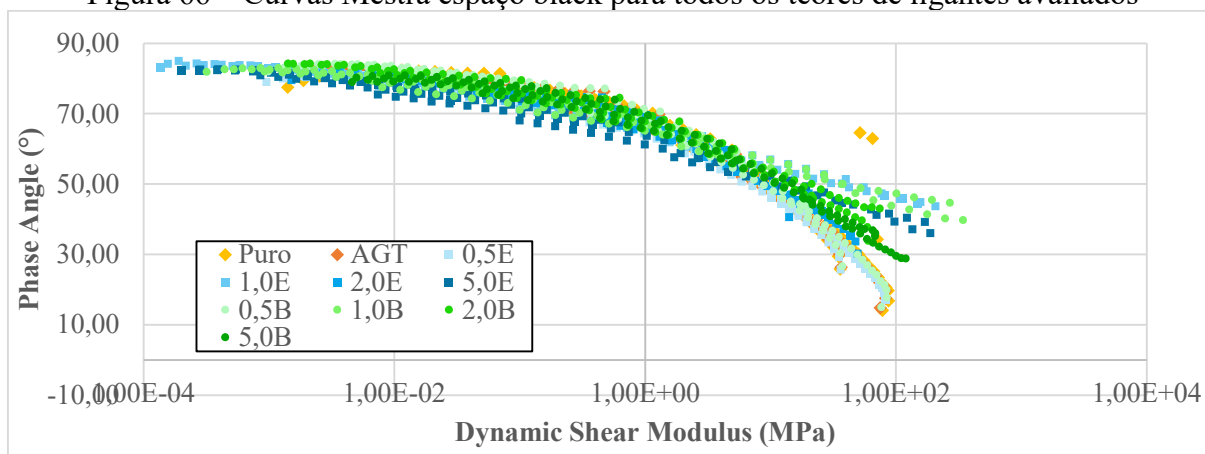
Aumentos relativos ao ligante asfáltico de referência puro (%)				
Amostras	Frequência (Hz)	Aumentos relativos ao ligante asfáltico de referência puro (%)		
		1,00E-03	1,00E+00	1,00E+02
PURO		0%	0%	0%
AGT		16%	7%	0,3%
0,5E		15%	-8%	-0,3%
1,0E		25%	22%	29%
2,0E		45%	29%	21%
5,0E		54%	44%	22%
0,5B		18%	9%	2%
1,0B		24%	13%	25%
2,0B		52%	40%	58%
5,0B		55%	38%	34%

Figura 65 – Curvas Mestra do ângulo de fase para todos os teores de ligantes avaliados



As curvas espaço black estão apresentadas na Figura 66. Nelas verifica-se que as curvas apresentam inclinações suaves, aspecto importante para garantir a qualidade dos ensaios de curvas mestras realizados. Na faixa de temperaturas mais elevadas, ou seja, dos maiores valores de módulo de cisalhamento dinâmico ocorre maior dispersão das curvas quando comparados os teores estudados. De modo geral, as curvas com ligante modificados nos teores mais elevados apresentam redução nos valores de ângulo de fase que pode indicar comportamento mais elástico da mistura. No trabalho de Airey (2002), a ocorrência de curvaturas nas curvas em temperaturas mais altas eram características de ligantes asfálticos modificados por polímeros. É possível que a incorporação das nanopartículas de celulose altere o comportamento dos ligantes na faixa das temperaturas mais elevadas. Percebe-se que a curvatura apresentada é pequena comparada a ligantes modificados por polímeros, mas pode ser indicativo do efeito da incorporação do material.

Figura 66 – Curvas Mestra espaço black para todos os teores de ligantes avaliados

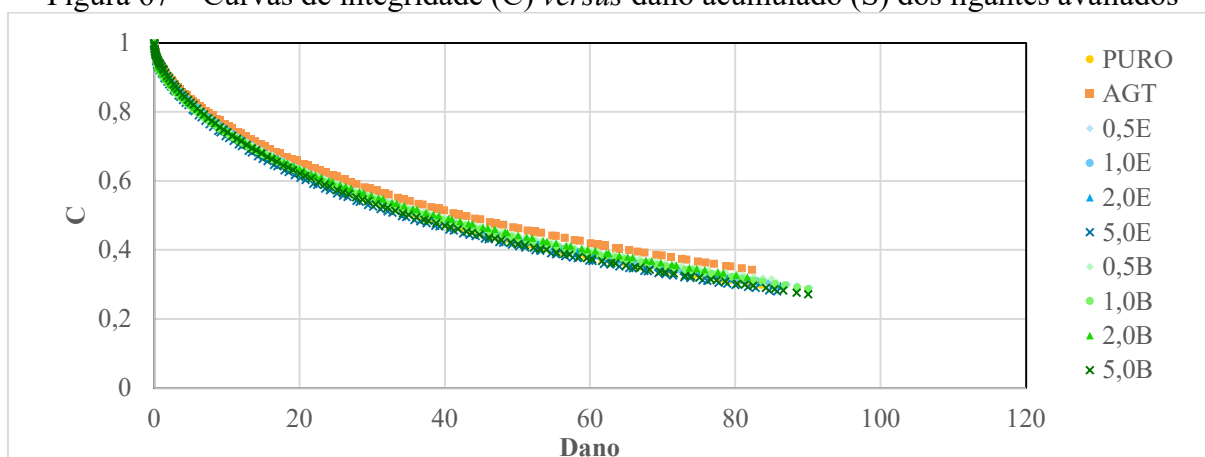


#### 4.2.2.5 Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS)

A partir da realização dos testes de LAS nas amostras de ligante asfáltico de resíduo de RTFOT com variação da amplitude de deformação entre 0,1% até 30% e com frequência de 10Hz, conforme procedimentos descritos na AASHTO T391-20, foi possível traçar as curvas de integridade ( $C$ ) *versus* dano acumulado ( $S$ ).

A Figura 67 apresenta as curvas  $C$  *versus*  $S$  para todos os ligantes avaliados. A partir desta imagem verifica-se que o comportamento obtido para todos os ligantes possui mesma tendência e praticamente sobrepondo-se um sobre os outros. Isto indica que a incorporação não surtiu efeito significativo com relação a integridade em função do dano no ensaio de varredura linear de amplitude.

Figura 67 – Curvas de integridade ( $C$ ) *versus* dano acumulado ( $S$ ) dos ligantes avaliados



Ainda, é possível notar que o processo de agitação (AGT) do ligante asfáltico interferiu em sua curva de integridade, indicando que o procedimento de agitação por si só permitiu a amostra alcançar maior integridade, possivelmente relacionado ao aumento de rigidez causado

pelo próprio processo que envolve a exposição do ligante a temperatura relativamente elevada (150°C) pelo período de 50 minutos. Verificou-se que a incorporação de 0,5% das duas nanopartículas forneceu resultados semelhantes entre si e praticamente sobrepostas aos resultados de ligante AGT. No entanto, para os teores de 5,0% de CNF as curvas apresentaram-se praticamente sobrepostas a do ligante asfáltico na condição pura.

No estudo de Possebon (2021) verifica-se que nas curvas de integridade *versus* dano de um ligante asfáltico de mesma classificação (CAP 50/70) foram obtidas curvas de comportamento distinto, inclusive por vezes superiores e outras inferiores às de um ligante modificado por polímero elastômero (60/85-E), o qual permite o desempenho mecânico de misturas asfálticas superior aos de ligantes convencionais. A partir da dispersão de resultados obtidos em seu trabalho, a autora verificou que as curvas *C versus S* não são suficientes para analisar o comportamento de fadiga dos materiais e sugere então a utilização da máxima pseudo energia de deformação (PSE) acumulada para definição da falha por fadiga, assim abrangendo a faixa de resultados obtidos dividindo-as em classes de fadiga.

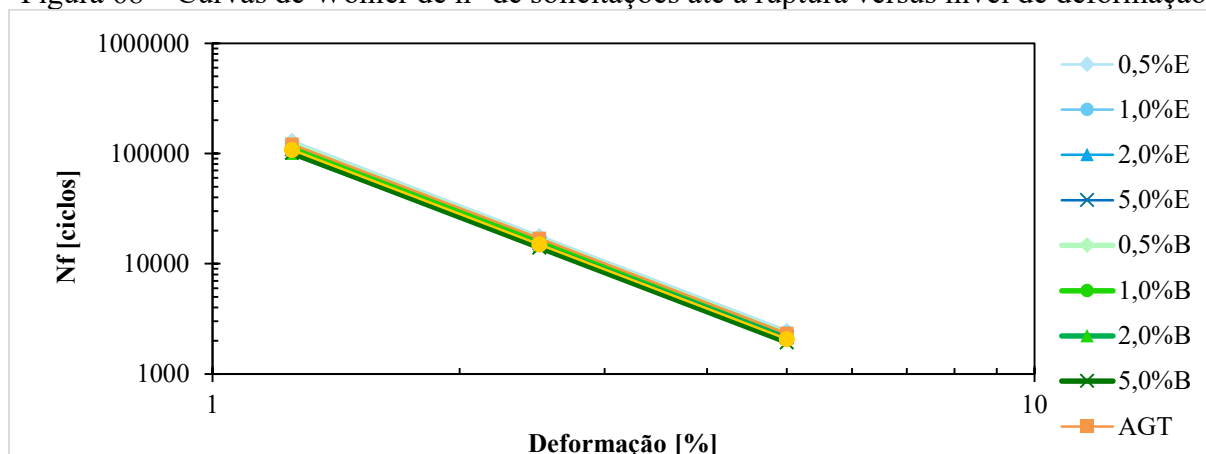
Nascimento (2021) *apud*. Possebon (2021) propôs, a partir do cálculo dos parâmetros  $N_f$ , a definição do Fator de Fadiga de Ligante (FFL) e a respectiva classificação dos materiais. Os dados da Tabela 10 apresentam os valores obtidos nesta análise para todos os ligantes estudados nesta etapa da pesquisa. Verificou-se que a incorporação das nanopartículas em menores teores (0,5% e 1,0%) e no ligante AGT que os FFL foram relativamente superiores, indicando, de acordo com a classificação de Nascimento (2021), que o desempenho nestas condições seja melhor. Ou seja, o processo de agitação parece ter mais interferência nos resultados de fadiga do LAS do que a própria incorporação do material. Apesar desta observação, a classificação para todas as amostras no ranking proposto foi a mesma, classe 3 – intermediário.

Ainda na Tabela 10, os dados de  $N_f$  **Erro! Fonte de referência não encontrada.** representam os números de solicitações às quais os ligantes podem suportar a partir dos carregamentos aplicados. Estes dados são apresentados na forma de gráfico em escala log-log em função dos níveis de deformações conhecidos como curvas de Wöhler (Figura 68). Mais uma vez, para os maiores teores incorporados (2% e 5%), as amostras demonstraram comportamento semelhante ao ligante puro enquanto os menores teores se comparavam mais ao ligante AGT. Uma hipótese levantada para esta situação é de que pode indicar que os efeitos da agitação e do envelhecimento RTFOT seja mitigado pela incorporação das nanopartículas.

Tabela 10 – Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao FFL a 19°C

AMOSTRA	FFL PSE 19°C	Nf (1,25%)	Nf (2,5%)	Classificação segundo Nascimento (2021) apud. Posssebon (2021)
PURO	1,386	107.941	14.936	3 – Intermediário
AGT	1,402	121.422	16.955	3 – Intermediário
0,5%E	1,412	131.858	18.174	3 – Intermediário
1,0%E	1,400	118.484	16.771	3 – Intermediário
2,0%E	1,390	110.386	15.539	3 – Intermediário
5,0%E	1,388	108.936	15.322	3 – Intermediário
0,5%B	1,401	121.961	16.778	3 – Intermediário
1,0%B	1,396	116.316	16.145	3 – Intermediário
2,0%B	1,380	100.436	14.627	3 – Intermediário
5,0%B	1,377	101.208	13.988	3 – Intermediário

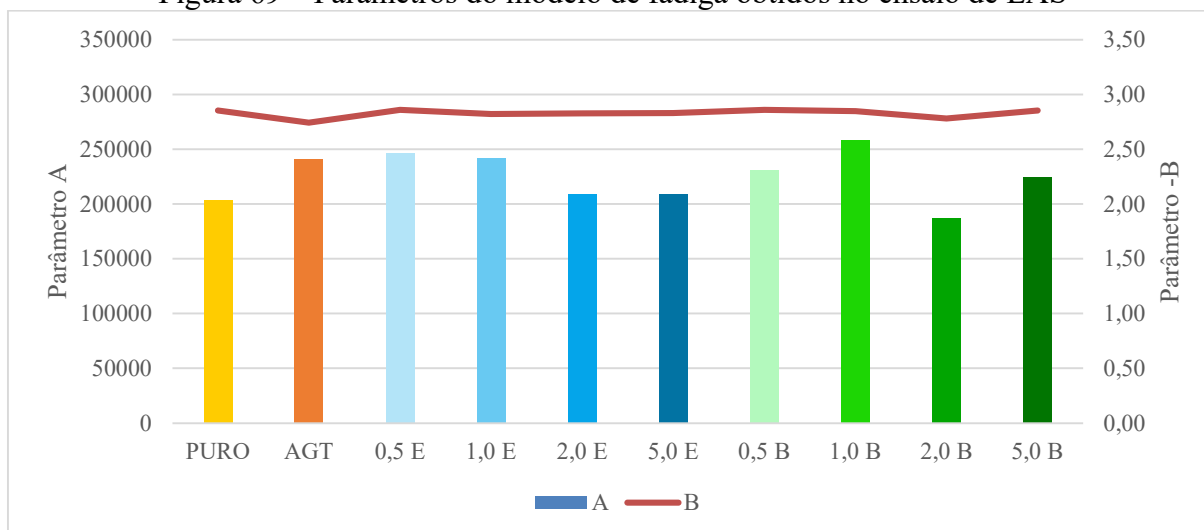
Figura 68 – Curvas de Wöhler de n° de solicitações até a ruptura versus nível de deformação



Os parâmetros A e B apresentados na Figura 69 obtidos nos ensaios de LAS são utilizados no cálculo da vida de fadiga (Nf). Verificou-se que para os ligantes AGT e nos teores de 0,5% e 1,0% ocorrem valores de mesma magnitude e de comportamento crescente para o parâmetro A, superiores em cerca de 20% ao ligante de referência. Enquanto para os ligantes nos teores mais elevados ocorre tendência de redução. Os maiores valores de A indicam que as amostras mantiveram sua integridade inicial, portanto, verifica-se que houve maior interferência nos resultados pelo próprio processo de agitação/incorporação das nanopartículas do que de fato pelos teores utilizados. As pesquisas de Marinho Filho *et al.* (2019), Marinho Filho *et al.* (2020), Chen *et al.* (2021), Sousa Neto *et al.* (2022), de Melo *et al.* (2023) indicam que na medida em que são aumentados os teores dos materiais incorporados aos ligantes asfálticos de suas pesquisas foi percebida a tendência crescente do parâmetro A. Logo, verifica-se que o material utilizado não contribui positivamente com a vida de fadiga dos ligantes produzidos pois reduz sua integridade inicial.

Com relação ao parâmetro B, com exceção das amostras AGT e 2,0B, não houve variação significativa dos resultados, demonstrando que a sensibilidade das amostras aos níveis de deformação foi praticamente constante.

Figura 69 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS



A partir dos dados registrados pelo reômetro no ensaio de LAS pode-se construir curvas de tensão *versus* deformação para as amostras ensaiadas. Na Figura 70 estão apresentados os dados para todos os teores estudados. Para melhor visualização dos dados, foram plotadas as curvas separadamente. Na Figura 71 estão apresentados os dados para os ligantes puro e AGT. Verifica-se que o procedimento de agitação por si só afeta o comportamento do ligante asfáltico, indicando que o ligante agitado, talvez relacionado a algum nível de oxidação que interfere em sua rigidez durante o processo de agitação, atinge menores valores de tensão para um mesmo nível de deformação.

Figura 70 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS de todos os ligantes

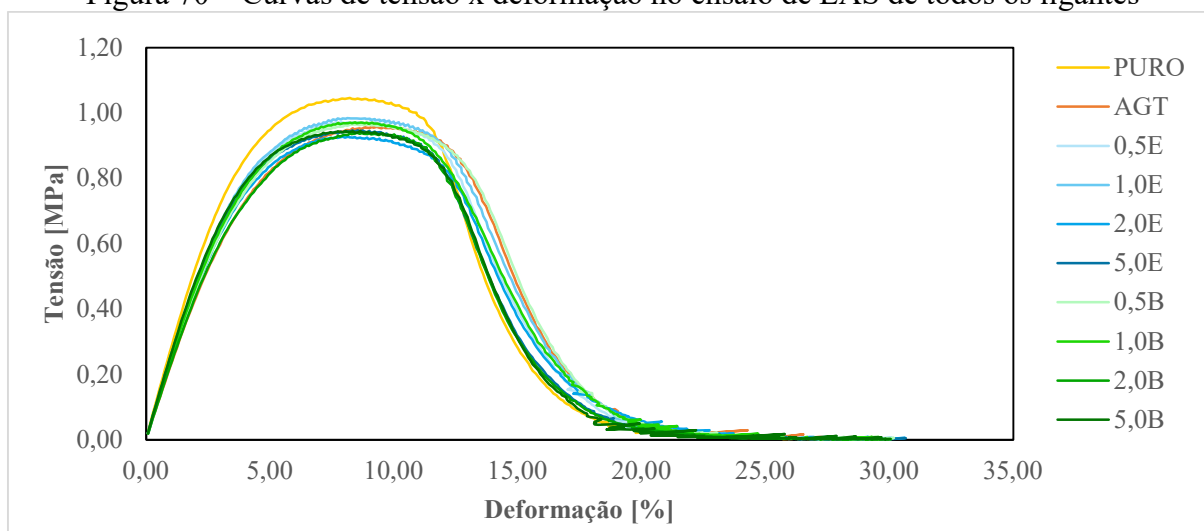
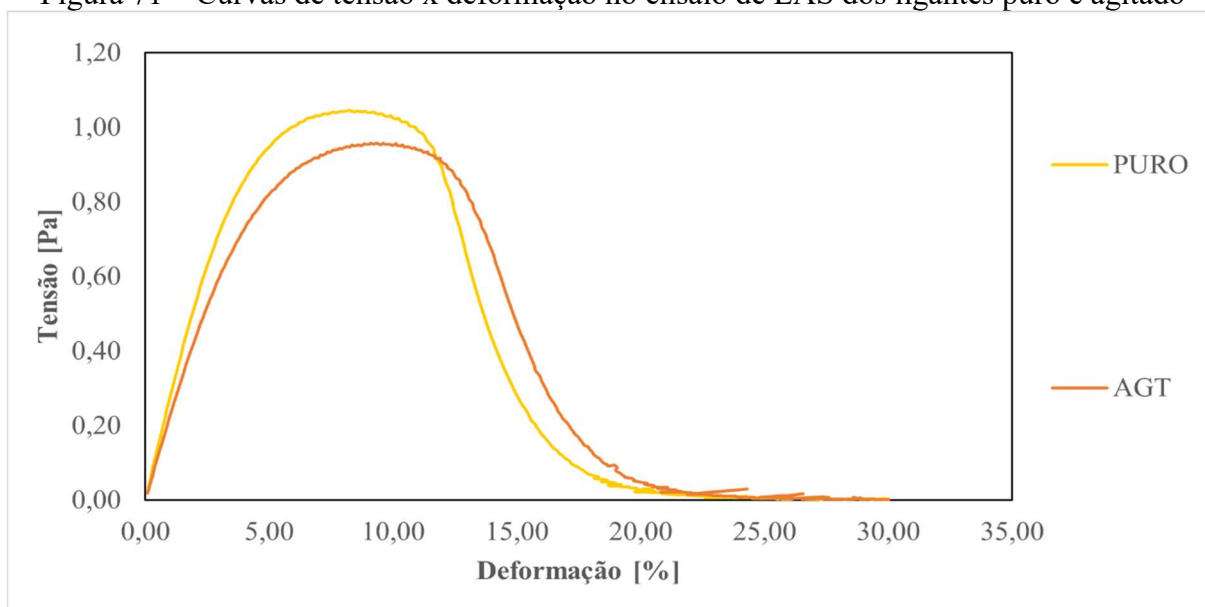


Figura 71 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro e agitado



Ao se analisar os dados das Figura 72 e Figura 73, que apresentam as curvas com os teores de 0,5% e 5,0% respectivamente, verifica-se que para as curvas nos menores teores o comportamento fica na mesma região do ligante agitado, enquanto os teores de 5,0% apresentam-se ligeiramente inferiores, corroborando com as análises das curvas *C versus S* e de Wöhler.

Figura 72 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro, agitado e teor de 0,5% das nanopartículas

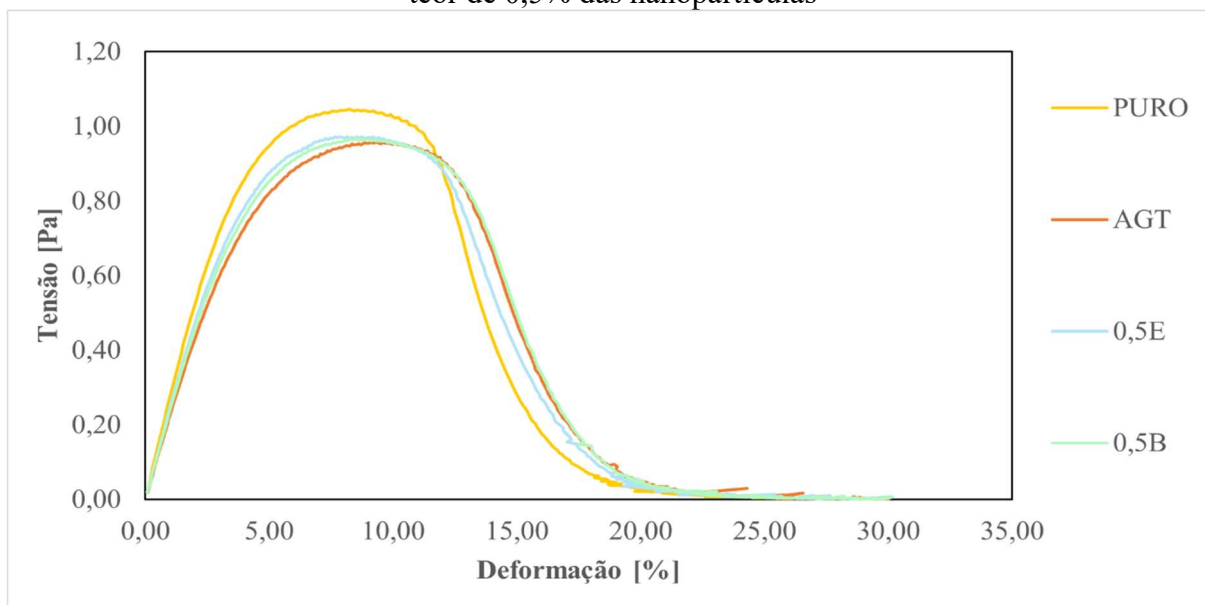
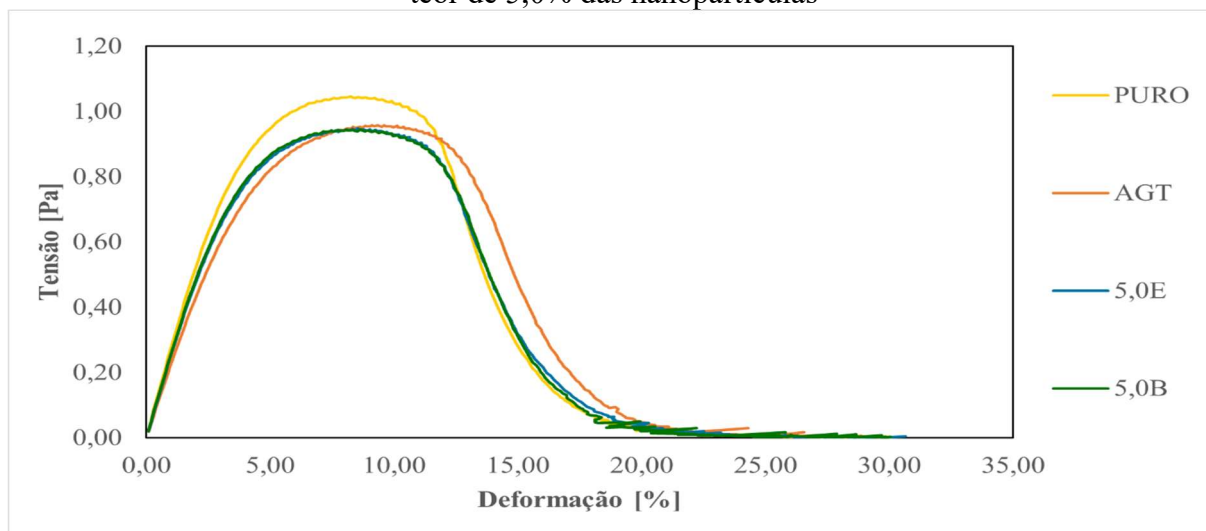


Figura 73 – Curvas de tensão x deformação no ensaio de LAS dos ligantes puro, agitado e teor de 5,0% das nanopartículas



#### 4.2.3 Caracterização dos ligantes virgens e modificados por espectroscopia – FTIR

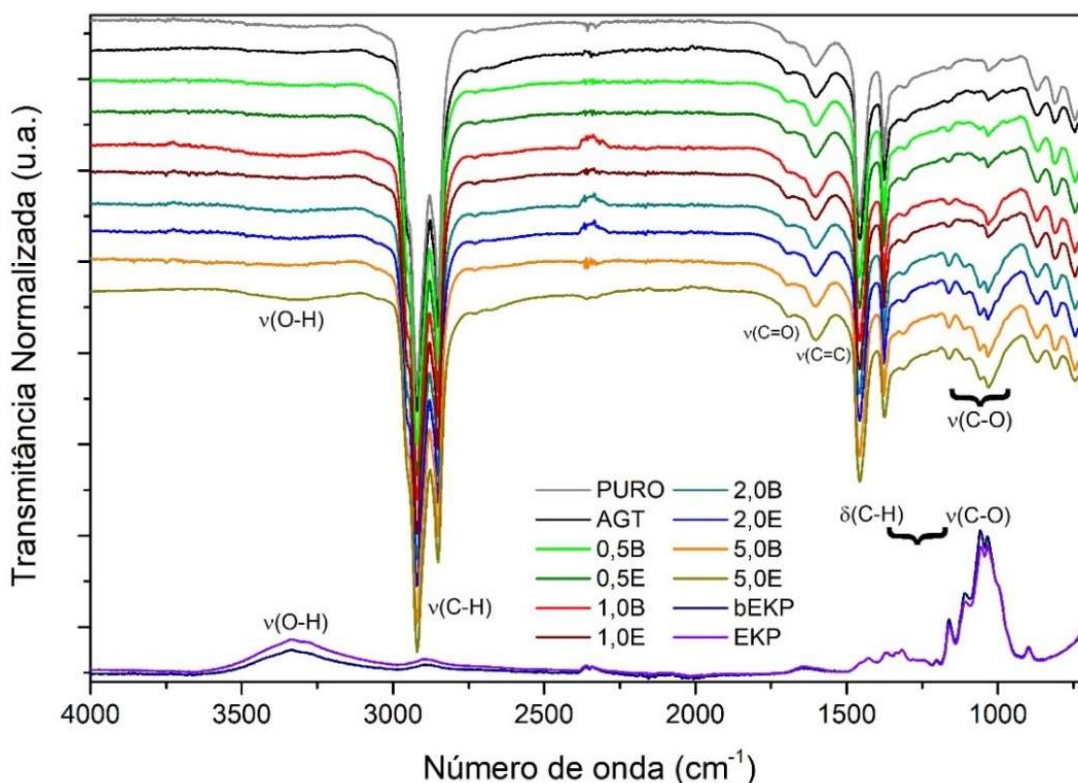
Nas Figura 74 e Figura 75 estão apresentados os espectros de infravermelho para as amostras contendo ligantes antes e pós RTFOT. Os espectros obtidos revelam informações importantes quanto a composição do ligante puro e com as nanopartículas. Quanto a caracterização do ligante antes do RTFOT, os principais 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  $3.000$  e  $2.800\text{ cm}^{-1}$ . Nesta faixa foram encontrados picos em  $2.951\text{ cm}^{-1}$  e  $2.867\text{ cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ) e picos em  $2.919\text{ cm}^{-1}$  e  $2.850\text{ cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), além de um pico em  $2.890\text{ cm}^{-1}$  para estiramento de grupos metila ( $-\text{CH}-$ ), parcialmente obscurecido pelo  $2.919\text{ cm}^{-1}$ .

Picos com baixa intensidade foram encontrados entre  $2.000$  e  $1.700\text{ cm}^{-1}$ , indicando bandas harmônicas para aromáticos substituídos, bem como pequenos picos para grupos carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ) em pequena quantidade entre  $1.760$  e  $1.700\text{ cm}^{-1}$ . A presença de um pico em torno de  $1.600\text{ cm}^{-1}$  é indicativo de insaturações ( $\text{C}=\text{C}$ ) em anéis, juntamente com picos em torno de  $1.478\text{ cm}^{-1}$ , sendo este último geralmente obscurecido pelo pico de deformação angular de grupos metileno ( $\text{CH}_2-$ ) em  $1.455\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento deste último está em conformidade com os picos deste grupo para deformação axial ( $2.921$  e  $2.850\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o pico em  $1.373\text{ cm}^{-1}$ , referente a deformação angular em grupos metila ( $-\text{CH}_3$ ), está em conformidade com picos de deformação axial em  $2952$  e  $2869\text{ cm}^{-1}$ . Por fim, o pico em torno de  $720\text{ cm}^{-1}$  é



referente a vibração do tipo “rocking” para cadeias saturadas acima de 4 carbonos,  $-(CH_2)_n-$ , com  $n \geq 4$ , confirmando a característica orgânica do ligante com presença de grupos saturados, insaturados e aromáticos.

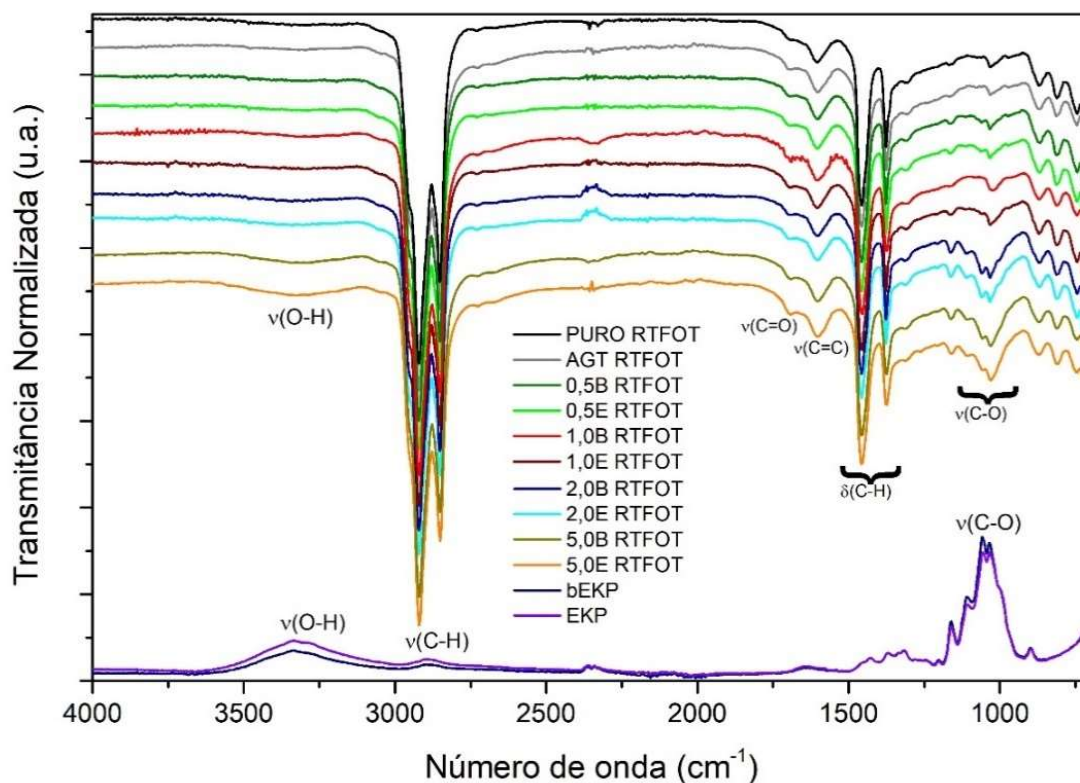
Figura 74 – Espectros de infravermelho dos ligantes puros e modificados com CNF



Os espectros para as nanopartículas de celulose também foram incluídos para efeito de comparação com as misturas. Nestes são observados picos principalmente entre 3.100-3.600  $cm^{-1}$ , para estiramentos O-H, e próximos a 1.030  $cm^{-1}$ , para estiramentos C-O, picos comuns a matrizes de carboidratos. Estes picos podem ser observados nas amostras contendo, principalmente, altos valores de porcentagem de nanocelulose, como nas com 5% deste material.

Para os espectros dos ligantes (antes e após RTFO), foi obtido um perfil semelhante para as amostras. Nos espectros foram encontrados picos com intensidade relevante para indicar algum grau (baixo) de oxidação para o procedimento RTFOT, como em regiões entre e 1.700  $cm^{-1}$ , para estiramentos de carbonilas (C=O) ou entre 3.100 e 3.600  $cm^{-1}$ , para estiramentos de grupos O-H. Não é possível correlacionar diretamente os picos em torno de 1030  $cm^{-1}$  apenas a oxidação, devido estes também estarem presentes no aditivo e nas amostras pré-RTFOT, não sendo consideradas para esse tipo de avaliação.

Figura 75 – Espectros de infravermelho dos ligantes puros e modificados com CNF após envelhecimento a curto prazo RTFOT



#### 4.2.4 Considerações – Etapa 2

Nesta etapa verificou-se os efeitos da incorporação das nanopartículas de celulose (CNF) as propriedades físicas empíricas e reológica dos ligantes asfálticos. A partir dos resultados apresentados verificou-se a tendência de redução de penetração, aumento do ponto de amolecimento corroborando com o aumento da viscosidade das misturas produzidas, principalmente quando incorporados os maiores teores de NP. Esse comportamento já era esperado pela incorporação de material sólido aos ligantes, reduzindo a mobilidade entre as moléculas do material.

Para as temperaturas de usinagem e compactação ocorreram aumentos, entretanto, em valores pequenos, de cerca de 4°C, e dentro da faixa de trabalho destes materiais. A energia de ativação também foi aumentada, porém em valores pouco significativos, da ordem de 3%. Os dados de índice de envelhecimento de viscosidade mostraram que a incorporação dos teores de nanopartículas fez com que após o procedimento de envelhecimento à curto prazo houve redução nos ganhos de viscosidade, assim, indicando que os ligantes modificados foram menos suscetíveis ao envelhecimento que o ligante puro.

A partir das análises dos parâmetros obtidos no reômetro, verificou-se aumento das temperaturas de grau de desempenho, possuindo indícios de que o material apresenta maior rigidez após a incorporação das CNFs e permitindo atingir maior nível de rigidez em temperaturas mais altas que as do ligante puro. Os dados de  $J_{nr}$  confirmaram tais observações, onde ocorreu diminuição dos valores obtidos na medida em que os teores de material incorporado eram aumentados. Apesar disto, não houve mudança de classificação para o nível de tráfego, ficando todas as amostras na condição de tráfego padrão. As amostras dos teores de 5,0% foram as que se situaram no limiar de mudança desta classificação.

Nas análises de LAS, que permitem avaliar a tendência de resistência à fadiga dos ligantes asfálticos, observou-se que as misturas produzidas se situaram na região do ligante asfáltico puro, podendo afirmar que ocorreu aumento de sua rigidez refletida no PG e MSCR, porém, sem prejudicar o número de ciclos de fadiga resistido pelos materiais. Os fatores de fadiga corroboram com esta afirmação, onde os ligantes apresentaram-se todos na mesma faixa de desempenho intermediário.

A caracterização dos ligantes produzidos antes e após o envelhecimento RTFOT por espectroscopia demonstrou a presença de picos nas mesmas regiões sem variações significativas entre as amostras pela incorporação das nanopartículas. Acrescenta-se que a técnica possui limitação para avaliação quantitativa das amostras produzidas, isto é agravado pela quantidade de material incorporado (teores de 0,5 a 5,0%) e ocorrência de picos na região de  $1030\text{ cm}^{-1}$  tanto para as amostras de ligante asfáltico como também para as nanopartículas incorporadas, o que pode ter mascarado a presença das NP no ligante asfáltico.

### 4.3 ETAPA 3

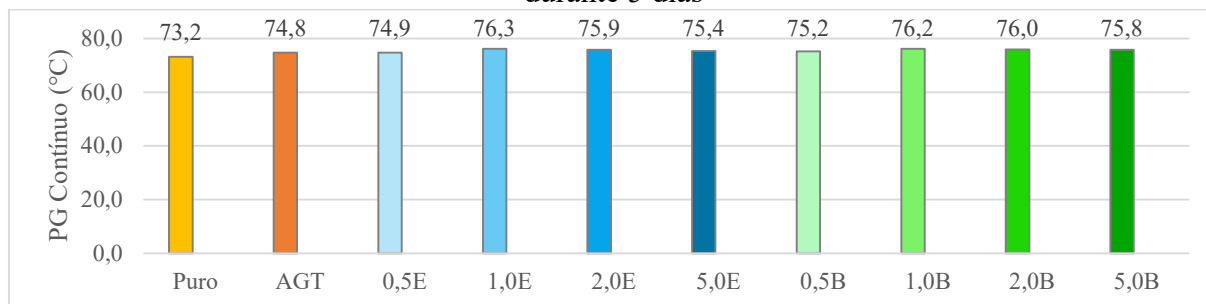
Os ligantes produzidos nas Etapas 1 e analisados na Etapa 2 foram submetidos aos procedimentos de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), em estufa a  $85^{\circ}\text{C}/5$  dias, *Freeze-Thaw* (2, 4 e 8 ciclos) e ultravioleta (UV). Os resíduos destes procedimentos foram submetidos às análises reológicas de PG, MSCR e LAS, apresentadas a seguir.

#### 4.3.1 Envelhecimento em Estufa a $85^{\circ}\text{C}$

Este envelhecimento seguiu o protocolo de longo prazo proposto por Yin *et al.* (2017) para misturas asfálticas, porém aplicado a ligantes asfálticos. Os resultados de PG contínuo apresentados na Figura 76 demonstram que ocorreu aumento do PG com relação ao ligante puro para as amostras de ligante após procedimento de agitação e naquelas com a incorporação das

nanopartículas, como já observado anteriormente na Etapa 1. Apesar da modificação pela incorporação do EKP e bEKP, verificou-se que o PG permaneceu praticamente constante no patamar de 76°C para as os teores de 1,0, 2,0 e 5,0%, 3°C acima do PG Puro de 73°C.

Figura 76 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias



Os dados de módulo de cisalhamento dinâmico apresentados na Figura 77 indicam que após o procedimento de envelhecimento ocorreram acréscimos nos valores de  $|G^*|$  seguido também pelo acréscimo do teor de nanopartículas incorporado. Com relação ao aumento de rigidez para os teores incorporados foi verificado que, na temperatura de 46°C, ganhos de cerca de 20% nos teores de 0,5 e 1,0% enquanto para os teores de 2 e 5% foram alcançados valores 40% maiores.

Para o ângulo de fase, apresentado na Figura 78, notou-se que o ângulo foi reduzido e situou-se na mesma região para as amostras do ligante após procedimento de agitação (AGT). Em termos quantitativos, as reduções variaram entre 2 e 6%. Tal fato permite inferir que o material tende a apresentar comportamento mais elástico que viscoso, relacionados diretamente pelo ganho de rigidez demonstrado nos valores de  $|G^*|$ . As curvas de superfície resposta das Figura 79 e Figura 80 demonstram as tendências observadas para ambos os materiais.

Figura 77 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias

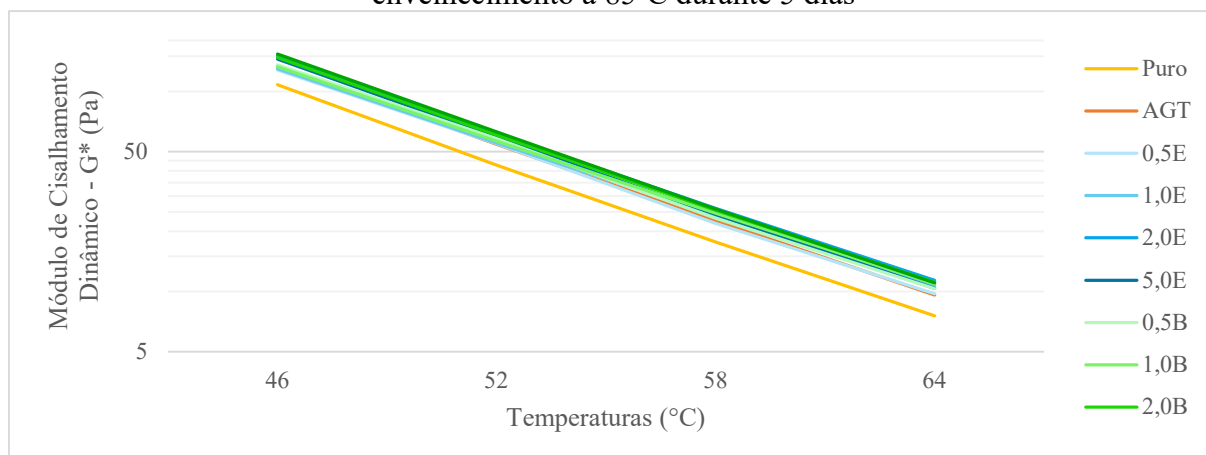


Figura 78 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias

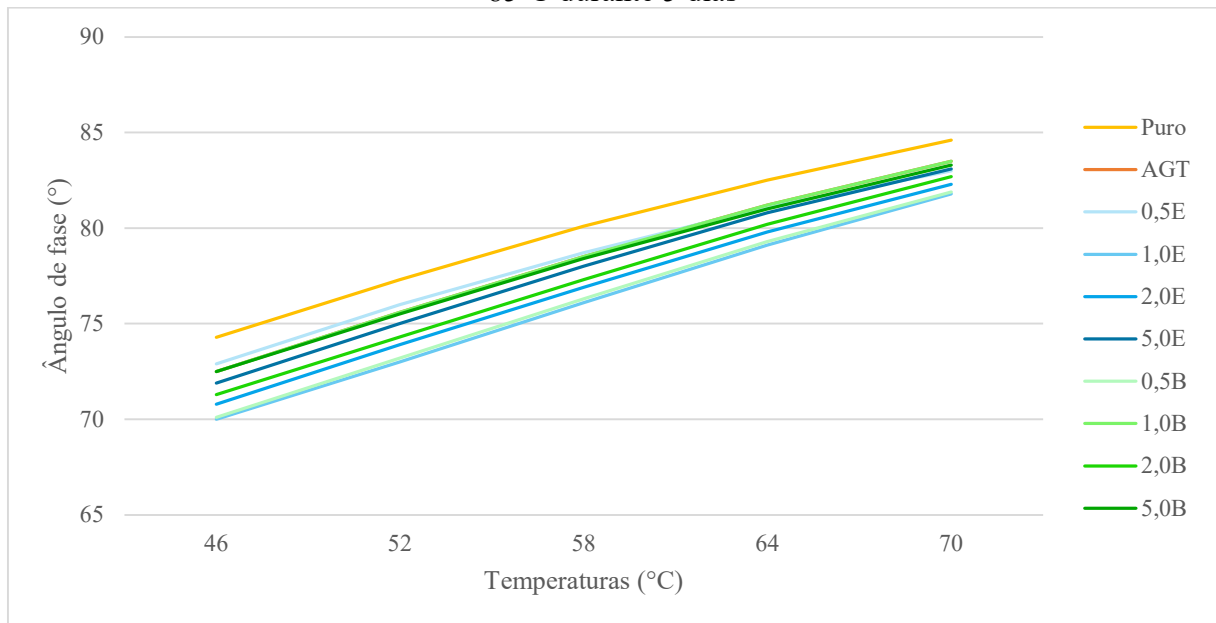
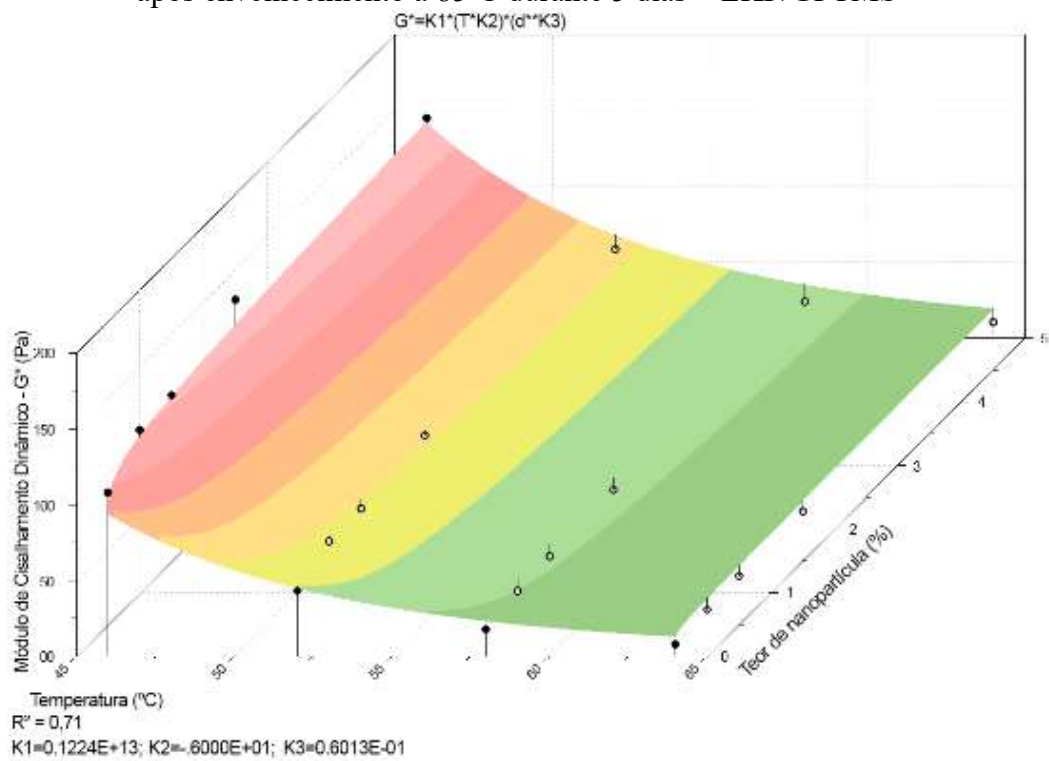


Figura 79 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias + EKP/GPTMS



(a)  $|G^*|$

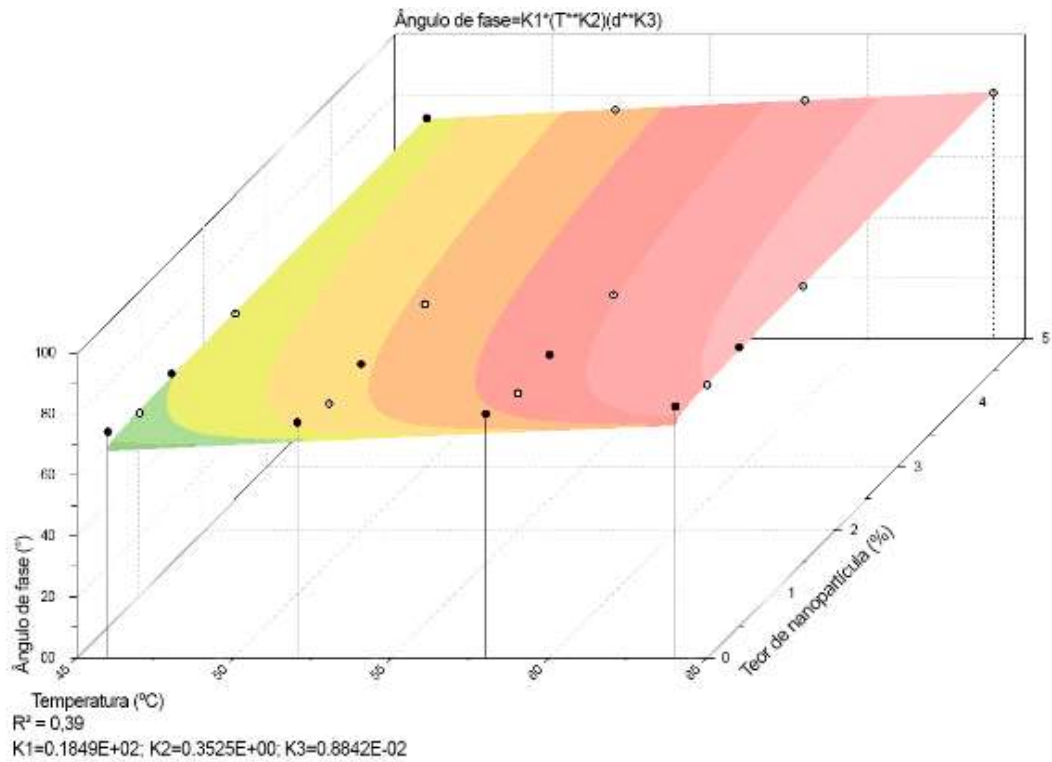
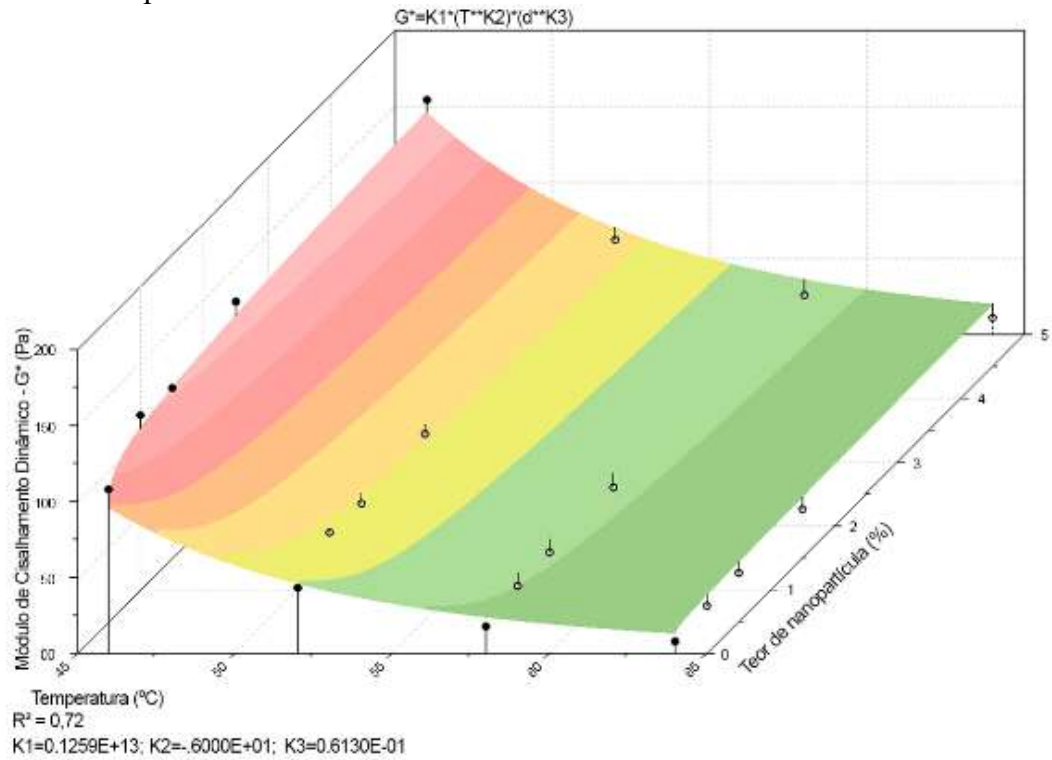
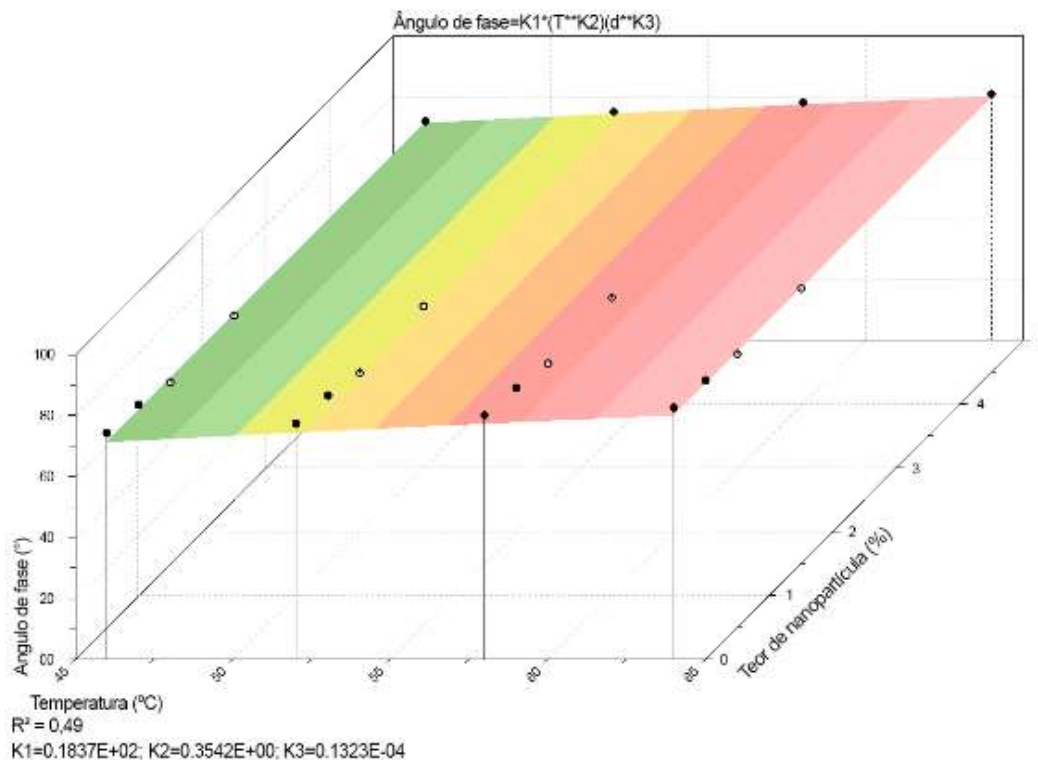
(b)  $\delta$ 

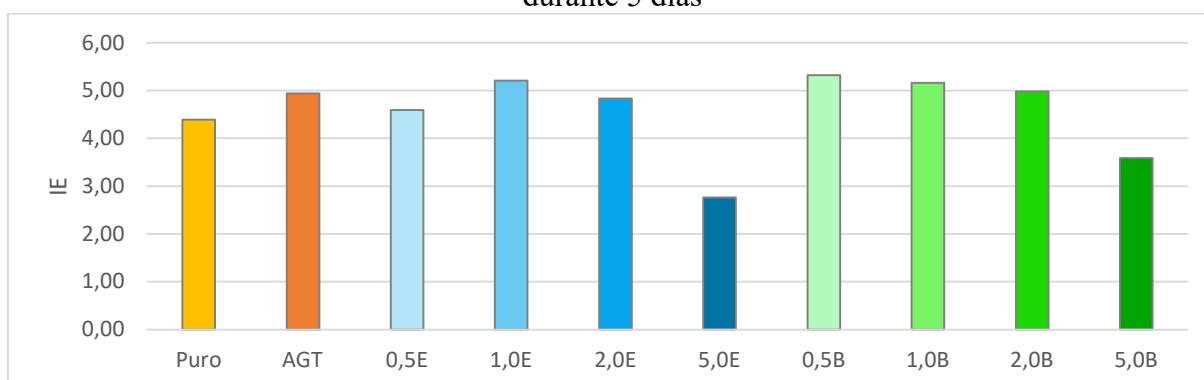
Figura 80 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento a 85°C durante 5 dias + bEKP/GPTMS

(a)  $|G^*|$

(b)  $\delta$ 

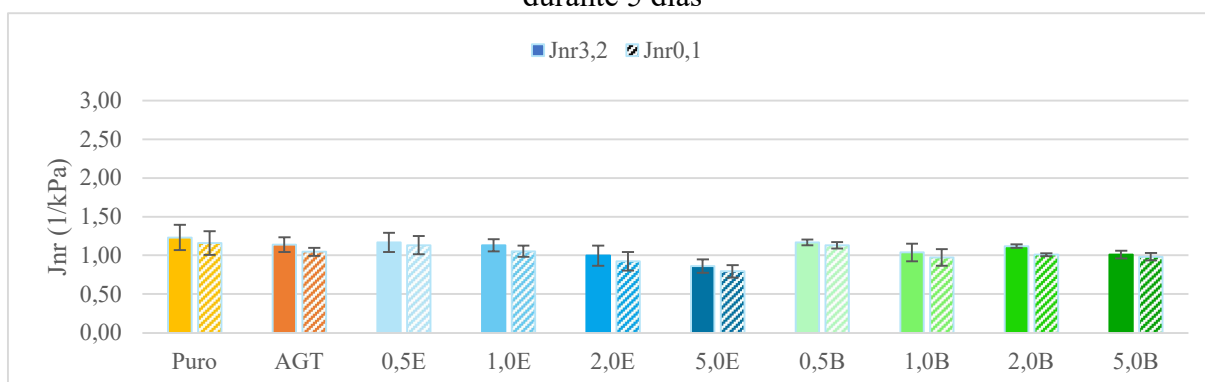
Na Figura 81 estão apresentados os índices de envelhecimento mensurados pelo parâmetro reológico  $|G^*|/\text{sen}\delta$ . É possível verificar que nesta situação o envelhecimento apresenta-se de maneira mais agressiva uma vez que os valores dos índices alcançados foram superiores aos do envelhecimento RTFOT apresentados para as amostras da Etapa 02. Os dados corroboram com os resultados obtidos por Behera *et al.* (2013) que afirma que nestas condições o envelhecimento obtido seria próximo àqueles obtidos no PAV. Além disto, a incorporação das nanopartículas apresentou-se benéfica uma vez que proporcionou tendência de redução deste índice de envelhecimento, apresentando-se de maneira mais relevante nos teores de 5% tanto do material EKP como bEKP.

Figura 81 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após envelhecimento a 85°C durante 5 dias



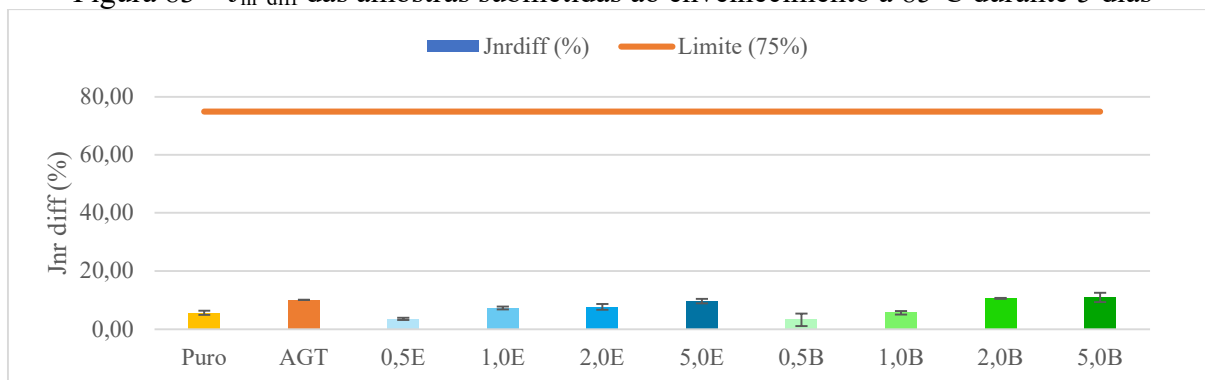
Os resultados de compliância não recuperável para o envelhecimento a 85°C (Figura 82) demonstram que após este procedimento os valores de  $J_{nr}$  reduziram significativamente. Isto tem relação com o aumento dos valores de rigidez dos ligantes envelhecidos. É possível notar também que a tendência de redução dos valores de  $J_{nr}$  acompanhando o acréscimo dos teores de nanopartículas se manteve, entretanto, a magnitude dos valores de  $J_{nr}$  obtidos nesta condição foram reduzidos significativamente quando comparados com o envelhecimento RTFOT. Nos teores de 5% apesar de possuírem menores índices de envelhecimento foram os que desenvolveram menores valores de  $J_{nr}$ . Cruzando estas informações pode-se afirmar que o material ganhou rigidez, apresentou menor índice de envelhecimento, mas ainda assim obteve resultados positivos para a compliância não recuperável, indicando maior resistência aos afundamentos plásticos, comportando-se melhor que o ligante puro.

Figura 82 – Compliância não-recuperável das amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias



No gráfico da Figura 83 estão apresentados os valores de  $J_{nr\ diff}$ , calculado a partir dos dados de  $J_{nr}$  a 3,2kPa e 0,1kPa para mensurar o nível de sensibilidade do ligante asfáltico à mudança de tensões. Verifica-se que para todas as amostras os valores obtidos situam-se na ordem de 10%, sendo, portanto, distantes de faixa de referência de 75%.

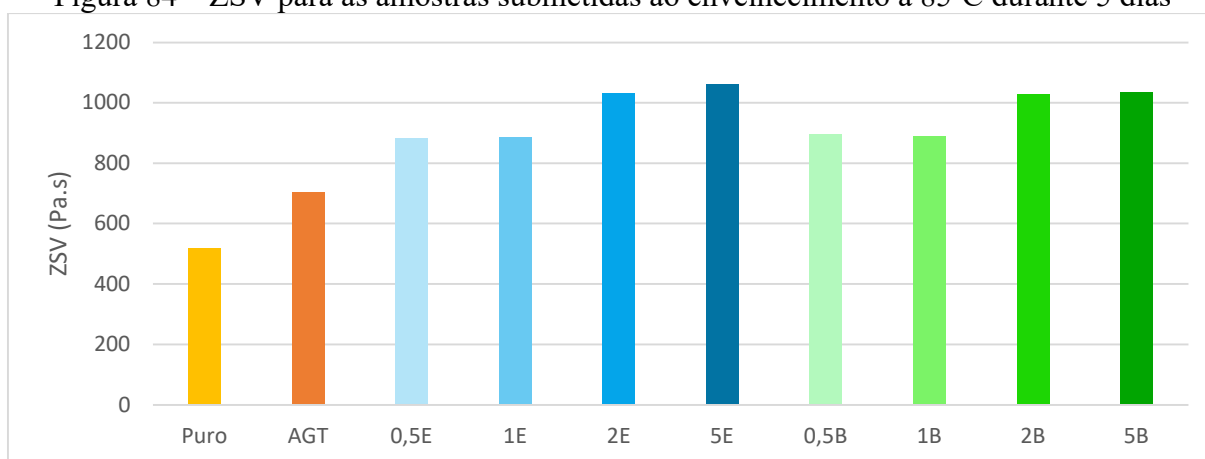
Figura 83 –  $J_{nr\ diff}$  das amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias





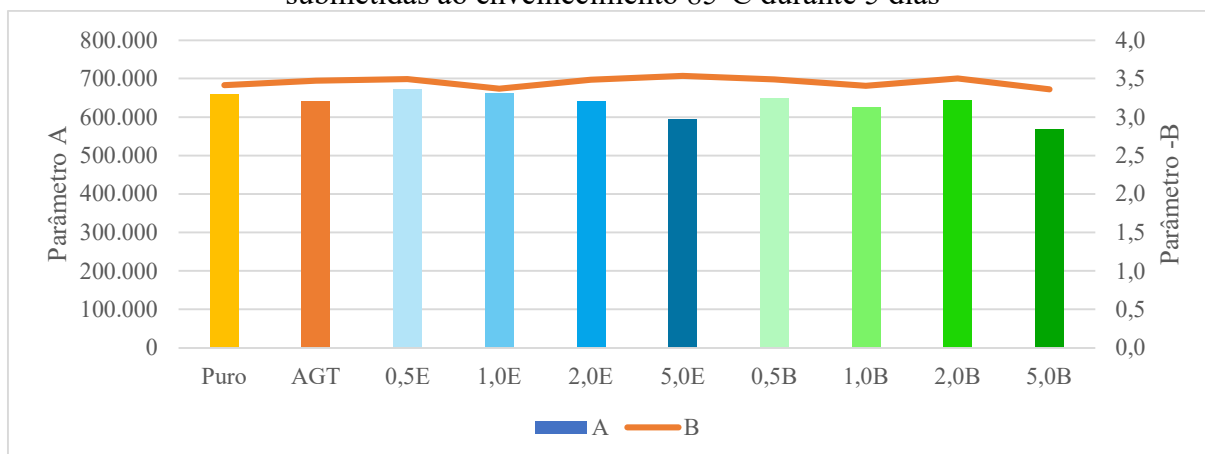
Os resultados de ZSV estão apresentados na Figura 84 para as amostras sob efeito destas condições de envelhecimento. Verificou-se que ocorre crescimento dos valores na medida em que são incorporados maiores teores de nanopartículas. Os resultados de ZSV corroboram com os de compliância não recuperável seguindo ordenamento inversamente proporcional, ou seja, valores maiores de ZSV indicam menores valores de  $J_{nr}$  que, em ambos os casos, correspondem a maior resistência à deformação permanente.

Figura 84 – ZSV para as amostras submetidas ao envelhecimento a 85°C durante 5 dias



Nas análises de LAS com relação aos parâmetros A e B (Figura 85), do modelo de fadiga do ligante asfáltico, foi observada a tendência de redução dos valores do A para valores crescentes de material incorporado. Os valores obtidos foram praticamente três vezes os obtidos na etapa anterior para os teores trabalhados, para o envelhecimento RTFOT. Ou seja, nesta condição, o parâmetro A se comportou de maneira semelhante para todos os ligantes, sem distinção pelo teor de material incorporado. Portanto, os acréscimos obtidos podem ser atribuídos exclusivamente ao processo de envelhecimento.

Figura 85 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias



Como observado na etapa anterior, também não houve variação significativa dos resultados em relação ao parâmetro B em função dos teores de CNF incorporados, indicando uma sensibilidade constante das amostras aos níveis de deformação. No entanto, comparando-se os resultados antes e após o envelhecimento, houve aumento dos valores de B na medida em que envelhecimentos mais intensos são submetidos às amostras, como apresentado no trabalho de Chen e Bahia (2021).

As curvas *C versus S* da Figura 86 apresentam a mesma tendência da etapa anterior, antes do procedimento de envelhecimento, na qual as curvas sobrepõem-se umas às outras. Na Figura 87, as curvas de fadiga indicam que o ligante puro e o AGT estão parcialmente superiores às demais amostras, podendo ser inferido que as amostras com incorporação das nanopartículas tornaram-se menos suscetíveis à fadiga. Esta observação está em consonância com os dados obtidos de  $J_{nr}$ , pois os a redução deste parâmetro pode indicar maior consistência da amostra, que pode resultar na redução de sua resistência ao dano.

Comparando-se os dados das curvas de Wöhler da etapa anterior e desta etapa, foi observado que ocorreu aumento dos valores de  $N_f$ , contrariando o que se espera de que amostras envelhecidas proporcionem menor quantidade de ciclos na fadiga. Contudo, está de acordo com o trabalho de Oliveira (2022) que utilizou diferentes períodos de exposição de amostras de ligante asfáltico no *Pressure Aging Vessel* (PAV), um envelhecimento mais agressivo que o RFTOT, e alcançou maiores valores de  $N_f$  em sentido crescente aos tempos de exposição de suas amostras.

Figura 86 – Curvas de *C versus S* das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias

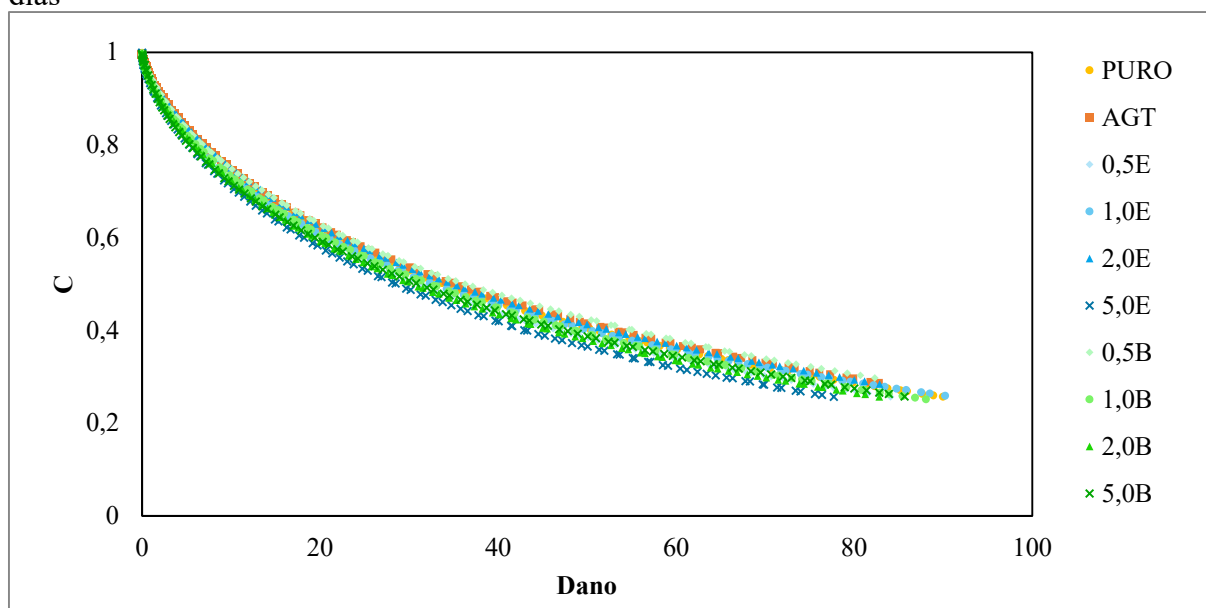
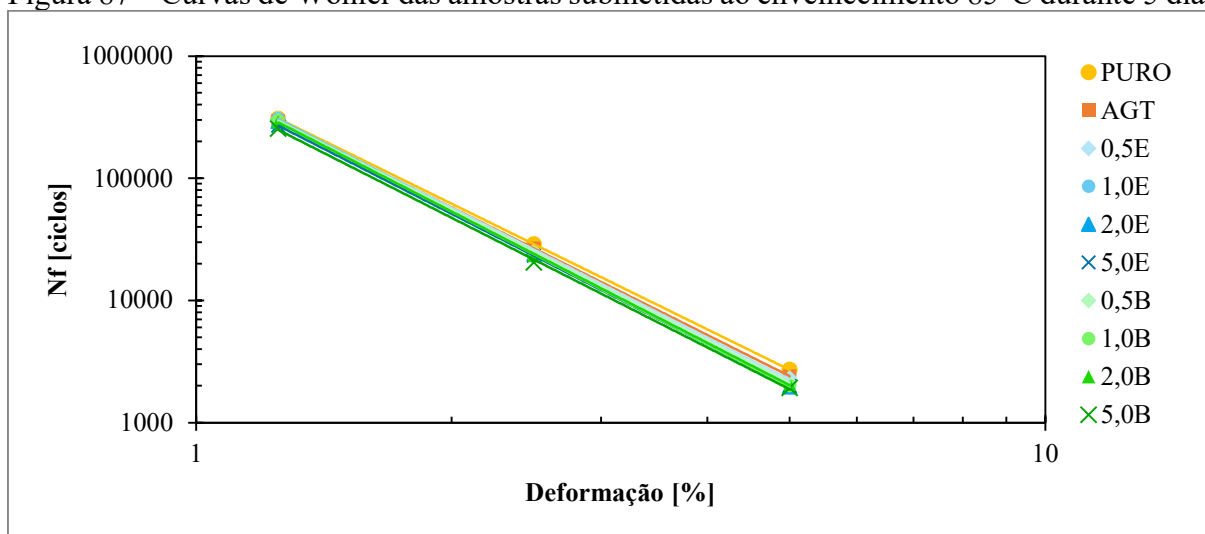
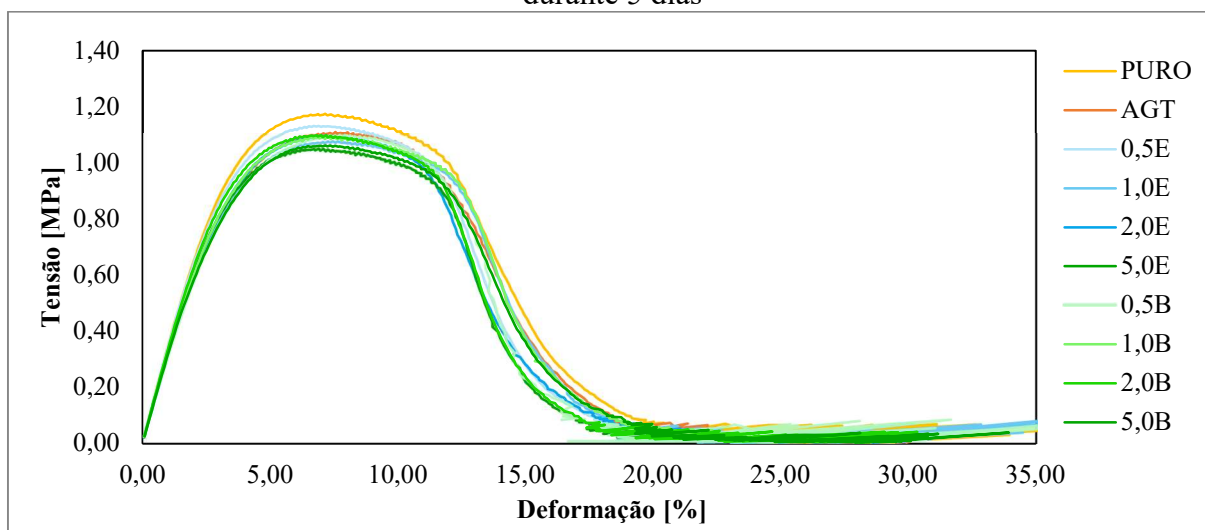


Figura 87 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias



Nas curvas de tensão *versus* deformação da Figura 88 é observado a sobreposição das curvas, sendo inferiores a amostra de ligante puro. As amostras com incorporação das nanopartículas na medida em que são aumentados os teores de nanopartículas vão resultando em curvas de menor área, inferiores ao ligante AGT. Nesta situação, o pico de tensão obtido para o ligante puro situa-se em 1,20 MPa e para os demais ligantes variando entre 1,13 e 1,06 Pa. São variações pequenas e que indicam pouca variabilidade entre os resultados das amostras com comportamento semelhante. É possível inferir que o comportamento de misturas asfálticas com a utilização destes ligantes seja igual ou até mesmo inferior ao do ligante puro com relação ao desempenho a fadiga à medida em que são acrescidos os teores de NP. Além disso, ao comparar valores para um mesmo nível de tensão, de 1 Pa, por exemplo, nota-se que as amostras após a incorporação das nanopartículas apresentam menores níveis de deformação.

Figura 88 – Curvas de tensão x deformação das amostras submetidas ao envelhecimento 85°C durante 5 dias



O cálculo do FFL realizado a partir dos resultados apresentados na Tabela 11 verificou-se que as amostras apresentaram aumento dos valores deste parâmetro comparado com as amostras após o envelhecimento a curto prazo (RTFOT) apresentados no tópico anterior. Logo, observa-se que o procedimento proporciona às amostras maiores valores de FFL, mas que o incremento dos teores de NP tem efeito negativo e reduz seus valores, indicando menor resistência à fadiga. É possível notar que os teores de 5% foi o único que permaneceu com classificação intermediária, em todas as amostras. Este comportamento, de modo geral, já era esperado em função da melhoria do desempenho com relação à deformação permanente visto que o material incorporado não tem propriedades elásticas, o que atenderia às duas condições críticas de defeitos em misturas asfálticas.

Tabela 11 – FFL a 19°C para as amostras submetidas ao envelhecimento em estufa a 85°C durante 5 dias

Amostra	FFL	Classificação segundo Nascimento (2021) apud. Possebon (2021)
PURO	1,50	4 – Superior
AGT	1,49	4 – Superior
0,5E	1,49	4 – Superior
1,0E	1,49	4 – Superior
2,0E	1,48	4 – Superior
5,0E	1,47	3 – Intermediário
0,5B	1,49	4 – Superior
1,0B	1,48	4 – Superior
2,0B	1,48	3 – Intermediário

#### 4.3.2 Envelhecimento UV

Os PGs das amostras envelhecimento ultravioleta aplicado às amostras de ligante asfáltico durante 14 dias estão apresentados na Figura 89. Observa-se que no teor de ligante AGT e de 0,5% de nanopartículas ocorreu comportamento semelhante, com aumento do PG de 1°C, porém, para os demais teores a temperatura situou-se na mesma faixa do ligante puro.

As curvas de módulo de cisalhamento dinâmico, na Figura 90, possibilitam a análise do comportamento de redução do  $|G^*|$  na medida em que a temperatura é elevada, mas que segue praticamente constante para todos os teores de nanopartículas utilizados. Dadas as curvas de ângulo de fase (Figura 91), observa-se a elevação dos valores de  $\delta$  para o aumento da temperatura. Em todos os teores de NP incorporados obteve-se valores semelhantes de ângulo de fase, indicados pelo patamar formado nas curvas de superfície das Figura 92 e Figura 93.

Figura 89 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após exposição UV durante 14 dias

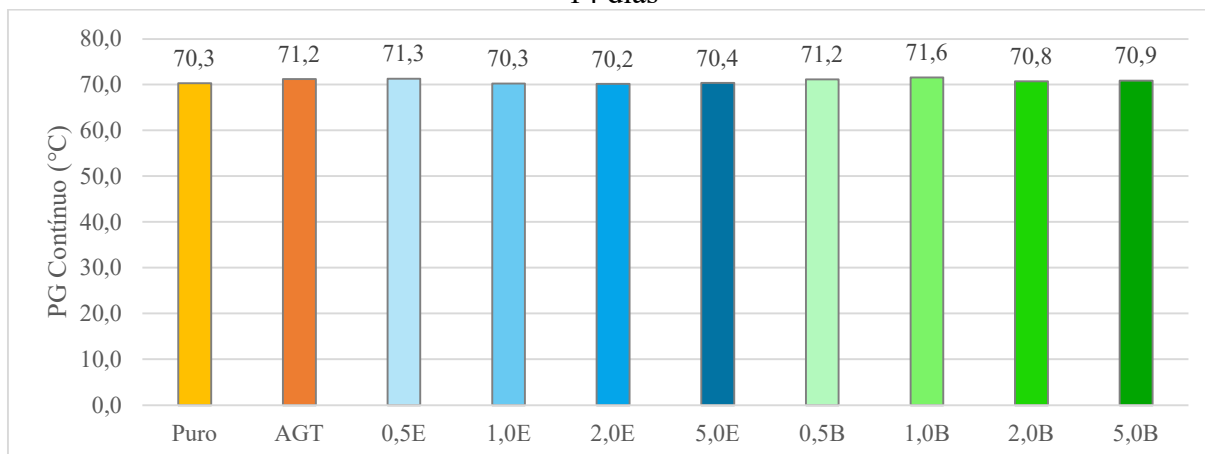


Figura 90 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento UV

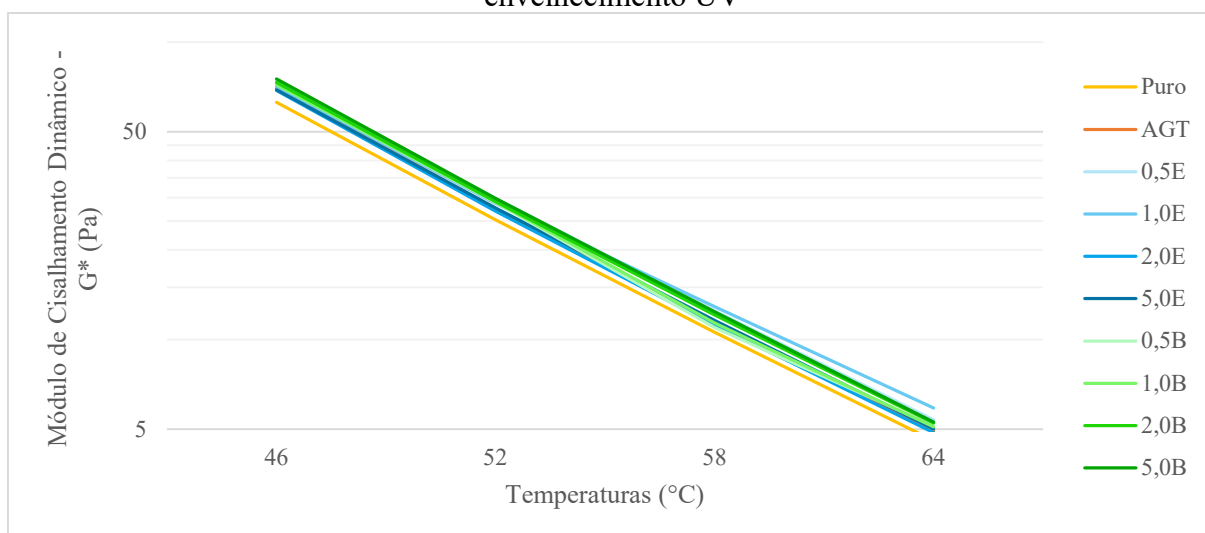


Figura 91- Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento UV

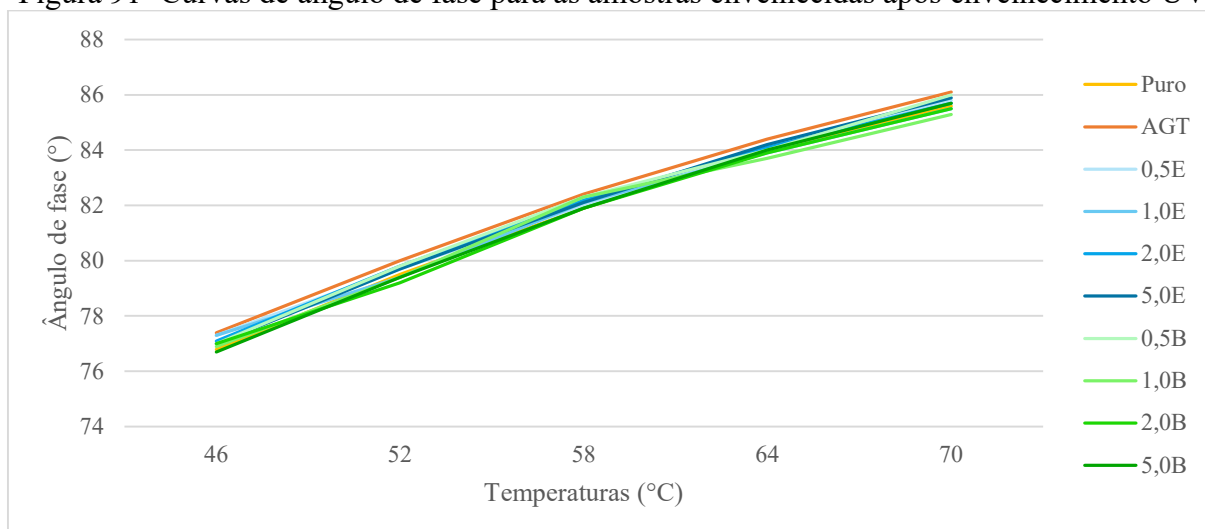
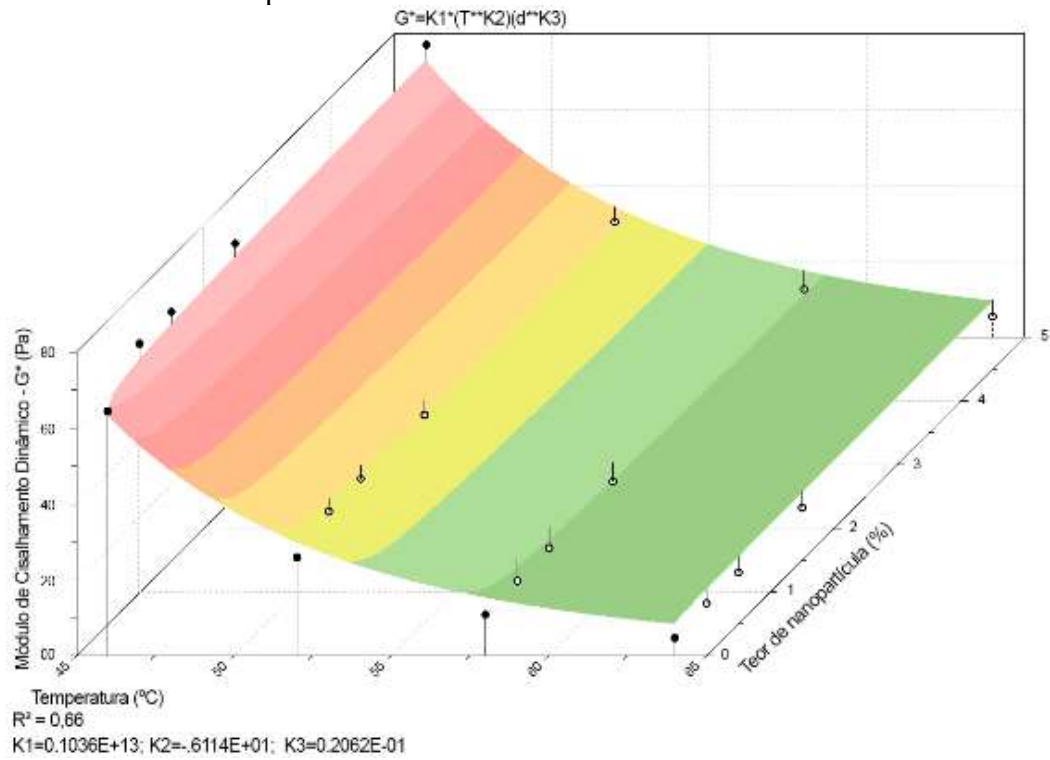
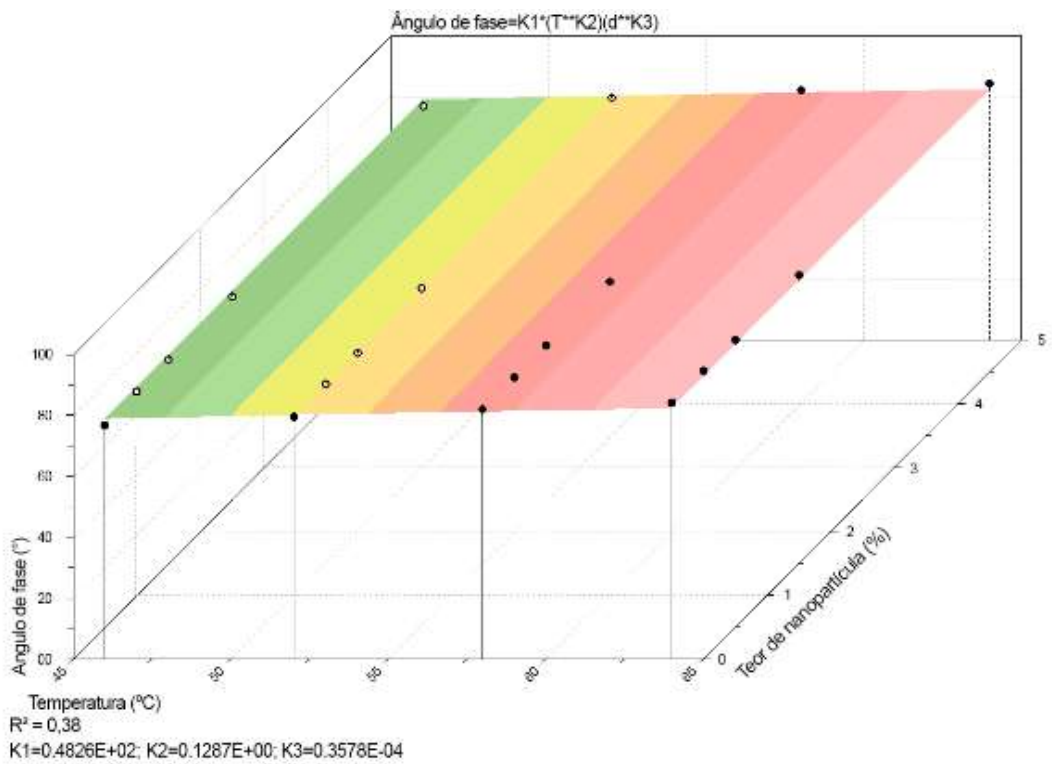


Figura 92- Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento UV + EKP/GPTMS

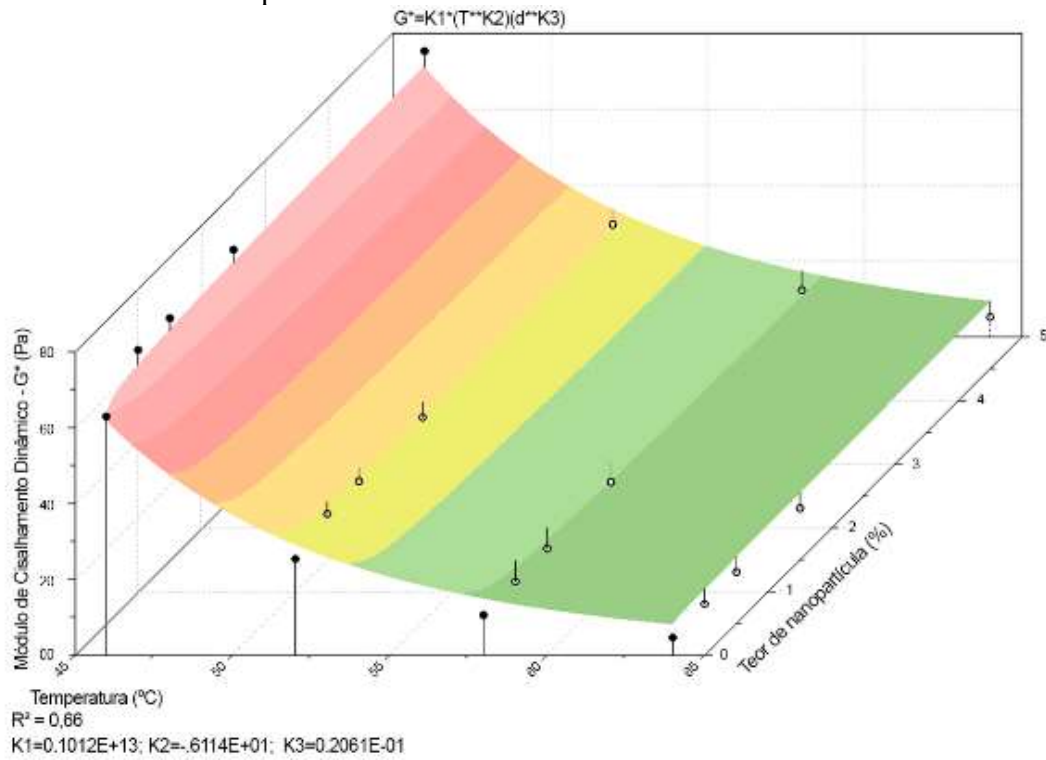


(a)  $|G^*|$

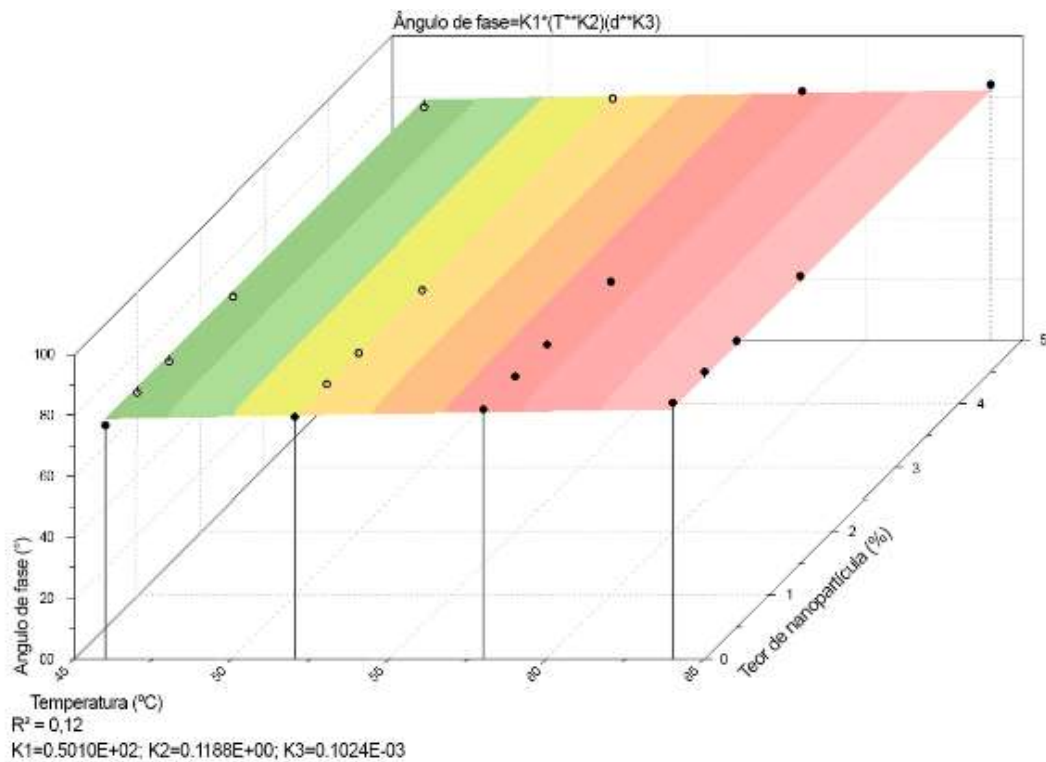


(b)  $\delta$

Figura 93- Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento UV + bEKP/GPTMS



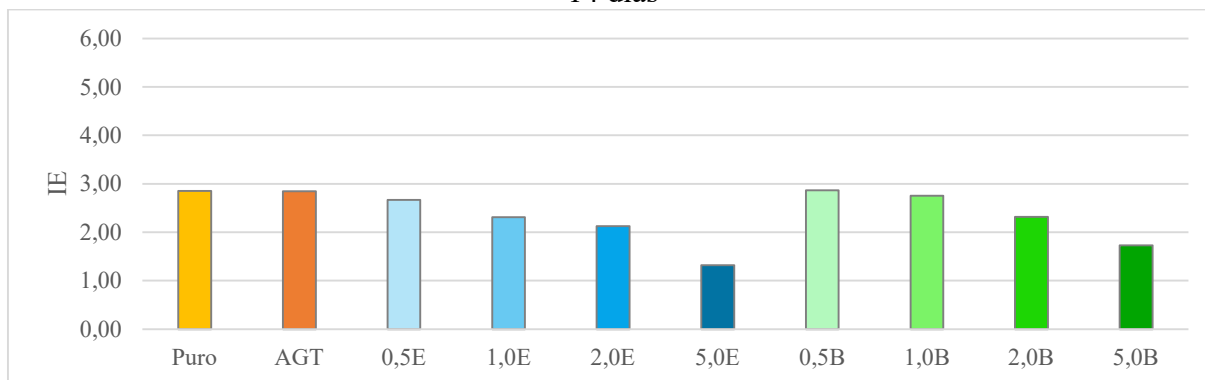
(a)  $|G^*|$



(b)  $\delta$

Apesar disto, os índices de envelhecimento apresentados na Figura 94 demonstram que na medida que os teores de nanopartículas foram incorporados ocorreu redução deste parâmetro, com destaque mais uma vez para o teor de 5%.

Figura 94 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após exposição UV durante 14 dias

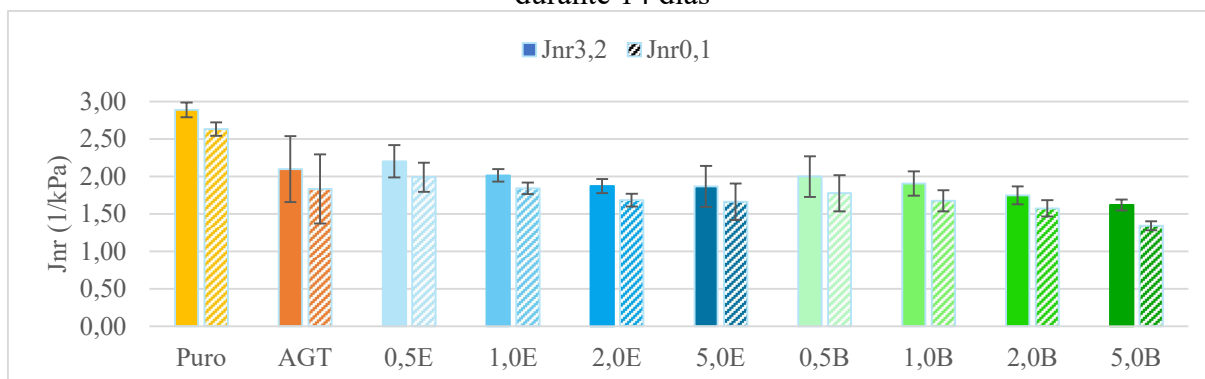


Na Figura 95 os valores de compliância não recuperável ( $J_{nr}$ ) demonstram que o procedimento de envelhecimento causou aumento da rigidez dos ligantes na medida em que eram maiores os teores de nanopartícula incorporada. Porém, ao contrário das situações de envelhecimento RTFOT e em estufa 85°C/5 dias, para os teores mais elevados de NP, os índices apresentaram mesma grandeza das demais amostras com nanopartículas. A tendência de  $J_{nr \text{ diff}}$  (

O ensaio de *zero shear viscosity* (ZSV) para as amostras envelhecidas sob efeitos da radiação UV estão apresentados na Figura 97, seguindo a mesma disposição de seus valores em função do teor de NP incorporadas.

Figura 96) situando-se abaixo do valor de referência de 75% permaneceu nesta condição de envelhecimento, assim como nas demais.

Figura 95 – Compliância não recuperável das amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias





O ensaio de *zero shear viscosity* (ZSV) para as amostras envelhecidas sob efeitos da radiação UV estão apresentados na Figura 97, seguindo a mesma disposição de seus valores em função do teor de NP incorporadas.

Figura 96 –  $J_{nr\ diff}$  das amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias

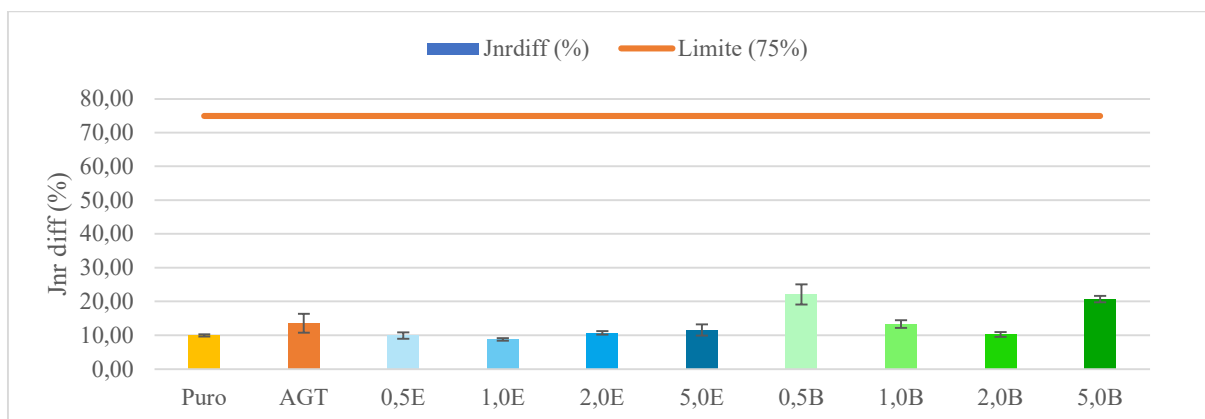
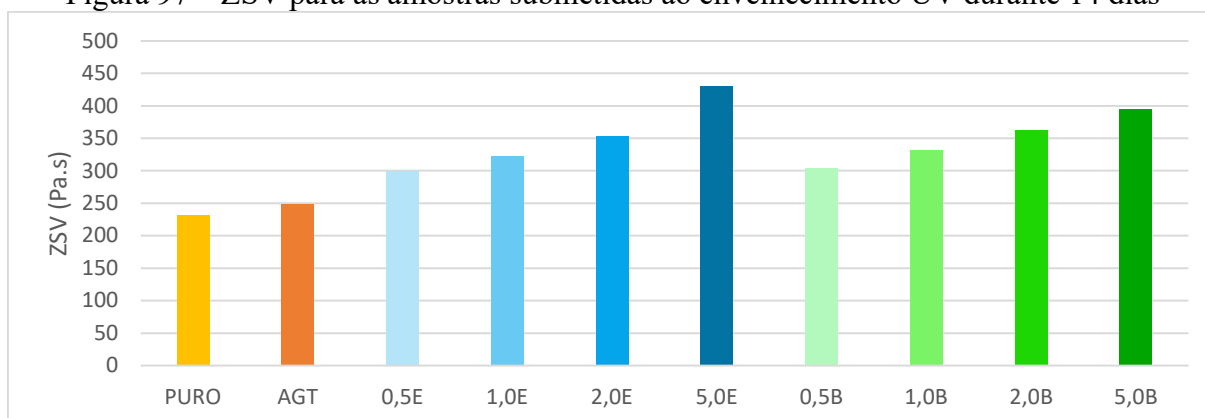
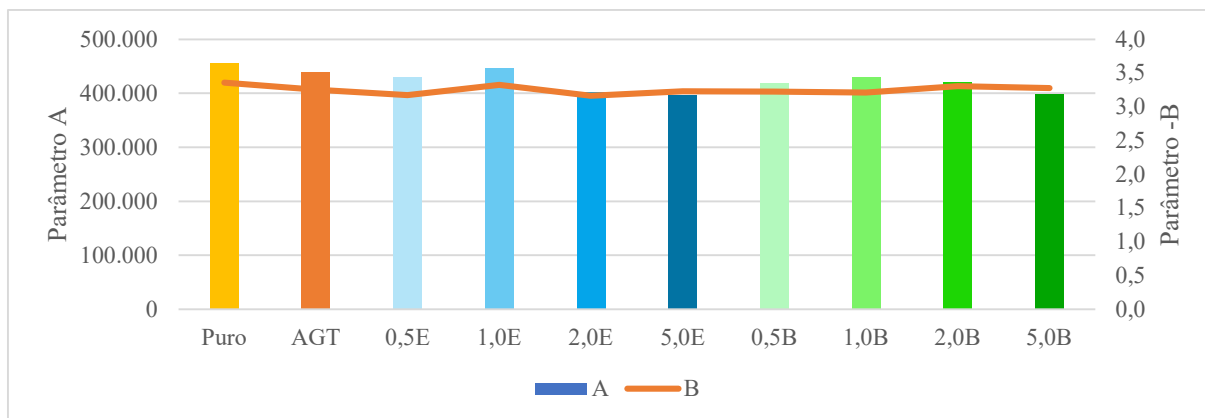


Figura 97 – ZSV para as amostras submetidas ao envelhecimento UV durante 14 dias



Os valores de A, indicados na Figura 98, demonstram que os valores de A foram reduzidos pela incorporação das nanopartículas, conforme observado nas etapas anteriores. Porém, a tendência de queda foi menos significativa, fazendo com que os resultados se situem na faixa dos 400 mil ciclos, acima dos valores obtidos no envelhecimento RTFOT, porém, inferior ao do procedimento em estufa a 85°C. Isto acarreta valores de  $N_f$  de mesma ordem de grandeza. Os valores de B apresentaram variações pouco significativas.

Figura 98 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento UV



As curvas *C versus S* (Figura 99) e de Wöhler (

Figura 100) se comportam de acordo com a tendência observada para os dados do parâmetro A, refletindo em curvas de integridade *versus* Dano e de *Nf versus* Deformação sobrepostas entre si, indicando que nesta condição de envelhecimento, o comportamento dos materiais é semelhante quanto a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos. Nas curvas de tensão *versus* deformação (Figura 101) verificou-se a curva de amostra pura atinge tensões superiores às demais com tensão máxima de 1,1 MPa. Para as amostras de ligantes modificados ocorre que em tensões de mesma magnitude, permaneceu a ocorrência de valores de deformabilidade superiores aos do ligante puro, sendo este ligante, portanto, mais rígido que os demais.

Figura 99 – Curvas de *C versus S* das amostras submetidas ao envelhecimento UV

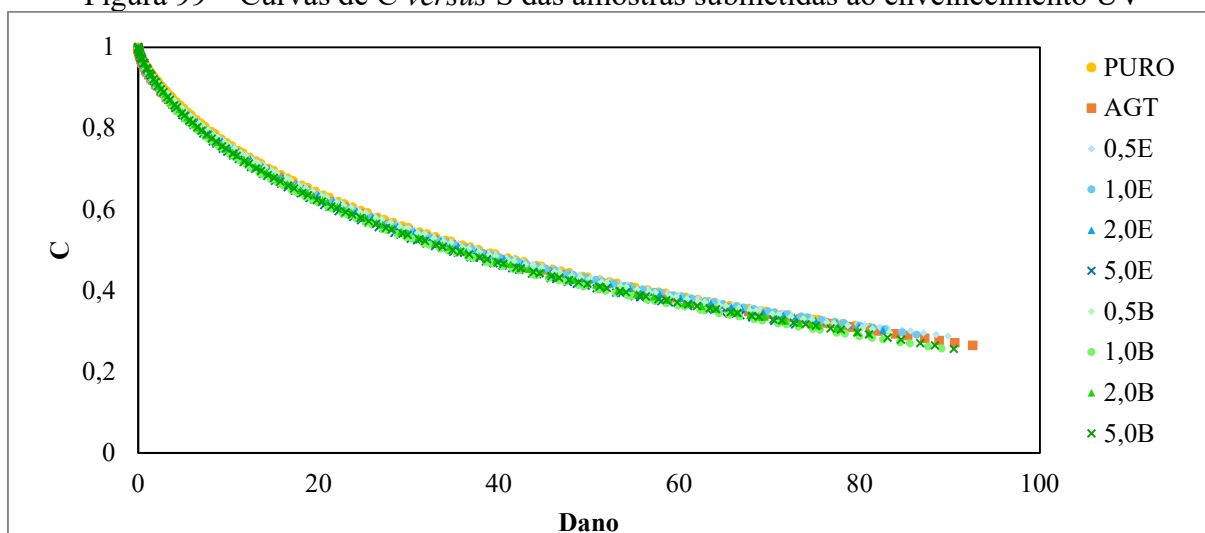


Figura 100 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento UV

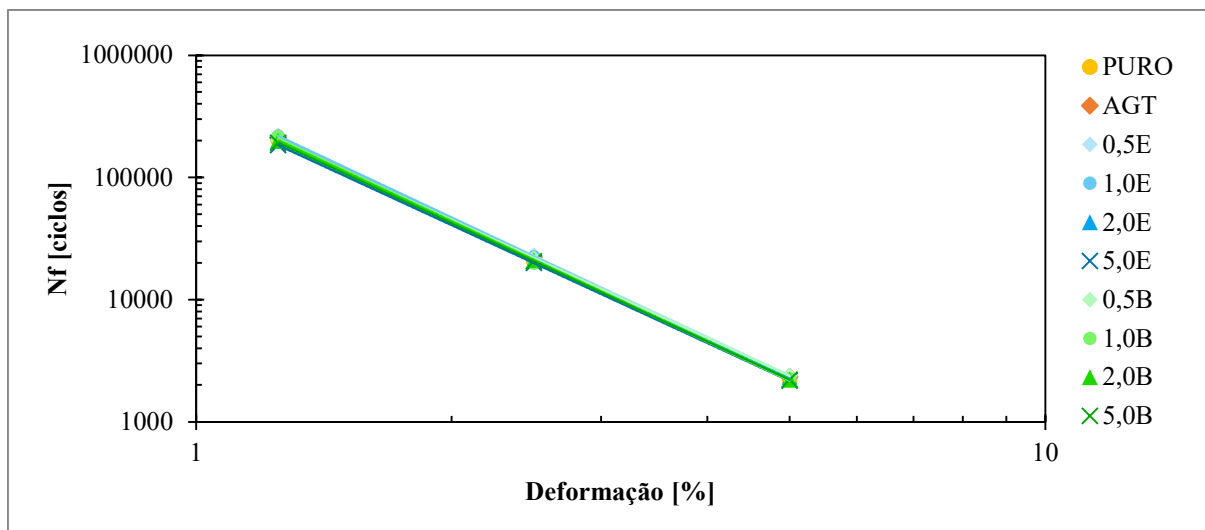
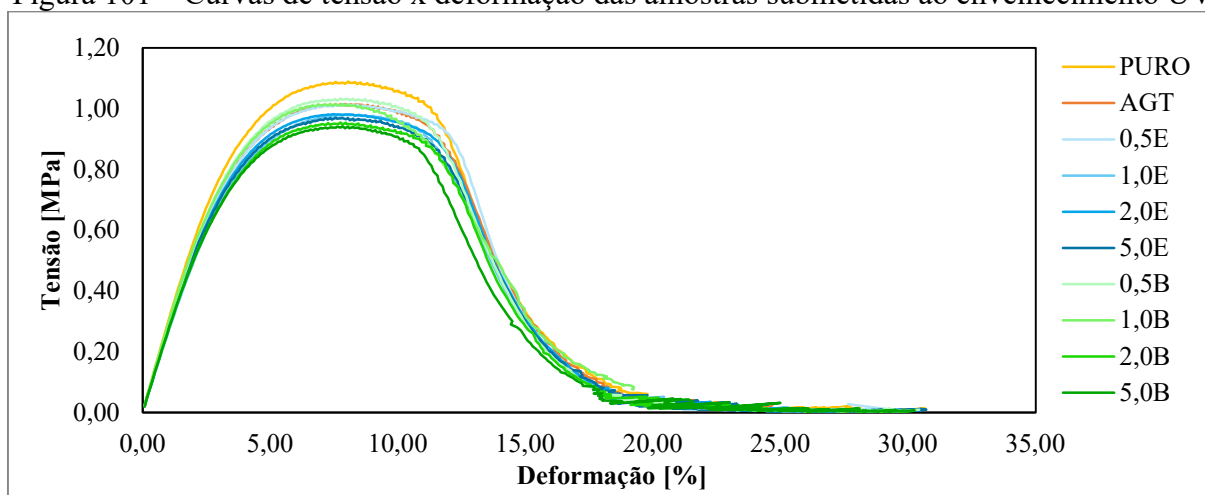


Figura 101 – Curvas de tensão x deformação das amostras submetidas ao envelhecimento UV



Este tipo de envelhecimento não surtiu alterações no ranking de FFL, o que era esperado diante dos resultados apresentados nesta seção para o ensaio de LAS. As amostras apresentaram com classificação de nível intermediário (Tabela 12), com valores de FFL praticamente idênticos. É possível afirmar que, diante dos resultados apresentados, a resistência ao envelhecimento UV não foi alterado pela incorporação das nanopartículas de celulose, diferentemente do ocorrido para o envelhecimento causado pelo gradiente térmico aplicado em estufas RTFOT e a 85°C/5dias.

Tabela 12 – Valores de FFL para as amostras após envelhecimento UV

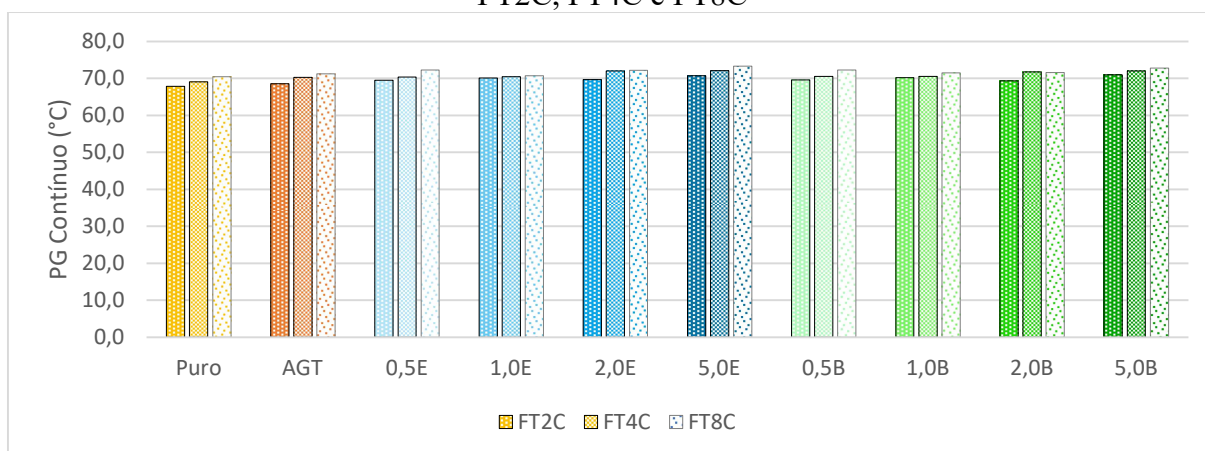
Amostra	FFL	Classificação segundo Nascimento (2021) apud. Possebon (2021)
PURO	1,45	3 – Intermediário
AGT	1,46	3 – Intermediário
0,5E	1,46	3 – Intermediário
1,0E	1,46	3 – Intermediário
2,0E	1,45	3 – Intermediário

5,0E	1,45	3 – Intermediário
0,5B	1,45	3 – Intermediário
1,0B	1,45	3 – Intermediário
2,0B	1,45	3 – Intermediário
5,0B	1,44	3 – Intermediário

### 4.3.3 Envelhecimento *Freeze-Thaw* (FT)

Os envelhecimentos de gelo e degelo foram realizados em placas USAT em 2, 4 e 8 ciclos. Os resultados estão apresentados a seguir. Nesta situação da Figura 102 é possível observar que as variações do PG contínuo foram da ordem de 4% entre os ciclos de FT. Os resultados obtidos, portanto, são de ordem pouco expressivos neste quesito, indicando que a variação da quantidade de ciclos teve pouca influência da temperatura de desempenho. Já para os índices de envelhecimento verificou-se clara tendência de aumento para o aumento da quantidade de ciclos de gelo e degelo.

Figura 102 – Resultados de PG contínuo de amostras envelhecidas após envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C



A partir da análise das curvas de módulo de cisalhamento dinâmico *versus* ângulo de fase para os ciclos de *Freeze-Thaw* (Figura 103 a Figura 114) observou-se que os ciclos de envelhecimento proporcionaram aumentos dos valores de  $|G^*|$  para a maior quantidade de ciclos aplicada com conseqüente redução dos valores de ângulo de fase, apresentando aumentos de rigidez entre os ciclos variando de 10% a 20%. As misturas produzidas com os maiores teores de NP alcançaram maiores valores de  $|G^*|$ , ficando o ligante puro e AGT em posições mais baixas. A partir das curvas de superfície apresentou-se mais uma vez a tendência de aumento de aumento do  $|G^*|$  pelo teor de NP incorporado e nas condições de temperaturas intermediárias (46°C).

Figura 103 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C

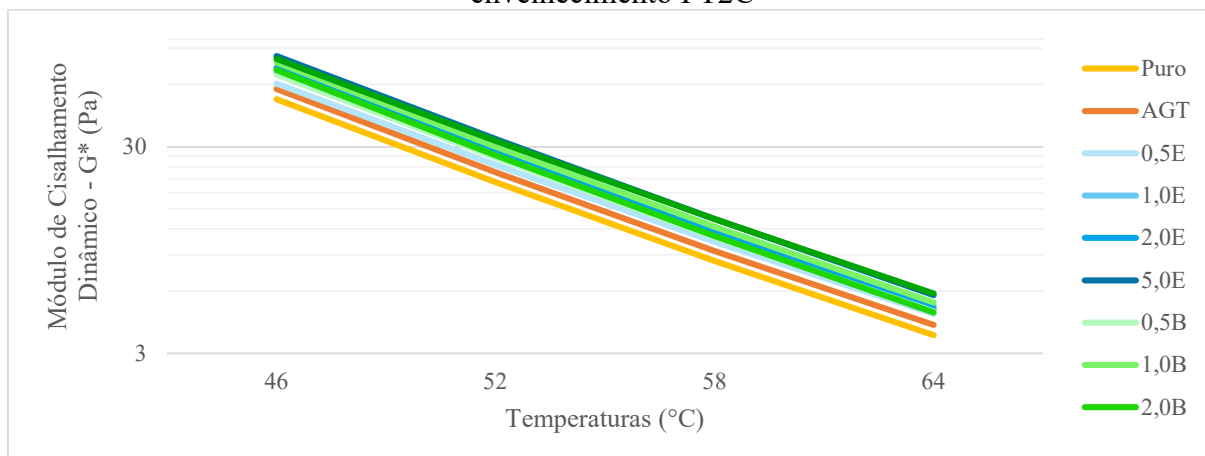


Figura 104 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C

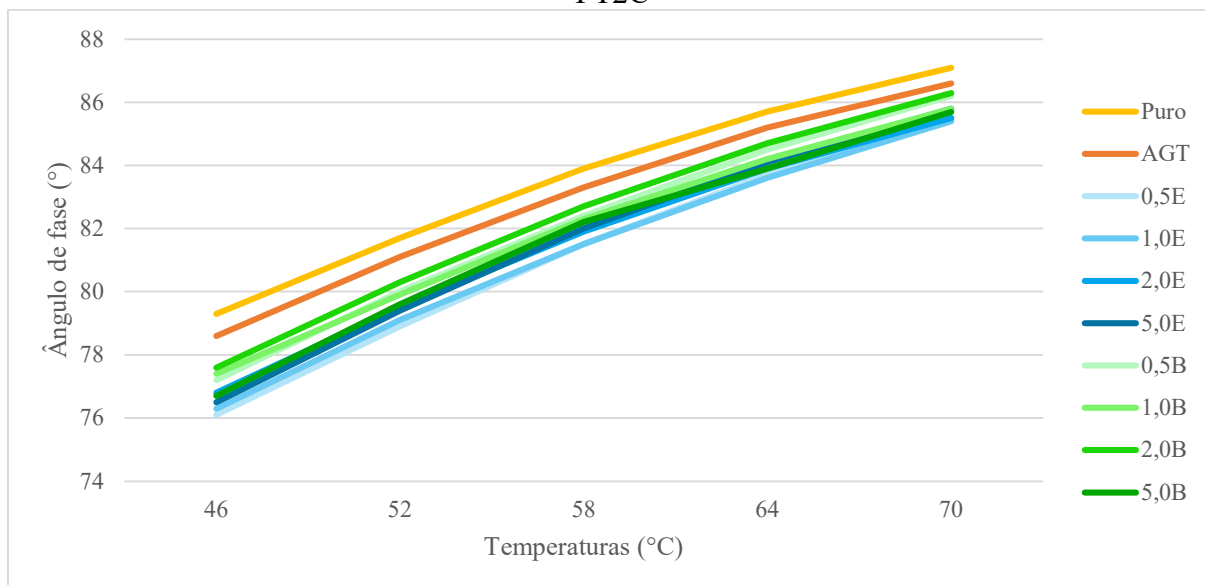


Figura 105 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C + EKP/GPTMS

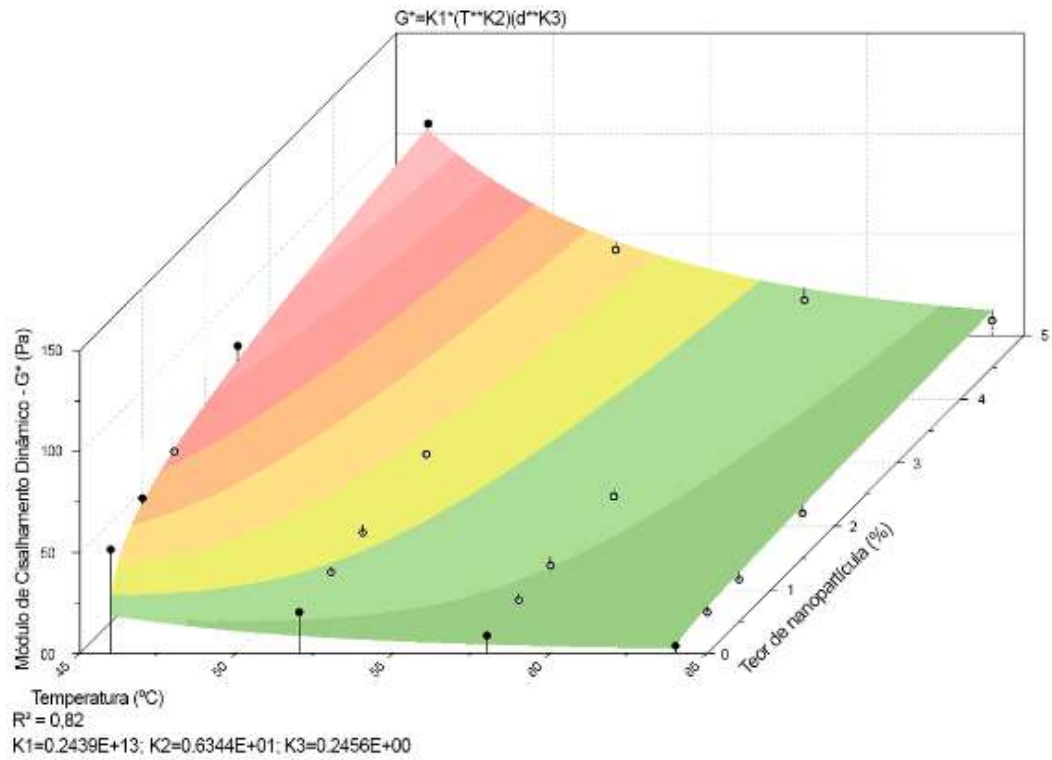
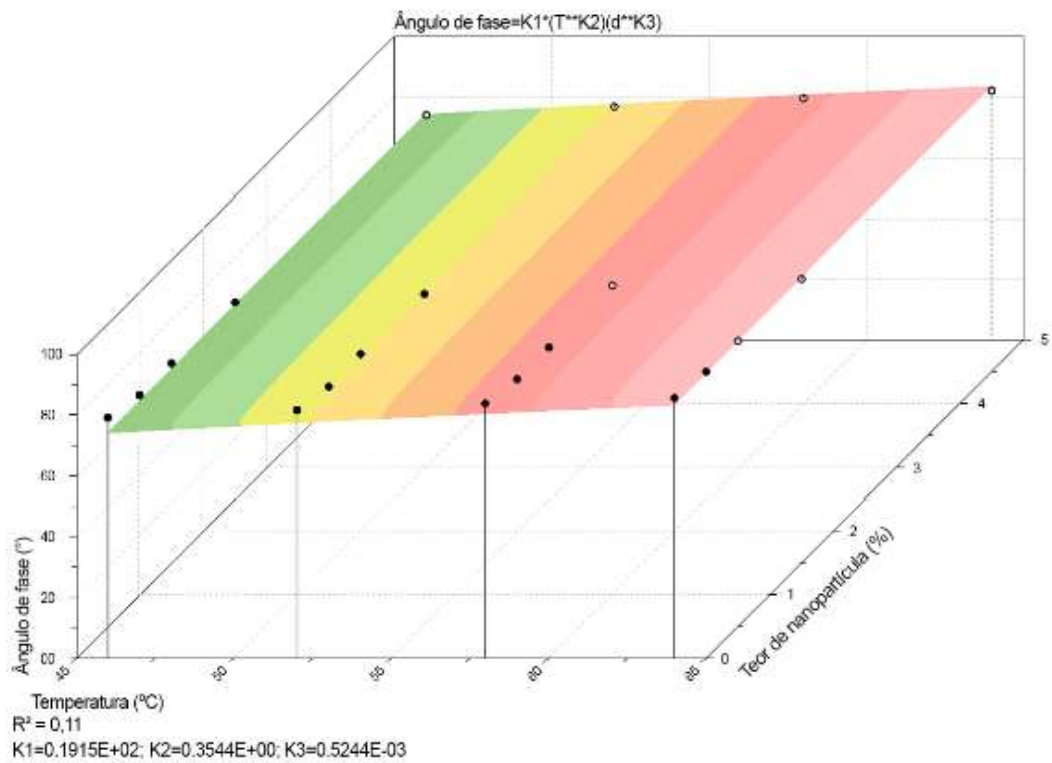
(a)  $|G^*|$ (b)  $\delta$ 

Figura 106 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento FT2C + bEKP/GPTMS

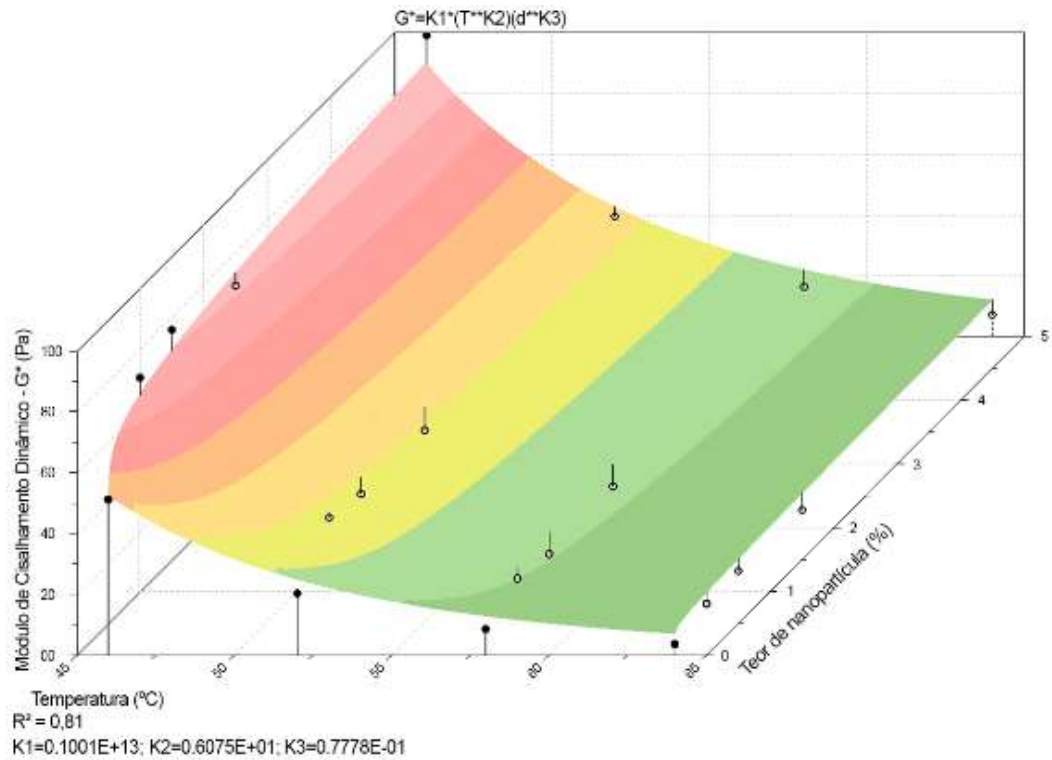
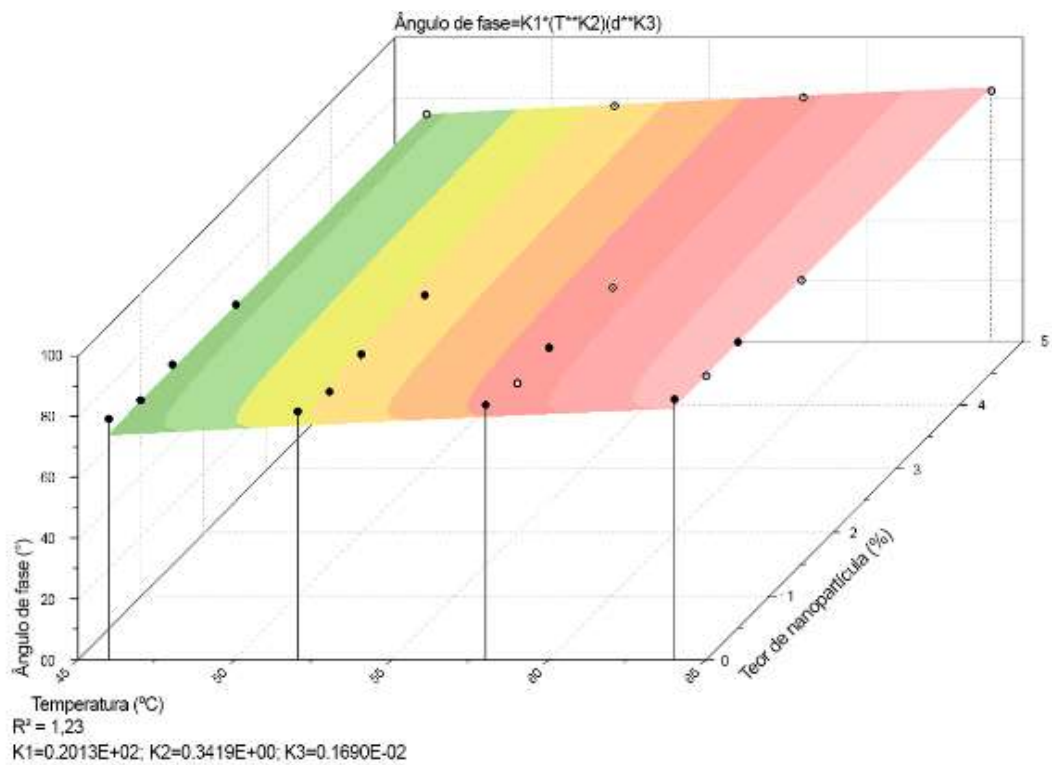
(a)  $|G^*|$ (b)  $\delta$ 

Figura 107 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C

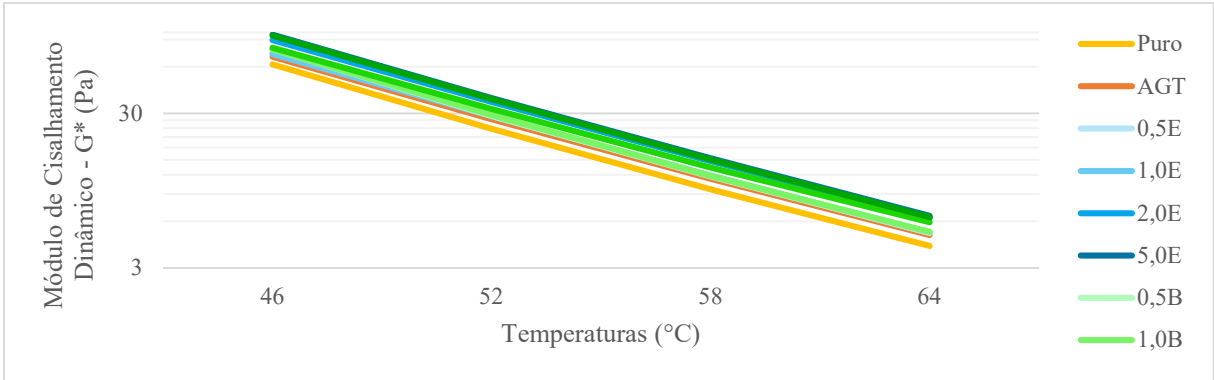


Figura 108 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C

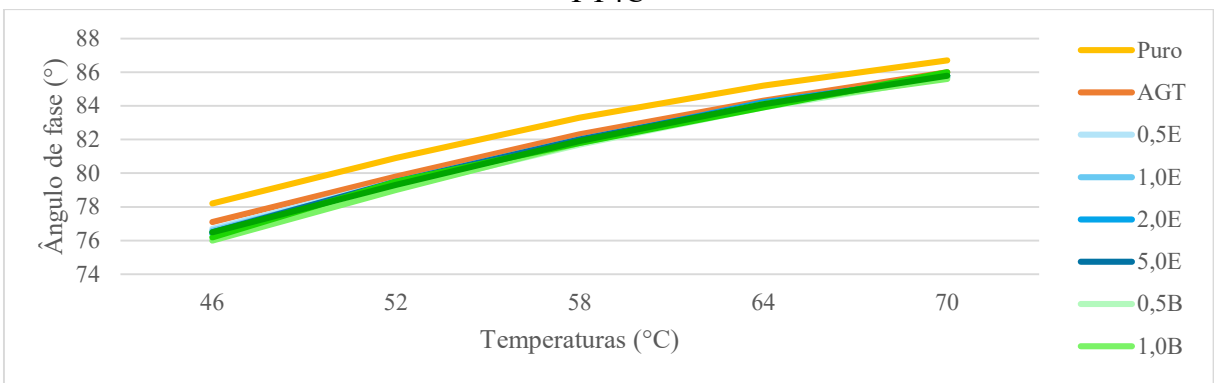
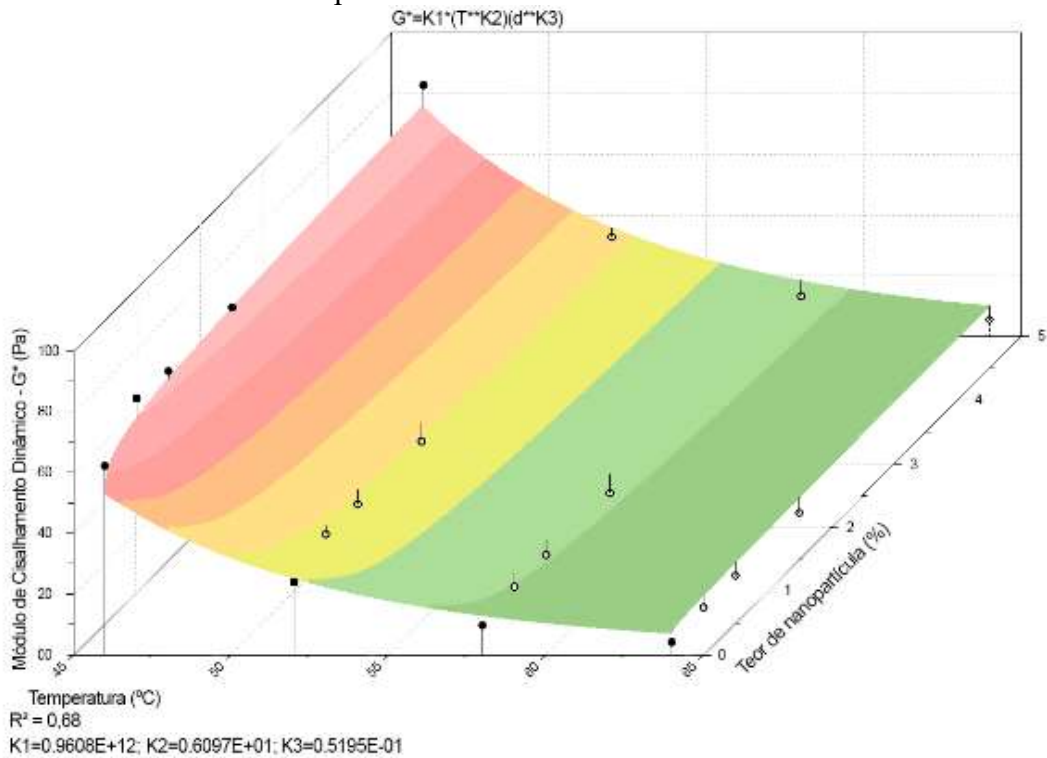
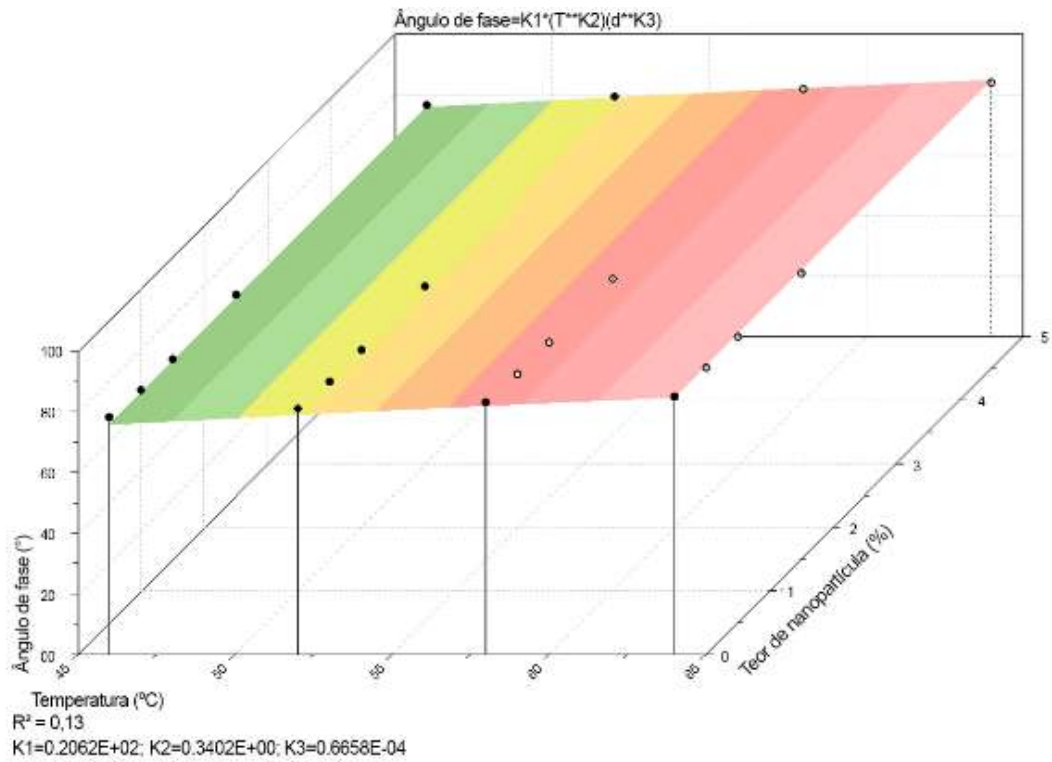


Figura 109 – Superfícies resposta para os parâmetros (a) |G\*| e (b) δ das amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C + EKP/GPTMS



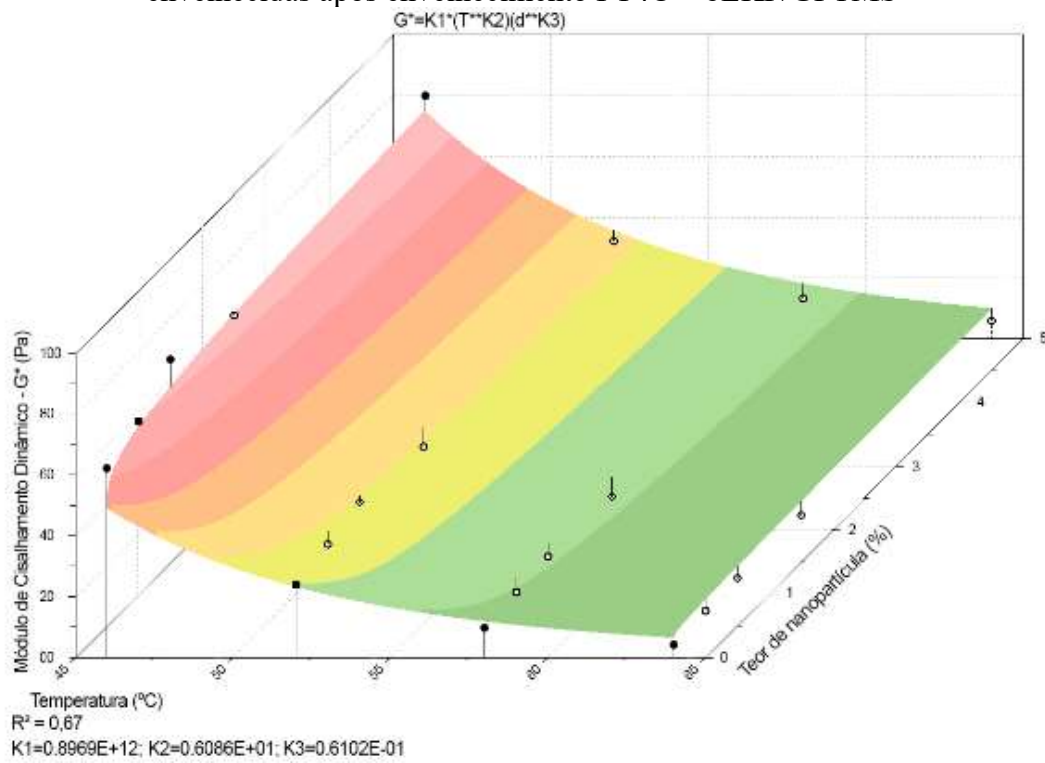
(a) |G\*|





(b)  $\delta$

Figura 110 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento FT4C + bEKP/GPTMS



(a)  $|G^*|$

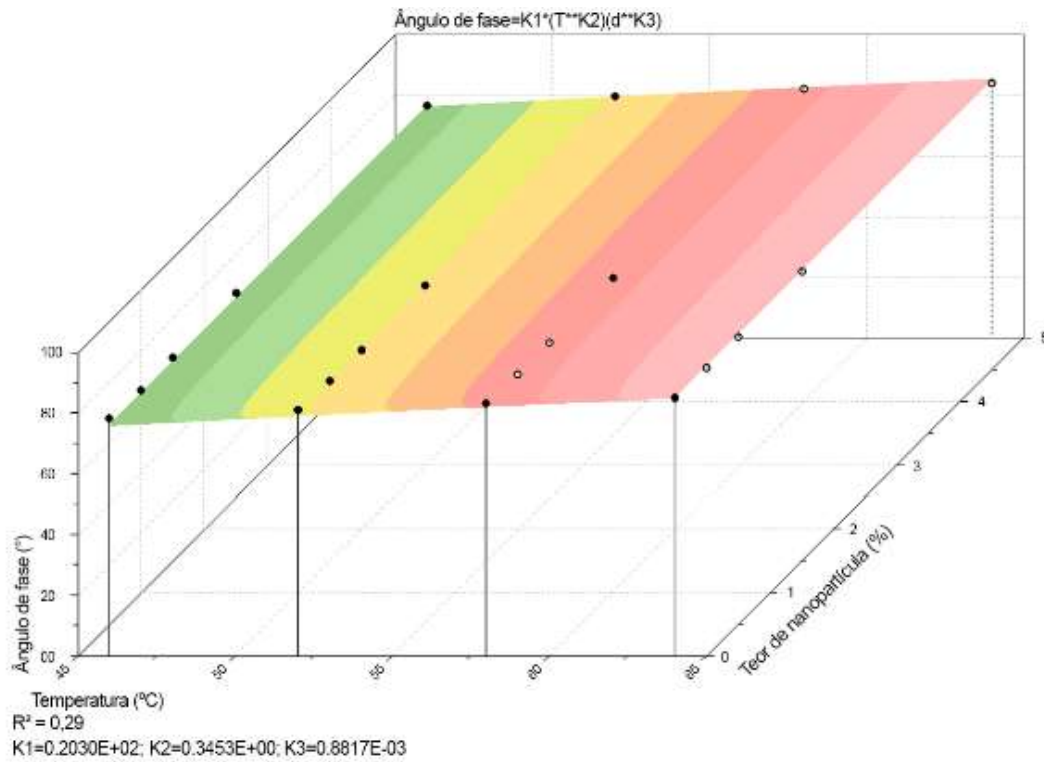
(b)  $\delta$ 

Figura 111 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C

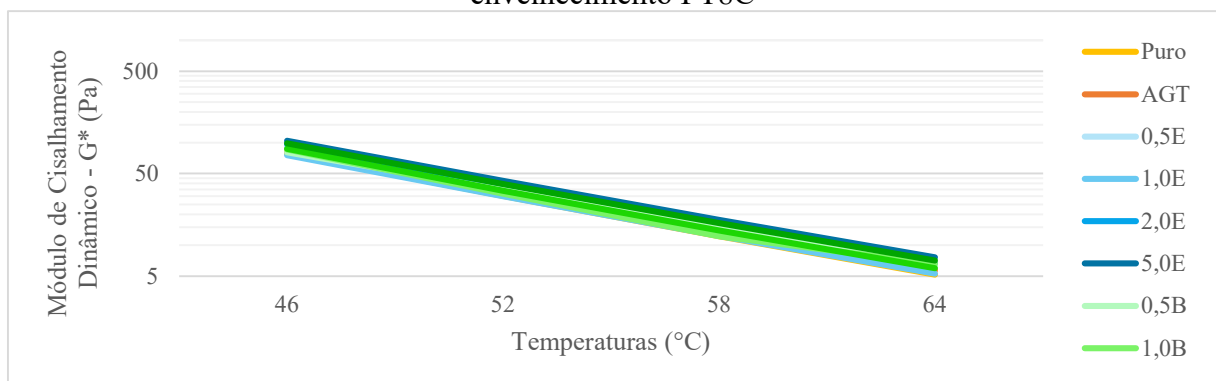


Figura 112 – Curvas de ângulo de fase para as amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C

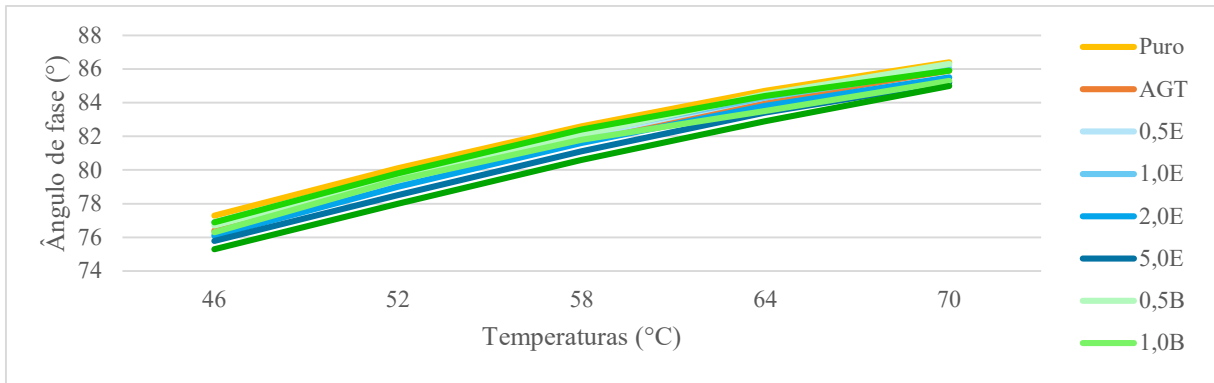
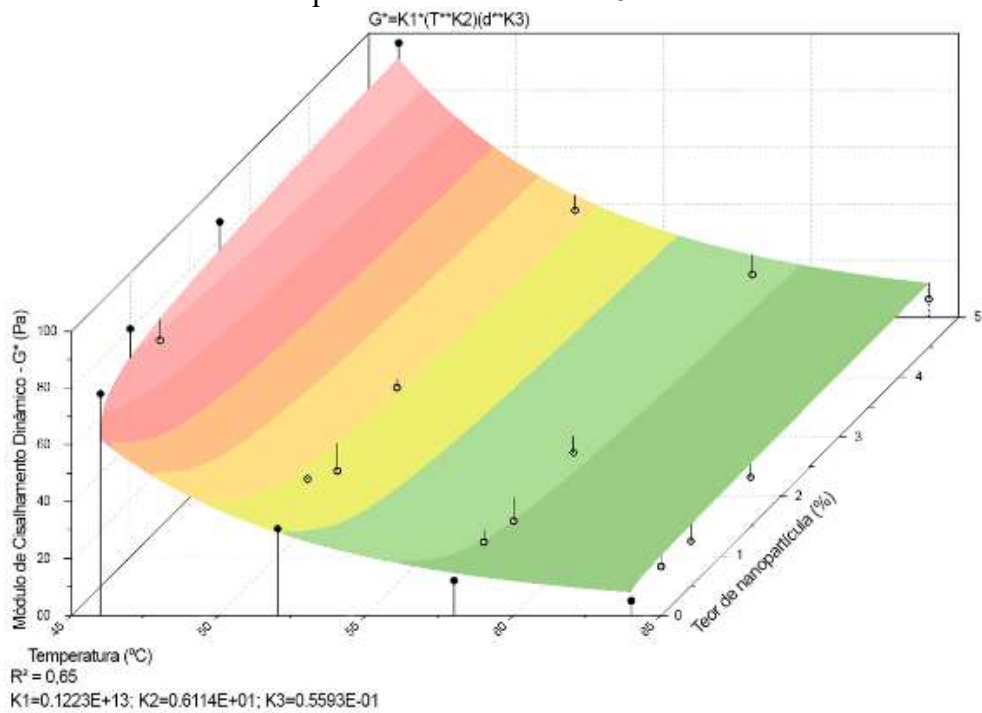


Figura 113 – Superfícies resposta para os parâmetros (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C + EKP/GPTMS



(a)  $|G^*|$

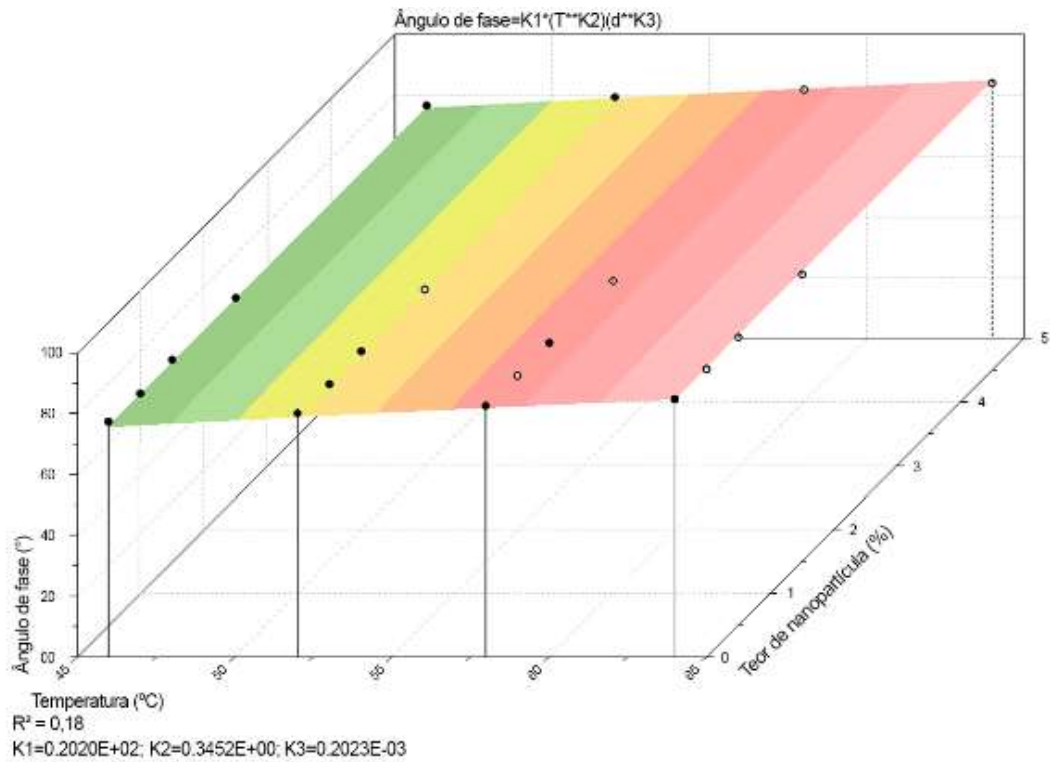
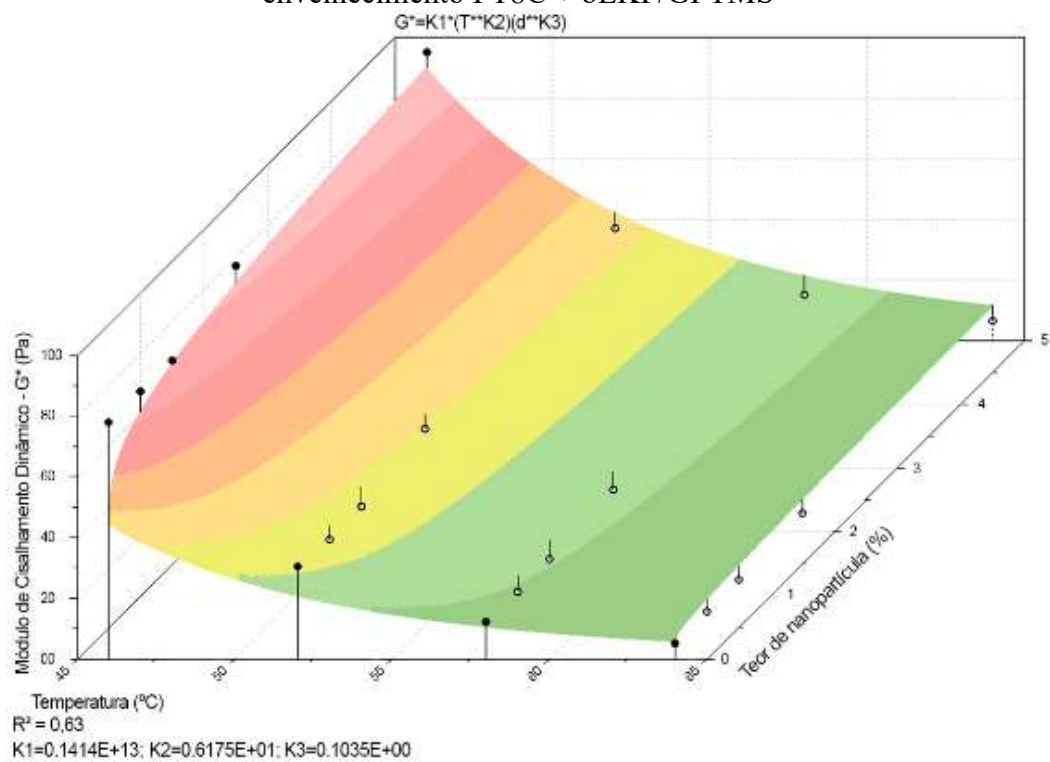
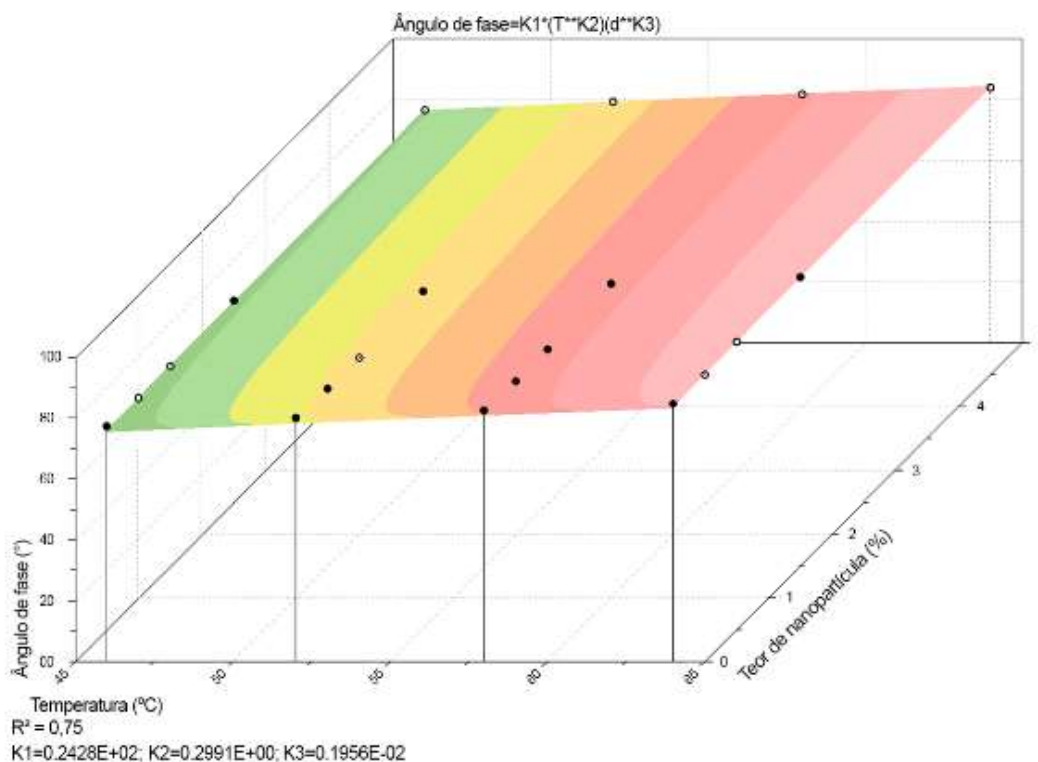
(b)  $\delta$ 

Figura 114 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras envelhecidas após envelhecimento FT8C + bEKP/GPTMS

(a)  $|G^*|$

(b)  $\delta$ 

A partir dos dados de índice de envelhecimento apresentados na Figura 115, a tendência apresentada é de aumento dos valores para maiores quantidades de ciclos, conforme esperado. Comparado aos valores de ligante asfáltico puro, os IE foram superiores em todos os casos, sendo a quantidade de 2 ciclos mais próxima da condição RTFOT. Os valores de IE para FT8C situaram-se distantes para a condição de envelhecimento em estufa, obtendo valores cerca de 30% maiores.

Os valores de compliância não recuperável estão apresentados na

Figura 116 e de  $J_{nr \text{ diff}}$  na

Figura 117 para as três condições de envelhecimento de 2, 4 e 8 ciclos de Freeze-Thaw. Ocorre tendência de redução dos valores de  $J_{nr}$  na medida em que são aumentados os ciclos de envelhecimento. Comparando as variações obtidas entre a aplicação de 2 ciclos e 8 ciclos para os valores de  $J_{nr}$ , calculou-se oscilações entre 5 e 20%. O ligante AGT e todos os teores com incorporação de nanopartículas obtiveram classificação de tráfego “Pesado”, corroborando com os dados obtidos a partir dos dados de PG. Já os valores de  $J_{nr \text{ diff}}$  permaneceram distantes do valor de referência de 75%, tendência observada em todos os casos de envelhecimento.

Figura 115 – Resultados de índice de envelhecimento de amostras após envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C

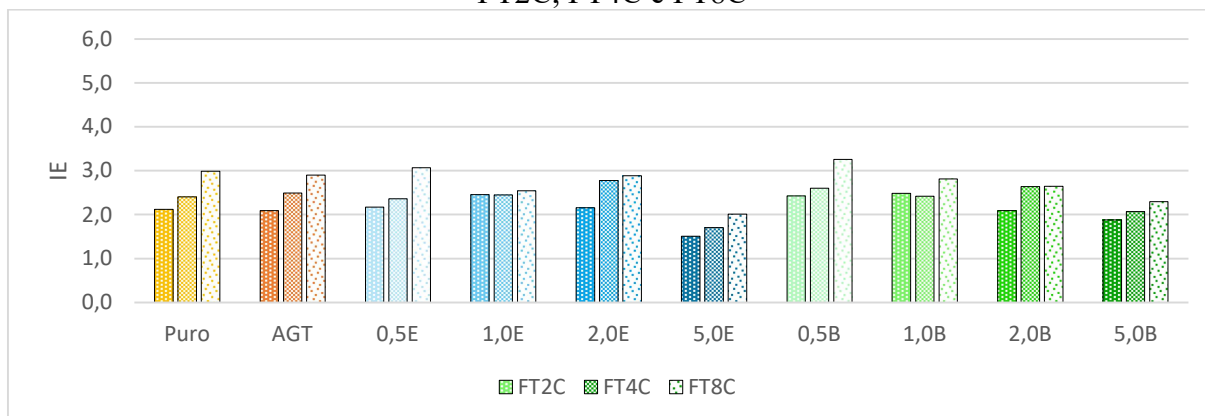


Figura 116 – Compliância não recuperável das amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C

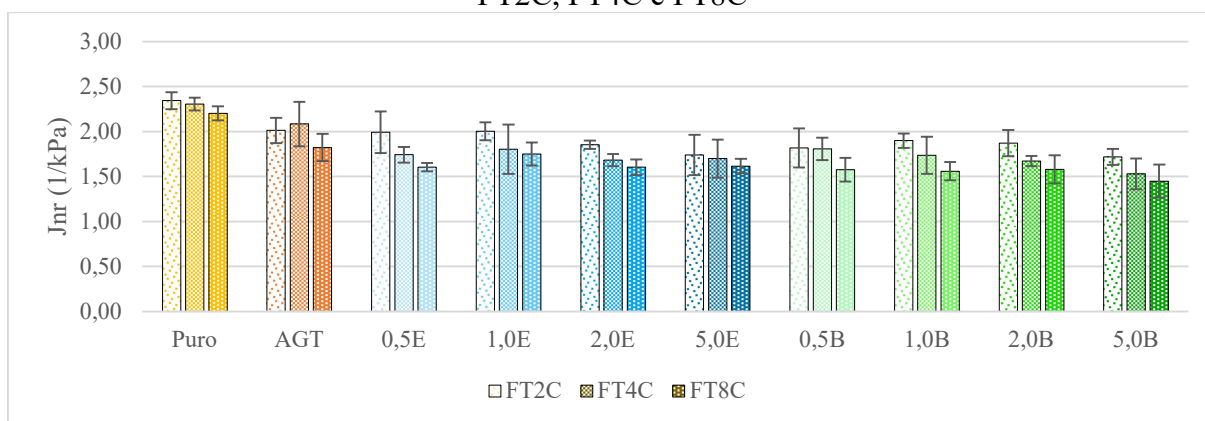
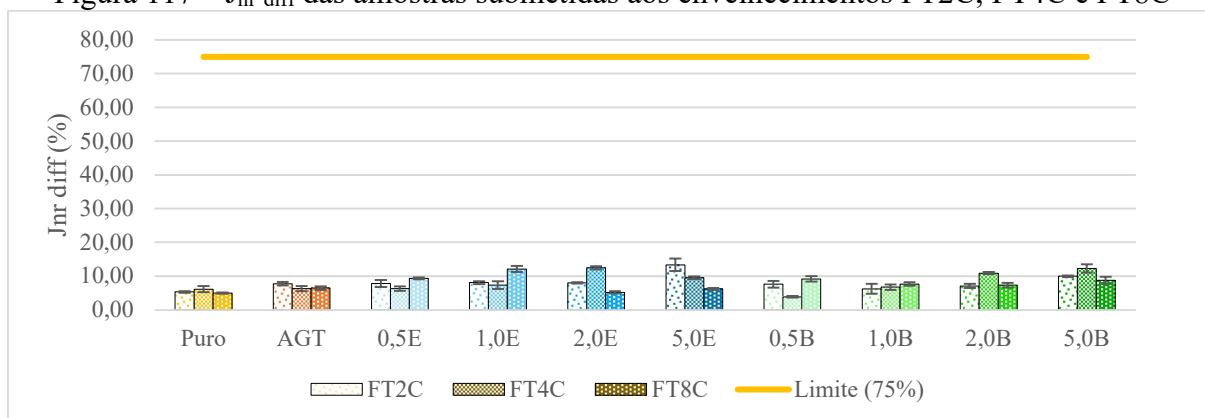
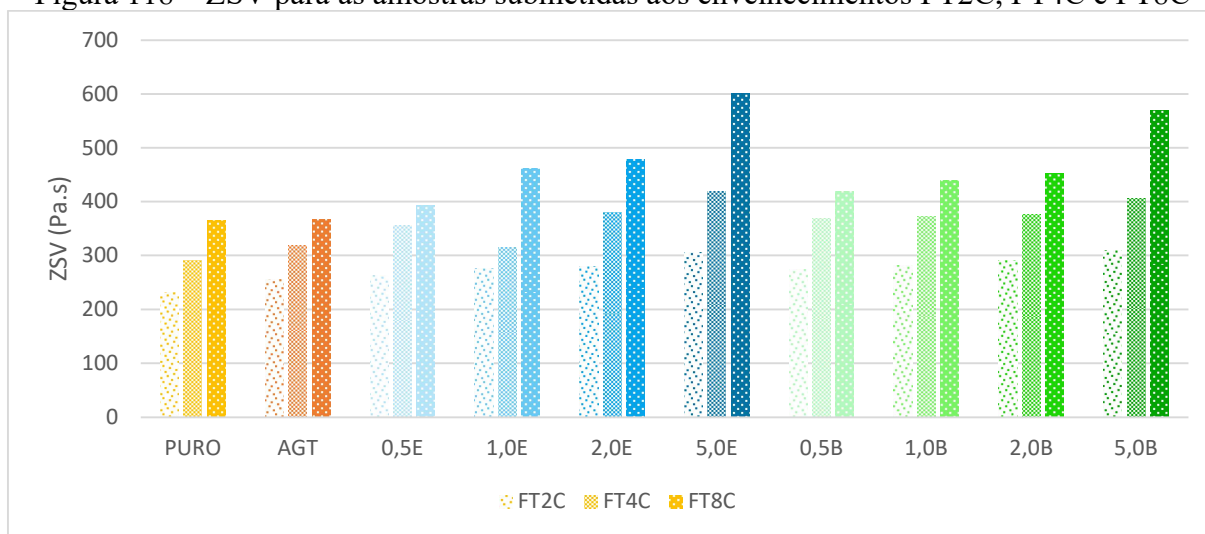


Figura 117 –  $J_{nr\ diff}$  das amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C



Com relação aos dados de ZSV, observou-se a mesma tendência de valores crescentes que nas demais condições de envelhecimento, indicando que os ciclos de envelhecimento enrijecem o material. Não foi realizado o ensaio para a condição de envelhecimento RTFOT, no entanto, ao comparar seus valores com o do envelhecimento UV, que apresentou dados semelhantes nas análises dos demais ensaios, verificou-se que os valores obtidos são de mesma grandeza, ou seja, sem variações expressivas.

Figura 118 – ZSV para as amostras submetidas aos envelhecimentos FT2C, FT4C e FT8C



Os resultados obtidos no ensaio de LAS para os processos de envelhecimento em 2, 4 e 8 ciclos estão apresentados a seguir (Figura 119, Figura 120 e Figura 121). Ao comparar a quantidade de ciclos de *Freeze-Thaw* verifica-se que os valores obtidos para o parâmetro A seguem uma tendência em sentido crescente na medida em que a quantidade de ciclos é aumentada. Além disto, a tendência de redução dos valores também em função do teor de nanopartículas incorporada se manteve. Observou-se ainda que não houve diferença expressiva entre os valores de 4 ciclos e 8 ciclos, diferentemente da condição de 2 ciclos, que apresentou valores 50% menores comparado aos outros 2 ciclos. Assim, nesta condição de ensaio também foi obtido valores de FT2C situando-se na mesma região do envelhecimento RTFOT e o FT8C foi inferior ao envelhecimento em estufa a 85°C/5dias.

Figura 119 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT2C

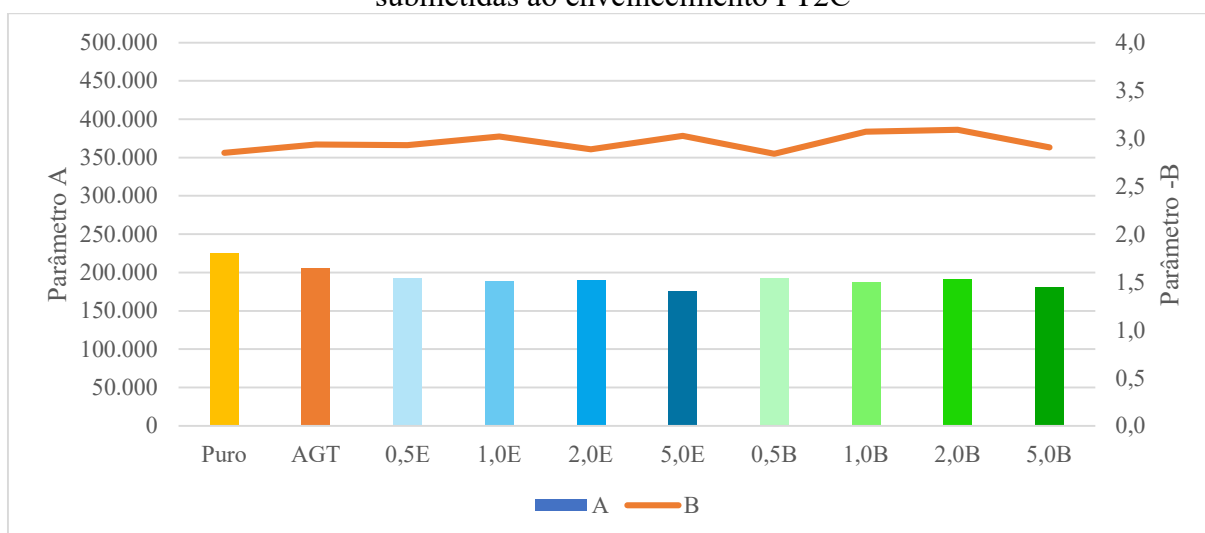


Figura 120 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT4C

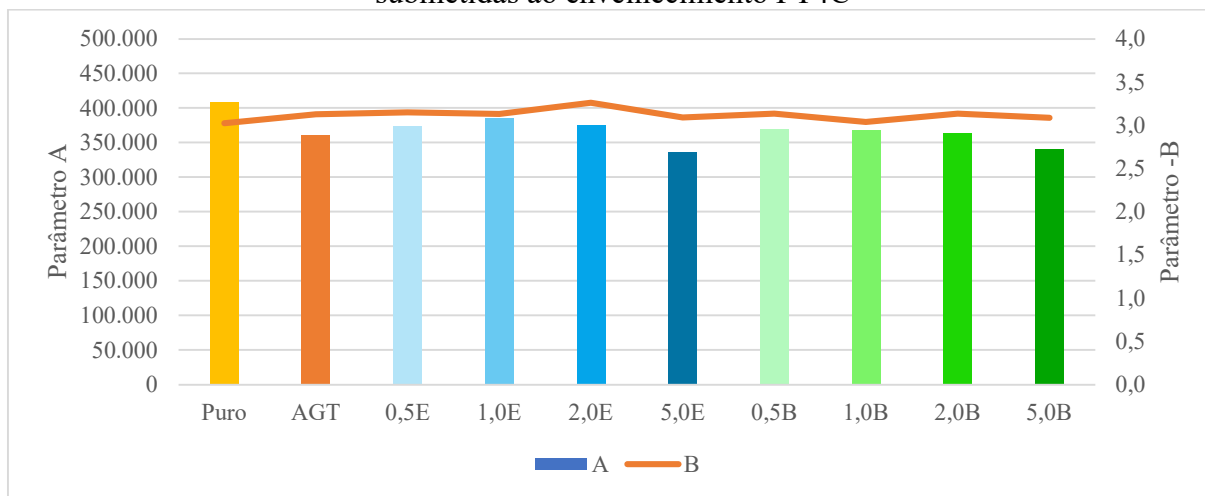
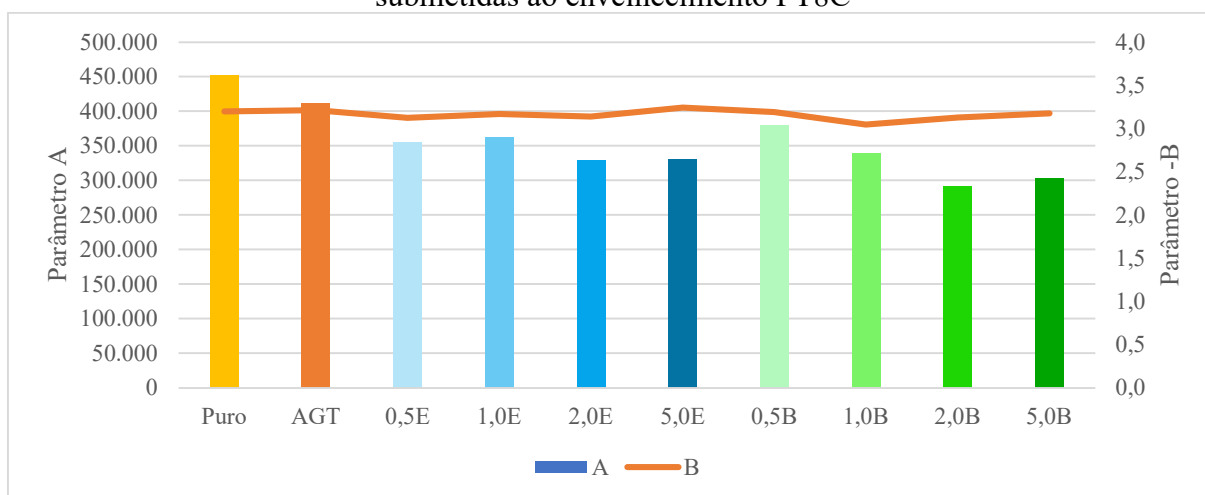


Figura 121 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras submetidas ao envelhecimento FT8C



Nas Figura 122, Figura 123 e Figura 124 estão apresentadas as plotagens das curvas de integridade *versus* dano. Nas três situações verifica-se que ocorre mesma tendência que nas condições anteriores para as curvas, praticamente sobrepostas. Como já visto anteriormente nos envelhecimentos RTFOT, UV e em estufa a 85°C, ocorre pouca dispersão dos dados observados para as variações de teores de nanocelulose incorporado. De todo modo, os ligantes puros apresentam curvas acima das demais, o que pode sugerir comportamento levemente superior enquanto teores maiores de NP formam curvas nas porções inferiores do eixo. As curvas de Wöhler reforçam tais observações e indicam que o ligante puro se apresenta superior às demais amostras no critério de fadiga. O comportamento descrito na análise do parâmetro A reflete nos dados de integridade e dos ciclos de fadiga para as análises de LAS, uma vez que aquele parâmetro é utilizado nos cálculos do  $N_f$ .



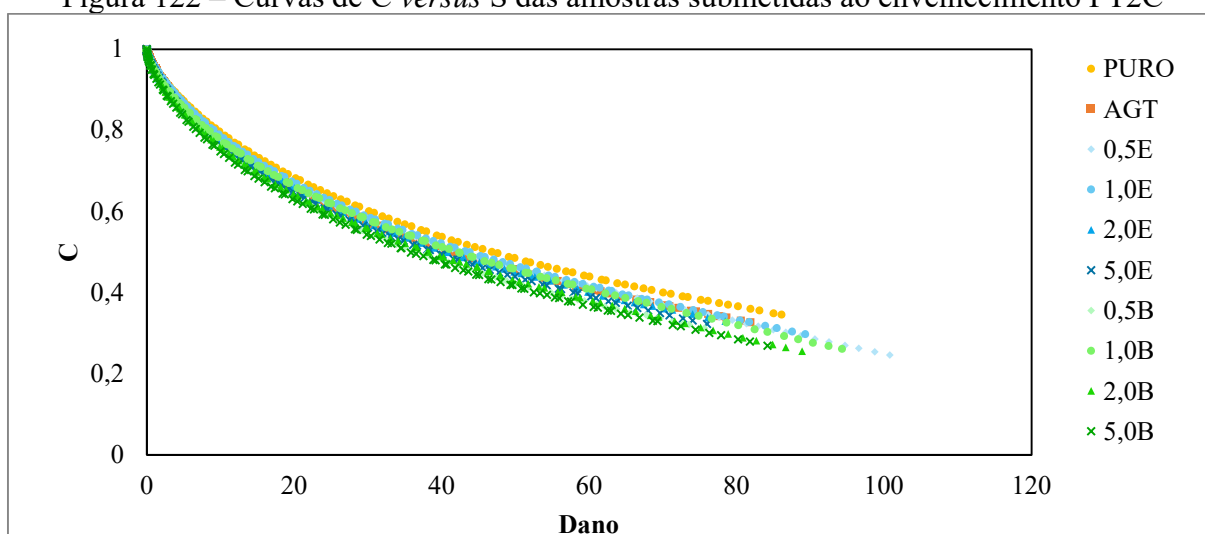
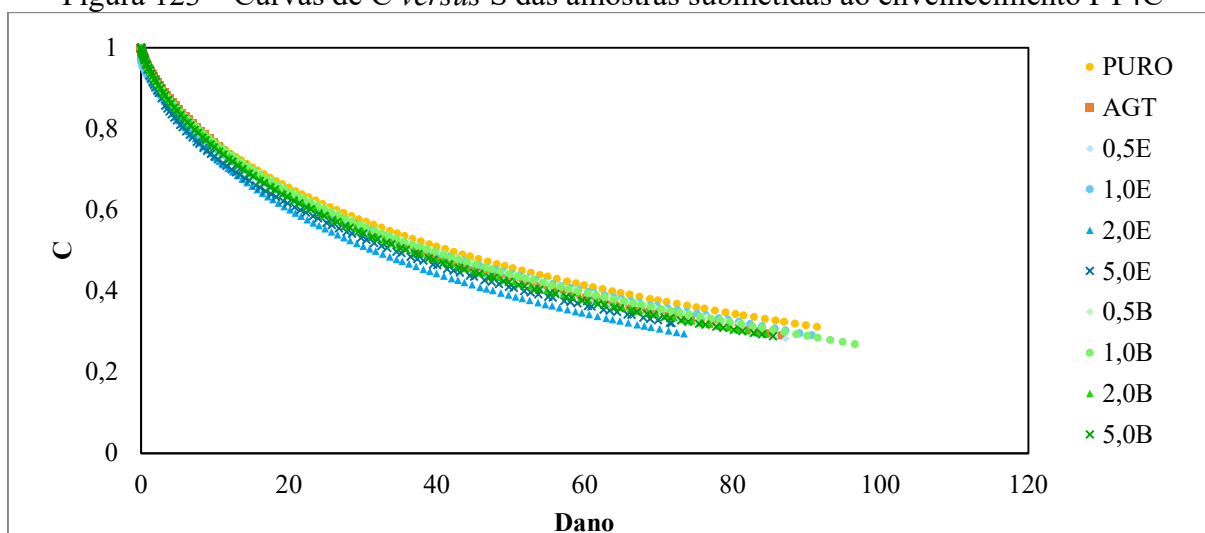
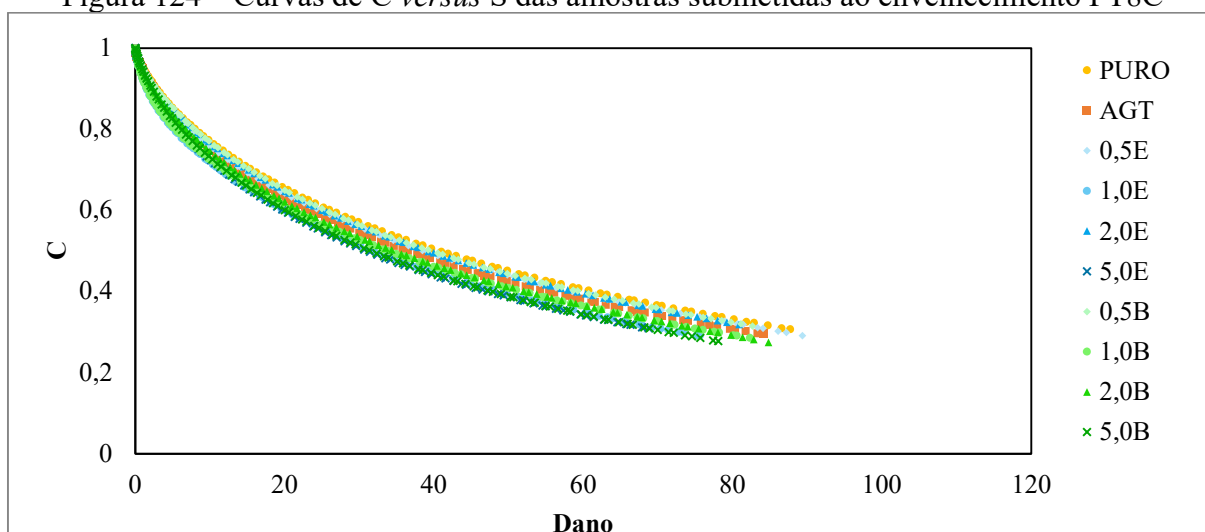
Figura 122 – Curvas de  $C$  versus  $S$  das amostras submetidas ao envelhecimento FT2CFigura 123 – Curvas de  $C$  versus  $S$  das amostras submetidas ao envelhecimento FT4CFigura 124 – Curvas de  $C$  versus  $S$  das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C

Figura 125 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT2C

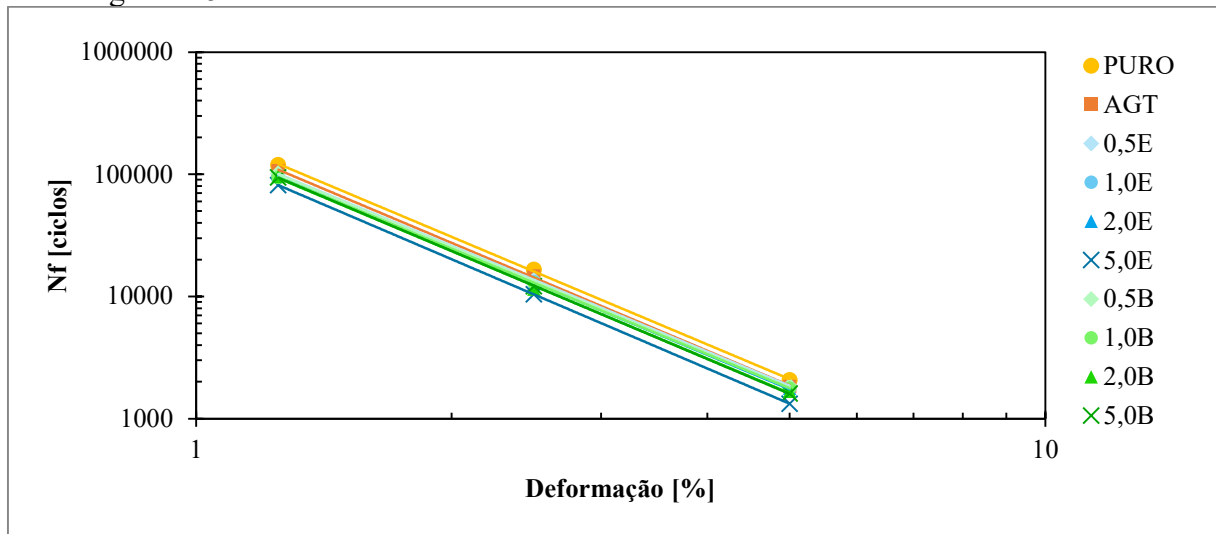


Figura 126 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT4C

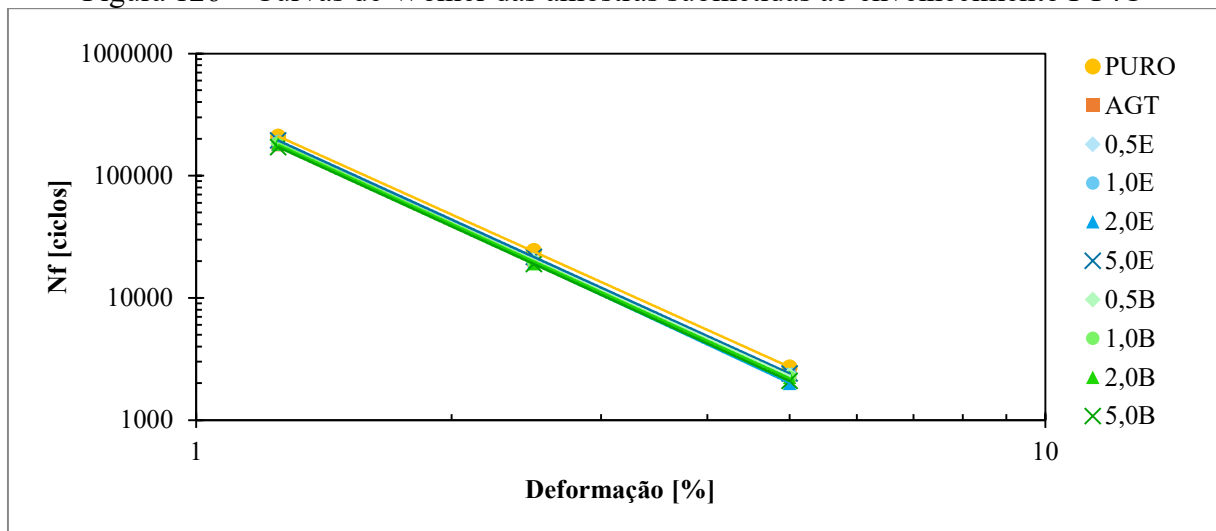
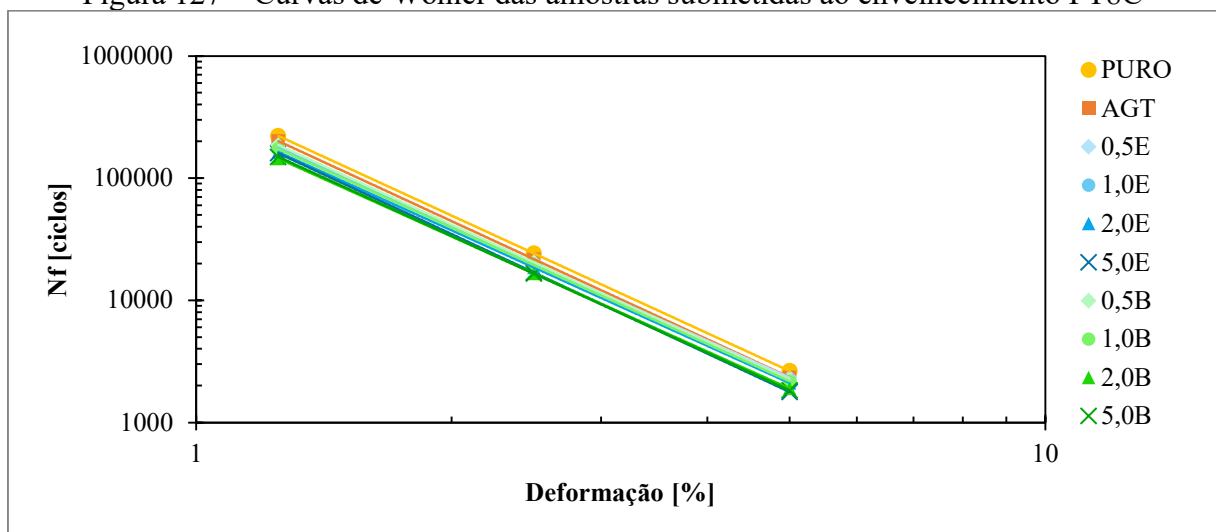


Figura 127 – Curvas de Wöhler das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C



Com relação às curvas de tensão *versus* Deformação observa-se comportamento semelhante ao das etapas anteriores. As curvas de ligantes sem a incorporação de nanopartículas atingem picos de tensão superiores, mas para a faixa de deformação mais baixa, de até 5%, observa-se que para um mesmo nível de tensão, os ligantes com os modificadores registram níveis de tensão menores que os ligantes puros. Isto reflete o ganho de rigidez das amostras pelo teor de incorporação.

Figura 128 – Curvas de tensão *versus* deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT2C

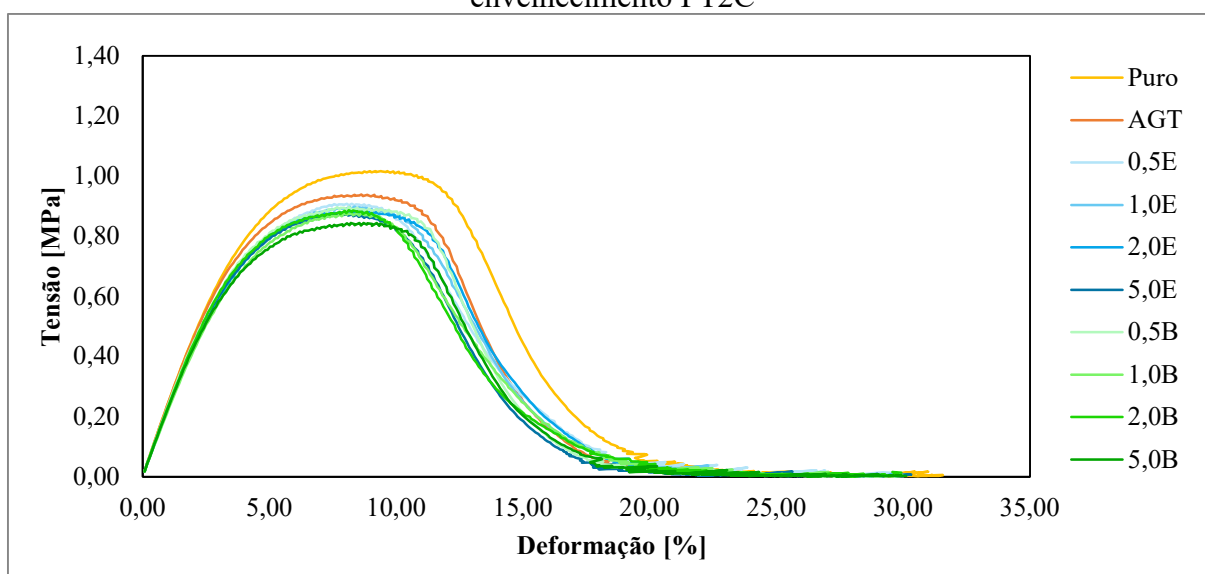


Figura 129 – Curvas de tensão *versus* deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT4C

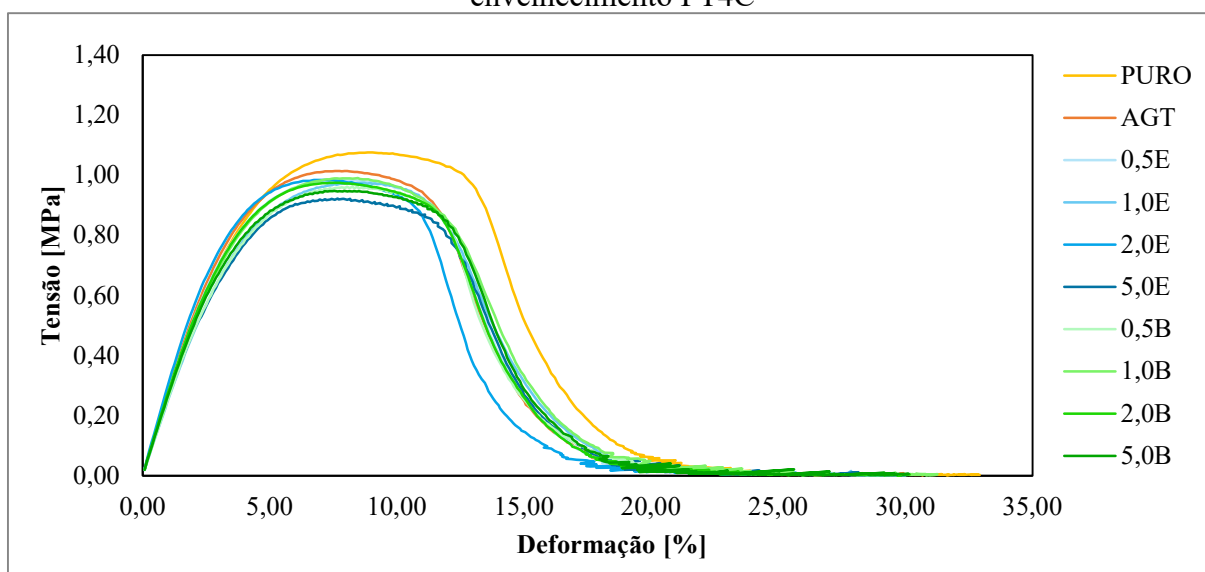
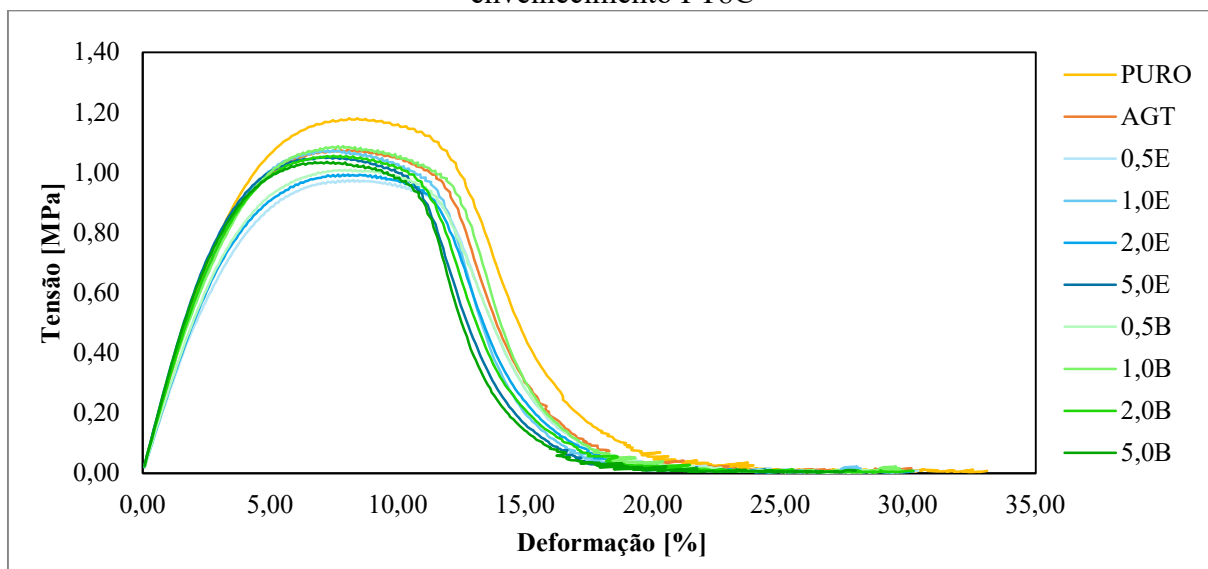


Figura 130 – Curvas de tensão *versus* deformação das amostras submetidas ao envelhecimento FT8C



Os dados de FFL apresentados na Tabela 13 demonstram que apesar do aumento dos valores de FFL na medida em que crescem os níveis de envelhecimento, todas as amostras apresentaram mesma classificação, intermediária. Verificou-se, portanto, que a mesma tendência ocorreu para todas as amostras, com valores crescentes atribuídos ao processo de envelhecimento, mas sem relação com o teor de nanopartículas incorporado, situando-se todos na mesma faixa de valores.

Tabela 13 – Valores de FFL para as amostras após envelhecimento FT2C, FT4C e FT8C

Amostra	FFL PSE 19°C			Classificação		
	FT2C	FT4C	FT8C	FT2C	FT4C	FT8C
PURO	1,40	1,47	1,46			
AGT	1,38	1,44	1,45			
0,5E	1,38	1,44	1,44			
1,0E	1,37	1,43	1,44			
2,0E	1,37	1,44	1,43			
5,0E	1,36	1,42	1,45			
0,5B	1,37	1,43	1,44			
1,0B	1,37	1,44	1,46			
2,0B	1,36	1,41	1,44			
5,0B	1,36	1,41	1,45			

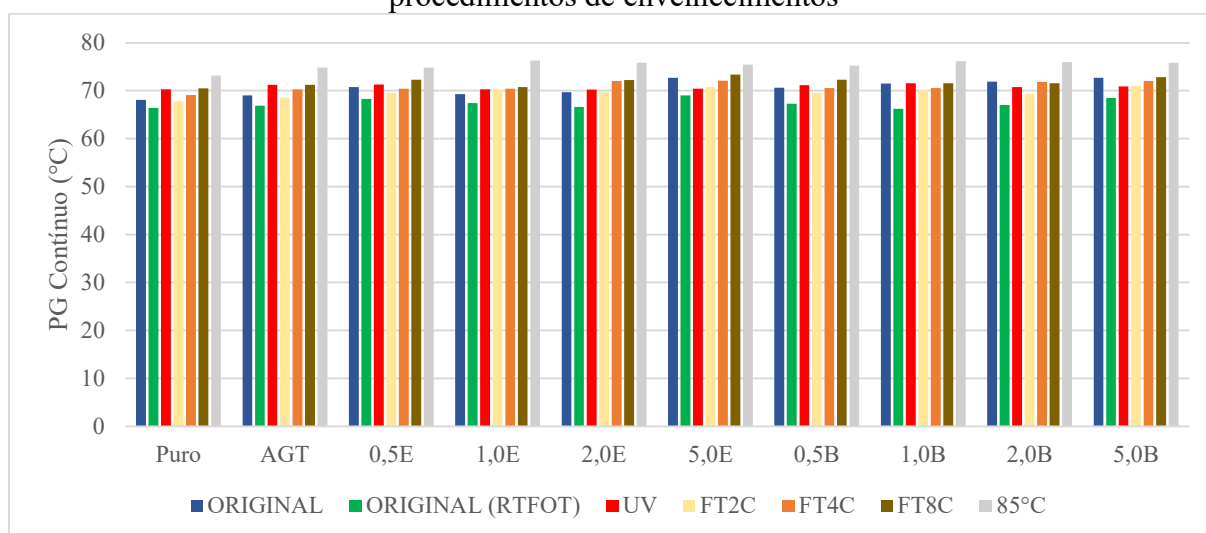
3 – Intermediário

#### 4.3.4 Comparativo de parâmetros de PG, MSCR e LAS em relação aos níveis/procedimentos de envelhecimento

Os resultados apresentados nos tópicos anteriores demonstram os envelhecimentos das amostras ensaiadas. A fim de verificar quais deles apresentou-se de maneira mais nociva aos ligantes asfálticos optou-se por apresentar o resumo dos resultados de PG contínuo, índice de envelhecimento, compliância não recuperável e tensões de pico do LAS.

Os dados de PG contínuo da Figura 131 demonstram que para todos os procedimentos de envelhecimento, exceto para as amostras pós RTFOT, ocorreu aumento das temperaturas de PG, com maior destaque para as amostras após o envelhecimento a 85°C/5dias.

Figura 131 – Comparativo do PG Contínuo das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos



Os índices de envelhecimento para todas as amostras e condições de envelhecimento estão apresentados na Figura 132. Os resultados foram ordenados de acordo com o comportamento relativo aos níveis de envelhecimento obtidos e, portanto, seguiram a sequência de RTFOT, FT2C, FT4C, UV, FT8C e 85°C. De acordo com Yin *et al.* (2017) o procedimento de envelhecimento a 85°C durante 5 dias em misturas asfálticas são equivalentes a 12 meses de serviço em regiões de clima quente e 23 meses em regiões de clima frio. Destaca-se que a mensuração do nível de envelhecimento proposto pelo autor é para concretos asfálticos e que o comportamento obtido no presente trabalho pode ser diferente uma vez que a oxidação da matriz asfáltica tem influência da espessura de filme asfáltico. Ainda assim, os demais níveis de envelhecimento forneceram resultados significativos simulando situações que de fato ocorrem em campo de variação do gradiente de temperatura e da radiação UV.

Os resultados de compliância não recuperável para todas as condições de envelhecimento simuladas neste trabalho estão apresentados na Figura 133. Conforme esperado, na medida em que os níveis de envelhecimento se tornaram superiores conforme descrito na Figura 132, os valores de  $J_{nr}$  foram reduzidos. Ainda, dentre os teores de incorporação de nanopartículas, o de 5% para ambos os materiais (EKP e bEKP) desenvolveram menor compliância não recuperável mesmo apresentando redução dos níveis de envelhecimento, o que indica que ocorre efeito positivo devido a incorporação destas nanopartículas em teores crescentes com relação ao critério de deformação permanente.

Figura 132 – Comparativo do índice de envelhecimento das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos

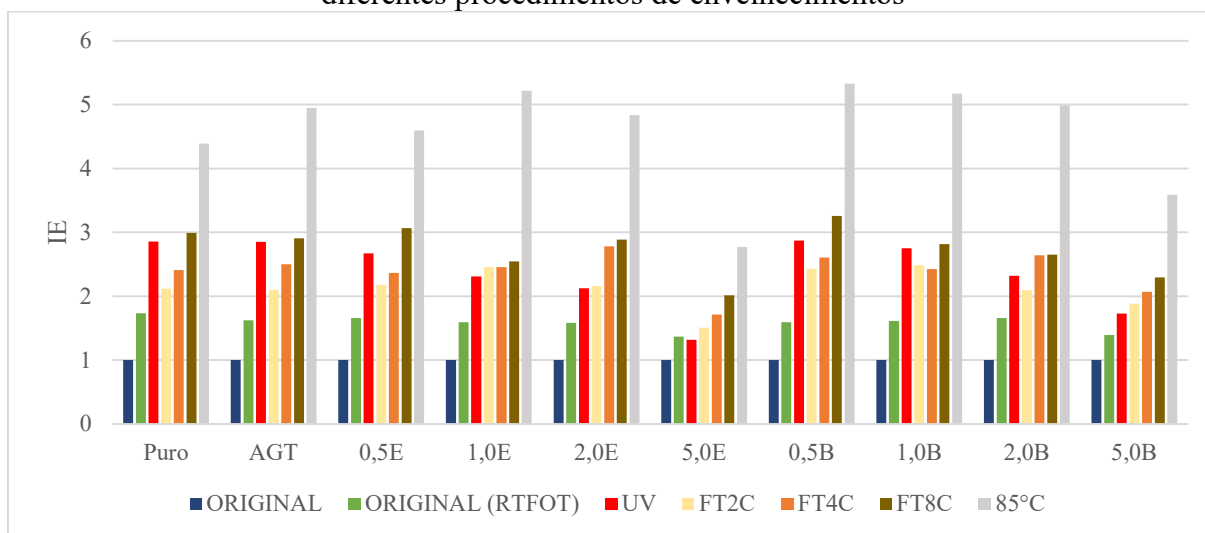
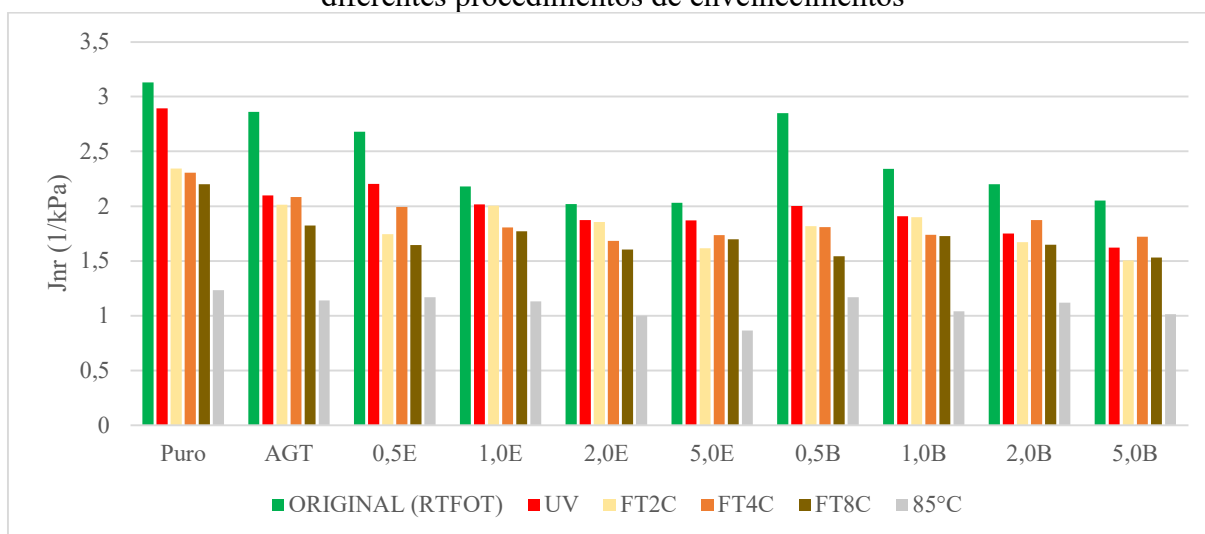


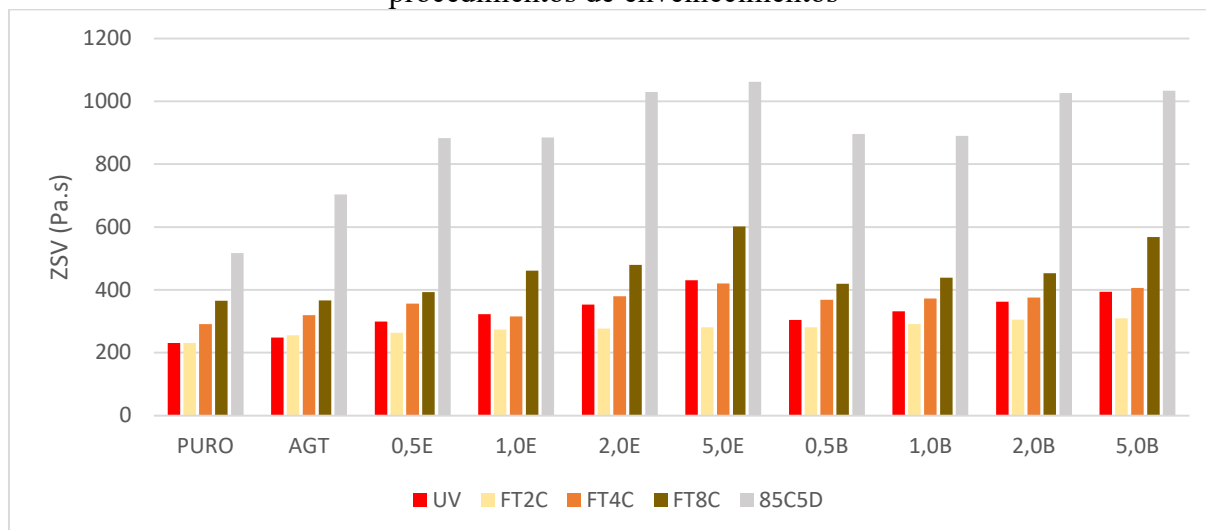
Figura 133 – Comparativo da compliância não recuperável das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos



Os resultados apresentados para o ZSV (Figura 134) corroboraram com os de  $J_{nr}$ , como já discutido ao longo dos procedimentos de envelhecimento. Observou-se da figura que de fato,

o envelhecimento 85°C/5dias foi o que mais afetou a rigidez dos ligantes asfálticos onde, em praticamente em todas as situações, a magnitude dos resultados dobrou de valor e os envelhecimentos FT4C e UV obtiveram valores de mesma intensidade.

Figura 134 – Comparativo dos valores de ZSV das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos



Nas Figura 135 e Figura 136 estão apresentados os valores comparativos de tensão cisalhante e de FFL obtido nos ensaios de Varredura de Dano em Amplitude Linear (LAS), respectivamente. Observa-se nas duas situações a mesma tendência para ambos os resultados, obviamente causado pela dependência entre eles.

As amostras virgens comparadas com aquelas das misturas com CNF atingiram maiores tensões de pico, como observado nas seções anteriores, enquanto as que não possuíam NP foram menos deformáveis para os mesmos níveis de tensões e como consequência disto apresentaram necessidade de maior energia de ruptura, refletida pela intensidade desses picos. Isso pode ser justificado pela incorporação das nanopartículas aos ligantes proporcionando menor mobilidade das estruturas moleculares, reduzindo sua deformabilidade e gerando picos de tensão de ruptura inferiores àqueles obtidos para o ligante puro.

Com relação ao FFL foi verificado que a intensidade do nível de envelhecimento faz com que as amostras obtenham valores distintos para o parâmetro com sentido crescente para aquelas situações mais agressivas. Diferentemente do esperado, com o aumento gradativo dos níveis de envelhecimento, os materiais obtiveram melhor classificação para o FFL que para as amostras de referência (RTFOT), no entanto, indica a necessidade de maior energia para causar a fratura do material, observado nos valores de pico das curvas de tensão *versus* deformação. O que não significa dizer que na prática haverá melhor qualidade de desempenho quanto a fadiga,

pois, o material tornou-se mais rígido e menos deformável que a condição sem incorporação das CNF.

Chen e Bahia (2021) estudaram a vida de fadiga de ligantes asfálticos no ensaio de LAS para diferentes níveis de envelhecimento. Sob deformações muito pequenas, o endurecimento causado pelo aumento do envelhecimento de fato melhora a vida de fadiga. Para os autores, o limiar específico para essa pequena deformação depende da composição do ligante asfáltico utilizado. Portanto, destacam que é importante considerar a composição do ligante ao determinar os níveis de deformação no procedimento AASHTO TP-101 para comparar e classificar ligantes com base na resistência à fadiga, sugerindo que um nível de deformação de 15% seja incluído nessas comparações.

Figura 135 – Comparativo das tensões máximas atingidas no ensaio de LAS pelas amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimentos

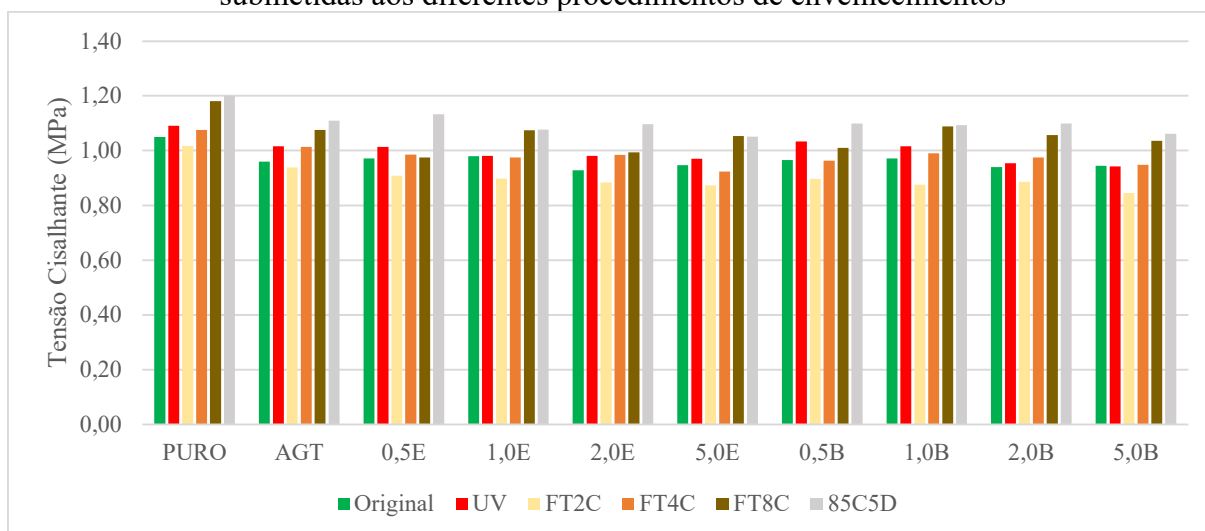
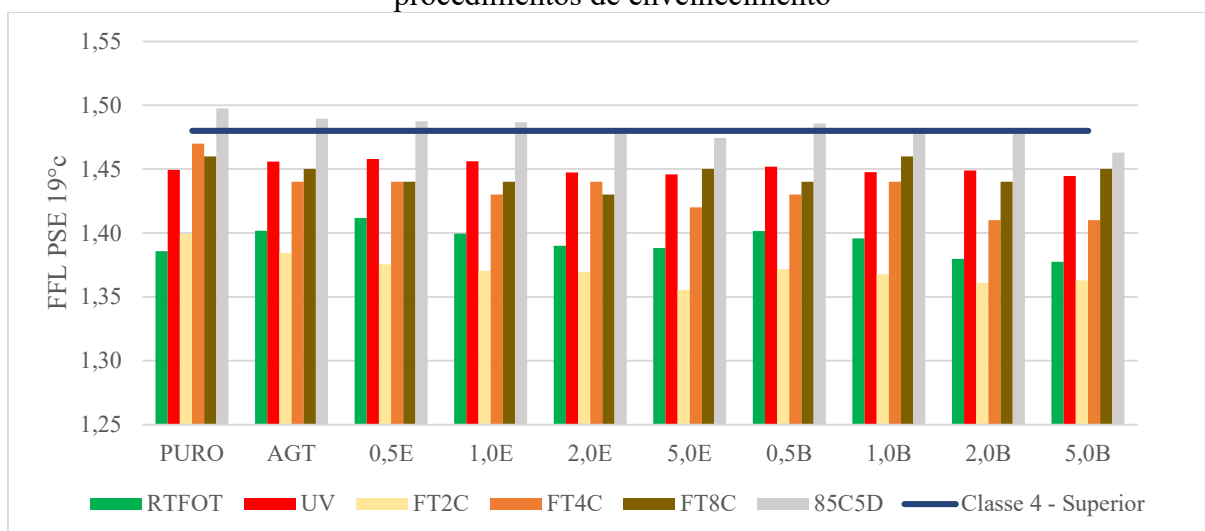


Figura 136 – Comparativo dos valores de FFL das amostras submetidas aos diferentes procedimentos de envelhecimento



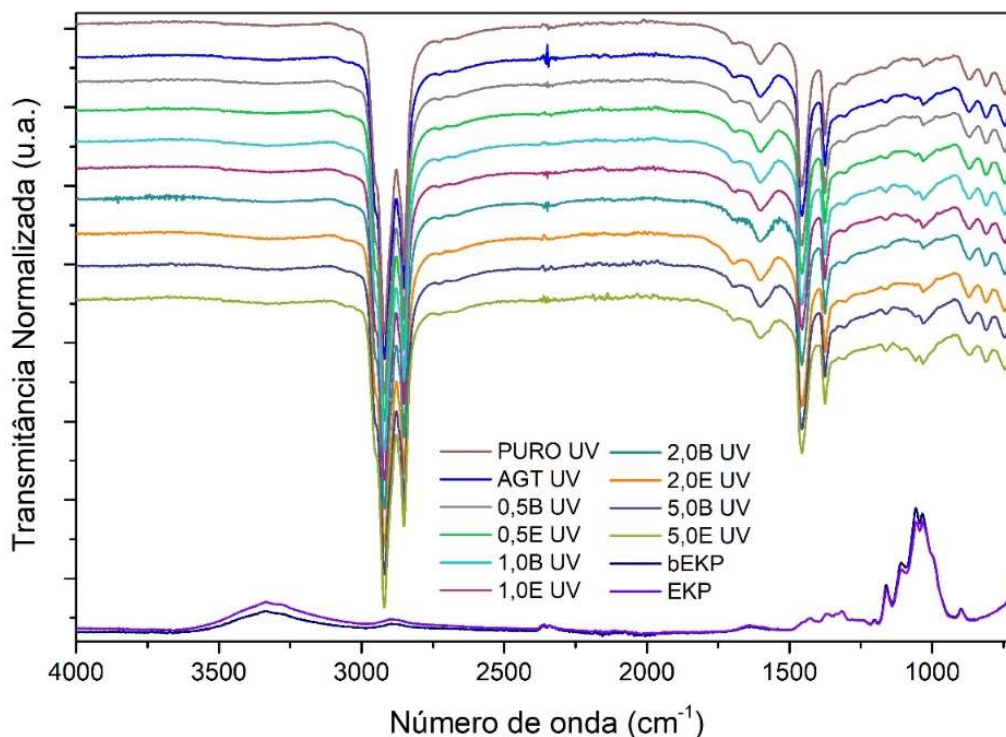


### 4.3.5 Comparativo dos espectros de FTIR para os procedimentos de envelhecimento

Os espectros para as amostras pós envelhecimento em câmara UV estão apresentados na Figura 137. Assim como foi observado nas amostras sem envelhecimento (Figura 74), o perfil dos picos e bandas permanece pouco alterado, diferentemente do esperado, indicando que esse envelhecimento, ao menos para este tipo de caracterização, não mostrou diferença significativa na estrutura das amostras. Essa informação se justifica pelas regiões no espectro indicativas de oxidação, tais como as já citadas anteriormente: entre 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos O-H, e em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos C=O. Outro ponto importante neste tópico é a permanência dos picos em torno de 1030  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que a radiação ultravioleta não afetou de maneira perceptível as nanopartículas na mistura, evitando a sua degradação.

Os espectros de infravermelho para as nanopartículas de celulose estão apresentados nas figuras na forma de absorbância, invés de transmitância, apenas para fins de ilustração de que os picos relacionados às ligações C–O (1030  $\text{cm}^{-1}$ ) estão presentes em ambos os materiais, ligante asfáltico e CNF, sendo intensificados pelo aumento do teor de nanopartículas incorporadas aos ligantes asfálticos modificados.

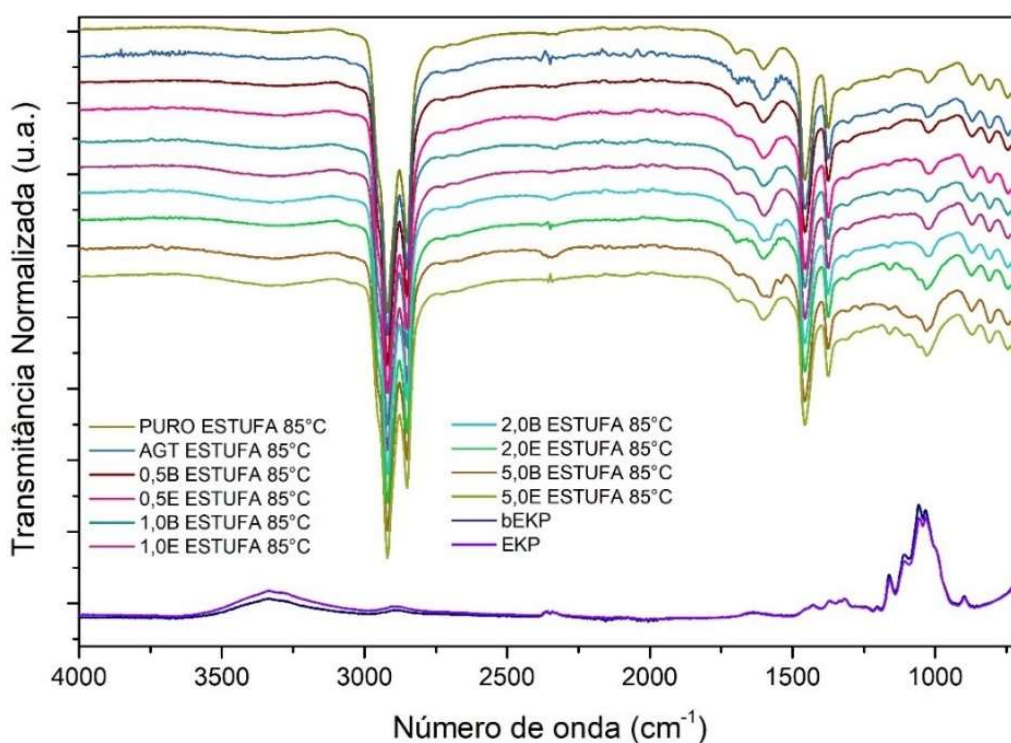
Figura 137 – Espectros de infravermelho das amostras pós envelhecimento UV.



Os espectros para as amostras pós envelhecimento em estufa à 85°C estão ilustrados na Figura 138. Ao analisar as amostras, pode-se observar que o perfil dos picos e bandas possui

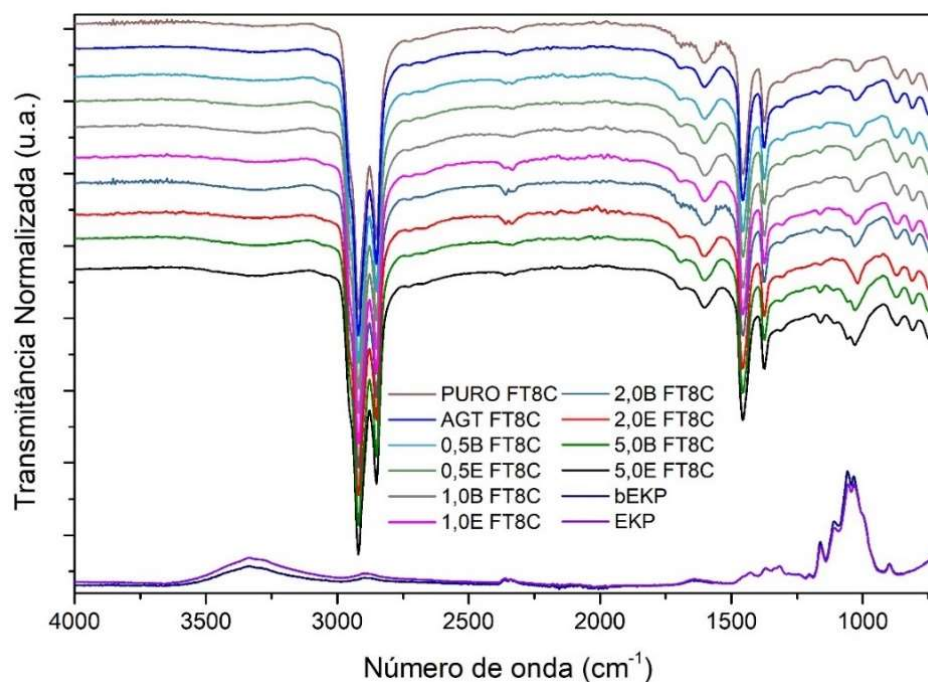
leve alteração em regiões avaliadas para oxidação, indicando que esse envelhecimento, ao menos para esta caracterização, mostrou diferença significativa na estrutura das amostras. Essa informação se justifica pelas regiões no espectro indicativas de oxidação, como entre 3100-3600  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos O-H, e em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos C=O. O aumento mais significativo foi nas intensidades das bandas para OH. Para outras regiões dos espectros, os picos permanecem inalterados, como esperado, tais como regiões de C-H, C-C e C=C. Vale também acrescentar que este processo térmico propicia à amostra uma maior ação na perda de frações mais leves, e conseqüentemente mais voláteis dos ligantes, o que proporciona aumento de viscosidade e rigidez.

Figura 138 – Espectros de infravermelho das amostras pós envelhecimento em estufa a 85°C.



Os espectros para as amostras pós envelhecimento FT8C estão disponíveis na Figura 139. Assim como nas amostras pré envelhecimento (antes RTFOT) e UV, o perfil dos picos e bandas permanece pouco alterado, indicando que esse envelhecimento, ao menos para esta caracterização, não mostrou diferença significativa na estrutura das amostras.

Figura 139 – Espectros de infravermelho das amostras após envelhecimento FT8C.



As amostras de ligante puro, AGT e 5,0E foram comparadas em seus processos de envelhecimento, no intuito de avaliar se há algum destes protocolos que implicam em maiores danos às amostras. Os índices de oxidação das amostras perante esses processos foram calculados avaliando as áreas nos picos para OH ( $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), em relação à área total de cada espectro. Os valores para estes índices estão disponíveis na Tabela 14. Os espectros estão disponíveis nas

Figura 140, Figura 141 e Figura 142. Diante destes dados torna-se evidente que a técnica não permitiu avaliar diferenças significativas entre os procedimentos de envelhecimento utilizados nesta pesquisa, embora os resultados reológicos tenham sido afetados com indicações de ganho de rigidez e de viscosidade dos ligantes.

Tabela 14 – Índices de oxidação das amostras.

Índice	Amostras				
	Puro	Puro RTFOT	Puro UV	Puro Estufa 85°C	Puro FT8C
I <sub>1700</sub>	0,021	0,023	0,023	0,024	0,022
I <sub>3600</sub>	0,164	0,167	0,169	0,168	0,165
	AGT	AGT RTFOT	AGT UV	AGT Estufa 85°C	AGT FT8C
I <sub>1700</sub>	0,021	0,023	0,025	0,024	0,023
I <sub>3600</sub>	0,164	0,168	0,166	0,168	0,164
	5,0E	5,0E RTFOT	5,0E UV	5,0E Estufa 85°C	5,0E FT8C

I <sub>1700</sub>	0,023	0,023	0,022	0,023	0,022
I <sub>3600</sub>	0,165	0,165	0,167	0,171	0,167

Figura 140 – Espectros de infravermelho das amostras em comparação ao ligante puro.

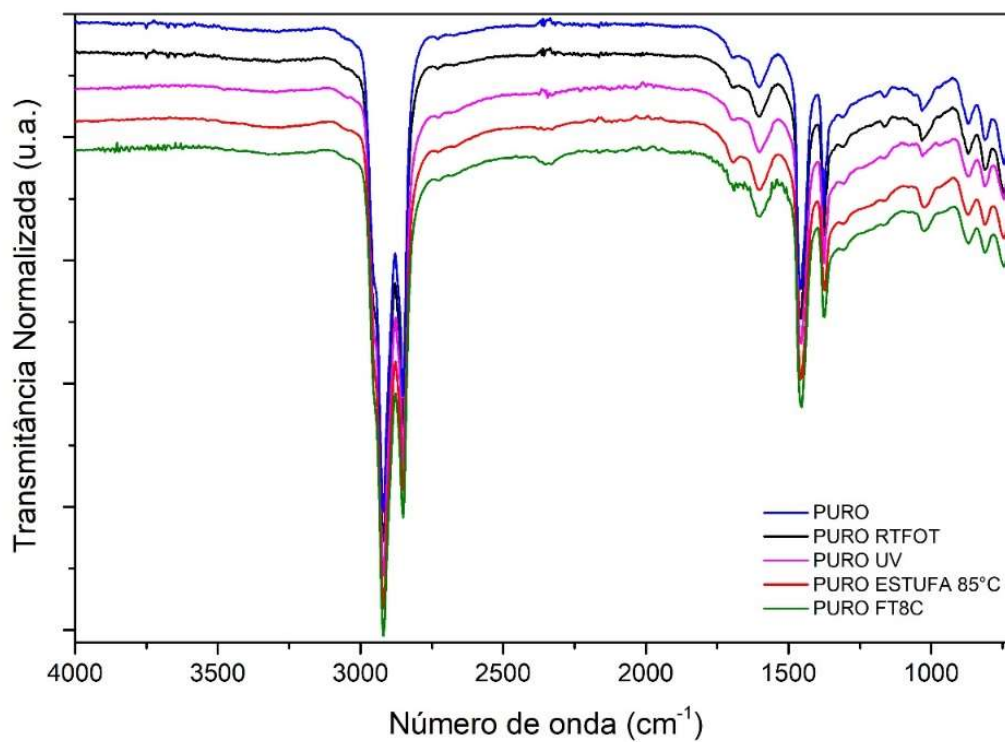


Figura 141 – Espectros de infravermelho para as amostras em comparação ao ligante AGT.

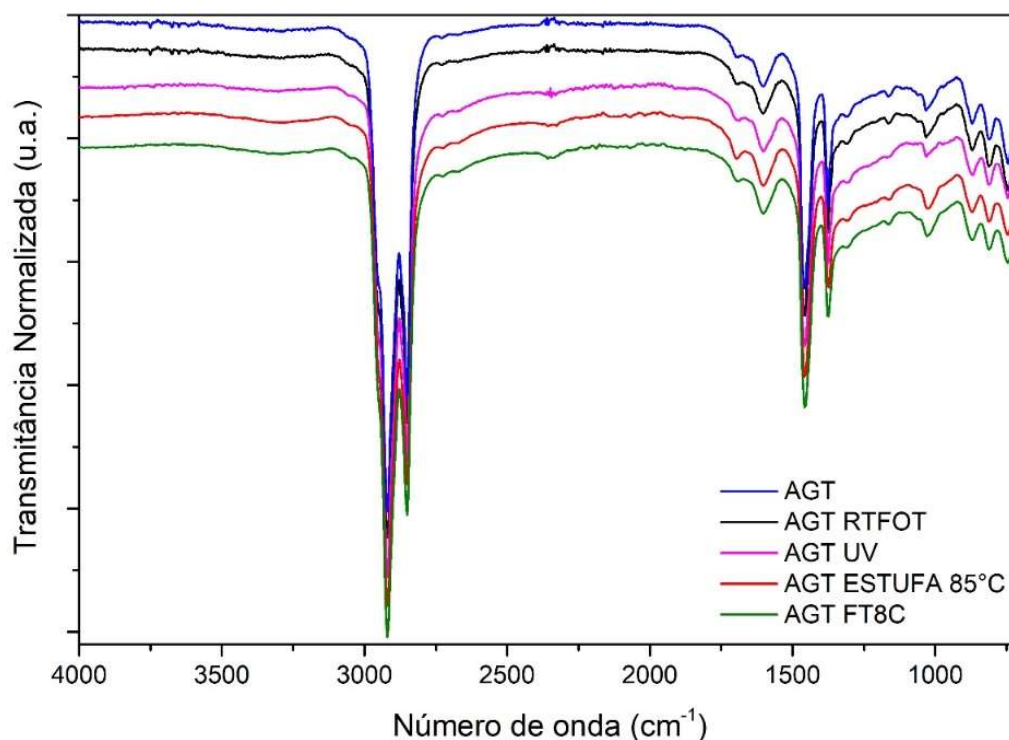
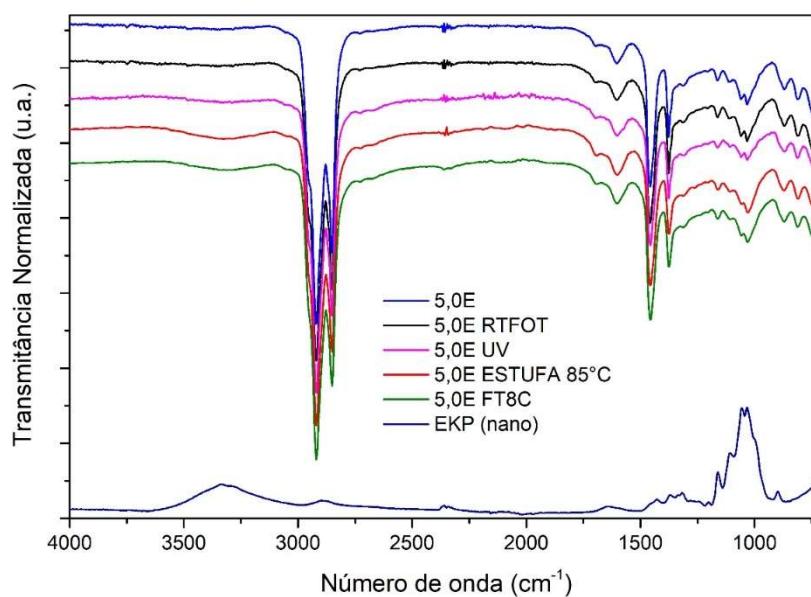


Figura 142 – Espectros de infravermelho para as amostras em comparação a amostra 5,0E.



#### 4.3.6 Considerações – Etapa 3

A partir dos resultados apresentados para as amostras submetidas aos processos de envelhecimento, verificou-se que os procedimentos surtiram os efeitos desejados de causar efeitos nocivos às amostras de ligante asfáltico superiores às do procedimento de envelhecimento RTFOT. No entanto, os procedimentos adotados possuem limitações devido a quantidade de resíduo para realização dos ensaios de determinação de suas propriedades físicas

e reológicas ser reduzido, pois são realizados nas placas USAT, de modo a diminuir a espessura de ligante asfáltico para que o envelhecimento se torne mais eficaz. Além disto, os períodos de exposição no qual as amostras são submetidas foi elevado, necessitando de no mínimo 2 dias para o envelhecimento FT2C e no máximo 14 dias para o envelhecimento UV. Os demais situaram-se em um período dentre deste intervalo.

Os procedimentos foram eficientes para atingir o objetivo proposto, porém não foram eficazes devido ao longo tempo de laboratório exigido. No entanto, o envelhecimento em estufa a 85°C por 5 dias foi a abordagem que permitiu alcançar maiores níveis de envelhecimento, refletidos na resposta reológica. Observou-se que a qualidade do material incorporado aos ligantes asfálticos afeta as análises, evidenciando que o nível de envelhecimento dos ligantes pode interferir fortemente em sua resposta reológica, levando a erros. Por exemplo, pode-se erroneamente atribuir ganho de desempenho à incorporação de materiais, quando na verdade a volatilização e oxidação dos componentes do ligante asfáltico são os principais fatores de alteração dos resultados obtidos. Portanto, é necessário utilizar análises complementares, como cromatografia e técnicas de imagem (MEV-EDS; AFM), ao avaliar a incorporação de materiais ao ligante asfáltico.

Ainda sobre os resultados comparativos entre os procedimentos de envelhecimento, foi percebido que a redução da compliância não recuperável e o respectivo aumento do ZSV foi obtida com o aumento no teor de nanopartículas como também pelo nível de envelhecimento ao qual o material submetido. Ou seja, a situação mais agressiva (85°C a 5 dias) foi a que mais reduziu tal parâmetro que indica resistência à deformação permanente. Para o ensaio de LAS, os resultados indicam que não ocorrem alterações significativas para as incorporações realizadas, mas que existem efeitos nos resultados devido ao envelhecimento das amostras, causando aumento de sua rigidez.

Algumas observações podem ser realizadas com relação aos procedimentos de envelhecimento adotados, como a utilização de maiores espessuras de filmes asfálticos, que pode causar alterações nos níveis de envelhecimento, ou utilização de maiores áreas para obter maior quantidade de amostra, para que seja possível a realização de ensaio de viscosidade rotacional. Contudo, ambas as condições podem ser de difícil realização na escala laboratorial pois, ao demandar grandes áreas inviabiliza a utilização das estufas para demais experimentos, enquanto filmes asfálticos mais espessos podem dificultar o processo de envelhecimento em função do gradiente de distribuição de calor ao longo da espessura das amostras.

A questão do tempo de ensaio é um fator importante a ser observado, portanto, seria interessante comparar os procedimentos adotados com períodos de exposição maiores no

procedimento RTFOT para equipará-los e produzir procedimentos em um equipamento já difundido em muitos laboratórios. Uma sugestão seria a de avaliar quanto de tempo no RTFOT seria necessário para atingir o mesmo grau de envelhecimento, que provavelmente devido à temperatura mais elevada no RTFOT, necessitaria de algumas (s) horas a mais. A questão seria conseguir avaliar o nível de envelhecimento com menos tempo de laboratório e utilizando menos recursos/dispositivos/equipamentos. A partir da análise de FTIR percebeu-se que não ocorreram alterações significativas em suas ligações químicas em razão dos processos de envelhecimento ou pela incorporação das nanopartículas.

Os ciclos de FT são trabalhosos, demandam uso de 2 dispositivos, estufa e freezer, demandam tempo significativo e controle de execução, pois a cada 12h as amostras necessitam ser transportadas da estufa para o freezer. Neste sentido, acaba sendo menos interessante que o da estufa a 85°C durante 5 dias, além de que este último foi o que mais afetou as amostras de ligante asfáltico. Além disto, não foi possível verificar grandes diferenças entre 4 e 8 ciclos, e para 2 ciclos os valores obtidos para os ensaios reológicos situaram-se na mesma região daquelas submetidas ao envelhecimento RTFOT.

#### 4.4 ETAPA 4

Nesta etapa foi realizada a modificação superficial das nanopartículas com a finalidade de permitir melhorar interação com a matriz asfáltica e permitir alcançar melhores propriedades reológicas dos ligantes asfálticos produzidos.

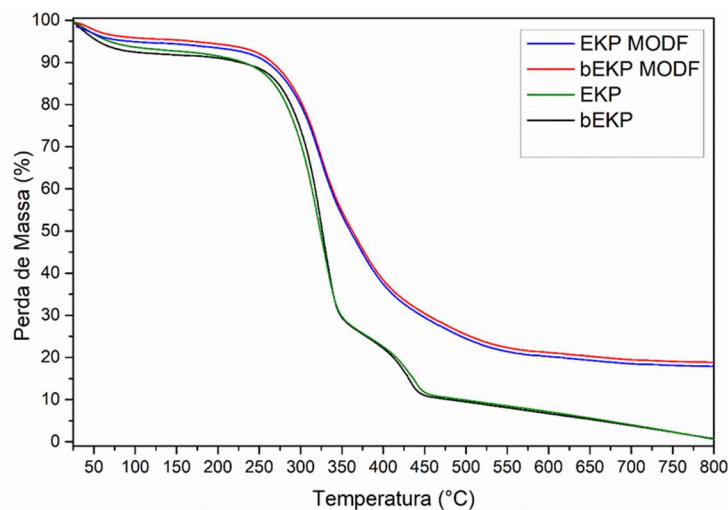
##### 4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As nanopartículas + GPTMS foram submetidas a análise termogravimétrica, com resultados apresentados na

Figura 143 comparando-as com os materiais antes da modificação superficial. Os aspectos das curvas envolvendo as amostras EKP e bEKP são semelhantes, bem como as suas respectivas amostras modificadas. As informações mais importantes que podem ser extraídas destes termogramas são relacionadas a massa residual final das amostras. Os termogramas apresentam perdas de massa entre 30 e 200°C, indicativas de perda de água residual e/ou estrutural (desidratação), comum a carboidratos. Acima de 300°C, há perda de massa intensa para as amostras, relacionadas ao colapso estrutural da estrutura da celulose. Nesta última etapa, há diferença significativa entre as amostras, pois o termograma da celulose não modificada apresenta redução total da sua massa neste evento, devido a sua natureza totalmente orgânica

(degradação total), enquanto para a amostra modificada, que contém componente inorgânico (silano), há massa residual em torno de 20%, provavelmente devido a presença do SiO<sub>2</sub>, sendo uma indicação de que de fato houve a modificação da celulose via silano.

Figura 143 – Termogramas das amostras antes e após modificação com silano



#### 4.4.2 Difração de Raio X (DRX)

Os resultados para a difração de raios-X das amostras de nanocelulose e sua modificação estão disponíveis na Figura 144. Nesta figura pode ser observada uma diferença significativa no padrão de difração das amostras, onde para as amostras de nanocelulose antes da modificação, o perfil do difratograma se assemelha ao padrão observado no banco de dados do COD (Crystallography Open Database), disponível na Figura 145. Em contrapartida, o difratograma para a nanocelulose modificada por silano tem a perda do padrão cristalográfico em relação a sua nanocelulose de origem, indicando uma possível modificação estrutural na matriz.

Figura 144 – Difratograma das amostras de celulose antes e após modificação superficial

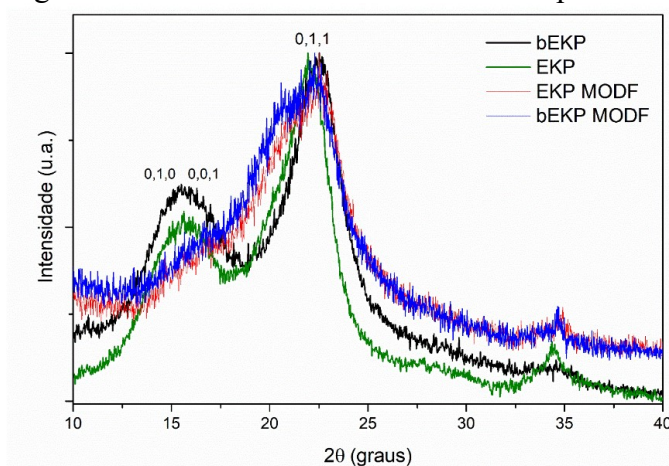
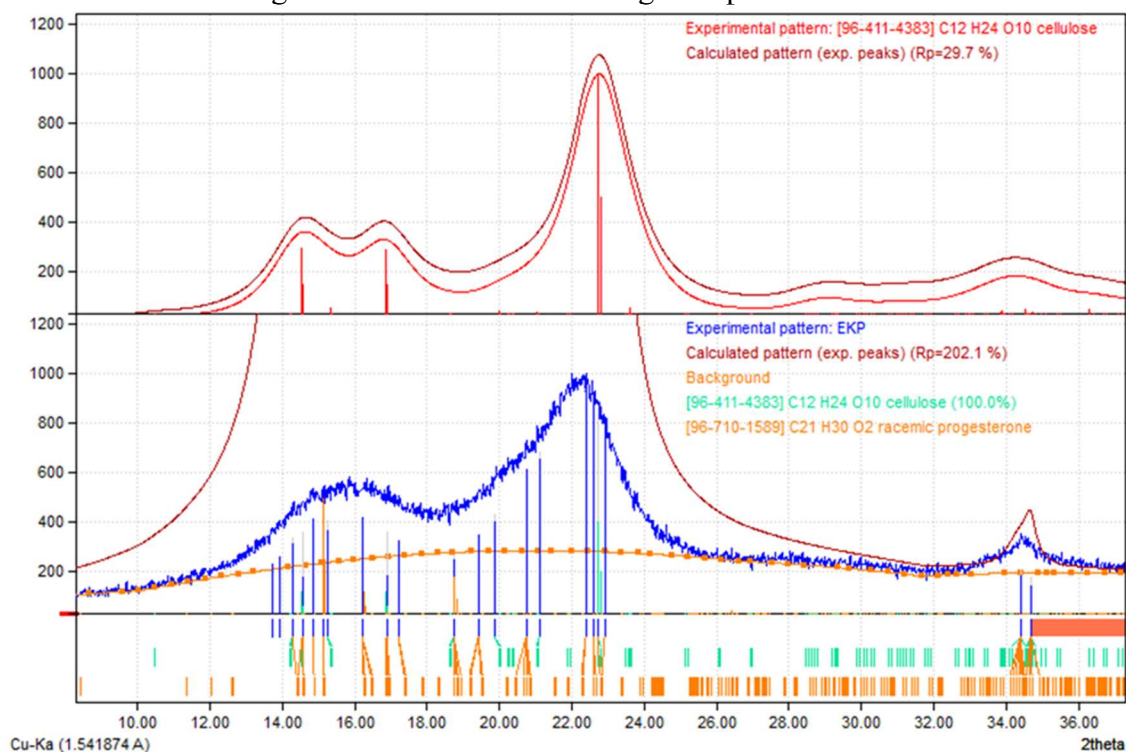




Figura 145 – Padrão do difratograma para celulose

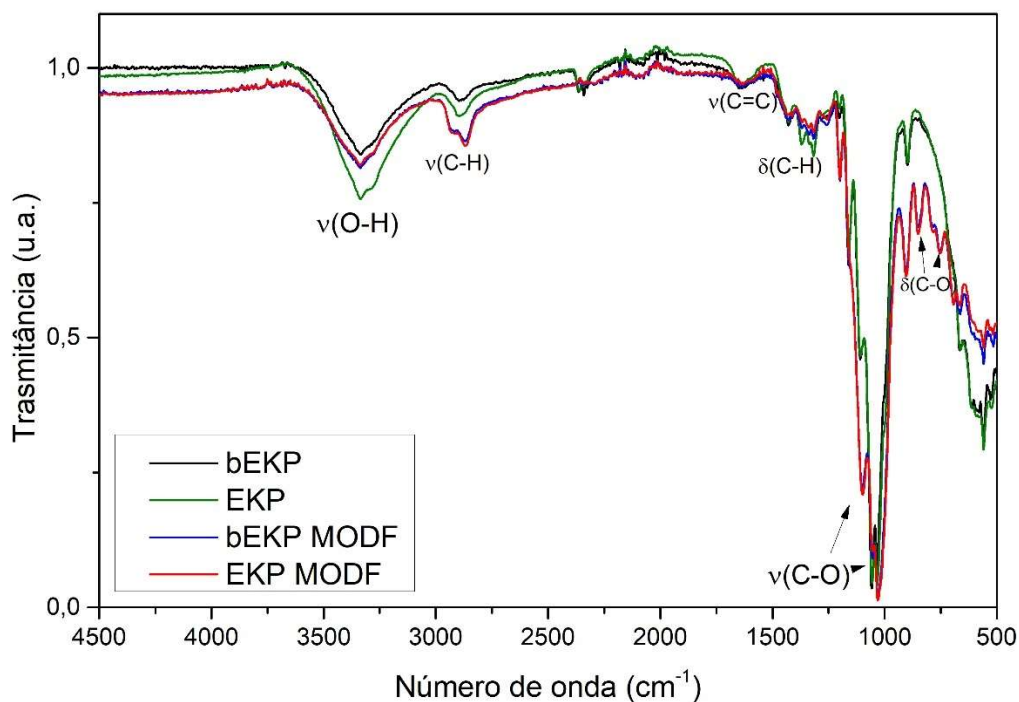


Fonte: Banco de dados do COD (Crystallography Open Database)

#### 4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os resultados para as análises de infravermelho (FTIR) da nanocelulose e nanocelulose modificada por silano estão contidos na Figura 146. Assim como na difração de raios-X, os espectros para as amostras possuem diferenças substanciais, indicando que houve transformações químicas na reação (modificação). Alguns picos, presentes em ambos os espectros, são de regiões das moléculas não alteradas durante a reação (total ou parcial), como estiramentos para O-H ( $3.000-3.600\text{ cm}^{-1}$ ) e C-O ( $1030-1150\text{ cm}^{-1}$ ). Os grupos glicidiloxipropil, presentes no silano, apresentam picos para ligações C-H em maior quantidade (intensidade) que para a nanocelulose, e tendo em vista que esses substituintes seriam acrescentados às moléculas de celulose (pós modificação), o aumento da intensidade de picos entre  $2.860-2.950\text{ cm}^{-1}$ , seriam um indicativo de modificação para a celulose. Isso também é reforçado pelo aumento da intensidade entre  $800-700\text{ cm}^{-1}$ , com picos relacionados a vibração do tipo *rocking*, presente apenas nos grupos glicidiloxipropil (vibração harmônica), indicando que há presença destes grupos funcionais na nanocelulose modificada.

Figura 146 – Espectroscopia na região do infravermelho para nanopartículas antes e após modificação superficial



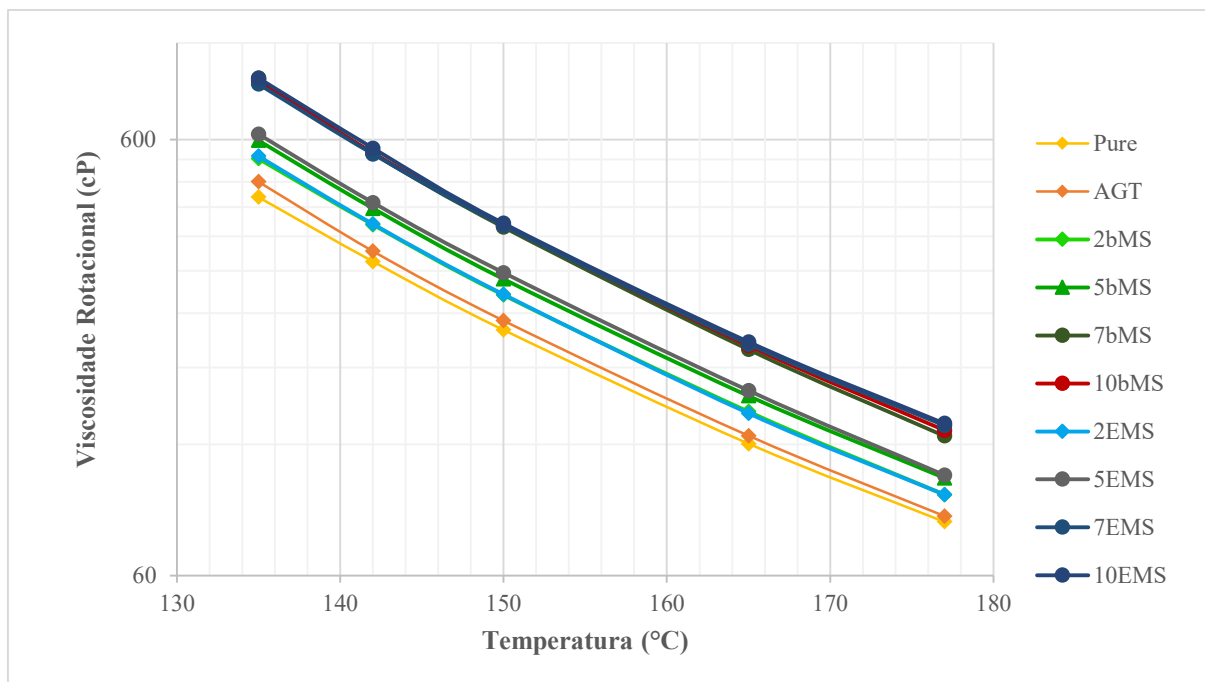
#### 4.4.4 Análises Reológicas

A seguir estão apresentados os dados da reologia das amostras produzidas após a incorporação das nanopartículas modificadas superficialmente com o agente silano (GPTMS).

##### 4.4.4.1 Viscosidade Dinâmica

As curvas de viscosidade estão apresentadas na Figura 147. Verificou-se o incremento dos valores de viscosidade a partir da incorporação das nanopartículas em teores elevados. Os teores de 7% e 10% apresentaram valores de viscosidade muito próximos, provavelmente relacionado com a saturação do teor de nanopartículas na mistura. A especificação SUPERPAVE (SHRP-A-379) indica que os ligantes asfálticos devem apresentar viscosidade inferior a 3Pa.s a 135 °C, como observado no gráfico, os maiores teores apresentaram viscosidade inferior a 1Pa.s a 135 °C, apresentando-se dentro dos limites estabelecidos para faixa de trabalho da metodologia da SHRP.

Figura 147 – Curvas de viscosidade dos compósitos de ligante com nanopartículas + GPTMS

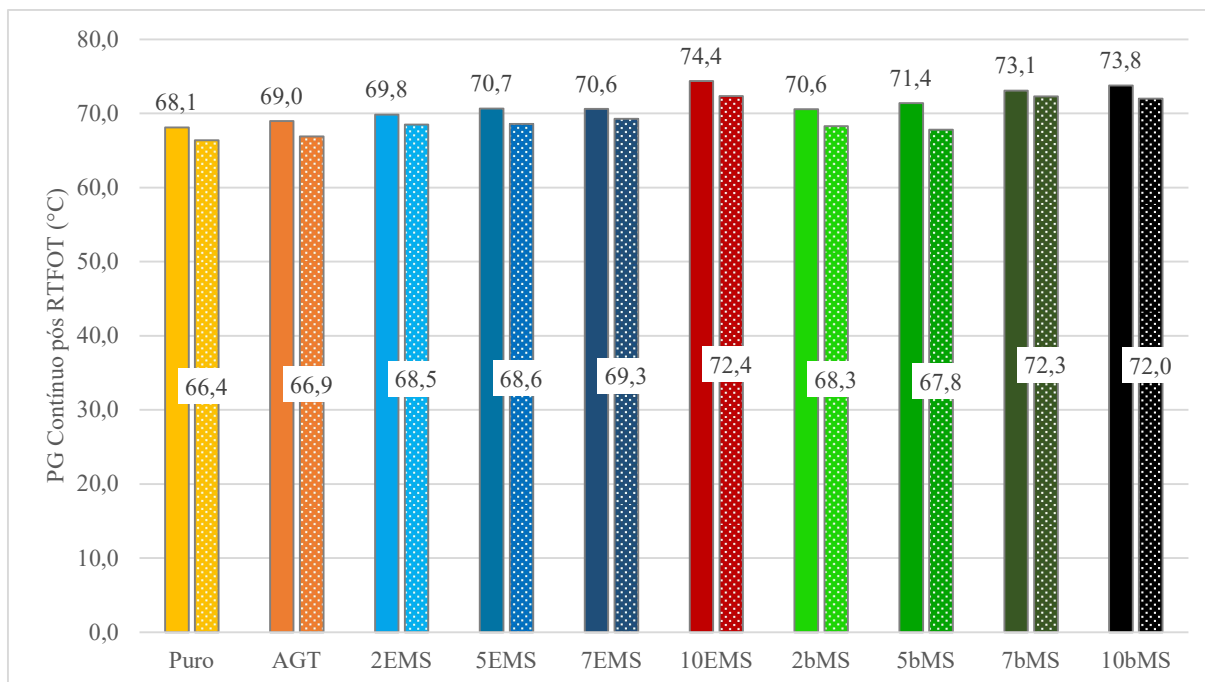


#### 4.4.4.2 Grau de Desempenho (PG)

Nas Figura 148 estão contidos os resultados de grau de desempenho contínuo para os ligantes com a incorporação das nanopartículas modificadas superficialmente antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFOT), respectivamente. Verifica-se que todas as amostras que foram submetidas a incorporação dos materiais apresentaram PG superior aos do ligante de referência (Puro e AGT). Dentre estas, o teor de 10% foi o que permitiu alcançar maior valor de PG. Isto significa que a amostra atingiu maiores valores de módulo de cisalhamento dinâmico nas temperaturas mais elevadas, indicando melhor desempenho nestas condições.

Ao comparar os teores de 2 e 5% antes e após as modificações superficiais, verificou-se que ocorreu diminuição dos valores de PG contínuo causado pela redução da rigidez das amostras com a utilização do surfactante nas nanopartículas. Já para os teores de 7 e 10%, estes não foram utilizadas antes da modificação superficial, mas os valores de PG obtidos foram superiores a quaisquer dos demais teores antes da modificação superficial. No entanto, a partir dos dados apresentados, é possível que a incorporação de destes teores elevados das NP sem silano leve a maiores valores de PG.

Figura 148 – das amostras com nanopartículas + GPTMS



Nas Figura 149 e Figura 150 estão apresentadas as curvas de  $|G^*|$  e  $\delta$ , respectivamente. Na primeira, é possível identificar que as amostras com teores de 7 e 10% se sobrepõem às demais amostras, com destaque para as de 10% que proporcionou os maiores ganhos de módulo. Com relação ao ângulo de fase verificou-se que nos maiores teores de nanopartículas incorporadas ocorre os menores valores de ângulo de fase na faixa de temperatura trabalhada. Estes resultados indicam que os maiores teores favorecem o ganho de rigidez ( $|G^*|$ ) e ao mesmo tempo reduzem a defasagem do ligante asfáltico, ou seja, permite que o material apresente resposta mais elástica sob o efeito de aplicação de cargas, uma vez que a redução do ângulo de fase proporciona menor defasagem entre o carregamento aplicado e os deslocamentos medidos.

Figura 149 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras com nanopartículas + GPTMS antes do envelhecimento RTFOT

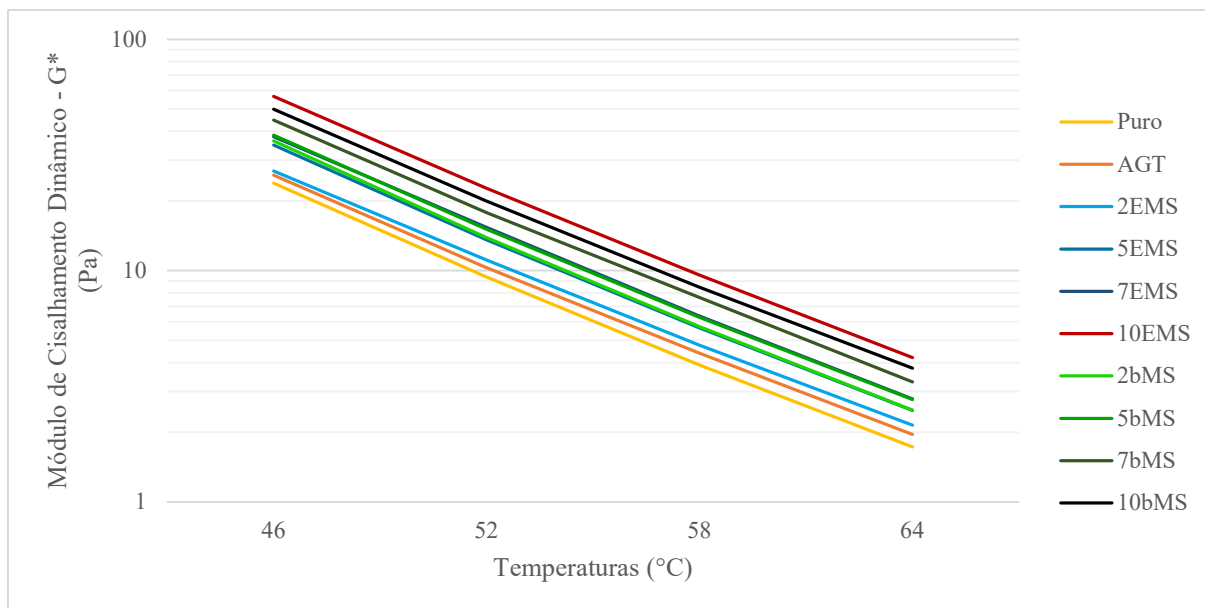
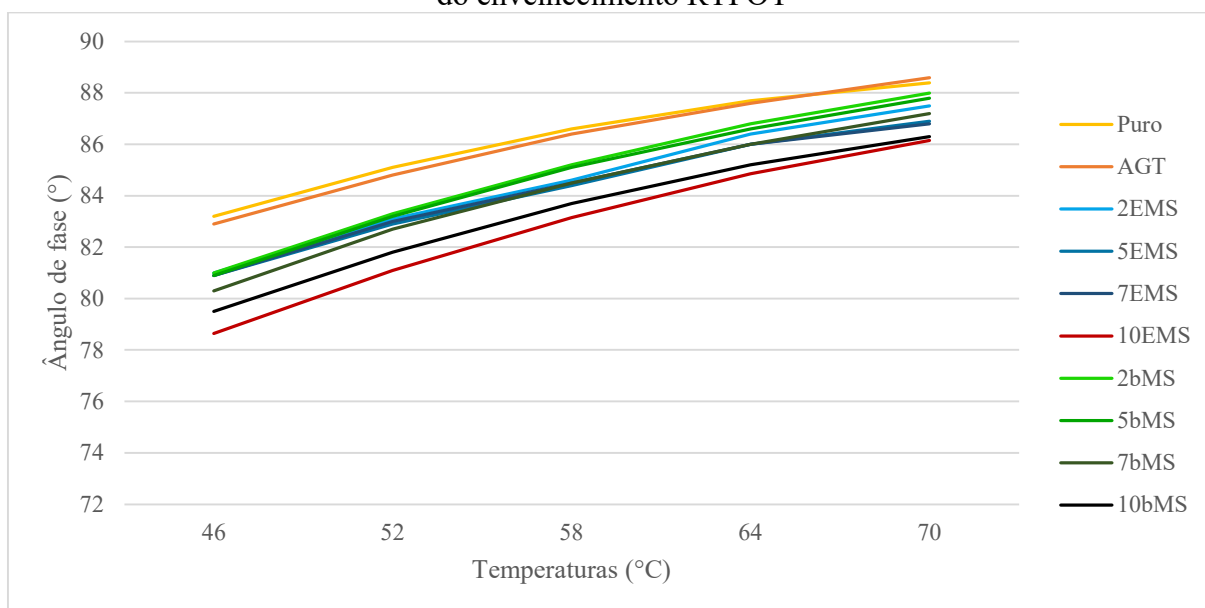
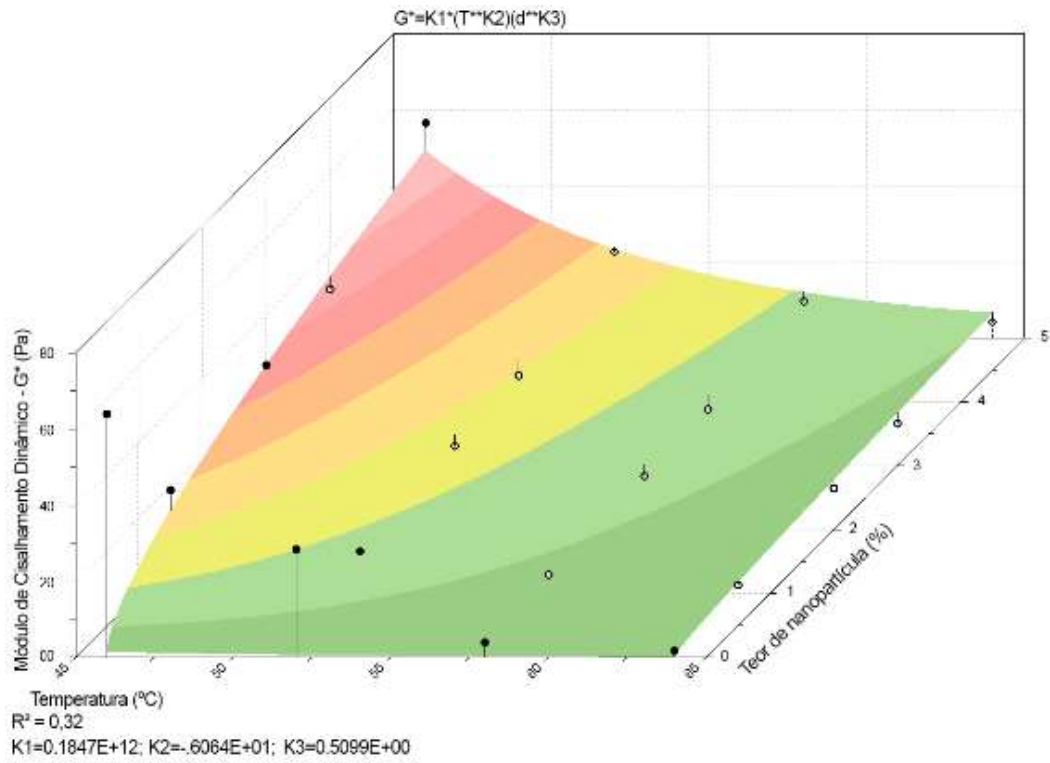
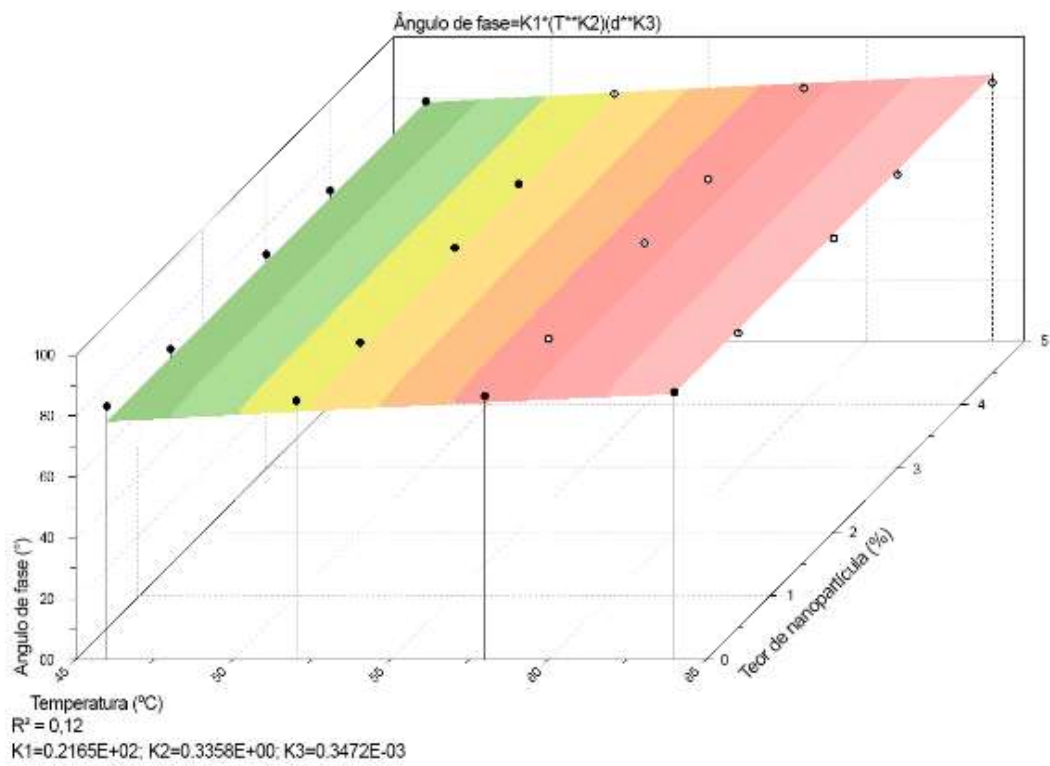


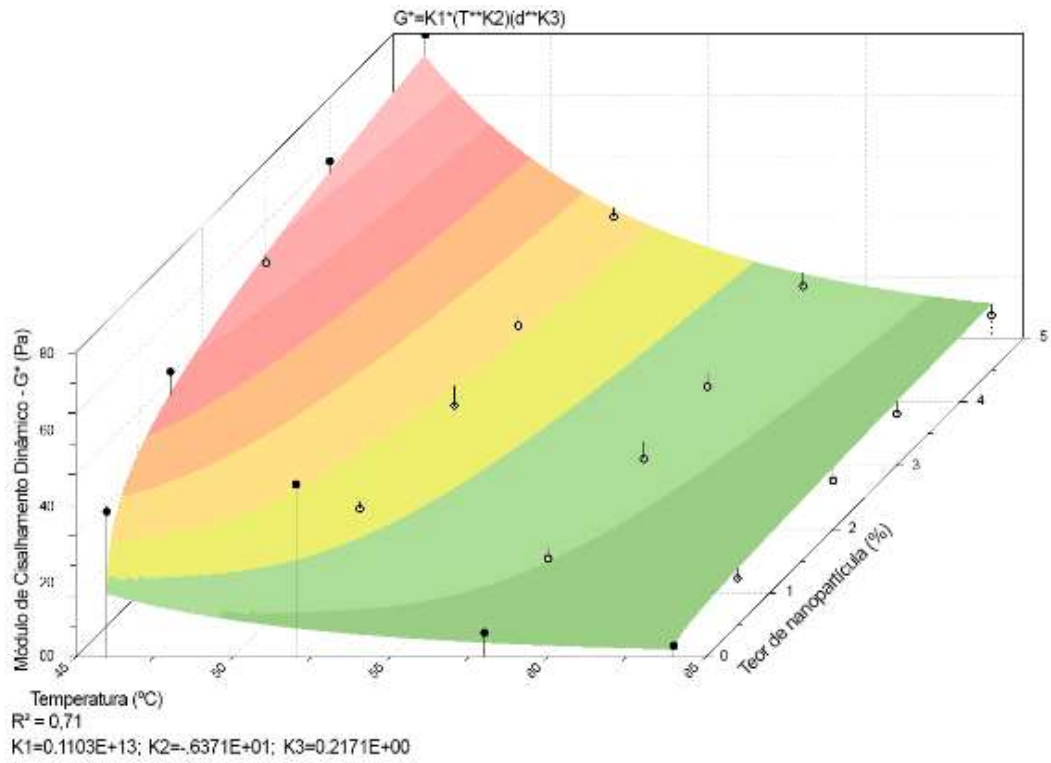
Figura 150 – Curvas de ângulo de fase para as amostras com nanopartículas + GPTMS antes do envelhecimento RTFOT



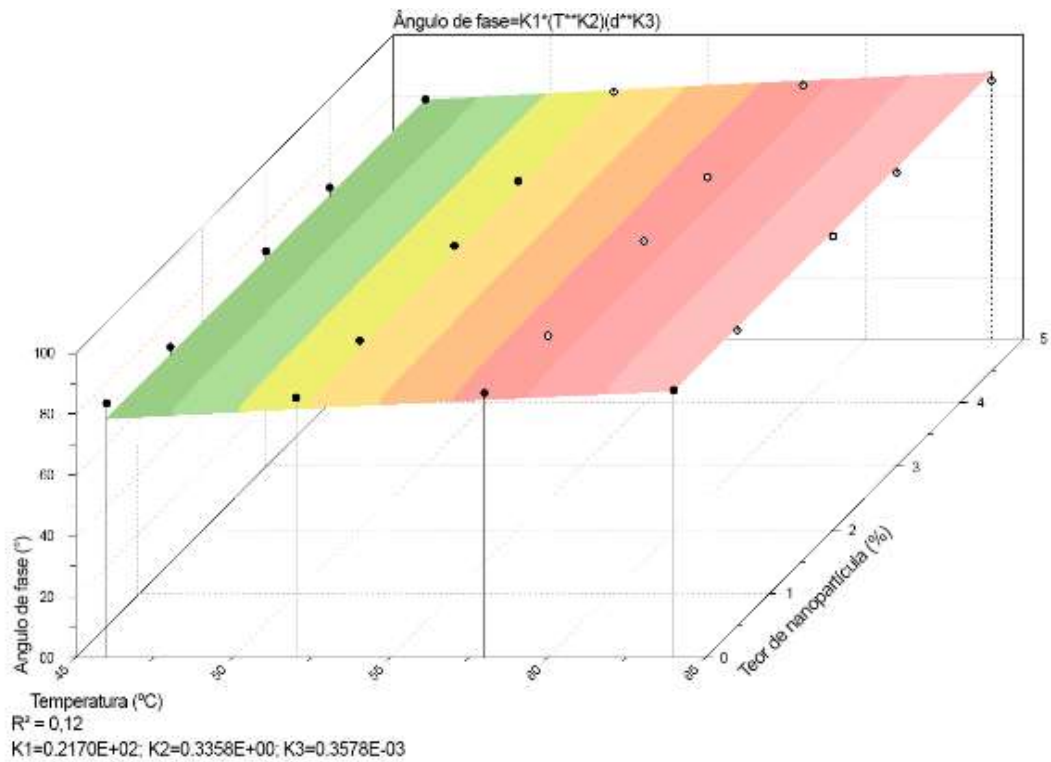
Em comparação com os resultados obtidos antes das modificações superficiais, é possível afirmar que existe tendência de ganho de rigidez pela incorporação do material mesmo em teores superiores aos utilizados anteriormente. Com relação ao ângulo de fase praticamente não ocorreram mudanças de sua magnitude e os valores antes das amostras puras permanecem superiores às dos materiais modificados. As curvas de superfície resposta dos dados apresentados de  $|G^*|$  e  $\delta$  estão apresentados nas Figura 151 e Figura 152.

Figura 151 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras virgens + EKP/GPTMS

(a)  $|G^*|$ (b)  $\delta$ Figura 152 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras virgens+bEKP/GPTMS



(a)  $|G^*|$



(b)  $\delta$

Nas Figura 153 e

Figura 154 e estão apresentadas as curvas de  $|G^*|$  e  $\delta$ , respectivamente, para as amostras envelhecidas a curto prazo dos ligantes produzidos com a incorporação das nanopartículas + GPTMS. A tendência observada nas condições antes do envelhecimento segue constante. Nas Figura 155 e

Figura 156 estão disponíveis as curvas de superfície para as amostras após o envelhecimento RFTOT.

Figura 153 – Curvas de módulo de cisalhamento dinâmico para as amostras com nanopartículas + GPTMS após RTFOT

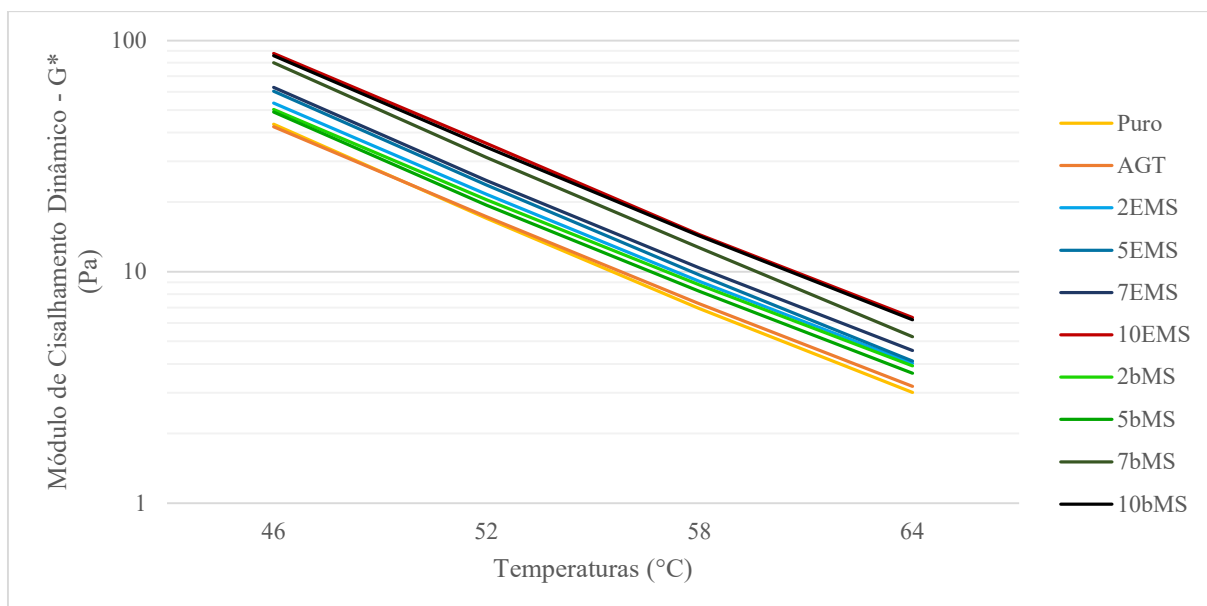


Figura 154 – Curvas de ângulo de fase para as amostras com nanopartículas + GPTMS após RTFOT



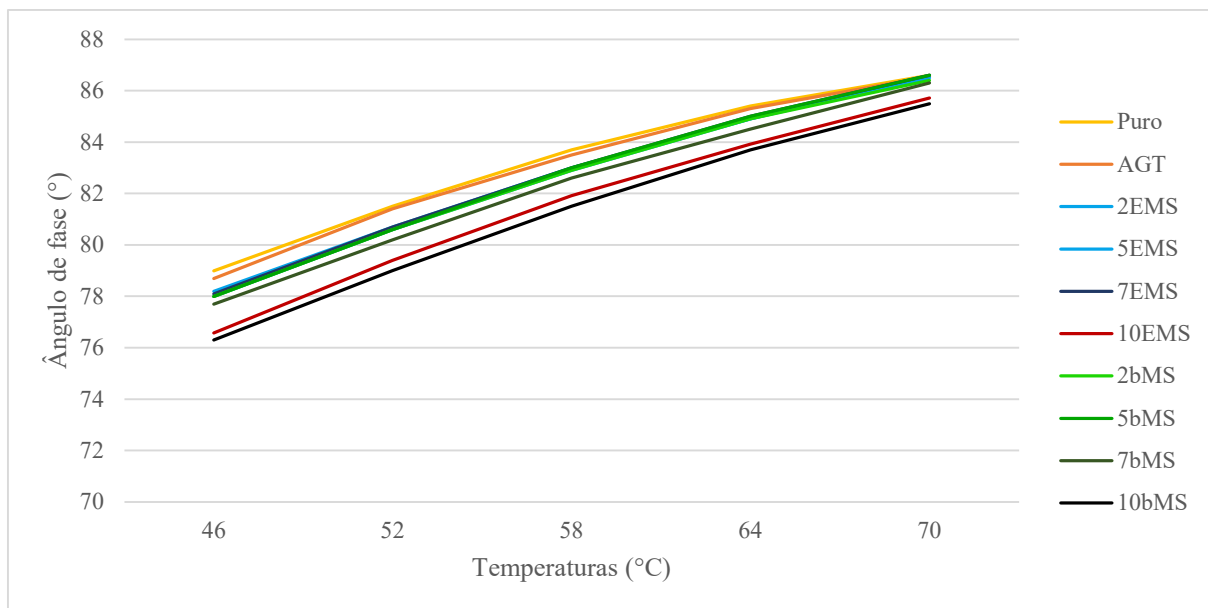
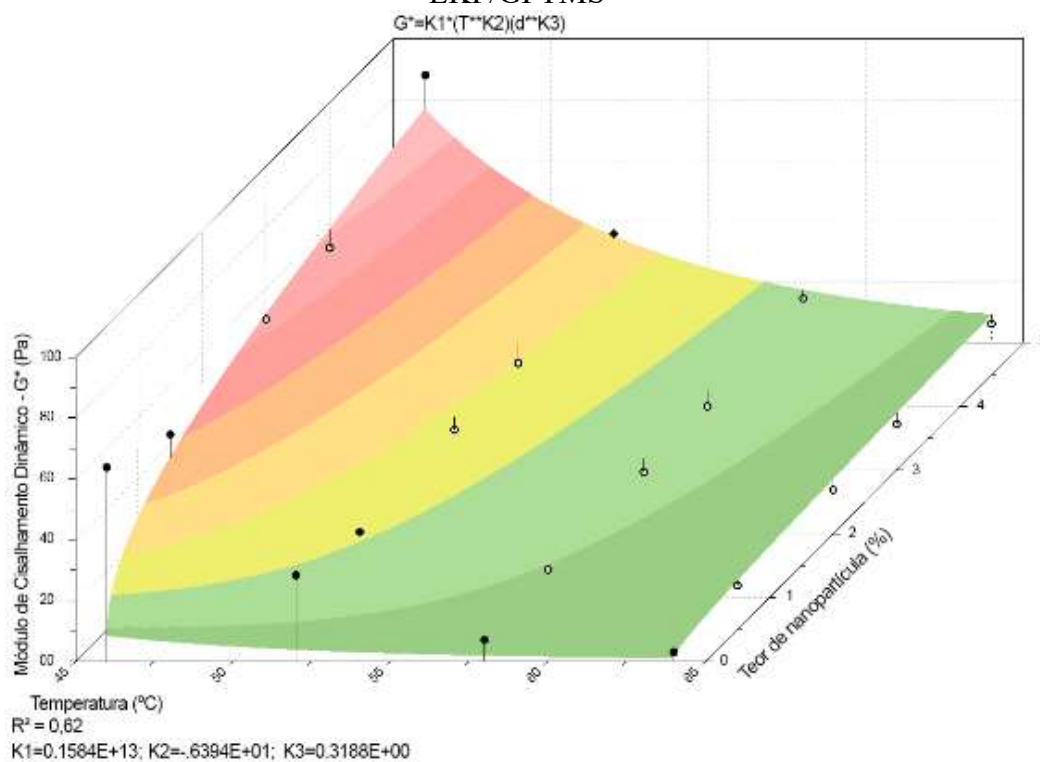


Figura 155 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras pós RTFOT + EKP/GPTMS



(a)  $|G^*|$

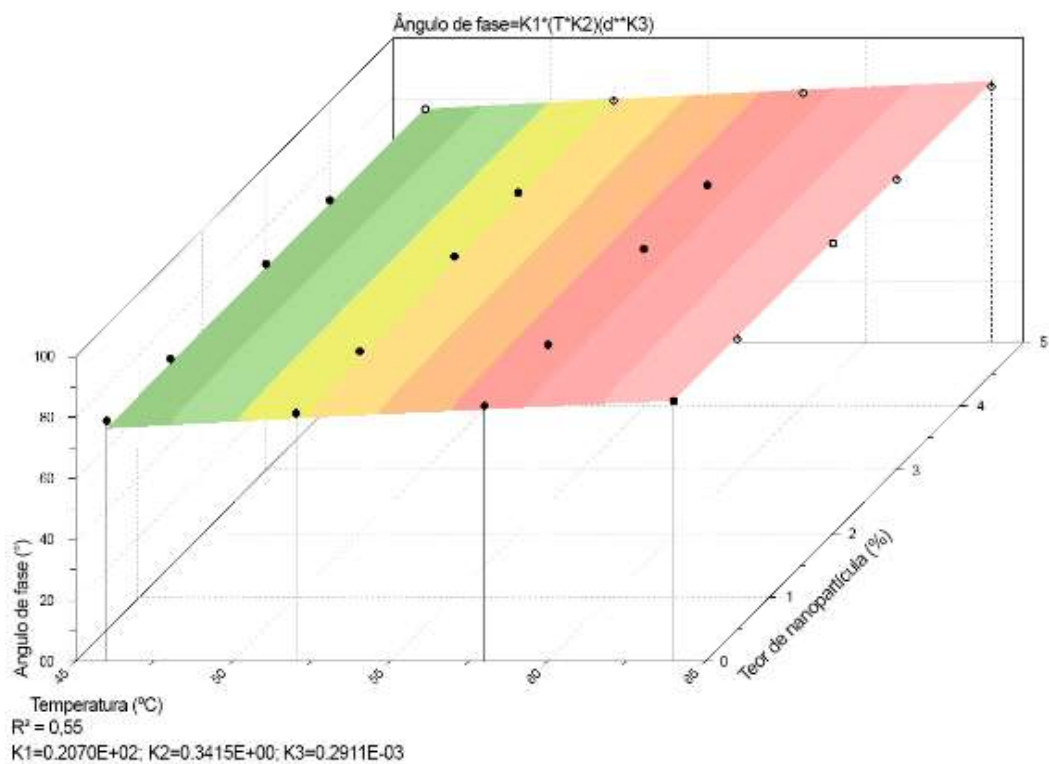
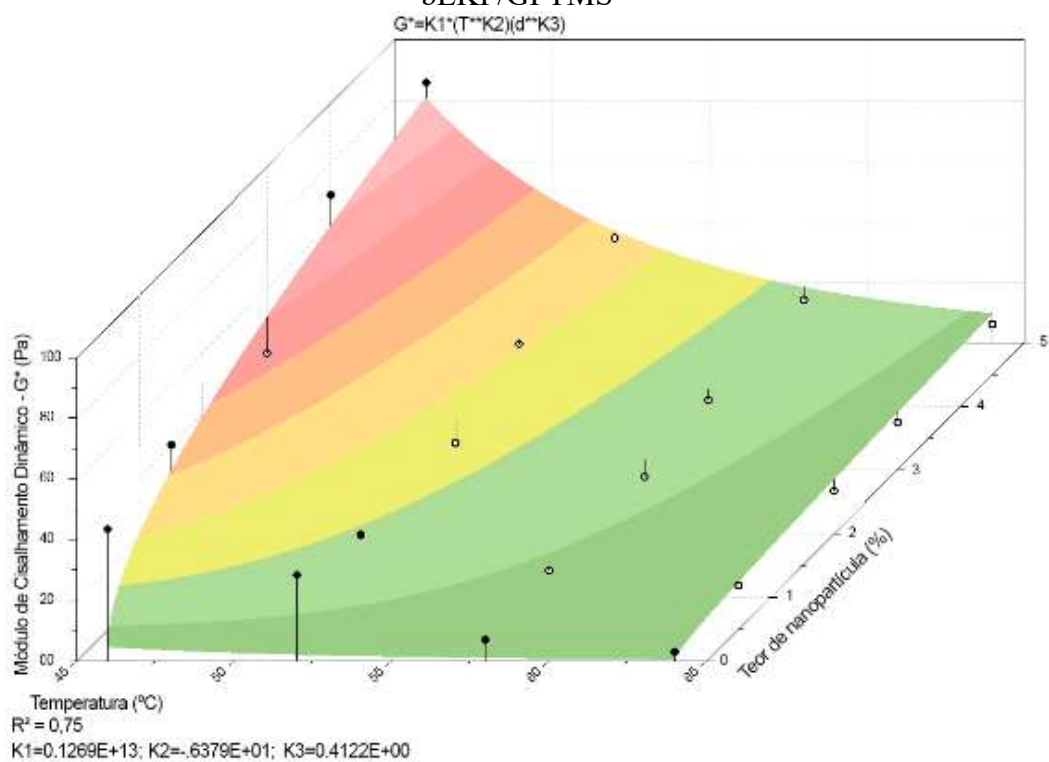
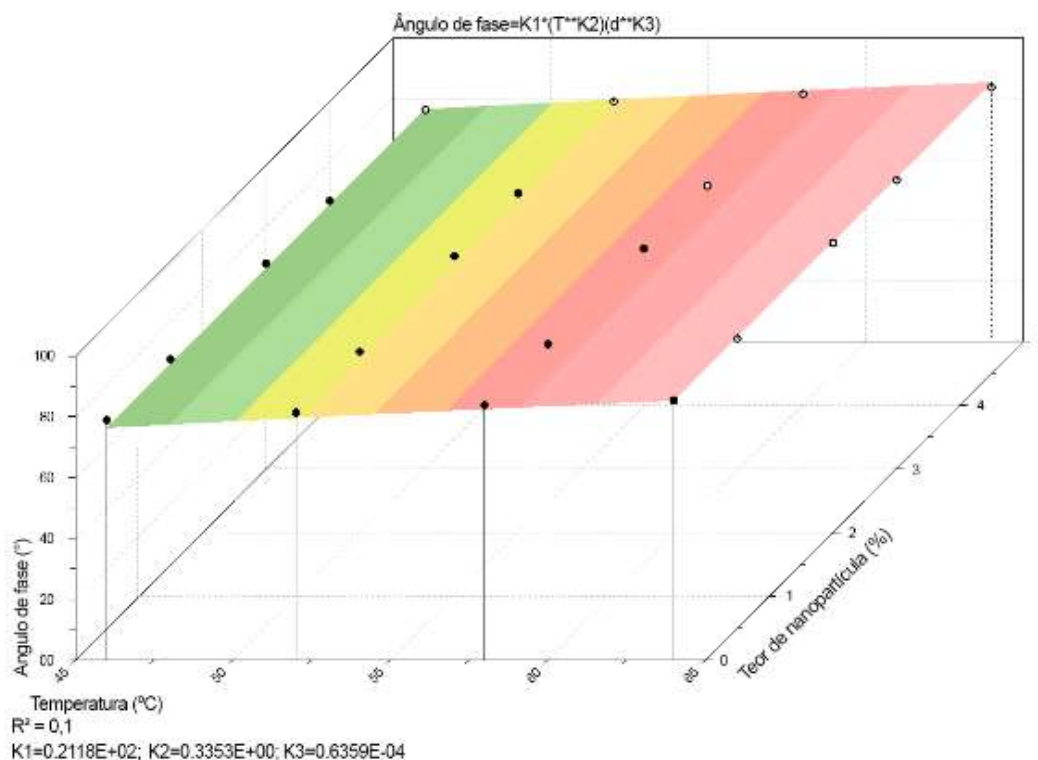
(b)  $\delta$ 

Figura 156 – Superfícies resposta para o (a)  $|G^*|$  e (b)  $\delta$  das amostras pós RTFOT + bEKP/GPTMS

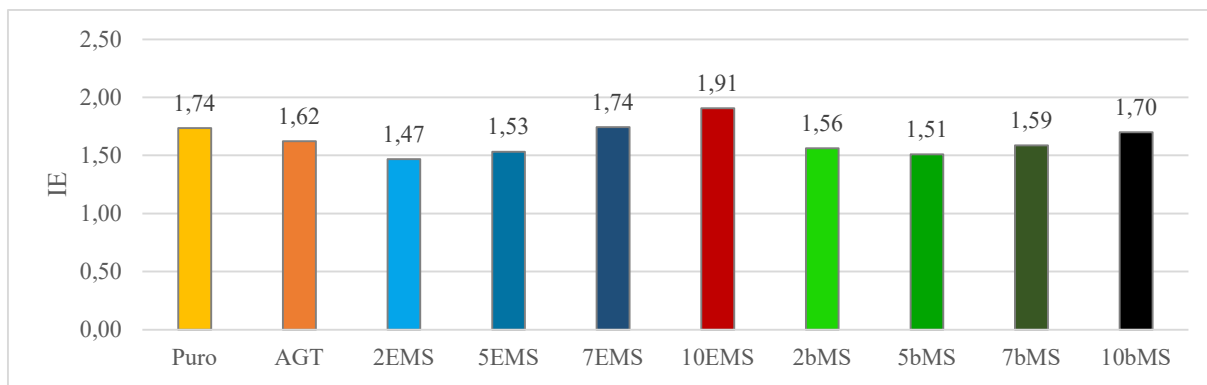
(a)  $|G^*|$

(b)  $\delta$ 

Em termos dos índices de envelhecimento (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), os resultados, nos teores de 0,5 e 1,0%, são em média 12% inferiores, aos do ligante puro, com tendência de crescimento nos teores de 7 e 10%. Apesar desta tendência, os resultados obtidos após modificação com o agente silano proporcionou valores de IE da mesma ordem de grandeza que o ligante puro ou menor, indicando que o processo não seja nocivo ao ligante asfáltico. Ao se comparar estes dados com os antes da modificação superficial, foi observado que este comportamento de estabilização dos índices de envelhecimento no patamar do ligante de referência permanece. Portanto, em ambas as situações foi considerada positiva a incorporação das nanopartículas.

Os resultados obtidos por Sousa Neto (2019) corroboram com o que foi encontrado nesta pesquisa, em que teores crescentes de nano modificados superficialmente por silano indicam tendência de alta para o IE e antes da modificação ocorre o oposto, porém em ambas as situações os valores obtidos encontram-se nos patamares do ligante de referência.

Figura 157 – Índice de envelhecimento dos ligantes com nanopartículas + GPTMS



#### 4.4.4.3 Fluência e Recuperação de ligante asfáltico sob tensões múltiplas (MSCR)

Os resultados de MSCR apresentados na Figura 158 demonstram que a compliância não recuperável demonstra tendência de redução de seus valores a partir da incorporação das nanopartículas modificadas superficialmente, assim como ocorreu antes da modificação superficial.

Os teores de 5% e 7% obtiveram valores de  $J_{nr}$  próximos ao limite inferior dos valores de referência estabelecidos pela FHWA. Mas o teor de 10% foi o que proporcionou redução de  $J_{nr}$  a ponto de indicar alteração na classificação do ligante modificado para tráfego padrão para o tráfego pesado de acordo com a classificação da AASHTO MP-19 (Quadro 04). A utilização de altos teores de nanopartículas incorporadas alcançando reduções significativas do  $J_{nr}$  corroboram com a literatura. Moeini *et al.* (2020) estudaram a incorporação de nanosílica (2, 4 e 6%) e verificaram que houve redução do  $J_{nr}$  na medida em que era aumentado o teor de material incorporado. Já Staub de Melo *et al.* (2023) verificaram que a incorporação de 15% de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO reduziram os valores de  $J_{nr}$  em 25% e 36%, respectivamente.

Apesar dos resultados positivos, a tendência de redução já havia sido observada antes da modificação superficial. Portanto, parece haver maior interferência dos valores de  $J_{nr}$  pelo teor de material incorporado do que propriamente pela alteração de superfície das nanopartículas com utilização do silano. Com relação ao  $J_{nr\ diff}$ , este permaneceu em intervalos aceitáveis, abaixo do valor de referência (75%), conforme apresentado na Figura 159. Para os valores de percentual de recuperação (%R) a tendência de valores reduzidos, abaixo de 10%, permaneceu e não houve alterações significativas comparando-se os dados antes e após a modificação superficial, como já esperado devido ao tipo de material incorporado, mesmo que pela aplicação do agente surfactante não seria possível alcançar características elastoméricas de um polímero, por exemplo.

Figura 158 – Dados de  $J_{nr}$  para os ligantes com nanopartículas + GPTMS

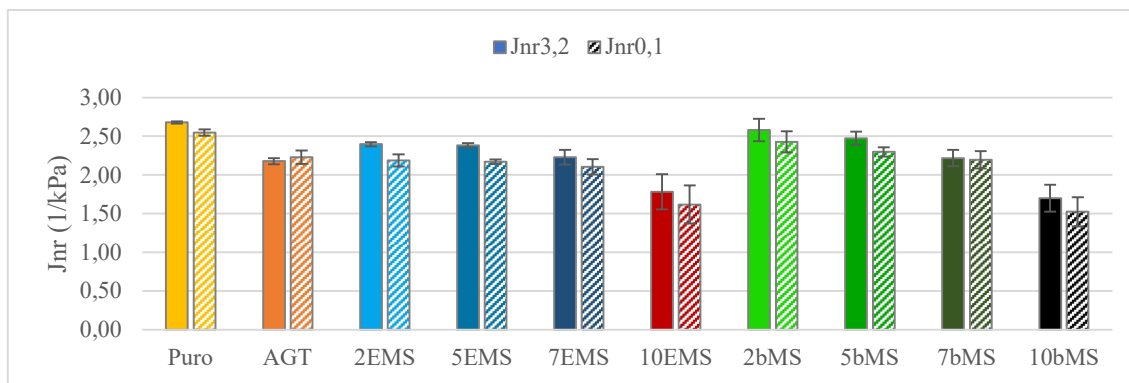
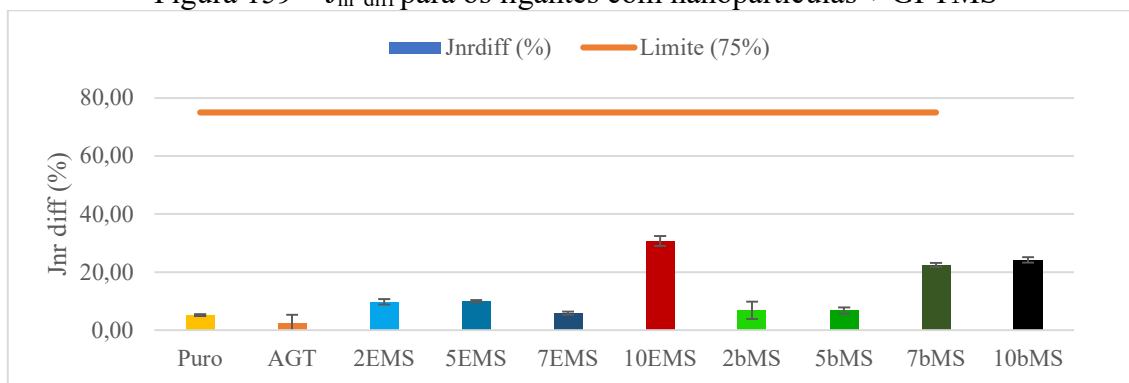


Figura 159 –  $J_{nr}$  diff para os ligantes com nanopartículas + GPTMS



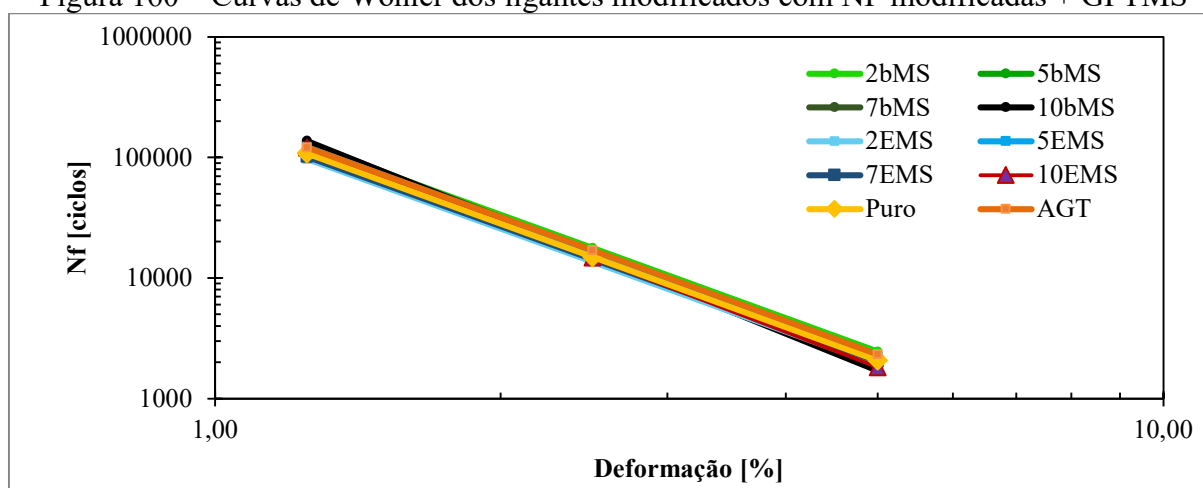
#### 4.4.4.4 Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS)

Na Tabela 15 estão apresentados os dados de FFL, suas respectivas classificações e o n° de ciclos para as deformações de 1,25% e 2,5%. Verifica-se que a classificação de FFL para todos os ligantes permaneceu a mesma, classe 3, apesar das variações dos valores de FFL. Isto porque o FFL trabalha em faixas de classificação, devido a dispersão que os dados apresentam, conforme avaliado por Nascimento (2021) *apud*. Possebon (2022). Torna-se evidente que os resultados obtidos demonstram pequena variabilidade nos resultados e que a incorporação do material não surtiu efeitos negativos na resposta do material, prejudicando seu desempenho à fadiga. Os resultados demonstram que apesar da incorporação das partículas sólidas, mesmo em altos teores e que levaram a ganhos de módulo de cisalhamento (rigidez) e redução do  $J_{nr}$ , os materiais, não comprometeu a resposta de fadiga, situando-se na mesma faixa do ligante puro. A partir dos dados de  $N_f$  e das deformações foram plotadas as curvas de Wöhler da Figura 160 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, reforçando o que foi observado anteriormente, para todas as amostras ocorrem tendência semelhante à do ligante puro.

Tabela 15 – Dados obtidos no ensaio de LAS para os ligantes com nanopartículas + GPTMS

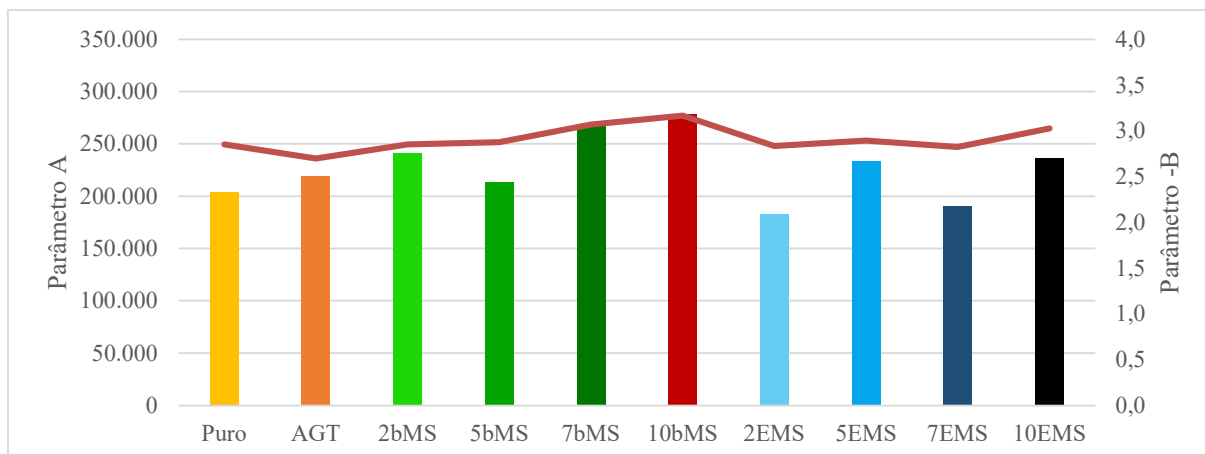
AMOSTRA	FFL PSE 19°C	Nf (1,25%)	Nf (2,5%)	Classificação segundo Nascimento (2021) <i>apud.</i> Possebon (2021)
PURO	1,39	107.941	14.936	3 – Intermediário
AGT	1,40	121.422	16.955	3 – Intermediário
2bEKP MS	1,41	127.765	17.701	3 – Intermediário
5bEKP MS	1,39	112.266	15.297	3 – Intermediário
7bEKP MS	1,41	135.109	16.097	3 – Intermediário
10bEKP MS	1,40	137.493	15.302	3 – Intermediário
2 EKP MS	1,37	97.336	13.643	3 – Intermediário
5 EKP MS	1,40	122.462	16.472	3 – Intermediário
7 EKP MS	1,38	101.478	14.340	3 – Intermediário
10 EKP MS	1,39	120.427	14.787	3 – Intermediário

Figura 160 – Curvas de Wöhler dos ligantes modificados com NP modificadas + GPTMS



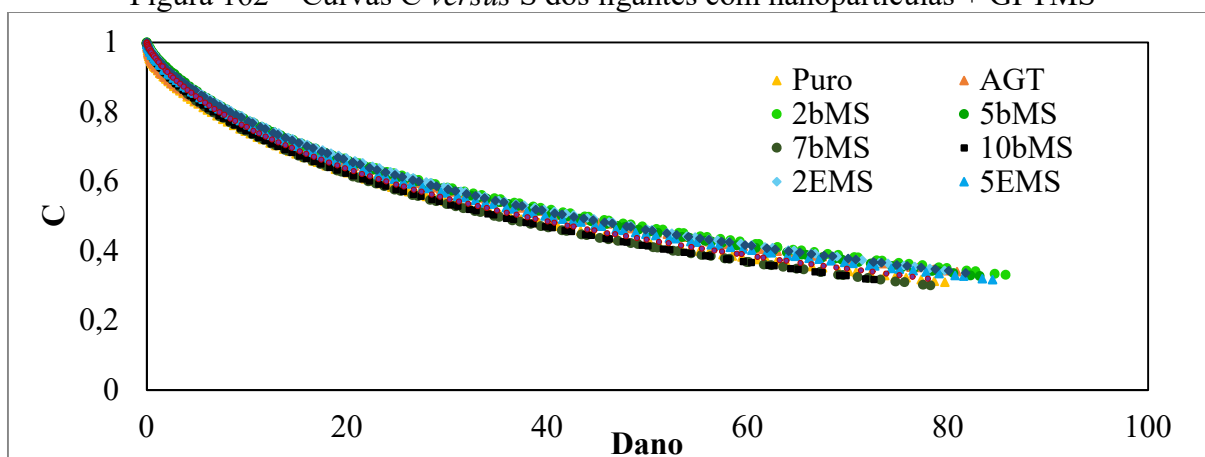
Os parâmetros A e B obtidos no ensaio de LAS estão apresentadas na Figura 161. Nela, é possível observar a ocorrência de crescimento dos valores de A, enquanto os valores de B possuem oscilações de pequena magnitude. Comparando-se com as amostras antes da modificação superficial, verifica-se que nos teores de 7% e 10% interrompem a tendência de queda dos valores de A. Isto significa dizer que as amostras possuem maior integridade inicial no ensaio de LAS. Apesar disto, devido à ausência de amostras com teores superiores sem a incorporação das nanopartículas não é possível afirmar se isto se deve ao incremento de material incorporado ao asfalto ou se ocorreu algo relacionado a modificação superficial. Porém, diante do cenário dos demais resultados já apresentados, é provável que o comportamento obtido possua maior relação com o teor de material incorporado que propriamente pela modificação superficial com o agente silano.

Figura 161 – Parâmetros do modelo de fadiga obtidos no ensaio de LAS para as amostras de ligante com nanopartículas + GPTMS



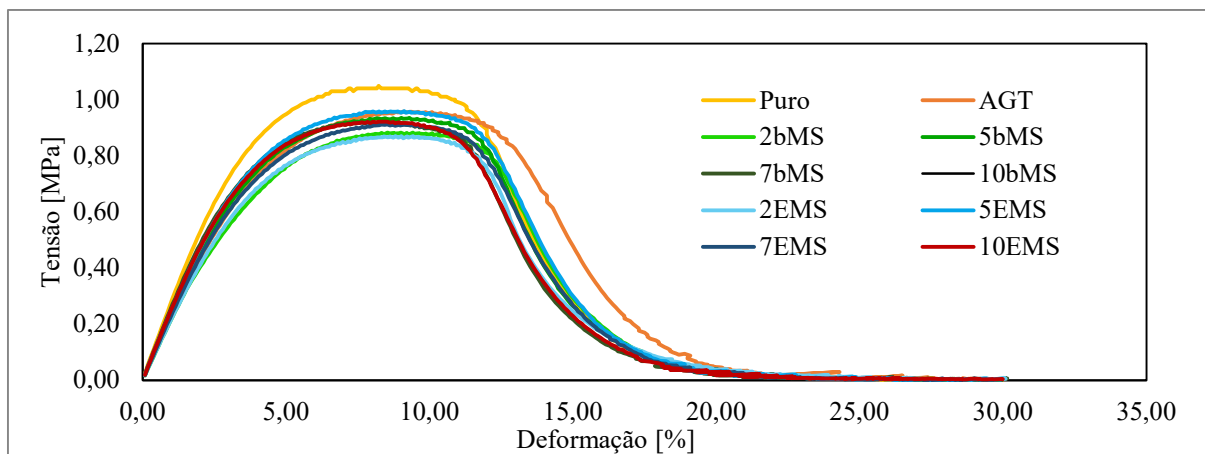
Com os parâmetros de integridade (C) e dano (S) de cada amostra foi montado o gráfico da Figura 162, indicando a pequena variabilidade entre as amostras com relação a sua perda de integridade pela ação do dano no ensaio de LAS.

Figura 162 – Curvas C versus S dos ligantes com nanopartículas + GPTMS



Para cada amostra coletou-se as informações acerca do comportamento tensão versus deformação, apresentados na Figura 163. É possível observar que todas as amostras apresentaram curvas de forma similar, apesar disto possuem intensidade dos picos e respectivas deformações levemente distintas. O ligante puro é aquele que apresentou curva com pico superior aos demais, provavelmente relacionado ao seu comportamento menos viscoso que as demais amostras e que, portanto, levou este material a suportar maiores níveis de tensão, embora este pico tenha sido atingido sob menores taxas de deformação por cisalhamento. As amostras com a incorporação do EKP e bEKP apresentaram níveis de tensão inferiores aos do ligante AGT. Esta variação situou-se entre níveis de tensão de 0,87 a 0,96, ou seja, valores para variação da ordem de 10% para mais e para menos com relação ao ligante AGT.

Figura 163 – Curvas de tensão x deformação ligantes modificados com nanopartículas + GPTMS



#### 4.4.5 Considerações – Etapa 4

A partir dos resultados apresentados nesta etapa, tornou-se evidente que a modificação superficial das nanopartículas com a utilização do silano apresentou diferença significativa nas propriedades físico-químicas do material comprovados pelos resultados obtidos por termogravimetria, espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X.

A correlação dos resultados de PG, MSCR e LAS torna possível afirmar que o material atingiu maiores valores de módulo de cisalhamento dinâmico e redução da compliância não recuperável com a incorporação de teores crescentes de nanopartículas. Apesar disto, a sua resistência à fadiga não foi afetada, uma vez que as curvas de Wöhler permaneceram sobrepostas. Este fato é positivo, pois indica que o material pode favorecer uma condição crítica de ligantes asfálticos mais moles em regiões quentes com relação à deformação permanente sem prejudicar seu desempenho em temperaturas intermediárias.

De posse dos resultados, de modo geral, a modificação superficial apresentou-se como um processo que, nesta situação, não trouxe benefícios ao desempenho dos ligantes asfálticos com a incorporação das nanopartículas e sua aplicação permanece apenas na área de polímeros. No entanto, não se descarta a hipótese de que o desenvolvimento de compósitos poliméricos com as nanopartículas modificadas superficialmente, garantindo maior dispersão na matriz polimérica, para ganho de desempenho dos ligantes asfálticos seja produzida em pesquisas futuras. Esta pode ser uma alternativa viável para o uso deste material promovendo relação complementar de ganho de rigidez e elasticidade, obviamente desde que sejam utilizados polímeros elastoméricos.



## 5 CONCLUSÕES

As análises dos resultados realizados nesta pesquisa permitiram avaliar o comportamento das propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos puros e com modificação pela incorporação nanopartículas de nanofibrilas de celulose (CNF). Com base nos principais resultados encontrados nessa pesquisa, conclui-se que:

- A incorporação das nanopartículas de celulose ao ligante asfáltico proporcionaram modificações em suas propriedades físicas e reológicas, não por interações ou reações destas com o ligante asfáltico, mas sim relacionado à incorporação de carga de tamanho nano à matriz asfáltica. Os resultados obtidos pela reologia indicam que não ocorre diferenciação entre os compósitos produzidos pela incorporação do EKP ou BEKP. A resposta reológica indicou que a incorporação produziu redução das compliância não recuperáveis que corresponde a um melhor desempenho quanto à deformação permanente. No entanto, nas análises de LAS os materiais demonstraram comportamento similar ao ligante puro que foi submetido ao processo de agitação.
- A avaliação do comportamento das nanopartículas por meio da técnica de espectroscopia permitiu visualizar que para as amostras antes do RTFOT. As principais características que indicam a composição do ligante são os estiramentos de grupos alifáticos saturados e insaturações em anéis, juntamente com pequenos picos associados a grupos carbonilas. Após o RTFOT, foram observados picos indicativos de um baixo grau de oxidação, como estiramentos de carbonilas e grupos O-H. No entanto, os picos em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$  não podem ser diretamente correlacionados à oxidação, pois também estão presentes no aditivo e nas amostras pré-RTFOT.
- Com relação aos procedimentos de envelhecimento, destacou-se que o procedimento de agitação dos ligantes asfálticos por si só, sem incorporação dos materiais nanoparticulados, interferiu na resposta reológica dos materiais. Isto foi atribuído a certo nível de oxidação/volatilização dos componentes da matriz asfáltica. Verificou-se ainda que o envelhecimento em estufa a  $85^{\circ}\text{C}$  durante 5 dias foi o que causou maior interferência no comportamento reológico dos ligantes avaliados. O envelhecimento pelo *Freeze-Thaw* apesar de ser realizado em duração superior, na condição mais extrema do FT de 8 dias, e submeter o ligante a um gradiente de temperatura de  $103^{\circ}\text{C}$  ( $+85^{\circ}\text{C} - (-18^{\circ}\text{C})$ ), não apresentou alterações nas propriedades reológicas do ligante asfáltico tanto quanto a condição apenas em estufa a  $85^{\circ}\text{C}$ . Não foi possível perceber diferenças significativas da reologia entre o envelhecimento FT2C e o procedimento

RTFOT. Com relação ao envelhecimento UV na condição de fadiga, foi o que proporcionou maiores valores de FFL, enquanto no ensaio de MSCR não fez com que os ligantes reduzissem tanto seus valores da compliância não recuperável como os envelhecimentos em Freeze-Thaw (2, 4 e 8 ciclos) e estufa a 85°C.

- O objetivo de modificação superficial foi comprovado por meio das análises de DRX, TGA e FTIR. No DRX a morfologia do material sofreu alterações, com desaparecimento de picos atribuídos à celulose, pois foram mascarados pelo recobrimento. Na TGA observou-se que os eventos térmicos permaneceram nas mesmas regiões, mas que ao final do ensaio, o resíduo de material foi superior à da nanopartícula pura, que foi atribuído a presença do silano. No FTIR verificou-se que a nanocelulose e a nanocelulose modificada por silano indicam transformações químicas na reação. A modificação superficial não surtiu os efeitos esperados de melhoria da interação do material com o ligante asfáltico, sendo, portanto, o processo de agitação suficiente para dispersão destas nanopartículas uma vez que não foi formado corpo de fundo e a resposta reológica foi semelhante para ambas as condições antes e após modificação superficial.

Diante das análises realizadas para a incorporação das nanopartículas de celulose em ligantes asfálticos o teor que seria mais indicado do ponto de vista reológico para aplicação em ligantes asfálticos seria o de 10% sem a modificação superficial pois permitiu alcançar ligante asfáltico de maior rigidez, permitindo aplicações para níveis de tráfego pesado resistindo às ações de cargas causadoras de afundamento plásticos sem indícios de prejudicar o desempenho quanto à fadiga. Dentre os protocolos de envelhecimento adotados, aquele que forneceu maior impacto na resposta reológica foi o da estufa em 85°C. No entanto, acredita-se que seria mais adequado adaptar o RTFOT com o intuito de permitir alcançar níveis de envelhecimento superiores com utilização de condições que reflitam melhor os efeitos existentes em campo com a aplicação de radiação UV e ciclos de umedecimento e secagem.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os estudos químicos e reológicos da adição de nanocelulose a ligantes asfálticos foram considerados proveitosos e trouxeram expressivas contribuições para o estado da arte. Entretanto, faz-se necessário aprofundar o conhecimento a cerca dessa temática. A seguir são apresentadas algumas sugestões para pesquisas futuras:

- Analisar a utilização da técnica de cromatografia para avaliar os níveis de envelhecimento e dos efeitos da incorporação de materiais em ligantes asfálticos a fim de avaliar de maneira quali-quantitativa as modificações às quais o material foi submetido;
- Estudar a utilização de outros tipos de nanocelulose como as nanofibrilas ou sua incorporação em matrizes poliméricas antes de serem incorporados aos ligantes asfálticos;
- Verificar a adição da lignina, material obtido da mesma fonte da celulose, também na forma de nanopartícula aos ligantes. A literatura já demonstrou propriedades de redução dos níveis de envelhecimento para a lignina na modificação de ligantes asfálticos, logo, leva a crer que a incorporação do material na forma de nanopartículas pode trazer benefícios mais eficazes;
- Estudar o comportamento quanto ao desempenho de misturas asfálticas por meio da incorporação das nanopartículas de celulose para validar os efeitos mensurados nesta pesquisa em escala reológica;
- Verificar o desempenho de ligantes e misturas asfálticas com a utilização deste material com relação ao *healing*, avaliando se os ligantes modificados com nanopartículas tem redução desta propriedade ou se contribuem positivamente

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, A. *et al.* Micromechanical Modeling of the Viscoelastic Behavior of Asphalt Mixtures Using the Discrete-Element Method. **International Journal of Geomechanics**, v. 7, p. 131-139, mar. 2007.
- AASHTO. **M 320-10: Standard Specification for: Performance-Graded Asphalt Binder**. [S.l.]. 2010.
- AASHTO. **TP 101: Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep**. [S.l.]. 2012.
- AASHTO. **T 350: Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)**. [S.l.]. 2019.
- AASHTO. **T 315-20: Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)**. [S.l.]. 2020.
- AASHTO. **M 332: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test**. [S.l.]. 2021.
- AASHTO. **T 316: Standard Method of Test for Viscosity Determination of Asphalt Binder Using Rotational Viscometer**. [S.l.]. 2022.
- ABDEL-WAHED, T.; RASHWAN, N. K.; MAURICE, A. E. The physical properties of bitumen modified with ilmenite and bentonite nanoparticles. **HBRC J.**, v. 16, p. 335–350, 2020.
- ABED, Y. H.; ABEDALI AL-HADDAD, A. H. Temperature susceptibility of modified asphalt binders. **IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.**, v. 671, p. 012121, 2020.
- ADNAN, A. M. *et al.* Impact of graphene oxide on zero shear viscosity, fatigue life and low-temperature properties of asphalt binder. **Materials (Basel)**, v. 14, p. 3073, 2021.
- AHMED, R. B.; HOSSAIN, K. Waste cooking oil as an asphalt rejuvenator: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116985, 2020. ISSN: 0950-0618.
- AIREY, G. D. Use of black diagrams to identify inconsistencies in rheological data. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 3, p. 403–424, 2002.
- AIREY, G. D. State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials. **Int. J. Pavement Eng.**, v. 4, p. 165–176, 2003.
- ALCÂNTARA, G. B. **Nanopartículas de maguema complexadas com ácido oleico**. Universidade de Brasília. Brasília. 2007.
- ALI, S. I. A. *et al.* Performance evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-modified asphalt binder. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 18, p. 1251–1268, 2016.

ALLEN, R. G. *et al.* The effects of chemical composition on asphalt microstructure and their association to pavement performance. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 15, p. 9-22, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10298436.2013.836192>>.

AMINI, N.; HAYATI, P. Effects of CuO nanoparticles as phase change material on chemical, thermal and mechanical properties of asphalt binder and mixture. **Constr. Build. Mater.**, v. 251, p. 118996, 2020.

ANDERSON, D. A.; BAHIA, H. U.; CHRISTENSEN, D. W. **Binder Characterization & Evaluation Volume 3: Physical Characterization**. [S.l.]: Strategic Highway Research Program, 1994.

ARAÚJO, M. F. A. S. **Efeito da radiação solar no envelhecimento do concreto betuminoso usinado a quente**. [S.l.]: [s.n.]. 2007.

ASHISH, P. K.; SINGH, D.; BOHM, S. Evaluation of rutting, fatigue and moisture damage performance of nanoclay modified asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 341-350, 2016. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816303543>>.

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**, v. 22, p. 492–538, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1634634>>.

ASHISH, P. K.; SINGH, D.; BOHM, S. Evaluation of rutting, fatigue and moisture damage performance of nanoclay modified asphalt binder. **Constr. Build. Mater.**, v. 113, p. 341–350, 2016.

ASTM. **D36: Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)**. [S.l.]. 2006.

ASTM. **D5: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials**. [S.l.]. 2013.

ASTM **D4. Specification for performance-graded asphalt binder using the multiple stress creep and recovery (MSCR) test**. ASTM International. West. 2018.

ASTM. **D4402: Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer**. [S.l.]. 2015.

ASTM. **D7405-15: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer**. [S.l.]. 2015.

ASTM. **D 7643: Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders**. [S.l.]. 2016.

ASTM. **D6373: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder**. [S.l.]. 2016.

ASTM. **D6084: Standard Test Method for Elastic Recovery of Asphalt Materials by Ductilometer**. [S.l.]. 2018.

ATLAS CORPORATION. **Weathering Testing Guidebook**. [S.l.]. 2001.

BABADOPULOS, L. **Avaliação do modelo viscoelástico linear aplicado a misturas asfálticas utilizadas em revestimentos de pavimentos no Brasil**. [S.l.]. 2013.

BABAGOLI, R. et al. Rutting and fatigue properties of modified binders with polymer and titanium dioxide nanoparticles. **Constr. Build. Mater.**, v. 345, p. 128423, 2022.

BAHIA, H. U. et al. **Characterization of modified asphalt binders in Superpave mix design**. Washington D.C.: [s.n.], 2001.

BAO, S. et al. Effect of layered double hydroxides addition on the ageing and self-healing properties of asphalt binder. **Mater. Res. Express**, v. 6, p. 075704, 2019.

BATISTA, T. S. **A indústria de papel e celulose no Brasil: produtividade, competitividade, meio ambiente e mercado consumidor**. Universidade Federal de Uberlândia. [S.l.]. 2018.

BASTOS, J. B. S.; BABADOPULOS, L. F. A. L.; SOARES, J. B. Relationship between multiple stress creep recovery (MSCR) binder test results and asphalt concrete rutting resistance in Brazilian roadways. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 20-27, 2017. ISSN: 0950-0618. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306086>>.

BECK JÚNIOR, W. **Nanopartículas magnéticas metálicas recobertas com óxido de ferro: intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.

BEHBAHANI, H.; HAMED, G. H.; MOGHADDAM GILANI, V. N. Effects of asphalt binder modifying with nano hydrated lime on moisture susceptibility of asphalt mixtures with thermodynamically concepts. **Pet. Sci. Technol.**, v. 38, p. 297–302, 2020.

BEHBAHANI, H.; HAMED, G. H.; NAJAFI MOGHADDAM GILANI, V. Predictive model of modified asphalt mixtures with nano hydrated lime to increase resistance to moisture and fatigue damages by the use of deicing agents. **Constr. Build. Mater.**, v. 265, p. 120353, 2020.

BEHERA, P. K.; SINGH, A. K.; AMARANATHA REDDY, M. An alternative method for short- and long-term ageing for bitumen binders. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 14, p. 445–457, 2013.

BERTO, G. L.; ARANTES, V. Kinetic changes in cellulose properties during defibrillation into microfibrillated cellulose and cellulose nanofibrils by ultra-refining. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 127, p. 637–648, 2019.

BLANCO, A. et al. Nanocellulose for Industrial Use: Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC). In: \_\_\_\_\_ **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 74–126.

BOSCHETTI, W. T. N. et al. Effect of mechanical treatment of eucalyptus pulp on the production of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. **Sustainability**, v. 13, p. 5888, 2021.

BISSADA, K. K. (. *et al.* Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). **Organic Geochemistry**, v. 95, p. 21-28, 2016. ISSN: 0146-6380. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638016000358>>.

BOUSSABNIA, M. M. **Étude de la rhéologie des mastics bitumineux incorporant des fillers de verre post-consommation**. École de technologie supérieure. Montréal. 2018.

BOSCHETTI, W. T. N. *et al.* Effect of mechanical treatment of eucalyptus pulp on the production of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. **Sustainability**, v. 13, p. 5888, 2021.

BOWERS, B. F. *et al.* Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 517-523, 2014. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813009069>>.

BROERING, W. B. **Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na capacidade de condução térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos**. Universidade Federal de Santa Catarina. FLORIANÓPOLIS. 2020.

BROERING, W. B.; DE MELO, J. V. S.; MANFRO, A. L. Incorporation of nanoalumina into a polymeric asphalt matrix: Reinforcement of the nanostructure, improvement of phase stability, and amplification of rheological parameters. **Constr. Build. Mater.**, v. 320, p. 126261, 2022.

CALANDRA, P. et al. Exploiting Nanoparticles to Improve the Properties of Bitumens and Asphalts: At What Extent Is It Really Worth It? **Appl. Sci. (Basel)**, v. 10, p. 5230, 2020.

CASTRO, L. A. S. D.; ROCHA, N. E. M.; ABRANTES, V. L. **Microscopia eletrônica de varredura**. [S.l.]. 2008.

CASTRO, M. P. P. **Effects of Cellulose Nano-fiber as an Additive on Performance of Asphalt Binders and Mixes**. South Dakota State University. [S.l.]. 2020.

CHAUVE, G. *et al.* Critical Discussion on the Thermal Behavior of Sulfated Cellulose Nanocrystals. **Tappi Journal**, v. 15, jun. 2016.

CHEN, H.; BAHIA, H. U. Modelling effects of aging on asphalt binder fatigue using complex modulus and the LAS test. **Int. J. Fatigue**, v. 146, p. 106150, 2021.

CHEN, Z. *et al.* Rheological examination of aging in bitumen with inorganic nanoparticles and organic expanded vermiculite. **Constr. Build. Mater.**, v. 101, p. 884–891, 2015.

CHERAGHIAN, G.; WISTUBA, M. P. Effect of fumed silica nanoparticles on ultraviolet aging resistance of bitumen. **Nanomaterials (Basel)**, v. 11, p. 454, 2021.

CNT, CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE. **Transporte rodoviário: impactos da qualidade do asfalto sobre o transporte rodoviário**. [S.l.]. 2019.

CNT; SENAT, S. **Pesquisa CNT de rodovias 2019**. [S.l.]. 2019.

COSTA, F. **Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidades e aplicações**. Universidade Federal do Maranhão. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. 2016.

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

CRUCHO, J. *et al.* A Review of Nanomaterials' Effect on Mechanical Performance and Aging of Asphalt Mixtures. **Appl. Sci. (Basel)**, v. 9, p. 3657, 2019.

D04 COMMITTEE. **Test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer**. ASTM International. West. 2015.

D04 COMMITTEE. **Specification for Performance Graded Asphalt Binder**. ASTM International. West. 2016.

D04 COMMITTEE. **Test method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam rheometer (BBR)**. ASTM International. West. 2016.

D04 COMMITTEE. **Specification for performance-graded asphalt binder using the multiple stress creep and recovery (MSCR) test**. ASTM International. West. 2018.

D04 COMMITTEE. **Test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer**. ASTM International. West. 2020.

DA GRAÇA, D. C. S.; CARDOSO, G.; MOTHÉ, C. G. Thermal behavior of asphalt binder with modifying agents from industrial residues. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 138, p. 3619–3633, 2019.



DE MELO, J. V. S. et al. **Influência de Períodos de Repouso na Resistência à Fadiga de Uma Mistura Asfáltica Ensaída no Aparato a Quatro Pontos**. Balneário Camboriú: [s.n.]. 2019.

DALY, W. H.; NEGULESCU, I.; BALAMURUGAN, S. S. **Implementation of GPC Characterization of Asphalt Binders at Louisiana Materials Laboratory**. [S.l.]. 2013.

DAVISON, R. *et al.* **Development of Gel Permeation Chromatography, Infrared and Other Tests to Characterize Asphalt Cements and Correlate with Field Performance**. Volume I. [S.l.]: [s.n.]. 1989.

DE OLIVEIRA, Y. M. M. **Reologia de ligantes asfálticos e suas variações frente à incorporação de polímeros e ao envelhecimento simplificado com RTFOT**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2022.

DEEPA, B. et al. Lignocellulose-based nanoparticles and nanocomposites: Preparation, properties, and applications. In: \_\_\_\_\_ **Lignocellulose for Future Bioeconomy**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 41–69.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos. 2012.

DESSEAUX, S. et al. Improved mechanical properties of bitumen modified with acetylated cellulose fibers. **Compos. B Eng.**, v. 140, p. 139–144, 2018.

DHALI, K. et al. Surface modification of the cellulose nanocrystals through vinyl silane grafting. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 200, p. 397–408, 2022.

DIAS, I. K. R. **The study of xylanase effects as an auxiliary enzyme on the production of cellulose nanocrystals through enzymatic hydrolysis with endoglucanase**. Escola de Engenharia de Lorena. 2018.

DNER/DRDTC. **DNER-ME 384/99 Estabilidade ao armazenamento de asfalto polímero**. [S.l.]. 1999.

DNIT. **095/2006 - EM: Cimentos asfálticos de petróleo - Especificação de material**. [S.l.]. 2006.

DNIT. **423/2020 - ME: Pavimentação – Ligante asfáltico – Fluência e recuperação de ligante asfáltico determinados sob tensões múltiplas (MSCR) – Método de ensaio**. [S.l.]. 2020.

DNIT. **439/2022 - ME: Pavimentação – Ligante asfáltico – Avaliação da resistência à fadiga de ligantes asfálticos usando varredura de amplitude linear (LAS – Linear Amplitude Sweep) – Método de ensaio**. [S.l.]. 2022.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L.; BERNUCCI, L. L. B. Modelling and permanent deformation analysis of low-density polyethylene (PE)-modified bitumens and asphalts. **Road Materials and Pavement Design**, v. 0, p. 1-21, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14680629.2020.1732446>>.

DOS SANTOS BARDINI, V. S.; KLINSKY, L. M. G.; JR., J. L. F. A importância do filer para o bom desempenho de misturas asfálticas. **Escola de Engenharia de São Carlos, USP**, 2010.

DOUCET, F.; AUGER, B. **Détermination du module complexe des enrobés au Ministère des Transports du Québec**. [S.l.]. 2010.

DU, P. F.; KE, N. X.; ZHANG, H. L. Effect of Nano-zinc Oxide on the Morphology and Ultraviolet Aging Properties of Various Bitumens. **Pet. Sci. Technol.**, v. 33, p. 1110–1117, 2015.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p. 220-227, 2013. ISSN: 1369-7021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113001958>>.

ELKASHEF, M. *et al.* Preliminary examination of soybean oil derived material as a potential rejuvenator through Superpave criteria and asphalt bitumen rheology. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 826-836, 2017. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817310929>>.

FAKHRI, M.; KIANFAR, A. Comparison of BBR results of EVA polymer and nano-CaCO<sub>3</sub>-modified bitumen using burger model, relaxation modulus, dissipation energy ratio, ANOVA, and artificial neural networks. **International Journal of Pavement Research and Technology**, 07 jul. 2020. ISSN: 1997-1400. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42947-020-0006-3>>.

FANG, Z. *et al.* Critical Role of Degree of Polymerization of Cellulose in Super-Strong Nanocellulose Films. **Matter**, v. 2, p. 1000-1014, 2020. ISSN: 2590-2385. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590238520300163>>.

FARRAR, M. J. *et al.* The Universal Simple Aging Test (USAT): Simulating short- and long term hot and warm mix oxidative aging in the laboratory. In: \_\_\_\_\_ **Asphalt Pavements**. 1st Edition. ed. Boca: CRC Press, 2014. p. 79–87.

FARUK, A. N. M. *et al.* **Application of nano-technology in pavement engineering: A literature review**. Application of Nanotechnology in Pavements, Geological Disasters, and Foundation Settlement Control Technology. [S.l.]: American Society of Civil Engineers. 2014.

FAXINA, A. L.; KLINSKY, L. M. G. **Caracterização reológica de ligantes asfálticos com vistas à seleção de materiais e ao controle de qualidade**. [S.l.]. 2017.

FENGLER, R. Z. *et al.* Impact of the addition of Trinidad Lake Asphalt (TLA) on the rheological and mechanical behavior of two asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, v. 20, p. S827-S840, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1633789>>.

FERNANDES, P. R. N. Caracterização de ligante asfáltico brasileiro e avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), 2007.

FERREIRA, D. P.; CRUZ, J.; FANGUEIRO, R. Surface modification of natural fibers in polymer composites. In: \_\_\_\_\_ **Green Composites for Automotive Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 3–41.

FONTES, L. P. T. L. **Optimização do Desempenho de Misturas Betuminosas com Betume Modificado com Borracha para Reabilitação de Pavimentos**. Universidade do Minho. Santa Catarina. 2009.

FU, T. *et al.* Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. In: JAWAID, M.; BOUFI, S.; H.P.S., A. K. **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2017. p. 455-482. ISBN ISBN: 978-0-08-100957-4. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081009574000206>>.

FUSCO, R. *et al.* Behavior evaluation of bituminous mixtures reinforced with nano-sized additives: A review. **Sustainability**, v. 12, p. 8044, 2020.

GAO, J. *et al.* High-temperature rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder. **Constr. Build. Mater.**, v. 230, p. 117063, 2020.

GASPAR, M. D. S. **Mecanismos de ativação e interação entre ligantes na reciclagem asfáltica a quente e morna**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2019.

GERMAN NATIONAL STANDARD. **DIN CEN/TS 15325: Bitumen and bituminous binders - Determination of Zero-Shear Viscosity (ZSV) using a Shear Stress Rheometer in creep mode**. [S.l.]. 2008.

GHABCHI, R. Effects of Cellulose Nano-fiber as an Additive on Performance of Asphalt Binders and Mixes. South Dakota State University. [S.l.]. 2020.

GLOVER, C. *et al.* Characterization of asphalt using gel permeation chromatography and other methods. [S.l.]: [s.n.]. 1987.

GLOVER, C. *et al.* Development of a New Method for Assessing Asphalt Binder Durability with Field Validation. [S.l.]: [s.n.]. 2005.

GOLESTANI, B. *et al.* Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. **Constr. Build. Mater.**, v. 91, p. 32–38, 2015.

GOMES, O.; SOARES, J.; BASTOS, J. **Relação das Diferentes Escalas da Mistura Asfáltica com a sua Resistência à Deformação Permanente**. XX CILA - Congresso Ibero Latino Americano de Asfalto. México: [s.n.]. November 2019.

GROSSEGGER, D. Investigation of Aged, Non-aged Bitumen and their Bitumen Fractions. [S.l.]. 2015.

GU, H. et al. Rheological properties and microscopic characterization of delayed decay-modified asphalt based on UV ageing. **Adv. Mater. Sci. Eng.**, v. 2023, p. 1–11, 2023.

HABBOUCHE, J. et al. Influence of aging on rheology- and chemistry-based properties of high polymer-modified asphalt binders. **Int. J. Pavement Eng.**, v. 23, p. 3285–3303, 2022.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 3479-3500, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr900339w>>. PMID: 20201500.

HADRZYNSKI, F.; SUCH, C. Modélisation du comportement rhéologique des bitumes polymères. Le modèle autocohérent. **Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées**, p. 3–18, 1998

HAMEDI, S. et al. Mechanism study of silver nanoparticle production using *Neurospora intermedia*. **IET Nanobiotechnol.**, v. 11, p. 157–163, 2017.

HASSAN, M. M. et al. Laboratory evaluation of environmental performance of photocatalytic titanium dioxide warm-mix asphalt pavements. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 24, p. 599–605, 2012.

HENNIG OSMARI, P. *et al.* Chemical, Microstructural, and Rheological Characterizations of Binders to Evaluate Aging and Rejuvenation. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 2632, p. 14-24, jan. 2017.

HINTZ, C. *et al.* Modification and Validation of Linear Amplitude Sweep Test for Binder Fatigue Specification. **Transportation Research Record**, v. 2207, p. 99-106, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.3141/2207-13>>.

HINTZ, C.; BAHIA, H. Simplification of linear amplitude sweep test and specification parameter. **Transp. Res. Rec.**, v. 2370, p. 10–16, 2013.

HISSEINE, O. A. *et al.* Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 84-96, 2019. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181930337X>>.

HOFKO, B. *et al.* FTIR spectral analysis of bituminous binders: reproducibility and impact of ageing temperature. **Materials and Structures**, v. 51, p. 45, 08 mar. 2018. ISSN: 1871-6873. Disponível em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-018-1170-7>>.

HONG, R. Y. *et al.* Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technol.**, v. 189, p. 426–432, 2009.

HORVATH, J. S. Expanded Polystyrene (EPS) geofabric: An introduction to material behavior. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 13, p. 263-280, 1994. ISSN: 0266-1144. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0266114494900485>>.

HOSSAIN, Z.; ALAM, M. S.; BAUMGARDNER, G. Evaluation of rheological performance and moisture susceptibility of polyphosphoric acid modified asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, v. 21, p. 237-252, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14680629.2018.1483261>>.

HOU, T. **Fatigue Performance Prediction of North Carolina Mixtures Using Simplified Viscoelastic Continuum Damage Model**. North Carolina State University. Raleigh. 2009.

HUNTER, R. N. (Ed.). **Shell Bitumen Handbook, 6th edition**. 6. ed. London: ICE Publishing, 2015.

HURE, R. E. **Beyond the PG Specification for Asphalt Binders**. University of Texas. Austin. 2017.

JIN, H. *et al.* Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization. **Polymer Testing**, v. 21, p. 633-640, 2002. ISSN: 0142-9418. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941801001350>>.

JOHNSON, C. M.; BAHIA, H. U. Evaluation of an Accelerated Procedure for Fatigue Characterization of Asphalt Binders. **Road Materials and Pavement Design**, 2010.

JOHNSON, T. W. **Application of Nanomaterials in Asphalt Modification**. University of Alberta. [S.l.]. 2020.

JOHNSON, T. W.; HASHEMIAN, L. Laboratory evaluation of modified asphalt mixes using nanomaterial. **J. Test. Eval.**, v. 49, p. 20190840, 2020.

JÚNIOR, L. Q. B. *et al.* Avaliação do Comportamento do Ligante Asfalto-Borracha e de Fibras Naturais em Misturas Asfálticas Descontínuas. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 10, 2007.

KING, G. *et al.* **Using Black Space Diagrams to Predict Age-Induced Cracking**. 7th RILEM International Conference on Cracking in Pavements. Dordrecht: Springer Netherlands. 2012. p. 453–463.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200460587>>.

KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201001273>>.

KUCHIISHI, A. K. *et al.* Effect of temperature on the fatigue behavior of asphalt binder. **Appl. Rheol.**, v. 29, p. 30–40, 2019.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M. D. A. **Fundamentos de Metodologia Científica**. Atlas: 5ª Edição, 2003.

LEE, H.-J. *et al.* State-of-the-art of cellulose nanocrystals and optimal method for their dispersion for construction-related applications. **Appl. Sci. (Basel)**, v. 9, p. 426, 2019.

LEE, S.-J.; AMIRKHANIAN, S. N.; KIM, K. W. Laboratory evaluation of the effects of short-term oven aging on asphalt binders in asphalt mixtures using HP-GPC. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3087-3093, 2009. ISSN: 0950-0618. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809001081>>.

LEIVA-VILLACORTA, F.; VARGAS-NORDCBECK, A. Optimum content of nano-silica to ensure proper performance of an asphalt binder. **Road Materials and Pavement Design**, v. 20, p. 414-425, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1385510>>.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 145, p. 42–82, 2009.

LESUEUR, D. Rhéologie des bitumes: Principes et modifications. **Rhéologie**, v. 2, p. 1-30, jan. 2002.

LI, G.-Y. *et al.* Preparation and properties of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan nanoparticles. **J. Alloys Compd.**, v. 466, p. 451–456, 2008.

LI, R. *et al.* Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review. **Constr. Build. Mater.**, v. 143, p. 633–648, 2017.

LI, Z. *et al.* The properties of nano-CaCO<sub>3</sub>/nano-ZnO/SBR composite-modified asphalt. **Nanotechnol. Rev.**, v. 10, p. 1253–1265, 2021.

LIANG, M. *et al.* Comparison of rheological properties and compatibility of asphalt modified with various polyethylene. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 0, p. 1-10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1575968>>.

LITTLE, D. N.; ALLEN, D. H.; BHASIN, A. Chemical and mechanical processes influencing adhesion and moisture damage in hot mix asphalt pavements. In: \_\_\_\_\_ **Modeling and Design of Flexible Pavements and Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 123–186.

LIU, B. *et al.* Properties of polystyrene grafted activated waste rubber powder (PS-ARP) composite SBS modified asphalt. **Constr. Build. Mater.**, v. 238, p. 117737, 2020.

LIU, H. *et al.* Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review. **Constr. Build. Mater.**, v. 269, p. 121320, 2021.

LIU, J. *et al.* Influence of aging induced by mutation in temperature on property and microstructure development of asphalt binders. **Constr. Build. Mater.**, v. 319, p. 126083, 2022.

LIU, Z. *et al.* Mechanism and performance of graphene modified asphalt: An experimental approach combined with molecular dynamic simulations. **Case Stud. Constr. Mater.**, v. 18, p. e01749, 2023.

LUZ, P. M. S. G. *et al.* Rheological evaluation of pg 64–22 asphalt binder modified with lignin of pinus and eucalyptus woods. **Mater. Struct.**, v. 54, 2021.

LYU, L. *et al.* Durability of rubberized asphalt binders containing waste cooking oil under thermal and ultraviolet aging. **Constr. Build. Mater.**, v. 299, p. 124282, 2021.

MA, L. *et al.* Effect of aging on the constitutive models of asphalt and their mixtures. **Constr. Build. Mater.**, v. 272, p. 121611, 2021.

MAHALI, I.; SAHOO, U. C. Rheological characterization of Nanocomposite modified asphalt binder. **Int. j. pavement res. technol.**, v. 12, p. 589–594, 2019.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise**. Universidade Federal de Santa Catarina. SANTA CATARINA.

MAMUN, A. A.; ARIFUZZAMAN, M. Nano-scale moisture damage evaluation of carbon nanotube-modified asphalt. **Constr. Build. Mater.**, v. 193, p. 268–275, 2018.

MARINHO FILHO, P. G. T. **Avaliação reológica de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de dióxido de titânio**. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2017.

MARTINS, A. T. **Contribuição para a Validação do Ensaio de Resistência ao Dano por Fadiga para Ligantes Asfálticos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro. 2014.

MASAD, E. **Advances in materials and pavement performance prediction**. [S.l.]: CRC Press, 2018.

MASHAAN, N.; CHEGENIZADEH, A.; NIKRAZ, H. Performance of PET and nano-silica modified stone mastic asphalt mixtures. **Case Stud. Constr. Mater.**, v. 16, p. e01044, 2022.

MASSON, J.-F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J. C. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 221, p. 17-29, 01 jan. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x>>.

MAZOUZ, M.; MERBOUH, M. The Effect of Low-Density Polyethylene Addition and Temperature on Creep-recovery Behavior of Hot Mix Asphalt. **Civil Engineering Journal**, v. 5, p. 597-607, 2019.

MAZZONI, L. *et al.* Avaliação da influência do envelhecimento e da temperatura nas características viscoelásticas de ligantes asfálticos. **Transportes**, v. 28, p. 135-146, abr. 2020.

MEDEIROS, I. A. F. D. **Nanoestruturação de Ferritas de Cobalto (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>): efeito sobre a catálise e sobre a detecção de gases poluentes**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. [S.l.]. 2018.

MEIJA, J. *et al.* Particle size distributions for cellulose nanocrystals measured by transmission electron microscopy: An interlaboratory comparison. **Anal. Chem.**, v. 92, p. 13434–13442, 2020.

MELO, J. V. S. D. **Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com nanocompósitos**. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2014.

MELO, J. V. S. D.; TRICHÊS, G. Evaluation of properties and fatigue life estimation of asphalt mixture modified by organophilic nanoclay. **Constr. Build. Mater.**, v. 140, p. 364–373, 2017.

MELO, J. V. S. D.; TRICHÊS, G. Study of the influence of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of Portland cement concrete for application on road surfaces. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 19, p. 1011–1026, 2018.

MELO, J. *et al.* Influência de Períodos de Repouso na Resistência à Fadiga de Uma Mistura Asfáltica Ensaída no Aparato a Quatro Pontos. [S.l.]: [s.n.]. nov. 2019.



MOEINI, A. R.; BADIEI, A.; RASHIDI, A. M. Effect of nanosilica morphology on modification of asphalt binder. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 21, p. 2230–2246, 2020.

MOGHADAS NEJAD, F. et al. Investigating the effect of nanoparticles on the rutting behaviour of hot-mix asphalt. **Int. J. Pavement Eng.**, v. 17, p. 353–362, 2016.

MOGHADDASI, S. *et al.* Preparation of nano-particles from waste tire rubber and evaluation of their effectiveness as zinc source for cucumber in nutrient solution culture. **Scientia Horticulturae**, v. 160, p. 398-403, 2013. ISSN: 0304-4238. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304423813003257>>.

MOHD HUSSIN, F.; WAHAB, R.; ATTAN, N. Nanocellulose and nanoclay as reinforcement materials in polymer composites: A review. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 16, p. 145-153, abr. 2020.

MOHD NOOR, S. *et al.* Nanocellulose production from natural and recyclable sources: A review. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 479, p. 012027, jul. 2020.

MONDAL, S. Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 163, p. 301-316, 2017. ISSN: 0144-8617.

MORAES BRINGEL, R.; DE AGUIAR SOARES, S.; BARBOSA SOARES, J. Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo. **TRANSPORTES**, v. 17, p. 46–52, 2009.

MOURDIKOU DIS, S.; LIZ-MARZÁN, L. M. Oleylamine in nanoparticle synthesis. **Chem. Mater.**, v. 25, p. 1465–1476, 2013.

MOUILLET, V.; FARCAS, F.; CHAILLEUX, E. 12 - Physico-chemical techniques for analysing the ageing of polymer modified bitumen. In: MCNALLY, T. **Polymer Modified Bitumen**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2011. p. 366-395. ISBN: 978-0-85709-048-5.

MUGUME, R.; KAKOTO, D. Effect of inappropriate binder grade selection on initiation of asphalt pavement cracking. **Sustainability**, v. 12, p. 6099, 2020.

MUHAMMAD MUBARAKI. The Effect of Modified Asphalt Binders by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Scanning Electron Microscopy. **Journal of Materials and Engineering Structures**, v. 6, p. 5-14, 2019. Disponível em: <<https://www.asjp.cerist.dz/en/article/117793>>.

NASIR, M. et al. Nanocellulose: Preparation methods and applications. In: \_\_\_\_\_ **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites**. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 261–276.

NGUYEN, M.-D. **Modélisation numérique discrète des matériaux bitumeux**. Université de Lyon. Lyon. 2017.

NISHIYAMA, Y. et al. Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I(alpha) from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 14300–14306, 2003.

OLARD, F. Properties of bituminous mixtures at low temperatures and relations with binder characteristics. **Mater. Struct.**, v. 38, p. 121–126, 2004.

OLSEN, R. E. **Synthesis, characterization, and application of high surface area, mesoporous, stabilized anatase TiO<sub>2</sub> catalyst supports**. Brigham Young University. [S.l.]. 2013.

PALIUKAITÈ, M.; VAITKUS, A.; ZOFKA, A. Influence of Bitumen Chemical Composition and Ageing on Pavement Performance. **The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering**, v. 10, p. 97-104, mar. 2015.

PASCHE, E. *et al.* Avaliação da rigidez de misturas recicladas cimentadas: Abordagem elástica e viscoelásticas. **Transportes**, v. 26, p. 94-107, abr. 2018.

PENG, Y.; HAN, Y.; GARDNER, D. J. Spray-drying cellulose nanofibrils: Effect of drying process parameters on particle morphology and size distribution. **Wood Fiber Sci.**, p. 448–461, 2012.

PEREIRA, B.; ARANTES, V. Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading. **Ind. Crops Prod.**, v. 152, p. 112377, 2020.

PETERSEN, J. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. **Transportation research circular**, 2009.

PETERSEN, J. C. Chapter 14 Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability. In: YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Asphaltenes and Asphalts, 2**. [S.l.]: Elsevier, v. 40, 2000. p. 363-399. ISBN ISSN: 0376-7361. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376736109702857>>.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 44, p. 139-149, 01 fev. 1940. ISSN: 0092-7325. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j150398a001>>.

PHANTHONG, P. *et al.* Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, p. 32-43, 2018. ISSN: 2588-9133. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2588913318300036>>.

POLO-MENDOZA, R. et al. Properties and characterization techniques of Graphene Modified Asphalt Binders. **Nanomaterials (Basel)**, v. 13, 2023.

POULIKAKOS, L. *et al.* Impact of temperature on short- and long-term aging of asphalt binders. **RILEM Technical Letters**, v. 1, p. 6, mar. 2016.

POSSEBON, E. P. **Advanced Characterization of Brazilian Bitumens and Mixtures**. Universidade Federal de Santa Maria. Centro de Tecnologia. 2021.

PRODANOV, C. C.; FREITAS, E. C. D. **Metodologia Do Trabalho Científico: Métodos e Técnicas da Pesquisa e do Trabalho Acadêmico**. Feevale: 2ª Edição, 2013.

PUTRA JAYA, R. *et al.* Nanomaterials in asphalt binder: A conspectus. **Journal of Advanced Review on Scientific Research**, nov. 2016.

RAFIQUE, M. *et al.* Chapter 1 - History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology. In: TAHIR, M. B.; RAFIQUE, M.; RAFIQUE, M. S. **Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 1-25. ISBN: 978-0-12-821192-2. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128211922000012>>.

RASHID, F.; HOSSAIN, Z.; BHASIN, A. Nanomechanistic properties of reclaimed asphalt pavement modified asphalt binders using an atomic force microscope. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 20, p. 357-365, 2019. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1080/10298436.2017.1293268>>.

REDÍGOLO, M. M. **Determinação de elementos químicos inorgânicos em amostras de sangue total humano e de animais de experimentação (hamster dourado e cavalo da raça crioula) pela técnica de fluorescência de raios X(EDXRF)**. [S.l.]. 2015.

ROBERTSON, R. E. *et al.* **Chemical properties of asphalts and their relationship to pavement performance**. Strategic Highway Research Program, National Research Council Washington, DC. [S.l.]. 1991.

ROOPASHREE, M. S.; SINGH, D.; SHOWKAT, B. A comprehensive study on source dependency of conventional, chemical and rheological properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 258, p. 120338, 2020. ISSN: 0950-0618. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820323436>>.

RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q.; RUAN, W. H. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. **Mater. Sci. Technol.**, v. 22, p. 787–796, 2006.

ROSALES-CALDERON, O.; PEREIRA, B.; ARANTES, V. Economic assessment of the conversion of bleached eucalyptus Kraft pulp into cellulose nanocrystals in a stand-alone facility via acid and enzymatic hydrolysis. **Biofuel. Bioprod. Biorefin.**, v. 15, p. 1775–1788, 2021.

ROSSI, B. F. **Estudo de ligantes asfálticos recuperados com vistas à adequação do procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo.** Universidade de São Paulo. [S.l.]. 2020.

SAFAEI, F. Specification of Linear Amplitude Sweep Test Temperature and Modeling Temperature Effects on Asphalt Binder Fatigue. **Journal of the Transportation Research Board**, v. 2574, abr. 2016.

SAFAEI, F.; CASTORENA, C. Temperature effects of linear amplitude sweep testing and analysis. **Transp. Res. Rec.**, v. 2574, p. 92–100, 2016.

SANTIAGO DE ALVARENGA, E.; ARGOLO SALIBA, W.; GONÇALVES MILAGRES, B. **Montagem de câmara com lâmpada de ultravioleta de baixo custo.** [S.l.]. Accessed: 2022-8-24.

SANTOS, A. B. V. **Contribuições para um método mecanístico-empírico de dimensionamento de pavimentos asfálticos: influência da temperatura e da velocidade de tráfego na previsão de área trincada.** Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2020.

SANTOS, N. S. D.; RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D. Effect of the addition of kraft lignin from eucalyptus wood in the rheology of a CAP 50/70. **Matér. (Rio Jan.)**, v. 23, p. e12158, 2018.

SHAFABAKHSH, G.; MIRABDOLAZIMI, S. M.; SADEGHNEJAD, M. Evaluation the effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures. **Constr. Build. Mater.**, v. 54, p. 566–571, 2014.

SHAFABAKHSH, G.; RAJABI, M.; SAHAF, A. The fatigue behavior of SBS/nanosilica composite modified asphalt binder and mixture. **Constr. Build. Mater.**, v. 229, p. 116796, 2019.

SHEN, C. et al. Preparation and the effect of surface-functionalized calcium carbonate nanoparticles on asphalt binder. **Appl. Sci. (Basel)**, v. 10, p. 91, 2019.

SHRESTHA, S.; WANG, B.; DUTTA, P. Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 279, p. 102162, 2020.

SILVA, E. L. D.; MENEZES, E. M. Metodologia da pesquisa e elaboração de dissertação, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **The spectrometric identification of organic compounds.** 7. ed. Nashville: John Wiley & Sons, 2005.

SIQUEIRA, G. A.; DIAS, I. K. R.; ARANTES, V. Exploring the action of endoglucanases on bleached eucalyptus kraft pulp as potential catalyst for isolation of cellulose nanocrystals. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 133, p. 1249–1259, 2019.

SOBREIRO, F. P. **Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS**. Universidade de Sao Paulo. [S.l.]. 2015.

SOARES, J.; BASTOS, J. **Relação das diferentes escalas da mistura asfáltica com a sua resistência à deformação permanente**. [S.l.]: [s.n.]. nov. 2019.

SOLEIMANI, A. **Use of dynamic phase angle and complex modulus for the low temperature performance grading of asphalt cements**. Queen's University. [S.l.]. 2009.

SOUSA NETO, V. F. D. **Avaliação reológica do ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco**. Universidade Federal de Campina Grande. [S.l.]. 2019.

SPEIGHT, J. **Asphalt materials science and technology**. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015.

STAUB DE MELO, J. V. 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 (Basel)**, v. 13, 2023.

SUBHY, A. Advanced analytical techniques in fatigue and rutting related characterisations of modified bitumen: Literature review. **Constr. Build. Mater.**, v. 156, p. 28–45, 2017.

TANNER, R. I.; WALTERS, K. **Rheology: An Historical Perspective: Volume 7**. London: Elsevier Science, 1999.

TANZADEH, J. et al. Laboratory study on the effect of Nano TiO<sub>2</sub> on rutting performance of asphalt pavements. **Adv. Mat. Res.**, v. 622-623, p. 990–994, 2012.

TOMÉ, L. G. A. **Efeito da adição de nanoargilas e nanocompósitos argila/SBS no desempenho de ligantes asfálticos**. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2014.

VALADARES, E. D. C. **Introdução aos microscópios eletrônicos de varredura e tunelamento**, 1992.

VIALI, W. R. **Síntese e Caracterização de nanopartículas de maghemita revestidas com ácido oléico para obtenção de fluidos magnéticos a base de óleos isolantes**. Universidade Federal de Goiás. [S.l.]. 2009.

VILA-CORTAVITARTE, M. *et al.* Analysis of the influence of using recycled polystyrene as a substitute for bitumen in the behaviour of asphalt concrete mixtures. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 1279-1287, 2018. ISSN: 0959-6526.

WANG, C. et al. Unified failure criterion for asphalt binder under cyclic fatigue loading. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 16, p. 125–148, 2015.

WANG, C. et al. Estimating the healing characteristic of asphalt binder using the LASH test. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 34, 2022.

WANG, C.; XIE, W.; UNDERWOOD, B. S. Fatigue and healing performance assessment of asphalt binder from rheological and chemical characteristics. **Mater. Struct.**, v. 51, 2018.

WANG, C.; CHEN, Y.; XIE, W. A comparative study for fatigue characterization of asphalt binder using the linear amplitude sweep test. **Materials and Structures**, v. 53, p. 95, 16 jul. 2020. ISSN: 1871-6873. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-020-01530-8>>.

WANG, J.; ZHANG, H.; ZHU, C. Effect of multi-scale nanocomposites on performance of asphalt binder and mixture. **Constr. Build. Mater.**, v. 243, p. 118307, 2020.

WANG, L. S.; HONG, R. Y. Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Nanoparticles. In: \_\_\_\_\_ **Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications**. [S.l.]: InTech, 2011.

WANG, R. et al. Evaluation of aging resistance of asphalt binder modified with graphene oxide and carbon nanotubes. **J. Mater. Civ. Eng.**, v. 31, p. 04019274, 2019.

WEI, J. B. *et al.* Characterization of Asphalt Binders Based on Chemical and Physical Properties. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 3, p. 33-58, 1996. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1080/10236669608032753>>.

WEI, Y. et al. Laboratory investigation of emulsified asphalt binder modified with wood-derived nano-cellulose and nano paper-cellulose. **Front. Struct. Civ. Eng.**, v. 16, p. 1474–1485, 2022.

WOLDEKIDAN, M. Response Modelling of Bitumen, Bituminous Mastic and Mortar, jan. 2011.

WU, S. et al. The effect of UV irradiation on the chemical structure, mechanical and self-healing properties of asphalt mixture. **Materials (Basel)**, v. 12, p. 2424, 2019.

WU, S.; ZHANG, Y.; WANG, J. A novel potential flame-retarded bitumen: Nanoclay modified bitumen. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 10, p. 115–128, 2009.

XIAO, J. et al. Preparation and characterization of organic red mud and its application in asphalt modification. **Constr. Build. Mater.**, v. 367, p. 130269, 2023.

XIE, S. *et al.* Cellulose Nanocrystals (CNCs) Applications: A Review, v. 1, p. 4-16, mar. 2018.

XIE, W. et al. A framework to characterize the healing potential of asphalt binder using the linear amplitude sweep test. **Constr. Build. Mater.**, v. 154, p. 771–779, 2017.

XIE, X. *et al.* Research on the Properties of Low Temperature and Anti-UV of Asphalt with Nano-ZnO/Nano-TiO<sub>2</sub> Copolymer SBS Composite Modified in High-Altitude Areas. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2020, p. 9078731, 2020. ISSN: 1687-8434. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1155/2020/9078731>>.

YANG, S. *et al.* Ultraviolet and PAV aging procedures influence on rheological characteristics of Sasobit/SBS modified binder containing titanium dioxide nanoparticles. **Pet. Sci. Technol.**, v. 36, p. 1524–1530, 2018.

YIN, F. *et al.* Long-term ageing of asphalt mixtures. **Road Mater. Pavement Des.**, v. 18, p. 2–27, 2017.

YOU, L. *et al.* Assessment of nanoparticles dispersion in asphalt during bubble escaping and bursting: Nano hydrated lime modified foamed asphalt. **Constr. Build. Mater.**, v. 184, p. 391–399, 2018.

YOU, Z. *et al.* Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization. **Constr. Build. Mater.**, v. 25, p. 1072–1078, 2011.

ZHANG, H. *et al.* Influence of surface modification on physical and ultraviolet aging resistance of bitumen containing inorganic nanoparticles. **Constr. Build. Mater.**, v. 98, p. 735–740, 2015.

ZHANG, M. *et al.* Asphalt binder micro-characterization and testing approaches: A review. **Measurement**, v. 151, p. 107255, 2020. ISSN: 0263-2241. Disponivel em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224119311194>>.

ZHANG, R. **Evaluation and Identification of Cracking Susceptibility of Asphalt Binders and Mixtures by Incorporation of Effects of Aging on Performance**. University of New Hampshire. Durham. 2020.

ZHAO, K.; WANG, Y. Influences of aging conditions on the rheological properties of asphalt binders. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 21, p. 653-665, 2020. Disponivel em: <<https://doi.org/10.1080/10298436.2018.1502438>>.

ZHOU, Y. *et al.* Effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy resin composite on the shear strength recovery of fractured rock masses with various crack widths and SCA interfacial treatments. **Case Stud. Constr. Mater.**, v. 18, p. e01715, 2023.