



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

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ZINCO PRATA (ZnAg)  
COMO MODIFICADOR DE PROPRIEDADES DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

AUTOR: VALTER FERREIRA DE SOUSA NETO

CAMPINA GRANDE - PB

2024

VALTER FERREIRA DE SOUSA NETO

**APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ZINCO PRATA (ZnAg)  
COMO MODIFICADOR DE PROPRIEDADES DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

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

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

Área de concentração: Geotecnia

Linha de pesquisa: Mecânica e Gerência de Pavimentos

CAMPINA GRANDE - PB

2024

S725a

Sousa Neto, Valter Ferreira de.

Aplicação de nanopartículas bimetálicas de zinco prata (ZnAg) como modificador de propriedades de ligantes asfálticos / Valter Ferreira de Sousa Neto. – Campina Grande, 2024.

165 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes Lucena".

Referências.

1. Mecânica e Gerência de Pavimentos. 2. Nanopartículas Bimetálicas. 3. Geotecnia. 4. Ligantes Asfálticos. 5. Modificação Superficial. 6. Nanocompósitos. 7. Sinergia. I. Lucena, Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes. II. Título.

CDU 625.8(043)



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

### REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

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

2. **ALUNO(A): VALTER FERREIRA DE SOUSA NETO / COMISSÃO EXAMINADORA: DR.ª LÊDA CHRISTIANE DE FIGUEIREDO LOPES LUCENA - PPGECA/UFMG (PRESIDENTE) - ORIENTADORA, DR.ª CARINA SILVANI – PPGECA/UFMG – EXAMINADORA INTERNA, DR. JOHN KENNEDY GUEDES RODRIGUES – PPGECA/UFMG – EXAMINADOR INTERNO, DR.ª ANA MARIA GONÇALVES DUARTE MENDONÇA – EXAMINADORA INTERNA, DR. TOMAS JEFERSON ALVES DE MELO – UAEMA/UFMG – EXAMINADOR EXTERNO, DR. JOÃO VICTOR STAUB DE MELO – UFSC – EXAMINADOR EXTERNO (PORTARIA 42/2024). / TÍTULO DA TESE: “APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE ZINCO PRATA (ZNAG) COMO MODIFICADOR DE PROPRIEDADES DE LIGANTES ASFÁLTICOS” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOTECNIA / HORA DE INÍCIO: 14:00 HORAS / NO LABORATÓRIO DE ENGENHARIA DE PAVIMENTOS, SALA DE VIDEOCONFERÊNCIA DO BLOCO CT, CAMPUS SEDE DA UFG, EM CAMPINA GRANDE, DE FORMA HÍBRIDA..**

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

4. **CAMPINA GRANDE, 22 DE OUTUBRO DE 2024**

5.

6.

7.

8.

9.

Documento assinado digitalmente  
**JOAO VICTOR STAUB DE MELO**  
Data: 24/10/2024 09:34:11 -0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**JOÃO VICTOR STAUB DE MELO – UFSC – EXAMINADOR EXTERNO**



Documento assinado eletronicamente por **ANA MARIA GONÇALVES DUARTE MENDONÇA, Usuário Externo**, em 23/10/2024, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **CARINA SILVANI, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 23/10/2024, às 10:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Valter Ferreira de Sousa Neto, Usuário Externo**, em 23/10/2024, às 11:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO (A)**, em 23/10/2024, às 14:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOHN KENNEDY GUEDES RODRIGUES, PROFESSOR**, em 23/10/2024, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **TOMAS JEFERSON ALVES DE MELO, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 23/10/2024, às 16:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **LEDA CHRISTIANE DE FIGUEIREDO LOPES LUCENA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 24/10/2024, às 08:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **4865189** e o código CRC **83E65098**.

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Jorge e Zezé, minha esposa Sonyara, minhas irmãs, cunhados e sobrinhos. Ao meu avô paterno, Valter, minha avó materna, Socorro Moraes presentes sempre em minha memória. A cada página desse trabalho é notável a importância e contribuição que tiveram em minha formação, tanto profissional, quanto pessoal.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me agraciado com saúde e determinação para, nos momentos de desânimo, me sustentar, fazendo com que meus objetivos e sonhos fossem alcançados durante todos esses anos de estudo.

Aos meus pais, Jorge e Zezé, por todo o suporte necessário, por sempre acreditarem em mim, por serem fonte de inspiração, por toda dedicação que sempre tiveram para educar e proporcionar tudo de melhor ao longo dos vários anos de estudo. Estendo meus agradecimentos também as minhas irmãs, Dadá e Natalia, aos meus cunhados, Leonardo e Thiago e aos meus sobrinhos Guilherme, Gabriel, Leonardo Filho e Miguel!

A minha companheira, meu ombro fiel, minha parceira de vida, minha fonte de amor, carinho, atenção, meu apoio emocional, sua capacidade de cuidar é fundamental em todos os momentos da minha vida. Você é a pessoa mais dedicada, disciplinada, que conheço e isso fez e faz uma enorme diferença na minha vida, nas nossas vidas, como também fez no desenvolvimento desse trabalho. Os dias distantes foram sofridos, mas você sempre foi meu suporte, minha esposa Sonyara!

Também gostaria de agradecer aos meus amigos Ícaro, Joingly, Igor e Rafaela que me acolheram em suas residências durante os dias que precisei permanecer em Campina Grande ao longo dos anos. Muito obrigado por tudo!

Agradeço a minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Leda, por toda paciência quando falhei, suporte quando precisei e conselhos dados, não só durante o doutorado, mas desde 2017, são mais de 7 anos como minha orientadora. Obrigado, Prof.<sup>a</sup> Leda, se não fosse a senhora eu não alcançaria essas metas, a senhora arrancou de mim meus maiores esforços! Muito obrigado! Espero que um dia possa retribuir de alguma forma o quanto me ajudou!

Também a professora Ana Maria, que me incentivou, sempre acreditou em mim até mesmo quando eu não acreditei, eu não chegaria até aqui sem sua presença que, mesmo de longe, sempre se fez presente. Obrigado por todo o suporte, professora, por ser esse ombro amigo e tão confortável!

Agradeço de forma especial ao Dr. Arthur Felipe, químico e técnico do LEP, e ao meu amigo Dr. Paulo Marinho, o auxílio de vocês na realização dos ensaios, análises dos resultados, discussões, conversas e companhia contribuíram de sobremaneira com esse trabalho e com meu crescimento profissional e pessoal. Obrigado! Estendo os agradecimentos aos meus amigos do

LEP nas pessoas de Jadilson, Ildinho, Ladjane e a todos que passaram durante esses mais de 7 anos de laboratório. Muito obrigado pela companhia durante todo esse período.

Gostaria de agradecer a FAPESQ, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba, pelo financiamento do meu doutorado, sendo fundamental para que houvesse essa pesquisa.

Por fim, a todos que fazem parte da UFCG, a qual estou vinculado a mais de 12 anos, outros laboratórios que utilizei e que me receberam muito bem, a todos que por mim passaram e marcaram sua presença em minha vida de alguma forma, todos vocês foram fundamentais para minhas realizações.



## RESUMO

A utilização de ligantes asfálticos de alto desempenho pode ser utilizado para minimizar a degradação prematura dos revestimentos asfálticos. Esses ligantes são obtidos pela incorporação de um agente aditivo no ligante virgem. Os nanomateriais se destacam por proporcionar aos ligantes, resistência adequada a cargas de alto tráfego sob condições externas adversas. As nanopartículas bimetálicas (BNPs) surgiram como uma alternativa às nanopartículas (NPs) metálicas, uma vez que apresentam interação eletrônica aumentada entre os metais individuais. As propriedades fornecidas pela prata relacionadas com as de outro material, como óxido de zinco, é possível se obter um nanocompósito mais eficiente para determinadas aplicações. Portanto, essa pesquisa avaliou a interação da modificação do ligante asfáltico CAP 50/70 com teores de 3, 5 e 7% em massa de nanopartículas bimetálicas de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente por oleilamina. Esses ligantes foram avaliados por meio de ensaios empíricos, químicos e reológicos. Os resultados químicos demonstraram que a modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas conduz a associações apenas físicas, não promovendo alterações químicas nas matrizes asfálticas. O uso de nanopartículas bimetálicas de zinco prata proporcionaram melhor desempenho do índice de cura aos ligantes asfálticos, que passaram de 5,66% do ligante referência para 7,74%, 10,87% e 16,07% para as não modificadas superficialmente com 3, 5 e 7% respectivamente e 7,60%, 9,43% e 9,60% para as nanopartículas modificadas superficialmente com 3, 5 e 7% respectivamente. Um indicativo, portanto, de melhor desempenho a fadiga desses ligantes, ou seja, provável maior vida útil dos pavimentos. Os resultados apresentados pelas curvas mestras permitiram conferir que a adição de BNPs ZnAg não modificadas superficialmente tornou o ligante asfáltico mais rígido, em aproximadamente 40%, em altas temperaturas, tornando o ligante mais resistente a deformações permanentes nessas temperaturas, e aproximadamente 24% menos rígidos, para o ligante com 7%, a baixas temperaturas, o que pode proporcionar maior elasticidade a mistura, tornando o ligante mais resistente a trincas por fadiga. De maneira geral, os resultados indicaram que a adição das BNPs ZnAg promoveu benefícios ao ligante asfáltico quanto ao aumento da consistência, da resistência ao escoamento, deformação permanente e da resistência a trincas por fadiga, com melhores resultados apresentados no teor de 7% de BNPs ZnAg. A adição das BNPs ZnAg modificadas ocasionou alterações sutis nas propriedades dos ligantes.

Palavras-chave: nanopartículas bimetálicas; ligantes asfálticos; modificação superficial; nanocompósitos; sinergia.

## ABSTRACT

The use of high-performance asphalt binders can be used to minimize premature degradation of asphalt coatings. These binders are obtained by incorporating an additive agent into the virgin binder. Nanomaterials stand out for providing binders with adequate resistance to high traffic loads under adverse external conditions. Bimetallic nanoparticles (BNPs) have emerged as an alternative to metallic nanoparticles (NPs) since they present increased electronic interaction between the individual metals. The properties provided by silver related to those of another material, such as zinc oxide, make it possible to obtain a more efficient nanocomposite for certain applications. Therefore, this research evaluated the interaction of the modification of the asphalt binder CAP 50/70 with contents of 3, 5 and 7% by mass of unmodified ZnAg bimetallic nanoparticles and surface-modified by oleylamine. These binders were evaluated through empirical, chemical and rheological tests. The chemical results demonstrated that the modification of asphalt binders by nanoparticles leads to only physical associations, not promoting chemical changes in the asphalt matrices. The use of bimetallic zinc-silver nanoparticles provided better performance of the curing index to the asphalt binders, which went from 5.66% of the reference binder to 7.74%, 10.87% and 16.07% for the non-surface-modified binders with 3, 5 and 7% respectively and 7.60%, 9.43% and 9.60% for the surface-modified nanoparticles with 3, 5 and 7% respectively. Therefore, an indication of better fatigue performance of these binders, that is, a probable longer service life of the pavements. The results presented by the master curves allowed us to confirm that the addition of surface-unmodified ZnAg BNPs made the asphalt binder more rigid by approximately 40% at high temperatures, making the binder more resistant to permanent deformations at these temperatures, and approximately 24% less rigid for the binder with 7% at low temperatures, which can provide greater elasticity to the mixture, making the binder more resistant to fatigue cracking. In general, the results indicated that the addition of ZnAg BNPs promoted benefits to the asphalt binder in terms of increasing consistency, yield strength, permanent deformation and resistance to fatigue cracking, with better results presented at the 7% ZnAg BNPs content. The addition of modified ZnAg BNPs caused subtle changes in the properties of the binders.

**Keywords:** bimetallic nanoparticles; asphalt binders; surface modification; nanocomposites; synergy.

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

%IC – índice de cura

AASTHO – American Association of State Highway and Transportation Officials

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – Prata

ANP – Agência Nacional de Petróleo

BBR – Reômetro de Fluência/Flexão em Viga

BNPs – Nanopartículas bimetálicas

CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo

CNT – Confederação Nacional de Transportes

DSR – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

FT – Transformada de Fourier

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier

Jnr – Compliância não-recuperável

LAS – Varredura de Dano em Amplitude Linear

MNPs – Nanopartículas monometálicas

MSCR – Recuperação sob Tensões Múltiplas

NNI – National Nanotechnology Initiative

NNI – National Nanotechnology Initiative

NP – Nanopartícula

NPs – Nanopartículas

PAV – Vaso de Pressão de Envelhecimento

PE – Polietileno

PG – Grau de Desempenho

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RTFOT – Envelhecimento em Estufa de Película Delgada Rotacional

SARA – Análise de Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos

SBR – Borracha de estireno-butadieno

SBS – Copolímero de estireno-butadieno-estireno

SHRP – Superior Highway Research Program

SUPERPAVE – Superior Performing Asphalt Pavement

ZN – Zinco

PMN - nanoargila modificada por polímeros

NMN – nanoargila hidrofílica

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Análise química do ligante asfáltico pelo método SARA. ....	27
Figura 2 - Escalas de comprimento em metros. ....	29
Figura 3 - Imagens de MEV de CNT aglomerados. ....	34
Figura 4 - Ligante asfáltico modificado com CNT sem (a) e com (b) dispersante na mistura. ....	36
Figura 5 - Estrutura molecular wurtzita do ZnO. ....	38
Figura 6 - Campo de aplicações e produção em toneladas de nanoAg. ....	40
Figura 7 - Representação da provável estrutura das BNPs. ....	42
Figura 8 – Representação esquemática de possíveis estruturas que as BNPs podem apresentar: a) ligas randômicas e ordenadas; b) dímeros bimetálicos; c) core-shell; d) multicamadas. ....	43
Figura 9 - Etapas de nucleação e crescimento de partículas. ....	48
Figura 10 - Átomos da superfície possuem menos ligações do que átomos do interior. ....	49
Figura 11 - Introdução de agentes estabilizantes na superfície das nanopartículas. ....	50
Figura 12 - Avanço dos métodos de ensaios reológicos. ....	51
Figura 13 - Funcionamento do DSR. ....	53
Figura 14 - Varredura de amplitude no ensaio LAS. ....	58
Figura 15 - Modelo de fadiga do ligante proposto por Jonhson (2010). ....	59
Figura 16 - Critério de falha af para o ensaio de LAS proposto por Hintz (2012). ....	62
Figura 17 - Curva típica do ensaio de LAS Healing e identificação dos estágios de micro e macro fissuração. ....	63
Figura 18 - Representação do diagrama de espaço black. ....	67
Figura 19 - Fluxograma das etapas desenvolvidas nessa pesquisa. ....	72
Figura 20 - Atividades referentes a primeira etapa do programa experimental da pesquisa. ..	74
Figura 21 - Análise termogravimétrica das BNPs ZnAg. ....	78
Figura 22 - Análise termogravimétrica das BNPs ZnAg MODIF. ....	79
Figura 23 - Difratoograma das BNPs ZnAg utilizadas na pesquisa. ....	81
Figura 24 - Imagens MET de baixa ampliação das BNPs ZnAg. ....	83
Figura 25 - Imagens MET de baixa ampliação das BNPs ZnAg MODIF. ....	83
Figura 26 - Imagens de MEV das BNPs de ZnAg utilizadas na pesquisa. ....	84
Figura 27 - Estrutura da molécula do modificador superficial oleilamina. ....	85
Figura 28 - Agitação mecânica da oleilamina e adição das nanopartículas na proporção de 1:2. .....	86

Figura 29 - Nanopartículas após agitação mecânica dissolvidas em álcool etílico com (a) excesso de oleilamina e (b) após retirada desse excesso.....	86
Figura 30 - Nanopartículas dissolvidas em álcool etílico em centrífuga. ....	87
Figura 31 - Procedimento experimental correspondente a 3ª etapa da pesquisa.....	88
Figura 32 - Diagrama do ensaio LAS healing.....	97
Figura 33 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo.....	101
Figura 34 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 3% de ZnAg e 3% de ZnAg MODIF.....	101
Figura 35 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 5% de ZnAg e 5% de ZnAg MODIF.....	102
Figura 36 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 7% de ZnAg e 7% de ZnAg MODIF.....	102
Figura 37 - Espectros de absorção para os ligantes asfálticos em estudo. ....	104
Figura 38 - Difractogramas dos ligantes asfálticos utilizados na pesquisa.....	108
Figura 39 - Ensaio de penetração dos ligantes em estudo.....	109
Figura 40 - Penetração retida dos ligantes em estudo. ....	110
Figura 41 - Ponto de amolecimento dos ligantes em estudo. ....	111
Figura 42 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo. ....	113
Figura 43 - Viscosidade rotacional dos ligantes em estudo. ....	116
Figura 44 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo. ....	119
Figura 45 - Estimativa de temperatura de falha do grau de desempenho dos ligantes em estudo. ....	120
Figura 46 - Índice de envelhecimento obtido a partir do grau de desempenho dos ligantes em estudo. ....	121
Figura 47 - Compliâncias não-recuperáveis a 3200 Pa dos ligantes em estudo.....	122
Figura 48 - Jnrdiff para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo. ....	124
Figura 49 - Curvas do dano acumulado (S) versus integridade (C) obtidas com base na PSE dos ligantes em estudo.....	125
Figura 50 - Curva deformação versus tensão do ensaio LAS dos ligantes em estudo. ....	127
Figura 51 - Curvas de Wöhler obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo.....	129
Figura 52 - Curvas do dano acumulado (S) versus integridade (C) obtidas com base na fratura dos ligantes em estudo.....	130
Figura 53 - Curvas de Wöhler obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo. ....	132

Figura 54 - Módulo de cisalhamento dinâmico em função do tempo dos ligantes modificados por ZnAg. ....	134
Figura 55 - Módulo de cisalhamento dinâmico em função do tempo dos ligantes modificados por ZnAg MODIF. ....	135
Figura 56 - Índice de cura (%IC) em relação ao teor de adição das nanopartículas dos ligantes em estudo.....	136
Figura 57 - Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo. ....	139
Figura 58 - Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo.....	140
Figura 59 – Diagrama de Espaço Black dos ligantes em estudo.....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pesquisas com ligantes asfálticos modificados e seus respectivos teores.....	32
Tabela 2 - Trabalhos relatados por Sena (2019) sobre utilização de BNPs para remoção de poluentes.....	44
Tabela 3 - Aplicações das nanopartículas bimetálicas ZnAg.....	46
Tabela 4 - Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor do Jnr (AASHTO M332)...	56
Tabela 5 - Recomendação de valores mínimos do percentual de recuperação (FHWA 2010).	56
Tabela 6 - Classificação quanto a qualidade dos ligantes asfálticos em relação a fadiga pelo FFL segundo Nascimento (2021) apud. Possebon (2021). ....	61
Tabela 7 - Valores típicos da posição do pico característico para diferentes grupos funcionais. ....	68
Tabela 8 - Caracterização geral do ligante asfáltico. ....	75
Tabela 9 - Composição química das nanopartículas utilizadas na pesquisa. ....	76
Tabela 10 - Tamanho médio do cristalito a partir de informações cristalográficas. ....	82
Tabela 11 - Informações dos picos característicos de grupos funcionais dos ligantes em estudo. ....	103
Tabela 12 - Análise qualitativa dos grupos funcionais C=O e S=O dos ligantes em estudo.	105
Tabela 13 - Índices de resistividade ao envelhecimento dos ligantes em estudo.....	106
Tabela 14 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFOT dos ligantes em estudo.....	112
Tabela 15 - Variação de massa após RTFOT dos ligantes em estudo. ....	114
Tabela 16 - Valores de viscosidade rotacional em cP dos ligantes em estudo.....	117
Tabela 17 - Classificação do nível de tráfego com relação ao Jnr segundo a FHWA dos ligantes em estudo. ....	123
Tabela 18 - Classificação quanto ao FFL a 19°C obtidas com base na PSE dos ligantes em estudo. ....	126
Tabela 19 - Classificação quanto ao FFL a 19°C com base na fratura dos ligantes em estudo. ....	131
Tabela 20 - Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ dos ligantes em estudo. ....	141
Tabela 21 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante referência. ....	144



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
1.1. Justificativa da pesquisa .....	21
1.2. Hipótese da pesquisa .....	23
1.3. Objetivos .....	24
1.3.1. Objetivo geral .....	24
1.3.2. Objetivos específicos.....	24
1.4. Organização da tese.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1. Ligantes asfálticos .....	26
2.2. Nanotecnologia.....	29
2.3. Aplicação de nanomateriais na engenharia de pavimentos .....	30
2.3.1. Nanoargila .....	32
2.3.2. Nanopartículas de SiO <sub>2</sub> .....	33
2.3.3. Nanotubos de carbono .....	34
2.3.4. Nanopartículas monometálicas .....	36
2.4. Nanopartículas bimetálicas .....	41
2.4.1. Nanopartículas bimetálicas de Zn/Ag .....	45
2.5. Modificação superficial de nanopartículas.....	47
2.6. Reologia dos ligantes asfálticos .....	51
2.6.1. Grau de desempenho .....	54
2.6.2. Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)....	55
2.6.3. Varredura linear de amplitude.....	56
2.6.4. Varredura linear de amplitude <i>healing</i> .....	62
2.6.5. Curva Mestre.....	64
2.6.6. Diagramas de Espaço <i>Black</i> .....	66
2.7. Química dos ligantes asfálticos .....	67

2.7.1.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	68
2.8.	Considerações Finais.....	69
3.	METODOLOGIA DA PESQUISA .....	72
3.1.	MATERIAIS .....	73
3.1.1.	Ligante asfáltico .....	74
3.1.2.	Nanopartículas bimetálicas ZnAg .....	75
3.2.	MÉTODOS.....	85
3.2.1.	Etapa 2 - Modificação superficial das BNPs ZnAg .....	85
3.2.2.	Etapa 3 - Incorporação das BNPs e caracterização dos ligantes modificados: ....	87
3.2.3.	Caracterização empírica dos ligantes asfálticos produzidos .....	89
3.2.4.	Processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos (RTFOT) .....	91
3.2.3.	Etapa 4 - Determinação das propriedades reológicas dos ligantes produzidos na etapa 3.	92
3.2.3.1.	Viscosidade Rotacional .....	93
3.2.3.2.	Grau de desempenho (PG) .....	93
3.2.3.3.	Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)....	94
3.2.3.4.	Varredura linear de amplitude (LAS).....	95
3.2.3.5.	Varredura linear de amplitude <i>healing</i> (LAS <i>healing</i> ).....	96
3.2.3.6.	Curva Mestre .....	98
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	100
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES MODIFICADOS .....	100
4.1.1.	Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR .....	100
4.1.2.	Difração de raios-X dos ligantes asfálticos .....	106
4.1.3.	Caracterização empírica dos nanocompósitos.....	109
4.1.4.	Variação de massa.....	114
4.2.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS LIGANTES	115
4.2.1.	Viscosidade rotacional .....	115

4.2.2.	Grau de desempenho (PG) .....	119
4.2.3.	Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)..	121
4.2.4.	Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS) .....	124
4.2.5.	<i>LAS Healing</i> .....	133
4.2.6.	Curva Mestre .....	138
4.3.	RESUMO DO DESEMPENHO DOS LIGANTES EM ESTUDO .....	144
5.	CONCLUSÕES.....	145
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	146
	REFERÊNCIAS .....	148

## 1. INTRODUÇÃO

A vida útil dos pavimentos asfálticos está relacionada diretamente com sua resistência ao trincamento. As trincas ocasionadas por fadiga são associadas às cargas repetidas de tráfego e ao comportamento mecânico da mistura asfáltica. Portanto, a manutenção e reabilitação frente a esse defeito, em tempo hábil, é essencial para que os pavimentos asfálticos atendam às solicitações impostas pelo tráfego até o final da vida útil. No entanto, a produção e aplicação frequente de novas misturas asfálticas para manutenção é dispendiosa e causa maiores prejuízos ao meio ambiente (ANUPAM *et al*, 2022).

Com o intuito de aumentar, entre outros, a resistência a trincas dessas misturas e, conseqüentemente, proporcionar melhorias nas condições de segurança e durabilidade das rodovias, modifica-se, comumente, ligantes asfálticos por meio da adição de polímeros, fíleres, fibras. Mais recentemente, os nanomateriais tem atraído pesquisadores, pois vêm apresentando viabilidade técnica e econômica para esse fim (MENDONÇA, 2020).

A fim de mitigar os danos causados pela fissuração do pavimento asfáltico e prolongar sua vida útil, pesquisadores tem realizado esforços para promover o fechamento das fissuras em um estágio inicial (XU *et al*, 2018). A autorregeneração de uma mistura asfáltica é a recuperação de sua rigidez e resistência devido ao fechamento de microfissuras internas.

De acordo com Bhasin *et al* (2011) a autorregeneração do ligante ocorre como resultado da tendência do movimento do fluxo do ligante, do elemento de alta densidade para elementos de menor densidade (ou seja, microfissuras), sob a força da gravidade. A partir de suas descobertas, pode-se concluir que aditivos capazes de facilitar esse fluxo aumentaria o potencial de autorregeneração de misturas asfálticas. Uma vez que as nanopartículas podem se difundir mais rapidamente do que as partículas maiores, estas possuem potencial para melhorar essa capacidade das misturas asfálticas. Portanto, durante os períodos de repouso, as microfissuras cicatrizam mais rapidamente devido à migração das nanopartículas em direção às bordas (GANJEI; AFLAKI, 2016).

Entretanto, pôde-se observar na literatura que não foram realizadas pesquisas a respeito da modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas bimetálicas (BNPs). As BNPs são formadas pela combinação de dois metais diferentes e, quando comparadas às nanopartículas monometálicas (MNPs), tanto do ponto de vista tecnológico, quanto científico, apresentam melhores propriedades que incluem efeitos catalíticos e térmicos (SHARMA *et al*, 2019).

Contudo, um problema recorrente na utilização de nanopartículas diz respeito a aglomeração, uma vez que estas apresentam alta energia de superfície e, devido a isso, tendem a se unir no intuito de reduzir a energia total do sistema. Com isso, as vantagens pretendidas pelos nanomateriais podem não existir devido a redução da área superficial (ALBINO, 2023). Nos últimos anos têm se realizado a modificação superficial das nanopartículas com o intuito de evitar, ou reduzir, o efeito de aglomeração e obtenção de melhores resultados. Portanto, a modificação superficial das nanopartículas bimetálicas também foi realizada nessa pesquisa para investigar possíveis efeitos mais significativos nas propriedades dos ligantes.

Estudos (DI *et al*, 2023; DE SOUSA NETO *et al*, 2022; FAKHRI; SHAHRYARI, 2021; AL-MISTAREHI *et al*, 2021; OLABEMIWO *et al*, 2020) modificaram ligantes asfálticos com nanopartículas de óxido de zinco (MNPs ZnO) ou por nanopartículas de prata (MNPs Ag) onde os resultados demonstraram melhorias nas propriedades de viscosidade, resistência ao envelhecimento, dano de umidade, aumento da resistência à deformação permanente e trincamento por fadiga.

No entanto, a combinação de diferentes nanopartículas metálicas, resultando em nanopartículas bimetálicas, melhoram as propriedades físicas, elétricas, químicas, biológicas, mecânicas e térmicas superando seus equivalentes individuais devidos efeitos sinérgicos, quando a combinação de dois metais diferentes aumenta propriedades específicas (DEGHAN BANADAKI; KAJBAFVALA, 2014).

Portanto, essa pesquisa avaliou a influência da modificação do ligante asfáltico CAP 50/70 por nanopartículas bimetálicas de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente nas propriedades químicas e reológicas de ligantes asfálticos.

### 1.1. Justificativa da pesquisa

As misturas asfálticas são degradadas devido ao envelhecimento ocasionado, principalmente, pela ação das variações térmicas, radiação e do oxigênio, que diminui as propriedades viscoelásticas do material e torna os ligantes asfálticos mais rígidos.

Uma vez que altos valores de rigidez são alcançados, o material torna-se quebradiço e sua capacidade de suportar cargas repetidas de tráfego é reduzida, sofrendo trincas em escalas microscópicas e macroscópicas. Como resultado, a vida útil dos pavimentos diminui, exigindo manutenção frequente e dispendiosa.

Uma possível solução para esse problema é o desenvolvimento de novos materiais asfálticos. Mais recentemente, destaca-se a adição de nanomateriais ao ligante asfáltico, que pode proporcionar melhorias significativas as suas propriedades como viscoelasticidade, propriedades em altas temperaturas e resistência ao envelhecimento, ao dano de umidade e a fadiga (SOUSA NETO, 2019).

As nanopartículas, devido às características físicas e químicas, apresentam esse potencial inerente de melhorar o desempenho de materiais asfálticos. Atualmente, a tecnologia de produção de nanopartículas está evoluindo e sua aplicação em vários aspectos da engenharia de pavimentos está se tornando mais econômica (GANJEI; AFLAKI, 2016).

Uma evolução dessa tecnologia diz respeito as nanopartículas bimetálicas (BNPs), compostas por dois elementos metálicos distintos. As BNPs possuem padrão de mistura ou sequência química e arquitetura geométrica. Seus desempenhos superam a melhoria de propriedades comparadas com suas partes individuais, explicado pelos efeitos sinérgicos dos nanomateriais (DEHGHAN BANADAKI; KAJBAFVALA, 2014; SHARMA *et al*, 2019).

Entretanto, observou-se que esse tipo de nanopartícula não foi utilizado na pavimentação, assim melhorias mais significativas, devido as vantagens ofertadas por BNPs, não foram pesquisadas. Portanto, essa tese desenvolveu ligantes asfálticos modificado por BNPs, avaliando sua microestrutura, sua interação química e o comportamento reológico dos ligantes modificados. A fim de resolver os danos causados pela fissuração no pavimento asfáltico, uma outra solução buscada é a de promover o fechamento de fissuras em um estágio inicial, portanto, esforços têm sido realizados com esses objetivos (LI *et al*, 2020).

Nesse sentido, os nanomateriais, devido a sua elevada área superficial e dimensão, proporcionam melhor condução de calor no revestimento asfáltico, possibilitando melhor aproveitamento da energia térmica advinda de fontes externas, como a radiação solar. Portanto, obtém-se materiais asfálticos com condutividade térmica superior aos convencionais, elevando a capacidade de induzir e acelerar o processo de cicatrização dos danos de fadiga (JAHANBAKHSI *et al*, 2018; LI *et al*, 2019; GHANOON *et al*, 2019; MORTEZAEI *et al*, 2020).

No entanto, a dispersão das nanopartículas em ligantes asfálticos, desde suas primeiras utilizações, tem sido um desafio para pesquisadores. Como forma de reduzir a elevada energia livre do sistema ocasionada pela elevada relação entre a área de superfície e o volume, as nanopartículas tendem a se aglomerar. Com isso, a modificação superficial das NPs

desempenha um papel vital na melhoria de sua dispersão na matriz polimérica (KARNATI *et al.*, 2020).

Portanto, essa tese utilizou nanopartículas bimetálicas de ZnAg, formadas pela combinação dos elementos químicos zinco (Zn) e prata (Ag), cujos benefícios são proporcionados por meio do efeito sinérgico dos elementos individuais, que atribuem melhores propriedades aos ligantes asfálticos. Além disso, a fim de evitar a aglomeração e beneficiar-se da elevada área superficial das NPs, realizou-se a modificação superficial dessas nanopartículas na busca por efeitos ainda mais significativos.

Com isso, essa tese pretendeu avaliar a dispersão e interação dessas nanopartículas com o ligante asfáltico e, assim, buscar uma maior vida útil as misturas asfálticas por meio de maior resistência a fadiga e resistência a deformação permanente de ligantes asfálticos.

## 1.2. Hipótese da pesquisa

Nesse estudo buscou-se averiguar a hipótese de que, graças ao efeito sinérgico que as nanopartículas bimetálicas apresentam, a incorporação destas em ligantes asfálticos proporciona melhoria das propriedades, tornando-os capazes de atender as demandas de serviço impostas pelo tráfego e condições climáticas.

Além de realizar ensaios reológicos e analisar o desempenho dos ligantes asfálticos modificados por nanopartículas bimetálicas, o estudo avaliou a dispersão das nanopartículas nos ligantes e a interação entre eles por meio de ensaios químicos.

Dessa maneira, as hipóteses levantadas nesse estudo foram:

- a adição de nanopartículas bimetálicas produz ligantes asfálticos com maiores resistências ao escoamento, ao envelhecimento e a fadiga;
- efeitos mais significativos nas propriedades de ligantes asfálticos são obtidos com nanopartículas bimetálicas devido a sinergia;
- a modificação superficial das nanopartículas bimetálicas proporciona resultados mais significativos nas propriedades dos ligantes devido a redução do efeito de aglomeração;

Essa pesquisa poderá ser usada para contribuir com outros pesquisadores em investigações mais detalhadas e análises da adição de outros tipos de nanopartículas bimetálicas nos diversos ligantes asfálticos utilizados na pavimentação asfáltica.

### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. Objetivo geral

Avaliar a influência da modificação com nanopartículas bimetálicas de zinco prata nas propriedades do ligante asfáltico CAP 50/70.

#### 1.3.2. Objetivos específicos

- compreender as interações químicas das nanopartículas bimetálicas de ZnAg, antes e após modificação superficial, com o ligante asfáltico;
- analisar, por meio de ensaios empíricos, o comportamento dos ligantes asfálticos modificados por nanopartículas bimetálicas ZnAg e ZnAg modificadas superficialmente;
- avaliar a ação da incorporação dessas nanopartículas nos parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos;
- avaliar o efeito do envelhecimento a curto prazo e analisar a resistência ao envelhecimento nos ligantes asfálticos modificados por nanopartículas bimetálicas de ZnAg antes e após a modificação superficial;
- avaliar a autorregeneração, por meio do índice de cura, de ligantes asfálticos modificados por nanopartículas bimetálicas de ZnAg antes e após modificação superficial.



#### 1.4. Organização da tese

Com o intuito de apresentar de maneira mais ordenada e clara, o presente trabalho foi organizado em cinco capítulos, conforme indicado a seguir:

Introdução - o tema da pesquisa é introduzido, o objetivo geral e os específicos são apresentados e a relevância da pesquisa é abordada, assim como o escopo e sua organização.

Revisão bibliográfica - a fundamentação teórica é apresentada abordando os assuntos considerados mais relevantes para o desenvolvimento e entendimento da pesquisa: definição e composição química dos ligantes, introdução a nanotecnologia, com ênfase em nanopartículas monometálicas, bem como a modificação de ligantes asfálticos por essas, e em nanopartículas bimetálicas e seu efeito sinérgico, assim como a dispersão desses materiais no ligante. Além disso, é abordado as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos.

Metodologia da pesquisa – nesse capítulo está definido e descrito os métodos empregados para se alcançar os objetivos propostos. Onde o programa experimental está estruturado em etapas desenvolvidas ao longo da investigação laboratorial.

Apresentação e análise dos resultados – nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos do programa experimental proposto e as discussões são embasadas em trabalhos científicos, resultando em conclusões que se referem aos objetivos dessa pesquisa.

Conclusões - o último capítulo trata sobre as principais conclusões obtidas acerca do objetivo dessa pesquisa, assim como considerações complementares verificadas no transcorrer dessa, bem como sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação teórica abordou os assuntos considerados mais relevantes para o entendimento e desenvolvimento dessa pesquisa. Essa revisão descreve as principais características de ligantes asfálticos puros e modificados com nanomateriais. Tópicos sobre a introdução da nanotecnologia na engenharia rodoviária, além de características de nanopartículas monometálicas e bimetálicas com seu efeito sinérgico.

Além disso, encontra-se tópicos sobre estudos relacionando trincas por fadiga e nanomateriais utilizados nas modificações de ligantes, além da apresentação dos ensaios a serem realizados para avaliação de suas propriedades e desempenho. Como também o efeito de recuperação de microfissuras dos ligantes asfálticos modificados.

### 2.1. Ligantes asfálticos

As misturas asfálticas são utilizadas como camada de revestimento nos pavimentos asfálticos, que consistem em uma combinação de camadas que proporcionam mais segurança e economia para o tráfego de veículos. As camadas de materiais são selecionadas e projetadas para fornecer uma estrutura capaz de suportar as solicitações do tráfego sob uma variedade de condições ambientais.

Geralmente os materiais que compõem as camadas mais profundas na estrutura do pavimento são menos afetados pelas cargas do tráfego e pelas variações ambientais, enquanto os materiais que formam as camadas superficiais estão diretamente expostos as mudanças ambientais, diárias e sazonais, assim como as solicitações do tráfego.

A camada de revestimento do pavimento asfáltico consiste tipicamente em materiais asfálticos (ligante asfáltico e agregados), com isso são mais afetados por mudanças climáticas. Devido sua natureza viscosa dependente da temperatura, surge a necessidade de pesquisas sobre os ligantes asfálticos e seu desempenho como parte integrante da camada de revestimento de pavimentos.

Ligante asfáltico é um material aglomerante que une partículas de agregados para constituir as misturas asfálticas, além de proporcionar a elas flexibilidade, impermeabilidade e durabilidade adequada, bem como resistência aos efeitos de ácidos, álcalis e sais.

Os ligantes asfálticos são produtos da destilação do petróleo obtidos com base em diferentes técnicas em refinarias, que variam de acordo com características como composição química e origem do petróleo. Os ligantes asfálticos, modificados ou não modificados, são

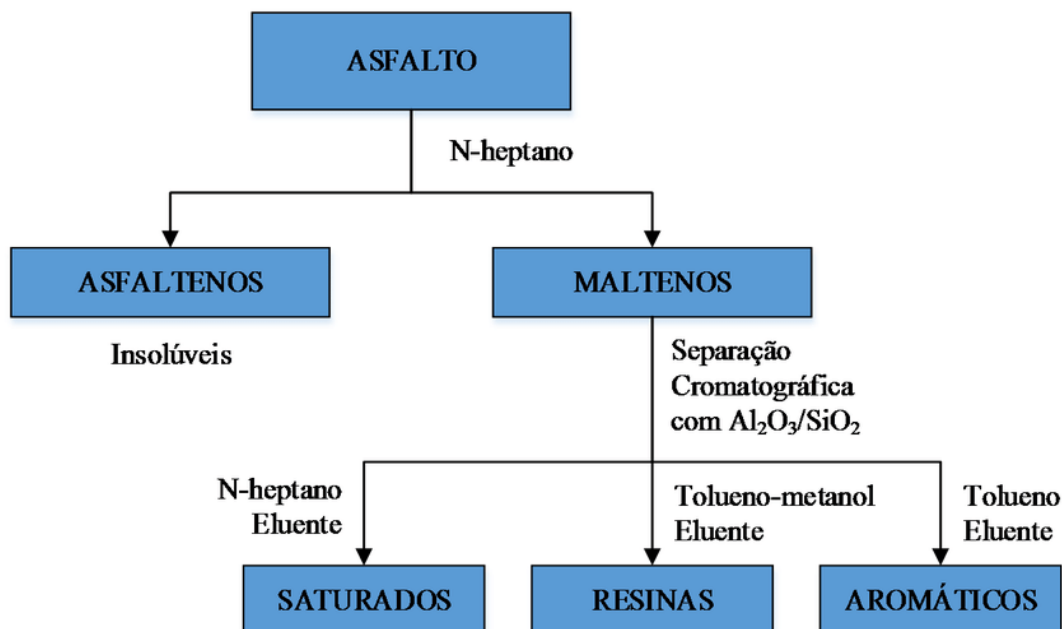
materiais viscoelásticos que têm seu comportamento influenciado pela temperatura a qual se encontra, bem como a tensão e o tempo de carregamento que estão submetidos e seu nível de envelhecimento (COSTA, 2023)

Com relação a composição química, os ligantes asfálticos são constituídos principalmente por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos, 90 a 95%), e de elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, vanádio e níquel, chamados de heteroátomos, em menor proporção (5 a 10%).

A composição dos ligantes asfálticos divide-se em duas frações principais quando dissolvido em um hidrocarboneto alifático, como o n-heptano, que são os asfaltenos e os maltenos. Os maltenos podem ainda ser subdivididos por meio de processo de cromatografia em três grupos químicos: saturados, aromáticos e resinas (OSMARI, 2016).

A constituição química do ligante asfáltico tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas. O tipo de fracionamento pelo qual o ligante é submetido também é fator que influencia na sua composição química. O método empregado para separar os constituintes é conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos). A Figura 1 ilustra uma análise da composição química dos ligantes asfálticos pelo método SARA.

Figura 1 - Análise química do ligante asfáltico pelo método SARA.



Fonte: Adaptado de Corbett (1969, *apud* SILVA, 2005).

Os asfaltenos conferem a coloração preta ou marrom escuro dos ligantes asfálticos, representam de 5 a 25% das composições e influenciam nas suas características reológicas, os ligantes que possuem maior concentração de asfaltenos são mais rígidos e viscosos, o que pode resultar em maior resistência a deformações permanentes e menos susceptíveis a variações de temperatura, porém mais susceptíveis ao dano por fadiga (OSMARI, 2016).

As resinas são constituídas de hidrogênio e carbono, com menores quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio, e possuem capacidade adesiva. Elas funcionam como agentes dispersantes dos asfaltenos nos óleos intermicelares e atuam no ligante melhorando a ductilidade. A proporção entre resinas e asfaltenos determina o comportamento do ligante asfáltico, tornando uma solução (SOL) ou uma gelatina (GEL).

Os componentes aromáticos possuem baixa massa molar (600g/mol) e em proporção maior comparado aos demais no ligante asfáltico, o que proporciona uma melhoria nas suas propriedades físicas. O ligante é constituído pelos anéis aromáticos que são os componentes mais abundantes, em uma proporção que varia de 40 a 65%. Essa porção tem características de um líquido de cor amarelada e marrons escuros em temperatura ambiente e é mais viscoso que os saturados em temperatura ambiente, por possuírem uma alta temperatura de transição vítrea (aproximadamente  $-20^{\circ}$ ) (PAMPLONA, 2013).

Os saturados são cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos alifáticos, compondo de 5 a 15% do ligante asfáltico. As frações de saturados e aromáticos tem a aparência de um óleo em temperatura ambiente. Os saturados agem tornando os ligantes asfálticos mais susceptíveis termicamente.

Com relação as metodologias de especificação dos ligantes asfálticos houve uma evolução significativa nas últimas décadas. As investigações atuais são baseadas no desempenho do material por meio da análise viscoelástica, que substituíram as especificações antigas baseadas em viscosidade, penetração e ductilidade, pois esses não descreviam completamente o comportamento do material.

O desenvolvimento dessa série de novas especificações para investigar o desempenho do ligante asfáltico sob diferentes critérios de falha e condições de envelhecimento se deu por pesquisadores durante o *Strategic Highway Research Program* (SHRP). A utilização de métodos de análise viscoelástica para a caracterização de ligantes asfálticos se destacou após a introdução dos reômetros proposto no programa, sendo os mais utilizados o *Dynamic Shear Rheometer* (DSR) e o *Bending Beam Reometer* (BBR).

Além disso, para avaliar o comportamento de envelhecimento dos ligantes asfálticos, o SRHP desenvolveu fornos de envelhecimento como o *Rolling Thin-Film Oven* (RTFO) e o *Pressure Aging Vessel* (PAV). Esses fornos são capazes de envelhecer os ligantes em laboratório em níveis compatíveis aos que ocorrem durante a produção, aplicação e vida útil das misturas asfálticas (SHRP, 1994b, SHRP, 1994c).

O envelhecimento do ligante asfáltico pode resultar em danos a camada de revestimento asfáltico, devido ao aumento da consistência, redução da viscosidade e perda das características aglutinantes do ligante asfáltico, como perda da adesão em presença de água nas misturas asfálticas, desgaste devido à desagregação de partículas, trincamento e fratura por fadiga.

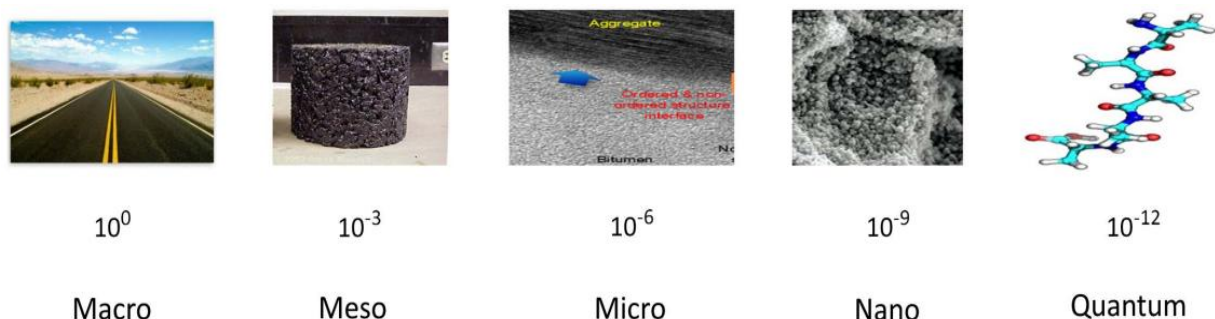
## 2.2. Nanotecnologia

Esforços significativos têm sido realizado para o desenvolvimento de novos tipos de materiais na engenharia rodoviária, que apresentem melhor desempenho mecânico e maior durabilidade. Com o avanço da nanotecnologia, surge um interesse crescente na aplicação de materiais em nanoescala na pavimentação asfáltica (YAN *et al*, 2020; PAUL *et al*, 2018).

A nanotecnologia trata da introdução de novos tipos de materiais e dispositivos em nível molecular, devido as interações atômicas e moleculares acarretarem um impacto nas propriedades macroscópicas dos materiais.

Os nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões com tamanho entre 1 e 100 nm. A Figura 2 ilustra a escala de partículas em materiais rodoviários, como exemplo, que podem melhorar o desempenho da construção de rodovias em nível macro, seguindo a evolução para meso, micro, nano e a escala quântica.

Figura 2 - Escalas de comprimento em metros.



Fonte: Adaptado de YOU *et al* (2011)

As propriedades de engenharia de materiais nanométricos diferem dos materiais convencionais (polímero, borracha, fibras) por causa de sua maior área de superfície com relação ao volume e tamanho pequeno ( $10^{-9}$  m).

Os nanomateriais apresentam características específicas e exibem algumas propriedades inovadoras, e.g. efeitos quânticos, características estruturais e elevada área superficial, que tornam possível a sua aplicação no campo do pavimento asfáltico como um aditivo, por exemplo (DE SOUSA NETO, 2019). Essa tecnologia pode desenvolver uma propriedade modificada, ou mesmo nova, dos materiais.

Os nanomateriais exibem alta sensibilidade à temperatura, alta ductilidade, grande área de superfície, alta resistência à deformação e baixa resistividade elétrica. Embora a nanotecnologia seja amplamente utilizada na ciência, ainda não foi profundamente explorada na indústria de pavimentação. Portanto, mais estudos devem ser feitos a fim de aproveitar as vantagens oferecidas pela nanotecnologia em termos de nanomateriais em misturas asfálticas (AZAHAR *et al*, 2015).

As características dos nanomateriais podem proporcionar benefícios tanto pela possibilidade de utilização de materiais com melhores propriedades e maior qualidade, quanto pela incorporação de novos materiais com características inovadoras. Esses resultados obtidos com auxílio da nanotecnologia são improváveis de serem alcançados por meio de procedimentos tradicionais. Essa tecnologia é considerada um método essencial para melhorar o desempenho dos materiais na engenharia rodoviária.

Além disso, a nanotecnologia também pode ser aplicada em quaisquer etapas como projeto, construção ou operação, e medida em escala nanométrica para desenvolver um nanomaterial, especialmente na engenharia de pavimentos (KELSALL; HAMLEY; GEOGHEGAN, 2005).

### 2.3. Aplicação de nanomateriais na engenharia de pavimentos

O ligante asfáltico apresenta comportamento viscoelastoplástico em altas temperaturas e comportamento elástico em baixas temperaturas. Altas temperaturas causam defeitos como afundamentos de trilha de roda. Baixas temperaturas causam fissuras térmicas e aceleração da propagação da fissuração por fadiga da mistura asfáltica sob carga de tráfego. Portanto, os comportamentos mecânicos e as propriedades físicas das misturas asfálticas variam segundo mudança de temperatura por influência sobre o ligante.

Modificadores como polímero, borracha e fibras são introduzidos no ligante asfáltico com o objetivo de melhorar os comportamentos e propriedades sobreditos, no entanto uma das principais deficiências desses modificadores é que a maioria são termodinamicamente incompatíveis com o ligante ou apresentam diferenças quanto a densidade, polaridade, peso molecular e solubilidade, baixa estabilidade de armazenamento em alta temperatura e baixa compatibilidade com o ligante.

Os fatores supracitados podem resultar na segregação do compósito durante o armazenamento térmico, que apesar de não ser visível, afeta negativamente o material nas condições de serviço (RAMADHANSYAH *et al*, 2020).

Os nanomateriais são modificadores úteis para melhorar propriedades, e.g. aumento da resistência à trincas (SHAFABAKHSH; SADEGHNEJAD; EBRAHIMNIA, 2021), menor susceptibilidade à umidade, maiores resistências a deformação permanente, à fadiga e ao envelhecimento,

Vários tipos de nanomateriais são comumente usados na modificação de ligantes, como a nanosílica (SiO<sub>2</sub>), nanotubos de carbono (CNTs), nanodióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e nanoargila (RAMADHANSYAH *et al*, 2020).

Li *et al* (2017) realizaram um estudo de revisão para investigar a aplicação e o impacto de diferentes tipos de nanopartículas em materiais asfálticos. Os autores concluíram que a adição de nanoargila e nanoCaCO<sub>3</sub> aumentaram entre 40 e 49% da vida de fadiga do ligante, respectivamente. Ainda relataram que a adição de nanofibras de carbono aumentou em 98% a vida de fadiga da mistura asfáltica.

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

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

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

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

De acordo com o estudo de Ashish & Singh (2019) os nanomateriais mais importantes, que apresentam melhoras mais significativas nas propriedades reológicas do ligante e no comportamento mecânico das misturas asfálticas incluem nanoargila, SiO<sub>2</sub>, CNT, TiO<sub>2</sub> e ZnO. Portanto, é apresentado a seguir pesquisas realizadas com essas nanopartículas e suas contribuições na pavimentação.

### 2.3.1. Nanoargila

Nanoargila é descrito como uma argila que possui argilominerais com espessura de camada entre 1 e 100 nm. Essas nanopartículas de argilominerais são utilizadas para modificar materiais, como os polímeros, devido seu baixo custo de produção e abundância na natureza.

Existem dois tipos de nanopartículas, as NMN (nanoargila hidrofílica) e as PMN (nanoargila modificada por polímeros e outras substâncias orgânicas) que transformam as NMN em argilas organofílicas. NMN é o silicato em camadas, mais frequentemente usado com uma estrutura de argila de 2:1, consistindo em uma folha de alumina octaédrica entre duas sílicas tetraédricas. PMN é produzido a partir da troca iônica entre a substância orgânica e a nanoargila hidrofílica.



Pesquisadores como Goh *et al* (2011), Pamplona *et al* (2012), Abdelrahman *et al* (2014), Melo (2014), Marcon (2016), Carlesso (2017) relataram que as amostras de ligantes asfálticos modificadas por nanoargilas mostraram desempenho 15% superior quanto ao dano por umidade induzida, redução de, aproximadamente, 30% de afundamento de trilha de roda.

Assim, obtiveram uma maior resistência a deformação permanente, além da redução do valor de penetração, aumento do valor de ponto de amolecimento, e o aumento na viscosidade quando comparados aos ligantes convencionais.

Entretanto, vale salientar que o ligante asfáltico consiste em diferentes tipos de compostos orgânicos complexos, portanto, uma modificação bem-sucedida por meio de nanoargila depende do grau de natureza organofílica da argila. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos, e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila.

### 2.3.2. Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

A crosta terrestre é composta de 27,7% de silício (GOMES *et al*, 2018). Nela, apenas o átomo de oxigênio é encontrado em maior quantidade. O silício é um sólido duro, de cor cinza escuro, apresentando certo brilho metálico.

O oxigênio combinado com a sílica (SiO<sub>2</sub> - dióxido de silício) é o composto químico mais abundante na crosta terrestre, que com o oxigênio e outros elementos forma os silicatos como de alumínio, magnésio, cálcio, sódio, potássio ou ferro. A designação sílica é utilizada como uma conveniente abreviação para o dióxido de silício, seja na forma cristalina, amorfa e hidratada, ou na forma hidroxilada (SCHLEIER *et al*, 2014).

Pesquisas (SHAFABAKHSH; SADEGHNEJAD; EBRAHIMNIA, 2021; SHAFABAKHSH *et al*, 2020; SHAFABAKHSH *et al*, 2019; LEIVA-VILLACORTA & VARGAS-NORDCBECK, 2017; EZZAT *et al*, 2016) determinaram que as misturas asfálticas modificadas com nanoSiO<sub>2</sub> têm uma vida útil mais longa à fadiga, maior resistência à deformação permanente, aumento das propriedades antienvhecimento, aumento da resistência ao dano por umidade, aumento da resistência ao desgaste.

Shafabakhsh *et al* (2020) realizam ensaios reológicos em ligantes asfálticos modificados por nanoSiO<sub>2</sub> e nanoTiO<sub>2</sub> nas porcentagens de 0,3, 0,6, 0,9 e 1,2% por massa de ligante. Os ensaios realizados foram MSCR e LAS. Os resultados mostraram que a adição de diferentes porcentagens de nanomateriais ao ligante asfáltico, melhora a resistência ao envelhecimento, *rutting* e à fadiga. Entre as porcentagens estudadas, destaca-se a modificação com 1,2% de

nanoSiO<sub>2</sub> e 0,9% de nanoTiO<sub>2</sub> com o melhor desempenho. Entretanto, os resultados mostram ainda que a adição de 1,2% de nanoSiO<sub>2</sub> aumenta a resistência a deformação permanente em aproximadamente 100%, assim como aumenta a vida útil de fadiga em 50%. Portanto, entre os dois tipos de nanopartículas e entre as porcentagens estudadas, a modificação com 1,2% de nanoSiO<sub>2</sub> apresentou melhor desempenho no geral.

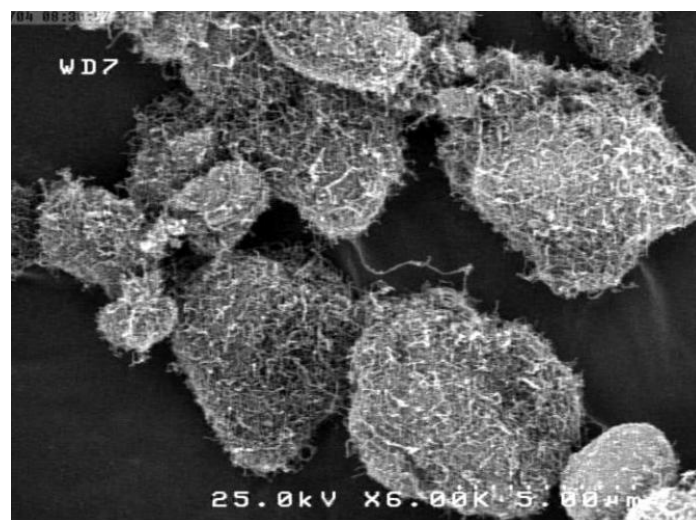
### 2.3.3. Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (CNT) são estruturas tubulares ocas longas, compostas de átomos de carbono e em diâmetros nanométricos com uma ou mais paredes. O arranjo bem ordenado dos átomos de carbono por ligações sp<sup>2</sup> fornece a essas estruturas resistência e rigidez. Os nanotubos podem ser semicondutores ou metálicos, condição que dependerá unicamente da sua simetria particular.

De acordo com o número de paredes, os CNTs podem ser classificados como SWCNTs (*single-walled carbon nanotubes*), quando composto de parede única, e MWCNTs (*multi-walled carbon nanotubes*) quando os CNTs são compostos por vários anéis concêntricos ou cilindros de diâmetros crescente (KHAN & HUSAIN, 2020).

A análise da microestrutura realizada por Faramarzi *et al* (2015) usando análises de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) mostram que os CNTs têm forte tendência para agregação em ligantes asfálticos com formação de rede aleatória de agregado em contato, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Imagens de MEV de CNT aglomerados.



Fonte: Faramarzi *et al* (2015).

Amin *et al* (2016) constataram que a adição de CNTs aumentou significativamente, de 42,4°C para 50,5°C, o valor do ponto de amolecimento e a viscosidade em 20%, o que indica um aumento da sua rigidez. Além disso, essa modificação melhorou as propriedades reológicas do ligante aumentando sua resistência a deformação permanente ( $G^*/\sin\delta$ ) em, aproximadamente, 40%, entretanto, adições menores que 0,5% do teor de CNTs não causou melhora significativa na resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico.

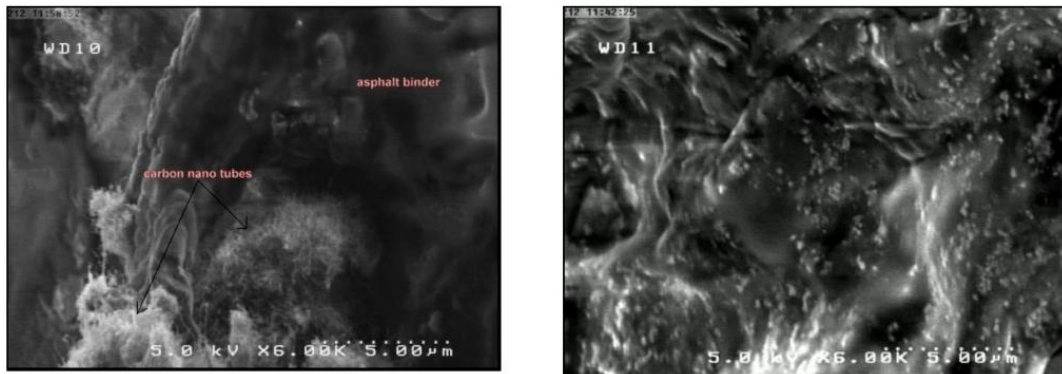
Quanto a dispersão dos CNTs, Li *et al* (2012) explicaram que o problema da aglomeração dessas nanopartículas leva a uma redução da área de contato entre o CNT e o ligante asfáltico, resultando na diminuição da resistência as solicitações mecânicas. Portanto, para dosagens mais altas de CNT é observado uma redução no valor de rigidez do ligante asfáltico devido a essa redução da área de contato.

Ashish & Singh (2018a) observaram uma diminuição no valor de rigidez do ligante asfáltico modificado por CNT quando o teor dessas nanopartículas aumentou de 1,5% para 2,25% por massa de ligante. Essa diminuição foi atribuída à aglomeração de CNT em teores mais elevados. Portanto, a utilização dessas nanopartículas apresenta limitação quanto a dispersão no meio.

Com base na estrutura morfológica do ligante asfáltico modificado com CNTs pesquisada por Faramarzi *et al* (2015), a mistura simples desse ligante apresenta algumas grandes partículas aglomeradas, como mostrado na Figura 4 (a). Enquanto isso, a Figura 4 (b) ilustra as partículas de CNTs distribuídas uniformemente com algumas partículas acumuladas de massa para mistura com dispersante.

Isso indica que a utilização de dispersante na mistura do ligante com CNTs pode levar a diminuição da tendencia de acúmulo de CNTs e, conseqüentemente, aumento das propriedades mecânicas em relação à mistura sem modificação.

Figura 4 - Ligante asfáltico modificado com CNT sem (a) e com (b) dispersante na mistura.  
(a) (b)



Fonte: Faramarzi *et al* (2015).

#### 2.3.4. Nanopartículas monometálicas

Nanopartículas monometálicas (MNPs), como o nome sugere, consistem em apenas um único metal. O átomo metálico constituído determina as propriedades dessas nanopartículas. As nanopartículas monometálicas são de tipos diferentes, dependendo do tipo de átomo metálico presente, como nanopartículas magnéticas, metálicas e de metais de transição (SHARMA *et al*, 2019).

Os principais métodos para a síntese de nanopartículas são divididos em métodos químicos e físicos, mas o mais importante é o método químico. Os métodos químicos correspondem a redução química de sais de metais, processo de redução de álcool, processo de polyol, método de microemulsão, decomposição térmica dos sais de metal e a síntese eletroquímica. Já os métodos físicos são a explosão pela técnica de fio, *sputtering*, deposição de vapor químico, micro-ondas de irradiação, ablação por laser pulsado e fluidos supercríticos (SANTOS, 2015).

As últimas décadas marcaram o maior interesse no campo das nanopartículas metálicas devido às suas propriedades físicas e químicas aprimoradas. Por esta razão, eles são usados para uma série de aplicações, como eletrônica, ótica e catálise etc (SOUSA NETO, 2019).

As nanopartículas metálicas apresentam elevada área superficial, alta condutividade, grande plasticidade e baixo espalhamento da luz e tem se mostrado importante em muitas reações. Com isso, a aplicação dessas nanopartículas vem sendo explorado pela indústria e a compreensão de suas propriedades é cada vez mais essencial (ZOCCAL, 2015).

Nos tópicos abaixo são apresentados aplicações e tipos de nanopartículas monometálicas utilizadas na engenharia de pavimentos.

#### 2.3.4.1. NanoTiO<sub>2</sub>

Segundo Shafabakhsh *et al* (2014), Tanzadeh *et al* (2013) e Sun *et al* (2011), a incorporação de nanoTiO<sub>2</sub> no ligante asfáltico apresentam tendências de melhorias na resistência a deformação permanente e envelhecimento oxidativo. Resultados obtidos por Shafabakhsh *et al* (2014) mostram que a penetração teve uma redução de 67,3 para 60 mm/10, o ponto de amolecimento aumentou de 46,9 para 50,2°C, já a viscosidade, para as três temperaturas de teste 115, 135 e 150°C, aumentou em, aproximadamente, 25, 18 e 17% respectivamente.

Cadorin *et al* (2021) avaliaram o impacto da incorporação de diferentes porcentagens (3, 6, 9, 12 e 15%) de nanopartículas de dióxido de titânio em um ligante asfáltico nas suas propriedades mecânicas, reológicas e na eficiência fotocatalítica. A investigação foi realizada por meio de ensaios em altas e intermediárias temperaturas, quanto à susceptibilidade à deformação permanente, tolerância ao dano por fadiga, resistência ao envelhecimento oxidativo, viscosidade aparente e alteração do módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase.

Os resultados indicaram que a incorporação de nanoTiO<sub>2</sub> no ligante asfáltico, melhora seu comportamento mecânico e reológico, proporcionando maior resistência à deformação permanente na ordem de 25,6%, para o ensaio realizado a 58°C e 26,1% quando realizado a 64°C. A adição de 15% de nanoTiO<sub>2</sub> aumentou o valor do parâmetro A do ensaio de fadiga em 41% com relação ao ligante não modificado, aumentando a tolerância ao dano por fadiga até faixas de deformação de 7,7%. De maneira geral, pode-se concluir que a incorporação não compromete as propriedades mecânicas e reológicas essenciais da matriz asfáltica em estudo, mas sim as melhoram.

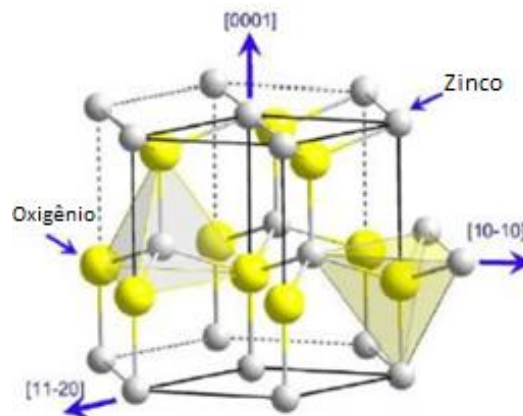
Outros estudos (BUHARI *et al*, 2017; HU *et al*, 2018; MARINHO FILHO *et al*, 2019; MARINHO FILHO *et al*, 2020) realizaram avaliação laboratorial nas propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico modificado com nanoTiO<sub>2</sub>. Os resultados evidenciaram que a adição de nanoTiO<sub>2</sub> reduziu significativamente o valor da penetração retida, em torno de 70%, e aumento da temperatura de falha para, aproximadamente, 66°C, demonstrando melhora na rigidez do ligante asfáltico e melhor suscetibilidade à temperatura em comparação com as amostras de controle, além de um aumento máximo de 122% no parâmetro A, indicando aumento na resistência a fadiga e prolongamento da vida útil da mistura asfáltica.

#### 2.3.4.2. NanoZnO

O nanoZnO tem sido estudado, atualmente, para aplicação na pavimentação asfáltica (e.g. ZHANG *et al*, 2015.a; HAMEDİ *et al*, 2016; ZHANG *et al*, 2018) devido às suas propriedades multifuncionais, tais como seu comportamento fotocatalítico em diversas reações químicas, revestimentos comutáveis e aplicações em dispositivos piezoelétricos (GUAGLIANONI *et al*, 2015).

Segundo Sousa Neto (2019) o ZnO apresenta estrutura cristalina hexagonal, em temperatura e pressão ambiente, cristalizado como *wurtzite*, presente na Figura 5, sendo a menor representação correspondente ao Zn. Essa estrutura dá origem a simetria polar ao longo dos eixos hexagonais, sendo responsável por grande parte das propriedades do ZnO supracitados.

Figura 5 - Estrutura molecular wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de FU *et al* (2010).

Segundo Hamedı *et al* (2016) que avaliaram o efeito da incorporação de nanopartículas de ZnO nos teores de 2 e 4% por massa no ligante asfáltico CAP 50/70 na susceptibilidade de misturas asfálticas à presença de água. Essa incorporação proporcionou uma melhor adesividade entre o ligante e o agregado granítico, além de aumentar os valores da resistência à tração indireta em, aproximadamente, 15 e 25% respectivamente, com relação as misturas produzidas com o ligante não modificado.

Outros pesquisadores (SALTAN *et al*, 2019; ZHU *et al*, 2017; LIU *et al*, 2015; ZHANG *et al*, 2015b) modificaram o ligante asfáltico com nanoZnO e avaliaram o efeito por meio da reologia utilizando o DSR e suas propriedades físicas. Os resultados mostram que foram obtidos uma redução mínima de 12,37% para a penetração, aumento máximo da consistência do ligante em 22%, aumento da resistência ao dano por umidade 30%. Esses fatos evidenciaram os benefícios da modificação de ligantes asfálticos por nanoZnO.

Cadorin (2019) avaliou o impacto da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco nos teores de 3, 6, 9, 12 e 15% por peso nas propriedades reológicas do ligante asfáltico CAP 50/70 por meio de ensaios reológicos PG, MSCR, LAS e curva mestra. Os resultados apontaram benefícios no desempenho reológico dos ligantes estudados, indicando que a incorporação promoveu aumento do módulo de cisalhamento dinâmico, redução do ângulo de fase, maior resistência a deformação permanente e maior tolerância ao dano por fadiga para baixas amplitudes de deformação. Portanto, é possível inferir que a adição dessas nanopartículas se mostrou benéfica nas propriedades reológicas do ligante CAP 50/70.

Cadorin *et al* (2020) investigou o comportamento reológico e a eficiência fotocatalítica de nanocompósitos asfálticos com óxido de zinco. Os resultados apontaram que a incorporação de ZnO no CAP 50/70 conferiu benefícios às propriedades reológicas do ligante virgem, com melhoras nos parâmetros de grau de desempenho (PG) a altas temperaturas, índice de envelhecimento, compliância não-recuperável e percentual de recuperação na tensão de 3,2 kPa, módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase.

Sousa Neto *et al* (2022) avaliaram o efeito da adição de nanopartículas de óxido de zinco nos teores de 3, 5 e 7% por peso no ligante asfáltico CAP 50/70 por meio dos ensaios físicos, penetração e ponto de amolecimento, e reológicos, viscosidade rotacional, PG, MSCR e LAS. Os autores puderam conferir que a adição destas nanopartículas proporcionou aumento do grau de desempenho do ligante, a vida de fadiga e a resistência a deformação permanente, com destaque para a modificação com 7% de nanoZnO, indicando que a modificação se mostrou benéfica ao ligante estudado.

Melo *et al* (2023) avaliaram o comportamento reológico de ligantes asfálticos convencionais modificados com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e ZnO nos teores de 3, 6, 9, 12 e 15% por peso de ligante, por meio dos ensaios de PG, MSCR e LAS. Eles observaram que, em altas temperaturas, houve ganho de rigidez à medida em que se aumentou o teor de incorporação dos nanomateriais, evidenciado pelo aumento do módulo de cisalhamento de  $136,3 \pm 0,4\%$  para nanoTiO<sub>2</sub> e  $142,4 \pm 1,9\%$  para nanoZnO, ambas com adição de 15%. Entre outros resultados, na comparação entre os nanocompósitos, eles chegaram à conclusão de que a adição de nanoZnO indica melhores respostas mecânicas e reológicas em altas temperaturas.

#### 2.3.4.3. NanoAg

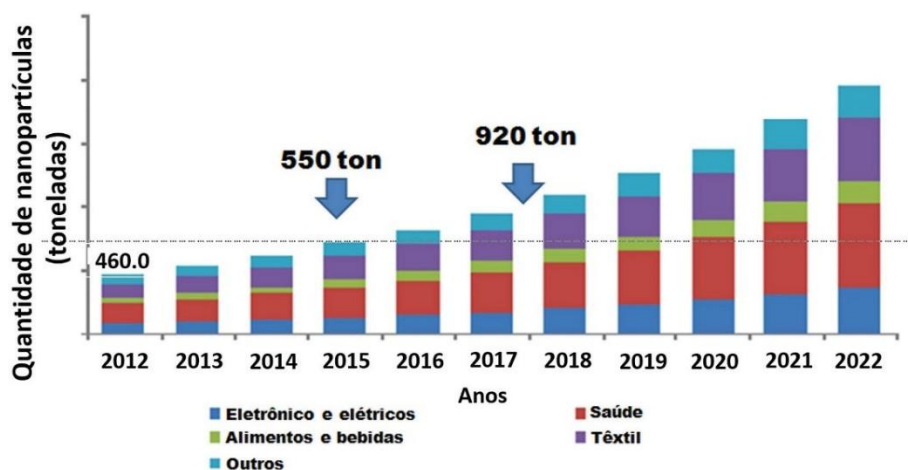
A prata é moldável e maleável, possui elevada condutividade térmica e elétrica, além de ser um forte oxidante comparado à maioria dos outros metais. Tais características despertaram

interesse de pesquisadores de diferentes áreas na prata em escala nanométrica desde o início da nanotecnologia.

Nanopartículas de prata apresentam aplicações promissoras em diversos campos da ciência e tecnologia (CARVALHO, 2019), por exemplo, condutores elétricos, contatos elétricos, catálise, fotografia, espelhos, sistemas de filtração de água e piscina, conversores de energia solar, sensores químicos, cosméticos, produtos têxteis e medicina (REIDY *et al*, 2013).

As nanopartículas de prata têm um vasto campo de aplicações na medicina, na biotecnologia, em cosméticos, na indústria têxtil, em produtos eletrônicos e para acondicionamento (LEM *et al*, 2012). Atualmente, as nanoAg são o tipo de nanopartícula mais produzida e comercializada em todo o mundo, estando presentes em praticamente metade dos produtos que contêm nanopartículas em suas composições (DUCHEYNE, 2017).

Figura 6 - Campo de aplicações e produção em toneladas de nanoAg.



Fonte: Durán *et al* (2019).

As nanopartículas de prata ganham destaque quando se trata de ação desinfetante e antisséptico. Entretanto, o número de aplicação da nanop prata (NanoAg) vem aumentando mais recente devido outra ação pouco difundida, sua ação anticorrosiva. Novas pesquisas que tratam de sua atividade anticorrosiva têm demonstrado isso por meio de resultados empíricos, não esclarecendo seu mecanismo de atuação (DURÁN *et al*, 2019).

Além disso, características como atividade fotocatalítica, propriedades óticas, térmicas e de alta condutividade elétrica tornam essas nanopartículas ainda mais atrativas, tornando seu uso possível nas mais diversas áreas supracitadas (FIRDHOUSE & LALITHA, 2015).

Entretanto, a aplicação de nanoAg na pavimentação asfáltica foi pouco explorada. Olabemiwo *et al* (2020) avaliaram a aplicação de nanopartículas de prata (AgNPs) como



potencial material antioxidante para o ligante asfáltico natural Agbabu (ANB). As proporções utilizadas para a modificação foram de 1,5, 3 e 4,5% por peso de ligante e o envelhecimento a longo prazo foi realizado termicamente nas amostras e submetidas a análise por meio de FTIR. Os resultados mostraram que a incorporação de AgNPs em ANB proporcionou redução na área do pico de carbonila, implicando redução progressiva do valor do índice de carbonila com o aumento da quantidade de AgNPs, essas mudanças foram atribuídas ao potencial antioxidante dessas nanopartículas. O mecanismo do efeito antioxidante das AgNPs é proposto como sendo devido a eliminação do radical livre produzido no processo de oxidação.

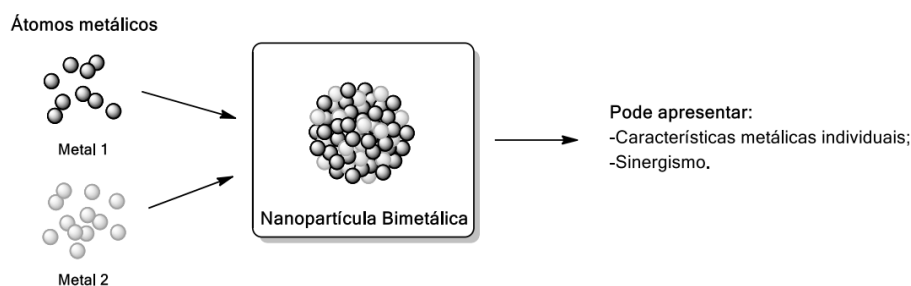
Ainda analisaram o ANB incorporado com AgNPs por meio de ensaios físicos e reológicos, onde os valores de temperatura do ponto de amolecimento aumentaram e o valor da penetração reduziu conforme a quantidade de nanopartícula aumentou. O módulo de cisalhamento foi determinado usando o reômetro de disco oscilante, que, como resultado, mostrou que o ligante com adição das nanopartículas se tornou menos propenso a trincas por fadiga e deformação permanente tanto em temperaturas mais baixas, como em temperaturas mais altas. Assim, a incorporação das AgNPs ao ANB se mostrou favorável a melhoria da vida útil devido sua atividade antioxidante.

#### 2.4. Nanopartículas bimetálicas

As nanopartículas bimetálicas (BNPs) surgiram como uma alternativa às nanopartículas metálicas, uma vez que exibem propriedades diferenciadas devido à interação eletrônica aumentada existente entre os metais individuais. Além disso, alguns autores relataram uma menor toxicidade *in vitro* e maior atividade catalítica e antimicrobiana das nanopartículas bimetálicas quando comparadas às nanopartículas metálicas (SANTOS, 2022).

Nanopartículas bimetálicas são compostos por dois metais diferentes, têm atraído um interesse maior do que as nanopartículas monometálicas, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico (SHARMA *et al*, 2016). A Figura 7 ilustra uma provável representação de uma estrutura características das BNPs.

Figura 7 - Representação da provável estrutura das BNPs.



Fonte: Kisukuri (2018).

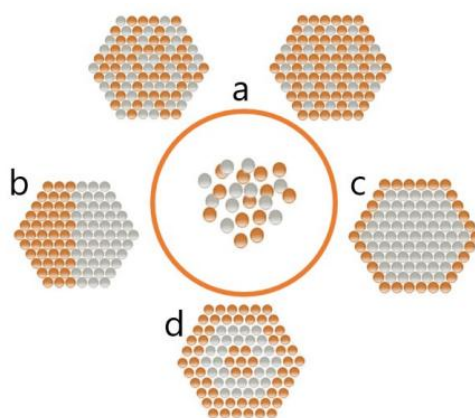
Os metais constituintes e seu tamanho nanométrico determinam as propriedades das nanopartículas bimetálicas. Estes são sintetizados pela combinação de diferentes arquiteturas de nanopartículas metálicas. Na verdade, eles oferecem a tendência de otimizar a energia da banda de absorção de *plasmon* da mistura metálica, o que nos oferece uma ferramenta multiuso (SHARMA *et al*, 2019).

Essas propriedades podem diferir daquelas monometálicas elementares e incluem efeitos ópticos, eletrônicos, térmicos e catalíticos dependentes de tamanho único. Extensos estudos no campo das nanopartículas bimetálicas começaram há apenas uma década.

Diferentes métodos têm sido propostos para sua preparação e caracterização detalhada. Atualmente, os pesquisadores estão focados em preparar seletivamente novas nanopartículas bimetálicas em diferentes formas, como ligas, núcleo-casca e agregado de contato.

Nanopartículas bimetálicas podem ser classificadas em: (i) ligas bimetálicas, (ii) dímeros bimetálicos, (iii) estruturas *core-shell* (núcleo-casca), e (iv) sistema multicamadas (OLEKSZYSZEN, 2020). Ainda segundo a mesma autora, a síntese de nanopartículas bimetálicas pode ser realizada por diferentes métodos, como corredução dos metais, decomposição térmica, redução eletroquímica, crescimento mediado por semente, substituição galvânica, precipitação química, entre outros. A Figura 8 ilustra essa classificação que as BNPs podem possuir.

Figura 8 – Representação esquemática de possíveis estruturas que as BNP's podem apresentar: a) ligas randômicas e ordenadas; b) dímeros bimetálicos; c) *core-shell*; d) multicamadas.



Fonte: Olekszyzen (2020).

As estruturas do tipo “liga” apresentam-se distribuídas de forma aleatória, geralmente são produzidas por redução simultânea de ambos os metais ou pela junção das nanopartículas bimetálicas entre metais nobres e metais de transição leves. Já as estruturas do tipo “*core-shell*” se encontram com formato tipo concha, são produzidas por redução subsequente do primeiro metal para formar um núcleo seguido pela redução de dois íons metálicos para se revestir, havendo presença de duas regiões, um núcleo de átomo de um metal, sendo recoberto por outro átomo do metal oposto (LU, 2013). As demais estruturas citadas trata-se de variações dessas citadas.

Para a escolha do método de síntese é necessário levar em consideração os potenciais de redução dos metais a serem combinados em uma BNP. Em geral, os metais são elementos caracterizados pela presença de um grande número de orbitais de valência que podem doar ou aceitar elétrons. A formação de uma ligação metal-metal pode produzir grandes perturbações nas propriedades eletrônicas de um metal. Dessa maneira, as propriedades das BNP's dependem fortemente, não apenas da sua estrutura geométrica e tamanho, mas também da composição e ordenação química (OLEKSZYSEN, 2020).

À medida que mais aplicações são percebidas, os métodos para a preparação de BNP's com tamanho, forma e estrutura controlados estão ganhando atenção significativa (OLEKSZYSEN, 2020). Segundo Basso (2019) nanopartículas bimetálicas são utilizadas em diversas aplicações científicas e tecnológicas como aumentar a capacidade de permeação, diagnóstico e fabricação de vacinas, agente teranóstico e biomédicas.

Sena (2019) relatou em seu trabalho que as BNP's possuem aplicação interessante como removedoras de poluentes, apresentando pesquisas conforme na Tabela 2 nessa linha. Portanto,

demonstrando-se assim, com alta reatividade, potencial para liberar íons e ampla gama de catálise heterogênea, essas nanopartículas podem proporcionar aos ligantes asfálticos maiores resistências a oxidação.

Tabela 2 - Trabalhos relatados por Sena (2019) sobre utilização de BNPs para remoção de poluentes.

Pesquisador	Nanopartícula bimetálica	Poluente
Marcelo <i>et al</i>	Fe-Ni	Acetamiprido
Nascimento <i>et al</i>	Cu-Fe-Zn	Corante têxtil
Cheng <i>et al</i>	Fe-Al	As (III)
Nascimento <i>et al</i>	Fe-Ni	Sulfentrazona
Bokare <i>et al</i>	Fe-Ni	Laranja Ácido 10
Chang, Lian & Zhu	Fe-Cu	γ-HCH
Saberi	Ni-Fe	Pb(II)
Wang, Chang & Mou	Au-Ag	CO
Kumar <i>et al</i>	Al-Fe	As(V)
Kim <i>et al</i>	Au-Cu	CO

Kisukuri (2018) explicou que as BNPs começaram a ser utilizadas como catalisadoras em reações orgânicas, visando aprimorar processos reacionais como aumento do rendimento reacional, barateio do custo reacional e busca por processos catalíticos mais “verdes”. Pesquisadores citados por ela, como Zhang & Toshima (2013) relataram que catalisadores de BNPs de Au/Pt para oxidação da glucose apresentaram atividade 10 vezes superior comparado as MNPs de Au. He *et al* (2003) obtiveram reação aumenta em 367 vezes com BNPs de Ag-Pd como catalisadora para hidrogenação de acrilato de metila quando comparada a MNP de Pd.

Em se tratando da utilização de BNPs, a literatura mostra que, nas mais diversas áreas, resultados mais significativos foram alcançados por essas nanopartículas quando comparadas com suas partes individuais (MNPs). Portanto, a partir disso, resolveu-se nessa pesquisa buscar resultados semelhantes utilizando as BNPs como modificadoras de ligantes asfálticos, com as ligas metálicas de Zn e Ag.

#### 2.4.1. Nanopartículas bimetálicas de Zn/Ag

Propriedades como maior proporção entre área de superfície e volume, mecanicamente sólidas, reativas quimicamente e fotossensíveis tornaram as nanopartículas bimetálicas de zinco prata apropriadas para usos médicos, terapêuticos e para que, mais recentemente, cientistas investiguem seu uso em outras áreas, como na engenharia (EHSAN *et al*, 2022).

Essas nanopartículas são naturalmente marrons e brancas, com propriedades fotossensíveis e eletrônicas simbióticas de maior magnitude, com presença de elétrons livres na superfície externa dessas nanopartículas (FAISAL *et al*, 2021).

Já as propriedades magnéticas dessas nanopartículas são de grande interesse para pesquisadores de um amplo campo, incluindo catálise homo e heterogênea, fluidos magnéticos, armazenamento de dados de ressonância magnética, biorremediação como refinamento de água e biomedicina. A distribuição irregular de eletrônicos em nanopartículas é responsável por sua propriedade magnética (SINGH *et al*, 2018).

Além disso, com relação as suas propriedades mecânicas, são atribuídas as nanopartículas bimetálicas de zinco prata, resistências ao atrito, adesão, tensão e deformação, o que caracteriza o desempenho dessas nanopartículas em condições de contato. Por fim, suas propriedades térmicas permitem atribuir a soluções com essas nanopartículas dispersas maior condutividade térmica em comparação com soluções de transferência de calor, óleo de motor e da água em temperatura ambiente. Ainda se relata que soluções contendo essas nanopartículas revelam condutividade térmica avançada (RANI & KUMAR, 2021).

A partir do que foi apresentado, relacionando as propriedades fornecidas pelo óxido de zinco com as de outro material, como a prata, é possível obter um nanocompósito mais eficiente para determinadas aplicações, exemplificadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Aplicações das nanopartículas bimetálicas ZnAg.

Nanopartícula bimetálica	Pesquisador	Aplicação
Zn-Ag	Ambujakshi <i>et al</i>	Antioxidante
	Ibănescu <i>et al</i>	Antimicrobiana
	Jaffri & Ahmad	Antisséptico
	Nagaraju <i>et al</i>	Detecção de metais pesados
	Abbas <i>et al</i>	Fotocatálise
	Khan, Saeed & Khan	Degradação de poluentes
	Pal <i>et al</i>	Biossensores
Rajendran <i>et al</i>	Anticâncer	

Ferreira *et al* (2016) estudaram as propriedades antimicrobianas de materiais bimetálicos Zn-Ag suportados por zeólita tipo Y de sódio (NaY) contra *E. coli* e *Bacillus subtilis* (espécies de bactérias), bem como *Saccharomyces cerevisiae* e *Candida albicans* (espécies de levedura). Esses materiais foram sintetizados empregando um método de troca iônica em zeólita comercial com estrutura de faujasita com diferentes concentrações de solução de  $\text{AgNO}_3$  mantendo a concentração de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seguido de calcinação a  $500^\circ\text{C}$  por 8 h. A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) nesses materiais indicou uma distribuição desigual de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$  em toda a estrutura da zeólita. Dentre as estruturas sintetizadas (NaY,  $\text{Ag}_{0,010}\text{-Y}$ ,  $\text{Ag}_{0,025}\text{-Y}$ ,  $\text{Ag}_{0,050}\text{-Y}$ ,  $\text{Zn}_{0,05}\text{Ag}_{0,01}\text{-Y}$ ,  $\text{Zn}_{0,05}\text{Ag}_{0,025}\text{-Y}$  e  $\text{Zn}_{0,05}\text{Ag}_{0,05}\text{-Y}$ ), a maior inibição microbiana contra espécies de bactérias e leveduras foi obtida por  $\text{Zn}_{0,05}\text{Ag}_{0,025}\text{-Y}$ , com um valor característico de concentração inibitória mínima (CIM) de 0,10 mg/ml que pode ser atribuído ao efeito sinérgico entre as espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$  devido ao seu estado de valência e sítio na estrutura da zeólita.

Pereyra *et al* (2014) relataram um material bimetálico  $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$  auxiliado por zeólito tipo A de sódio (NaA) exibindo ação antimicrobiana contra *Aspergillus niger*. Nesse trabalho, a síntese hidrotérmica seguida de troca catiônica foi empregada para sintetizar NaA contendo diferentes concentrações de  $\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$ , que foram incorporados em revestimentos base água para investigar a atividade antifúngica. Observou-se que a amostra de zeólita com  $[\text{Ag}^+] = 100 \text{ mg L}^{-1}$   $[\text{Zn}^{2+}] = 90 \text{ mg L}^{-1}$  obteve uma inibição de crescimento comparável à obtida com  $230 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+$ , indicando melhor desempenho do material bimetálico em relação ao material monometálico.

Hagelstein *et al* (2022) relataram que a baixa resistência do zinco o torna insuficiente para a maioria dos usos clínicos, entretanto pesquisas já provaram que essa resistência pode ser significativamente aumentada pela liga de prata. A partir disso, eles estudaram as propriedades mecânicas das ligas de zinco prata (ZnAg) e ligas de zinco prata titânio (ZnAgTi) para uso como implantes bioabsorvíveis. Os resultados mostraram que, comparado ao zinco puro, a resistência à tração foi significativamente aumentada com o aumento do teor de prata para ambas as ligas, com um aumento no alongamento na fratura entre 20 e 30% para ZnAg e entre 15 e 20% para ZnAgTi. Portanto, as nanopartículas bimetálicas de ZnAg se mostraram mais promissoras em comparação ao ZnO para uso com implantes bioabsorvíveis para osteossíntese.

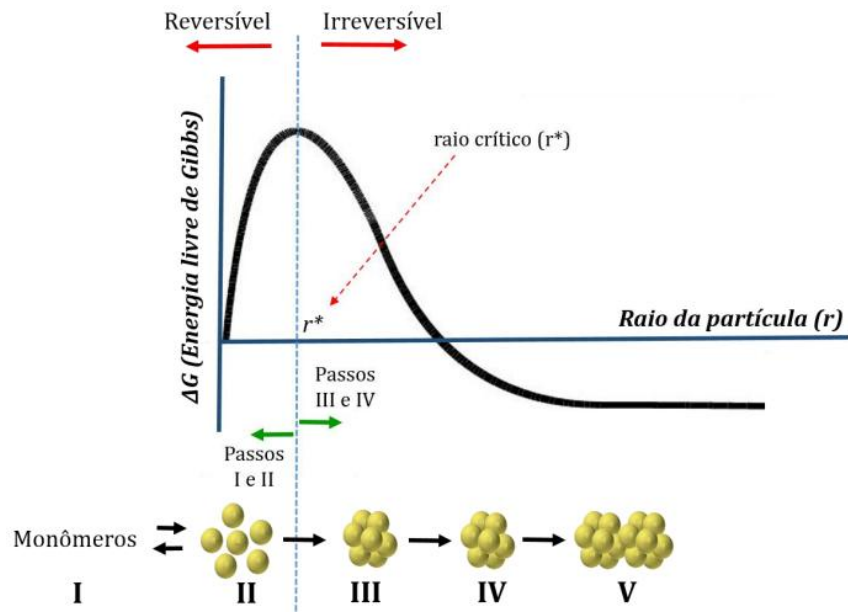
A partir do que pode ser observado e relatado na literatura, é provável que as nanopartículas bimetálicas de ZnAg proporcione aos ligantes asfálticos benefícios mais significativos comparados as incorporações individuais dos compostos. Portanto, mediante a isso, essa pesquisa pretende buscar melhores desempenhos de ligantes asfálticos devido a incorporação de nanopartículas de ZnAg. A avaliação do desempenho dos ligantes se deu por meio de avaliação reológica.

## 2.5. Modificação superficial de nanopartículas

A síntese de nanopartículas envolve a cristalização, partindo de uma mistura líquida se obtêm cristais de um dos componentes da mistura. Na cristalização criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas e/ou partículas a aproximarem-se e a agruparem-se em estruturas altamente organizadas, os cristais.

A cinética na cristalização é determinada por dois fenômenos principais: nucleação e crescimento. A nucleação é o evento onde as partículas do sistema se agrupam formando núcleos termodinamicamente estáveis da nova fase, e o crescimento é o evento no qual os núcleos crescem formando cristais com fronteiras bem definidas. Essas etapas estão ilustradas na Figura 9.

Figura 9 - Etapas de nucleação e crescimento de partículas.



Fonte: Adaptado de Leite & Ribeiro (2012).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é uma grandeza termodinâmica elaborada por Josiah Willard Gibbs em 1883 para prever a espontaneidade de uma reação. Segundo Gibbs essa propriedade pode ser definida em termos da energia livre de Gibbs, de acordo com a Equação 1 e Equação 2.

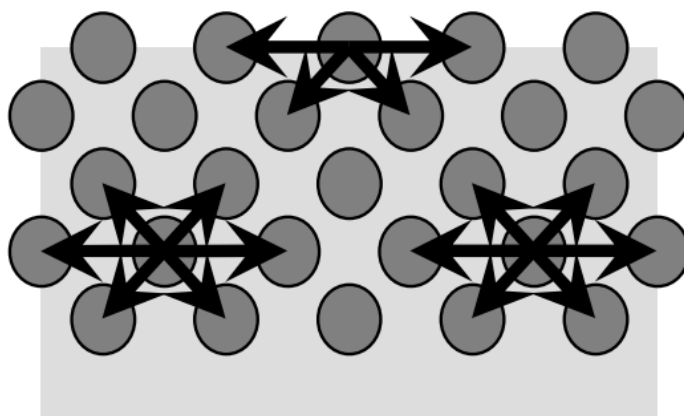
$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \sum \mu_i d_n \quad \text{Equação 1}$$

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad \text{Equação 2}$$

Em cristais, um átomo no interior está ligado a outros 12 átomos, entretanto, os átomos na superfície ligam-se com apenas 9 átomos, portanto 75% da sua energia está estabilizada, conforme ilustrado na Figura 10. Essa condição proporciona na região superficial um excesso de energia e a soma delas torna-se uma propriedade termodinâmica conhecida como energia livre de Gibbs de superfície, supracitada.



Figura 10 - Átomos da superfície possuem menos ligações do que átomos do interior.



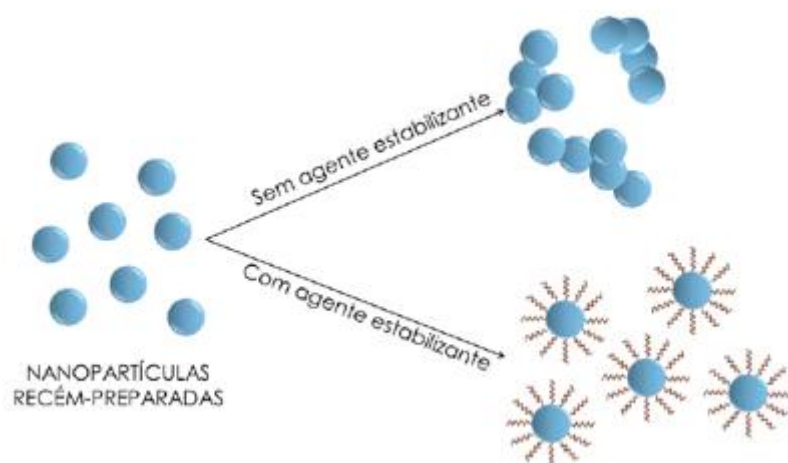
Materiais em escala nanométrica possuem uma série de mudanças nas propriedades físicas quando comparadas com materiais em demais escalas. Dois dos principais fatores responsáveis por essas mudanças são o aumento da razão entre a área de superfície e o volume, e a dimensão da partícula.

Em razão desses fatores, os nanomateriais são termodinamicamente instáveis, devido ao excesso de energia que apresentam. Esse excesso deve-se a deficiência de coordenação química dos átomos da superfície, favorecendo assim ao crescimento dos grãos (CHIANG *et al.*, 1997). Para solução disso, recentemente, tem se buscado realizar uma abordagem termodinâmica para reduzir a energia de superfície e controlar o tamanho do grão (MIAGAVA, 2015). Termodinamicamente, um sistema está em equilíbrio quando apresenta o menor valor possível de energia livre de Gibbs.

A redução dessa energia pode ser realizada a partir da introdução de substâncias dopantes, ou agentes estabilizantes, que se agreguem a superfície das nanopartículas conforme ilustra a Figura 11. Entretanto, esse método não é completamente compreendido por motivo da falta de dados experimentais precisos, pois os métodos utilizados para medição de energia de superfície são complexos e custosos.

Como forma de contribuir com a literatura por meio de dados experimentais de nanopartículas modificadas superficialmente, essa tese propôs aplicar, como modificador de propriedades de ligantes asfálticos, nanopartículas bimetálicas de ZnAg modificadas superficialmente com o agente estabilizante oleilamina, uma amina de cadeia longa, e obter dados físicos, químicos, microestruturais e reológicos dos ligantes modificados por essas nanopartículas.

Figura 11 - Introdução de agentes estabilizantes na superfície das nanopartículas.



Sistemas com nanopartículas bem dispersas geralmente resultam em maiores benefícios as propriedades dos materiais por não possuírem espaços vazios que existem em aglomerados, que se tornam em espaços preferenciais para ocorrer falhas e trincas, além disso a redução da área superficial causada pela aglomeração reduz também a performance das nanopartículas. Portanto, a modificação superficial melhora a estabilidade de dispersão das nanopartículas em matrizes poliméricas.

Sousa Neto (2019) também avaliou a incorporação 3, 5 e 7% de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) modificadas superficialmente por 3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane (GPTMS) por meio de ensaios físicos e reológicos. Os resultados mostraram que os ligantes modificados se tornaram entre 20 e 25% mais rígidos e viscosos, houve também ampliação da faixa de temperatura utilizável (PG), aumento da resistência a trincas por fadiga, portanto maior vida útil relacionada a esse defeito, e maior resistência a deformação permanente. A incorporação das nanopartículas modificadas superficialmente se mostrou, portanto, benéfico para as propriedades dos ligantes.

Karnati *et al* (2019) modificaram superficialmente nanopartículas de sílica por (3-aminopropil)trióxissilano (APTES) para melhorar sua dispersão em ligantes asfálticos e avaliaram as propriedades antienvhecimento por meio da reologia desses ligantes. Os ligantes asfálticos que continham nanopartículas de sílica (SNPs) modificadas superficialmente (APTES-SNPs) demonstraram incrementos de resistência ao envelhecimento oxidativo na ordem de 50 a 70 %, evidenciado por suas propriedades reológicas, comparados aos ligantes com adição de SNPs não modificados.

Marinho Filho *et al* (2022) estudaram a modificação superficial de nanopartículas de dióxido de titânico ( $\text{TiO}_2$ ) com oleilamina, ácido oleico e álcool benzílico a partir da incorporação delas em ligantes asfálticos CAP 50/70 e CAP 55/75-E e avaliação por meio de ensaios físicos, químico e reológicos. A modificação superficial se mostrou positiva para o modificador oleilamina, pois gerou resultados com maiores temperaturas de trabalho e menores índices de envelhecimento para os ligantes. Além de aumento no valor do parâmetro A do ensaio de resistência a fadiga, refletindo em maior integridade do material, portanto, maior resistência a trincas ocasionadas por fadiga.

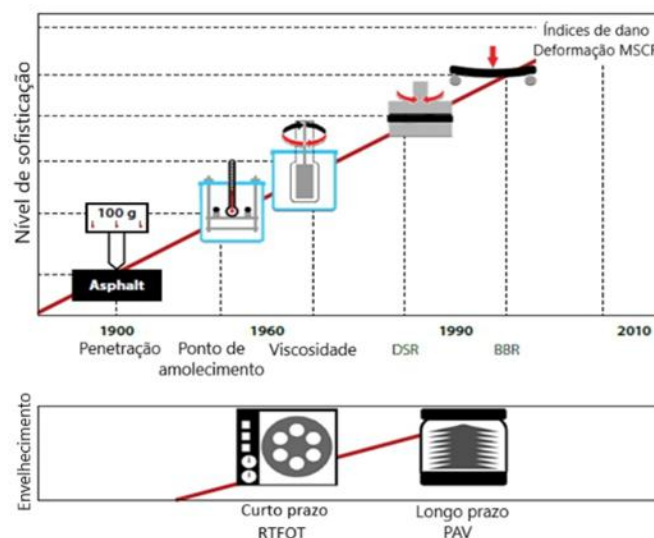
## 2.6. Reologia dos ligantes asfálticos

Reologia é a parte da física que investiga as propriedades e o comportamento mecânico dos corpos que sofrem deformação (sólidos elásticos) ou escoamento (fluido-líquido ou gás) devido a ação de uma tensão de cisalhamento.

A norma ASTM D 7175/2015 estabelece procedimentos para a determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos e os padrões de uso dos reômetros para ensaios, regulando limites mínimos e máximos.

O avanço dos métodos dos ensaios reológicos é representado pela Figura 12. Ensaios como penetração e ponto de amolecimento, vigentes em alguns países como Brasil, permitem avaliar parâmetros de dureza dos ligantes asfálticos. Já as medições de viscosidade utilizando a reologia seguem métodos cinemáticos e dinâmicos para avaliar essa propriedade dos ligantes.

Figura 12 - Avanço dos métodos de ensaios reológicos.



Fonte: Adaptado de Bredenhann, *et al* (2019).

Os ensaios comumente realizados para a caracterização reológica dos ligantes asfálticos consistem em colocar uma amostra circular de ligante, com tamanhos padronizados a depender do ensaio a ser realizado, em um sistema de duas placas paralelas, com diâmetro e distância entre placas (gap) definidas. Uma força de torção é aplicada pela placa superior (rotacional), cisalhando a amostra.

É possível observar o comportamento da tensão com relação a taxa de cisalhamento, assim como a viscosidade com relação a taxa de cisalhamento, assim como o comportamento dos módulos elástico ( $G'$ ), viscoso ( $G''$ ), complexo ( $G^*$ ), do ângulo de fase ( $\delta$ ), e dos parâmetros  $G^* \cdot \sin \delta$  e  $G^* / \sin \delta$ .

Os ligantes asfálticos são materiais complexos e apresentam comportamento elástico e viscoso, dependendo de fatores como temperatura, nível de tensão e tempo de atuação do carregamento, daí serem comumente referidos como materiais viscoelásticos.

Um material viscoelástico combina o comportamento elástico, no qual o material armazena o trabalho aplicado e recupera sua conformação original após a remoção das cargas aplicadas, e o comportamento viscoso, no qual o material deforma permanentemente sob carregamento e dissipa o trabalho aplicado principalmente na forma de deformação permanente (MOTHÉ, 2009).

O aumento de temperatura, ou do tempo de aplicação da tensão, faz com que o ligante se comporte como um líquido newtoniano, podendo ser descrito como o valor da viscosidade independentemente da taxa de cisalhamento.

Essa taxa de cisalhamento pode ser denominada de grau de deformação ou gradiente de velocidade, sendo definida por meio da relação entre a diferença das velocidades entre duas partículas ou planos vizinhos entre eles, segundo a Equação 3:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{Equação 3}$$

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

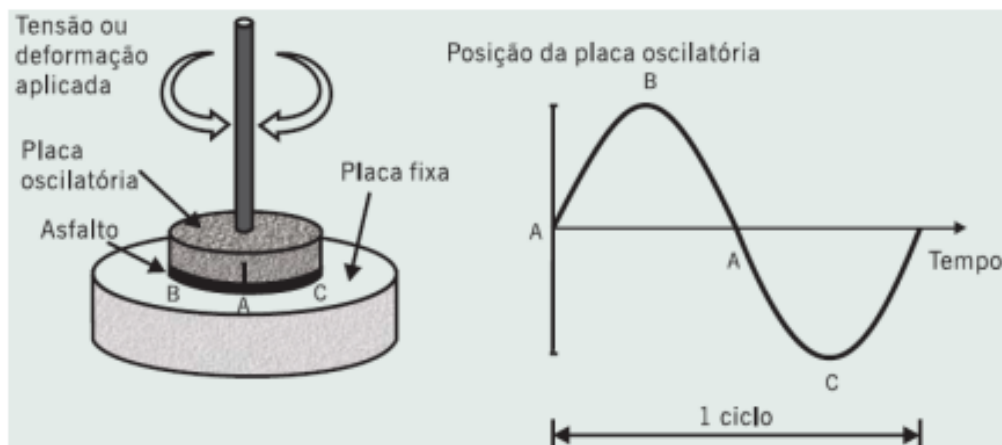
Propriedades como viscosidade, rigidez, elasticidade, deformação ao longo do tempo (fluência) e taxa de relaxação são de grande interesse para estudar a reologia dos ligantes asfálticos.

Por se tratar de material termossensível, alguns parâmetros reológicos são empregados na caracterização destes materiais nas diversas faixas de temperatura que estão submetidos ao longo do processamento das misturas asfálticas e da vida útil dos pavimentos.

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

Essa análise é realizada no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) que é utilizado na metodologia SUPERPAVE. Esse equipamento é utilizado para mensurar propriedades do ligante asfáltico a variadas temperaturas e taxas de carregamento típicas do tráfego. A Figura 13 ilustra o funcionamento do reômetro, que submete uma amostra de ligante a tensões oscilatórias ou deformações senoidais por meio de duas placas paralelas, onde uma gira e a outra se mantém fixa.

Figura 13 - Funcionamento do DSR.



Fonte: Bernucci *et al* (2010).

A utilização dos ensaios reológicos nos ligantes asfálticos permitem a associação com ensaios mecânicos realizados nas misturas asfálticas, possibilitando a comparação do comportamento e a influência do ligante na mistura asfáltica (MARINHO FILHO, 2017).

Os ensaios reológicos reconhecidos na literatura por possibilitar estas comparações são:

- grau de desempenho (PG – performance grade);
- ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR);
- varredura linear de amplitude (LAS).

Oliveira (2022) relatou que, devido ao aumento das solicitações impostas pelo tráfego pesado e condições adversas de temperatura, os pavimentos rodoviários do Brasil estão apresentando um desempenho abaixo e vida útil reduzida em relação ao previsto. Com isso, o uso de ligantes asfálticos modificados para melhorar o desempenho está sendo colocado em prática. Para isso, é necessário que a caracterização desses novos ligantes asfálticos seja realizada por meio de ensaios reológicos, que tem permitido uma melhor compreensão e maior precisão na previsão do comportamento desses ligantes.

Seguindo o mesmo relato de Oliveira (2022), diversos outros pesquisadores (Melo *et al*, 2023; Enieb *et al*, 2023; Zhou *et al*, 2023; Neto *et al*, 2023; Broering *et al*, 2024; Mohammed & Abed, 2024) utilizaram dos ensaios reológicos para caracterizar e determinar o comportamento de ligantes asfálticos incorporados com nanopartículas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CNT, nanoargilas).

#### 2.6.1. Grau de desempenho

A metodologia SUPERPAVE, mediante especificação AASHTO M323 (2017b), preconiza que os ligantes asfálticos devem atender a critérios com base no clima e no tráfego a qual estará submetido em serviço. Com relação as temperaturas, máximas e mínimas, essas são estimadas por meio de uma série histórica de localidades próximas onde serão aplicados os ligantes nas camadas de revestimento.

Com isso, a metodologia SUPERPAVE passou a classificar, por meio do seu grau de desempenho (PG), os ligantes asfálticos em graus de temperaturas máximas e mínimas no qual o ligante deve cumprir com as propriedades desejadas, como por exemplo, um ligante com especificação PG 64-10, que tem essas propriedades até uma temperatura máxima de  $64^\circ\text{C}$  e a temperatura mínima de  $-10^\circ\text{C}$ .

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

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

Leite *et al* (2021) calcularam os graus de desempenho dos ligantes asfálticos (PG) para o Brasil, considerando dados de temperatura do ar entre os anos de 2000 e 2020, com análise de dados de 1002 estações meteorológicas oriundas do banco de dados do INMET. Para determinação dos PGs locais, eles utilizaram modelos de previsão da temperatura do pavimento especificado pela SHRP e geraram mapas com o PG desejado aos ligantes asfálticos em respectivas localidades brasileiras com diferentes níveis de confiabilidade (50, 90 e 98%). Eles encontraram que, na maior parte do país e com níveis de confiabilidade de 90 e 98%, o PG de alta temperatura foi de 64°C, já para o nível de confiabilidade de 50%, o PG de alta indicado para a maior parte das localidades analisadas foi de 58°C.

#### 2.6.2. Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)

Na tentativa de avaliar mais aproximado a deformação permanente sob cargas cíclicas, o ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (*Multiple Stress Creep and Recovery – MSCR*) foi introduzido em ligantes asfálticos, permitindo uma melhor discriminação do seu comportamento.

A AASHTO T350/2018 define o ensaio de MSCR como um método utilizado na identificação da presença de resposta elástica do ligante asfáltico e a mudança desta resposta sob dois níveis de tensão distintos a temperatura específica.

Esse ensaio deve ser realizado na temperatura máxima de desempenho (PG) do ligante asfáltico após o procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFO. Neste são aplicados 20 ciclos de tensão ao ligante asfáltico, sendo os 10 primeiros ciclos sob tensão de 0,1 kPa e os demais sob tensão de 3,2 kPa. A duração de cada ciclo é de 10 segundos, compreendendo para cada um a aplicação de carga durante 1 segundo e relaxação de carga durante 9 segundos.

Ao final dos ciclos de tensão controlada são obtidos os parâmetros por meio dos valores das 3 leituras de deformação ocorrida em cada ciclo, as quais são a recuperação no início da fluência ( $\epsilon_o$ ), após a aplicação da tensão controlada ( $\epsilon_c$ ) e após o tempo de recuperação da amostra ( $\epsilon_r$ ).

Os resultados obtidos no ensaio MSCR podem ser utilizados tanto para os ligantes asfálticos puros como para ligantes asfálticos modificados, eliminando assim a necessidade de ensaios adicionais para avaliação de desempenho de ligantes asfálticos modificados para temperaturas altas.

Esse ensaio permite a eliminação de ligantes muito sensíveis à tensão devido aos critérios propostos pela AASHTO M332 (2021) e a Federal Highway Administration (FHWA,

2010) presentes na Tabela 4 e Tabela 5, os quais avaliam a suscetibilidade à deformação permanente.

Tabela 4 - Classificação dos ligantes asfálticos quanto ao valor do Jnr (AASHTO M332).

Propriedade	Valor máximo (em kPa <sup>-1</sup> )	Tipo de Tráfego	Número de passadas de um eixo padrão simples (ESAL)
Jnr a 3200 Pa e na temperatura máxima do PG	4,5	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
	1,0	Muito Pesado (V)	> 30 milhões
	0,5	Extremamente Pesado (E)	> 100 milhões

Tabela 5 - Recomendação de valores mínimos do percentual de recuperação (FHWA 2010).

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

### 2.6.3. Varredura linear de amplitude

O parâmetro  $G^* \sin \delta$  foi usado como método de previsão da resistência à fadiga de ligantes asfálticos, contudo, estudos desenvolvidos no SHRP detectaram fraca correlação entre esse parâmetro e a sua resistência à fadiga. Isso ocorre devido o ensaio ser executado na faixa de viscosidade linear, enquanto danos por fadiga acontecem na faixa de viscosidade não-linear e com altas deformações (GAMA, 2016).

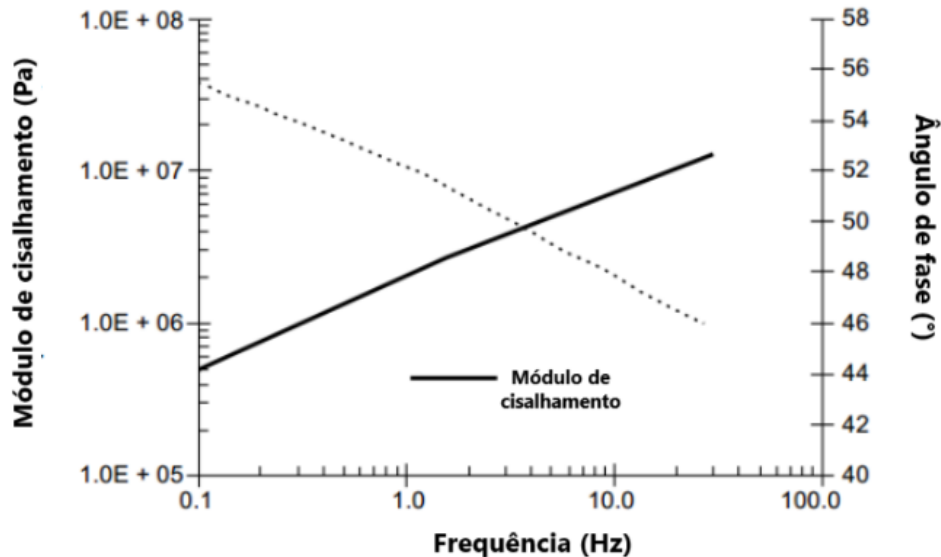
A partir disso, a metodologia SUPERPAVE adotou a AASHTO T391-20 que corresponde a metodologia do ensaio de LAS utilizada para determinação da resistência ao dano de ligantes asfálticos por meio da aplicação de carregamentos cíclicos empregando amplitudes de carga linearmente crescentes.

O ensaio LAS é composto de duas fases. Na primeira fase é realizada uma varredura de frequência (entre 0,2 e 30 Hz com amplitude de deformação de 0,1%) aplicada ao ligante



asfáltico, no regime de viscoelasticidade linear, para obtenção das características reológicas do material e do parâmetro  $\alpha$ , que representa as condições do material sem danos.

A segunda fase apresenta uma varredura de amplitude de deformação, partindo de deformações de 0,1% até 30% com aplicação de carga na frequência de 10 Hz.



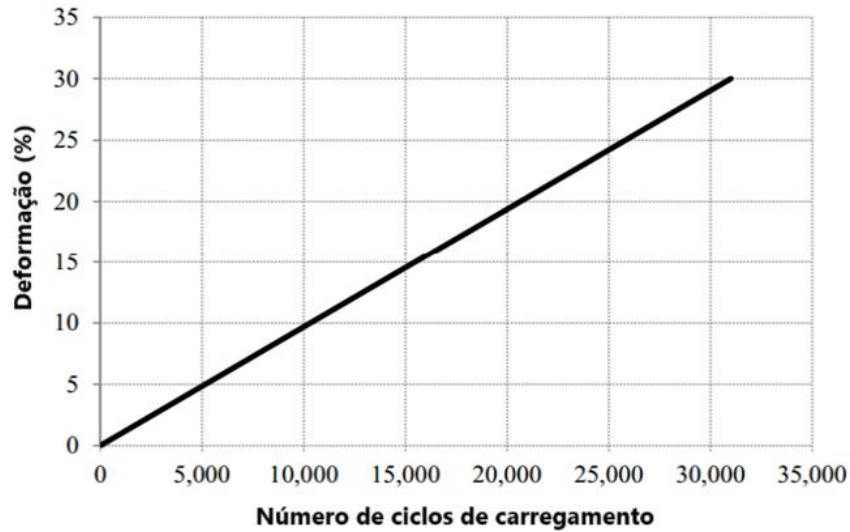
Fonte: Adaptado de AASHTO TP 101-14.

A teoria do dano viscoelástico contínuo (VECD) é utilizado para cálculo do parâmetro  $\alpha$ . O benefício principal da utilização desta teoria está no fato de que ela torna possível construir um modelo de dano do material para inúmeras condições. A aplicação do princípio VECD segue a teoria de Scharpery (1975), na qual a taxa de propagação do dano equivale a razão entre a energia do material, ou do trabalho realizado, pelo dano acumulado conforme Equação 4.

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \left( \frac{\partial W}{\partial t} \right) \alpha \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $t$  corresponde ao tempo,  $W$  ao trabalho executado,  $D$  é a intensidade do dano e  $\alpha$  a constante do material. O valor de  $\alpha$  é determinado por  $1+1/m$ , onde  $m$  é a inclinação da curva de relaxação  $\log E(t)/\log(t)$  para um dado material. A Figura 14 ilustra a segunda fase do ensaio em que são medidas as deformações induzidas em função do número de ciclos aplicados para acelerar o processo de dano à amostra.

Figura 14 - Varredura de amplitude no ensaio LAS.



Fonte: Pamplona (2013).

Os resultados da varredura de amplitude podem ser interpretados como sugerido por Kim *et al* (2006) e estão retratados na norma AASHTO T391-20. A partir do primeiro ponto deve ser iniciado o somatório do primeiro dano. Os dados incrementais de  $D(t)$  para cada ponto consecutivo devem ser somados ao valor de  $D(t)$  anterior. Este somatório deve ser realizado até o último ponto do teste.

Marinho Filho (2017) salienta que para cada ponto de um dado tempo  $t$ , os valores de  $C(t)$  e  $D(t)$  são calculados, assumindo que  $C$  em  $D(0)$  é 1, e  $D(0) = 0$ . A relação entre  $C(t)$  e  $D(t)$  podem ser definidos pela Equação 5:

$$C_t = C_0 C_1 (D)^{C_2} \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $C_0$  equivale a 1, o valor inicial de  $C_1$  e  $C_2$  são coeficientes de ajuste da curva por meio da linearização da equação adaptada de Hinz *et al* (2011), mostrado na Equação 6.

$$\log(C_0 - C_t) = \text{Log}(C_1) + C_2 \log(D_t) \quad \text{Equação 6}$$

Utilizando a Equação 5,  $C_1$  é calculado pelo anti-log do intercepto e  $C_2$  é calculado como a declividade da linha formada pelo  $\log(C_0 - C_t)$  versus  $\log D(t)$ . Para o cálculo de ambos,  $C_1$  e  $C_2$ , dados correspondentes a danos menores que 10 devem ser ignorados.

O valor de  $D(t)$  na falha equivale a  $D_f$ , dado pela Equação 7, sendo definido como a redução do módulo inicial  $|G^*|$  sob o pico de carga.

$$D_f = \left( \frac{C_0 - C_{\text{pico de carga}}}{C_1} \right) C_2^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 7}$$

Os parâmetros A e B para o dano de fadiga podem então ser calculados pelas Equação 8 e Equação 9.

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi C_1 C_2)^\alpha} \quad \text{Equação 8}$$

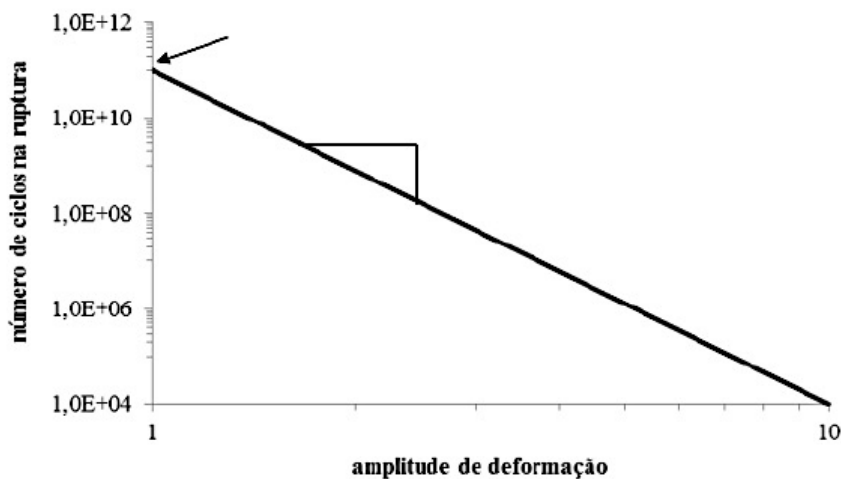
$$B = 2 \alpha \quad \text{Equação 9}$$

Por fim, a resistência à fadiga do ligante pode ser calculada conforme Equação 10.

$$N_f = A (\gamma_{m\acute{a}x}^{-B}) \quad \text{Equação 10}$$

A Figura 15 é conhecida como curva de fadiga onde é possível obter informações sobre o comportamento do ligante asfáltico com relação ao dano, em uma ampla faixa de deformações e de ciclos de carregamentos (HINTZ, 2012). A curva de fadiga fornece o número de ciclos até a falha ( $N_f$ ), que é um índice do volume de tráfego que seria suportado pelo material, em função da deformação aplicada, que é função da estrutura do pavimento.

Figura 15 - Modelo de fadiga do ligante proposto por Jonhson (2010).



Fonte: Pamplona (2013).

Mannan *et al* (2015), Saboo & Kumar (2016), entre outros, comprovaram correlações satisfatórias existentes entre o parâmetro de vida de fadiga do ensaio LAS com ensaios de fadiga de misturas asfálticas, reforçando as vantagens do seu uso em comparação com ensaio de

varredura de frequência ou parâmetro  $G^* \sin \delta$ . Com isso, além dos tradicionais ensaios de ponto de amolecimento e penetração, a comunidade acadêmica buscou desenvolver novos critérios e avaliações de ligantes asfáltico.

Wang *et al* (2016) propuseram um modelo para definir a falha baseado em pseudodeformação máximo armazenado (PSE). Esse critério de falha pode ser acrescentado à modelagem S-VECD para previsões de desempenho de fadiga dos ligantes asfálticos.

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

Um outro critério foi desenvolvido recentemente com base na relação entre o ensaio LAS executado em ligantes asfálticos e fadiga uniaxial para misturas asfálticas de acordo com o dano contínuo viscoelástico simplificado. Underwood (2011) e Hintz *et al* (2011) propuseram o fator de fadiga do ligante (FFL) baseado na área abaixo das curvas de vida à fadiga entre níveis de deformação de 1,25% e 2,5% conforme calculado segundo a Equação 11 a partir do ensaio realizado na temperatura de 19°C.

$$FFL = ((\log N_{f,1,25\%} + \log N_{f,2,5\%})/2) * (\log 0,025 - \log 0,0125) \quad \text{Equação 11}$$

onde  $N_{f,1,25\%}$  é a vida de fadiga do ligante para uma deformação de 1,25% e  $N_{f,2,5\%}$  vida de fadiga do ligante para a deformação de 2,5%.

Possebon (2021) definiu limites para o FFL com base em um banco de dados nacional gerado pela Petrobras no Brasil. Esses limites são apresentados na Tabela 6, indicando uma classificação para a qualidade dos ligantes asfálticos quanto ao seu desempenho com relação a fadiga.

Tabela 6 - Classificação quanto a qualidade dos ligantes asfálticos em relação a fadiga pelo FFL segundo Nascimento (2021) *apud*. Possebon (2021).

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

Os autores acreditam que a capacidade de caracterizar e modelar o desempenho inerente à fadiga de um ligante asfáltico é imprescindível para se projetar misturas e pavimentos que não sejam suscetíveis a falhas prematuras por fadiga.

Um outro modelo de critério de falha foi proposto por Hintz (2012), baseado no comprimento da fissura na falha (af). O procedimento permite estimar o comprimento da fissura (a) e a taxa de crescimento da fissura (da/dN) por meio da

Equação 12 e

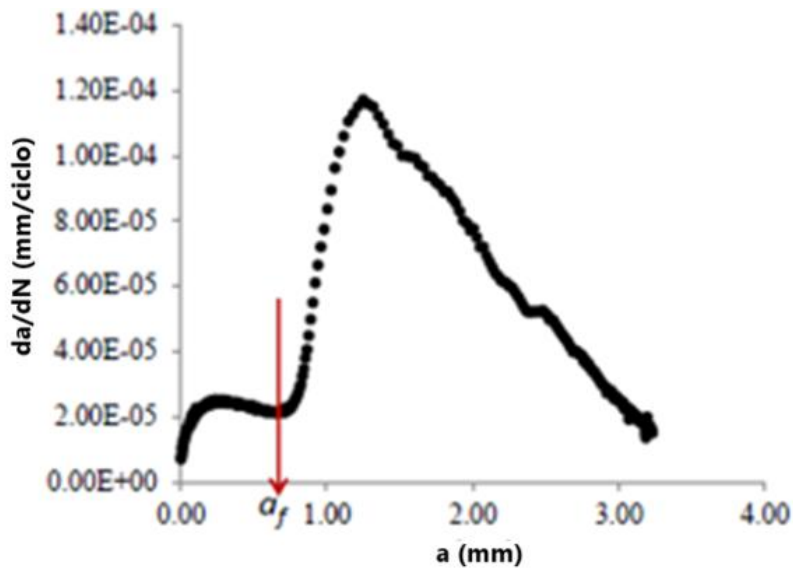
Equação 13. Com esse procedimento também é possível obter o FFL, também conforme Equação 11, a partir desse outro critério de falha.

$$a = 4 - 4x\left(\frac{\frac{T}{\varphi}}{\frac{T_i}{\varphi_i}}\right) \quad \text{Equação 12}$$

$$\frac{da}{dN} = \frac{\Delta a}{\Delta N} \quad \text{Equação 13}$$

A curva relacionando a taxa de crescimento de fissura pelo comprimento dela apresenta dois picos, conforme Figura 16 segundo Hintz (2012). Logo após o primeiro pico é possível observar uma rápida taxa de crescimento da fissura que determina o momento a partir do qual haverá uma rápida propagação das fissuras na amostra.

Figura 16 - Critério de falha af para o ensaio de LAS proposto por Hintz (2012).



Fonte: Adaptado de Hintz (2012).

Segundo Faxina *et al* (2020), esse parâmetro é utilizado como um índice para comparação de materiais. Um material que apresenta maior resistência a fissuração suporta um maior tamanho da fissura na falha, imediatamente antes que as fissuras se propaguem na amostra. Essa propriedade indica uma maior capacidade de resistir ao dano por fadiga.

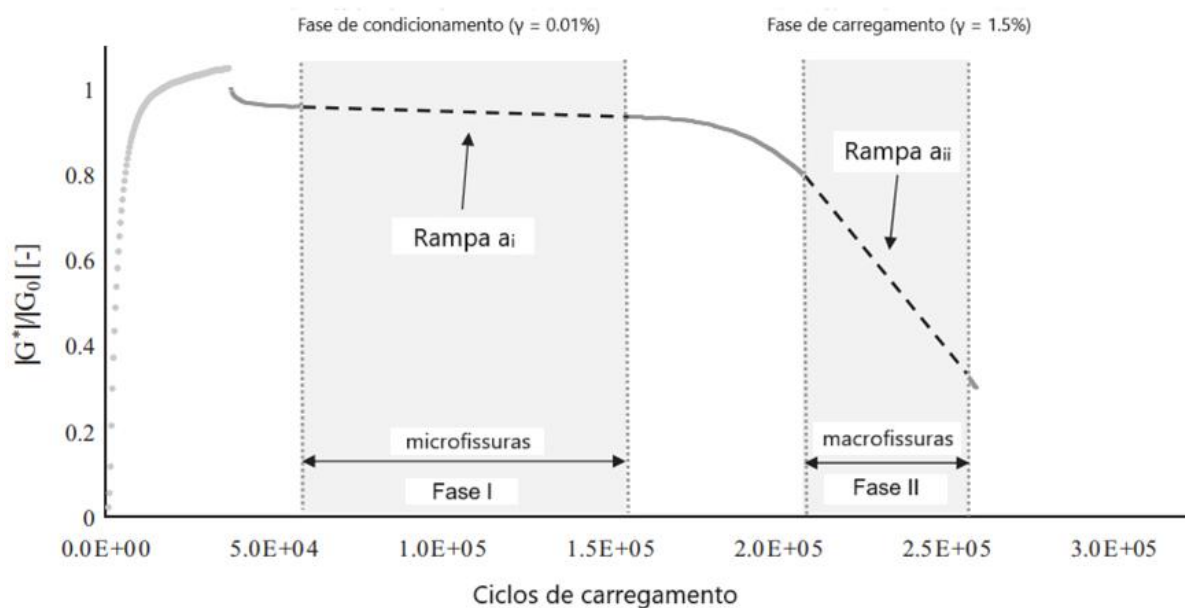
Baseado nisso, essa pesquisa desenvolveu os dois modelos de critério de falha e cálculo do FFL em suas amostras, bem como realizou uma comparação entre os critérios de PSE e da/dN a partir dos resultados do FFL.

#### 2.6.4. Varredura linear de amplitude *healing*

A capacidade de autorregeneração de ligantes asfálticos pode ser investigado por meio de testes de varredura de tempo interrompidos por períodos de descanso. Esse método é capaz de reproduzir a alternância entre as fases de carga e recuperação que realmente ocorrem no campo (BAHIA *et al*, 2011).

No decorrer dos períodos de descanso é possível monitorar o comportamento do módulo normalizado ( $|G^*|/|G^*_0|$ ) ao longo do tempo, podendo ser identificados estágios de um ensaio de fadiga típico, conforme ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Curva típica do ensaio de LAS *Healing* e identificação dos estágios de micro e macro fissuração.



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

Durante a fase de condicionamento ocorre um aumento nas propriedades mecânicas como consequência da estabilização térmica, com pequenas contribuições que podem ser atribuídas à natureza tixotrópica do ligante asfáltico. Após essa fase, ocorre a fase de carregamento, resultando em uma redução significativa do módulo de cisalhamento devido a não linearidade, aquecimento e tixotropia (BAAJ *et al*, 2005).

Os ligantes exibem uma resposta caracterizada pela redução, quase linear, da rigidez de acordo com o número de ciclos de carregamento (estágio I). Essa redução é associada a microfissuras como consequências do dano por fadiga, onde o valor absoluto da inclinação da linha de regressão formada nesse intervalo pode ser tomado como uma taxa de microfissuração. O estágio II é um resultado característico de todos os ensaios de fadiga, onde ocorre a propagação de macrofissuras, levando a uma diminuição significativa das propriedades mecânicas do ligante ensaiado, progredindo até o fim do ensaio (TAPSOBA *et al*, 2013).

De maneira semelhante ao estágio I, o valor da inclinação da linha de regressão do ensaio no estágio II pode ser assumido como indicador da taxa de de microfissuração. Conforme ilustra a Figura 17, a transição do estágio I (microfissuração) para o estágio II (macrofissuração) não é claramente definida. Vale salientar que a evolução do comportamento de ligantes asfálticos é semelhante a das misturas asfálticas, onde, após uma redução inicial na rigidez do material, um platô seguido de uma redução abrupta nas propriedades mecânicas são observados (TAPSOBA *et al*, 2013).

Recentemente houve uma abundância de descobertas laboratoriais (GARCÍA *et al*, 2014; NORAMBUENA-CONTRERAS & GARCÍA, 2016; GANJEI & AFLAKI, 2019) que demonstraram avanços significativos na melhoria do desempenho de autorregeneração dos ligantes asfálticos. Essas descobertas se enquadram principalmente em três categorias: adição de agentes de regeneração, aquecimento por indução e métodos de aquecimento por micro-ondas.

Aumentar as propriedades de autorregeneração dos ligantes asfálticos pode proporcionar aos pavimentos asfálticos uma maior vida útil. O ligante asfáltico pode ser modificado por polímeros (SBS, HDPE, borracha triturada, PPA, PE) ou nanomateriais. O tipo e a quantidade de modificadores usados determinam o quão bem o ligante modificado se autorregenera (JWAIA *et al*, 2024).

O uso de nanotubos de carbono como aditivo de autorregeneração foi investigado por pesquisadores como Santagata *et al* (2015), que relataram uma mudança significativa no desempenho de fadiga do asfalto quando o teor de CNT se aproxima de 1%.

Zhang *et al* (2022) estudaram a incorporação de nanotubos de carbono em ligantes asfálticos e os resultados mostraram que o índice de fluxo do ligante para as fissuras foi reduzido pelo uso das CNT e, portanto, aumentou a temperatura inicial de autorregeneração. À temperatura ambiente, nenhuma variação nos efeitos de autorregeneração foi obtida, embora a incorporação de 1,5% de CNT tenha exibido a melhor eficiência de autorregeneração. Portanto, para que os ligantes asfálticos nanomodificados atendam aos requisitos fundamentais e acelerem os processos de autorregeneração, o teor de CNT precisa ser mantido dentro de uma faixa adequada.

#### 2.6.5. Curva Mestra

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

A construção da curva só é possível devido ao princípio da Superposição Tempo Temperatura (TTS) que permite a derivação de curvas de propriedades viscoelásticas (módulo de cisalhamento dinâmico, fluência, relaxação) para uma certa temperatura de referência, a partir de curvas obtidas em outras temperaturas. Isso ocorre devido o princípio estabelecer que



um aumento na temperatura é aproximadamente equivalente a um aumento no tempo de observação.

Assim, em substituição a realização de um ensaio com um longo tempo de observação, pode-se realizar um ensaio com um curto tempo com diferentes temperaturas. Após montar as curvas experimentais, é possível deslocar, no eixo do tempo, as curvas experimentais por um fator  $\alpha_T$  (shift fator), resultando em uma curva chamada de curva mestra, com faixa de domínio mais ampla (Silva, 2009).

Autores como Zanzotto *et al* (1996), Stastna *et al* (1994) confirmaram a validade do TTS que usa a equivalência entre frequência e temperatura para o comportamento viscoelástico linear de asfaltos puros e modificados. Os resultados de  $G^*$  e  $\delta$ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos horizontalmente em uma escala log-log para se originar uma curva mestra (Polacco *et al*, 2003).

O ensaio é realizado por meio de uma deformação controlada, onde deve-se aplicar uma frequência de 10 rad/s que corresponde a um tempo de carregamento de 0,1 segundo, para simular os efeitos do tráfego.

A realização de um procedimento antes da execução do ensaio faz-se necessário para evitar que possíveis deformações sejam aplicadas, produzindo ruídos nos dados coletados. Portanto, faz-se uma varredura de deformação com o intuito de determinar a zona linear de deformação do material para cada temperatura. Após a obtenção das curvas deve-se escolher uma deformação que esteja na zona linear para todas as curvas a ser utilizada na programação de cada ensaio.

A curva mestra é apresentada com o módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) em suas ordenadas, em função da frequência, no eixo das abcissas, em escala logarítmica. Esta curva permite a obtenção do módulo de rigidez para qualquer combinação de temperatura e frequência (BECHARA, 2008).

De maneira geral, a curva mestra indica a viscoelasticidade do material, sendo que quanto mais horizontal, maior o comportamento elástico do ligante, e quanto vertical, a curva indica um material com maior suscetibilidade às variações térmicas e variações de frequência. Portanto, a praticidade da curva mestra é a agilidade com que se pode analisar a dependência da temperatura e frequência de carregamento de um ligante asfáltico, conforme a declividade da curva (FONTES, 2009).

Os ensaios reológicos PG, MSCR, LAS, *LAS Healing* e curva mestra podem prever o comportamento do ligante asfáltico com relação aos principais defeitos que possam surgir no pavimento, como trincas por fadiga e deformação permanente, e tornar mais criteriosa a avaliação de propriedades de ligantes modificados relacionados com a melhoria da performance do pavimento.

#### 2.6.6. Diagramas de Espaço *Black*

Os valores de módulo de cisalhamento dinâmico ( $G^*$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) obtidos a partir de testes de varredura de frequência são apresentados na forma de diagramas de espaço *black*.

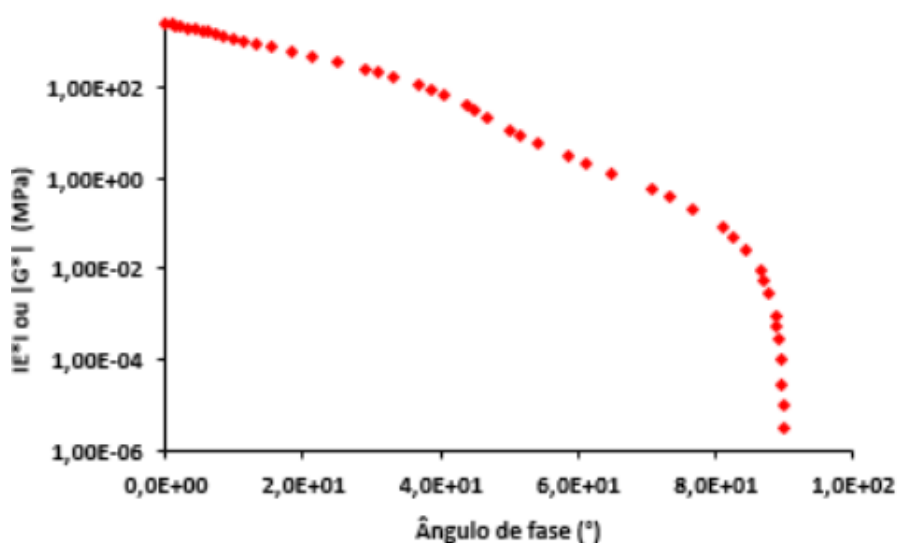
O diagrama de espaço *black* é geralmente usado para caracterizar as propriedades de separação de fases de misturas asfálticas. Comparado com a curva mestra, o diagrama de espaço *black* não requer mudanças matemáticas para levar em conta a superposição tempo-temperatura (TTS) devido à ignorância da influência da frequência.

Para um material simples homogêneo ou termorreológico, o diagrama de espaço *black* deve ser uma curva contínua suave. Em outras palavras, temperatura e tempo têm o mesmo efeito nas propriedades reológicas ou um  $G^*$  tem apenas um  $\delta$  correspondente, não importa qual temperatura ou frequência foi usada.

Mensching *et al* (2015) relataram que o diagrama de espaço *black* é usado geralmente como uma ferramenta reológica que auxilia na avaliação das propriedades dos materiais, como rigidez e elasticidade, associadas ao uso ou não do princípio da superposição tempo-temperatura para transformar a frequência diminuída ou o domínio do tempo.

A Figura 18 ilustra um gráfico de um diagrama de espaço *black*. Ela indica como um espaço *black* pode ser interpretado, se o diagrama da mistura tem um ângulo de fase baixo, isso representa que a mistura é mais elástica. Por outro lado, se o ângulo de fase é alto, a mistura é mais viscosa, mais rígida, portanto com módulo de cisalhamento dinâmico mais alto (Rastegar, 2016).

Figura 18 - Representação do diagrama de espaço *black*.



Santagata *et al* (2012) observaram que as propriedades viscoelásticas de ligantes asfálticos incorporados com CNT são muito sensíveis à dosagem dessas nanopartículas. As curvas  $G^*$ - $\delta$  correspondentes a 0 e 0,1% de CNT se sobrepõem quase perfeitamente, indicando que, independentemente das condições de envelhecimento, nenhuma mudança significativa no comportamento reológico ocorre na menor concentração de CNT considerada neste estudo.

Melo (2014) observou que um encurtamento das curvas de espaço *black* ocorre em ligantes asfálticos nanomodificados em comparação a ligantes puros. Essa característica, segundo ele, revela a redução do ângulo de fase em função da incorporação de nanomateriais em todas as frequências e temperaturas de ensaio. Ele atenta-se ainda que, quanto maior a temperatura e menor a frequência de carregamento, maior é a defasagem entre a tensão e a deformação em todas as misturas asfálticas.

## 2.7. Química dos ligantes asfálticos

A composição química do ligante asfáltico tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas. Essa composição está estritamente relacionada às características do petróleo bruto, a idade e profundidade de extração, e ao tipo de fracionamento pelo qual o ligante é submetido.

O ligante asfáltico é caracterizado por milhões de moléculas diferentes e nenhuma delas está presente em quantidade suficiente para ser isolada e caracterizada. Portanto uma análise químico-estrutural é mais útil para entender a composição do ligante e seu comportamento mecânico (REDELIUS; SOENEN, 2015).

O tópico a seguir apresenta o método de análise químico-estrutural que foi utilizado nessa pesquisa.

### 2.7.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica que visa a classificação dos compostos químicos orgânicos encontrados em várias substâncias orgânicas. A tecnologia baseia-se no princípio de que um feixe de luz infravermelha, composto de múltiplos comprimentos de onda e, que os compostos químicos orgânicos específicos irão absorver apenas um intervalo de comprimento de onda.

Isto permite que o instrumento envie um feixe de luz infravermelha por meio de uma amostra montada sobre um substrato e, usando um detector do outro lado da amostra, leia os comprimentos de onda que passam livremente pela amostra.

Esses resultados são calibrados com substâncias puras conhecidas. Os comprimentos de onda são absorvidos e correlacionados com laços orgânicos (grupos funcionais). Os resultados são fornecidos de forma qualitativa e quantitativa (DEDENE, 2011).

A região da radiação do infravermelho, entre  $4000$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , é absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular. A configuração de energia de absorção obtida é chamada de espectro de infravermelho.

Em sua forma usual, consiste em um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) *versus* comprimento de onda ou frequência de absorção. A unidade do comprimento de onda é o microm (μ), igual a  $10^{-3}$  mm. As frequências geralmente são expressas em termos de número de ondas, cuja unidade é o recíproco em ( $\text{cm}^{-1}$ ), (MOTHÉ, 2009).

Além disso, o FTIR também tem sido utilizado com sucesso nos últimos anos para estudar o potencial de resistividade do envelhecimento de ligantes asfálticos incorporados com nanomateriais. Diferentes grupos funcionais presentes na amostra podem ser capturados com base em seu número de onda característico para um modo particular de vibração por meio da abordagem FTIR (ASHISH & SINGH, 2019).

Valores típicos de número de onda característico para os diferentes grupos funcionais estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores típicos da posição do pico característico para diferentes grupos funcionais.

Posição do pico característico	Tipos de grupos funcionais
$3594 - 3765\text{ cm}^{-1}$	$\nu\text{O-H}$

2924 – 2853 cm <sup>-1</sup>	$\nu$ C–H
1735 cm <sup>-1</sup>	$\nu$ C = O
1700 cm <sup>-1</sup>	$\nu$ C = O conjugado
1600 cm <sup>-1</sup>	$\nu$ C = C aromático
1460 cm <sup>-1</sup>	$\delta$ C–H de $-(\text{CH}_2)_n$ – (índice alifático)
1376 cm <sup>-1</sup>	$\delta$ C–H de CH <sub>3</sub> (alifático ramificado)
1030 cm <sup>-1</sup>	$\nu$ S = O sulfóxido

Fonte: Adaptado de Yao *et al* (2013).

O espectro infravermelho produzido pelo ensaio FTIR pode ser considerado como uma impressão digital para os diferentes grupos funcionais presentes na amostra. Portanto, FTIR tem sido utilizado com sucesso para entender as mudanças químicas no ligante asfáltico devido aos diferentes processos de envelhecimento.

No contexto da presente pesquisa, utilizou-se das atribuições e da posição da banda para análise da interação a nível molecular e ligações químicas do ligante asfáltico. Com isso, a análise química por meio de FTIR vem sendo uma técnica difundida na investigação de nanocompósitos asfálticos (BROERING, 2020).

De acordo com a literatura, a quantidade de diferentes grupos funcionais (calculados em termos de índices), como índices de carbonila (C=O) e sulfóxidos (S=O), aumenta como resultado do envelhecimento de curto e longo prazo (HABAL & SINGH, 2018).

Melhorias na resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico com adição de diferentes tipos de nanomateriais foi relatada na literatura com base na análise do espectro infravermelho obtido por FTIR (ZHANG *et al*, 2017).

Portanto, para estudar o aspecto da resistividade do envelhecimento do ligante asfáltico modificado por nanomaterial por meio da abordagem FTIR, recomenda-se a análise quantitativa dos grupos funcionais C=O e S=O.

## 2.8. Considerações Finais

A partir do que foi relatado na revisão bibliográfica é possível observar os avanços na pavimentação com a aplicação de novas tecnologias e o desenvolvimento de metodologias com o intuito de se obter uma melhor qualidade nos pavimentos.

A mais recente tecnologia aplicada trata-se da nanotecnologia que, apesar de amplamente utilizada na ciência, está em processo de exploração na engenharia rodoviária. Portanto, mais estudos são necessários para que seja extraído as vantagens oferecidas pelos nanomateriais em termos de melhores desempenhos de misturas asfálticas.

As NPs bimetálicas adquiriram atenção especial na última década em pesquisa e domínios tecnológicos por causa de suas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas únicas, que, na maioria dos casos, são significativamente distinguíveis de suas contrapartes monometálicas. NPs bimetálicas são formados pela combinação de dois tipos diferentes de NPs de metal e podem ter uma variedade de morfologias e estruturas. Eles normalmente exibem propriedades mais intrigantes em comparação com as NPs monometálicas correspondentes, fato que é atribuído às propriedades sinérgicas entre as duas partes metálicas diferentes. O ajuste de propriedades e desempenho pode ser obtido selecionando a combinação e o suporte de metal adequados, bem como otimizando a composição de cada tipo de metal.

Arora *et al* (2020) afirma que nanopartículas de metais nobres, como prata e ouro, em várias formas, têm sido aplicados em inúmeros ramos, como têxteis, sprays, conservantes de alimentos, resinas compostas odontológicas, cosméticos, revestimentos de dispositivos médicos, implantes e instrumentos médicos devido à sua resistência e ação antibacteriana sustentável.

Entretanto, a revisão bibliográfica permitiu observar que os benefícios proporcionados pelas nanopartículas bimetálicas, comprovados nos diversos ramos supracitados, não foram investigados. Portanto, possíveis efeitos mais benéficos para a engenharia rodoviária, comparados as nanopartículas monometálicas já difundidas na pavimentação, estão deixando de serem aproveitados.

Para isso, essa pesquisa incorporou essas nanopartículas em ligantes asfálticos, buscando melhores desempenhos com relação a deformação permanente, a trincas por fadiga e envelhecimento.

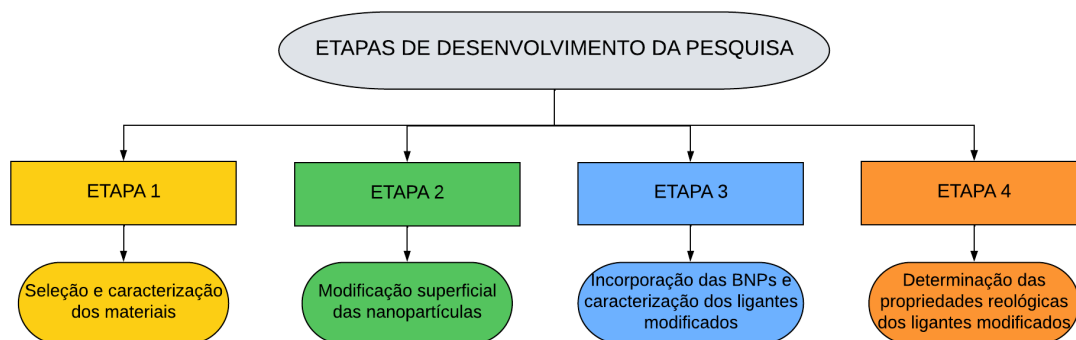
A avaliação dessa incorporação é feita por meio de ensaios químicos, empíricos e reológicos, que se tornou uma importante ferramenta de qualificação devido as limitações dos demais ensaios e a metodologia SUPERPAVE. Esses ensaios têm a capacidade de reproduzir mais fielmente as condições na qual os ligantes asfálticos serão solicitados durante seu uso, analisando variáveis em diferentes temperaturas e frequências de aplicação de carga.

Portanto, com o intuito de contribuir com pesquisas a respeito da modificação de ligantes asfálticos por nanomateriais e buscando por melhorias em suas propriedades para proporcionar as misturas asfálticas maior vida útil, é testada a hipótese de que a adição de nanopartículas bimetálicas em ligantes asfálticos contribui positivamente.

### 3. METODOLOGIA DA PESQUISA

Nesse capítulo estão descritos os materiais e procedimentos que foram utilizados durante a fase experimental dessa pesquisa. Além disso, são explanadas as especificações para se obter as propriedades microestruturais, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados. O fluxograma ilustrado na Figura 19 apresenta as etapas desenvolvidas na pesquisa.

Figura 19 - Fluxograma das etapas desenvolvidas nessa pesquisa.



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

- Etapa 1 – Seleção e caracterização dos materiais: para essa pesquisa foi selecionado o ligante asfáltico classificado segundo sua penetração como CAP 50/70 de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP). Esse ligante foi caracterizado por meio de ensaios empíricos. As nanopartículas utilizadas nessa pesquisa foram nanopartículas bimetálicas de zinco prata (BNP's ZnAg). Essas nanopartículas foram caracterizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX);
- Etapa 2 – Modificação superficial das nanopartículas: as BNP's ZnAg MODIF foram produzidas por meio de um processo para adição de uma amina de cadeia longa (oleilamina) a superfície das nanopartículas BNP's ZnAg. Essas nanopartículas foram caracterizadas por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).
- Etapa 3 – Incorporação das BNPs e caracterização dos ligantes produzidos: as BNP's ZnAg e as BNP's ZnAg MODIF foram incorporadas ao ligante CAP 50/70 nos teores de 3, 5 e 7% em relação a massa de ligante por meio de agitador mecânico.



O ligante asfáltico utilizado como base para essa pesquisa foi submetido ao procedimento de aquecimento a 150°C e agitação a 6000 rpm pelo período de 50 minutos para fins de equivalência de procedimentos com os demais ligantes produzidos durante a pesquisa. Ainda nessa etapa os ligantes asfálticos produzidos foram submetidos ao procedimento de envelhecimento a curto prazo pelo efeito do calor e do ar em estufa rotativa de filme fino (RTFO) com o objetivo de simular o envelhecimento sofrido durante a fase de usinagem. Os ligantes foram caracterizados por ensaios empíricos, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

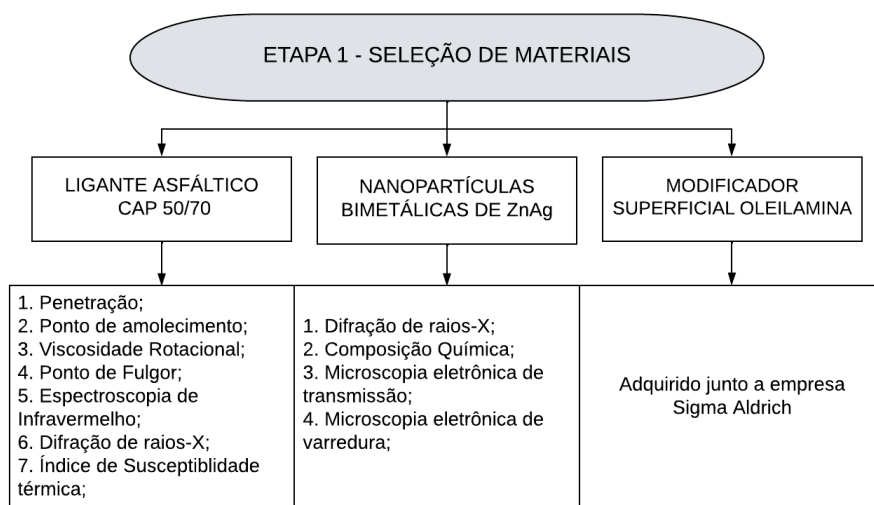
- Etapa 4 - Determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos produzidos: avaliação da influência da incorporação das nanopartículas no desempenho reológico dos ligantes asfálticos produzidos e a capacidade que eles apresentam de recuperação ao dano por fadiga (*healing*), a partir do procedimento de ensaio de LAS *Healing*, para o desenvolvimento de misturas asfálticas com maior durabilidade.

Os procedimentos laboratoriais empregados são descritos detalhadamente nos itens seguintes com o intuito de atingir os objetivos de cada uma das etapas supracitadas.

### 3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram o ligante asfáltico do tipo CAP 50/70, nanopartículas bimetálicas e o modificador superficial oleilamina. Para a utilização desses materiais foi realizada a caracterização física e química do ligante e da nanopartícula conforme indicado na Figura 20.

Figura 20 - Atividades referentes a primeira etapa do programa experimental da pesquisa.



A escolha do ligante asfáltico CAP 50/70 se deu devido a frequência do seu uso na construção de pavimentos flexíveis no cenário nacional. No Brasil, os principais ligantes asfálticos produzidos são o CAP 50/70 e o CAP 30/45, sendo o primeiro com maior produção e utilização na região Nordeste, portanto escolhido para desenvolvimento dessa pesquisa.

A nanopartícula bimetalica foi selecionada por ser uma combinação de elementos metálicos (Zn e Ag) onde espera-se que, devido a sinergia, esse tipo de nanopartícula possa proporcionar melhorias mais significativas nas propriedades físicas e reológicas dos ligantes asfálticos. Além disso, devido possuir atrativas propriedades físicas, elétricas, químicas, biológicas, mecânicas e térmicas supracitadas.

Os métodos de ensaios utilizados foram, em sua grande maioria, propostos pelo Departamento Nacional de Infraestruturas e de Transportes – DNIT, Normas Brasileiras –NBR, *American Society for Testing and Materials – ASTM*, *American Association of State Highway and Transportation Officials – AASHTO* e *Asphalt Institute*.

### 3.1.1. Ligante asfáltico

A caracterização física e reológica dos ligantes asfálticos CAP 50/70 foi realizada no Laboratório de Engenharia de Pavimentos na Universidade Federal de Campina Grande (LEP-UFCG). A Tabela 8 apresenta os resultados bem como as normas e especificações utilizadas.

Tabela 8 - Caracterização geral do ligante asfáltico.

Ensaio	Método	Unidade	Especificação	Resultados
Penetração	NBR 6576	0,1 mm	50 a 70	56
Ponto de amolecimento	NBR 6560	°C	>46	48
Viscosidade rotacional				
135°C, SP 21, 20 rpm	NBR 15184/2004	cP	>274	384,0
150°C, SP 21, 50 rpm			>112	186,0
177°C, SP 21, 100 rpm			57 a 285	71,5
Susceptibilidade térmica	-		(-1,5) a (+0,7)	-1,43
Grau de Desempenho (PG)	AASHTO M322	°C	-	64
Fluência e recuperação (MSCR)	AASHTO T350/2018	-	-	Padrão (S)

A caracterização do ligante asfáltico de referência permitiu conferir que todos os requisitos especificados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) n° 897/2022 foram atendidos, possibilitando sua utilização para o desenvolvimento dessa pesquisa.

### 3.1.2. Nanopartículas bimetálicas ZnAg

As nanopartículas utilizadas nessa pesquisa foram adquiridas junto a empresa TNS NANO, empresa de tecnologia química que possui como base a nanotecnologia, localizada na cidade de Florianópolis, Santa Catarina.

As nanopartículas foram caracterizadas por análise morfológica e estrutural utilizando-se da MET e MEV, composição química por FRX e DRX. As informações sobre o diâmetro das partículas foram obtidas por meio da MET e da equação de Scherrer (1918) para comparação do tamanho nanométrico das partículas. O FRX e o DRX foram realizados apenas nas nanopartículas sem o modificador de superfície.

#### 3.1.2.1. Análise química por fluorescência de raios-X

A análise química por fluorescência de raios-X (FRX) consistiu em submeter a amostra uma fluorescência de raios-X para identificação e quantificação dos componentes físico-químicos do material por meio das interações entre as partículas, ou a radiação eletromagnética, e a matéria, tornando possível a análise dos raios emitidos devido a incidência de partículas carregadas.

O ensaio foi realizado em equipamento EDX 720 da Shimadzu no Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

As nanopartículas foram submetidas ao espectrômetro de fluorescência de raios-X para identificação dos componentes físico-químicos. A Tabela 9 apresenta o resultado da composição química obtida das nanopartículas.

Tabela 9 - Composição química das nanopartículas utilizadas na pesquisa.

Composto químico	(%)
ZnO	87,808
AgO	11,806
SiO <sub>2</sub>	0,138
CeO <sub>2</sub>	0,084
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,077
CuO	0,048
NiO	0,039

A partir da análise química foi possível conferir o grau de pureza das nanopartículas bimetálicas de ZnAg, onde a amostra é composta por 87,808% em peso de ZnO e 11,806% de AgO. Os demais compostos apresentam quantidades residuais devido ao processo de produção das nanopartículas. Vale salientar que o FRX quantifica elementos com número atômico a partir de 11, portanto o resultado apresentado é relacionado aos óxidos.

Sumbal *et al* (2019) sintetizaram NPs bimetálicas de ZnO/Ag a partir do extrato de folhas de *mirabilis jalapa* em cinco diferentes molaridades utilizando acetato de zinco e nitrato de prata. O grau de pureza das nanopartículas obtido a partir do FRX variou segundo a molaridade utilizada, onde 0,5Zn:0,1Ag apresentou resultados de 81,76% em peso de Zn e 13,99% de Ag. Outra molaridade (0,5ZnO:0,5Ag) apresentou resultados de composição química com 69,13% em peso de Zn e 29,29% de Ag. Os autores também obtiveram quantidades residuais de outros compostos devido ao processo de produção.

Portanto, é possível concluir que o grau de pureza está relacionado com as proporções dos materiais utilizados durante o processo de produção das NPs, e que as BNP's utilizadas nessa pesquisa possuem como base o zinco, tendo a prata ligada à sua estrutura.

### 3.1.2.2. Análise Térmica

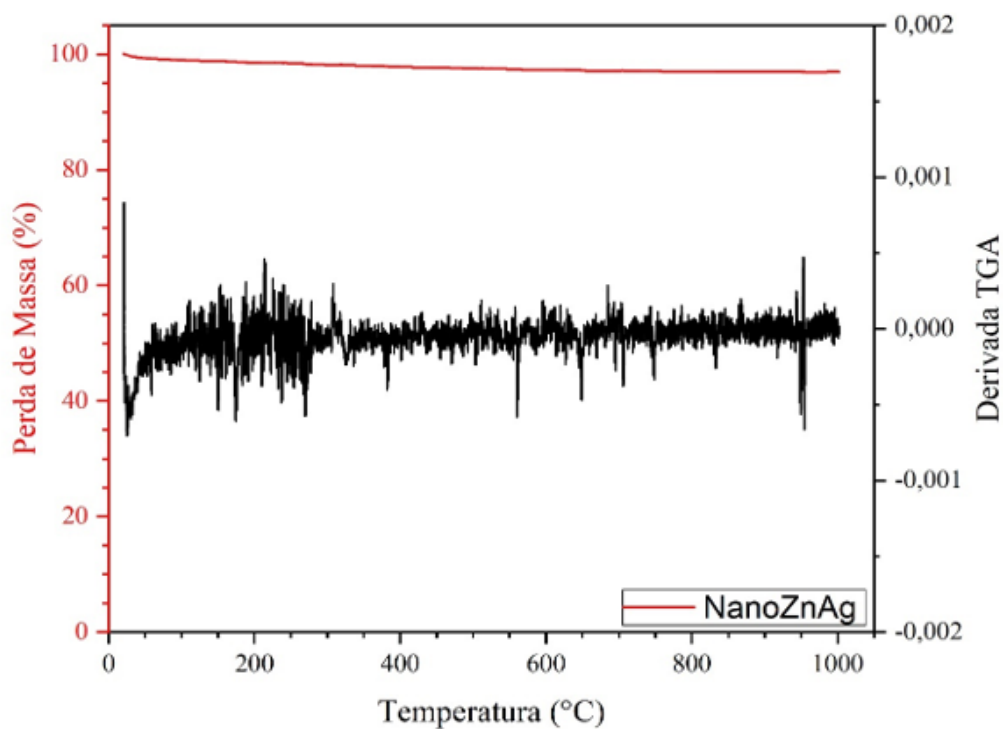
As análises térmicas são técnicas que examinam as propriedades físicas e químicas dos materiais em função da variação de temperatura a qual são submetidos. A análise termogravimétrica (TGA) mensurou a mudança de massa de um material conforme a variação da temperatura o qual está submetido, permitindo analisar a decomposição, oxidação, entre outras reações químicas. O equipamento é composto por uma balança que permite mensurar, continuamente, a massa da amostra a medida em que a variação de temperatura ocorre. Esse ensaio foi realizado por equipamento Shimadzu DTG-60H, com razão de aquecimento de  $12,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , até temperatura máxima de  $1000^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera com nitrogênio e vazão de ar de  $100 \text{ mL min}^{-1}$ .

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

A partir da análise termogravimétrica foi possível avaliar o comportamento das nanopartículas de ZnAg frente a um aumento gradativo de temperatura, que, além de auxiliar na análise das propriedades desse material, simulou o procedimento de aquecimento realizado na modificação dos ligantes asfálticos.

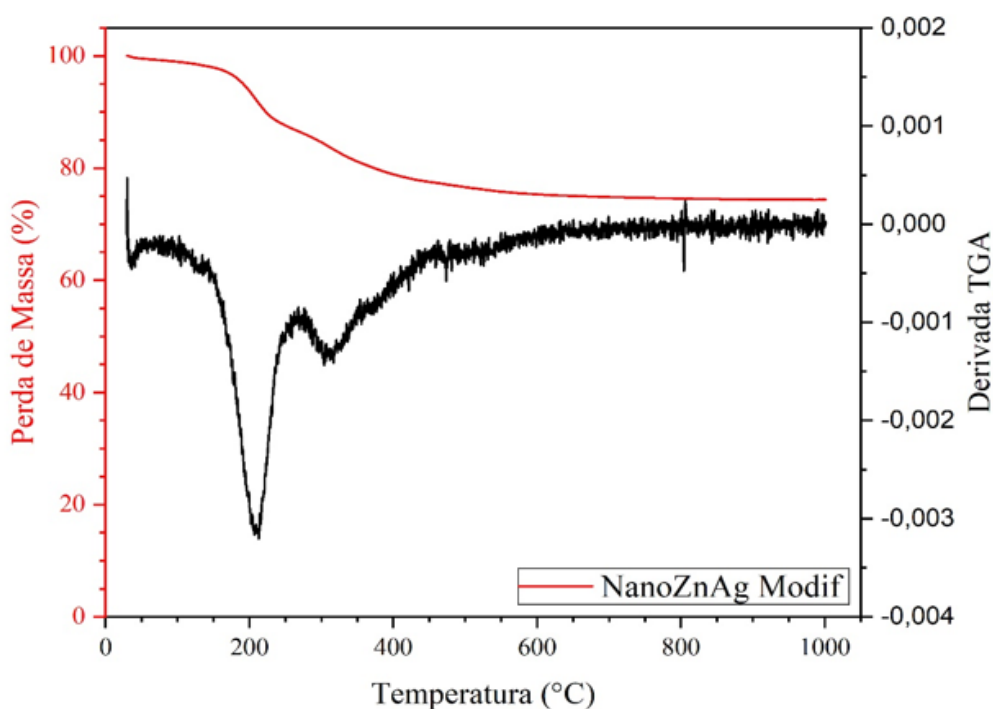
A Figura 21 ilustra o resultado da análise térmica para a amostra de nanopartículas de ZnAg antes da modificação superficial. Não foi observada nenhuma mudança significativa nas curvas, confirmando a estabilidade térmica das BNPs ZnAg. Portanto, não houve degradação, perda de massa, das nanopartículas para uma temperatura até  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Figura 21 - Análise termogravimétrica das BNPs ZnAg.



A Figura 22 ilustra o resultado obtido de TGA para as BNPs ZnAg MODIF. Com o resultado é possível observar uma perda de massa acentuada próximo a temperatura de 200°C. A perda de massa adicional para essa nanopartícula pode ser atribuída à decomposição do agente modificador de superfície oleilamina. Quando a temperatura do ensaio atingiu os 600°C, a perda de massa praticamente cessou, indicando que a parte orgânica (oleilamina) presente na amostra foi completamente eliminada.

Figura 22 - Análise termogravimétrica das BNPs ZnAg MODIF.



Silva (2023) estudou a influência de oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste nas propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C sintetizadas via decomposição térmica. Após realizar, por meio de TGA, as análises térmicas das amostras, os resultados encontrados são semelhantes ao desse estudo, onde ele observou uma perda de massa acentuada entre as temperaturas de 220 e 280°C, com pico em torno de 227°C, que foi atribuída à ácidos graxos que envolveram as nanopartículas devido ao seu processo de síntese.

Mei *et al* (2020) estudaram o desempenho de compósitos de borracha natural reforçados com sílica modificada com oleilamina. Após realizarem o ensaio de TGA, encontraram como resultado uma perda de massa mais evidenciada próximo a temperatura de ensaio de 200°C, onde, além de água produzida pela condensação de silanóis, essa perda foi devido ao agente estabilizante oleilamina adsorvido pelas nanopartículas de sílica. Além disso, quando a temperatura do ensaio excedeu os 600°C, a quantidade de resíduo presente na amostra permaneceu constante, indicando que a parte orgânica das nanopartículas com o agente oleilamina tinha sido completamente degradada.

A partir dos resultados apresentados pelas análises térmicas das BNPs ZnAg e BNPs ZnAg MODIF é possível observar que a diferença entre essas nanopartículas está na presença da parte orgânica que se encontra adsorvida como um agente estabilizante, conforme apresentado no item 2.5. Com isso, os resultados obtidos a partir da análise térmica indicam que a modificação superficial das nanopartículas ocorreu de maneira eficaz.

### 3.1.2.3. Difração de raios-X

A caracterização da estrutura cristalina, dos planos cristalinos e da pureza da nanopartícula utilizada na pesquisa foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), baseando-se nos padrões de interferência de radiação X difratada por retículos. Esse ensaio foi realizado por equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação Cu K $\alpha$ , potência de 40.0 kV, corrente de 30 mA e  $\lambda$  1,54 $\text{\AA}$ . As análises foram conduzidas com varredura de 5° até 60° (2 $\theta$ ), com taxa de 2,0 °/min no Departamento de Engenharia Química (LIEP) da UFCG.

Com o resultado obtido, pode-se ainda obter informações sobre o tamanho médio do cristalito da nanopartícula por meio da equação de Scherrer (1918), conforme Equação 14:

$$D = (K \lambda) / (\beta_{hkl} \cos \theta) \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

K é a constante que depende da forma das partículas;

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

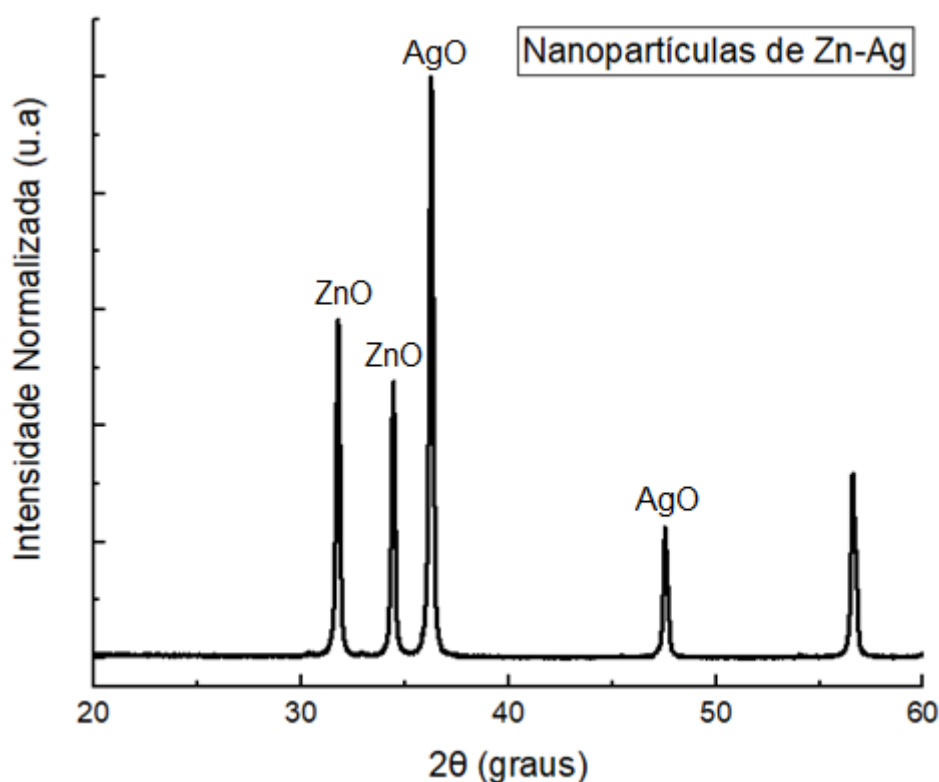
$\beta_{hkl}$  é relacionada com a largura da meia altura do ângulo de Bragg;

$\theta$  é o ângulo de difração de Bragg

A análise da difração de raios-X permitiu conferir a presença de estruturas cristalinas na amostra analisada. Padrões de difração de raios-X de BNPs ZnAg são mostrados na Figura 23. Picos de difração relacionados às impurezas não foram observados no padrão de DRX, confirmando sua pureza.



Figura 23 - Difratoograma das BNPs ZnAg utilizadas na pesquisa.



Dois picos aparecem com intensidade em  $31,78^\circ$  e  $34,46^\circ$  representando a reflexão de Bragg dos planos (100) e (101) do ZnO (JCPDS n° 891397) implicando a presença de óxido de zinco cristalino e os picos a  $36,28^\circ$  e  $47,56^\circ$  representa a reflexão de Bragg dos planos (100) e (101) de AgO (JCPDS no. 893722), implica a presença de AgO. Os picos em  $34,46^\circ$  e  $47,56^\circ$  revelam a presença de Ag em ZnO (arquivo JCPDS n°. 04-0783). Esses resultados verificam a alta cristalinidade da estrutura hexagonal wurtzita.

Shamshi Hassan *et al* (2013), Sorbiun *et al* (2018), Jatoi (2020) e Sumbal *et al* (2019) sintetizaram BNPs ZnAg por meio de diferentes métodos e materiais, entretanto os resultados da caracterização do material utilizando DRX corroboram com o mesmo resultado encontrado nessa pesquisa.

Além disso, com o intuito de estimar o tamanho médio do cristalito (D) foi utilizado a Equação 14 de Scherrer (1918). Para isso, foram utilizados os picos de maiores intensidades em  $2\theta$  igual a  $31,78^\circ$ ,  $34,46^\circ$  e  $36,28^\circ$  apresentados na Figura 23. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10 .

Tabela 10 - Tamanho médio do cristalito a partir de informações cristalográficas.

$2\theta$ (graus)	$\theta$	$\theta$ (radianos)	$\cos \theta$ (radianos)	D (nm)
31,78	15,90	0,278	0,962	34,78
34,46	17,25	0,301	0,955	35,02
36,28	18,20	0,318	0,950	35,21
TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO				35,00

Os resultados revelam um tamanho médio de cristalito de 35,0 nm, evidenciando que o material utilizado nessa pesquisa se trata de BNPs de ZnAg. Sousa Neto *et al* (2022) utilizaram nanopartículas de ZnO como modificador de ligante asfáltico e, por meio da equação de Scherrer (1918) determinaram o tamanho médio do cristalito em 55,92 nm. Entretanto, vale salientar que, por se tratar de nanopartículas bimetálicas e não de monocristais, o tamanho do cristalito difere do tamanho real da partícula, com isso também foi realizado o MET com o intuito de determinar o tamanho real das partículas.

#### 3.1.2.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

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

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

O tamanho e a morfologia das amostras foram também examinados por meio de imagens geradas pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET). As imagens MET das BNPs ZnAg e das BNPs ZnAg MODIF são mostradas nas Figuras 28 e Figura 29, respectivamente. Essas imagens exibem dois tipos de morfologia: nanobastões, com cerca de 40 nm de largura, e hexagonais, com cerca de 70 nm de largura.

Além disso, é possível observar que, apesar das imagens possuírem a mesma escala, existe uma diferença com relação a quantidade de partículas presentes em cada uma, principalmente entre as Figura 24 (a) e Figura 25 (b). A Figura 24 (a) possui uma maior densidade de partículas comparada a Figura 25 (a), estando as partículas mais dispersas e unidas por uma pequena área, sugerindo que há uma menor força de aglomeração, provavelmente reduzida pela modificação superficial realizada na amostra da Figura 25 (a).

Isso sugere que, devido a incorporação da oleilamina a superfície das nanopartículas, conseqüentemente uma redução da energia livre de Gibbs de superfície, uma menor tendência de aglomeração é observada, melhorando assim a dispersão dessas nanopartículas no meio, obtendo um ligante asfáltico modificado mais homogêneo.

Figura 24 - Imagens MET de baixa ampliação das BNPs ZnAg.

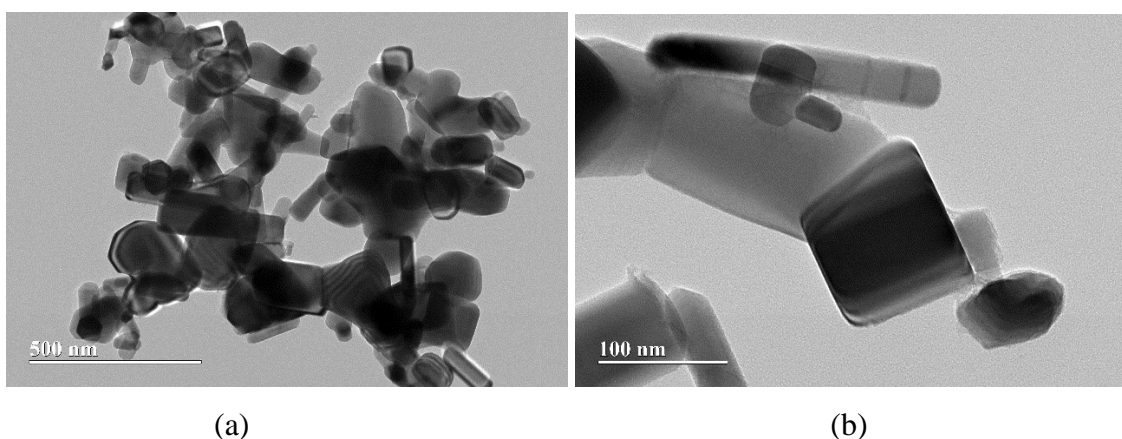
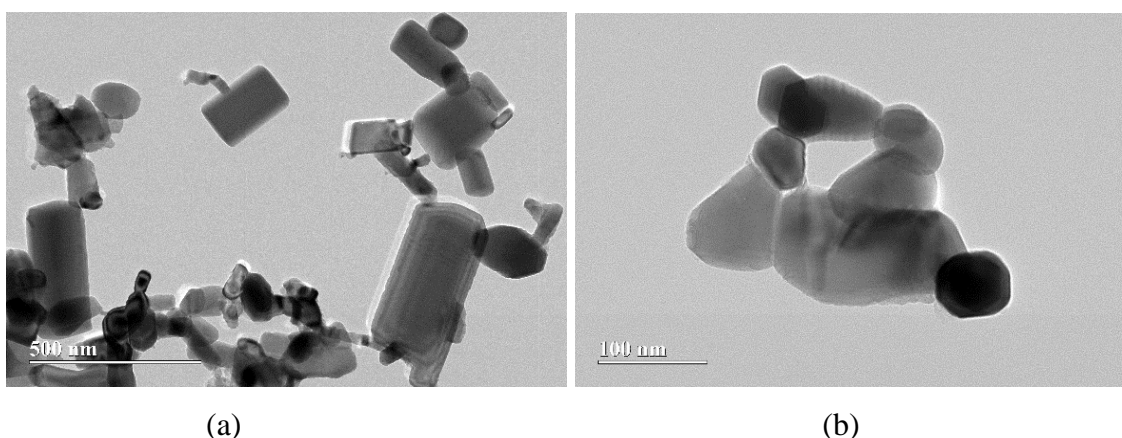


Figura 25 - Imagens MET de baixa ampliação das BNPs ZnAg MODIF.



Esses resultados morfológicos corroboram estudos anteriores como Hudandini *et al* (2022), Singh (2022), Primo *et al* (2022), onde os resultados demonstram que a formação das nanopartículas e a morfologia são afetadas por diversos parâmetros como taxa de evaporação do solvente e a concentração do precursor, utilizados na síntese do material.

Assim, concentrações apropriadas de precursores e técnicas adequadas de síntese devem ser utilizadas de acordo com o tipo de morfologia e tamanho desejados das nanopartículas.

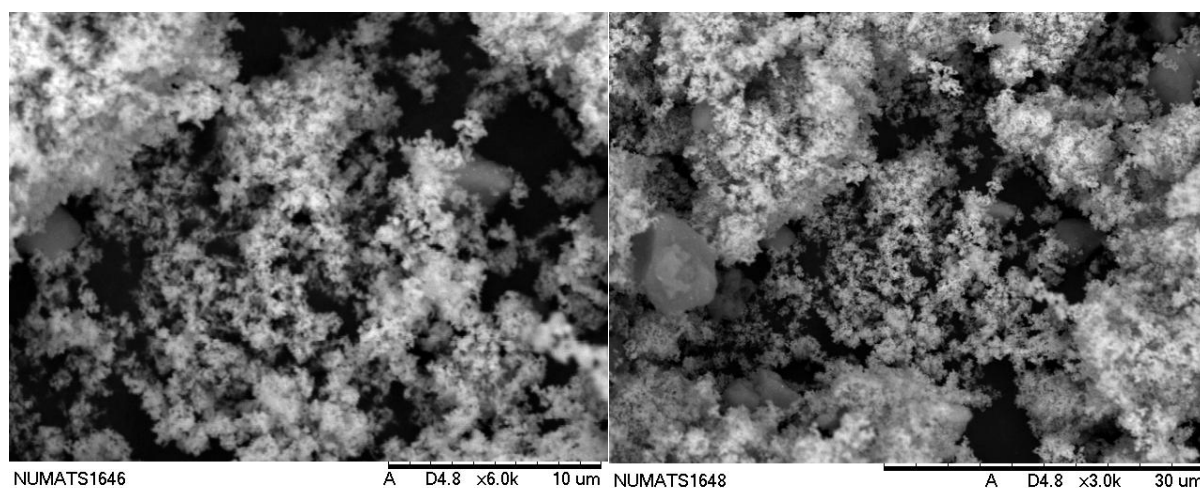
### 3.1.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A fim de explorar a microestrutura e morfologia das nanopartículas utilizadas nessa pesquisa foi realizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica permitiu obter imagens por meio de um feixe de elétrons que varre a superfície das amostras, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise, do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no Rio de Janeiro – RJ.

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para investigar a morfologia das BNPs ZnAg utilizadas nessa pesquisa, considerando as ampliações de 6.000 e 3.000 vezes, conforme ilustra a Figura 26. As imagens indicam que as BNPs ZnAg estão em morfologia nanométrica e forma inconclusiva, porém com estruturas semelhantes a cavernas. As imagens também não permitiram obter conclusões a respeito das dimensões das BNPs.

Figura 26 - Imagens de MEV das BNPs de ZnAg utilizadas na pesquisa.



A caracterização das nanopartículas sintetizadas pelos pesquisadores Elsayed *et al* (2022) por meio da técnica de ablação a laser também se deu por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Na ocasião, eles identificaram que as BNPs ZnAg apresentaram duas morfologias diferentes, nanobastões e nanofolhas.

Com o auxílio da Figura 24 e Figura 25 da MET é possível identificar que as partículas não possuem formato esférico. Assim como na pesquisa supracitada, é possível identificar que

as partículas possuem dois formatos, de nanobastões e hexagonais, como identificou também a análise do DRX a estrutura hexagonal wurtzita.

Com isso, os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas utilizadas nessa pesquisa por meio de ensaios químicos, morfológicos e microestruturais permitem determinar que o material utilizado se trata de BNPs de ZnAg.

### 3.2. MÉTODOS

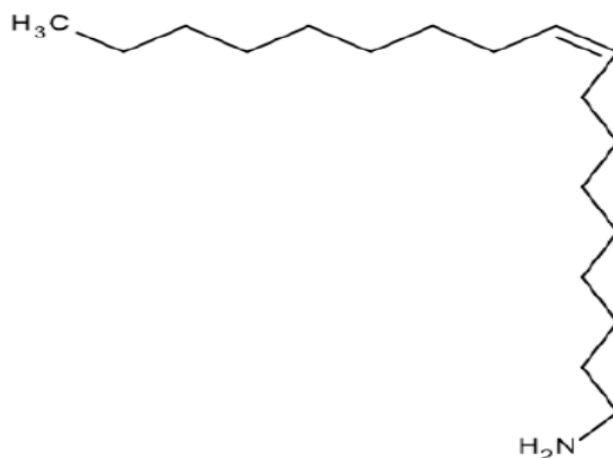
#### 3.2.1. Etapa 2 - Modificação superficial das BNPs ZnAg

Devido as nanopartículas apresentarem elevada energia livre de superfície, fazendo com o que elas se aglomerem, dificultando sua dispersão no meio, procedeu-se com a modificação superficial das nanopartículas.

O agente modificador superficial das nanopartículas utilizado foi uma alquilamina primária de cadeia longa (oleilamina) adquirido junto a empresa Sigma Aldrich. A oleilamina é composta por 18 átomos de carbono e com uma instauração entre os átomos C<sub>9</sub> e C<sub>10</sub>, apresentando propriedades similares a polióis.

Dentre as alquilaminas, a oleilamina é a que possui menor custo, sendo comumente utilizada em sínteses de nanomateriais. Ela atua como um solvente de compostos orgânicos e inorgânicos, doador de elétron em elevadas temperaturas, surfactante e agente de estabilização coloidal (MACHADO, 2021). A oleilamina possui afinidade com metais por meio do grupamento NH<sub>2</sub> presente em sua estrutura( Figura 27) e apresenta elevada temperatura de ebulição (350°C).

Figura 27 - Estrutura da molécula do modificador superficial oleilamina.



Fonte: Silva (2017).

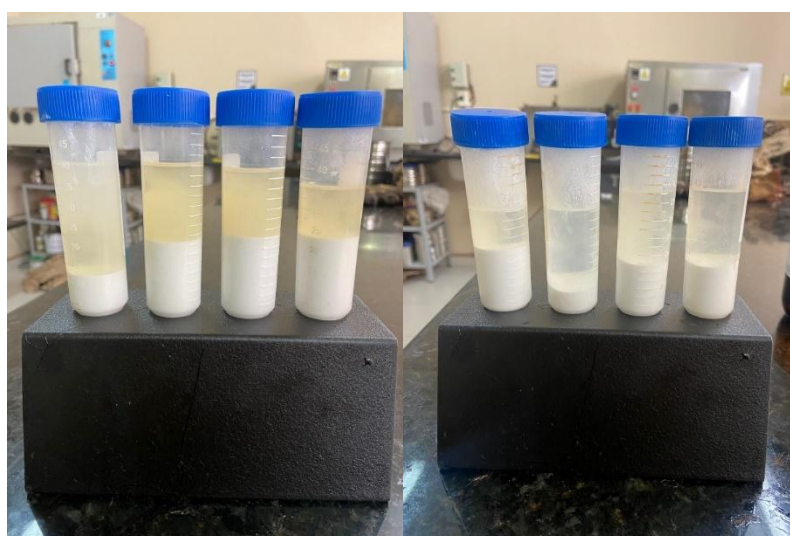
O procedimento adotado para realização da modificação superficial foi seguido pelo método proposto por Marinho Filho (2019). O procedimento consistiu em agitar mecanicamente a oleilamina e adicionar as nanopartículas bimetálicas ZnAg na proporção de 1:2 com relação ao modificador, conforme ilustra a Figura 28. A agitação prosseguiu por um período de 4 horas sob temperatura ambiente.

Figura 28 - Agitação mecânica da oleilamina e adição das nanopartículas na proporção de 1:2.



Ao decorrer as 4 horas de agitação, as amostras foram dissolvidas em álcool etílico para retirada do excesso de oleilamina da mistura( Figura 29) e centrifugadas durante 10 minutos a 3.000 rpm, como ilustrado na Figura 30.

Figura 29 - Nanopartículas após agitação mecânica dissolvidas em álcool etílico com (a) excesso de oleilamina e (b) após retirada desse excesso.



(a)

(b)

Figura 30 - Nanopartículas dissolvidas em álcool etílico em centrífuga.



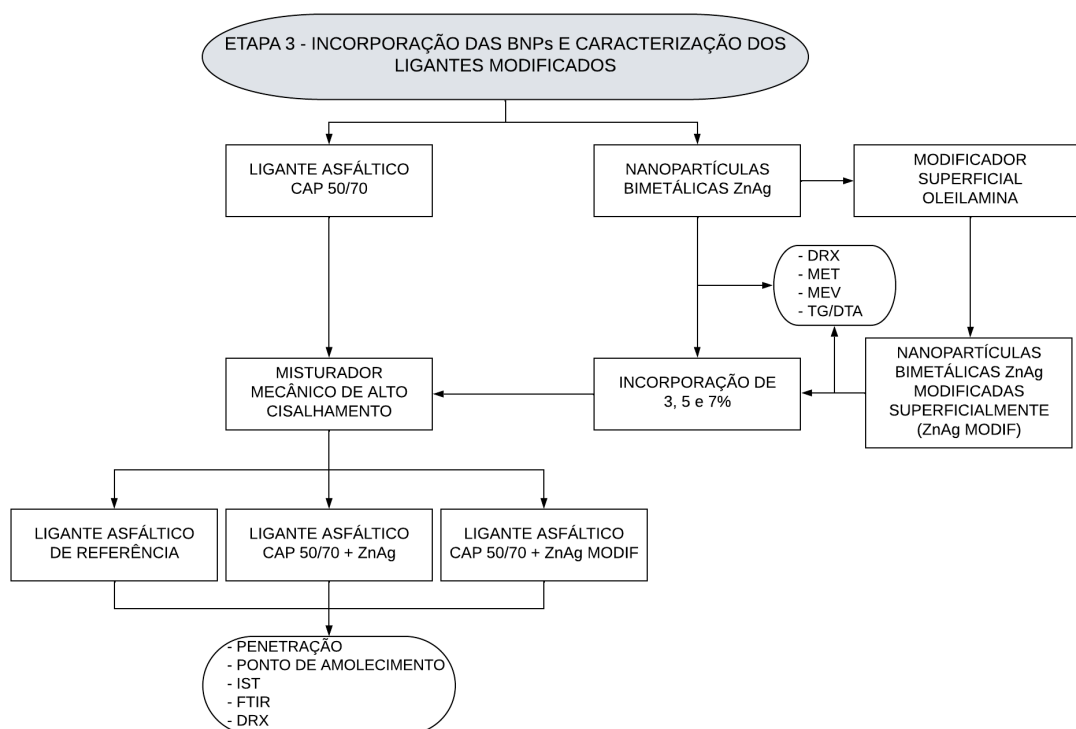
Após o procedimento de centrifugação, as nanopartículas foram dispostas em estufa a 60°C para volatilização do álcool etílico, restando assim apenas as nanopartículas modificadas superficialmente por oleilamina.

Ao final desse procedimento, as nanopartículas modificadas superficialmente foram caracterizadas por FTIR, DRX e MET e incorporadas ao ligante asfáltico CAP 50/70 em três teores diferentes, produzindo três novas misturas conforme descrito na etapa 3. Os ligantes incorporados com os diferentes percentuais dessas nanopartículas seguiram para caracterização empírica, FTIR, DRX e MEV.

### 3.2.2. Etapa 3 - Incorporação das BNPs e caracterização dos ligantes modificados:

A etapa 3 consistiu na incorporação dos diferentes teores de 3, 5 e 7% por peso de ligante das nanopartículas não modificadas e modificadas superficialmente. Posteriormente, procedeu-se com a caracterização dos ligantes asfálticos nanomodificados quanto as alterações morfológicas, físicas, químicas e reológicas com relação ao ligante CAP 50/70 de referência, submetido ao aquecimento e agitação. A Figura 31 ilustra o processo experimental dessa etapa.

Figura 31 - Procedimento experimental correspondente a 3ª etapa da pesquisa.



A incorporação das nanopartículas foi realizada nos teores de 0, 3%, 5% e 7% com relação a massa do ligante asfáltico. Os teores foram determinados considerando-se o estudo de Melo *et al* (2023), Sousa Neto *et al* (2022), Zhao *et al* (2022), Manfro *et al* (2022), Alas *et al* (2022), Dell’Antonio Cadorin *et al* (2021), Ramadhansyah *et al* (2020), Ashish; Singh (2019), entre outros que também utilizaram nanopartículas em suas pesquisas.

Esses trabalhos indicaram que os nanomateriais devem ser incorporados aos ligantes asfálticos por meio de misturador de alto cisalhamento, com capacidade de 6 mil rpm. Portanto, a incorporação das nanopartículas nessa pesquisa se deu por meio de um misturador mecânico da marca SOLOTEST, com velocidade angular de até 8.000 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 sugada pelos furos, agitada no interior e em seguida expulsa de volta para a matriz asfáltica, de modo que a agitação seja mais eficaz do que por meio da utilização de hélice convencional.



### 3.2.3. Caracterização empírica dos ligantes asfálticos produzidos

#### 3.2.3.1. Penetração

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

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

#### 3.2.3.2. Ponto de amolecimento

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

Esse ensaio possibilita também calcular o índice de suscetibilidade térmica do material. Esse parâmetro indica a sensibilidade do ligante, que pode variar de -1,5 a 0 segundo estabelecido pela ANP, quanto a sua consistência submetido a variação de temperatura. Esse cálculo se dá pela Equação 15:

$$IST = \frac{500 \times \log PEN + 20 \times T (^{\circ}C) - 1951}{120 - 50 \times \log PEN + T (^{\circ}C)} \quad \text{Equação 15}$$

#### 3.2.3.3. Análise de ligante por meio de FTIR

A análise da composição química dos ligantes asfálticos foi realizada por meio do ensaio de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) para verificar possíveis alterações na química desses após a incorporação das nanopartículas na matriz asfáltica.

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

O FTIR é uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos. Essa técnica se

mostra satisfatória também no estudo dos agrupamentos que se formam ou se alteram durante um processo oxidativo.

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

#### 3.2.3.4. Difração de raios-X

A base para a compreensão do fenômeno de difração de raios-X em materiais cristalinos e a lei de Bragg é a análise das relações de fase entre as ondas espalhadas, que se concentra na observação do caminho entre ondas, medida em comprimentos de onda. Embora a lei de Bragg tenha sido formulada para explicar a difração de raios-X por cristais, o fenômeno de difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de outros materiais, como os não cristalinos.

Se os arranjos de átomos ou os espaçamentos entre os planos paralelos forem irregulares, os padrões de difração não são bem definidos. Esse fato ocorre nos líquidos e materiais amorfos (vidro, borracha, polietileno). No caso de materiais amorfos, os padrões de difração não produzem picos estreitos como nos materiais cristalinos, e sim mais largos.

O termo difração de raios-X é mais bem empregado para amostras cristalinas, pois apresentam picos de Bragg bem definidos. Para materiais amorfos, que apresentam picos largos, o termo mais apropriado é Espalhamento Coerente de Raios-X. Porém, foi utilizado o termo Difração de Raios-X, que também apresenta um espalhamento coerente e por ser um termo mais difundido.

Com isso, a técnica de DRX em ligantes asfálticos permite a análise de prováveis modificações na estrutura da molécula que possam ocorrer tanto devido ao processo de envelhecimento, como devido a incorporação de modificadores. Assim, utilizou-se o DRX com objetivo de analisar alterações nas estruturas dos ligantes asfálticos produzidos nessa pesquisa.

Esse ensaio foi realizado por equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , potência de 40.0 kV, corrente de 30 mA e  $\lambda$  1,54<sup>Å</sup>. As análises foram conduzidas com varredura de 5° até 60° ( $2\theta$ ), com taxa de 2,0 °/min no Departamento de Engenharia Química (LIEP) da UFCG.

### 3.2.4. Processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos (RTFOT)

A estufa de filme fino rotativo é um equipamento que permite simular o envelhecimento do ligante asfáltico por aquecimento em película delgada rolada. Esse processo simula o envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura asfáltica. Dessa forma, é possível simular a oxidação e evaporação durante a produção e execução da mistura asfáltica.

Esse procedimento é realizado para medir o efeito do calor e ar sobre uma película em movimento de materiais asfálticos semissólidos. Os efeitos deste tratamento são determinados a partir de medições das propriedades selecionadas do asfalto antes e depois do teste. O procedimento foi realizado seguindo as recomendações da norma ASTM D 2872/19 e foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O procedimento consiste em pré-aquecer a estufa na temperatura de ensaio, de acordo com a especificação do ligante asfáltico. A massa de cada frasco de vidro é medida. O ligante asfáltico é aquecido em estufa até condição perfeitamente fluida, em temperatura não superior a 150°C. Em cada frasco despeja-se uma amostra de  $35 \pm 0,5$  g e a massa é determinada.

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

#### 3.2.4.1. Variação da massa após RTFOT

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

O resultado é obtido por meio da razão das massas medidas antes e após o procedimento de envelhecimento RTFOT, conforme indica a Equação 16.

$$\Delta M = \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

Onde:

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

$M_{\text{inicial}}$  corresponde a massa antes do procedimento RTFOT (g);

$M_{\text{final}}$  corresponde a massa após o procedimento RTFOT (g);

A perda de massa após o envelhecimento do ligante asfáltico pelo método do RTFOT é limitada a  $\pm 1\%$ , conforme AASHTO M 320 (2017a). Com relação aos parâmetros nacionais, a variação máxima é de  $\pm 0,50\%$ , segundo a Resolução n° 897 da ANP (2022) para o ligante asfáltico CAP 50/70.

### 3.2.3. Etapa 4 - Determinação das propriedades reológicas dos ligantes produzidos na etapa 3.

Por fim, a etapa 4 consistiu em determinar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos produzidos, com o objetivo de quantificar e investigar o efeito da incorporação das nanopartículas bimetálicas ao ligante asfáltico, se modificaram ou não a capacidade de deformação dos ligantes asfálticos.

A verificação dos parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos produzidos na pesquisa foi realizada por meio da utilização do viscosímetro rotacional e do reômetro de cisalhamento dinâmico DSR da série Discovery Hybrid Rheometer (DHR-1) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).



### 3.2.3.1. Viscosidade Rotacional

O ensaio de viscosidade rotacional foi realizado segundo a especificação do DNIT 095/2006, e é a medida da resistência ao movimento de rotação dos eixos metálicos, quando imersos no ligante asfáltico, ou seja, representa a medida da resistência da amostra em relação à haste utilizada efetuada no viscosímetro ou reômetro da marca Brookfield.

O ligante foi colocado em estufa para aquecimento à temperatura de 135 °C. A haste (*spindle*) e a cápsula de ensaio são previamente aquecidas. Quando fluido suficiente para ser transferido, 8 gramas de ligante são pesados dentro da própria cápsula de ensaio.

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

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

### 3.2.3.2. Grau de desempenho (PG)

O grau de desempenho (*Performance Grade – PG*) é parte do sistema SUPERPAVE e define uma série de critérios para utilização de ligantes asfálticos conforme especificado na AASTHO M332. Essa norma determina propriedades reológicas e físicas no qual o material deve satisfazer de acordo com certas condições climáticas e envelhecimento. Segundo a norma ASTM D6373/16 o parâmetro utilizado para determinação do limite superior de PG é o  $|G^*|/\text{sen}\delta$ . O parâmetro  $|G^*|/\text{sen}\delta$  obtido representa a rigidez do material.

As amostras do ligante de referência, assim como dos ligantes incorporados com as nanopartículas bimetálicas antes e após RTFO, foram moldadas em matriz de silicone com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A norma supracitada recomenda ainda que o ensaio se desenvolva com 6°C como degrau de temperatura sob frequência controlada de 10 rad/seg ou 1,59Hz.

Não foi realizado esse ensaio com amostras envelhecidas no vaso de pressão PAV, pois o laboratório não possui o equipamento para realização desse, assim como o BBR, tendo em vista que as temperaturas nas quais esse ligante poderá ser aplicado, devido ao clima predominante na região, são elevadas.

Este ensaio permite também analisar o índice de envelhecimento (AI) nas amostras envelhecidas em RTFO por meio do parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  como avaliação do comportamento do ligante, possibilitando mostrar a susceptibilidade do material ao envelhecimento. O AI pode ser obtido pela Equação 17:

$$AI = \frac{G^*/\text{sen}\delta \text{ (pós - RTFO)}}{G^*/\text{sen}\delta \text{ (antes - RTFO)}} \quad \text{Equação 17}$$

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

### 3.2.3.3. Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)

O ensaio de MSCR foi realizado segundo a norma AASHTO T350/2018, com especificação brasileira em DNIT ME 423/2020. As amostras foram previamente envelhecidas no RTFOT e foram confeccionadas com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

Esse ensaio foi realizado no ligante de referência e nos ligantes incorporados com as nanopartículas bimetalicas em todos os teores produzidos. As temperaturas de execução do ensaio foram fixadas de acordo com a norma em 64°C.

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

A partir dos valores de compliância não-recuperável aplicados nas tensões de 0,1 kPa e 3,2 kPa, é possível classificar os ligantes modificados com base no nível de tráfego, conforme a norma AASHTO M 332 (2021). O valor  $J_{nr}$  é obtido a partir da razão entre a deformação não recuperada e o nível de tensão aplicado sobredito. O percentual de recuperação é dado pela razão da média da deformação recuperada e o número de ciclos aplicados, conforme Equação 18 e Equação 19 respectiva.

$$J_{nr} = \frac{\text{Deformação não recuperada em cada ciclo}}{\text{Tensão aplicada no ciclo}} \quad \text{Equação 18}$$

$$Rec (\%) = \frac{\sum Def. recuperada em cada ciclo para cada tensão}{Deformação de pico} \times 100 \quad \text{Equação 19}$$

Além disso, o  $J_{nr,diff}$  pode ser obtido pela razão entre a diferença dos  $J_{nr}$  obtido para cada nível de tensão e o  $J_{nr}$  obtido na menor tensão (0,1 kPa), conforme Equação 20. A norma AASHTO M332 preconiza ainda que esse valor não deve ser superior a 75%. Já a norma ASTM D8239-18 recomenda que, caso o  $J_{nr}$  seja inferior a 0,5, não é necessário obter o  $J_{nr,diff}$ .

$$J_{nr,diff} = \frac{J_{nr0,1kPa} - J_{nr3,2kPa}}{J_{nr0,1kPa}} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

#### 3.2.3.4. Varredura linear de amplitude (LAS)

O ensaio de LAS foi realizado nas amostras envelhecidas a curto prazo. Para isso foi utilizada a geometria de placas paralelas de 8 mm de diâmetro com distância de 2 mm entre placas. A norma AASHTO T391-20 determina que as amostras podem ser envelhecidas em RTFO ou PAV para realização deste ensaio, no entanto, tratando-se de uma limitação do laboratório, o ensaio foi realizado apenas para as amostras envelhecidas em RTFO.

Esse ensaio consiste em duas fases. Na primeira fase é realizada uma varredura de frequência (entre 0,2 e 30 Hz com amplitude de deformação de 0,1%) aplicada ao ligante asfáltico, no regime de viscoelasticidade linear, para obtenção das características reológicas do material (parâmetro B) e do parâmetro  $\alpha$ , que representa as condições do material sem danos.

A segunda parte do ensaio compreende uma varredura de amplitude de deformação em que o material é levado à fratura, partindo de deformações de 0,1% até 30% com aplicação de carga na frequência de 10 Hz e, após esta etapa, os parâmetros do modelo de fadiga são determinados. Após essas etapas são feitas leituras do comprimento das trincas ocasionadas nas rupturas por fadiga para posterior análise.

Antes de iniciar o ensaio, a geometria de teste do reômetro foi aquecida a 64°C, conforme recomendação AASHTO T 315, para que garanta aderência das amostras quando essas forem inseridas às geometrias, que conseqüentemente virão a aplicar as cargas provenientes do ensaio.

A realização prossegue-se com o resfriamento da amostra até a temperatura de ensaio. A temperatura de teste é indicada pela norma calculando-se o somatório dos valores de máximo e mínimo de PG encontrando a temperatura de teste. Devido às limitações laboratoriais, não

pode ser determinado o valor mínimo da temperatura de PG, com isso o ensaio foi executado na temperatura de 19°C.

Os resultados do ensaio LAS propicia determinar os parâmetros A e B da curva de tolerância ao dano por fadiga e, conseqüentemente, o número de ciclos até a ruptura em função do teor de nanopartículas bimetálicas para uma ampla faixa de amplitudes de deformação.

Com isso, a partir dos resultados dos parâmetros A e B é possível caracterizar a fadiga em ligantes asfálticos.

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

Assim, esse modelo foi construído para todos os ligantes em estudo e as curvas características de dano (C *versus* S) foram obtidas. Com os resultados obtidos no ensaio, realizou-se os cálculos para a obtenção dos parâmetros de fadiga para cada ligante.

A versatilidade do modelo permite o uso desses parâmetros para obter a curva característica de dano e critérios de falha para estimar o comportamento à fadiga do ligante testado sob várias condições de carregamento.

#### 3.2.3.5. Varredura linear de amplitude *healing* (LAS *healing*)

O teste de varredura de amplitude linear (LAS) tem sido amplamente aplicado e verificado para quantificar a resistência a danos por fadiga do ligante asfáltico nos últimos 10 anos. Assim, contribuindo com as abordagens de modelagem de dano contínuo viscoelástico (VECD) ou VECD simplificado (S-VECD), o desempenho tradicional de fadiga pode ser totalmente simulado a partir de um procedimento LAS.

Devido ao fato da especificação LAS ser promissora, um procedimento de cura baseado em LAS foi recentemente proposto para caracterizar o comportamento de cura do ligante asfáltico com melhor eficiência de tempo (WANG *et al*, 2023).

Portanto, os ensaios de LAS *healing* consistiram em um teste de fadiga inicial, seguido por um período de descanso e, após esse período, um novo teste de fadiga foi realizado. Esses ensaios foram realizados com deformação controlada de 5%, com carga sinusoidal contínua de 10 Hz e período de descanso de 10 minutos, apoiado em ensaios realizados por Wen *et al* (2023), Wang *et al* (2023) e Lyu *et al* (2022).

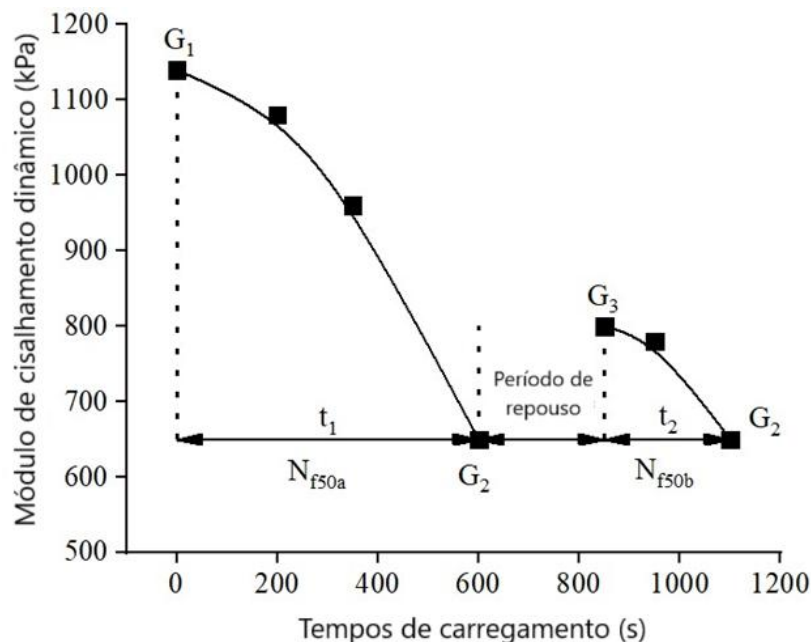


Esse ensaio foi realizado utilizando-se de amostras com geometria de 8 mm de diâmetro e placas paralelas com 2 mm de distância, assim como as amostras do LAS. Assim como a temperatura dos testes LAS, a temperatura do ensaio LAS *healing* foi selecionada como uma temperatura intermediária típica de 19°C. O ensaio foi conduzido no reômetro de cisalhamento dinâmico SmartPave 102e fabricado pela Anton Paar no LEP/UFCEG. Os ensaios foram realizados em duplicidade e os valores médios não atingiram coeficiente de variação maior que 10%.

O ensaio de fadiga foi interrompido quando o módulo de cisalhamento dinâmico atingiu 50% do seu valor inicial. O nível de deformação e a frequência utilizada foram determinados a partir do estabelecimento dos limites viscoelásticos lineares dos materiais, onde, de acordo com o SHRP, uma redução inferior a 10% do módulo de cisalhamento dinâmico inicial mantém o ligante asfáltico em região linear. Portanto, para assegurar que o ensaio fosse conduzido na região não-linear, tais parâmetros foram adotados.

A Figura 32 ilustra como a mudança do módulo de cisalhamento dinâmico durante o ensaio de LAS *healing* pode ser utilizada para avaliar o desempenho do índice de cura do ligante asfáltico.

Figura 32 - Diagrama do ensaio LAS *healing*.



Portanto, a primeira etapa do ensaio foi conduzida até o valor do módulo de cisalhamento dinâmico atingir 50% (G<sub>2</sub>) do valor inicial (G<sub>1</sub>), determinado como sendo o primeiro resultado do módulo de cisalhamento dinâmico obtido no ensaio, após isso, sob o valor

de temperatura determinado, o carregamento é interrompido e a amostra realiza um reparo de trincas durante um certo período de repouso, denominado de tempo de cura. Após esse tempo, a segunda etapa do ensaio foi realizada, determinando o novo valor do módulo de cisalhamento dinâmico após tempo de cura (G3).

Com isso, a capacidade de reparo de trincas do ligante asfáltico pode ser determinado a partir da Equação 21, que consiste em:

$$IC (\%) = \frac{G3 - G2}{G1 - G2} \times 100 \quad \text{Equação 21}$$

Maiores porcentagens do índice de cura indicam maior capacidade de reparo de trincas do ligante asfáltico.

### 3.2.3.6. Curva Mestre

Para a obtenção das curvas mestras as amostras foram submetidas a um teste de amplitude de deformação. As amostras foram confeccionadas com diâmetro de 25 mm e 1 mm de espessura. Inicialmente, para garantir que a varredura de frequência (*frequency sweep*) dos ligantes asfálticos fosse realizada na faixa viscoelástica linear, sem ocorrer dano à amostra, foram conduzidos ensaios de varredura de deformação (*strain sweep*), definindo, a partir da análise dos resultados, o nível de deformação que deveria ser utilizado.

A segunda etapa do ensaio consiste em submeter as amostras a um procedimento de deformação controlada, onde foram aplicadas frequências de carregamento de 0,1 a 100 Hz e variações de temperatura de 5 a 65°C. Com isso, é possível correlacionar o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase, traçando-se as curvas isócronas.

Considerando o princípio de superposição tempo-temperatura, foram geradas curvas mestras plotando os dados de  $|G^*|$  e  $\delta$  pela frequência reduzida na temperatura de referência de 25°C, por meio da Equação 22 e Equação 23 ilustradas:

$$|G^*|(t, T) = |G^*|(T_{ref}, f_{red}) \quad \text{Equação 22}$$

$$f_{red} = f \cdot a_T \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

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

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

T é a temperatura;

$T_{ref}$  como temperatura de referência.

Por meio das curvas mestras, pode-se avaliar a variação de uma propriedade reológica com a frequência ou o tempo de aplicação do carregamento, descrevendo seu comportamento em um amplo espectro para a temperatura desejada.

Com os dados obtidos para a construção das curvas mestras permitem também ser plotadas as curvas espaço-*black*, que consiste em plotar no eixo das abscissas os valores dos módulos de cisalhamento dinâmicos ( $|G^*|$ ) e no eixo das ordenadas os valores de ângulo de fase ( $^\circ$ ). Dessa maneira, pode-se avaliar o comportamento quanto ao ângulo de fase para diferentes valores de rigidez dos ligantes asfálticos em diferentes temperaturas por meio de uma temperatura de referência, que neste caso corresponde a mesma temperatura de referência das curvas mestras, de 25°C.

## 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A seguir são apresentados e analisados os resultados obtidos sobre as propriedades químicas, empíricas e reológicas dos ligantes asfálticos produzidos durante a fase experimental desse estudo. Esse capítulo foi desenvolvido conforme as etapas descritas no capítulo 3 de metodologia.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES MODIFICADOS

Nas seções a seguir são apresentados e analisados os resultados da caracterização das propriedades químicas e empíricas dos ligantes asfálticos produzidos nessa pesquisa.

#### 4.1.1. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de FTIR para todos os ligantes em estudo estão contidos na Figura 33, e separados por suas respectivas porcentagens de incorporação das nanopartículas na Figura 34, Figura 35 e Figura 36. Quanto à caracterização destes ligantes, os principais sinais indicativos da sua composição estão presentes em regiões comuns a compostos hidrocarbonetos, sendo estas caracterizadas por picos de alta intensidade, referentes a estiramentos (ou deformações axiais) para grupos alifáticos saturados entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta faixa foram encontrados picos em 2924  $\text{cm}^{-1}$  e 2848  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metila ( $\text{-CH}_3$ ) e picos em 2919  $\text{cm}^{-1}$  e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , para estiramentos assimétrico e simétrico em grupos metileno ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ), além de um pico em 3044  $\text{cm}^{-1}$  para estiramento de grupos metina ( $\text{-CH-}$ ), parcialmente obscurecido pelo 2900  $\text{cm}^{-1}$ .

Picos em torno de 1700  $\text{cm}^{-1}$  são indicativos de grupos carbonila ( $\text{C=O}$ ), relativos a eventos oxidativos. Um pico de deformação angular de grupos metileno ( $\text{-CH}_2\text{-}$ ) em 1460  $\text{cm}^{-1}$  e um pico em 1375  $\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular em grupos metila ( $\text{-CH}_3$ ), estão em conformidade com picos de deformação axial em 2952 e 2869  $\text{cm}^{-1}$ . Também há presença de picos conjugados na região entre 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às ligações C-O. Por fim, os picos em torno de 869, 810 e 720  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a vibração do tipo “rocking” para cadeias saturadas acima de 4 carbonos,  $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ , com  $n \geq 4$ , em cadeias orgânicas longas. Também há presença de picos relacionados a estiramentos O-H entre 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento C=C em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , para insaturações em grupos aromáticos.

A adição de modificantes inorgânicos apresentaram um pico em torno de 500  $\text{cm}^{-1}$ , comum a estiramentos metal-oxigênio (PAVIA *et al*, 2015). Para partículas modificadas com

oleilamina, o caráter orgânico que promove uma melhor interação partícula/ligante não pode ser apontado com nitidez nos espectros devido este composto indicar os mesmos picos presentes para o ligante, o que não os diferencia das demais partículas não modificadas. Por fim, picos de oxidação em regiões de O-H, C=O e C-O, contidas em todas as amostras, oscilaram em intensidade com relação às amostras, não demonstrando padrão.

Figura 33 - Espectros de FTIR para os ligantes asfálticos em estudo.

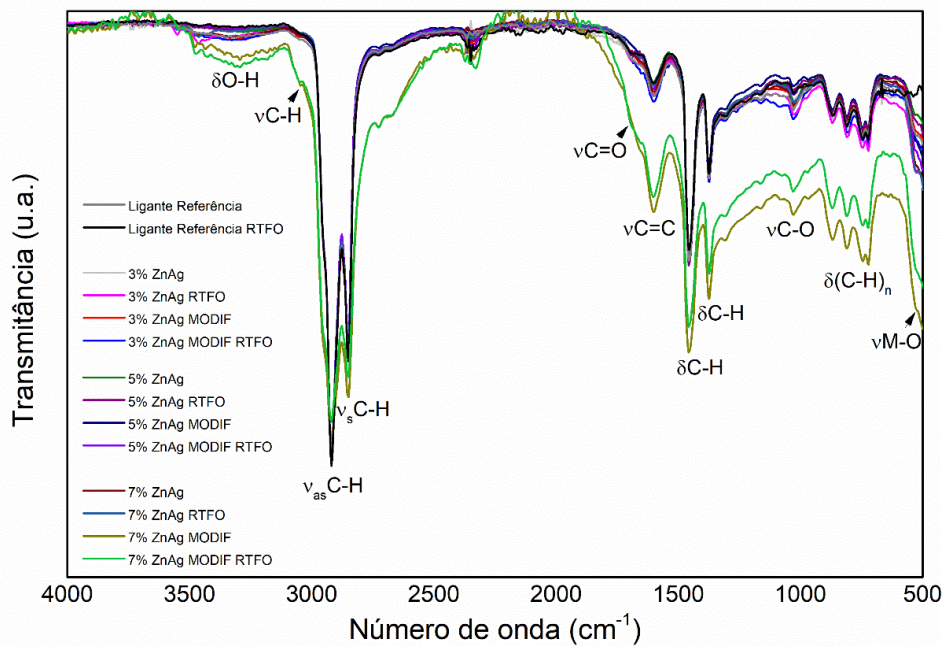


Figura 34 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 3% de ZnAg e 3% de ZnAg MODIF.

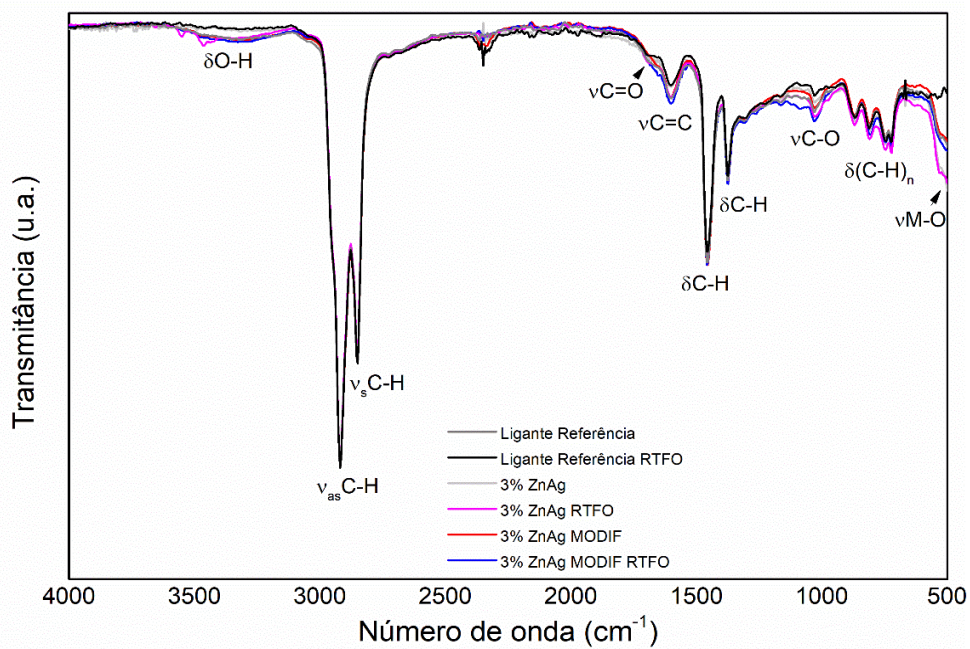


Figura 35 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 5% de ZnAg e 5% de ZnAg MODIF.

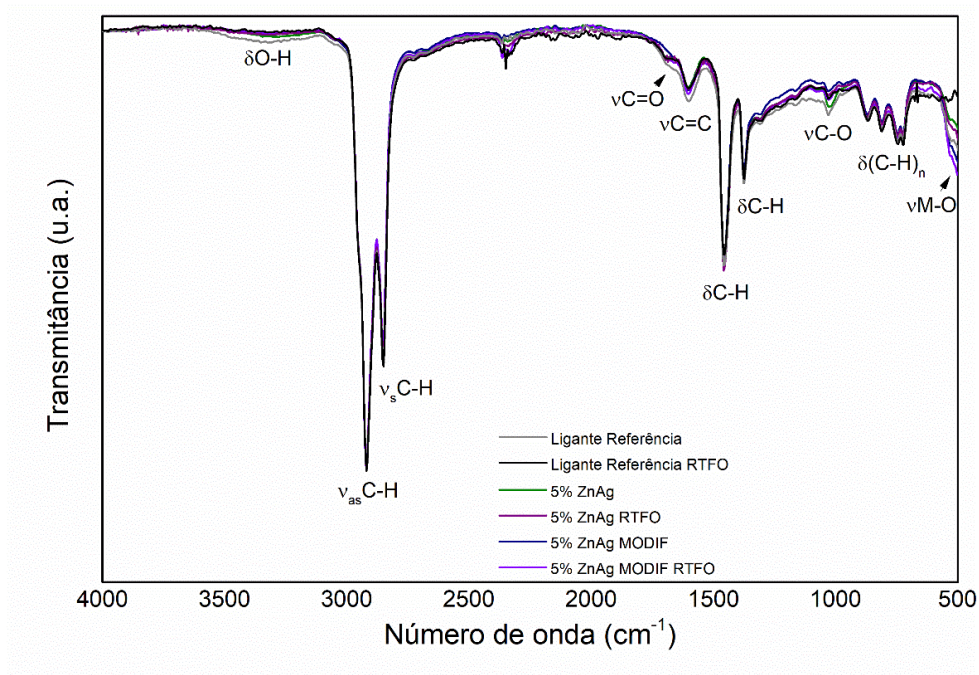
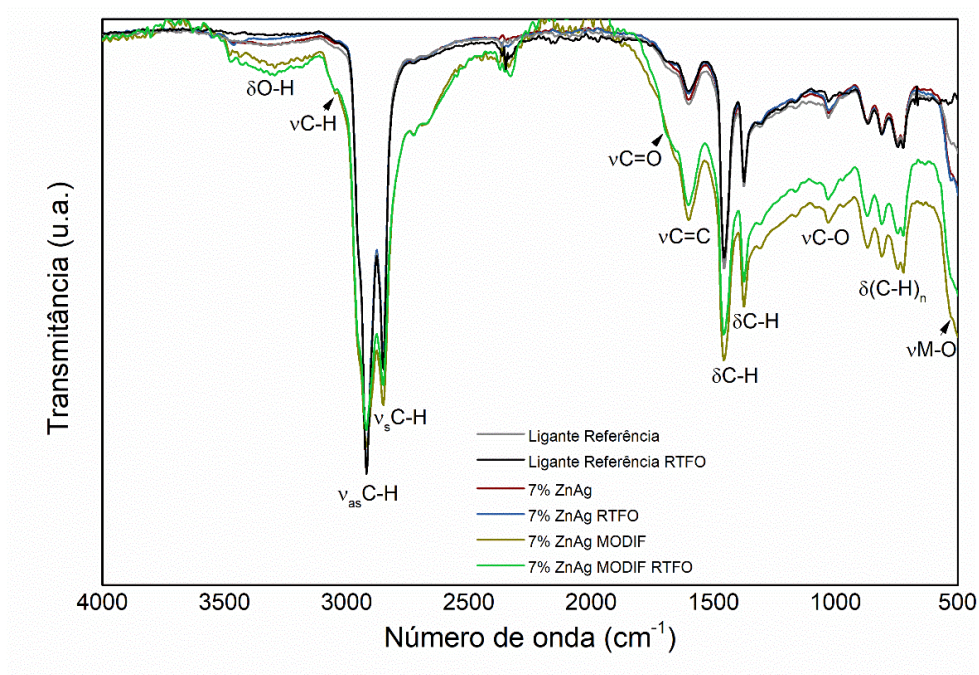


Figura 36 - Espectros de FTIR dos ligantes de referência e com 7% de ZnAg e 7% de ZnAg MODIF.



A Tabela 11 informa as posições dos principais picos característicos dos ligantes asfálticos e a absorção infravermelha dos grupos funcionais presentes na Figura 33.

Tabela 11 - Informações dos picos característicos de grupos funcionais dos ligantes em estudo.

Posição do pico característico	Tipos de grupos funcionais
3000-2840 $\text{cm}^{-1}$	Vibração de estiramento para grupos alifáticos saturados Vibração de estiramento assimétrico e simétricos de $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}-$
1600 $\text{cm}^{-1}$	Picos de oxidação do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ )
1460-1400 $\text{cm}^{-1}$	Pico de deformação angular dos grupos $-\text{CH}_3$ , $-\text{CH}_2-$ , $-\text{CH}$
1376 $\text{cm}^{-1}$	Pico de absorção de vibração de cisalhamento do grupo $-\text{CH}_3$
800-600 $\text{cm}^{-1}$	Picos de vibração do tipo <i>rocking</i> para $(-\text{CH}_2-)_n$ , com $n > 3$

Os picos característicos dos espectros de infravermelho dos ligantes em estudo foram identificados e interpretados segundo Pavia *et al* (2015). Portanto, a partir desses resultados, é possível observar que a incorporação das BNPs não ocasionou em alterações químicas qualitativas nos ligantes asfálticos.

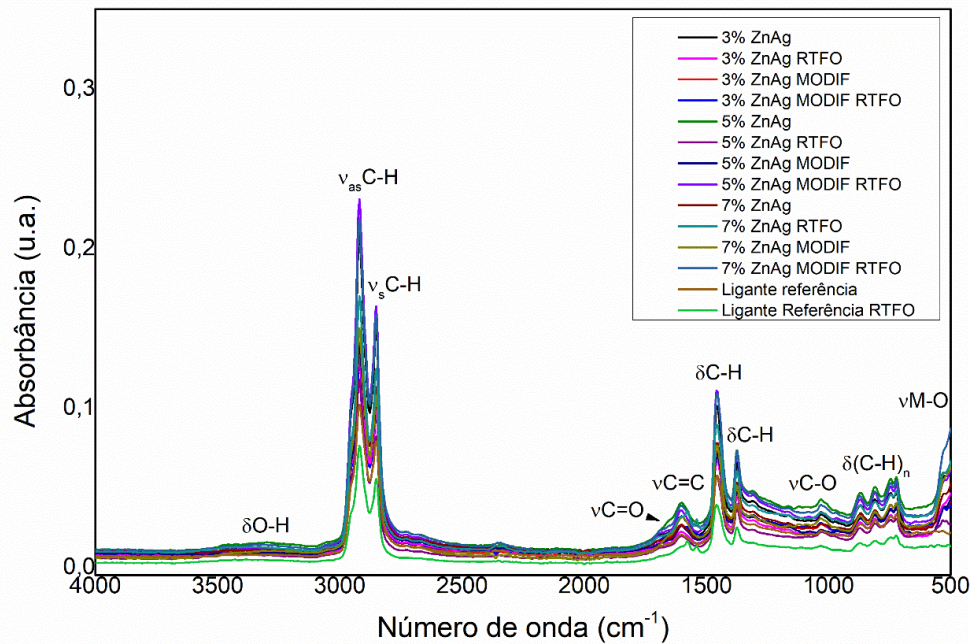
Zhang *et al* (2021), Broering (2020), Amini; Hayati (2020), Sousa Neto (2019) encontraram em suas pesquisas com modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas resultados de espectroscopia de infravermelho semelhantes aos apresentados nesse estudo, indicando que a modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas conduz a associações apenas físicas, não promovendo alterações químicas nas matrizes asfálticas.

A Figura 37 ilustra os espectros de absorbância dos ligantes em estudo. As bandas de absorção, assim como os de transmitância analisados acima, de todos os ligantes em estudo estão sobrepostos, diferenciando-se pela intensidade.

A partir do resultado dos espectros de absorção foi feita uma tentativa de identificação dos grupos funcionais gerados pelos ligantes em estudo. Com isso, foram identificadas bandas características dos grupos funcionais semelhantes aos elencados na Tabela 11, como alongamento do grupo O-H, alongamento de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  e alongamento de C-O.

Após o envelhecimento RTFOT, devido a oxidação de carbono e oxigênio, para todos os ligantes em estudo, o pico de absorção de carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) aparece em torno  $1700 \text{ cm}^{-1}$  e o pico se torna cada vez mais óbvio conforme o tempo de envelhecimento aumenta.

Figura 37 - Espectros de absorção para os ligantes asfálticos em estudo.



Os resultados encontrados nessa pesquisa corroboram com os resultados encontrados por Norazni *et al* (2024), Nie *et al* (2020), Chen *et al* (2020) que em suas pesquisas identificaram bandas de absorbância referentes a absorção do grupo carbonila (C=O) próximo a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , alongamentos de grupos funcionais O-H, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, C-O, com bandas semelhantes devido a semelhança entre os componentes dos ligantes asfálticos.

Ainda, utilizando-se da Figura 37, é possível obter a resistividade do envelhecimento dos ligantes asfálticos em estudo por meio da Equação 24 e Equação 25, propostas por Mouillet (2010) para a análise quantitativa dos grupos funcionais carbonila e sulfóxidos.

$$IC (\%) = \frac{\text{Área em torno de } 1700\text{ cm}^{-1}}{\text{Área em torno de } (1700 + 1375)\text{ cm}^{-1}} \quad \text{Equação 24}$$

$$IS (\%) = \frac{\text{Área em torno de } 1030\text{ cm}^{-1}}{\text{Área em torno de } (1460 + 1375)\text{ cm}^{-1}} \quad \text{Equação 25}$$

A Tabela 12 contém os valores da análise quantitativa dos grupos funcionais carbonila e sulfóxidos dos ligantes em estudo obtidos a partir do tratamento dos dados de FTIR realizado com auxílio do *software* OriginPro 2018.



Tabela 12 - Análise qualitativa dos grupos funcionais C=O e S=O dos ligantes em estudo.

AMOSTRAS	Posição das bandas características dos grupos funcionais			
	1.030 cm <sup>-1</sup>	1.375 cm <sup>-1</sup>	1.460 cm <sup>-1</sup>	1.700 cm <sup>-1</sup>
LIGANTE REFERÊNCIA	0,16930	0,53904	1,1520	0,5886
LIGANTE REFERÊNCIA RTFOT	0,06859	0,44230	1,8197	0,5112
3% ZnAg	0,12776	0,60976	1,5120	0,4277
3% ZnAg RTFOT	0,38886	1,14625	2,5236	0,9659
3% ZnAg MODIF	0,52799	1,32407	3,2808	1,1883
3% ZnAg MODIF RTFOT	0,36681	1,35346	4,6411	1,6745
5% ZnAg	0,47169	1,41658	4,7827	1,1577
5% ZnAg RTFOT	0,19782	1,28518	4,8688	1,2099
5% ZnAg MODIF	0,17293	1,70974	5,9645	1,4810
5% ZnAg MODIF RTFOT	0,13144	0,79269	2,8163	0,7072
7% ZnAg	0,42914	1,23156	4,4315	1,1431
7% ZnAg RTFOT	2,22048	1,27302	4,2548	1,0600
7% ZnAg MODIF	0,09886	0,52069	1,9112	0,3677
7% ZnAg MODIF RTFOT	1,63086	6,55049	9,3738	11,9434

A partir dos resultados acima obtidos, é possível calcular a resistividade ao envelhecimento dos ligantes asfálticos em estudo. Os valores de resistividade estão contidos na Tabela 13. Os ligantes asfálticos antes do procedimento RTFOT apresentaram valores quantitativos do índice de carbonila (IC) inferiores aos comparados após RTFOT, indicando que esse grupo sofre aumentos quantitativos durante o processo de envelhecimento a curto prazo. Apesar disso, a adição tanto das BNPs ZnAg, quanto das BNPs ZnAg MODIF, proporcionou valores de IC sutilmente inferiores, aproximadamente 10%, aos ligantes em relação ao ligante puro, de referência, um indicativo de que essa modificação contribuiu com uma maior resistividade ao envelhecimento dos ligantes asfálticos em estudo.

Com relação ao índice de sulfóxido (IS), com exceção do ligante modificado com 7% de ZnAg após RTFOT, nota-se que os resultados são próximos, não sendo possível identificar um padrão nos resultados. Entretanto, Santos *et al* (2021) relataram que os resultados apresentados por esse índice não são precisos para, analisados isoladamente, suficientes para avaliar a resistividade de ligantes asfálticos devido à complexidade e a instabilidade desse composto.

Os resultados obtidos pelo índice total (I<sub>TOTAL</sub>), correspondente a soma dos índices de carbonila e sulfóxidos, permitiram observar que a adição das BNPs ZnAg aos ligantes mesmo antes do procedimento RTFOT proporcionou uma redução no valor desse índice, um indício de

maior resistividade ao processo de envelhecimento desses ligantes, entretanto também permite observar um padrão de aumento desse índice à medida que se aumentou a porcentagem de incorporação dessas nanopartículas.

Tabela 13 - Índices de resistividade ao envelhecimento dos ligantes em estudo.

AMOSTRAS	Índice de Carbonila	Índice de Sulfóxidos	I <sub>TOTAL</sub> (%)
	IC C=O (%)	IS S=O (%)	
LIGANTE REFERÊNCIA	52%	10%	62%
LIGANTE REFERÊNCIA RTFO	54%	3%	57%
3% ZnAg	41%	6%	47%
3% ZnAg RTFO	46%	11%	57%
3% ZnAg MODIF	47%	11%	58%
3% ZnAg MODIF RTFO	55%	6%	61%
5% ZnAg	45%	8%	53%
5% ZnAg RTFO	48%	3%	51%
5% ZnAg MODIF	46%	2%	48%
5% ZnAg MODIF RTFO	47%	4%	51%
7% ZnAg	48%	8%	56%
7% ZnAg RTFO	45%	40%	85%
7% ZnAg MODIF	41%	4%	45%
7% ZnAg MODIF RTFO	65%	10%	75%

O envelhecimento é ocasionado, do ponto de vista químico, pela oxidação irreversível do próprio ligante devido a presença de gases na atmosfera. Essa oxidação produz grupos carbonila e sulfóxido, modificando assim a composição do ligante asfáltico como aumento do tamanho da molécula, polaridade e aromaticidade, tornando esses ligantes mais rígidos e susceptíveis a danos de fadiga.

Esses resultados estão em concordância com aqueles citados na literatura, como Zhang *et al* (2022), Zhu *et al* (2018) e Yao *et al* (2015), que relataram em suas pesquisas sobre a caracterização da espectroscopia FTIR, das propriedades relacionadas ao envelhecimento dos ligantes asfálticos, onde, durante o envelhecimento dos ligantes, as resinas e os asfaltenos reagem com o oxigênio e produzem mais hidrocarbonetos aromáticos e grupos funcionais polares.

#### 4.1.2. Difração de raios-X dos ligantes asfálticos

As estruturas de fase das BNPs ZnAg e ZnAg MODIF incorporadas ao ligante asfáltico foram obtidas por meio do DRX. A distância entre as camadas e a intensidade do pico de

difração foram analisadas com o intuito de explorar a interação entre as nanopartículas e o ligante asfáltico.

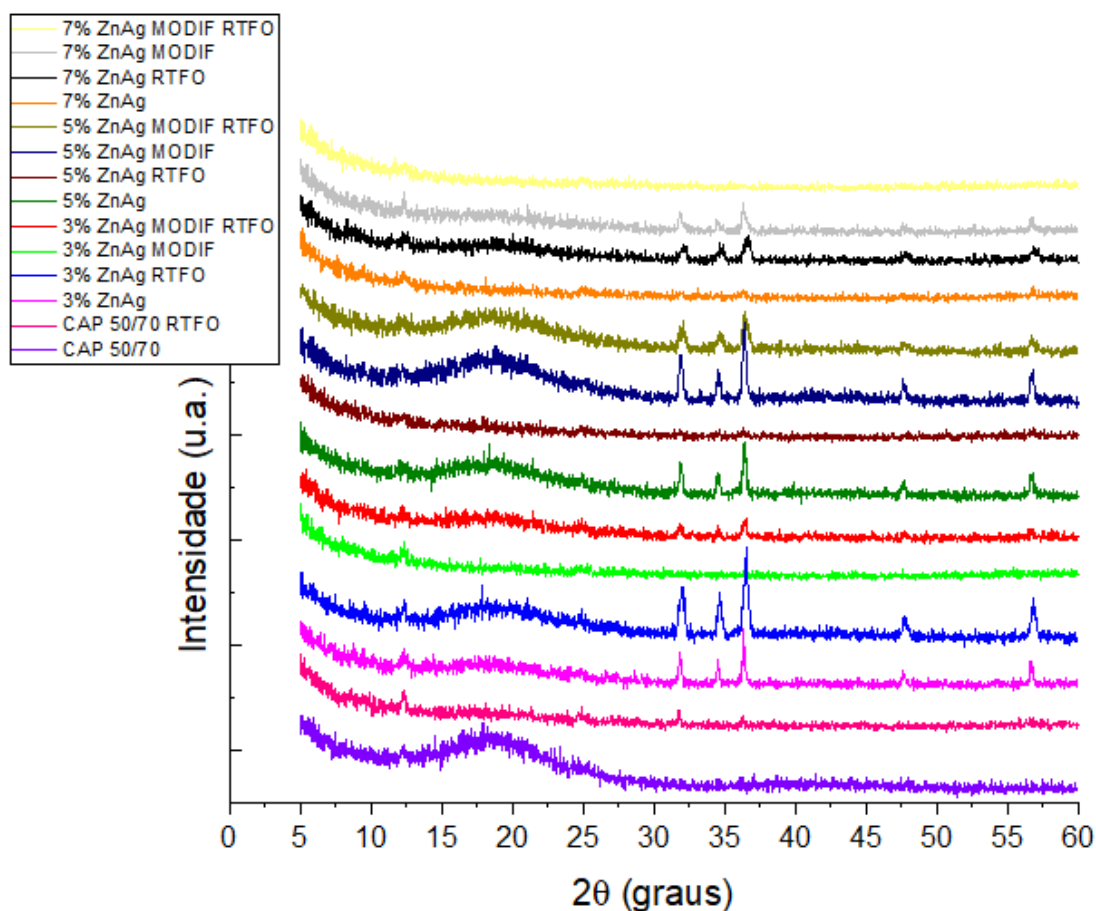
A Figura 38 apresenta os difratogramas dos ligantes asfálticos estudados nessa pesquisa. A partir desses difratogramas é possível observar picos cristalinos que correspondem a difração dos planos cristalinos das nanopartículas metálicas incorporadas aos ligantes, conforme já ilustrada na Figura 23, podendo conferir assim a presença dessas nanopartículas nos ligantes. Em quatro resultados (7% ZnAg, 5% ZnAg RTFO, 3% ZnAg MODIF e 7% ZnAg MODIF) não foram identificados esses picos, provavelmente por uma não representatividade da amostra, onde os picos em 7% ZnAg RTFO, 5% ZnAg e 3% ZnAg MODIF RTFO são observados e, por se tratar do mesmo ligante diferenciando-se apenas pelo procedimento de envelhecimento, mostram que as nanopartículas estavam incorporadas, ou ocasionados também por possíveis interferências no procedimento de ensaio.

Com relação a picos característicos do ligante, um pico amorfo, mais largo e mais evidente, pode ser, por exemplo, observado em torno de  $19^\circ$ , caracterizando-se um pico correspondente a hidrocarbonetos saturados (WANG *et al*, 2021a).

Azeredo (2011) relacionou as frações isoladas do ligante asfáltico obtidas por cromatografia (saturado, aromático, resina e asfalteno) e difratogramas, com o intuito de contribuir para futuras análises de ligantes quanto à mudanças em suas estruturas moleculares. Os resultados apresentados na Figura 38 possuem semelhanças com os apresentados no trabalho dela, entretanto, um maior nível de detalhes é exigido para melhor discussão.

Ali *et al* (2016) utilizaram da DRX para caracterizar ligantes asfálticos modificados por 3, 5 e 7% por peso de nanopartículas de óxido de alumínio. Os resultados obtidos mostram que o ligante asfáltico virgem não apresenta picos, indicando sua estrutura amorfa. O DRX dos ligantes asfálticos modificados demonstraram não apresentar fases cristalinas, que foi justificado por uma possível distribuição aleatória das nanopartículas no ligante, não sendo detectado pelo ensaio. Isso também pode ter ocorrido nos resultados dessa pesquisa nas amostras onde não foram identificados os picos de cristalinidade provenientes das nanopartículas de ZnAg e ZnAg MODIF.

Figura 38 - Difratogramas dos ligantes asfálticos utilizados na pesquisa.



Como o intuito desse ensaio foi mostrar que a presença de nanopartículas no ligante proporciona, ao difratograma de ligantes asfálticos, picos cristalinos, pois o ligante puro apresenta somente um pico largo em  $2\theta \approx 19^\circ$  indicando se tratar de uma estrutura amorfa composta por hidrocarbonetos saturados, o resultado foi apresentado, correlacionando os picos com o difratograma das BNPs de ZnAg obtido. Outro fato que vale salientar é que os difratogramas não mostram possíveis interações químicas entre os compostos do ligante e as BNPs.

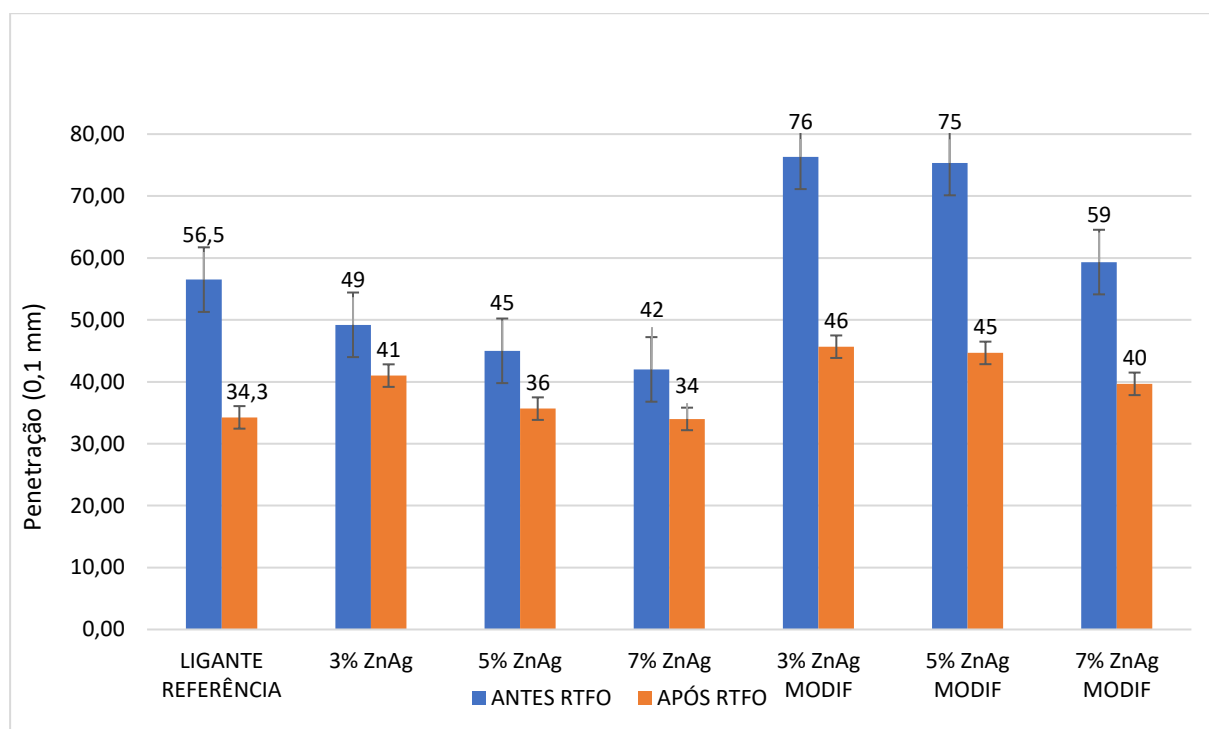
Resultados semelhantes foram encontrados por Broering (2020), onde ele obteve difratogramas de  $\text{nanoAl}_2\text{O}_3$ , ligante asfáltico CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E e do nanocompósito. Ele observou picos característicos da nanoalumina mais perceptíveis no teor de 4% de incorporação, assim como um pico largo na região de  $18^\circ$  referente a hidrocarbonetos, onde a adição das nanopartículas não provocou alterações substanciais na estrutura do ligante.

### 4.1.3. Caracterização empírica dos nanocompósitos

#### 4.1.3.1. Penetração

A Figura 39 ilustra os resultados obtidos no ensaio de penetração para o ligante de referência e os ligantes com adição de 3, 5 e 7% de BNPs de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente, antes e após RTFO. Os resultados desse ensaio foram obtidos por meio da média de três determinações.

Figura 39 - Ensaio de penetração dos ligantes em estudo.



A penetração dos ligantes com adição das BNPs ZnAg apresentaram redução em seu valor quando comparados ao ligante puro. Anteriormente ao procedimento de RTFO, o ligante com 7% de ZnAg apresentou menor valor de penetração, com redução de 26%, sendo este resultado esperado, pois este ligante é o que apresenta maior quantidade de carga particulada.

A carga particulada adicionada ao ligante oferece uma maior resistência a penetração da agulha do ensaio de penetração, portanto, propicia ao ligante asfáltico um aumento na sua dureza.

Entretanto, os resultados obtidos a partir da incorporação das nanopartículas modificadas superficialmente apresentaram um aumento no valor da penetração. Para esse fato, sugere-se que a adição de oleilamina, utilizado como modificador superficial, aliado a proporção utilizada de 2:1, possa ter agido como um agente orgânico (óleo plastificante) atuando na redução da consistência. Após RTFOT, os resultados apresentaram a redução da penetração ocasionada,

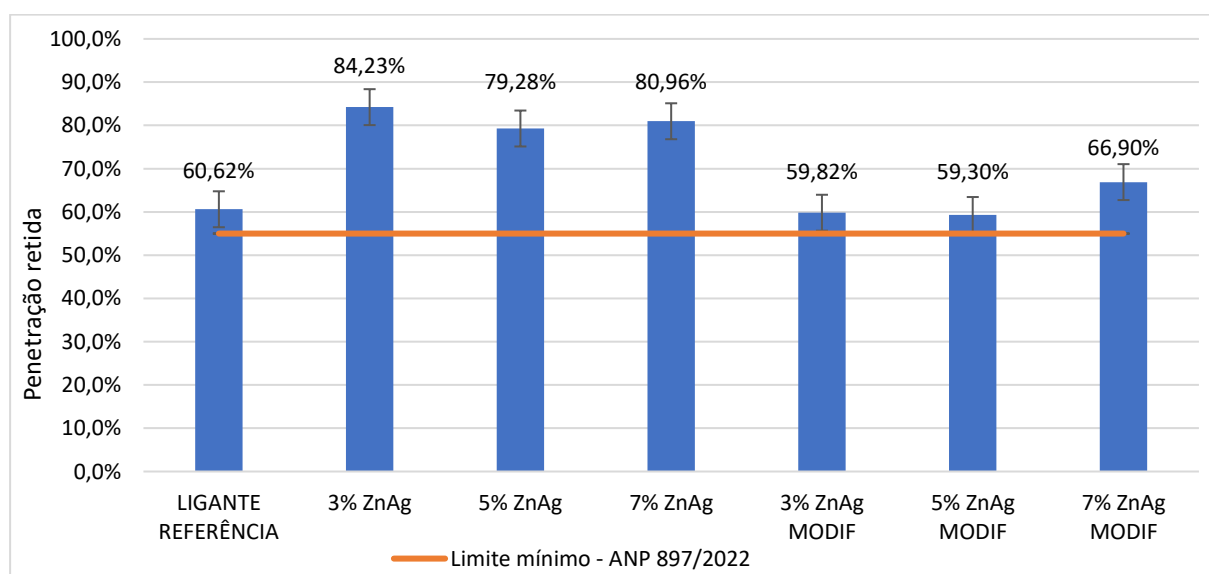
provavelmente, pela volatilização do excesso de oleilamina e da característica de envelhecimento dos ligantes.

Pereira *et al* (2021), Ashish & Singh (2021), Melo *et al* (2023) relatam que a adição de nanopartículas impacta na diminuição do grau de penetração de ligantes asfálticos, com isso os valores apresentados na Figura 39 são aceitáveis. A oleilamina é frequentemente utilizada na produção de emulsões e como agentes de cura, atuando como óleo plastificante, reduzindo a viscosidade dos materiais, como em Ribeiro *et al* (2023) e Wang *et al* (2023).

O resultado da penetração retida obtida a partir da relação entre a penetração antes e após o procedimento RTFOT está apresentado na Figura 40. A penetração retida mede o quanto um ligante mantém sua característica de dureza após o procedimento de envelhecimento a curto prazo, logo, maiores valores para a porcentagem de penetração retida indicam uma menor sensibilidade ao envelhecimento.

A resolução nº 19 da ANP (2005) estabelece um valor mínimo de 55% para a penetração retida dos ligantes asfálticos CAP 50/70, estando esse valor ilustrado no gráfico.

Figura 40 - Penetração retida dos ligantes em estudo.



A Figura 40 ilustra que todos os ligantes desta pesquisa apresentaram valor médio de penetração retida superior ao limite estabelecido pela resolução, atendendo a este requisito vigente. A média de resultados dos ligantes modificados com nanopartículas de ZnAg foram bem próximas e superaram o do ligante puro, o que tornou o ligante mais resistente ao envelhecimento.

Em uma comparação dos valores obtidos da penetração retida, percebeu-se que todos os teores (3%, 5% e 7%) de ZnAg apresentaram resultados próximos, tornando o ligante menos susceptível ao envelhecimento a curto prazo.

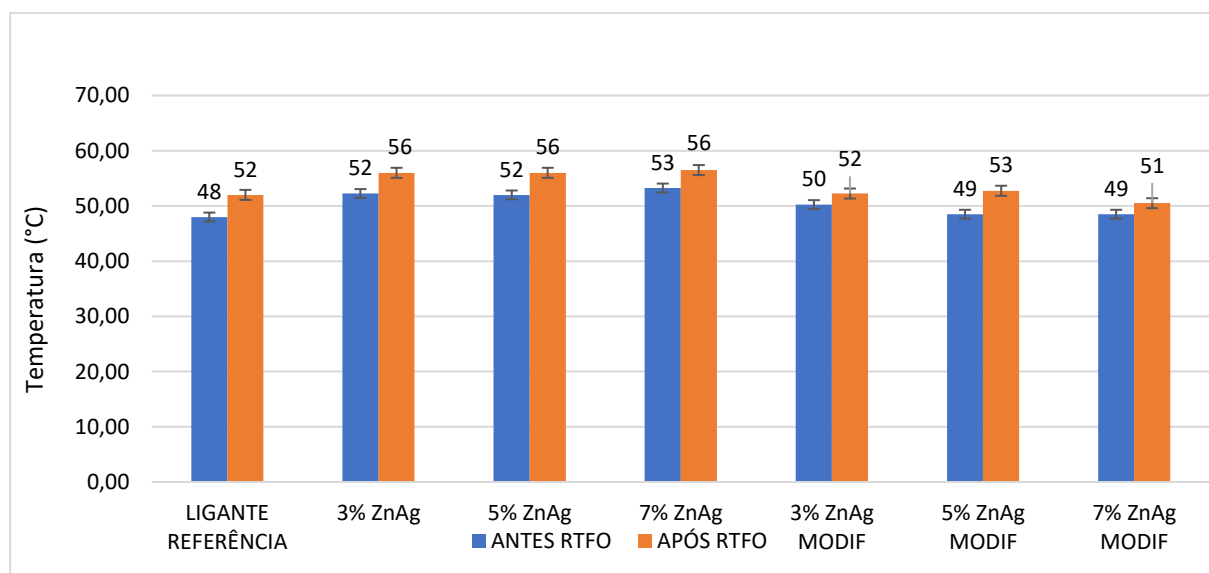
Com relação aos ligantes produzidos com ZnAg MODIF, a adição desse tipo de BNPs não ocasionou alteração significativa da penetração retida comparado ao ligante de referência, portanto, a utilização da oleilamina não proporcionou benefícios ao ligante quanto a suscetibilidade ao envelhecimento a curto prazo.

#### 4.1.3.2. Ponto de amolecimento

A Figura 41 ilustra os resultados obtidos do ensaio de ponto de amolecimento para o ligante de referência e os ligantes com adição dos teores de BNPs de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente, antes e após RTFO. Os resultados foram obtidos a partir da média de dois valores.

A resolução da ANP nº 897 (2022) estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o ligante de referência de 48°C. O limite mínimo foi alcançado por todos os ligantes, antes e pós RTFO.

Figura 41 - Ponto de amolecimento dos ligantes em estudo.



A adição de BNPs de ZnAg, para todos os teores, proporcionou aumento da temperatura de ponto de amolecimento com relação ao ligante de referência. O aumento máximo do ponto de amolecimento é observado para o ligante com teor de 7% de ZnAg, correspondente ao valor de 56,50°C após RTFO.

Assim como observado no ensaio de penetração, porém inverso, dado que o ensaio de Penetração e Ponto de amolecimento são grandezas inversas, é possível observar que a adição de 7% de ZnAg faz com que o ponto de amolecimento seja o maior em relação aos teores de 3% e 5%. Estes, por sua vez, crescem igualmente após o procedimento de RTFO, com relação ao ligante de referência. O aumento do ponto de amolecimento é desejável, pois indica uma maior resistência a deformações viscosas.

O mesmo comportamento ocorre para o ZnAg MODIF, os resultados do ensaio de penetração mostram que a adição dessa nanopartícula torna o ligante menos rígido, combinado com o efeito plastificante, e os resultados do ponto de amolecimento mostram que não houve variação ou uma variação sutil com relação ao ligante de referência, portanto uma tendência de comportamento pode ser observada.

Um outro fator que pode ter influenciado nesses resultados deve-se a dispersão das nanopartículas no ligante asfáltico, onde as ZnAg não modificadas superficialmente, por apresentarem maior aglomeração, podem ter ocasionado uma maior rigidez ao ligante asfáltico comparado com as adições de ZnAg MODIF, onde, por provavelmente apresentar uma melhor dispersão e o efeito plastificante da oleilamina, tenha reduzido a influência das nanopartículas no ligante.

A Tabela 14 apresenta a variação do ponto de amolecimento antes e após o procedimento RTFOT dos ligantes em estudo. A resolução 897/2022 da ANP estabelece que o aumento máximo do ponto de amolecimento para o ligante asfáltico CAP 50/70 é de 8°C.

Tabela 14 - Aumento do ponto de amolecimento após RTFOT dos ligantes em estudo.

Aumento do ponto de amolecimento (°C)	
LIGANTE REFERÊNCIA	4,00
3% ZnAg	3,75
5% ZnAg	4,00
7% ZnAg	3,25
3% ZnAg MODIF	2,00
5% ZnAg MODIF	4,25
7% ZnAg MODIF	2,00

De acordo com os resultados apresentados é possível verificar que todos os ligantes atenderam as variações do ponto de amolecimento exigidos na norma vigente. A modificação do ligante asfáltico por BNPs ZnAg MODIF apresentou alterações significativas nesse quesito,



indicando, assim como visto no ensaio de Penetração, que a modificação superficial agiu no ligante como um óleo.

O ligante com 5% de ZnAg MODIF não obteve um comportamento análogo aos demais ligantes com incorporação das BNPs ZnAg MODIF, onde esse comportamento pode ter sido proporcionado por interferências de variáveis não controláveis nos processos de modificação superficial, incorporação ao ligante, RTFO ou no referido ensaio de ponto de amolecimento.

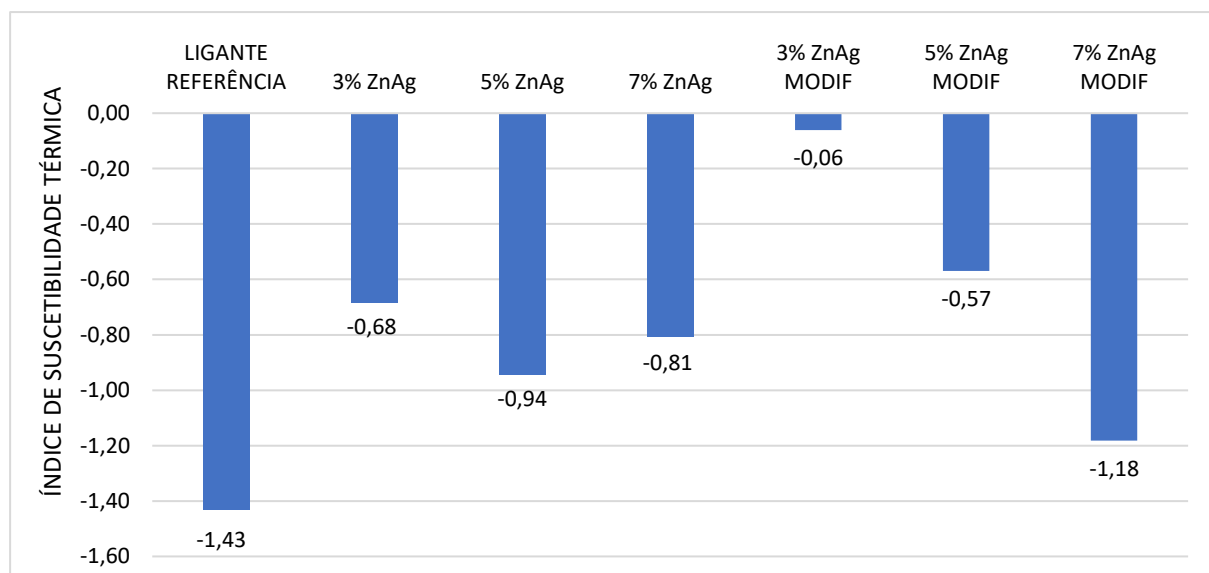
#### 4.1.3.3. Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)

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

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

A Figura 42 apresenta os resultados do IST para os ligantes em estudo. A análise permite verificar que o ligante de referência apresentou valor de IST dentro da faixa estabelecida pela ANP, entre -1,5 e 0, como a maioria dos ligantes sem modificação.

Figura 42 - Índice de suscetibilidade térmica dos ligantes em estudo.



Os ligantes com adição de ZnAg apresentaram IST também dentro da faixa de especificação, entre -1,5 e 0, sendo o ligante com 3% de ZnAg MODIF apresentando-se como menos sensível a variações de estado ou propriedades físicas frente as variações de temperatura.

Os demais ligantes obtiveram valores próximos de IST, mas inferiores ao ligante de referência, indicando que a adição das nanopartículas tornou o ligante menos suscetível. Os resultados indicam que usar um ligante modificado apresenta vantagens devido a sua menor suscetibilidade a temperatura. Um valor de penetração mais alto indica maior suscetibilidade à temperatura de ligantes asfálticos, enquanto que uma temperatura mais alta de ponto de amolecimento sugere menor suscetibilidade a temperatura, favorecendo o uso em climas quentes (YUNUS *et al*, 2022).

#### 4.1.4. Variação de massa

Com o intuito de investigar um dos indicativos de resistência que as nanopartículas proporcionam aos ligantes asfálticos ao envelhecimento, realizou-se o procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFOT para determinar a perda de massa que os ligantes apresentam frente a esse processo.

A Tabela 15 apresenta os resultados das variações de massa dos ligantes produzidos nesse estudo a partir da incorporação de BNPs de ZnAg. A partir dos resultados apresentados é possível observar que todos os ligantes mantiveram suas propriedades em conformidade com a norma vigente, obtendo perdas de massa inferiores ao estabelecido pela ANP 897/2022, sendo possível sua utilização em obras rodoviárias.

Tabela 15 - Variação de massa após RTFOT dos ligantes em estudo.

Teores de BNPs ZnAg	Perda de massa (%)
LIGANTE REFERÊNCIA	0,059
3% ZnAg	0,023
5% ZnAg	0,061
7% ZnAg	0,066
3% ZnAg MODIF	0,037
5% ZnAg MODIF	0,066
7% ZnAg MODIF	0,072

Dentre os teores estudados acima, a adição de 3% de BNPs tanto antes da modificação superficial, como após, foi a que apresentou menor perda de massa. Os demais teores apresentam perda de massa semelhante ao ligante de referência, indicando que a incorporação das nanopartículas nesses teores não influenciou na perda de massa dos ligantes.

O procedimento de envelhecimento torna os ligantes asfálticos mais rígidos, tal fato pode ser comprovado por meio dos ensaios de Penetração e Ponto de amolecimento, onde há uma redução no valor da penetração da agulha e aumento da temperatura de escoamento dos ligantes.

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

Em suma, a literatura permite concluir que os resultados obtidos pelos ensaios empíricos nessa pesquisa eram esperados devido a adição de material particulado aos ligantes asfálticos. Dessa maneira, o ligante asfáltico se torna mais consistente, possuindo melhores propriedades e, conseqüentemente, desempenho em altas temperaturas, dando indícios de maior resistência das misturas a deformação permanente e trincas por fadiga.

#### 4.2. DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DOS LIGANTES

Nesse tópico são apresentados e analisados os resultados obtidos pelos ensaios reológicos descritos no subtópico 3.2.3 como meio de determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos desenvolvidos nessa pesquisa.

As análises são com o intuito de determinar os efeitos que a incorporação das BNPs ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente desempenham na suscetibilidade à deformação permanente, a tolerância ao dano por fadiga e ao grau de desempenho à altas temperaturas.

##### 4.2.1. Viscosidade rotacional

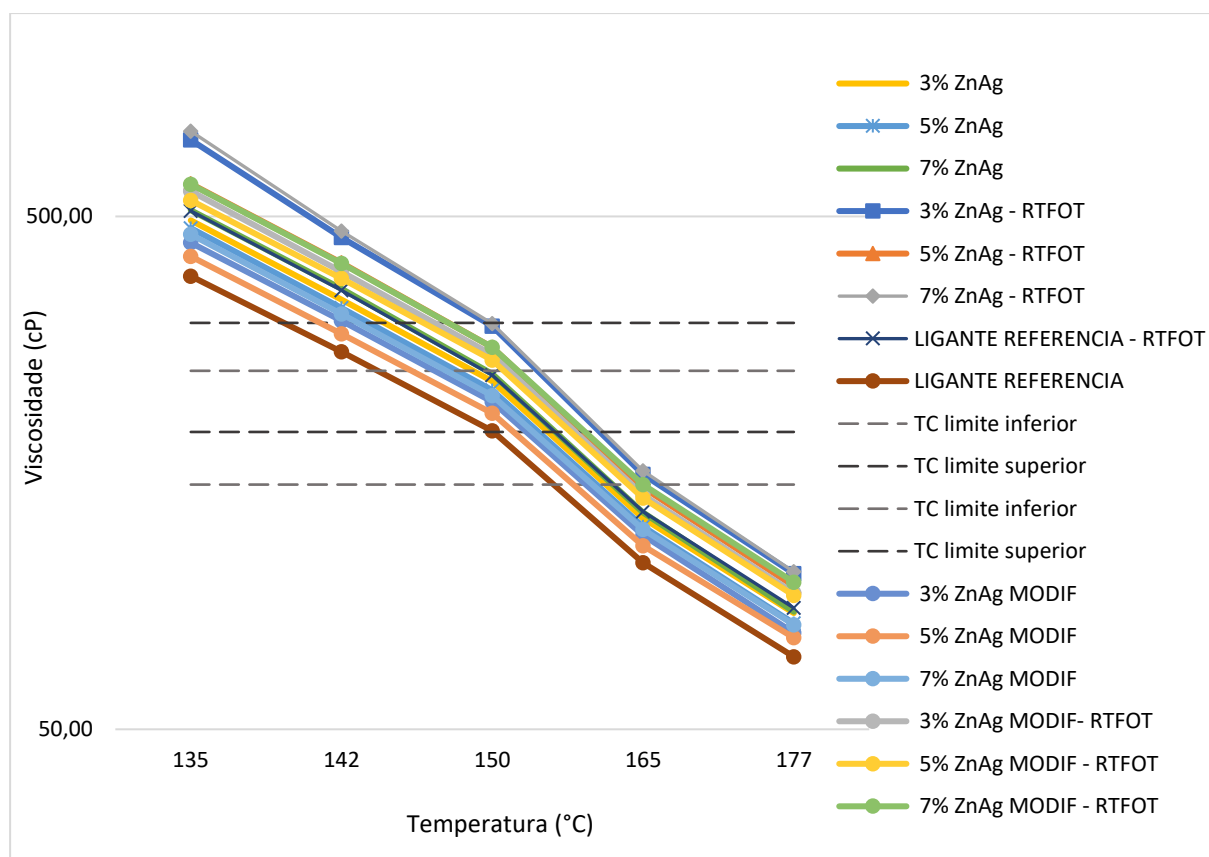
As viscosidades rotacionais obtidas com o ligante asfáltico de referência e os ligantes asfálticos modificados pelas BNPs ZnAg estão ilustradas na Figura 43, antes e após o procedimento RTFO.

A análise dos resultados permite observar que o ligante de referência possui viscosidade inferior aos demais ligantes modificados, sendo mais fluido. A adição das nanopartículas proporciona um acréscimo na viscosidade aparente do ligante em todas as temperaturas ensaiadas, entretanto essas viscosidades se confundem se observadas na Figura 43 por apresentarem resultados aproximados. Também é possível notar que os ligantes após RTFOT

possuem maiores viscosidades, resultado já esperado devido o procedimento de envelhecimento tornar os ligantes mais rígidos.

Com relação a modificação superficial das nanopartículas, assim como observado nos ensaios empíricos de penetração e ponto de amolecimento, o ensaio de viscosidade demonstrou que os ligantes incorporados com essas nanopartículas possuem viscosidade aparente inferior com o obtido nos ligantes com as nanopartículas não modificadas, assim, os resultados desses ensaios convergem, conforme esperado e relatado na literatura.

Figura 43 - Viscosidade rotacional dos ligantes em estudo.



Para melhor visualização dos resultados de viscosidade rotacional dos ligantes em estudo, a Tabela 16 contém os valores das viscosidades obtidas nas temperaturas de 135, 150 e 177°C.

A partir dos resultados obtidos é possível verificar que o ligante com adição de 7% de ZnAg pós-RTFOT possui a maior viscosidade dentre os ligantes estudados, resultado esse já esperado devido ser o ligante com maior presença de carga partícula e após o envelhecimento a curto prazo. O aumento de viscosidade desse ligante é de, aproximadamente, 40% em relação ao ligante referência pós-RTFOT, esse aumento pode chegar a próximo de 190% em relação ao ligante referência antes do procedimento de envelhecimento na temperatura de 135°C.

Em seguida o ligante mais viscoso é o com adição de 3% de ZnAg pós-RTFOT, apresentando ganho de viscosidade na ordem de 33% e 80% quando comparados com o ligante referência após e antes do procedimento RTFOT respectivamente na temperatura de 135°C.

Os ligantes modificados com as BNPs ZnAg MODIF apresentaram viscosidades superiores aos ligantes referência e inferiores aos ligantes modificados com as BNPs ZnAg. Os resultados apresentados corroboram com os resultados encontrados nos ensaios de penetração e ponto de amolecimento, evidenciando o aumento da viscosidade dos ligantes proporcionadas pela incorporação das nanopartículas.

Outro dado a ser observado é com relação aos resultados de viscosidade dos ligantes com adição de 5% de ZnAg e ZnAg MODIF. Os resultados mostram que esses teores não obtiveram uma tendência de comportamento esperada, que seria o aumento da viscosidade em comparação aos teores de 3%, entretanto o resultado apresentado foi inferior. Isso se deve ao fato de um provável ponto de saturação próximo ou igual a esse teor, corroborando com Sousa Neto (2019). Um provável erro de mistura foi descartado devido ter acontecido tanto no ligante com as ZnAg não modificadas, como com as ZnAg modificadas, se tratando de misturas diferentes, entretanto com o mesmo teor.

Tabela 16 - Valores de viscosidade rotacional em cP dos ligantes em estudo.

Ligante asfáltico	Viscosidade rotacional (cP)		
	135°C	150°C	177°C
LIGANTE REFERÊNCIA	390	194	70
LIGANTE REFERÊNCIA - RTFO	528	251	88
3% ZnAg	491	239	84
5% ZnAg	474	229	80
7% ZnAg	514	247	85
3% ZnAg - RTFO	705	305	101
5% ZnAg - RTFO	579	278	95
7% ZnAg - RTFO	733	309	101
3% ZnAg MODIF	444	218	77
5% ZnAg MODIF	418	207	75
7% ZnAg MODIF	461	224	80
3% ZnAg MODIF - RTFO	560	269	92
5% ZnAg MODIF - RTFO	537	262	91
7% ZnAg MODIF - RTFO	578	279	97

Os ligantes asfálticos que apresentam maiores viscosidades indicam uma maior resistência ao fluxo quando submetidos a tensões de cisalhamento, conseqüentemente, as misturas asfálticas produzidas com esses ligantes possuem mais resistência a deformações.

Entretanto, um aumento exacerbado das temperaturas de compactação e usinagem pode prejudicar a trabalhabilidade do ligante, assim como eleva o custo de energia necessário para atingir essas temperaturas. O aumento da viscosidade aparente dos ligantes com a incorporação das BNPs ZnAg e ZnAg MODIF justifica as elevações dessas temperaturas.

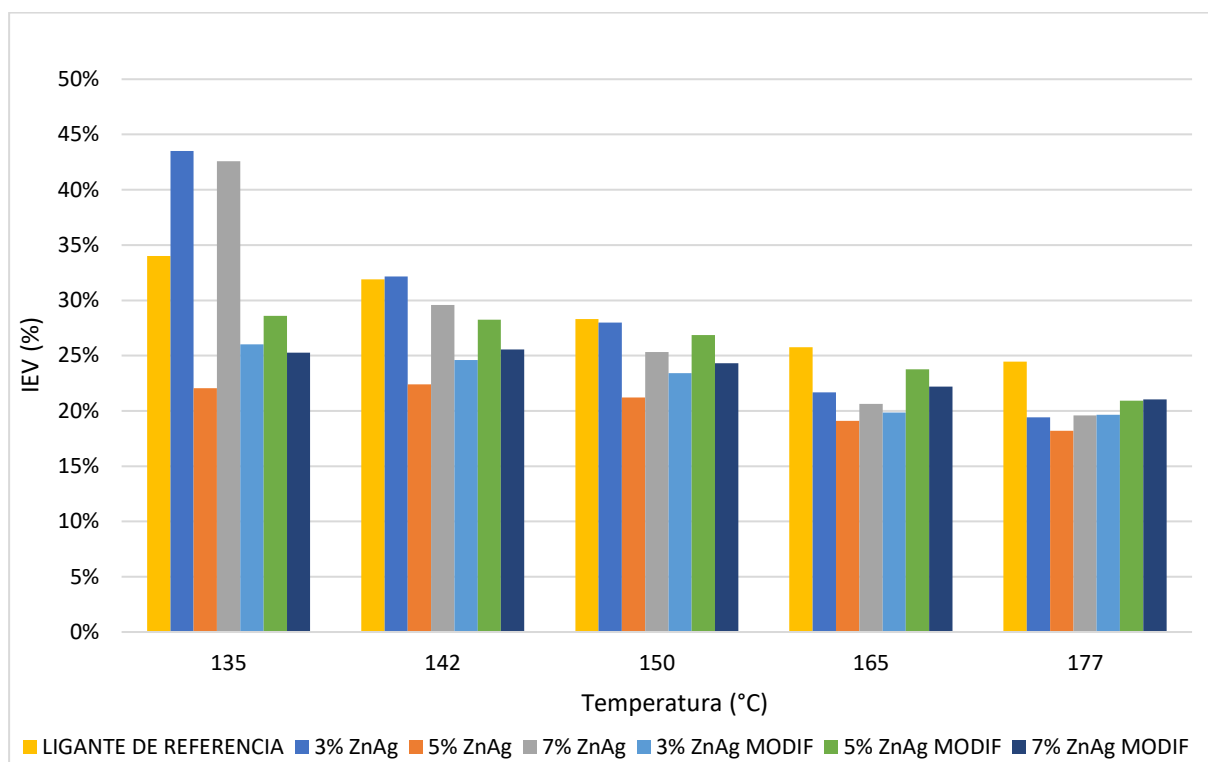
Outro parâmetro avaliado foi a resistência ao envelhecimento do ligante com as nanopartículas de ZnAg pela alteração da viscosidade antes e após o procedimento de RTFO, este deve-se ao índice de envelhecimento de viscosidade (IEV), calculado da seguinte maneira:

$$IEV(\%) = \frac{\text{Viscosidade RTFO} - \text{Viscosidade antes RTFO}}{\text{Viscosidade antes RTFO}} \quad \text{Equação 26}$$

Os valores do IEV para os ligantes incorporados com os teores de ZnAg e ZnAg MODIF estão expressos na Figura 44. Comparado com o ligante de referência, houve uma redução do índice de envelhecimento nos ligantes modificados com as ZnAg nos teores de 5 e 7% em todas as temperaturas avaliadas. O ligante com teor de 3% de ZnAg, para a temperatura de 135°C apresentou IEV superior ao de referência, mostrando que nessa temperatura esse ligante sofreu uma variação maior de viscosidade. Entretanto, é possível concluir que o modificador diminuiu a sensibilidade ao envelhecimento RTFO, aumentando sua resistência a oxidação, tanto o ZnAg, como o ZnAg MODIF.

O resultado encontrado a partir do IEV corrobora com o resultado encontrado pelo índice de resistividade total ( $I_{TOTAL}$ ) obtido a partir do FTIR, mostrando que a adição das BNPs proporcionou ao ligante asfáltico uma maior resistividade ao processo de envelhecimento, evidenciando assim que a utilização dessas nanopartículas como modificadoras de propriedades trouxe benefícios com relação a resistência a oxidação do ligante asfáltico CAP 50/70.

Figura 44 - Valores obtidos de IEV dos ligantes em estudo.



#### 4.2.2. Grau de desempenho (PG)

Esse tópico apresenta o resultado do grau de desempenho, ou temperaturas de PG, dos ligantes asfálticos produzidos nessa pesquisa. A análise dos resultados obtidos permite verificar que os ligantes modificados apresentaram mesma temperatura de PG do ligante de referência, tanto antes, como após RTFO. Portanto, é possível afirmar que a modificação do ligante asfálticos com BNPs ZnAg nos teores de 3, 5 e 7% não influenciaram no grau de desempenho, podendo classificar todos ligantes em estudo com PG 64-XX.

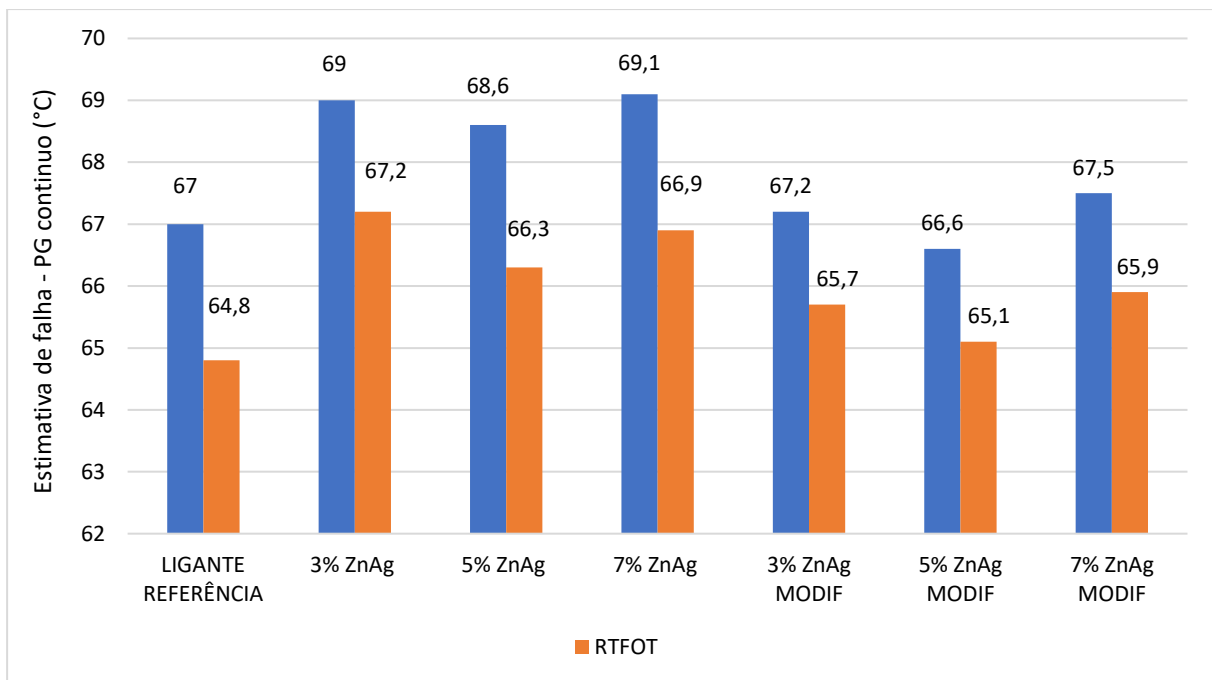
Broering (2020), ao incorporar nanoalumina nos teores de 1 a 6%, não obteve alterações no grau de desempenho dos ligantes em nenhum dos teores, classificando-os com PG 64-XX. Portanto, os resultados encontrados por ele são semelhantes ao encontrado nessa pesquisa. Os ensaios empíricos e a viscosidade rotacional, por sua vez, mostraram que os ligantes em estudo apresentam aumento de consistência, contudo, não foi refletido para alterar a classificação do PG.

A Figura 45 apresenta os resultados de estimativa de falha dos ligantes de referência e modificados com BNPs ZnAg, mostrando que a adição dessas nanopartículas proporcionou ao ligante aumento das temperaturas de falha, tanto antes como após o procedimento RTFO,

indicando que os ligantes modificados por essas nanopartículas são mais rígidos que o ligante de referência.

Os ligantes com incorporação das BNPs ZnAg MODIF apresentam temperatura estimada de falha com pouca ou nenhuma variação com relação ao de referência. Esse resultado indica que a modificação por meio dessas nanopartículas não alterou a consistência do ligante asfáltico. Isso vem sendo observado desde os ensaios empíricos e pela viscosidade rotacional, demonstrando que a oleilamina pode ter atuado como um redutor de viscosidade no ligante.

Figura 45 - Estimativa de temperatura de falha do grau de desempenho dos ligantes em estudo.



A escolha da temperatura de PG relaciona-se ao fato de que, quando o pavimento é submetido a cargas que tendem a deformá-lo, parte dessa deformação torna-se permanente devido ao trabalho desenvolvido e não recuperado que é dissipado em forma de calor (ROSA JÚNIOR, 2015).

A Figura 46 apresenta os valores do índice de envelhecimento (IE) obtidos a partir da relação entre os parâmetros  $G^*/\text{sen}\delta$  dos ligantes antes e após o procedimento de envelhecimento a curto prazo RTFO, sendo aferido este parâmetro para todas as temperaturas realizadas no ensaio onde o ligante apresentou resistência superior a requerida, ou seja, até o seu PG.

Os resultados explicitados na Figura 46 mostram que o ligante de referência possui valores de IE próximos aos valores do ligante modificado com 7% de ZnAg para todas as

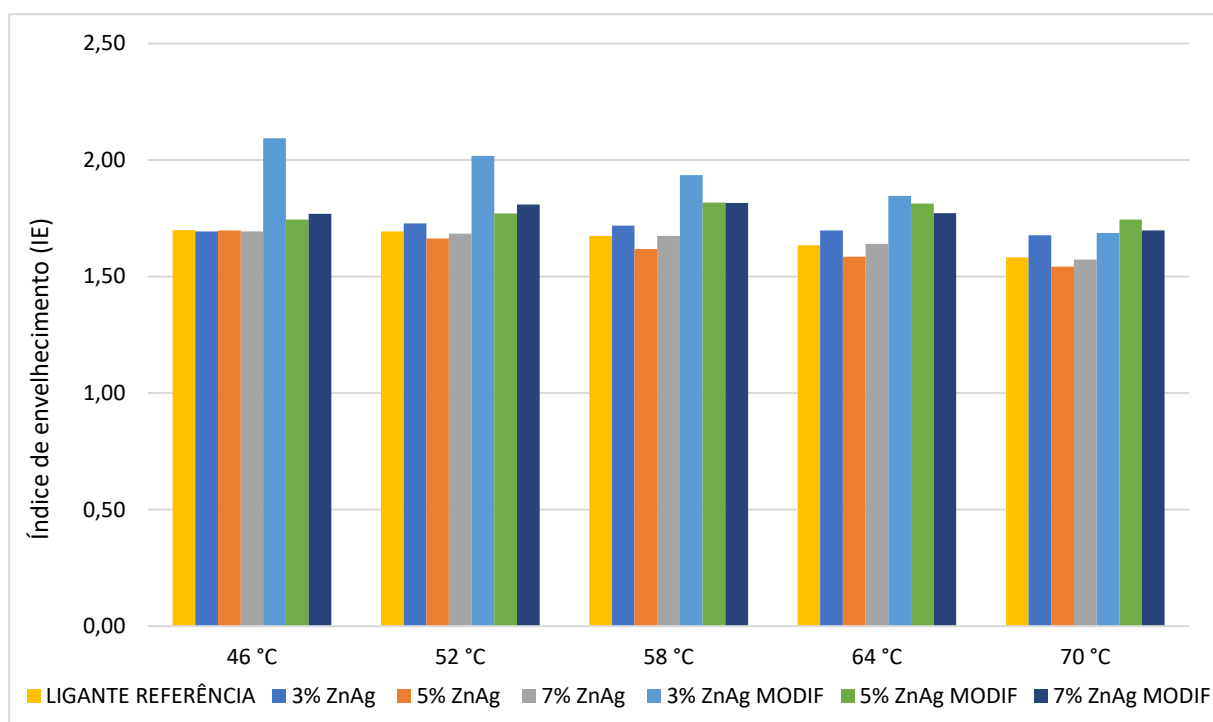


temperaturas, o que não é verificado para os ligantes com 3 e 5% de ZnAg, onde há uma leve diminuição do IE para o teor de 5% e aumento para o teor de 3%, exceto na temperatura de 46°, onde todos os ligantes tiveram índices de envelhecimento bem próximos, não havendo alterações significativas.

Com relação aos ligantes incorporados com BNPs de ZnAg MODIF, a Figura 46 ilustra que houve um aumento no valor do IE para os ligantes com 3, 5 e 7% dessa nanopartícula. Esse resultado demonstra que esses ligantes sofreram maior alteração devido ao procedimento RTFOT.

Esses resultados divergem dos resultados encontrados do IEV e do  $I_{TOTAL}$ , enquanto o IE mostrou que a adição das BNPs não trouxe benefícios para o ligante CAP 50/70, os resultados tanto de IEV, quanto do  $I_{TOTAL}$ , mostram que a adição dessas nanopartículas aumenta a resistência a oxidação dos ligantes.

Figura 46 - Índice de envelhecimento obtido a partir do grau de desempenho dos ligantes em estudo.



#### 4.2.3. Fluência e recuperação de ligantes asfálticos sob tensão múltipla (MSCR)

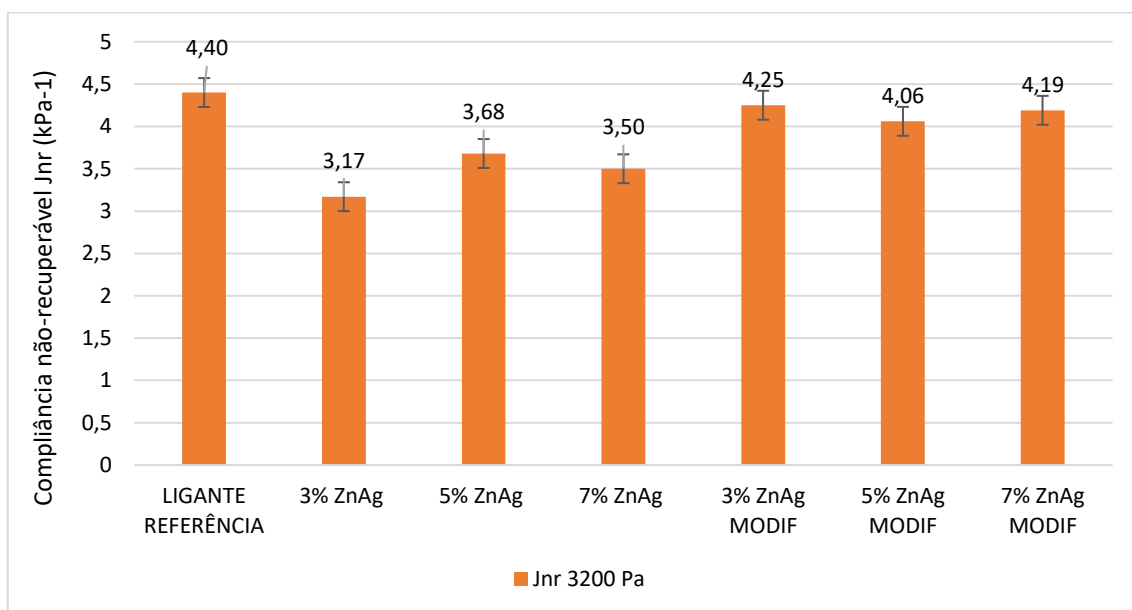
Para a determinação das propriedades de deformação permanente dos ligantes produzidos nessa pesquisa foram obtidos os valores da compliância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) com aplicação de tensões de 3200 Pa para o n-ésimo ciclo de fluência e recuperação com número de

ciclos variando de 1 a 10, conforme especificação SUPERPAVE que utiliza o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  para caracterizar a resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente.

A Figura 47 ilustra os resultados de Jnr para o ligante de referência e os ligantes produzidos nessa pesquisa nas respectivas temperaturas de PG. Esse parâmetro permite avaliar a suscetibilidade a deformação permanente dos ligantes. É possível verificar que a modificação do ligante por BNPs de ZnAg reduziu, em aproximadamente de 20%, os valores de Jnr na temperatura de PG dos ligantes, indicando que a modificação proporciona maior resistência à deformação permanente, sendo um indicador positivo para essa modificação.

Entre as modificações, assim como visto nos ensaios empíricos, viscosidade aparente e PG, os ligantes modificados por BNPs ZnAg apresentaram maiores resistências a deformação permanente do que os ligantes com adição das BNPs ZnAg MODIF, que praticamente não sofreu alteração. Esse resultado já era esperado devido o comportamento que vem apresentando esses ligantes ao longo dessa pesquisa, conforme já mencionado.

Figura 47 - Compliâncias não-recuperáveis a 3200 Pa dos ligantes em estudo.



Os resultados do Jnr mostram que nenhum dos ligantes apresentaram compliância inferior a  $2,00 \text{ kPa}^{-1}$ , sendo o que teve compliância mais baixa foi o ligante modificado com 3% de ZnAg.

Segundo a AASHTO M332:2021, existe uma relação entre os valores obtidos para Jnr a 3200 Pa e a classe de tráfego. Essa relação está apresentada na Tabela 17. Todos os ligantes em estudo nessa pesquisa apresentaram classificação padrão (S) quanto ao nível de tráfego,

portanto, a modificação não contribuiu com o aumento do número de solicitações do eixo padrão suportada.

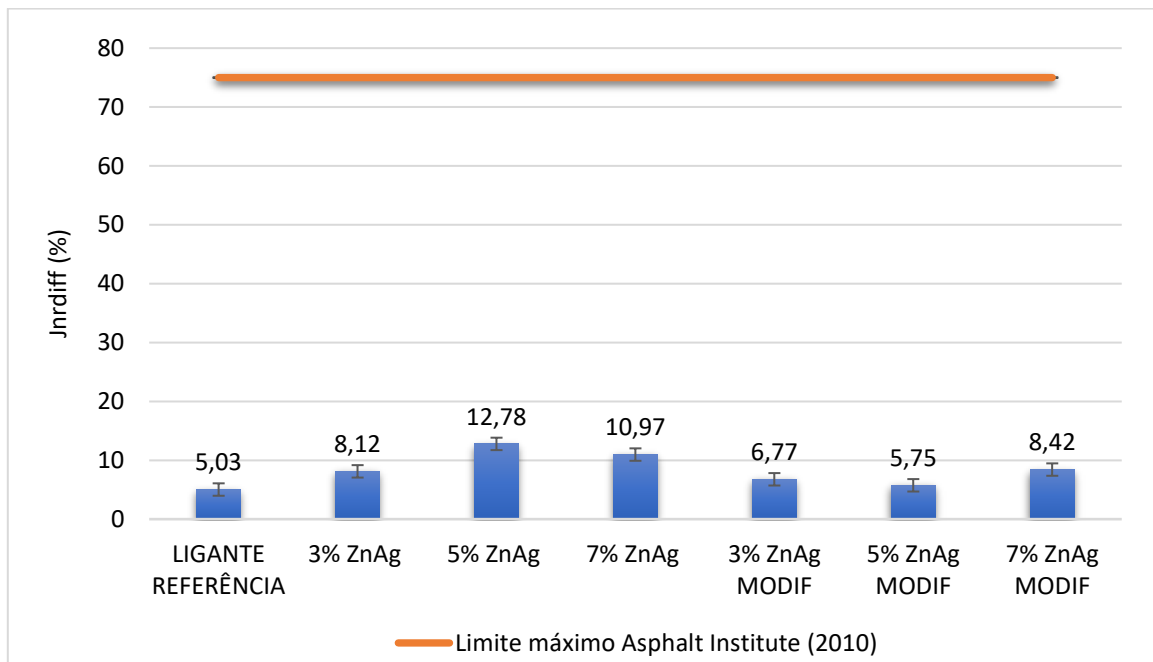
Tabela 17 - Classificação do nível de tráfego com relação ao Jnr segundo a FHWA dos ligantes em estudo.

Teores de BNPs ZnAg	Jnr a 3200 Pa	Classificação
LIGANTE REFERÊNCIA	4,40	Padrão (S)
3% ZnAg	3,17	Padrão (S)
5% ZnAg	3,68	Padrão (S)
7% ZnAg	3,50	Padrão (S)
3% ZnAg MODIF	4,25	Padrão (S)
5% ZnAg MODIF	4,06	Padrão (S)
7% ZnAg MODIF	4,19	Padrão (S)

Segundo o Asphalt Institute (2010) a diferença percentual do Jnr a 100 Pa e a 3200 Pa não deve exceder 75%, a fim de assegurar que o ligante asfáltico não seja excessivamente sensível a variação no nível de tensão e alcance os requisitos de bom desempenho preconizados pelo órgão. A Figura 48 expõe os resultados para Jnr<sub>diff</sub> dos ligantes de referência e modificados com BNPs de ZnAg desse estudo, sendo possível observar que todos os ligantes apresentaram percentual inferior do preconizado pela norma.

Na Figura 48 também foi possível notar que para todos os ligantes modificados houve um aumento do Jnr<sub>diff</sub> com relação ao ligante de referência, portanto a modificação tornou os ligantes mais sensíveis a mudanças de tensões. Entretanto, ao aumentar o teor de incorporação das BNPs ZnAg MODIF, apresentou uma tendência em tornar o ligante menos sensível a essas mudanças de tensões. Resultados semelhantes ao dessa pesquisa são encontrados na literatura como Liu *et al* (2018), Melo Neto *et al* (2022), Wang *et al* (2021b), Zhang *et al* (2018), Marinho Filho *et al* (2019), Sousa Neto *et al* (2022).

Figura 48 - Jnrdiff para 100 e 3200 Pa dos ligantes em estudo.



#### 4.2.4. Varredura de Deformação em Amplitude Linear (LAS)

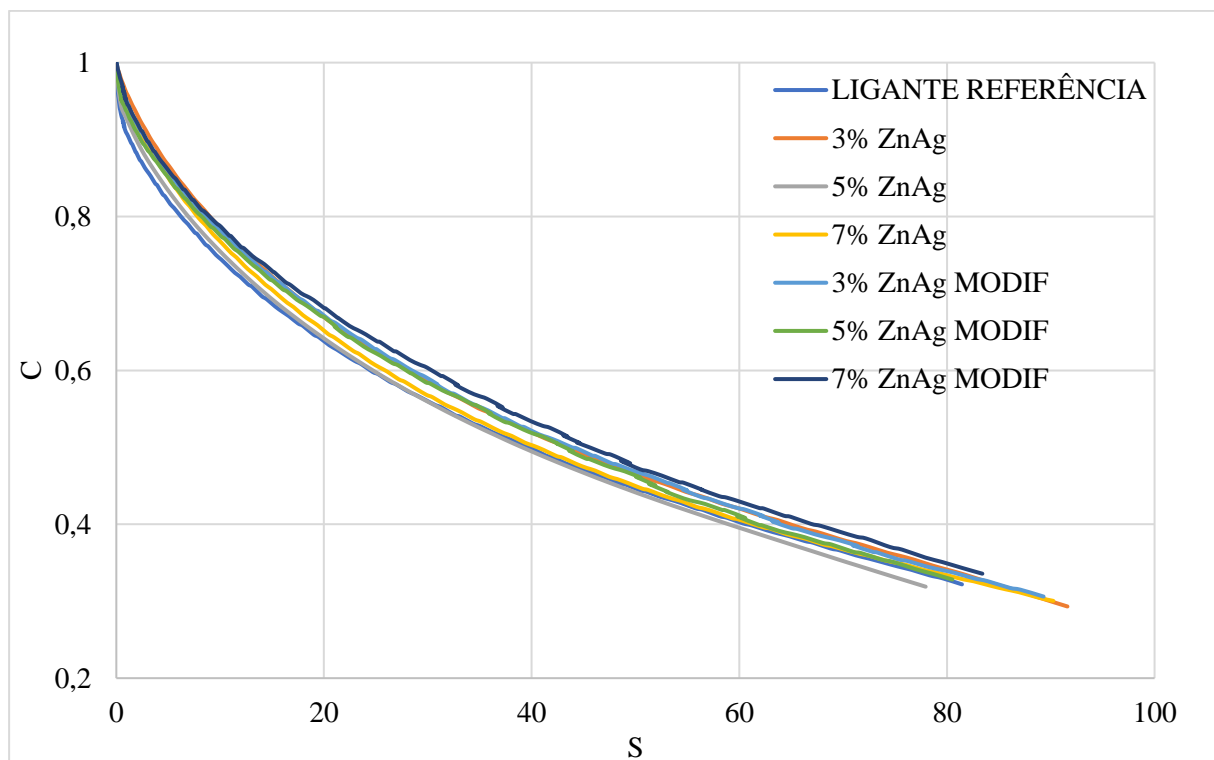
O ensaio de LAS realizado com amplitude linear de deformação entre 0,1 e 30%, com frequência de 10 Hz por 300 segundos, seguido conforme descrito na AASHTO T391-20, permitiu obter as curvas de integridade (C) pelo dano acumulado (S) dos ligantes em estudo ilustradas na Figura 49 no modelo de falha baseado em pseudodeformação máximo armazenado (PSE).

A partir da realização do ensaio é possível observar que os ligantes asfálticos evoluem gradativamente do estado não danificado ( $C=1$ ) para o estado danificado, evidenciando que o valor de C diminui gradativamente à medida que o valor de S aumenta.

A partir da análise das curvas é possível verificar que todos os ligantes com adição de nanopartículas apresentam perda de integridade para o mesmo valor de dano superior ao ligante de referência, com destaque para o ligante com adição de 7% de ZnAg MODIF que foi o que apresentou a menor perda de integridade. O ligante com adição de 5% de ZnAg é o ligante que mais se aproximou do ligante referência com relação a perda de integridade, seguido pelo ligante com 7% de ZnAg. Os ligantes com 3% de ZnAg e com 3 e 5% de ZnAg MODIF tem suas curvas coincidentes, conferindo perdas de integridade semelhantes para o mesmo valor de dano. Com isso, é possível concluir que a incorporação das BNPs de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente contribuíram com a resistência a fadiga do ligante asfáltico.

He *et al* (2021), ao modificar ligantes asfálticos por nanopartículas de sílica, relataram que o aumento da intensidade do dano ocasiona numa redução contínua do parâmetro de integridade do ligante asfáltico. Eles encontraram que a vida de fadiga dos ligantes asfálticos modificados por essas nanopartículas foram mais longas do que os ligantes virgens e esse efeito tornou-se mais evidente com o aumento da porcentagem de incorporação das nanopartículas. O ligante com adição de 5% de SiO<sub>2</sub> teve o melhor desempenho de fadiga, atribuindo ao aumento da viscosidade do ligante asfáltico.

Figura 49 - Curvas do dano acumulado (S) versus integridade (C) obtidas com base na PSE dos ligantes em estudo.



Entretanto, Possebon (2021) relatou em seu trabalho que as curvas *C versus S* não são suficientes para analisar a resistência a fadiga de ligantes asfálticos, sendo necessário, portanto, para uma melhor compreensão do comportamento à fadiga desses materiais, uma definição de falha por fadiga. Para tal, o parâmetro de máximo pseudo pico de energia de armazenamento (PSE) foi utilizado para determinar a falha por fadiga.

Para isso, foram obtidas as curvas para as deformações de 1,25% e 2,5% a 19°C e calculado o fator de fadiga do ligante (FFL) conforme proposto por Underwood (2011) e Hintz *et al* (2011) com base na área abaixo dessas curvas de vida de fadiga entre esses níveis de deformação. Os resultados estão expostos na Tabela 18. Também são realizadas classificações dos ligantes com base nos valores de FFL propostas por Nascimento (2021).

Tabela 18 - Classificação quanto ao FFL a 19°C obtidas com base na PSE dos ligantes em estudo.

AMOSTRA	FFL PSE 19°C	Nf (1,25%)	Nf (2,5%)	Classificação
LIGANTE REFERÊNCIA	1,33	6,91E+04	1,11E+04	3 - Intermediário
3% ZnAg	1,35	8,25E+04	1,20E+04	3 - Intermediário
5% ZnAg	1,34	6,79E+04	1,03E+04	3 - Intermediário
7% ZnAg	1,36	9,77E+04	1,41E+04	3 - Intermediário
3% ZnAg MODIF	1,34	8,04E+04	1,24E+04	3 - Intermediário
5% ZnAg MODIF	1,33	6,48E+04	1,02E+04	3 - Intermediário
7% ZnAg MODIF	1,32	5,56E+04	0,90E+04	3 - Intermediário

A partir dos resultados é possível observar a adição de BNPs ZnAg e BNPs ZnAg MODIF não influenciou no valor de FFL, obtendo resultados semelhantes ao do ligante de referência, indicando que a adição dessas nanopartículas não proporciona mudança na resistência a fadiga do ligante asfáltico, não ocorrendo assim em melhoria nesse quesito ao ligante.

Osmari *et al* (2019) evidenciaram na pesquisa que o valor de FFL para ligantes convencionais ficaram entre 1,20 e 1,43. Vestena (2021) relatou valor próximo a 1,42 para um ligante CAP 50/70. Marinho Filho (2023) encontrou em seu trabalho valor de FFL para o ligante CAP 50/70 de 1,39 e valor de FFL para o ligante após agitação mecânica de 1,40. Essas pesquisas corroboram, devido ao valor de FFL aproximado, com o resultado encontrado para o ligante de referência dessa pesquisa.

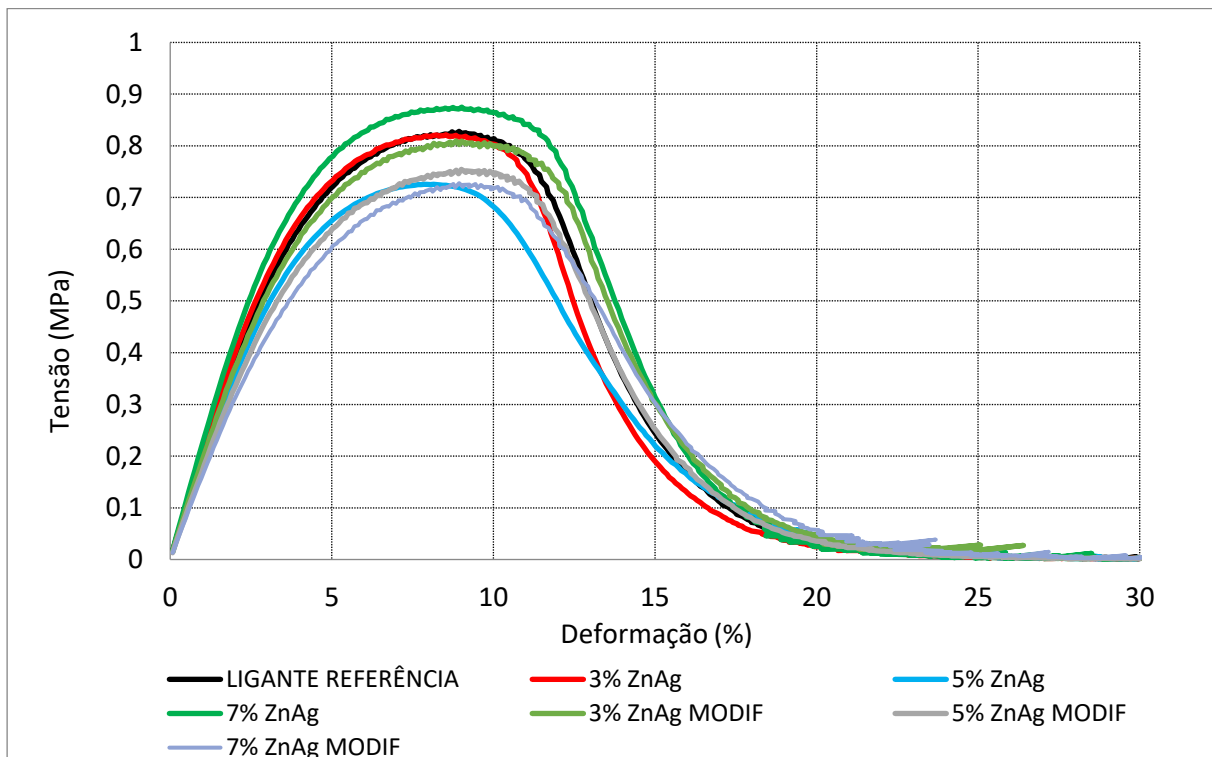
Portanto, é possível concluir que, a partir dos resultados do FFL, a incorporação de BNPs de ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente não influencia na vida de fadiga de ligantes asfálticos segundo cálculos realizados com base na AASHTO T 391-20.

Resultados semelhantes foram encontrados por Wolfart (2024) em sua pesquisa que investigou a influência associada de nanopartículas de óxido de zinco e nanopartículas de dióxido de titânio, no desempenho mecânico e capacidade de reparação ao dano por fadiga de uma mistura asfáltica produzida com ligante asfáltico polimérico e granulometria densa. Ela, ao incorporar, na proporção de 50% de ZnO e 50% de TiO<sub>2</sub>, teores de 2, 4, 6, 8, 10 e 12% dessas nanopartículas, encontrou valores de FFL semelhantes ao do ligante sem a adição das nanopartículas.

Vale salientar que todos os ligantes apresentaram  $1,31 \leq FFL \leq 1,48$ , sendo classificados, portanto, conforme Tabela 6, como de qualidade intermediário quanto ao desempenho a fadiga em misturas asfálticas.

A Figura 50 descreve a resposta tensão-deformação dos ligantes asfálticos em estudo nessa pesquisa sob o ensaio de LAS. A tensão de cisalhamento para o ligante asfáltico com 7% de ZnAg demonstrou o pico de maior amplitude de largura. Portanto, como se sabe que quanto maior a largura do pico de tensão, maior a deformação que o ligante asfáltico suporta, a incorporação desse teor de ZnAg indica melhora na rigidez e resistência a deformação do ligante.

Figura 50 - Curva deformação *versus* tensão do ensaio LAS dos ligantes em estudo.



Com relação ao ligante com 3% de ZnAg antes e após a modificação superficial as curvas do gráfico tensão *versus* deformação se coincidem, não demonstrando assim melhorias com relação a rigidez e resistência a deformação do ligante. Já os ligantes com os teores de 5% de ZnAg antes e após a modificação apresentaram picos inferiores ao ligante de referência, com resultado levemente superior para o ligante com a nanopartícula modificada superficialmente. O que não ocorre com o valor de 7% de ZnAg MODIF, que apresentou curva inferior ao de 3 e 5% de ZnAg MODIF para uma deformação de até, aproximadamente, 8%.

Esses resultados, portanto, corroboram com o apresentado na curva de integridade *versus* dano acumulado, onde a incorporação de 7% de ZnAg apresenta benefícios ao ligante asfáltico com relação a rigidez e resistência a deformação, já os demais teores não apresentam melhorias ou até mesmo causa prejuízo a essas propriedades dos ligantes.

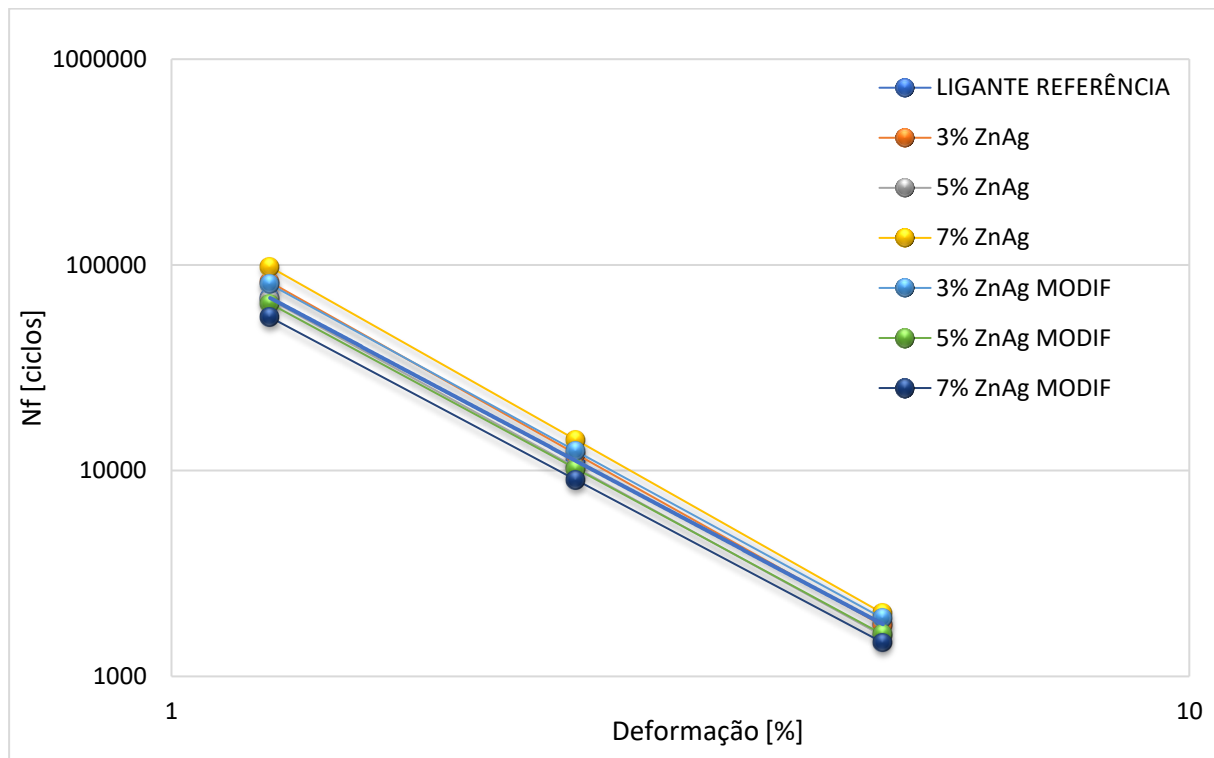
Wang *et al* (2021) modificaram ligantes asfálticos com compósitos de SBS/GO/CNT e obtiveram a resposta tensão-deformação por meio do ensaio de fadiga LAS. Eles relatam em seus resultados que a tensão de cisalhamento mostrou picos distintos com diferentes amplitudes de largura para todos os ligantes. As curvas sugerem ainda que as nanopartículas de GO e CNT elevam o pico de tensão, indicando um ligante asfáltico mais rígido.

De acordo com os valores dos parâmetros A e B do ensaio de LAS, as vidas de fadiga de diferentes tipos de ligantes asfálticos em níveis de deformação de 1,25, 2,5 e 5% foram calculadas e plotadas na Figura 51.

Como pode ser observado, a vida de fadiga do ligante asfáltico com adição de 7% de BNPs de ZnAg aumentou com relação ao ligante puro, indicando que a incorporação dessa nanopartícula, nesse teor, melhora a resistência a fadiga do ligante asfáltico. Corroborando com as análises supracitadas, a vida de fadiga dos ligantes asfálticos com 3% de ZnAg antes e após a modificação superficial se coincide com a vida de fadiga do ligante de referência, indicando que não houve melhorias nesse quesito. Já a incorporação de 5% de ZnAg antes e após a modificação superficial e 7% de ZnAg após modificação superficial proporcionou ao ligante menor vida de fadiga comparada ao ligante asfáltico de referência, ocorrendo assim em desvantagem as propriedades com esse teor.



Figura 51 - Curvas de Wöhler obtidas com base na PSE para os ligantes em estudo.



Portanto, o ensaio LAS permitiu conferir, a partir da corroboração de todas as análises possibilitadas por ele, que a adição de 7% de ZnAg proporcionou ao ligante asfáltico uma maior rigidez e maior resistência a deformação, portanto, uma maior vida útil com relação a fadiga, se mostrando uma incorporação benéfica ao ligante. Já os teores de 3 e 5% de ZnAg antes e após a modificação superficial e 7% de ZnAg após modificação superficial não se apresentaram benéficas ao ligante com relação à tolerância ao dano por fadiga.

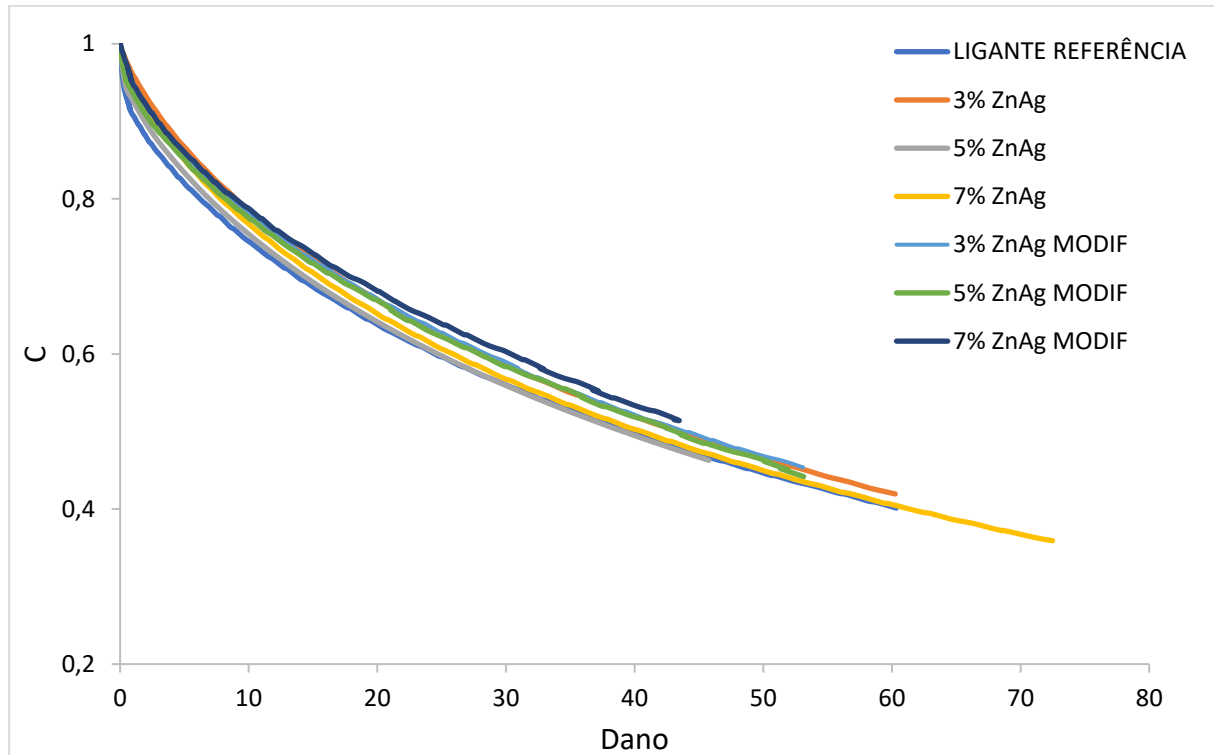
As curvas de integridade (C) pelo dano acumulado (S) dos ligantes em estudo são ilustradas na Figura 52 a partir do modelo de falha baseado no comprimento da fissura na falha.

A partir da análise dessas curvas é possível verificar que todos os ligantes em estudo apresentaram menor perda de integridade para o mesmo valor de dano que o ligante de referência, com destaque para o ligante com 7% de ZnAg modificadas superficialmente, que apresentou maior integridade dentre todos. Para os demais ligantes, os com adição de 5% de ZnAg e de ZnAg MODIF foram os que apresentaram perda de integridade para o mesmo valor de dano induzido mais aproximado ao ligante de referência.

Diante disso, os resultados apresentados pelas curvas característica de dano e integridade dos ligantes obtidas tanto pelo modelo de falha baseado no comprimento da fissura (af), Figura 52, como pelo modelo de falha baseado na pseudodeformação máximo armazenado

(PSE), Figura 49, se assemelham, tornando possível a obtenção delas nesse estudo por qualquer um dos modelos.

Figura 52 - Curvas do dano acumulado (S) versus integridade (C) obtidas com base na fratura dos ligantes em estudo.



As curvas para as deformações de 1,25% e 2,5% a 19°C e o fator de fadiga do ligante (FFL) também foram obtidos com o modelo de falha baseado no comprimento da fissura (af). Os resultados estão expostos na Tabela 19. Também são realizadas classificações dos ligantes com base nos valores de FFL propostas por Nascimento (2021).

A partir dos resultados é possível observar que, apesar da mudança na classificação do ligante com adição de 7% de ZnAg não modificadas superficialmente e modificadas superficialmente, a adição de BNPs ZnAg e BNPs ZnAg MODIF não influenciou significativamente no valor de FFL, obtendo resultados semelhantes ao do ligante de referência.

O que pode ser observado é uma tendência de redução do valor de FFL com a incorporação de teores cada vez maiores de nanopartículas modificadas superficialmente, indicando que a adição dessas nanopartículas proporciona menor resistência a fadiga do ligante asfáltico, provavelmente ocasionada pela redução na rigidez desses ligantes observados ao longo dessa pesquisa.

Com relação aos resultados de FFL encontrados para ambos os modelos de falha, é possível concluir que eles corroboram entre si, obtendo valores aproximados, tornando possível chegarem a mesma conclusão.

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

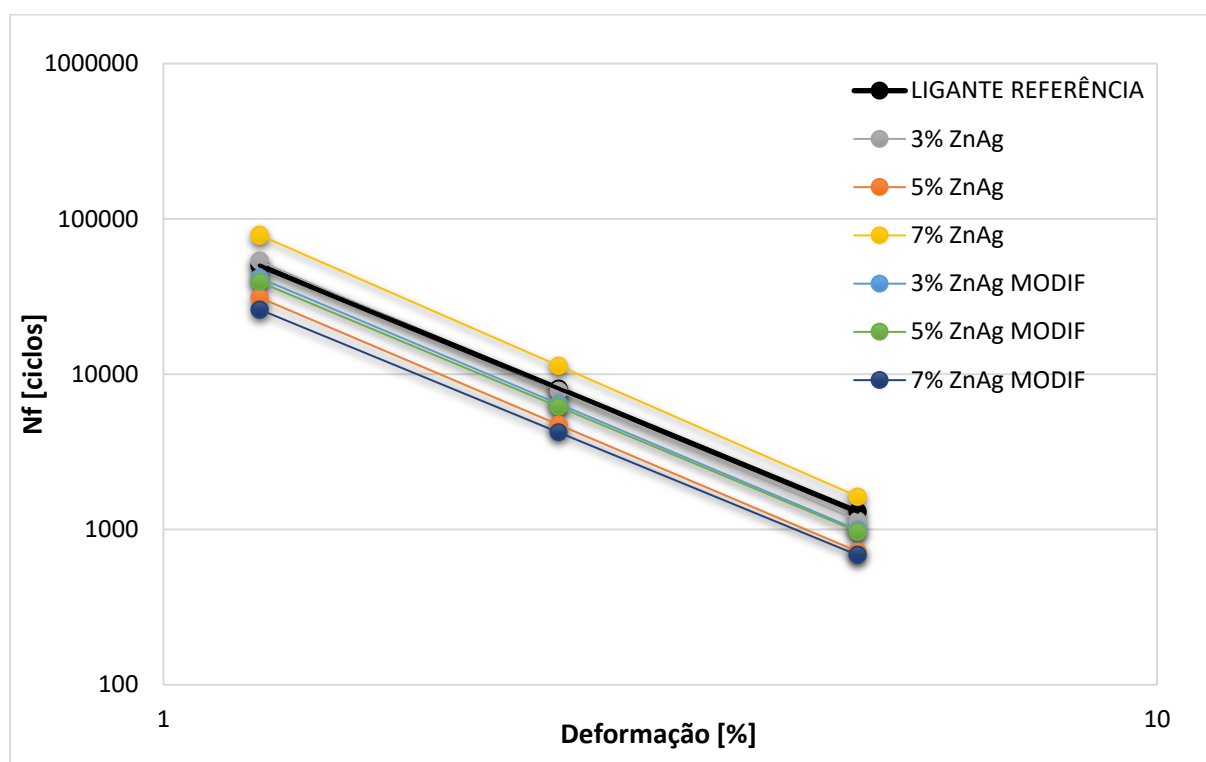
AMOSTRA	FFL af 19°C	Nf (1,25%)	Nf (2,5%)	Classificação
LIGANTE REFERÊNCIA	1,30	5,01E+04	0,81E+04	2 – Inferior
3% ZnAg	1,30	5,35E+04	0,78E+04	2 – Inferior
5% ZnAg	1,23	3,11E+04	0,47E+04	2 – Inferior
7% ZnAg	1,35	7,86E+04	1,13E+04	3 – Intermediário
3% ZnAg MODIF	1,27	4,16E+04	0,64E+04	2 – Inferior
5% ZnAg MODIF	1,26	3,92E+04	0,62E+04	2 – Inferior
7% ZnAg MODIF	1,21	2,61E+04	0,42E+04	1 – Baixo

De acordo com os valores dos parâmetros A e B do ensaio de LAS, as vidas de fadiga de diferentes tipos de ligantes asfálticos em níveis de deformação de 1,25, 2,5 e 5% foram calculadas e plotadas na Figura 53.

Novamente, é possível observar que os resultados obtidos para as curvas de *Wöhler* para ambos os modelos de falha corroboram entre si, onde a incorporação de 7% de ZnAg não modificadas superficialmente aumentou a vida de fadiga em relação ao ligante referência, proporcionando assim uma maior resistência de fadiga ao ligante asfáltico.

Assim como também a vida de fadiga do ligante com incorporação de 3% de ZnAg sem modificação superficial se coincide com a vida de fadiga do ligante referência, indicando que não houve melhorias nesse quesito. Já a incorporação de 3% de ZnAg modificadas superficialmente, 5% de ZnAg antes e após a modificação superficial e 7% de ZnAg após modificação superficial provocou ao ligante uma menor vida de fadiga.

Figura 53 - Curvas de Wöhler obtidas com base no modelo de fratura para os ligantes em estudo.



Com isso, é possível concluir que, a curva característica de dano e integridade conferiu que a adição de 7% de ZnAg modificadas superficialmente apresentou a menor perda de integridade com o dano acumulado dentre os ligantes estudados.

Os resultados do FFL permitiram observar que a adição das nanopartículas, tanto não modificadas superficialmente, como não modificadas superficialmente, não influenciaram na resistência a fadiga dos ligantes estudados. Já as curvas de *Wöhler* demonstraram que a adição de 7% de ZnAg não modificadas superficialmente propiciaram ao ligante asfáltico maior vida de fadiga.

Portanto, é possível afirmar que a análise de LAS não permitiu chegar a uma conclusão exata a respeito da vida de fadiga do ligante asfáltico CAP 50/70 com adição de nanopartículas bimetálicas de zinco prata, objetos desse estudo.

Esse resultado corrobora com resultados obtidos por Melo *et al* (2023), que afirmaram que não há estudos na literatura sobre a efetiva predição dos parâmetros obtidos no ensaio LAS em relação a ligantes modificados por nanomateriais.

#### 4.2.5. *LAS Healing*

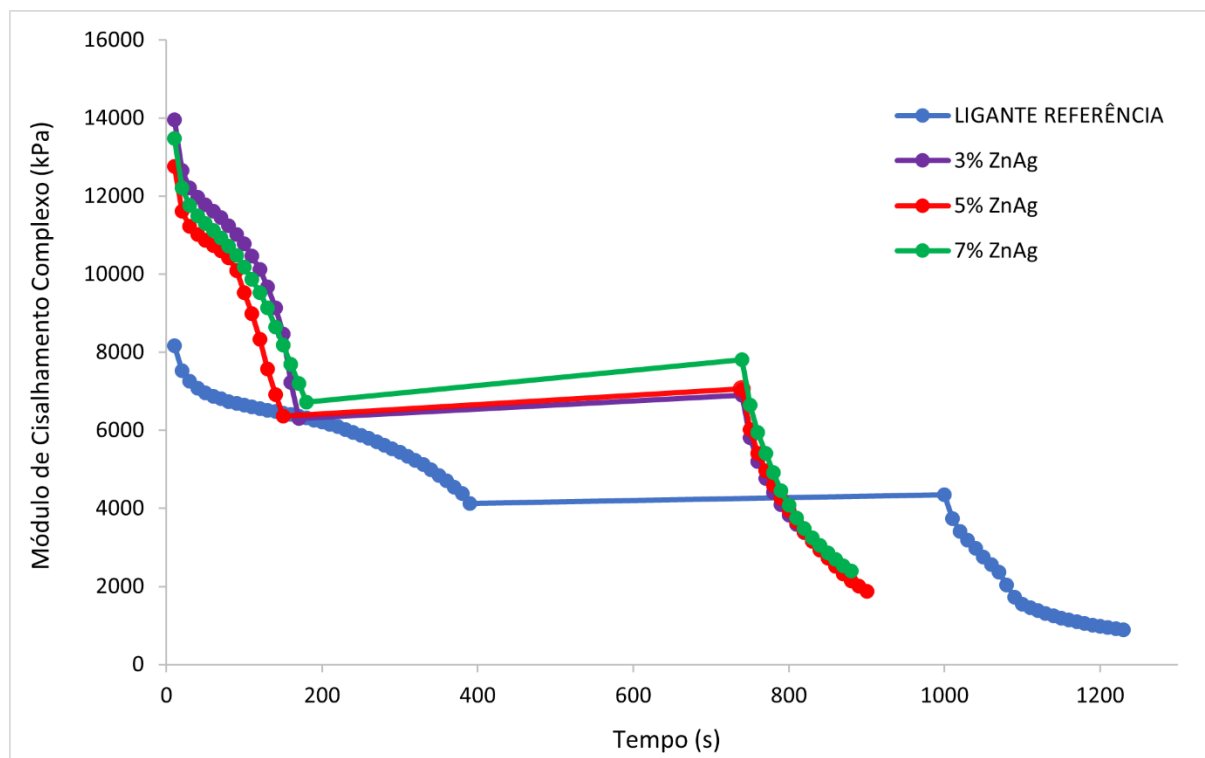
Segundo Xie *et al* (2017) um procedimento adotado com o objetivo de avaliar o comportamento de autorregeneração de ligantes asfálticos baseado no ensaio LAS e aplicando-se períodos de repouso, vem sendo estabelecido com sucesso.

Um resultado típico de tensão-deformação de cisalhamento de um ligante asfáltico submetido ao ensaio de *LAS Healing* é ilustrado na Figura 54. Para os ligantes incorporados com nanopartículas não modificadas superficialmente, pode-se observar que, para uma mesma amplitude de deformação e frequência, esses ligantes apresentam acréscimo nos valores de módulo de cisalhamento dinâmico de, aproximadamente, 75% com relação ao ligante referência, demonstrando assim maior rigidez dos ligantes após a incorporação dessas nanopartículas.

Além disso, nota-se que o ligante com adição de 7% de ZnAg apresenta maior inclinação da curva que liga o último ponto da etapa 1 do ensaio e o primeiro ponto da etapa 2 em relação ao eixo das abscissas, demonstrando assim maior tendência de recuperação de módulo de cisalhamento dinâmico após tempo de repouso comparado aos demais ligantes em estudo, seguido pelos ligantes com 5 e 3% de ZnAg e, por último, o ligante referência.

Esse resultado indica que a incorporação das BNPs ZnAg promove benefícios com relação a autorregeneração do ligante asfáltico em estudo, ao modo que, quanto maior o teor de incorporação dessas nanopartículas, maior a tendência de autocura do ligante.

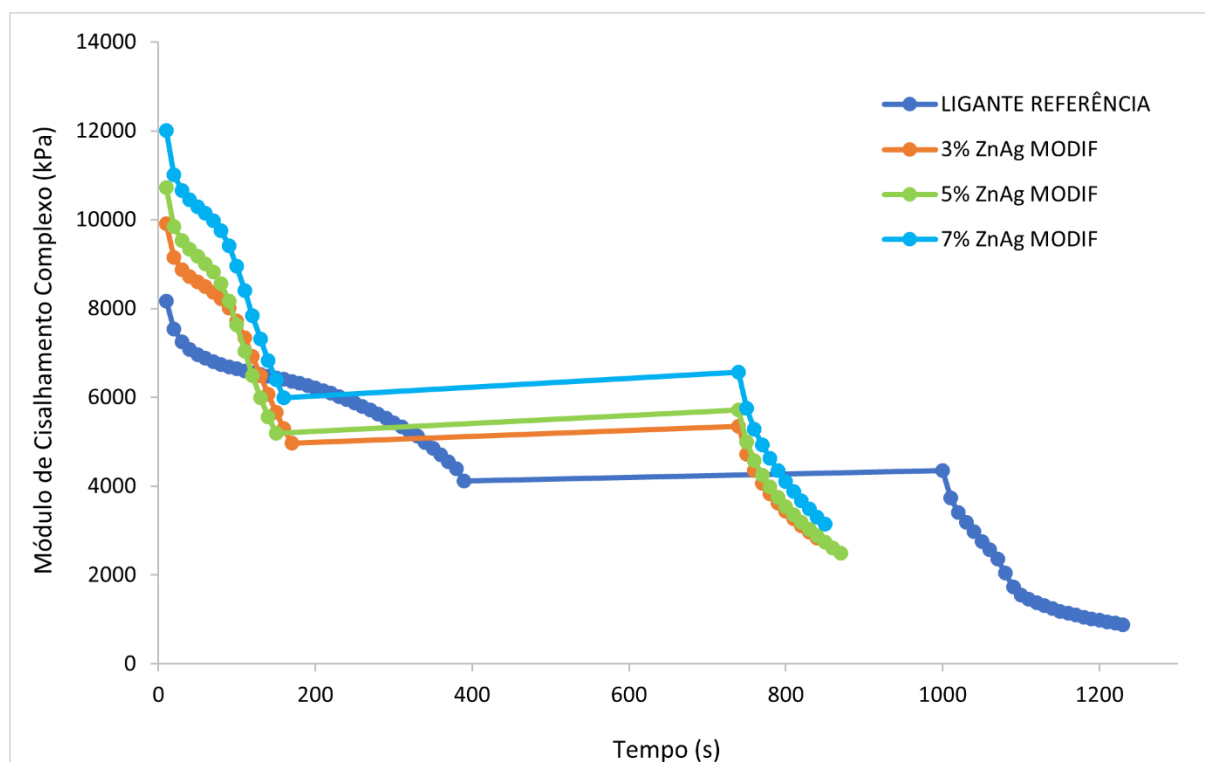
Figura 54 - Módulo de cisalhamento dinâmico em função do tempo dos ligantes modificados por ZnAg.



A Figura 55 ilustra os resultados do módulo de cisalhamento dinâmico em função do tempo para os ligantes incorporados com nanopartículas modificadas superficialmente. Nesse caso, é possível observar que os ligantes com a adição dessas nanopartículas apresentam maiores valores de módulo de cisalhamento dinâmico, tornando-os mais rígidos, em comparação ao ligante referência. Uma outra característica de aumento da rigidez desses ligantes é a taxa de redução do módulo de cisalhamento dinâmico à medida que vai se acumulando o dano.

Com relação a curva característica de autorregeneração, é possível observar que a diferença entre a inclinação das curvas dos ligantes modificados com relação ao ligante referência, apesar de sutil, demonstra uma maior tendência do ligante modificado se autorregenerar, demonstrando que a modificação dos ligantes por BNPs ZnAg MODIF foi benéfica com relação a isso.

Figura 55 - Módulo de cisalhamento dinâmico em função do tempo dos ligantes modificados por ZnAg MODIF.



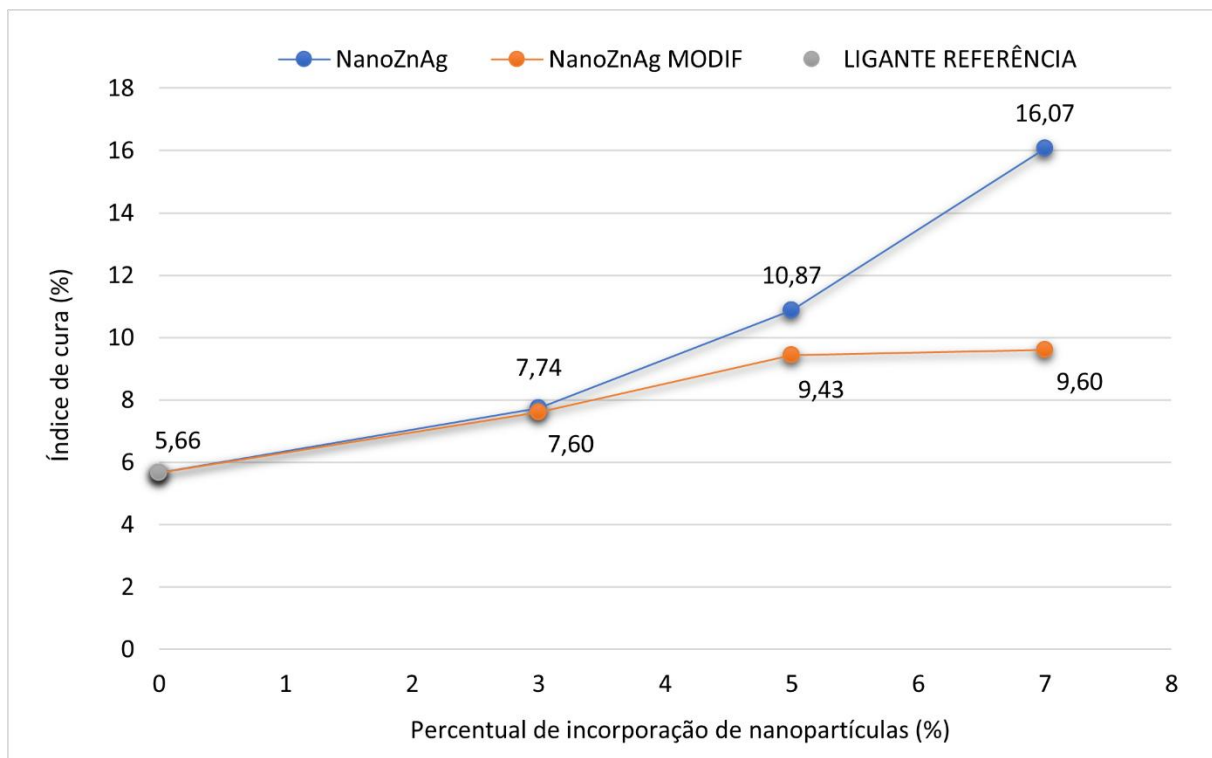
A partir dos resultados obtidos acima, por meio dos módulos complexos obtidos antes e após o tempo de repouso, foi possível traçar o gráfico do índice de cura dos ligantes em estudo, conforme Figura 56.

Após a incorporação das nanopartículas de ZnAg não modificadas superficialmente, os índices de cura do ligante passaram de 5,66% para 7,74% com a adição de 3% dessas nanopartículas, 10,87% com a adição de 5% e 16,07% com a adição de 7%, demonstrando, portanto, que quanto maior o teor de incorporação dessa nanopartícula, maior a tendência de autorregeneração do ligante asfáltico. Portanto, a adição dessa nanopartícula melhorou o índice de cura dos ligantes dado pela Equação 21.

Com relação as nanopartículas modificadas superficialmente os resultados, apesar de mais sutis comparados a adição das nanopartículas não modificadas, também demonstraram que essa adição melhorou a autorregeneração dos ligantes asfálticos. Os resultados do índice de cura passaram de 5,66% referente ao ligante referência para 7,60% para o ligante com adição de 3% de nanoZnAg MODIF, para 9,43% com a adição de 5% e 9,60% para a adição de 7% dessas nanopartículas.

Entretanto, diferentemente do visto com a adição das nanopartículas não modificadas, a adição das nanoZnAg MODIF apresentou uma tendência de platô do índice de cura a partir da adição de 5%, demonstrando que maiores quantidades de adição dessas nanopartículas não indicam maiores valores do índice de cura.

Figura 56 - Índice de cura (%IC) em relação ao teor de adição das nanopartículas dos ligantes em estudo.



As características de autorregeneração dos ligantes asfálticos afetam o desempenho de fadiga de misturas asfálticas, influenciando diretamente na vida útil dos pavimentos asfálticos. O uso de nanopartículas bimetálicas de zinco prata, não modificadas e modificadas superficialmente, proporcionaram melhor desempenho de índice de cura (Equação 21) dos ligantes asfálticos, um indicativo, portanto, de melhor desempenho a fadiga de ligantes asfálticos, ou seja, maior vida útil dos pavimentos.

Essa melhoria pode ter sido advinda do efeito sinérgico da composição dessa nanopartícula que, associada à sua elevada área superficial e dimensão, proporcionou melhoria no desempenho a condução térmica do ligante, possibilitando melhor aproveitamento da energia térmica advinda de fontes externas elevando a capacidade de induzir e acelerando o processo de cicatrização dos danos de fadiga.



Wen *et al* (2023) avaliaram a incorporação de microcápsulas envolvendo óleo de soja com resina de melamina-ureia-formaldeído no desempenho reológico e de autorregeneração de ligantes asfálticos por meio dos ensaios de varredura de frequência, fluência e recuperação de múltiplas tensões e testes de fadiga-cura-fadiga. Os resultados indicaram que o desempenho de autorregeneração do ligante asfáltico foi significativamente melhorado à medida que a dosagem da microcápsula aumentava. Além disso, estratégias como elevar a temperatura e aumentar o tempo de repouso se mostraram eficazes para melhorar as propriedades de autorregeneração dos ligantes modificados por microcápsulas.

Wang *et al* (2023) investigaram a viabilidade do uso de pó de casca de amendoim como modificador de ligante asfáltico, particularmente sobre sua capacidade de autorregeneração. Para isso, eles adicionaram ao ligante diferentes faixas de tamanho de partículas e concentrações do pó da casca de amendoim. Os ensaios realizados incluíram o teste de fadiga-cura-fadiga, com tempo de repouso de 10, 20 e 30 minutos e temperatura de 25°C, interrompido quando o módulo de cisalhamento complexo diminuiu 50% do módulo inicial, operando a 10 Hz e deformação controlada de 10%, além de ensaios reológicos e convencionais. Os resultados mostraram que o pó da casca de amendoim absorveu componentes leves dentro do ligante que eram liberados sob aplicação de carga, isso proporcionou melhorias nas propriedades de autorregeneração e resistência a fadiga do ligante modificado.

Santagata *et al* (2015) estudaram as propriedades de fadiga e autorregeneração de ligantes asfálticos modificados por nanotubos de carbono e nanoargilas. Os testes de fadiga-cura-fadiga foram realizados em reômetro de cisalhamento dinâmico a uma frequência de 10 Hz e temperatura de 10°C. O ensaio de fadiga foi realizado em três níveis de deformação pertencentes a região viscoelástica não linear e linear de cada ligante, com o objetivo de investigar a dependência do comportamento de fadiga na amplitude de deformação e comparar a resposta dos materiais. Com base nos resultados apresentando, eles concluíram que a resposta à fadiga dos ligantes modificados foram melhoradas pela incorporação das nanopartículas, tanto as CNTs, quanto as NC, porém a extensão dessa melhoria é dependente do ligante asfáltico de referência e as condições de carga. Eles relataram ainda que a eficácia das nanopartículas é altamente dependente das propriedades físico-químicas dos componentes do ligante asfáltico, que influencia na configuração morfológica assumida pelos nanomateriais no meio.

Jwaida *et al* (2024) fizeram uma revisão do estado da arte a respeito do desempenho de autorregeneração de ligantes e misturas asfálticas onde puderam relatar que a capacidade

intrínseca do revestimento asfáltico de autorregenerar não é suficiente para reparar efetivamente fissuras resultantes de variáveis como carga de tráfego, envelhecimento do ligante asfáltico e condições climáticas. Com isso, o assunto tem atraído pesquisadores para o campo da tecnologia de autorregeneração, focados no avanço de técnicas de reparo de trincas, empregando micro-ondas e aquecimento por indução, encapsulamento e aditivos como agentes de cura, como por exemplo os nanomateriais. Eles relatam ainda que o tipo de nanomaterial e a quantidade de incorporação deles nos ligantes asfálticos determinam o quão bem o ligante asfáltico modificado se autorregenera. Ainda relatam que o mecanismo de ação dos nanomateriais em ligantes asfálticos acontece no momento que a fissura ocorre, onde a borda da fissura atrai as nanopartículas, impedindo que a fissura se espalhe e se autorregenere. Esse mecanismo foi relatado nessa pesquisa no item 1.

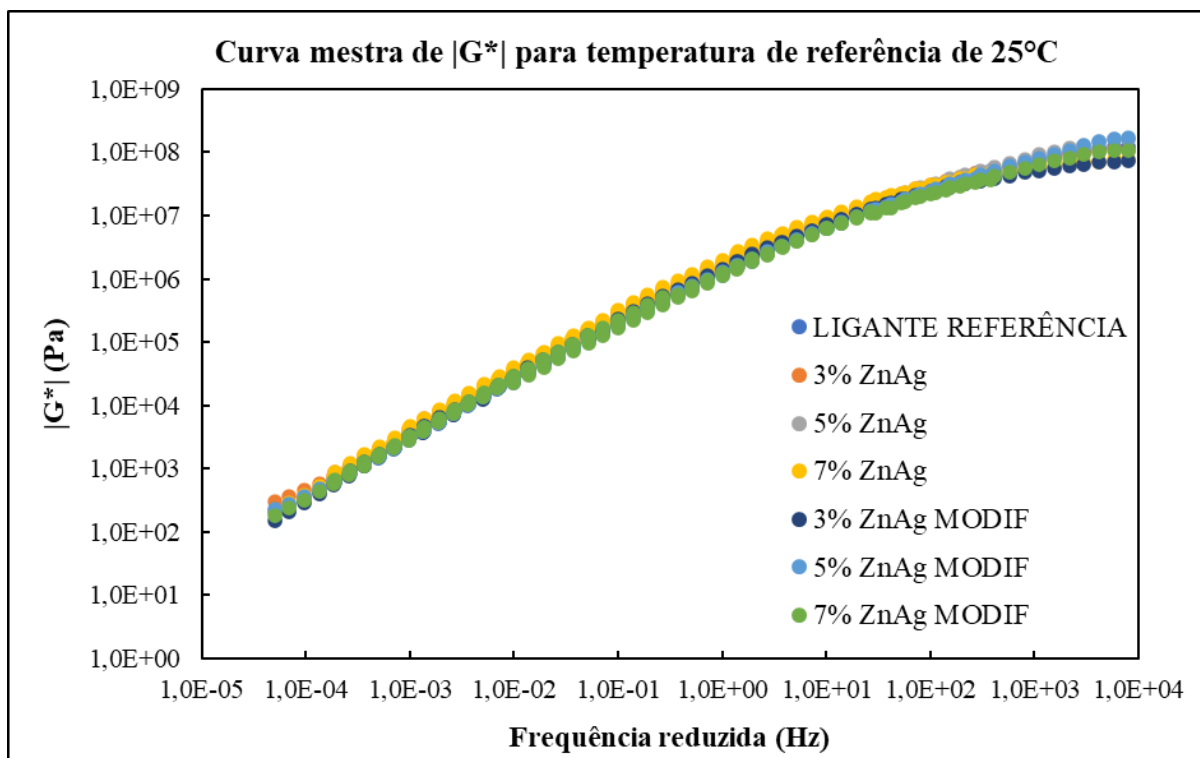
#### 4.2.6. Curva Mestra

Nesse tópico estão apresentados os resultados e análises que relacionam o comportamento reológico do ligante asfáltico de referência e com a incorporação das nanopartículas não modificadas e modificadas superficialmente.

A Figura 57 ilustra as curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico de todos os ligantes em estudos. A partir dos resultados é possível verificar que as curvas praticamente se sobrepõem, indicando que não há contribuição relevante da modificação do ligante asfáltico por ambas as nanopartículas, não ocorrendo, portanto, aumento significativo do módulo de cisalhamento dinâmico nas temperaturas e frequências estudadas.

Entretanto, devido ao número de curvas presente na Figura 57, faz-se necessário a apresentação desses resultados em termos de valores para melhor visualização e análise dos dados. Esses dados são apresentados na Tabela 20.

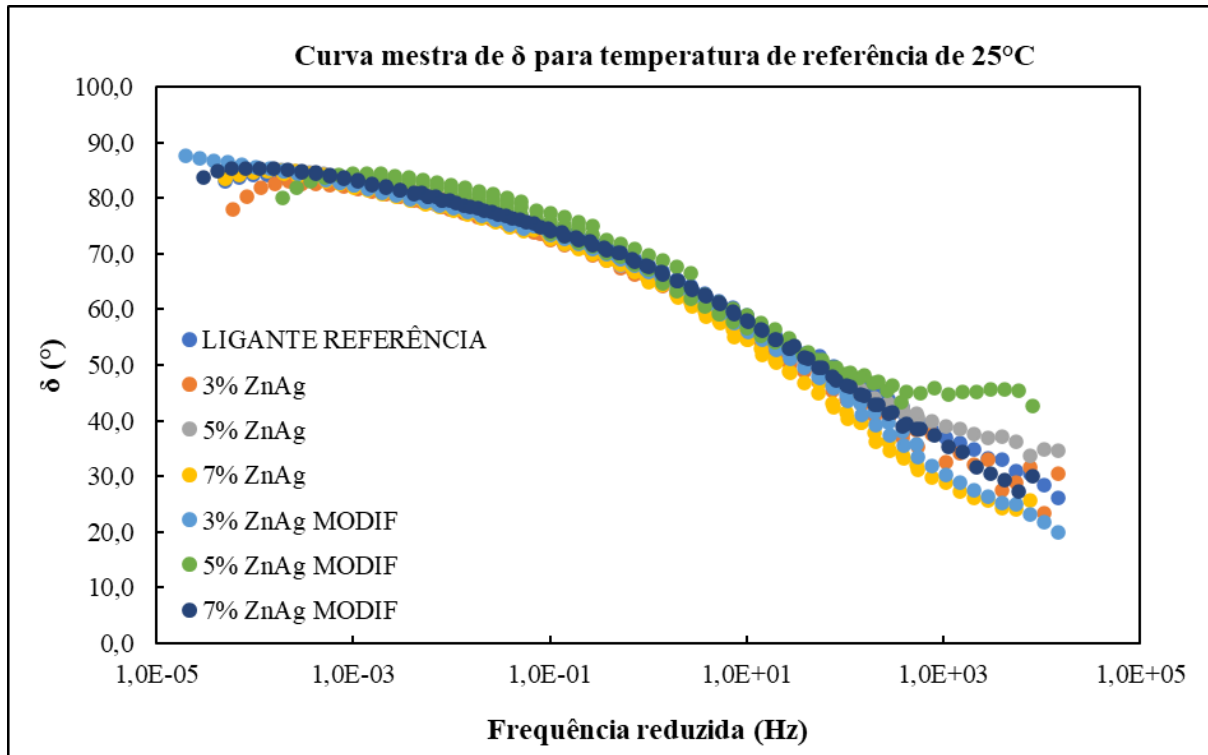
Figura 57 - Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo.



A Figura 58 apresenta a curva mestra do ângulo de fase de todos os ligantes em estudo. Assim como as curvas mestras apresentadas a partir do módulo de cisalhamento dinâmico, as curvas do ângulo de fase também se sobrepõem, nas quais são observados que o ângulo de fase não apresenta variação nem para altas frequências (baixas temperaturas) como também não apresenta para baixas frequências (altas temperaturas).

Com isso, a modificação do ligante de referência pelas BNPs ZnAg não modificadas e modificadas superficialmente não alterou o comportamento de elasticidade nessas faixas de frequência/temperatura.

Figura 58 - Curvas mestras relativas ao ângulo de fase dos ligantes em estudo.



Os aumentos relativos do módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  estão presentes na Tabela 20 para melhor observação dos resultados devido superposição das curvas mestras apresentadas na Figura 57.

Os dados demonstram que, para as nanopartículas não modificadas superficialmente, houve aumento do módulo de cisalhamento dinâmico em todos os teores para baixas frequências de 1,00E-03 e 1,00E+00, indicando assim aumento da rigidez do ligante asfáltico para altas temperaturas e temperaturas intermediárias.

Com relação as nanopartículas modificadas superficialmente, os dados demonstram que não houve alteração significativa na rigidez dos ligantes asfálticos para baixa frequência. Entretanto, os resultados indicam uma tendência de redução da rigidez a medida que se aumenta a frequência, reduz a temperatura, para os ligantes com 3 e 7% de ZnAg MODIF, indicando que a adição dessas nanopartículas tenderam a reduzir a rigidez do ligante com a redução da temperatura.

Tabela 20 - Aumentos relativos de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  dos ligantes em estudo.

Aumentos do $ G^* $ relativos ao ligante de referência (%)			
Amostras	Frequência (Hz)		
	1,00E-03	1,00E+00	1,00E+03
LIGANTE REFERÊNCIA	-	-	-
3% ZnAg	37%	25%	-3%
5% ZnAg	12%	12%	19%
7% ZnAg	43%	33%	-24%
3% ZnAg MODIF	6%	-3%	-32%
5% ZnAg MODIF	-1%	-15%	7%
7% ZnAg MODIF	0%	-18%	-26%

A modificação superficial proporcionou um ligante asfáltico menos rígido, corroborando com os resultados apresentados ao longo de todo esse trabalho, evidenciando a atuação como um agente orgânico (óleo) provavelmente proporcionado pelo agente estabilizando oleilamina. Outro fator que possa ter contribuído com esse resultado diz respeito a melhor dispersão das nanopartículas no ligante ocasionada pelo agente estabilizante oleilamina, que ocasionou na redução da energia superficial, evitando grandes concentrações dessas nanopartículas e pontos de rigidez elevada com a concentração de carga particulada.

Os resultados apresentados pelas curvas mestras permitiram conferir que a adição de BNPs ZnAg não modificadas superficialmente tornou o ligante asfáltico mais rígido em altas temperaturas, tornando o ligante mais resistente a deformações nessas temperaturas. Já a adição de BNPs ZnAg MODIF não propiciou ao ligante alterações significativas para altas temperaturas, entretanto, para baixas temperaturas, os resultados mostram que essa adição reduziu a rigidez do ligante, tornando-o mais flexível, o que indica uma maior elasticidade ao revestimento asfáltico, reduzindo as chances de trincas por fadiga.

Fu *et al* (2023) pesquisaram diferentes teores de nanoTiO<sub>2</sub>/ZnO e fibra de basalto como modificadores de ligantes asfálticos. Os resultados dos ensaios indicaram que a incorporação das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO e fibra de basalto melhoraram significativamente o desempenho em altas temperaturas dos ligantes com adição dessas nanopartículas, obtendo maior resistência à deformação permanente. Entretanto, o desempenho em baixas temperaturas foi inferior, indicando que há necessidade de avaliar melhores quantidades dos modificadores.

He *et al* (2021) investigaram as propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados por nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) modificadas superficialmente por sal de amônio quaternário nos teores de 1, 3 e 5% em peso de ligante. Para isso, foram realizados ensaios reológicos como MSCR, LAS e curva mestra. Os resultados apresentados pelas curvas mestras mostram que o módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  foi reduzido a medida que aumentou o teor de modificação com as nanopartículas, isso indica que essa modificação reduziu a rigidez do ligante. Isso mostra que a adição das nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  modificadas superficialmente favorece o aumento da porção de componentes viscosos e no aumento da flexibilidade do ligante asfáltico, o que melhorou a resistência a fadiga em baixas temperaturas.

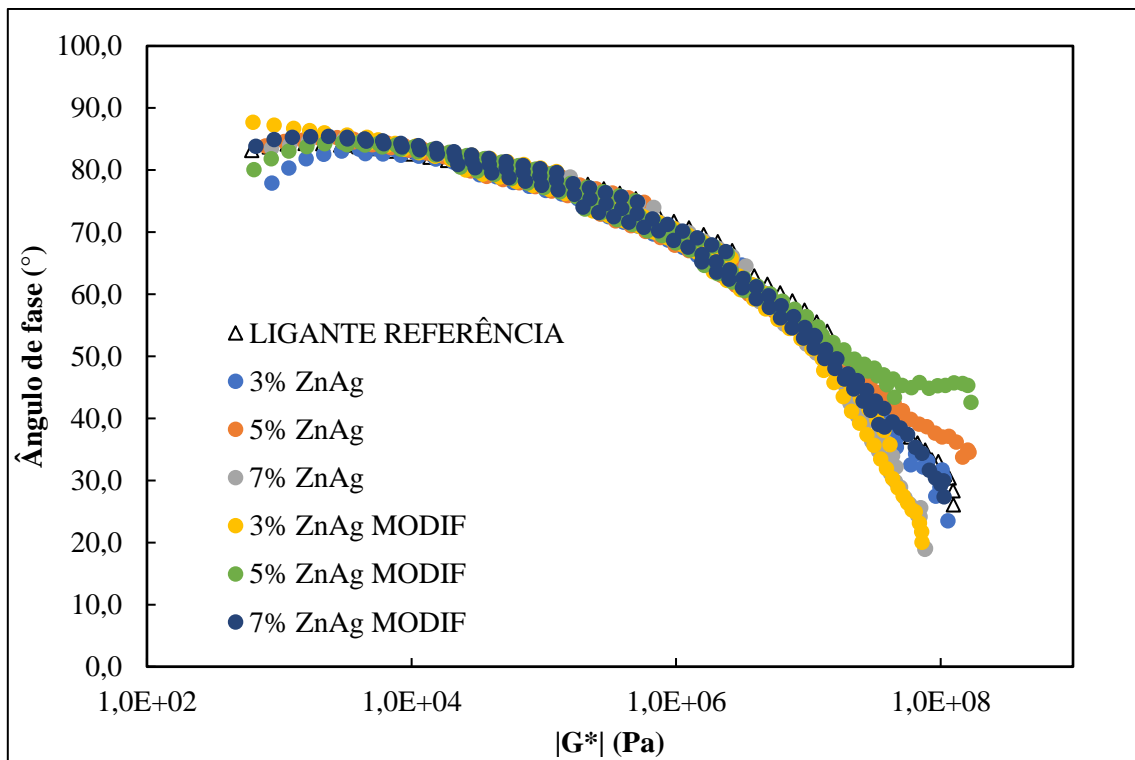
A Figura 59 apresenta as curvas espaço *black* de todos os ligantes em estudo. O espaço *black* relaciona todos os ângulos de fase com os respectivos valores de módulo de cisalhamento dinâmico obtidos no espectro de frequência e temperatura empregado na análise do comportamento reológico dos ligantes asfálticos. A partir dos resultados é possível reparar que as curvas apresentam inclinações tênues, um indicativo de que os ensaios de curvas mestras realizados não sofreram influências que comprometessem a qualidade dos ensaios, não havendo, portanto, erros de conformidade de geometria de ensaio nas temperaturas e tempos de carga ensaiadas.

No entanto, para os valores mais elevados do módulo de cisalhamento dinâmico, ou seja, dentro da faixa de alta temperatura, houve uma descontinuidade no diagrama de espaço *black*. Apenas em altas temperaturas, maiores valores de  $G^*$ , o ligante com 5% de ZnAg MODIF apresentou maiores ângulos de fase, indicando uma tendência mais significativa para formação de gel durante o endurecimento físico em baixa temperatura, um indício de comportamento mais elástico da mistura.

Esse resultado corrobora com os resultados apresentados nessa pesquisa, onde foi verificado que o ligante com 5% de ZnAg M apresenta comportamento menos rígido, menos viscoso, portanto, mais elástico, evidenciando, novamente, uma possível atuação dessas nanopartículas como um agente orgânico (óleo) provavelmente proporcionado pelo agente estabilizando oleilamina. Entretanto os resultados dessa pesquisa mostraram que os ligantes com adição de 5% de ambas as BNPs destoaram do esperado, com resultados que não foram intermediários entre as adições de 3 e 7% das BNPs.

Para os demais ligantes, o diagrama de espaço *black* não apresentou diferenças claras em rigidez, elasticidade ou viscosidade. Segundo *et al* (2020) analisaram as propriedades físico-químicas e reológicas de um ligante transparente modificado com 0,5,3, 6 e 10% de nanoTiO<sub>2</sub> e o compara ao ligante convencional e modificado com polímero (PMB). O diagrama de espaço *black* obtido por eles mostrou uma curva suave e redução do módulo de cisalhamento dinâmico enquanto o ângulo de fase aumenta. A presença de um polímero ocasionou o deslocamento da curva em direção a um ângulo de fase menor, comportamento elástico maior, tanto para baixas como para altas temperaturas. Já com relação a adição de nanoTiO<sub>2</sub> até 10% não introduziu nenhum efeito perceptível na estrutura dos ligantes transparentes. O estudo realizado por eles tem resultados semelhantes ao desse, onde a adição de nanopartículas metálicas, ou bimetálicas, não proporcionou efeitos perceptíveis no diagrama de espaço *black*.

Figura 59 – Diagrama de Espaço *Black* dos ligantes em estudo.



#### 4.3. RESUMO DO DESEMPENHO DOS LIGANTES EM ESTUDO

Em razão do volume obtido de dados e das análises realizadas nessa pesquisa optou-se por apresentar na Tabela 21 um resumo dos resultados. Por meio da Tabela 21 pode-se realizar uma comparação facilitada do desempenho entre os teores estudados com relação ao ligante referência CAP 50/70. Os resultados são comparados mediante classificação do desempenho como superior, inferior ou constante das propriedades em questão.

Tabela 21 - Desempenho das propriedades reológicas dos ligantes em estudo em comparação ao ligante referência.

ENSAIOS	AMOSTRAS					
	3% ZnAg	5% ZnAg	7% ZnAg	3% ZnAg MODIF	5% ZnAg MODIF	7% ZnAg MODIF
Viscosidade rotacional	Superior	Superior	Superior	Superior	Superior	Superior
PG contínuo	Superior	Superior	Superior	Constante	Constante	Constante
Índice de envelhecimento	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante
MSCR - Jnr 3200 Pa	Superior	Superior	Superior	Constante	Constante	Constante
LAS - Nf PSE 19°C	Superior	Constante	Superior	Superior	Constante	Inferior
LAS - FFL PSE 19°C	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante
LAS - Nf af 19°C	Constante	Inferior	Superior	Inferior	Inferior	Inferior
LAS - FFL af 19°C	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante	Constante
LAS <i>HEALING</i>	Superior	Superior	Superior	Superior	Superior	Superior
Curva Mestra	Superior	Superior	Superior	Constante	Constante	Constante

A partir do que foi observado sobre o desempenho das propriedades reológicas dos ligantes ao longo desse estudo, comparando-os com o desempenho apresentado pelo ligante de referência CAP 50/70, nota-se que a adição das BNPs ZnAg proporcionou um desempenho reológico superior, apresentando-se como promissora a utilização desse modificador, com destaque para o ligante com adição de 7% de ZnAg, que se apresentou com o desempenho superior dentre os ligantes estudados e em um maior número de análises realizadas.

Com relação as BNPs ZnAg modificadas superficialmente, os ligantes adicionados desse tipo de nanopartícula apresentaram desempenhos mais constantes quando comparados ao ligante de referência, mostrando que essa modificação não foi promissora nesse estudo. Além disso, esse tipo de nanopartícula tem a desvantagem da necessidade de um procedimento de modificação superficial. Portanto, a utilização das BNPs ZnAg modificadas superficialmente não se apresentou vantajosa nesse estudo.



## 5. CONCLUSÕES

Essa pesquisa analisou a aplicação de BNPs ZnAg e ZnAg MODIF como modificador das propriedades de resistência do ligante asfáltico CAP 50/70 por meio dos ensaios empíricos penetração e ponto de amolecimento, químicos FTIR e DRX e reológicos PG, MSCR, LAS e curva mestra nos teores de 3, 5 e 7% de ZnAg e 3, 5 e 7% de ZnAg MODIF. Os dados obtidos por meio da EDX, DRX, MET e MEV permitiram determinar que o material utilizado na pesquisa se trata de nanopartículas bimetálicas de zinco prata.

- A análise dos resultados obtidos no DRX e no FTIR dos ligantes asfálticos em estudo foi possível observar que a incorporação das BNPs não ocasionou em alterações químicas qualitativas nos ligantes asfálticos, indicando que a modificação de ligantes asfálticos por nanopartículas conduz a associações apenas físicas, não ocasionando em reações químicas nas matrizes asfálticas.
- Quanto à caracterização empírica dos ligantes produzidos nessa pesquisa é possível afirmar que houve alterações proporcionadas pela adição das nanopartículas. A medida na qual se foi aumentando o teor de adição das BNPs ZnAg houve redução da penetração e aumento do ponto de amolecimento, mostrando que a adição promoveu maior consistência ao ligante.
- Com relação as análises reológicas dos ligantes produzidos nessa pesquisa os resultados obtidos apresentaram que a adição de ZnAg promoveu maior consistência ao ligante, indicando uma maior resistência a deformação permanente dos ligantes. Já com relação as BNPs ZnAg MODIF, a adição dessas nanopartículas mostrou que os ligantes apresentaram comportamento semelhante ao ligante de referência. A adição de 7% de BNPs de ZnAg apresentou maior rigidez dentre os ligantes estudados, o que proporcionou ao ligante com essa adição incremento da vida de fadiga, se mostrando uma modificação benéfica.
- A análise da influência na resistência ao envelhecimento que a incorporação das nanopartículas proporcionou aos ligantes permitiu conferir que a adição das BNPs tanto antes da modificação superficial, como após, não apresentou redução de perda de massa, obtendo valores aproximados. Os resultados mostraram que a adição das nanopartículas tornou o ligante menos suscetível a variação térmica. Os resultados de IEV mostraram um maior aumento na resistência a oxidação dos ligantes nos teores de 5 e 7% de ZnAg, assim como o modificador ZnAg MODIF, porém em menor escala. Com relação aos resultados obtidos no FTIR, a partir do ITOTAL, a análise

permitiu conferir que a adição de BNPs ZnAg proporcionou uma maior resistividade ao processo de envelhecimento a curto prazo, com um padrão de aumento dessa resistividade a medida que se aumentou a porcentagem de incorporação dessa nanopartícula. Com relação a ZnAg MODIF foi observado que essa adição também contribuiu com maior resistividade ao envelhecimento, entretanto mais sutil.

- Os resultados do *LAS Healing* permitiram conferir que a modificação do ligante asfáltico CAP 50/70 por nanopartículas bimetálicas de zinco prata, não modificadas e modificadas superficialmente promoveram maior índice de cura ao ligante, com destaque para a modificação com 7% de ZnAg, indicando, portanto, melhor desempenho a fadiga de ligantes asfálticos.

De maneira geral, é possível concluir que a adição das BNPs ZnAg promoveu benefícios ao ligante asfáltico quanto à consistência, resistência ao escoamento, resistência a trincas por fadiga e maior índice de autorregeneração, e deformação permanente, principalmente no teor de 7% de ZnAg. Com relação as BNPs ZnAg MODIF os resultados mostraram alterações sutis, entretanto, devido a necessidade do procedimento de modificação superficial das nanopartículas, essa nanopartícula torna-se menos interessante que as não modificadas superficialmente.

### 5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a investigação realizada sobre os efeitos da incorporação de nanopartículas bimetálicas de zinco prata nas propriedades físicas, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos, além dos efeitos sobre o desempenho de autorregeneração desses ligantes, são necessários sanar algumas lacunas ainda existentes para que possa contribuir para o conhecimento científico sobre o desempenho de ligantes asfálticos modificados por nanopartículas. Sugere-se para pesquisas futuras:

- i. Utilizar de técnicas como espectroscopia RAMAN e cromatografia líquida em coluna para análise SARA, entre outras, com o intuito de obter mais detalhes da interação entre nanopartículas e ligante asfáltico;
- ii. Desenvolver e estudar os efeitos de incorporação de nanopartículas bimetálicas composta por diferentes elementos;
- iii. Avaliar os efeitos da combinação de nanopartículas bimetálicas com agentes poliméricos e/ou ácido polifosfórico (PPA) em ligantes asfálticos;

- iv. Desenvolver o ensaio de LAS *Healing* em ligantes asfálticos modificados por outras nanopartículas, além de utilizar de outros critérios de falha e tempos de repouso;
- v. Produzir misturas asfálticas com a utilização de ligantes asfálticos modificados por nanopartículas bimetálicas e estudar seu desempenho mecânico para validar os efeitos obtidos nessa pesquisa.
- vi. Avaliar o efeito catalítico das nanopartículas bimetálicas no ligante asfáltico com determinação de uma provável ocorrência da formação de ligações cruzadas;

## REFERÊNCIAS

AASHTO, T350-14; *Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*. AASHTO: Washington DC, USA, 2018.

ALAS, M. *et al* *Evaluating the Performance of Aluminum Oxide Nanoparticle-Modified Asphalt Binder and Modelling the Viscoelastic Properties by Using Artificial Neural Networks and Support Vector Machines*. *Advances in Materials Science and Engineering Volume 2022*, Article ID 9685454, 11 pages <https://doi.org/10.1155/2022/9685454>.

ALBINO, N. R. V. *Avaliação da incorporação de nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> em polipropileno unidirecional*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), UFRJ, 2023.

ALI, S. I. A. *Performance evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle-modified asphalt binder*. *Road Materials and Pavement Design*, vol 18, pages 1251-1268, 2017. <https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1208621>.

ROSA JÚNIOR, J. M. *Estudo das propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo (CAP50/70) modificado com polímeros funcionalizados*. 2015. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande.

AL-MISTAREHI, B. *et al* *The effects of adding nano clay and nano zinc oxide an asphalt cement rheology*. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.03.010>.

American Association of State Highway and Transportation Officials. (2018). *AASHTO TP 101-12: Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep*. Washington, DC.

MIAGAVA, J. *Modificação da energia de superfície em nano-óxidos do Sistema SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> preparados por síntese química*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.

American Association of State Highway and Transportation Officials. (2021). *AASHTO M 320: Standard specification for performance-graded asphalt binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing*. Washington, DC.

American Society for Testing and Materials D4. *Specification for performance-graded asphalt binder using the multiple stress creep and recovery (MSCR) test*. ASTM International. West. 2018.

American Society for Testing and Materials. (2015). *ASTM D 4402: Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2019). *ASTM D 2872: Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 36M-14: Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 5M: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2020). *ASTM D 7405: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer*. West Conshohocken, PA.

American Society for Testing and Materials. (2021). *ASTM D 6373: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder*. West Conshohocken, PA.

AMIN, I; EL-BADAWY, S. M; BREAKAH, T; IBRAHIM, M. H. Z. *Laboratory Evaluation of asphalt binder modified with carbon nanotubes*. Egyptian Climate. Construction and Building Materials 121: 361–372. 2016. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2016.05.168](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.168).

AMINI, N; HAYATI, P. *Effects of CuO nanoparticles as phase change material on chemical, thermal and mechanical properties of asphalt binder and mixture*. Construction and Building Materials, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118996>.

ANUPAM, B. R; SAHOO, U. C; CHANDRAPPA, A. K. *A methodological review on self-healing asphalt pavements*. Construction and Building Materials, vol. 321, 2022. ISSN: 0950-0618. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2022.126395](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126395).

ASHISH, P. K; SINGH, D. *High- and intermediate-temperature performance of asphalt binder containing carbon nano tube using different rheological approaches*. Journal of Materials in Civil Engineering, 30(1), 04017254:1–14, 2018a. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943.5533.0002106](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943.5533.0002106).

ASHISH, P. K; SINGH, D. *Use of nanomaterial for asphalt binder and mixtures: a comprehensive review on development, prospect, and challenges*. Road Materials and Pavement Design, 2019 <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1634634>.

AZAHAR, W. N. A. W; BUJANG, M; RAMADHANSYAH, P. J; HAININ, M. R; AZIZ, MD. M. A; NGADI, N. *Application of nanotechnology in asphalt binder: a conspectus and overview*. Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering). 76:14, 85-89, 2015. ISSN: 2180-3722. DOI: [10.11113/jt.v76.5847](https://doi.org/10.11113/jt.v76.5847).

AZEREDO, S. R. *Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos usando a técnica de espalhamento coerente de raios-X*. Dissertação de mestrado. Programa de Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. 2011.

BAAJ, H; DI BENEDETTO, H; CHAVEROT, P. *Effect of binder characteristics on fatigue of asphalt pavement using an intrinsic damage approach*. Road MaterPave Des 2005;6(2):147–74.

BAHIA, H; JOHNSON, C; VELASQUEZ, R; HINTZ, C; CLOPOTEL, C. *Development of test procedures for characterization of asphalt binder fatigue and healing*. Washington, D.C.: FHWA Final Report; 2011.

BANADAKI, A. D; KAJBAFVALA, A. *Recent advances in facile synthesis of bimetallic nanostructures: an overview*. Journal of Nanomaterials Volume 2014, Article ID 985948, 28 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/985948>.

BASSO, C. W. *Caracterização de nanopartículas bimetálicas por espectroscopia de fotoelétrons*. XXXI Salão de Iniciação Científica da UFRGS. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – RS. 2019.

BHASIN, A; PALVADI, S; LITTE, D. N. *Influence of aging and temperature on intrinsic healing of asphalt binders*. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, No. 2207, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., 2011, pp. 70–78. <https://doi.org/10.3141/2207-10>.

BREDENHANN, S. J. *et al Implementation of a performance-grade bitumen specification in South Africa*. J. S. Afr. Inst. Civ. Eng. vol.61 n.3 Midrand Sep. 2019. <http://dx.doi.org/10.17159/2309-8775/2019/v61n3a3>.

BROERING, W. B. *Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos*. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2020.

BROERING, W. B; MELO, J. V. S; MANFRO, A. L. *Modification of the Asphalt Binder with Nano-aluminum Oxide: An Alternative to Improve the Thermal Conductivity and the Rheological Properties of the Asphalt Matrix*. J. Test. Eval. Mar 2024, 52(2): 1109-1128 (20 pages). <https://doi.org/10.1520/JTE20230402>.

CADORIN, N. D. *et al Asphalt nanocomposite with titanium dioxide: Mechanical, rheological and photoactivity performance*. Construction and Building Materials 289 (2021) 123178. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123178>.

CANDORIN, N. D. *et al Investigação do comportamento reológico e da eficiência fotocatalítica de nanocompósitos asfálticos com óxido de zinco*. 34º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da ANPET. 2020.

CARVALHO, L. M. *Síntese de Filmes de Óxido de Zinco Dopados com Nanopartículas de Prata Aplicados em Sensores de Gás*. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Bauru, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista, 2019.

CHEN, S; GE, D; GONG, F; YOU, Z; DIAB, A; YE, M. (2020). *Rheological properties and chemical characterization of reacted and activated rubber modified asphalt binder*. Road Materials and Pavement Design, 21(sup1), S140–S154. doi: 10.1080/14680629.2020.1746689.

COSTA, L. F. *Misturas asfálticas recicladas a quente contendo aditivos: avaliação do desempenho mecânico, econômico e ambiental*. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2023.

D04 COMMITTEE. *Specification for Performance Graded Asphalt Binder*. ASTM International. West. 2016.

D04 COMMITTEE. *Test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. ASTM International. West. 2015.

D04 COMMITTEE. *Test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer*. ASTM International. West. 2020.

DEHGHAN BANADAKI, A; KAJBAFVALA, A. *Recent advances in facile synthesis of bimetallic nanostructures: an overview*. Journal of Nanomaterials, vol 2014, 28 pg. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/985948>.

DI, H. *et al Usage of nano-TiO<sub>2</sub> or Nano-ZnO in asphalt to resist aging by NMR Spectroscopy and Rheology Technology*. Journal of Materials in Civil Engineering, vol 35, 2023. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004570](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004570).

DUCHEYNE, P. *Comprehensive biomaterials II*, Elsevier. 2017. ISBN 978-0-08-100692-4.

DURÁN, N; ROLIM, W. R; DURÁN, M; FÁVARO, J. W; SEABRA, A. B. *Nanotoxicologia de nanopartículas de prata: toxicidade em animais e humanos*. Quim. Nova, vol. 42, no. 2, 206-2013, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170318>.

ELSAYED, K. A. *et al Fabrication of ZnO-Ag bimetallic nanoparticles by laser ablation for anticancer activity*. Alexandria Engineering Journal (2022) 61, 1449–1457. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.06.051>.

ENIEB, M; CENGIZHAN, A; KARAHANCER, S; ELTWATI, A. *Evaluation Of Physical-Rheological Properties of Nano Titanium Dioxide Modified Asphalt Binder and Rutting Resistance of Modified Mixture*. Int. J. Pavement Res. Technol. **16**, 285–303 (2023). <https://doi.org/10.1007/s42947-021-00131-0>.

EZZAT, H; EL-BADAWY, S; GABR, A; ZAKI, E.-S; BREAKAH, T. *Evaluation of asphalt binders modified with nanoclay and nanosilica*. Procedia Eng. 143 (2016) 1260–1267, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.119>.

FAISAL, S. *et al Green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using aqueous fruit extracts of Myristica fragrans: their characterizations and biological and environmental applications*. ACS Omega. (2021) 6, no. 14, 9709–9722.

FAKHRI, M; SHAHRYARI, E. *The effects of nano zinc oxide (ZnO) and nano reduced graphene oxide (RGO) on moisture susceptibility property of stone mastic asphalt (SMA)*. Case Studies in Construction Materials 15 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00655>.



FARAMARZI, M; ARABANI, M; HAGHI, A; MOTTAGHITALAB, V. *Carbon nanotubes modified asphalt binder: preparation and characterization*. International Journal of Pavement Research and Technology, 8 (1) (2015) 29–37. DOI: [10.6135/ijprt.org.tw/2015.8\(1\).29](https://doi.org/10.6135/ijprt.org.tw/2015.8(1).29).

FERREIRA, L. *et al* IC (2016). *Inibição do crescimento microbiano causado por materiais zeólitos Zn/Ag-Y com diferentes quantidades de prata*. Colóides Surf. B Biointerfaces 142, 141–147. doi: [10.1016/j.colsurfb.2016.02.042](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.02.042).

FIRDHOUSE, M. J; LALITHA, P. *Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Its Applications*. Journal of Nanotechnology, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/829526>.

FU, Z; TANG, Y; MA, F; WANG Y; SHI, K; DALJ; HO, Y; LI, J. *Rheological properties of asphalt binder modified by nano-TiO<sub>2</sub>/ZnO and basalt fiber*. Construction and Building Materials, vol 320, 126323, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126323>

GAMA, D. A. *Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos*. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 167. 2016.

GANJEI, M. A; AFLAKI, E. *Application of nano-silica and styrene-butadiene-styrene to improve asphalt mixture self healing*. Int. J. Pavement Eng. 2019, 20, 89–99. <https://doi.org/10.1080/10298436.2016.1260130>.

GANJEI, M. A; AFLAKI, E. *Application of nano-silica and styrene-butadiene-styrene to improve asphalt mixture self healing*. International Journal of Pavement Engineering, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/10298436.2016.1260130>.

GAO, J; WANG, H; LIU, C; GE, D; YOU, Z; YU, M. *High-temperatura rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder*. Construction and Building Materials, 230, 117063, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117063>.

GARCÍA, A; NORAMBUENA-CONTRERAS, J; BUENO, M; PARTL, M. N. *Influence of steel wool fibers on the mechanical, termal, and healing properties of dense asphalt concrete*. J. Test. Eval. 2014, 42, 20130197. <https://doi.org/10.1520/JTE20130197>.

GHANOON, S. A; TANZADEH, J. *Laboratory evaluation of nano-silica modification on rutting resistance of asphalt binder*. Construction and Building Materials, 223, 1074-1082, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.295>.

GONZALEZ-TORRE, I; NORAMBUENA-CONTRERAS, J. *Recent advances on self-healing of bituminous materials by the action of encapsulated rejuvenators*. Construction and Building Materials 258 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119568>.

GUAGLIANONI, W. C. *et al Caracterização microestrutural e atividade fotocatalítica de óxido de zinco nanoestruturado sintetizado por combustão em solução*. Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 12, n. 2, p.153-158, 2015. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.0866>.

HABAL, A. & SINGH, D. *Influence of recycled asphalt pavement on interfacial energy and bond strength of asphalt binder for different types of aggregates*. Transportation Research Record, 2018. <https://doi.org/10.1177/0361198118784377>

HAGELSTEIN, S. *et al Mechanical Analysis and Corrosion Analysis of Zinc Alloys for Bioabsorbable Implants for Osteosynthesis*. Materials, 2022, 15(2), 421. <https://doi.org/10.3390/ma15020421>.

HAMED, G. H; PIRBASTI, M. H; PIRBASTI, Z. R. *Investigating the effect of using waste ultra-high-molecular-weight polyethylene on the fatigue life of asphalt mixture*. Periodica Polytechnica Civil Engineering, vol. 64, n. 4, 2020. <https://doi.org/10.3311/PPci.16363>.

HASSAN, M. S; AMNA, T; SHEIKH, F. A; AL-DEYAB, S. S; CHOI, K. E; HWANG, I. H; KHIL, M. *Bimetallic Zn/Ag doped polyurethane spider net composite nanofibers: A novel multipurpose electrospun mat*. Ceramics International 39 (2013) 2503–2510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.009>.

HE, J. *et al Facile Fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO<sub>2</sub>-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity*. Journal of the American Chemical Society, 125, 11034-11040, 2003. <https://doi.org/10.1021/ja035970b>.

HE, Y.; ZENG, Q.; LIU, Y.; LIU, P.; ZENG, Y.; XU, Z.; LIU, Q. *Evaluation of the Composite Mechanism of Nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Asphalt Based on Molecular Simulation and Experiments*. Materials 2021, 14, 3425. <https://doi.org/10.3390/ma14123425>.

HINTZ, C. *Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue*. Dissertation. University of Wisconsin-Madison. 2012.

HINTZ, C; VELASQUEZ, R; JOHNSON, C; BAHIA, H. *Modification and Validation of the Linear Amplitude Sweep Test for Binder Fatigue Specification*. Transportation Research Record TBD: Journal of the Transportation Research Board. Transportation Research Board, National Academies of Sciences, Washington, DC, 2011, pp. TBD.

HUDANDINI, M.; PURI, N.R.; WINARDI, S.; WIDIYASTUTI, W.; SHIMADA, M.; KUSDIANTO, K. *Photocatalytic Activity of ZnO/Ag Nanoparticles Fabricated by a Spray Pyrolysis Method with Different O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> Carrier Gas Ratios and Ag Contents*. Catalysts 2022, 12, 1374. <https://doi.org/10.3390/catal12111374>.

HUSSEIN, A. A; JAYA, R. P; HASSAN, N. A; YAACOB, H; HUSEIEN, G. F; IBRAHIM, M. H. W. *Performance of nanoceramic powder on the chemical and physical properties of bitumen*. Construction and Building Materials, v. 156, pp. 496-505, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.014>

JAHROMI, S. G; KHODAII, A. *Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder*. Construction and Building Materials, v. 23, p. 2894–2904. 2009. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.027).

JATOI, A. W. *Polyurethane nanofibers incorporated with ZnAg composite nanoparticles for antibacterial wound dressing applications*. Composites Communications 19 (2020) 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.004>.

JOHNSON, C. M. *Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method*. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Civil & Environmental Engineering. University of Wisconsin-Madison, 2010.

JOHNSON, C; BAHIA, H. *Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders*. Road Materials and Pavement Design, 2010.

JWAIDA, Z; DULAIMI, A; MYDIN, M.A.O. *et al The self-healing performance of asphalt binder and mixtures: a state-of-the-art review*. Innov. Infrastruct. Solut. 9, 247 (2024). <https://doi.org/10.1007/s41062-024-01547-w>.

KARNATI, S. R. *et al Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder*. Construction and Building Materials, vol 211, pages 1065-1072. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.257>.

KELSALL, R. W; HAMLEY, I. W; GEOGHEGAN, M. *Nanoscale Science and Technology* (Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2005), <https://doi.org/10.1002/0470020873>.

KHAN, M; H, Q. *Nanoarmoring of enzymes with carbon nanotubes and magnetic nanoparticles*. *Methods in Enzymology*, vol 630, pg. 365-405. <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2019.10.018>.

KISUKURI, C. M. *Nanopartículas bimetálicas e biotacalisadores: um estudo sobre sua interação e atividade catalítica*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Insitudo de Química – USP. São Paulo – SP, 2018.

LAZZARA, G; MILIOTO, S. *Dispersions of nanosilica in biocompatible copolymers*. *Polym. Degrad. Stab.* 95 (4) (2010) 610–617. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.007).

LEITE, E. R; RIBEIRO, C. *Crystallization and growth of colloidal nanocrystals*. Ed., Springer International Publishing, 2012. ISBN : 978-1-4614-1307-3.

LEIVA-VILLACORTA, F; VARGAS-NORDCBECK, A. *Optimum content of nano-silica to ensure proper performance of an asphalt binder*. *Road Mater. Pavement Design* 20 (2) (2017) 414–425. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1385510>.

LI, L; GUO, Z; RAN, L; ZHANG, J. *Study on Low-Temperature Cracking Performance of Asphalt under Heat and Light Together Conditions*. *Materials* 2020, 13, 1541; doi:10.3390/ma13071541. <https://doi.org/10.3390/ma13071541>.

LI, R; XIAO, F; AMIRKHANIAN, S; YOU, Z. & HUANG, J. *Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review*. *Construction and Building Materials*, 143, 633–648. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.158>.

LIN, J; HONG, J; LIU, J; WU, S. *Investigation on physical and chemical parameters to predict long-term aging of asphalt binder*. *Constr. Build. Mater.* 122 (2016) 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.121>

LU, L; BURKEY, G; HALACIUGA, I; GOIA, D. V. *Core-shell gold/silver nanoparticles: Synthesis and properties*. *Journal of colloid and interface Science* 392, p. 90-95, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.057>.

MACHADO, D. T. *Síntese e caracterização de nanopartículas de carbetos metálicos (Fe, Co, Ni, Mo, W) e seus materiais híbridos com óxido de grafeno reduzido via decomposição térmica*

*mediada por oleilamina*. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Paulo. 2021.

MANFRO, A. L. *et al* *Permanent deformation performance under moisture effect of an asphalt mixture modified by calcium carbonate nanoparticles*. *Construction and Building Materials* 342 (2022) 128087. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128087>.

MARINHO FILHO, P. G. *et al* (2022). *Investigação reológica da de compósitos asfálticos pela incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio*. *Transportes*, 30(2), 2614. <https://doi.org/10.14295/transportes.v30i2.2614>.

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

MARINHO FILHO, P. G. T; SANTOS, A. T. R; LUCENA, L. C. F. L; SOUSA NETO, V. F. *Rheological evaluation of asphalt binder 50/70 incorporated with titanium dioxide nanoparticles*. *J. Mater. Civ. Eng.*, 2019, 31(10): 04019235. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002885](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002885).

MARINHO FILHO, P. G. T; SANTOS, A. T. R; LUCENA, L. C. F. L; TENÓRIO, E. A. G. *Rheological evaluation of asphalt binder modified with nanoparticles of titanium dioxide*. *International Journal of Civil Engineering* (2020) 18:1195–1207. <https://doi.org/10.1007/s40999-020-00525-4>.

MASRI, K. A; ARSHAD, A. K; SAMSUDIN, S. *Mechanical Properties of Porous Asphalt with Nanosilica modified binder*. 2015 *J. Teknologi*. 78 pp. 139-146. <https://doi.org/10.11113/jt.v78.9509>.

MD. YUSOFF, N. I; BREEM, A. A. S; ALATTUG, H. N. M; HAMIM, A; AHMAD, J. *The effects of moisture susceptibility and ageing conditions on nano-silica/polymer-modified asphalt mixtures*. 2014 *Constr. Build. Mater.* 72 pp. 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.014>.

MEI, J; GENG, H; YU, H; SHI, J; ZHAO, Y; YU, R; LIAO, J; CHEN, Y. (2020). *Preparation and performance of oleylamine modified silica-reinforced natural rubber composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(9), 49907. doi:10.1002/app.49907.

MELO NETO, O. M. *Rheological properties of asphalt binders modified with montmorillonite*. Revista Cubana de Ingeniería Vol. XIII (4) e343 (2022) ISSN: 2223-1781.

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

MELO, J. V. S. *et al Evaluation of the Rheological Behavior and the Development of Performance Equations of Asphalt Composites Produced with Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles*. Nanomaterials 2023, 13, 288. <https://doi.org/10.3390/nano13020288>.

MENDONÇA, A. M. G. D. *Contribuições ao Estudo das Propriedades de Misturas Asfálticas Produzidas com Ligante Modificado por Adição de Lignina*. 208p., Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2020.

MENSCHING, D; ROWE, G; DANIEL, J; BENNERT, T. (2015). Exploring Low-Temperature Performance in *Black Space*. Road Materials and Pavement Design.16, (2), 230-253. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1077015>

MOHAMMED, A. M. & ABED A. H. *Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on physical and rheological properties of asphalt cement*. Open Engineering, vol. 14, no. 1, 2024, pp. 20220520. <https://doi.org/10.1515/eng-2022-0520>.

MORTEZAEI, M. *et al Assessing the effects of premixing on the rheological properties for three-phases asphalt binder nano-composite including clay and SBS*. Construction and Building Materials, 231, 117151, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117151>.

MOTHÉ, M. G. *Estudo Do Comportamento De Ligantes Asfálticos Por Reologia E Análise Térmica*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química. Rio de Janeiro. 2009.

NETO, V. F. S; MINERVINA SILVA, I; LUCENA, L. C. de F. L; LUCENA, A. E. de F. L; DE MEDEIROS MELO NETO, O; LIMA, R. K. B. (2023). *Effect of superficially modified zinc oxide nanoparticles as an additive on the rheological performance of asphalt Binder*. Road Materials and Pavement Design, 25(6), 1211–1228. <https://doi.org/10.1080/14680629.2023.2251066>.

NGUYEN, T; TUNG, K; LIN, Y; DONG, C; CHEN, C; WU, C. *Modifying thin film composite forward osmosis membranes using various SiO<sub>2</sub> nanoparticles for aquaculture wastewater recovery*. Chemosphere, vol. 281, 130796, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130796>.

NIE, Y; GAO, W; ZHOU, C; YU, P; SONG, X. (2020). *Evaluation of ageing behaviors of asphalt binders using FTIR tests*. International Journal Pavement Reserach and Technology. ISSN: 1997-1400. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42947-020-0210-1>.

NORAMBUENA-CONTRERAS, D. J; GARCIA, A. *Self-healing of asphalt mixture by microwave and induction heating*. Mater. Des. 2016, 106, 404–414. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.095>.

NORAZNI, N. S. A; KAMARUDDIN, N. H. M; YUNUS, K. N. M; POHARAN, A; AZAHAR, W. N. A. W. (2024). *Chemical characterization of asphalt binder containing palm oil mill sludge*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 1347. 012053. DOI 10.1088/1755-1315/1347/1/012053.

OLABEMIWO, O. M. *et al The effects on oxidative aging, physical and flow properties of Agbabu natural bitumen modified with silver nanoparticles*. Heliyon, vol 6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04164>.

OLEKSZYSZEN, Drielly Nayara *et al Avaliação do modo de ação de nanopartículas bimetálicas paládio/cobre em reações de acoplamento do tipo Sonogashira*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

OLIVEIRA, Y. M. M. *Reologia de ligantes asfálticos e suas variações frente a incorporação de polímeros e ao envelhecimento simplificado com RTFOT*. Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC. 2022.

OSMARI, P. H. *Caracterização química, reológica e de morfologia superficial de ligantes asfálticos modificados por diferentes agentes rejuvenescedores*. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2016.

PAIVA, L. B; MORALES, A. R; DÍAZ, F. R. V. *Organophilic clays: characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques*. Cerâmica, v. 54, pp. 213-226, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>.

PAMPLONA, T. F. *Efeito da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes e Área de concentração em infraestrutura de transporte. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

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

PEREIRA, A. G; SILVA, R. L; VIEIRA, C. S. *Ligantes asfálticos modificados: Uma análise bibliográfica*. Research, Society and Development, v. 10, n.4, e35710414321, 2021. ISSN 2525-3409 DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i4.143211>.

PEREYRA, A. M. (2014). *Zeólita tipo A contendo Ag + /Zn 2+ como antifúngico inorgânico para formulações de tintas à base de água*. Prog. Org. Revestimentos 77, 213–218. DOI: [10.1016/j.porgcoat.2013.09.008](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.09.008).

PIRMOHAMMAD, S; MAJD-SHOKORLOU, Y; AMANI, B. (2019). *Experimental investigation of fracture properties of asphalt mixtures modified with Nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and carbon nanotubes*. Road Materials and Pavement Design, DOI: [10.1080/14680629.2019.1608289](https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1608289).

PRIMO, J. O. *et al Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water*. Synthesis and Characterization of Ag/ZnO Nanoparticles for Bacteria Disinfection in Water. Nanomaterials 2022, 12, 1764. <https://doi.org/10.3390/nano12101764>.

PROSPERI, E; BOCCI, E. *A Review on Bitumen Aging and Rejuvenation Chemistry: Processes, Materials and Analyses*. Sustainability 2021, 13, 6523. <https://doi.org/10.3390/su13126523>.

RAMADHANSYAH, P. J. *et al Nanoparticle in Asphalt Binder: A State-of-The-Art Review*. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 712 (2020) 012023. DOI: [10.1088/1757-899X/712/1/012023](https://doi.org/10.1088/1757-899X/712/1/012023).

RANI, C. V; KUMAR, P. *Enhancement of thermal properties of fluids with dispersion of various types of hybrid/nanoparticles*. Journal of Physics: Conference Series. (2021) **1817**, no. 1, article 012023, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1817/1/012023>.



RAY, S. S; OKAMOTO, M. *Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a review from preparation to processing*. 2003. Progress in Polymer Science. 28(11) pp. 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>.

REDELIUS, P; SOENEN, H. *Relation between bitumen chemistry and performance*. Fuel 2015, 140, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.044>.

REIDY, B. *et al Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Applications*. Materials, v. 6, p. 2295-2350, 2013. <https://doi.org/10.3390/ma6062295>.

RIBEIRO, A. *et al Pickering Emulsions Based in Inorganic Solid Particles: From Product Development to Food Applications*. Molecules 2023, 28, 2504. <https://doi.org/10.3390/molecules28062504>.

ROCHA, J. M. V. *Toxicidade aguda in vitro e in vivo (via oral) de nanopartícula de óxido de ferro revestida com citrato (IONPs)*. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo. 2021.

SALTAN, M; TERZI, S; KARAHANCER, S. *Examination of hot mix asphalt and binder performance modified with nano silica*. Constr. Build. Mater. 156 (2017) 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.069>.

SALTAN, M; TERZI, S; KARAHANCER, S. *Mechanical Behavior of Bitumen and Hot-Mix Asphalt Modified with Zinc Oxide Nanoparticle*. J. Mater. Civ. Eng., 2019, 31(3): 04018399. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002621](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002621).

SANTAGATA, E; BAGLIERI, O; TSANTILIS, L; CHIAPPINELLI, G. (2015). *Fatigue and healing properties of nano-reinforced bituminous binders*. International Journal of Fatigue, 80, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.05.008>.

SANTOS, F. B; FAXINA, A. L; SOARES, S. A. *Soy-based rejuvenated asphalt binders: impact on rheological properties and chemical aging indices*. Construction and Building Materials, 300, 124220, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124220>.

SANTOS, J. A. M. *Síntese e funcionalização de nanopartículas metálicas e bimetálicas para modulação da fotoatividade de fotossensibilizadores*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais. Universidade Federal de São Paulo, Instituto de Ciência e Tecnologia, 2022.

SANTOS, K. P; LUCENA, A. E. F. L; LUCENA, L. C. F. L; SILVA, J. A. A; COSTA, S. C. F. E. *Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo*. Revista Matéria. V. 20, n. 2, pp. 501-513, 2015. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150002.0050>.

SCHERRER, P. *Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels* Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen. Nachr Ges Wiss Göttingen, Math-Phys Kl 2, 98–100 (1918).

SCHLEIER, R.; GALITESI, C. R. L.; FERREIRA, E. C. M. *Silício e cálcio – uma abordagem antropológica*. Arte Médica Ampliada 2014, 34, 103.

SEGUNDO, I. R. et al. *Physicochemical and Rheological Properties of a Transparent Asphalt Binder Modified with Nano-TiO<sub>2</sub>*. Nanomaterials, 2020, 10, 2152. <https://doi.org/10.3390/nano10112152>.

SENA, S. S. *Síntese e caracterização de nanopartículas bimetálicas (Cu/Co) obtidas a partir de baterias íon-li: aplicação na remoção de Cr(VI)*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa-MG, 2019.

SHAFABAKHSH, G. A; SADEGHNEJAD, M; AHOOR, B; TAHERI E. *Laboratory experimente on the effect of nano SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> on short and long-term aging behavior of bitumen*. Constr. Build. Mater. 237 (2020) 117640, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117640>

SHAFABAKHSH, G. et al *Fracture resistance of asphalt mixtures under mixed-mode I/II loading at low-temperature: Without and with nano SiO<sub>2</sub>*. Construction and Building Materials 266 (2021) 120954. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120954>.

SHAFABAKHSH, G. H; ANI, O. J; MIRABDOLAZIMI S. M. *Rehabilitation of asphalt pavement to improvement the mechanical and environmental properties of asphalt concrete by using of nano particles*. J. Rehabil. Civ. Eng. 4 (2019) 1–22, <https://doi.org/10.22075/JRCE.2019.17407.1326>.

SHAFABAKHSH, GH et al *New model of moisture susceptibility of nano silica-modified asphalt concrete using GMDH algorithm*. Construction and Building Materials 211 (2019) 528–538. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.114>.

SHARMA, G. *et al* Fabrication and characterization of Fe@MoPO nanoparticles: Ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green. *Journal of Molecular Liquids* 219 (2016) 1137–1143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.046>.

SHARMA, G; KUMAR, A; SHARMA, S; NAUSHAD, M; DWIVEDI, R. P; ALOTHMAN, Z. A; MOLA, G. T. *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: a review*. *Journal of King Saud University – Science* 31 (2019) 257–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2017.06.012>.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 1*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-367, Washington, DC. 1994a.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 3: physical characterization*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-369, Washington, DC. 1994b.

SHRP. *Binder characterization and evaluation - Volume 4: Test methods*. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave), SHRP-A-370, Washington, DC. 1994c.

SILVA, A. O. *Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno expansível com nanopartículas de prata e sua migração em simulantes alimentícios*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina. 2017.

SILVA, C. W. C. *Síntese de nanopartículas de Ni/Ni<sub>3</sub>C via decomposição térmica na presença dos pares ligantes oleilamina/ácido oleico e oleilamina/óleo de palmiste: um estudo comparativo através de técnicas de caracterização convencionais e análise local por espectroscopia de correlação angular y-y perturbada*. Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP-São Paulo, 2023.

SINGH, J. *et al*. *Green synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation*. *Journal of Nanobiotechnology*. (2018) **16**, no. 1, 1–24.

SINGH, S. *Natural sunlight driven photocatalytic performance of Ag/ ZnO nanocrystals*. *Materials Today Communications* 33 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104438>.

SORBIUN, M; MEHR, E. S; RAMAZANI, A; FARDOOD, T. S. *Biosynthesis of Ag, ZnO and bimetallic Ag/ZnO alloy nanoparticles by aqueous extract of oak fruit hull (Jaft) and investigation of photocatalytic activity of ZnO and bimetallic Ag/ZnO for degradation of basic*

*violet 3 dye*. J Mater Sci: Mater Electron (2018) 29:2806–2814. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8209-3>.

SOUSA NETO, V. F. Avaliação reológica do ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2019.

SOUSA NETO, V. F; LUCENA, L. C. F. L; BARROS, A. G; LUCENA, A. E. F. L; MARINHO FILHO, P. G. T. Case Studies in Construction Materials 17 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01224>.

STEYN, W. J; BOSMAN, T. E; GALLE, S; HEERDEN, V. J. *Evaluating the properties of bitumen stabilized with carbon nanotubes*. 2013. *Adv. Mater. Res.* 723 pp. 312-319. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.723.312>

SUMBAL, A. N. *et al Synthesis, characterization and biological activities of monometallic and bimetallic nanoparticles using Mirabilis jalapa leaf extract*. Biotechnology Reports 22 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00338>.

TAPSOBA, N; SAUZÉAT, C; DI BENEDETTO, H. *Analysis of fatigue test for bituminous mixtures*. J Mater Civ Eng 2013; 25:701–10.

WANG, B; SHEN, J; LI, S; WANG, W. *Peanut Shell Powder as a Sustainable Modifier and Its Influence on Self-Healing Properties of Asphalt*. Materials 2023, 16, 6618. <https://doi.org/10.3390/ma16206618>.

WANG, D. *et al Study on preparation and performance of advanced nano-modified epoxy asphalt*. Journal of Applied Polymer Science. 2023. <https://doi.org/10.1002/app.53688>.

WANG, R. *et al Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders*. Construction and Building Materials. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121189>.

WANG, R; QI, Z; LI, R; YUE, J. *Investigation of the effect of aging on the thermodynamic parameters and the intrinsic healing capability of graphene oxide modified asphalt binders*. Construction and Building Materials 230 (2020) 116984. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116984>.

WEN, Y; MA, F; FU, Z; LI, C; SHI, K; DAI, J; ZHU, C. *Evaluation of the microcapsules on the rheological and self-healing performance of asphalt*. Construction and Building Materials 409 (2023), 133982. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133982>.

WEN, Y; MA, F; FU, Z; LI, C; SHI, K; DAI, J; ZHU, C. *Evaluation of the microcapsules on the rheological and self-healing performance of asphalt*. Construction and Building Materials, 409, 133982, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133982>.

XU, S; GARCÍA, A; SU, J; LIU, Q; TABAKOVIC, A; SCHLANGEN, E. *Self-healing asphalt review: from idea to practice*. Adv. Mater. Interfaces. 2018. <https://doi.org/10.1002/admi.201800536>.

YUNUS, K. N. M. *Physical and Chemical Properties of Nano Zinc Oxide Modified Asphalt Binder*. International Journal of Integrated Engineering vol. 14 no. 9 (2022) 133-139. <https://doi.org/10.30880/ijie.2022.14.09.017>.

ZHANG, D. et al. *Chemical characteristics analyze of SBS-modified bitumen containing composite nanomaterials after aging by FTIR and GPC*. Construction and Building Materials, 324, 126522, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126522>.

ZHANG, F; CAO, Y; SHA, A; WANG, W; SONG, R; LOU, B. *Mechanism, rheology and self-healing properties of carbon nanotube modified asphalt*. Constr Build Mater 346:128431, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128431>.

ZHANG, H; TOSHIMA, N. *Synthesis of Au/Pt bimetallic nanoparticles with a Pt-rich shell and their high catalytic activities for aerobic glucose oxidation*. Journal of colloid and interface Science. 2013, 394, 166-176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.059>.

ZHANG, H; ZHU, C; YU, J; SHI, C; ZHANG, D. *Influence of surface modification on physical and ultraviolet aging resistance of bitumen containing inorganic nanoparticles*. Construction and Building Materials, 98, 735-740, 2015. DOI: [10.1016/j.conbuildmat.2015.08.138](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.138)

ZHANG, L; GAO, X; WANG, W; WANG, H; ZHENG, K. *Laboratory evaluation of rheological properties of asphalt binder modified by nano-TiO<sub>2</sub>/CaCO<sub>3</sub>*. Advances in Materials Science and Engineering, vol 2021, ID 5522025. <https://doi.org/10.1155/2021/5522025>

ZHAO, Z. et al *Feasibility assessment of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as aging-resistant agent of asphalt*. Construction and Building Materials 330 (2022) 127245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127245>

ZHOU, S; LI, S; YAN, C. *Influence of fumed silica nanoparticles on the rheological and anti-aging properties of bitumen*. Construction and Building Materials, Volume 397, 2023, 132388, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132388>.

ZHU, C; ZHANG, H; XU, G; WU, C. *Investigation of the aging behaviors of multi-dimensional nanomaterials modified different bitumens by Fourier transform infrared spectroscopy*. Construction and Building Materials, 167, 536–542, 2018. [doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.056).

ZOCCAL, J. V. M. *Estudo de métodos para a dispersão de nanopartículas de níquel e ferro em suspensão*. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, 2015.