



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA
COM GENAMIM**

MILA THAIS REZENDE E SILVA

Orientadores: PhD. John Kennedy Guedes Rodrigues

PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande-PB

Dezembro/2018

MILA THAIS REZENDE E SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE MONTMORILONITA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campina Grande-PB

Dezembro/2018

MILA THAIS REZENDE E SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA
COM GENAMIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Campina Grande como
requisito para obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Civil.

Área de habilitação: Geotécnica.

Sub-área: Pavimentação.

Orientadores: PhD. John Kennedy Guedes Rodrigues

PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

CAMPINA GRANDE – PB

2018

MILA THAIS REZENDE E SILVA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO FÍSICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS POR ADIÇÃO DE MONTMORILONITA ORGANOFILIZADA
COM GENAMIM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado e aprovado em 14/12/2018 perante a seguinte
Comissão Julgadora:

John Kennedy Guedes Rodrigues
Doutor em Engenharia de Transportes – USP
Orientador

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça
Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais –UFCG
Orientadora

Carina Silvani
Doutora em Engenharia Civil - UFRS
Membro Interno

Priscila Maria Sousa Gonçalves Luz
Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental –UFCG
Membro Interno

Gabryelle Keith Avelino Cruz
Mestre em Engenharia Civil e Ambiental - UFCG
Membro Externo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, que não mediram esforços para que eu alcançasse esse objetivo e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, que iluminou os meus caminhos, me deu forças para superar todos os desafios e permitiu a realização desse sonho.

Aos meus queridos pais, Edmilson Alves e Ocirema Rezende, que mesmo lidando com a dor da saudade, se doaram por inteiro para que essa conquista, que é nossa, fosse alcançada. Eles foram minha base, alicerce e inspiração.

À família Rezende e à família Alves, que sempre acreditaram e torceram para que não me faltassem forças para correr atrás dos meus objetivos. Em especial, à minha irmã Milena, e à minha prima Glória. Obrigada por todo o apoio!

Às duas irmãs que a vida me deu, Adriana Ferreiro e Anne Machado, que foram meu porto seguro em Campina Grande durante esses 5 anos, que me acolheram e trouxeram felicidade para minha vida. Obrigada por tudo!

Às minhas lindas amigas: Maria Alinne, Débora, Júlia e Luciene, por todo o companheirismo e principalmente pelos maravilhosos momentos de diversão.

Aos companheiros de curso com quem compartilhei sonhos e desafios, e que tornaram mais bonita essa história. Agradeço especialmente à minha linda amiga, Ana Letícia, por todo o apoio e amizade.

A Ticiano que acima de tudo foi um grande amigo, que me estendeu a mão em vários momentos de dificuldade, e que está sempre me motivando a ir mais longe, sendo pra mim um grande exemplo de foco e determinação.

Às minhas vizinhas, Alinne e Rayanne, que transformavam o estresse de um dia cansativo em momentos únicos de alegria e companheirismo.

Ao engenheiro Leonel Amaro, que foi um grande professor e contribuiu bastante para o meu crescimento pessoal e profissional. Obrigada pela oportunidade e por toda paciência, auxílio e ensinamentos. Agradeço também a todos os estagiários do WMC, com quem tive a chance de compartilhar conhecimentos e criar laços de amizade.

Aos mestrandos Christian e César, por todo o apoio durante a realização dos ensaios e ao doutorando Daniel, por todo o auxílio na realização desse estudo.

Ao mestrando Valter, que contribuiu significativamente para o bom andamento dessa pesquisa, auxiliando na realização dos ensaios e orientando e avaliando o desenvolvimento do trabalho. Muito Obrigada!

Aos meus professores, que proporcionaram uma bagagem de conhecimentos, em especial à minha querida orientadora, professora Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça, pela confiança e apoio durante os últimos anos da graduação.

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

(Albert Einstein)

RESUMO

Com o crescimento da população e o desenvolvimento econômico, houve o consequente aumento de tráfego, de cargas transportadas por caminhões e de pressões sobre o pavimento, levando à sua deterioração prematura. Desta forma, há a necessidade da busca por alternativas que objetivam a melhoria das propriedades dos ligantes asfálticos, de modo a aumentar a vida útil do pavimento, com acréscimo da resistência às deformações permanentes e as trincas por fadiga, além de melhorar a segurança e reduzir custos com manutenções. Surgiu, portanto, estudos que relatam a introdução benéfica de nanomateriais aos ligantes asfálticos. Com base nisso, a presente pesquisa estudou as propriedades físicas do CAP 50/70 modificado por adição de nanoargila organofilizada com genamin, para então verificar os benefícios da modificação, antes e após o envelhecimento a curto prazo. Os resultados obtidos do ligante modificado foram comparados ao ligante puro e ao AMP 55/75 SBS. Para a modificação foi utilizado um misturador mecânico de cisalhamento, com incorporação de nanoargila nos teores de 2, 3, 4 e 5%. Foram realizados os ensaios físicos de Penetração, Ponto de Amolecimento e o ensaio reológico de Viscosidade Rotacional. Os resultados dos ensaios atenderam aos limites preconizados em norma e indicaram um melhor desempenho das amostras modificadas com nanoargila, apresentando um aumento da rigidez e da consistência em relação ao ligante puro. Já em relação aos resultados para o ligante AMP 55/75 SBS, foi observado que a amostra modificada com nanoargila é menos sensível ao envelhecimento, possui menor viscosidade e consequentemente uma menor temperatura de usinagem e compactação das misturas asfálticas. Por meio dos resultados obtidos também pode-se inferir que o ligante modificado com nanoargila no teor de 3% foi o que apresentou os melhores resultados, onde o teor referido melhorou suas características de rigidez sem interferir na trabalhabilidade do ligante.

Palavras-chave: ligante; nanoargila; genamin

ABSTRACT

As a result of population and economic growth, there is an increase in traffic, loads transported by trucks and pressure on pavements, which lead to their premature deterioration. Consequently, there is the need to search for alternatives to refine the properties of asphalt binders so as to increase the useful life of pavements, with better resistance to permanent deformation and fatigue cracking, as well as improved safety and reduction of maintenance costs. Therefore, in order to meet such needs, studies reporting a positive introduction of nano-materials in asphalt binders have been carried out. Considering the aforementioned fact, the present research investigated the physical properties of the ACP 50/70 modified by the addition of organophilized nanoclay with genamin, in order to verify the benefits of the modification before and after short term aging. The results of the modified binder were compared to the one of pure binder and to the SBS 55/75 polymer modified binder. For the modification, a mechanical shear mixer was used with nanoclay incorporation at 2, 3, 4 and 5%. Physical tests of Penetration, Softening Point and Rotational Viscosity were then performed. The results of the tests successfully met the standard/recommended limits and indicated a better performance of the samples modified with nanoclay, which presented an increase of the stiffness and the consistency compared to the pure binder. Regarding the results for the SBS 55/75 polymer modified binder, it was observed that the sample modified with nanoclay is less sensitive to aging, has a lower viscosity and, consequently, a lower machining and compacting temperature for asphalt mixtures. Through the results, it can also be inferred that the binder modified with nanoclay at 3% was the one that presented the best results, in which the referred percentage improved its stiffness characteristics without interfering in the workability of the binder.

Key words: binders, nanoclays, genamin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Trincas isoladas.....	25
Figura 2: Trincas intercaladas	26
Figura 3: Exemplo de deformação permanente em pavimento asfáltico.....	27
Figura 4: Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica	28
Figura 5: Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento	31
Figura 6: Evolução das escalas de comprimento dos materiais.....	34
Figura 7: Estrutura cristalina da montmorilonita.....	36
Figura 8: estrutura do ligante modificado.....	38
Figura 9: Esquema do mecanismo de antienvelhecimento do asfalto com montmorilonita organofilizada.	39
Figura 10: Misturador mecânico Fisaton modelo 722D de cisalhamento	41
Figura 11: Estrutura interna de estufa para procedimento RTFO	42
Figura 12: Penetrômetro	43
Figura 13: Estrutura para realização de ensaio de Ponto de Amolecimento	44
Figura 14: Viscosímetro Brookfield Modelo DV - III	46
Figura 15: Gráficos dos resultados de Perda de Massa após o envelhecimento dos ligantes...	47
Figura 16: Gráfico dos resultados do Ensaio de penetração.....	48
Figura 17: Gráfico referente à Penetração Retida	50
Figura 18: Gráfico com os resultados do Ensaio de Ponto de Amolecimento	51
Figura 19: Gráfico com a variação do Ponto de Amolecimento	52
Figura 20: Gráfico com os resultados de IST	53
Figura 21: Viscosidade Rotacional antes do envelhecimento	54
Figura 22: Viscosidade Rotacional após envelhecimento	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Critérios para indicação de resultados43

Tabela 2 – Resultados de temperaturas de usinagem e compactção.55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Especificações dos cimentos ssfálticos de petróleo (CAP)	22
--------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AMP	Asfalto Modificado por Polímero
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
C - OMMT	Cetremide
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CTAC – 50 ET	Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
D – OMMT	Dodigen
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
EVA	Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila
FHWA	Federal Highway Administration
G - OMMT	Genamin
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
MMT	Montmorilonita
NBR	Norma Brasileira
NH ₄	Amônio
OMMT	Montmorillonita Organofilizada
P – OMMT	Praepagen
PG	Grau de Desempenho
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
RTFO	Rolling Thin Film Oven
S/A	Sociedade Anônima
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBR	Estireno-Butadieno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SHRP	Programa Estratégico de Pesquisas Rodoviárias
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
TC	Temperatura de Compactação
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TU	Temperatura de Usinagem

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Grau Celsius
μm	Micrômetro
cm	Centímetros
cP	Centipoise
dmm	Decímetros de milímetros
g	Gramma
mL	Mililitros
mm	Milímetros
nm	Nanômetros
rpm	Rotação por Minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 JUSTIFICATIVA	19
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral.....	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC.....	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 LIGANTES ASFÁLTICOS	21
2.1.1 Composição química dos ligantes asfálticos.....	23
2.2 DEFEITOS EM PAVIMENTOS FLEXÍVEIS	24
2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LIGANTES ASFÁLTICOS.....	28
2.4 ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS	30
2.5 MODIFICADORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS	32
2.5.1 Modificação de ligantes asfálticos com Polímero	33
2.5.2 Ligantes modificados com nanomateriais.....	34
2.5.2.1 Argila montmorilinita como modificador para o ligante asfáltico	35
2.5.2.2 Argila organofilizada.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1MATERIAIS	40
3.1.1 Cimentos Asfáltico de Petróleo	40
3.1.2 Ligante Asfáltico modificado por Polímero.....	40
3.1.3 Nanoargila Modificada.....	40
3.2 MÉTODOS.....	41
3.2.1 Procedimento de mistura para modificação do ligante	41
3.2.2 RTFO (Rolling Thin Film Oven)	41
3.2.3 Ensaio de Penetração	42
3.2.4 Ensaio de Ponto de Amolecimento.....	44
3.2.5 Ensaio de Viscosidade rotacional.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	47
4.1.1 Resultados do procedimento de envelhecimento à curto prazo.....	47

4.1.2 Ensaio de Penetração	48
4.1.3 Ponto de Amolecimento.....	51
4.1.4 Viscosidade rotacional.....	54
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	57
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	57
5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	58

REFERÊNCIAS

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população e do desenvolvimento, houve o consequente aumento de tráfego, de passageiros e de cargas transportadas por caminhões e conseqüentemente uma elevação das tensões sobre o pavimento. Isso ocasiona um desgaste prematuro no revestimento constituído de ligante asfáltico convencional. De acordo com Morilha Jr. (2004), as rodovias que se encontram em um mau estado de conservação também geram prejuízos para os usuários, como maiores gastos de combustível, maiores custos de operação, acréscimo no tempo de viagem e redução da segurança.

Todos esses fatores influenciam negativamente no desenvolvimento econômico do país, pois, além dos prejuízos já mencionados, a falta de investimentos governamentais para a construção de rodovias acaba por gerar custos maiores quando a reconstrução dessas vias torna-se um procedimento inevitável (BARTHOLOMEU, 2006). Sendo assim, devido à relevância das malhas rodoviárias para os usuários e para o desenvolvimento do país, é de suma importância estudar as causas que comprometem a sua qualidade.

Cravo (2016) afirma alguns dos defeitos desencadeados têm origem no mau uso da via devido a grandes solicitações para as quais o pavimento não foi projetado, na má execução do processo construtivo, no emprego de materiais com propriedades insuficientes para atender às necessidades, nas condições climáticas atuantes, entre outras causas.

Essas degradações ocorrem principalmente na forma de severas deformações permanentes e na formação de trincas por fadiga. A formação de trilhas de rodas comumente leva a perda da regularidade e serventia dos pavimentos e resulta na deformação permanente causada pela deformação plástica do revestimento sob cargas cíclicas, problema que se acentua em temperaturas de serviço mais elevadas. Fissuras por fadiga normalmente causam danos severos a estrutura do pavimento e as fissuras térmicas, perpendiculares a ação do tráfego, ocorrem pela exposição do pavimento à baixas temperaturas (FERNANDES, 2009).

Desta forma, há a necessidade da busca por alternativas que objetivam a melhoria dos ligantes de forma a aumentar a vida útil do pavimento. Surge, portanto, a modificação dos ligantes asfálticos com fíleres, fibras, escórias e materiais poliméricos. O uso de asfaltos modificados favorece a redução da frequência de manutenção e promove maior vida útil de serviço em pavimentos submetidos a condições mais severas (READ & WHITEOAK, 2003).

Dentre as pesquisas realizadas com o intuito de melhorar a vida útil do pavimento, se destacam os estudos com incorporação de materiais na escala nano, nos ligantes asfálticos. Diversos modificadores já foram utilizados em pesquisas, como por exemplo, Melo (2014) estudou a incorporação de nanoargila e nanotubo de carbono, You et al. (2010) utilizou nanoargila, Tomé (2014) introduziu nanoargilas e nanocompósitos poliméricos, Marinho Filho (2017) estudou a modificação com nanopartículas de titânio e Kavussi & Barghabany (2015) adicionou nanopartículas de cal hidratada e argila, e todos relataram os benefícios que a adição desses materiais ocasionaram, realizando testes para avaliar as propriedades físicas e reológicas da caracterização

Um dos materiais que influenciam na escala nano, que tem sido estudado para a aplicação em pavimentos asfálticos, são as nanoargilas, que são a nova geração de argilas processadas, de interesse em uma ampla gama de materiais compósitos de alto desempenho. Em outras palavras, nanoargila é definida como uma argila que pode ser modificada para tornar a sua estrutura compatível com monômeros e polímeros orgânicos (SANTOS et al., 2015).

Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da incorporação de argila montmorilonita no ligante asfáltico, analisando suas propriedades físicas a fim de verificar os benefícios da modificação.

1.1 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho faz-se necessário pela importância de se obter revestimentos asfálticos mais duráveis, tendo em vista que a modificação dos ligantes asfálticos com nanomateriais apresenta-se como uma alternativa eficaz nas propriedades físicas dos materiais aos quais são incorporados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como principal objetivo estudar as propriedades físicas do CAP 50/70 modificado por adição de montmorilonita.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar fisicamente o CAP 50/70 modificado por adição de montmorilonita antes do envelhecimento a curto prazo;

- ✓ Caracterizar fisicamente o CAP 50/70 modificado por adição de montmorilonita após o envelhecimento a curto prazo;
- ✓ Comparar os resultados obtidos para o CAP 50/70 modificado por montmorilonita aos resultados obtidos para o AMP 55/75 SBS.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

O texto deste Trabalho de Conclusão de Curso encontra-se em um volume único distribuído da seguinte forma:

Introdução – Introdução, Justificativa, Objetivos da Pesquisa e Organização deste estudo.

Fundamentação Teórica – São abordados assuntos relacionados às definições e características físicas e químicas dos ligantes asfálticos, bem como seu comportamento em vista ao envelhecimento e os defeitos que estes podem manifestar. Também são apresentados os benefícios de asfaltos modificados, bem como os modificadores mais utilizados e, substancialmente, o modificador tratado nesta pesquisa (argila montmorilonita).

Materiais e Métodos – São apresentados os materiais utilizados na pesquisa e relatados aspectos considerados importantes sobre os procedimentos da etapa experimental.

Resultados e Discussões – São apresentados os resultados obtidos para o ligante asfáltico modificado por montmorilonita organofilizada por genamim.

Considerações Finais e sugestões para pesquisas futuras – São apresentadas as considerações acerca do estudo e as sugestões para realização de pesquisas futuras sobre o tema.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIGANTES ASFÁLTICOS

De acordo com o MS – 26 do Asphalt Institute (2011), os ligantes asfálticos são materiais originados do petróleo e que podem ser obtidos pela evaporação natural de depósitos localizado na superfície terrestre, classificados como ligantes asfálticos; naturais, ou através da destilação em unidades industriais. Ele é composto por misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis de elevada massa molecular, sendo o betume o seu principal componente.

Segundo Lesueur (2009), o uso do ligante asfáltico natural pelo homem não é algo novo, pois, têm-se registros de 180.000 anos atrás, em que ele era utilizado para unir utensílios, em Kown Basin, na Síria. Porém, só em 1802 ele começou a ser aplicado em estradas para a pavimentação, em seguida, em 1838 nos Estados Unidos e em 1868 na Inglaterra. Depois de alguns anos, a partir de 1909, esse material começou a ser obtido do petróleo (IBP, 1999).

No Brasil, em 1928, no Rio de Janeiro foi inaugurada a primeira rodovia pavimentada, e segundo Mothé (2009), três fatos foram cruciais para o crescimento do setor rodoviário e da aplicação desse revestimento no Brasil: a criação do Fundo Rodoviário Nacional em 1946, a criação da Petrobrás em 1953 e a construção da primeira fábrica de asfalto.

Quando os asfaltos possuem bom desempenho, assegurados pelas suas propriedades físicas, pode ser considerado Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), esses são materiais constituídos 90 a 95% de hidrocarboneto e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, vanádio, níquel, enxofre, entre outros), e possuem propriedades adesivas, comportamento termoviscoelástico, alta resistência à ação de ácidos inorgânicos, sais e álcalis, são impermeáveis à água, pouco reativos, e com características de flexibilidade, quase totalmente solúvel em benzeno, tricloroetileno ou em bissulfeto de carbono. (BERNUCCI et al., 2010). Este material é produzido a partir de processos de refinamento do petróleo cru e é utilizado para diversos fins, dentre eles, a pavimentação asfáltica. Possui comportamento reológico complexo e dependente de temperatura, que se altera com o intemperismo, perdendo suas propriedades originais (BALBO, 2007).

Sendo um material termoviscoelástico, a temperatura é um fator muito importante nas características físicas do ligante asfáltico, pois altera sua viscosidade. Essa característica

permite a eficiência das operações de usinagem e compactação. Ao controlar a temperatura no momento da usinagem da mistura, é possível obter viscosidade adequada para recobrimento eficiente do agregado. No entanto, se aquecido em temperaturas mais altas que as recomendadas, há a queima de componentes do asfalto ocasionando a oxidação e a mistura apresenta maior enrijecimento.

A fonte de extração do petróleo e o processo de refinamento do ligante asfáltico são fatores que influenciam na qualidade do ligante, sendo esta controlada por propriedades como viscosidade, susceptibilidade térmica e resistência ao envelhecimento (LEITE, 1990). Além destas, o ligante deve apresentar alta resistência à fadiga e à deformação térmica para apresentar bom desempenho, o diferenciando de outros materiais asfálticos. No Quadro 1 estão apresentadas as especificações técnicas mínimas exigidas para utilização dos ligantes asfálticos, de acordo com a Norma do Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte (DNIT) 095/2006 – EM, que classifica os ligantes de acordo com o ensaio de Penetração, apresentando também propriedades como Viscosidade, Ponto de Fulgor e Ponto de Amolecimento.

Quadro 1: Especificações dos cimentos asfálticos de petróleo (CAP).

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES				MÉTODOS		
		CAP 30 / 45	CAP 50 / 70	CAP 85 / 100	CAP 150 / 200	ABNT	ASTM	DNER
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 - 45	50 - 70	85 - 100	150 - 200	NBR 6576	D 5	ME 003/99
	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36	
Viscosidade Saybolt Furol	s					NBR 14950	E 102	ME 004/94
a 135 °C, mín		192	141	110	80			
a 150 °C, mín		90	50	43	36			
a 177 °C		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60			
OU								
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D 4402	
a 135°C, SP 21, 20 rpm, min		374	274	214	155			
a 150 °C, SP 21, min.		203	112	97	81			
a 177 °C, SP 21		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114			
Índice de susceptibilidade térmica (1)		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)			
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92	ME 149/94
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042	ME 153/94
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113	ME 163/98
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min							D 2872	
Variação em massa, máx (2)	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5			
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113	ME 163/98
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36	
Penetração retida, mín (3)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5	ME 003/99

Fonte: DNIT 095 (2006).

Os ligantes asfálticos podem ser divididos em basicamente dois tipos: os destinados a pavimentação e os destinados a indústria. Os ligantes para pavimentação são: ligante asfáltico, asfalto diluído, emulsão asfáltica e asfalto modificado. Os asfaltos industriais são os asfaltos oxidados e os asfaltos modificados para impermeabilização. Um dos pontos que diferenciam esses ligantes asfálticos é sua composição química.

2.1.1 Composição química dos ligantes asfálticos

A composição química dos ligantes tem grande importância nas suas propriedades físicas e afeta diretamente o desempenho das misturas (MELO, 2014). Sendo o método mais empregado para o fracionamento do ligante asfáltico o de separação dos seus constituintes em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este processo utiliza cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama e possui a denominação SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos), fazendo referência às letras iniciais de cada constituinte obtido no processo.

A cromatografia é o processo através do qual moléculas presentes em misturas complexas podem ser separadas com base nas suas solubilidades em diferentes solventes e em suas mobilidades em diferentes substratos. Neste processo, o asfalto é diluído em n-heptano e sua parte solúvel é captada por um filtro, genericamente denominada maltenos que compreendem os saturados, aromáticos e resinas, enquanto que a parte insolúvel precipitada são os asfaltenos (MARINHO FILHO, 2017).

Os quatro principais constituintes do ligante asfáltico extraídos pelo SARA podem ser definidos conforme apresentado por Bernucci et al, (2010):

- asfaltenos: constituem entre 5% a 25% do ligante asfáltico, e quanto maior sua quantidade mais rígido e mais viscoso será o ligante. A coloração do ligante preto ou marrom escuro é conferida por esta parcela.

- resinas: sólidos ou semissólidos marrom-escuros, com natureza polar e fortemente adesiva. Sua proporção no ligante governa o comportamento do mesmo como solução (sol) ou gelatina (gel).

- aromáticos: considerados o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos. Têm maior proporção no ligante, variando de 40% a 65% da sua constituição.

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

Segundo Sultana (2014), não é possível modelar a relação entre a composição química e as propriedades reológicas do ligante, devido ao grande número de estruturas e moléculas individuais. Uma forma mais adequada fazer essa relação é classificar os ligantes de acordo com outras propriedades, como polaridade, caráter iônico, tamanho molecular. Dentre essas, o autor ainda destacou que a polaridade é a característica que mais contribui na compreensão dessa relação.

O ligante asfáltico é composto de 90% a 95% de hidrocarbonetos e de 5% a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes, e cujas propriedades físicas estão associadas à sua temperatura. Em temperaturas baixas, o ligante se comporta quase como um sólido e à medida que a temperatura aumenta, a viscosidade baixa e, em temperaturas altas, o ligante se comporta como um líquido. Esse comportamento o torna um material termoviscoelástico. Desta forma, a avaliação da susceptibilidade térmica dos ligantes é um dos critérios mais utilizados de classificação, fazendo a medição direta ou indiretamente da sua consistência ou viscosidade em diferentes temperaturas (BERNUCCI et al, 2010).

2.2 DEFEITOS EM PAVIMENTOS FLEXÍVEIS

As solicitações repetitivas de cargas sobre o pavimento provocam o aparecimento de patologias que comprometem a sua vida útil e sua eficiência. Em 1987, nos Estados Unidos, os estudos do Programa Estratégico de Pesquisas Rodoviárias (SHRP) produziram a metodologia Superior Performing Asphalt Pavements (SUPERPAVE) com os objetivos de estender a vida útil e reduzir os custos de manutenção de pavimentos, minimizando falhas prematuras.

Os resultados destas técnicas desenvolvem especificações para o controle de três principais defeitos dos pavimentos flexíveis: deformações permanentes, trincamento por fadiga e trincas térmicas. Com enfoque nestes defeitos, as especificações SUPERPAVE classificam o ligante em função da temperatura, ou seja, se baseiam-se na realização de medidas das propriedades reológicas do ligante sobre o efeito de diferentes temperaturas, onde são estimadas faixas de temperaturas em que o ligante pode ser utilizado. Essas faixas são denominadas Grau de Desempenho (PG), e podem ser definidas por duas temperaturas limites, sendo uma máxima,

que garante a resistência à deformação permanente e uma mínima, que indica à resistência a formação de trincas térmicas (LUCENA et. al., 2004).

Trichês e Fontes (2008) destacam que as deformações que causam a fadiga, bem como as deformações que causam as trilhas de roda, constituem os principais defeitos observados nos pavimentos. Por isso, há a necessidade de serem compreendidos seus mecanismos e buscadas melhorias para suas condições.

Segundo Khalid (2000), o fenômeno da fadiga é o processo pelo qual ao ser submetido a um estado de tensões e de deformações repetidas, o pavimento é deteriorado, surgindo trincas ou ruptura completa. Este é um dos defeitos mais comuns, aparecendo em pavimentos envelhecidos, onde, após ser submetido às cargas cíclicas, já não oferece boa resposta às solicitações. As trincas por fadiga iniciam-se na parte inferior da camada asfáltica e propagam-se até a superfície do pavimento. Normalmente, elas surgem nas trilhas de roda de veículos pesados na direção longitudinal da via como mostrado na Figura 1, enquanto seu estágio final caracteriza-se por trincas do tipo pele de crocodilo (Figura 2), já que as trincas longitudinais isoladas evoluem pelas trincas ramificadas (FONTES, 2009).

Figura 1: Trincas isoladas.



Fonte: Fontes (2009).

Figura 2: Trincas intercaladas.



Fonte: Fontes (2009).

Os ligantes asfálticos possuem papel crítico no desempenho global do pavimento, possuindo estreita relação com a formação de trincas por fadiga (HINTZ, 2012). Segundo Martins (2014), a formação de trincas por fadiga é um processo complexo que depende das propriedades do ligante, das características da mistura asfáltica e da estrutura do pavimento. De acordo com Johnson (2010), a fadiga é comumente caracterizada pelas trincas que surgem ao longo da rodovia sob o efeito de cargas repetitivas, que aceleram o processo de deterioração das misturas asfálticas, pois, permite a infiltração de água às camadas subjacentes do pavimento, reduzindo o conforto para quem o utiliza e a sua vida útil.

A resistência à fadiga de uma mistura asfáltica pode ser definida como a capacidade que esta mistura apresenta em resistir aos esforços repetitivos de flexão (esforço cíclico) sem se romper; entre os esforços encontram-se as características do tráfego, do pavimento e as condições climáticas (ILDEFONSO, 2007).

O outro defeito importante que influencia a vida útil do pavimento e objeto de estudo é a deformação permanente, que aparece após cessar a aplicação da carga no pavimento, ou seja, possui caráter residual (PREUSSLER & PINTO, 2001). Segundo Fontes (2009), este fenômeno é influenciado pelas propriedades e proporções de cada um dos componentes de uma mistura asfáltica (agregados, ligante e volume de vazios) e acontece com mais frequência no verão, já que a altas temperaturas a viscosidade do ligante diminui e o carregamento do tráfego é suportado pelo agregado mineral.

Segundo o Asphalt Institute (2001), a deformação permanente representa o acúmulo de pequenas quantidades de deformações irreversíveis que ocorrem quando o pavimento é

submetido à aplicação de cargas, e é caracterizada por uma seção de mistura asfáltica que não se encontra mais em sua posição original de projeto. Na Figura 3 está ilustrado um exemplo de deformação por trilha de roda, que é o exemplo de deformação permanente mais comum.

Figura 3: Exemplo de deformação permanente em pavimento asfáltico

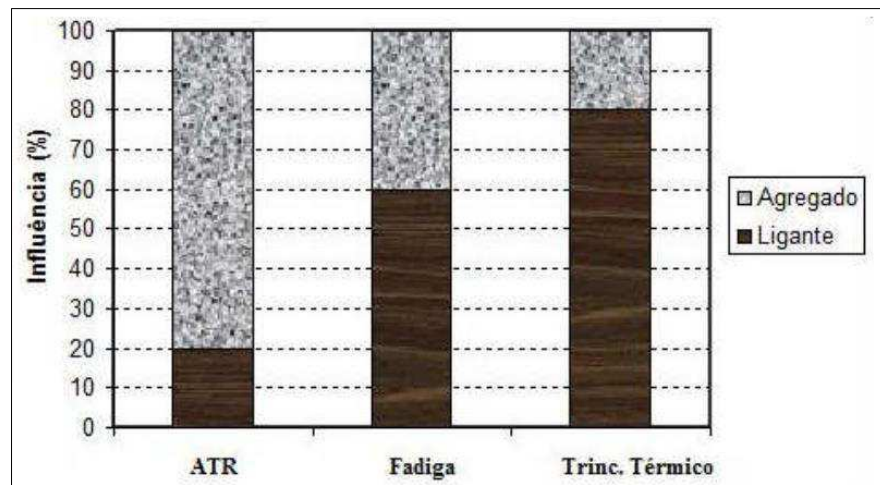


Fonte: Franco (2007)

Este tipo de patologia preocupa, pois, a irregularidade do pavimento devido às variações longitudinais causadas pelas deformações permanentes gera problemas, como: diminuição de segurança, aumento do desconforto, aumento do custo operacional dos veículos, além de possibilidade de aquaplanagem.

De acordo com Garba (2002), a maior parcela de ocorrência de deformação permanente está associada às propriedades e qualidade dos agregados utilizados, à espessura do pavimento, ao teor do ligante e ao volume de vazios utilizados na dosagem da mistura. A Federal Highway Administration - FHWA (2002) apresenta o gráfico da Figura 4 que demonstra a relação entre os agregados e ligante asfáltico e os principais defeitos das misturas asfálticas (trincas por fadiga, trincas térmicas e deformação permanente).

Figura 4: Relação entre defeitos e componentes de uma mistura asfáltica



Fonte: FHWA (2002)

O Asphalt Institute (2001) afirma que as deformações permanentes ocorrem comumente quando o pavimento se encontra sob exposição a temperaturas elevadas, sendo um problema que possui relação tanto com o ligante asfáltico como com os agregados utilizados. Para solucionar o problema indica-se a utilização de materiais que possuem maior rigidez, o que para o ligante asfáltico significa suportar maiores tensões de cisalhamento.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LIGANTES ASFÁLTICOS

Segundo Bernucci et al. (2010), todas as propriedades físicas do asfalto estão relacionadas à sua temperatura, o que influencia na proximidade de suas moléculas. Em temperaturas muito baixas há o aumento da viscosidade, pois, as moléculas não têm condições de se mover umas em relação às outras. Em contrapartida, com o aumento desse fator as moléculas se movem, aumentando a viscosidade, fazendo com que o ligante se comporte como um líquido. Segundo Faxina (2006), além da temperatura, outros fatores que influenciam o comportamento dos ligantes são o nível das tensões aplicadas e o tempo de atuação dos carregamentos.

A susceptibilidade térmica de um ligante é um dos principais critérios para sua avaliação, sendo esta avaliada através de ensaios que meçam direta ou indiretamente sua consistência ou viscosidade para diferentes temperaturas. Para especificar um determinado ligante como adequado para pavimentação, a maioria dos países utiliza medidas simples de caracterização. As duas propriedades mais utilizadas são a dureza e a resistência ao fluxo, determinadas através dos ensaios de penetração e viscosidade, respectivamente (BERNUCCI et al. 2010).

Abaixo estão descritas algumas propriedades dos ligantes, segundo Bernucci (2010), que são avaliadas por ensaios padronizados e que foram utilizados para a caracterização dos ligantes utilizados nesse estudo:

- Penetração: avalia a resistência do ligante à penetração de uma agulha em décimos de milímetros, numa determinada amostra de massa padrão, à temperatura de 25° C, por 5 segundos.
- Viscosidade: é a medida da consistência do ligante, determinando a resistência do material ao escoamento. A unidade mais utilizada é o poise (g/[cm.s]), mas pode variar de acordo com o tipo de ensaio realizado;
- Ponto de amolecimento: mede a temperatura necessária para que o asfalto atinja uma determinada condição de escoamento, em condições específicas;
- Ductilidade: avalia a capacidade do ligante diante do seu alongamento em forma de um filamento. É dada em centímetros;
- Ponto de fulgor: determina a menor temperatura para que ocorra a inflamação dos vapores provenientes do ligante durante seu aquecimento em contato com uma chama padronizada.

Outro fator que influencia nas propriedades físicas dos ligante asfáltico é a sua composição química, que segundo Corbett (1978 apud LEITE, 1999) seus componentes proporcionam as seguintes propriedades:

- Saturados: Influenciam negativamente a susceptibilidade térmica, amolecendo o produto em grande concentração;
- Aromáticos: Contribuem positivamente com as propriedades físicas, agindo como plastificantes;
- Resinas: Melhoram a ductilidade e dispersão dos asfaltenos, porém também possui influência negativa na susceptibilidade térmica;
- Asfaltenos: Contribui para o aumento da viscosidade e melhoram a susceptibilidade térmica.

Outro fator que altera as propriedades físicas do ligante está relacionado ao seu envelhecimento, que é um processo que causa um amento da consistência do ligante. Sendo este um processo que pode ocorrer durante a estocagem, usinagem, aplicação e vida em serviço.

Uma das alternativas para melhorar as características físicas dos ligantes é a adição de modificadores na mistura asfáltica. Eles são incorporados com o intuito de aumentar a resistência à deformação permanente, às trincas por fadiga ou contração térmica, melhorar a adesividade do material e retardar o seu envelhecimento

2.4 ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

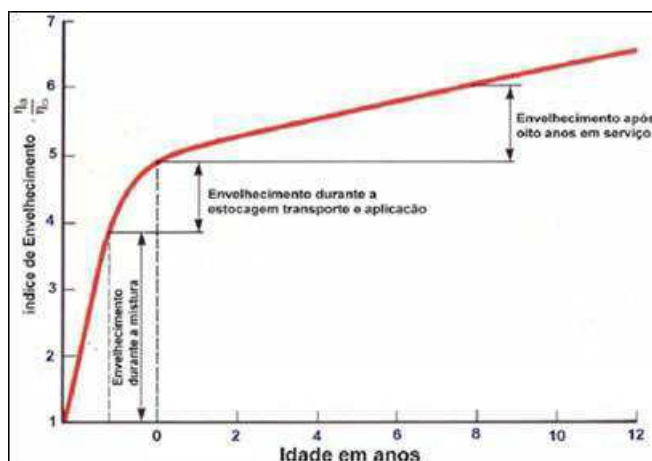
Atualmente, um dos grandes desafios da pavimentação é reduzir o envelhecimento do ligante asfáltico durante todo o seu ciclo de aplicação, pois este oxida lentamente quando em contato com o ar.

Envelhecimento de um ligante asfáltico é o processo de endurecimento sofrido durante a estocagem, usinagem, aplicação e em serviço. Há o aumento na consistência, resultado da alteração de suas características físicas, químicas e reológicas, resultando em um comportamento em serviço diferente daquele apresentado nos ensaios de laboratório.

Durante a usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante endurece não só devido às altas temperaturas nas duas primeiras situações, como principalmente devido ao processo oxidativo que ocorre nos três casos, caracterizando, assim, os principais mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento dos ligantes: perda de componentes voláteis e a oxidação (MORILHA JUNIOR, 2004). O revestimento, dessa forma, sofre os efeitos da variação de temperatura e da presença de oxigênio, aliados ainda à fatores como solicitação do tráfego de veículos e radiação, todos estes responsáveis por sua degradação (CRAVO, 2016).

Segundo Whiteoak (1990), as características das três etapas de envelhecimento do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) são: a primeira que representa cerca de 60% do envelhecimento total compreendendo os processos de usinagem do material; a segunda etapa representando 20% do envelhecimento que corresponde aos processos de estocagem e aplicação do ligante; a terceira etapa com os 20% finais do envelhecimento representando o processo de vida útil do revestimento aplicado. Na Figura 5 está ilustrado o gráfico que apresenta o processo de envelhecimento do ligante nas suas etapas de construção e utilização. Além disso, Whiteoak (1991) definiu o índice de envelhecimento como a relação entre a viscosidade após o envelhecimento em cada instante (η_a) e a viscosidade original do ligante (η_0).

Figura 5: Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento.



Fonte: Whiteoak (1991).

Tonial (2001), a partir de pesquisas realizadas por Whiteoak (1991), Kandhal & Chakraborty (1996), Fonseca (1995), Mirza & Witczak (1995) e Said (1997), apresenta os fatores que influenciam no processo de envelhecimento do ligante em uma mistura asfáltica a curto e a longo prazo. Os fatores determinantes no envelhecimento a curto prazo são: temperatura de usinagem, espessura de película, tipo de usina, tempo de espalhamento e compactação. Para envelhecimento a longo prazo, o teor de vazios, a espessura de película, a absorção e a profundidade na camada asfáltica, são elementos representativos no processo de oxidação do ligante asfáltico.

Dessa forma, o desempenho e as características químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos são afetadas por este processo de envelhecimento (CAVALCANTE, 2016), o qual influencia a durabilidade da mistura asfáltica em campo (MELLO, 2014). Cravo (2016) frisa ainda a importância de estudos com antioxidantes, pois estes podem mitigar essas reações de oxidação do processo de envelhecimento.

As modificações físicas oriundas ao envelhecimento de um ligante asfáltico são representadas pelo aumento de sua consistência, ou seja, aumento da viscosidade associada a uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento. Este efeito tende a aumentar a resistência à formação das trilhas de roda da mistura e pode ser considerado como um efeito benéfico. No entanto, o envelhecimento pode resultar no desenvolvimento e/ou aceleração de vários tipos de defeitos no revestimento asfáltico, tais como trincamento e fratura por fadiga, trincamento térmico e degradação devido ao desgaste e a umidade, podendo levar à falência da estrutura do pavimento (TONIAL, 2001, apud MELO, 2014, p.60).

Nesse contexto, é indispensável a quantificação do envelhecimento no estudo do ligante. Sendo assim, o procedimento de ensaio no Rolling Thin Film Oven (RTFO) que simula o envelhecimento a curto prazo numa estufa com altas temperaturas e presença de ar, condição que corresponde ao que o ligante é submetido durante a usinagem, e expressa seu resultado através da verificação da perda de massa do ligante.

2.5 MODIFICADORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Zhang et al. (2015) afirma que o aumento das solicitações impostas pelo tráfego associado às variações climáticas, provocadas pelos fenômenos meteorológicos, tem causado a deterioração prematura de pavimentos flexíveis construídos com ligantes asfálticos convencionais. Nesse mesmo contexto, Bernucii et al. (2010), relata que os asfaltos convencionais apresentam bom comportamento, atendendo aos requisitos necessários para o bom desempenho das misturas asfálticas sob o tráfego e sob as condições climáticas. No entanto, considerando-se o crescente volume de veículos comerciais e do peso por eixo, além do tráfego pesado canalizado e para condições adversas de clima, vem se apresentando cada vez mais necessária a modificação dos ligantes asfálticos, para que estes melhorem o seu desempenho em campo.

Assim, se introduz o conceito da adição de produtos modificadores às misturas asfálticas, com o intuito de aperfeiçoar o comportamento dos revestimentos diante de solicitações desfavoráveis, melhorando suas propriedades elásticas e mecânicas. Fang et. al. (2013) afirma que a modificação do ligante tem como papel melhorar as suas propriedades, como adesividade, suscetibilidade térmica, resistência à oxidação, resistência ao envelhecimento e durabilidade.

De acordo com Read & Whiteoak (2003), o modificador deve possuir disponibilidade para ser utilizado sem restrição de quantidade, resistir à degradação causada pelas temperaturas as quais os ligantes asfálticos são submetidos, ser compatível com o ligante asfáltico devendo não haver separação de fases, aumentar a resistência no escoamento à altas temperaturas, ser capaz de ser processado em equipamentos convencionais, garantir adesividade com os agregados e ser fisicamente e quimicamente estável durante as etapas de estocagem, compactação e em serviço.

2.5.1 Modificação de ligantes asfálticos com Polímero

Um dos materiais mais utilizados para modificação de ligantes asfálticos são os polímeros. Segundo YILDIRIM (2007), um pavimento modificado por polímeros exibe maior resistência ao afundamento e a deformação térmica, reduz os danos por fadiga e por raspagem, e ainda diminui a susceptibilidade térmica. Farias et al., (2016) e Castillo et al., (2016) afirmam que as modificações dos ligantes asfálticos por polímeros conferem a estes, alta resistência a deformações permanentes, trincas térmicas, fadiga, menor suscetibilidade térmica e redução de desagregação entre a matéria asfáltica e os agregados.

Dentre os polímeros mais utilizados na modificação do CAP, destacam-se: os copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), o copolímero de estireno-butadieno (SBR), o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), o polietileno e os polímeros do tipo RET – Terpolímero Elastomérico Reativo (NEGRÃO, 2006). Specht (2004) afirma que a principal razão de se combinar CAP com polímeros é prevenir a degradação prematura do revestimento.

Leite (1999) realizou pesquisas com a adição de polímeros no ligante, desenvolvendo formulações e modos de preparos dessa modificação, Elaborou ensaios para a caracterização reológica dos asfaltos modificados, usou compatibilizantes para misturas de CAP com SBS para obter melhorias de resistência ao envelhecimento. Os autores concluíram que os ligantes modificados por SBS apresentaram-se compatíveis empregando cimentos asfálticos de baixa penetração, inferior a 30 décimos de milímetros (dmm), com diluentes aromáticos convencionais. O autor compara as propriedades dos ligantes modificados por SBS e EVA, constatando que os ligantes com SBS apresentaram menor resistência ao envelhecimento e à deformação permanente, mas obtiveram melhor resistência a fadiga.

Segundo Airey (2003), o copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS) tem sido muito utilizado como modificador de ligantes asfálticos devido seu comportamento termoplástico, pois, sob altas temperaturas, o SBS, apresenta baixa viscosidade, o que facilita a mistura; sob baixas temperaturas, apresentam características altamente elásticas. Airey (2003) e Polacco et al., (2015) destacam que os blocos de poliestireno conferem resistência e durabilidade em altas temperaturas, enquanto o polibutadieno fornece ao material sua grande elasticidade.

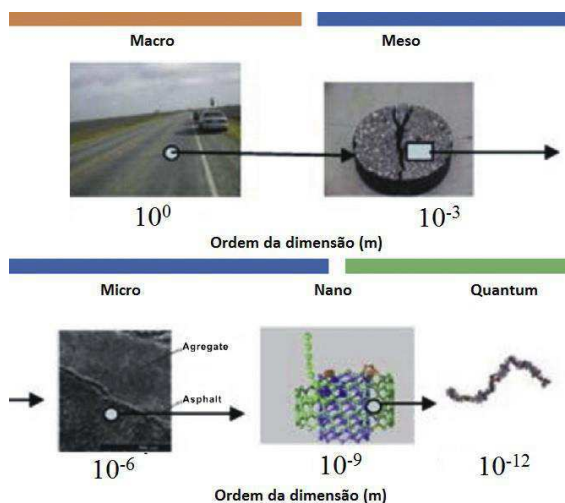
2.5.2 Ligantes modificados com nanomateriais

Outros materiais também utilizados em pesquisas com o intuito de buscar melhorias para o ligante são as nanopartículas. De acordo com Farias et. al. (2016), essa incorporação traz benefícios para o material asfáltico e segundo Marinho Filho (2017, p. 141), “a incorporação de nanopartículas em ligantes asfálticos pode propiciar benefícios como diminuição da deformação permanente, aumento da vida de fadiga, e ainda fornecer ao ligante, maior resistência ao envelhecimento precoce”. Um dos compostos da nanotecnologia que está sendo estudado para a aplicação em pavimentos flexíveis é a nanoargila, que altera as propriedades do ligante, aumentando a sua rigidez e resistência ao envelhecimento (GRAJALES, 2011).

Segundo Zhang et al. (2005 apud FANG et al., 2013), os nanomateriais apresentam propriedades especiais asseguradas por suas dimensões reduzidas. Esses materiais encontram-se na escala nano, suas partículas têm dimensões de 10^{-9} metros, e possuem propriedades completamente novas e que são justificadas pela sua grande área superficial além de efeitos quânticos. (BJÄRKVIK & FRANZÉN, 2012).

A Figura 6 ilustra os comprimentos distintos desde o quantum até o meso passando pela escala nano.

Figura 6: Evolução das escalas de comprimento dos materiais.



Fonte: Adaptado de Steyn (2009, apud FANG et al., 2013).

A incorporação de nanopartículas em materiais da Construção Civil só começou a ser desenvolvida a partir do financiamento de um projeto na área, na década de 2000, pela Comissão do Parlamento Europeu. Desde então, foram realizadas várias pesquisas em nível mundial, devido a constatação de que o uso desse material na modificação de ligantes tem se

tornado uma técnica eficaz diante de defeitos relacionados ao fenômeno da fadiga e da deformação permanente (PEREIRA; FREITAS; NASCIMENTO, 2011)

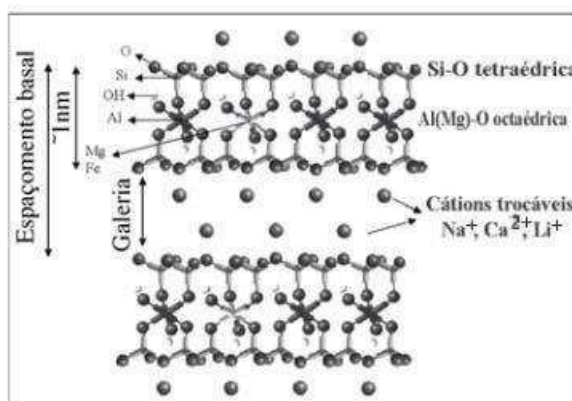
Melo (2014) realizou uma pesquisa sobre a eficiência da incorporação de nanoproductos no desempenho de misturas asfálticas quanto à deformação permanente e a fadiga, e comprovou também os benefícios dessa incorporação, concluindo que a adição de nanocompósitos (nanotubos de carbono e nanoargila) proporciona às misturas asfálticas um melhor comportamento reológico e desempenho mecânico em relação às misturas convencionais. Esses benefícios também foram verificados por Marinho Filho (2017) que ao adicionar nanoTiO₂ verificou melhorias do ligante, como diminuição da deformação permanente, aumento da vida de fadiga e maior resistência ao envelhecimento precoce.

Dentre os estudos desenvolvidos na área, de acordo com Yang & Tighe (2013), a adição de nanomateriais como nanoargilas, nanosílica e nanotubos às misturas asfálticas provoca um aumento na viscosidade do ligante, além de melhorar a resistência das misturas às patologias de trilhas de roda e de trincamento por fadiga. Fang *et al.* (2013) aponta também que essa modificação traz progressos nas características de aderência, susceptibilidade térmica e resistência ao envelhecimento ou durabilidade.

2.5.2.1 Argila montmorilinita como modificador para o ligante asfáltico

Segundo Paiva et al. (2008), a montmorilonita foi identificada por Knight em 1896, em Montmorillon, uma cidade da França e pode ser definida como um argilomineral do grupo das esmectitas, hidrofílica, de granulometria muitíssimo fina (dimensões inferiores a 2 microns) e muito ativo eletroquimicamente. A estrutura cristalina da bentonita (termo comercial para as argilas montmorilonitas) é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Estrutura cristalina da montmorilonita.



Fonte: Paiva et al., (2008).

Sua fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Ela possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de $\sim 0,5 \mu m$ e formato de placas ou lâminas, e pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita. Pertencente ao grupo dos filossilicatos 2:1, possui placas caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina, estas são unidas por seus átomos de oxigênio. (PAIVA et al., 2008).

As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micros (PAIVA et al., 2008).

De acordo com Dantas (2013), as argilas bentoníticas podem ser classificadas de acordo com seus cátions trocáveis, sendo homocatiônica, também chamada de bentonitas sódicas ou cálcicas, quando há predominância do cátion trocável sódio ou cálcio, respectivamente, e policatiônica quando não há predominância de um cátion trocável. Além disso, também podem ser classificadas pela capacidade de aumentar de volume quando imersa em água, podendo ser bentonitas que incham, quando o cátion predominante é o sódio, e bentonitas que não incham, quando o cátion predominante é o cálcio ou o magnésio.

A incorporação da argila montmorilonita como modificador para o ligante, na busca de melhorar suas propriedades faz parte dos estudos usando a técnica da nanotecnologia, que

na construção civil pode ser entendida como a melhor compreensão dos materiais orgânicos ou inorgânicos, analisando-os em escala nanométrica, desenvolvendo ferramentas micro e nano.

Estudos foram realizados por Jahromi & Khodaii (2009) sobre os efeitos da nanoargila nas propriedades reológicas do ligante, utilizando argila cloisite (nome comercial da argila montmorilonita importada). Verificou-se a viabilidade de utilização dessa argila para retardar o envelhecimento do asfalto, através do ensaio DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), fazendo o comparativo do ligante modificado e não modificado. Os resultados dos testes mostraram que houve no asfalto modificado o aumento da rigidez e a diminuição do ângulo de fase e melhora na resistência ao envelhecimento, ocasionando uma redução da penetração e da ductilidade, bem como aumento do ponto de amolecimento.

2.5.2.2 Argila organofilizada

Argilas organofilizadas são as argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Os estudos relacionados a essa intercalação tiveram início na década de 1920, com a técnica de difração de raios X, e mostraram esse processo constrói conjunto inorgânico-orgânico, com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro -hóspede e hóspede-hóspede. A inserção dessas moléculas orgânicas faz com que haja expansão dos planos da argila, proporcionando diversas aplicações para as argilas, mudando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica ((PAIVA, *et al.*, 2008).

Segundo Brito et al. (2008), essas argilas podem ser preparadas a partir da bentonita sódica e pela adição de sais quartenários de amônio, que devem apresentar um elevado grau de delaminação, ou seja, as partículas da argila devem estar separadas, para assim, facilitar a incorporação dos compostos orgânicos, que as tornarão organofílicas. De acordo com Bitinis (2012), essa organofilização acontece devido a substituição dos cátions de sódio da bentonita pelos cátions orgânicos do sal.

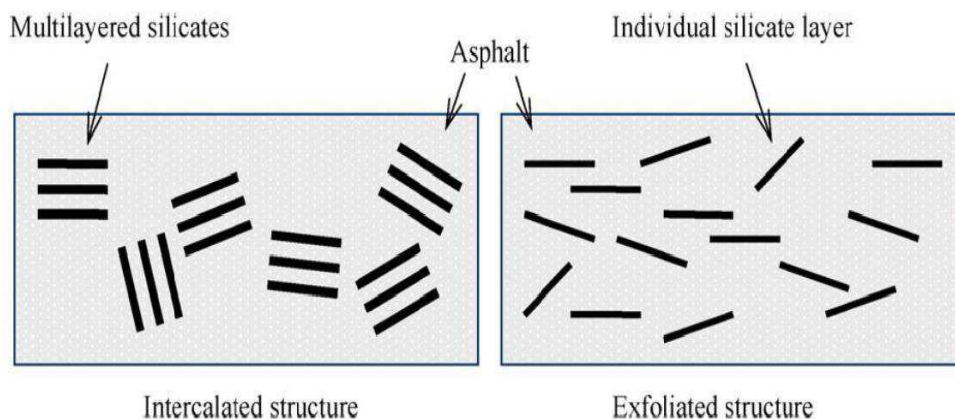
Segundo Paiva et. al (2008), a preferência quanto ao uso de esmectita nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais e à capacidade de inchamento em água que faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes.

Os sais quartenários de amônio são compostos que substituem o hidrogênio do cátion amônio (NH₄) por grupos orgânicos. Esses cátions produzem compostos estáveis, com a substituição do sódio de esmectita ou bentonítica sódica. Barbosa et al. (2006) estão a incorporação de quatro sais, sendo eles Dodigen (D-OMMT), Cetremide (C-OMMT), Genamin (G-OMMT) e

Praepagen (P-OMMT), e realizou ensaios de análise química, fluorescência de raios X e difração de raios X, concluindo que os sais Praepagen® e Cetremide® apresentaram uma faixa maior de estabilidade térmica, e os sais Genamin e Dodigen apresentaram um maior espaço basal.

Yu et. al (2006), realizaram o ensaio de Difração de Raio – X para analisar a estrutura do ligante modificado, que é apresentada na Figura 8.

Figura 8: estrutura do ligante modificado.

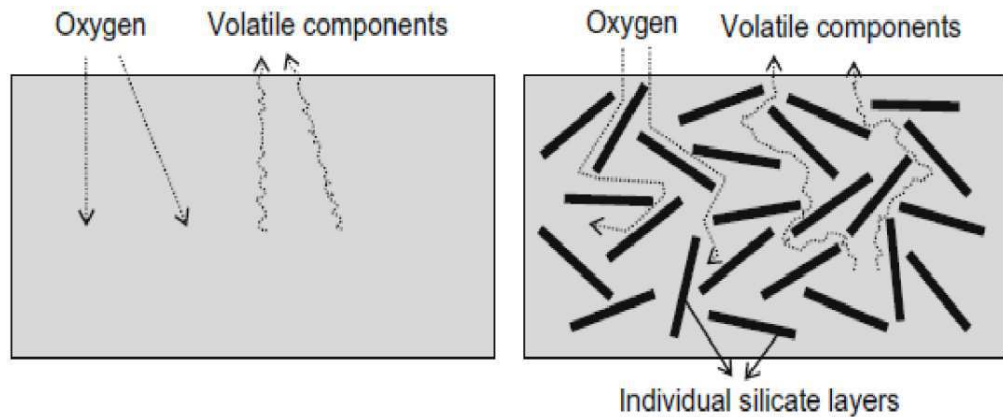


Fonte: (YU et al., 2006).

O asfalto incorporado à argila pura (MMT - *Montmorillonite*) fica intercalado na galeria, formando uma estrutura intercalada. Já a argila modificada (OMMT - *Organomodified Montmorillonite*) no ensaio DSR (*Dynamical Shear Rheometer*), mostra que o asfalto incorporado pode formar uma estrutura exfoliada. Isso se deve ao fato da MMT ter camadas hidrofílicas com espaços pequenos entre elas, tornando a intercalação e descamação das camadas mais difícil, enquanto que a OMMT, por ter sido modificada, as camadas já foram ampliadas pelas moléculas orgânicas, onde as camadas podem ser retiradas durante o processo de mistura e formar a estrutura exfoliada. Este tipo de estrutura da OMMT fornece melhores benefícios para a inserção de moléculas de asfalto (YU et al., 2006, apud SANTOS, 2012).

O aumento da resistência do envelhecimento do ligante asfáltico sofre influência da incorporação de argila organofílica. De acordo com os estudos de Yu et al. (2009), as camadas individuais de argila organofilizada com proporção elevada no asfalto interfere na permeabilidade do oxigênio devido suas restrições geométricas, fazendo com que haja uma redução da oxidação, assim como, a camada de silicato em altas temperaturas também pode dificultar a perda de componentes voláteis do ligante, processo ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Esquema do mecanismo de antienvelhecimento do asfalto com montmorilonita organofilizada.



Fonte: (Yu et al., 2009).

Os primeiros relatos de estudos de viabilidade do emprego de nanoargilas em pavimentação foram conseguidos em uma pesquisa sobre análises das propriedades reológicas de ligantes com montmorilonita organofilizada - OMMT (YU et al., 2006). Cavalcanti (2010), em sua pesquisa, concluiu que quando a montmorilonita torna-se organofílica, modificada ou hidrofóbica, ela se apresenta mais estável e diminui sua degradação, juntamente com o aumento da resistência mecânica quando adicionada a outros materiais orgânicos.

Muitos estudos foram realizados e comprovaram os benefícios dessa incorporação. Para Jahromi & Khodaii (2009) e Melo (2014) o ligante modificado apresentou aumento da rigidez e maior resistência ao envelhecimento, assim como nos estudos de Yu J. et al. (2007), que também destacou o acréscimo do ponto de amolecimento, da viscosidade e da ductilidade

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

3.1.1 Cimentos asfáltico de petróleo

CAP 50/70, obtido pelo processo de destilação do petróleo pela Refinaria Duque de Caxias (REDUC), pertencente à Petrobras S/A, e distribuído, pela empresa Brasquímica Produtos Asfálticos Ltda, localizada no município de Candeias-BA.

3.1.2 Ligante asfáltico modificado por polímero

Asfalto Modificado por Polímero (AMP) 55/75, modificado com polímero elastoméricos de SBS (estireno-butadieno-estireno), foi produzido pela empresa Stratura Asfaltos S/A, localizada no município de Maracanaú-CE.

3.1.3 Nanoargila modificada

A argila sódica foi modificada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para tornar as argilas mais compatíveis com o ligante, os íons de sódio foram trocados por íons de amônio. Essa troca foi realizada na presença de sais quaternários de amônio do tipo Genamim CTAC-50ET® (cloreto de cetil trimetil amônio), produzido pela VETEC - São Paulo/SP.

A preparação da argila organofílica tratada com os sais de Genamin foi preparada com dispersões contendo 768ml de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o Genamim. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Em seguida, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com aproximadamente 2000ml de água destilada empregando o Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas. Finalmente, os aglomerados já secos foram desagregados e passados em peneira da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) n° 325 ($D = 0,044\text{mm}$) para serem posteriormente caracterizados.

3.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada para desenvolvimento desta pesquisa segue as normas da ABNT e do DNIT, conforme ensaios descritos a seguir:

3.2.1 Procedimento de mistura para modificação do ligante

Para a modificação do ligante foi utilizado um agitador mecânico de baixo cisalhamento, que aplica movimentos giratórios por meio de uma hélice de 10 cm de diâmetro. A amostra foi colocada em um Becker de vidro com capacidade para 3 litros. O Becker fica envolvido por uma manta térmica para manter a temperatura desejada de agitação. O equipamento mostra uma velocidade de rotação e também possui um dispositivo que regula a temperatura, como ilustra a Figura 10.

Figura 10: Misturador mecânico Fisaton modelo 722D de cisalhamento.



Fonte: Autor (2018).

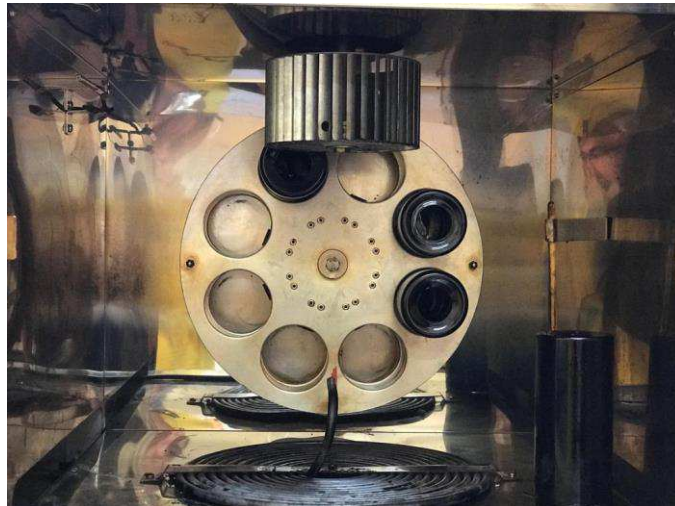
Por meio de testes utilizando o agitador mecânico com amostras de CAP, foi possível conseguir valores relacionados a temperatura do ligante, o tempo de mistura e à rotação que seriam utilizados na pesquisa. A temperatura utilizada para a mistura do ligante com a nanoargila foi de 130 a 135°C. A rotação, para todas as modificações ficou em torno de 500 rpm, rotação esta máxima alcançada pelo agitador sem que houvesse perda de material. O tempo foi determinado como aquele em que visivelmente a mistura CAP + nanoargila apresentasse ausência de grumos e homogeneidade, estabelecendo o tempo de 20 minutos.

3.2.2 RTFO (Rolling Thin Film Oven)

O procedimento RTFO que segue a Norma Brasileira - NBR 15235/09 avalia o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação pelo efeito de calor e ar sobre

uma película de material asfáltico em movimento. Uma fina película de asfalto de 35g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com injeção de ar. Os efeitos do calor e do ar são determinados a partir de alterações nos valores das análises físicas como medidos antes e depois do tratamento no forno. Na Figura 11 é apresentada a parte interna da estufa utilizada para a realização do procedimento.

Figura 11: Estrutura interna de estufa para procedimento RTFO.



FONTE: Autor (2018)

O procedimento possibilita a determinação da variação de massa, calculada através da Equação (1), indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto.

$$\Delta M = \frac{M_0 - M_F}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

ΔM = variação em massa (%);

M_0 = massa do ligante asfáltico antes do procedimento RTFO (g);

M_F = massa do ligante asfáltico após RTFO (g);

3.2.3 Ensaio de Penetração

O ensaio de penetração mede a consistência ou viscosidade indireta do ligante asfáltico no estado semi-sólido, e é regulamentado pela norma DNIT – ME 155/2010, que define que a penetração é o quanto uma agulha penetra verticalmente, em décimos de milímetros, uma amostra de CAP, a partir de condições pré-estabelecidas de carga, temperatura e tempo.

No ensaio realizado determinou-se a penetração na amostra com o uso de uma agulha de 100g, em uma temperatura ambiente de 25° C, durante 5 segundos, em um Penetrômetro, apresentado na Figura 12.

Figura 12: Penetrômetro.



Fonte: Autor (2018).

Em cada ensaio foram realizadas três medidas individuais de penetração e adotou-se a média entre eles, obedecendo a condição da dispersão entre as três medidas não exceder os critérios estabelecidos em norma, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Critérios para indicação de resultados.

Penetração (0,1 mm)	Diferença máxima entre o valor mais alto e o valor mais baixo das determinações (0,1 mm)
0 até 49	2
50 até 149	4
150 até 249	12
250 até 500	20

Fonte: DNIT 155 (2010).

Com o resultado de penetração antes e após o envelhecimento do CAP puro e modificado foi avaliada a Penetração Retida, que é calculada pela razão entre o valor de penetração após o envelhecimento e antes desse processo, expressa na Equação (2). Esse procedimento tem como objetivo verificar a sensibilidade do material ao envelhecimento à curto prazo.

$$PEN_{retida} = \frac{PEN_{RTFO}}{PEN_{Pura}} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

PEN_{retida} = penetração retida (%);

PEN_{RTFO} = penetração após o envelhecimento;

PEN_{Pura} = penetração antes o envelhecimento;

3.2.4 Ensaio de Ponto de Amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento, popularmente conhecido como ensaio de anel e bola, é regido pela norma DNIT – M 131/2010, que determina o ponto de fusão de ligantes asfálticos, e foi realizado com as amostras do CAP puro e modificado antes e após o envelhecimento.

Para a realização desse ensaio, a amostra é aquecida e colocada em dois anéis com suporte, após o resfriamento eles são desprendidos da chapa e é montado um conjunto que é colocado em um béquer com água, que é aquecida a uma taxa de 5°C por minuto. Sobre o ligante dos anéis são colocadas duas bolas de aço padronizadas. Uma placa de referência posicionada no fundo do béquer, distancia 25,4 mm da borda inferior dos anéis, como mostra a Figura 13.

Figura 13: Estrutura para realização de ensaio de Ponto de Amolecimento.



Fonte: Autor (2018).

Para determinação do ponto de amolecimento são registradas as temperaturas em que o ligante escoar e as esferas tocam a placa de referência, atendendo as condições de dispersão entre as duas medidas, que deve ser inferior a 1° C. “Este ensaio e a penetração possuem correlação inversamente proporcionais, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de

amolecimento conseqüentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão.” (MARINHO FILHO, 2017, p.66).

Segundo Gusmão (2009), é muito importante ter um conhecimento prévio sobre como um determinado CAP irá se comportar devido à variação de temperatura, que influencia na qualidade dos serviços e na segurança do usuário na rodovia. Para determinar a sensibilidade do CAP à determinada temperatura é calculado o índice de susceptibilidade térmica, de acordo com a Equação (3).

$$IST = \frac{(500)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad (3)$$

Onde:

IST = Índice de Susceptibilidade Térmica;

(T°C) = Ponto de amolecimento;

PEN = Penetração a 25°C, 100g, 5 seg.

3.2.5 Ensaio de Viscosidade rotacional

O ensaio de viscosidade rotacional permite avaliar a sensibilidade do CAP ao envelhecimento, identificando propriedades de consistência relacionadas ao seu bombeamento e estocagem. Ele é regido pela norma NBR 15184/04, que permite a obtenção de diferentes viscosidades a partir de mudanças de temperatura.

Para a realização do ensaio foi utilizado o viscosímetro Brookfield Modelo DV – III ULTRA, acoplado a um controlador de temperatura Thermosel, que mostrou a viscosidade rotacional nas temperaturas de 135 ° C, 150 ° C e 177 ° C, medidas em centipoise (Cp) através da aplicação de um torque a um cilindro que está dentro de uma cubeta com as amostras de asfalto. Os resultados destes ensaios também foram comparados aos limites de viscosidade estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP (2010), sendo posteriormente aplicados na determinação da curva viscosidade *versus* temperatura do ligante asfáltico modificado. A partir desta curva, foram obtidas as temperaturas de usinagem e compactação. A temperatura do ligante asfáltico empregado na mistura deve ser determinada para cada tipo de ligante em função da relação temperatura viscosidade (BERNUCCI et al., 2010). Na Figura 14 é apresentado o viscosímetro utilizado na pesquisa.

Figura 14: Viscosímetro Brookfield Modelo DV – III.



Fonte: Autor (2018).

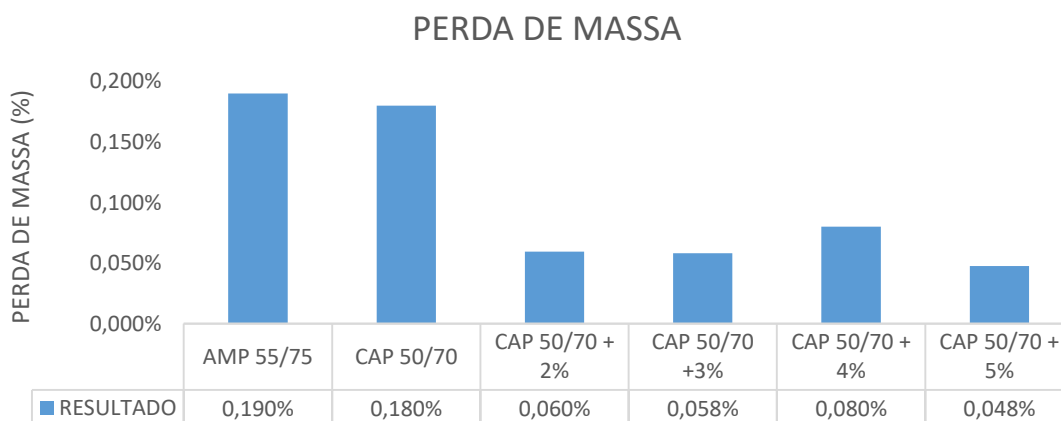
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.1.1 Resultados do procedimento de envelhecimento à curto prazo

Na Figura 15 são ilustrados os resultados das perdas de massa após o procedimento de envelhecimento à curto prazo do ligante asfáltico puro e modificado com teores 2%, 3%, 4% e 5% de nanoargila, assim como do AMP 55/75 que também será utilizado como referência para comparação. Segundo Marinho Filho (2017), a redução da perda de massa de um ligante pode ser justificada pela menor volatilização de seus componentes, ou seja, menor perda das propriedades viscoelásticas, podendo haver uma maior resistência ao enrijecimento a medida que envelhece, aumentando sua durabilidade à fadiga e às deformações permanentes do pavimento.

Figura 15: Gráficos dos resultados de Perda de Massa após o envelhecimento dos ligantes.



É possível observar que a variação de massa para o AMP 55/75 está em conformidade com o critério estabelecido pela Norma DNIT 129/2011 - EM, que limita essa variação a 1%, assim como, para os ligantes asfálticos puros, que atenderam ao limite de 0,5%, de acordo com a Norma DNIT- 095/2006-EM.

É possível verificar que a perda de massa para o AMP 55/75 e o CAP 50/70 é bem aproximada, além disso, a Figura 15 ilustra a modificação do ligante asfáltico puro por nanoargila proporcionou uma redução da perda de massa, ou seja, essa modificação contribuiu com a resistência do ligante ao envelhecimento, apresentando 0,06%, 0,058%, 0,080% e 0,048% para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente, e com uma redução percentual em relação ao CAP 50/70 de 0,12 para o teor de 2%, 0,12 para 3%, 0,1% para 4% e 0,132 para

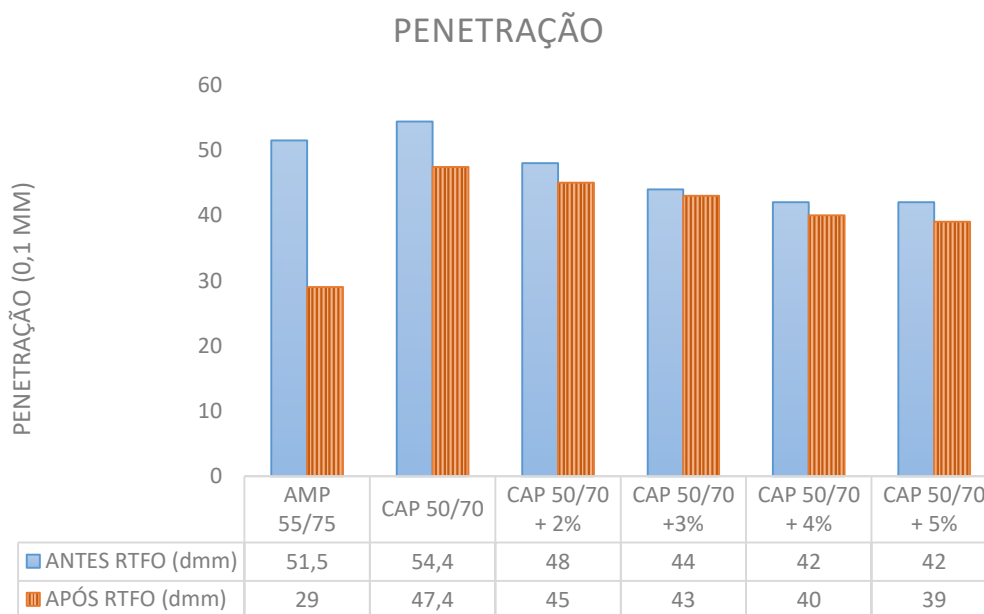
5%. Dentre os teores analisados é visto que o que apresentou menor perda de massa foi o ligante asfáltico modificado com teor de 5% de nanoargila.

A perda de massa verificada é ocasionada pela volatilização dos compostos saturados e transformação dos compostos aromáticos em asfaltenos, presentes no ligante, fato característico do envelhecimento do ligante, com aumento da proporção de asfaltenos e resinas, que em excesso deixa o ligante quebradiço, provocando o surgimento de trincas nos pavimentos, conseqüente do fenômeno da fadiga (SOBREIRO, 2014).

4.1.2 Ensaio de Penetração

Na Figura 16 é possível observar os resultados referentes às médias dos valores de penetração para as amostras de ligante asfáltico CAP 50/70 e para as amostras modificadas por nanoargila, nos teores de 2, 3, 4 e 5%, antes e após o envelhecimento.

Figura 16: Gráfico dos resultados do Ensaio de penetração.



Como referência para os resultados dos ensaios de Penetração foi utilizada a Norma DNIT 095/2006-EM que estabelece limites para os resultados desse ensaio, para diferentes tipos de ligantes asfálticos. Para o ligante asfáltico CAP 50/70 as faixas de penetração estão entre 50 e 70 dmm, portanto, é possível analisar que os resultados do ensaio estão dentro da faixa admissível.

É possível verificar que houve redução da penetração dos ligantes modificados por nanoargila em relação ao ligante puro, tendo como resultados antes do envelhecimento 54,4

dmm para o CAP 50/70, e para os ligantes modificados 48dmm, 44dmm, 42dmm, e 42 dmm para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente e após o envelhecimento foram encontrados os seguintes resultados: 47,4dmm para o ligante puro, 45dmm, 43dmm, 40dmm e 39dmm para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, apresentando um acréscimo de aproximadamente 23%, o que indica que esse modificador proporcionou um aumento da rigidez da mistura, tanto antes do envelhecimento, como após. Este resultado era esperado, pois a modificação trata-se da adição de um material particulado que tem maior dureza que o ligante asfáltico, proporcionando uma mistura mais consistente, propriedade esta que é tão maior quanto menor for a penetração da agulha (BERNUCCI et al, 2010).

Verifica-se também que asfalto modificado por polímero apresentou resultados de penetração menores se comparada com o ligante puro, com valores de 51,5dmm para o AMP 55/75 e 54,4 para o CAP puro, antes do envelhecimento. Os mesmos apresentando resultados de penetração após envelhecimento de 29dmm para o AMP 55/75 e 47,4 dmm para o ligante puro. O que pode ser justificado pela adição do polímero ao ligante, fazendo com que haja um aumento da rigidez e conseqüente redução da penetração. Todavia, é necessário observar que o ligante modificado por polímero apresentou-se mais sensível ao envelhecimento, apresentando o menor valor de penetração dentre as amostras analisadas.

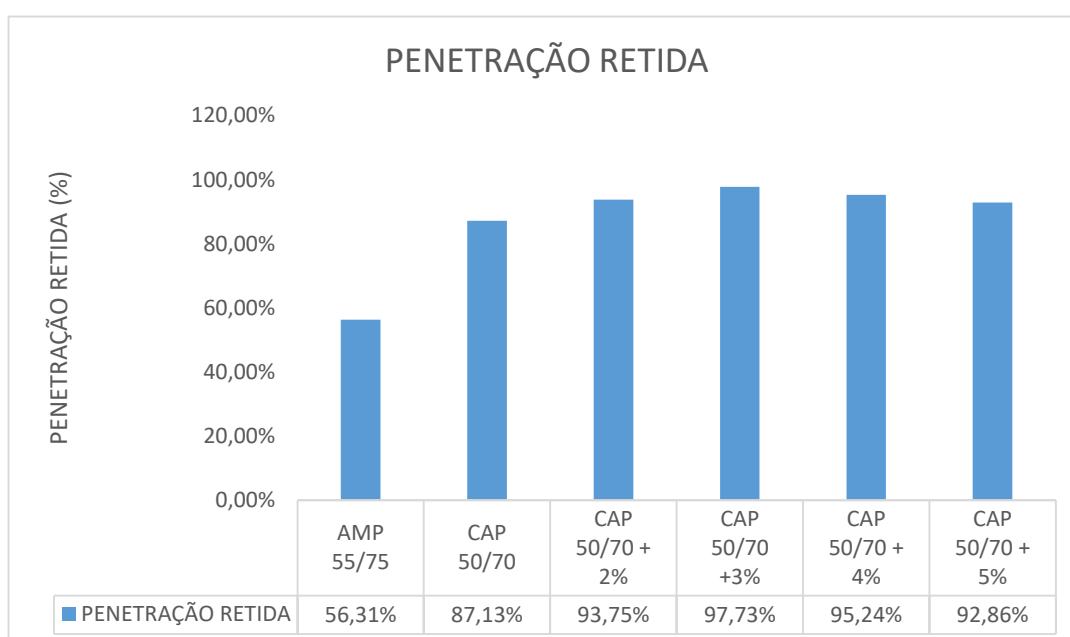
Ao comparar os resultados de penetração para o ligante modificado com polímero e o ligante modificado com nanoargila é possível observar que antes do envelhecimento há uma redução da penetração para os ligantes modificados com OMMT. Alguns autores (Jahromi, 2009, Ali et al. 2016, Sun et al., 2016, Shafabakhsh & Ani, 2015) demonstram que é comum a diminuição da penetração na medida em que são adicionadas partículas fracionadas aos ligantes asfálticos, sendo aceitáveis os valores obtidos para o ensaio. Marinho Filho (2017) mostra em seu estudo resultado semelhante, ao adicionar partículas fracionadas de dióxido de titânio(TiO_2).

Na pesquisa de Melo (2014) a incorporação de nanoargila no CAP 50/70, nos teores 1, 2 e 3% de modificação, ocasionou uma redução da penetração após o envelhecimento, redução observada também na pesquisa de Jahromi & Khodaii (2009), que estudou a incorporação de argila cloisite 15-A, para o ligante puro e modificados com os teores de 2%, 4% e 7%, e apresentaram penetração de 62dmm, 56dmm, 53dmm e 42 dmm, respectivamente. Tomé (2014) modificou o CAP 50/70 com 4% de OMMT e também observou um aumento da

consistência do ligante, com diminuição dos valores de penetração, assim como os resultados encontrados nessa pesquisa.

Na Figura 17 são ilustrados os resultados da Penetração Retida, que é um dado utilizado para analisar a sensibilidade do ligante à oxidação, que indica a capacidade que um ligante possui de manter suas características de penetração após o envelhecimento. Segundo a ANP (2005), para um ligante asfáltico CAP 50/70 submetido ao envelhecimento em curto prazo no RTFO, admite-se o mínimo de 55% de penetração retida, portanto, observa-se que os resultados estão de acordo com o especificado.

Figura 17: Gráfico referente à Penetração Retida.

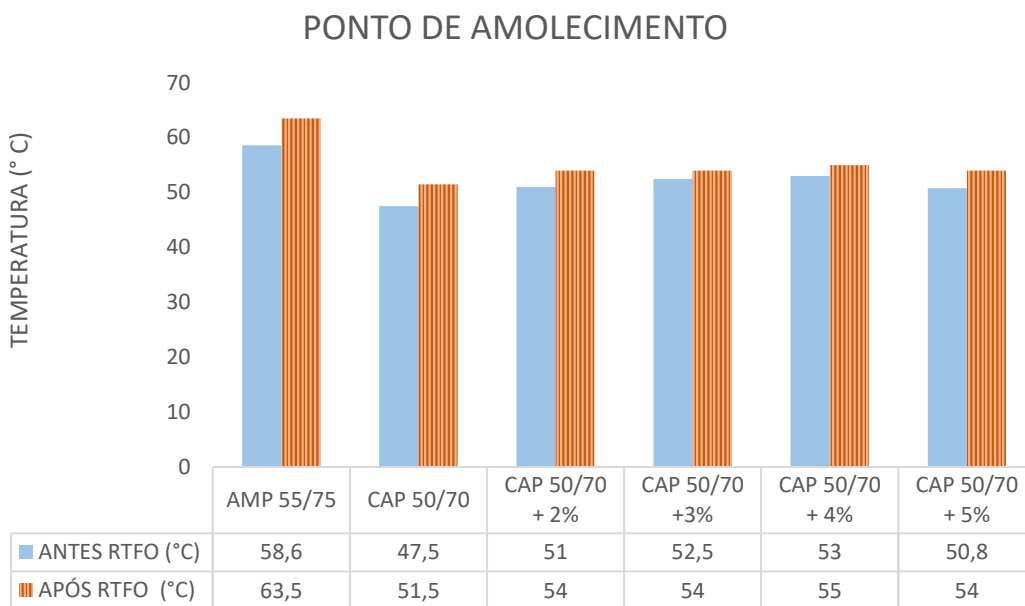


No gráfico da Figura 17 é possível observar que a modificação do ligante por nanoargila aumentou o valor de Penetração Retida, evidenciando maior resistência ao envelhecimento. Os resultados encontrados entre os teores de modificação do ligante apresentaram pequena variação, indicando que há estabilização do material quanto aos teores utilizados. Por outro lado, ao comparar o ligante puro com o ligante AMP 55/75, observa-se que há uma redução considerável na Penetração Retida do AMP 55/75, o que indica uma menor capacidade do ligante submetido ao processo de envelhecimento de manter suas características de penetração (SILVA, 2011).

4.1.3 Ponto de Amolecimento

Na Figura 18 são ilustrados os resultados referentes ao ensaio de Ponto de Amolecimento do ligante puro e modificado com nanoargila, e do AMP 55/75, antes e após o envelhecimento.

Figura 18: Gráfico com os resultados do Ensaio de Ponto de Amolecimento.



Os resultados encontrados indicam que houve um acréscimo do ponto de amolecimento no ligante modificado em relação ao ligante puro, antes e após o envelhecimento, conforme esperado. Antes do ensaio de envelhecimento foi encontrado para o CAP 50/70 um ponto de amolecimento de 47°C, e para os ligantes com teores de 2, 3, 4 e 5%, a temperatura de escoamento foi de 51°C, 52,5 °C, 53°C e 50,8 °C, respectivamente, sendo 5,5° C o maior aumento encontrado, para o teor de 4%. Após o envelhecimento, foi encontrada uma temperatura de 51,5°C para o ligante puro e 54°C para os ligantes com teores de 2%, 3% e 5%, e 55°C para o ligante com 4% de nanoargila, sendo esse o ligante o que apresentou maior acréscimo com relação ao ponto de amolecimento do CAP 50/70.

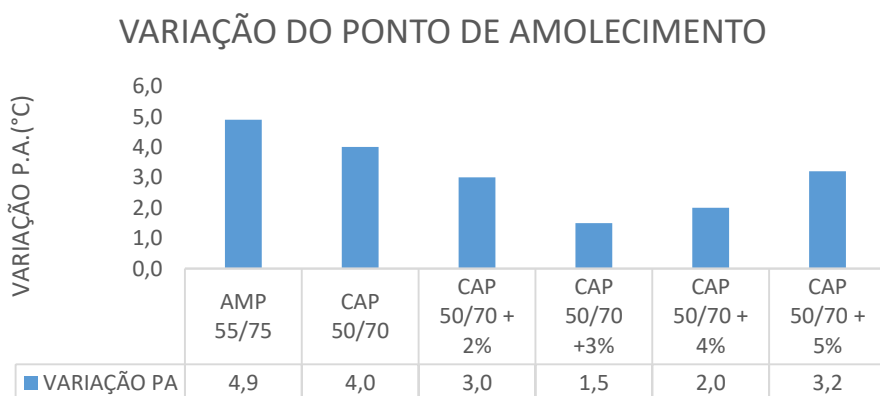
Em relação à incorporação de nanoargila, observa-se que há uma tendência de aumento à medida que há acréscimo no teor, porém, os resultados encontrados foram próximos, com 2,2°C sendo a maior variação verificado. Os resultados também apresentam a variação do ponto de amolecimento para todos os teores utilizados na pesquisa, mostrando que há um aumento da temperatura após o ensaio de envelhecimento. Em relação ao ligante modificado por polímero, observa-se que ele apresenta maior ponto de amolecimento em comparação aos outros ligantes,

com temperatura de escoamento de 58,6°C, e 63,5 °C, antes e a pós o envelhecimento respectivamente. A maior variação foi de 9,5°C com relação ao teor de 2% de nanoargila, indicando que possivelmente há uma melhor interação entre o ligante e o polímero, proporcionando a esse material uma maior rigidez.

A modificação do ligante por nanoargila ocasionou o aumento de temperatura mínima de escoamento, sendo esse um resultado que também foi encontrado nas pesquisas de Melo (2014) e Tomé (2014), em que se observou um acréscimo da temperatura, conseqüentemente, aumento do seu ponto de amolecimento. Os pesquisadores Jahromi & Kodaii (2009) também estudaram os efeitos da nanoargila nas propriedades físicas e reológicas do ligante modificado com a nanoargila organofilizada Cloisite – 15A, com os teores de 2%, 4% e 7%, ao realizar o ensaio de Ponto de Amolecimento foi verificado um acréscimo de temperatura em relação ao CAP puro à medida em que os teores de modificação aumentaram, tendo aproximadamente os seguintes resultados: para o CAP 50/70 uma temperatura de 54 ° C, para os teores de 2%, 4% e 7%, as temperaturas de escoamento foram de 55,5° C, 56,5°C e 62° C, respectivamente.

Na Figura 19 é possível verificar as variações do ponto de amolecimento do AMP 55/75 e do CAP 50/70, antes e após o procedimento no RTFO, e compará-las com as variações recomendadas pela Norma. Para o AMP 55/75 a Norma DNIT 129/2011 – EM aponta variações máximas de -5 a + 7° C, e para o CAP 50/70 o aumento máximo deve ser de 8° C, de acordo com a Norma DNIT 095/2006 - EM, portanto as amostras estudadas estão atendendo a essa recomendação.

Figura 19: Gráfico com a variação do Ponto de Amolecimento.

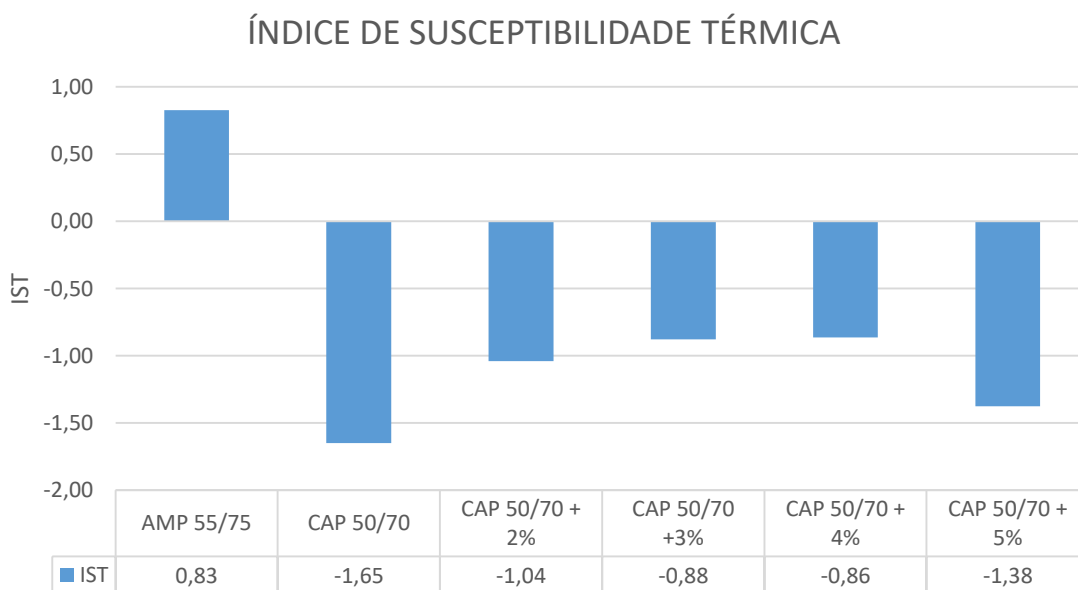


Os resultados apresentados indicam que as amostras modificadas com nanoargila obtiveram uma menor variação de ponto de amolecimento. O que comprova que a adição de

nanoargila retardou o efeito da oxidação e volatilização produzidos pelo condicionamento do RTFO. As amostras de referência, diferentemente, apresentaram os maiores valores de variação, confirmando a sua suscetibilidade ao fenômeno de envelhecimento. Vale ressaltar que dentre as amostras modificadas a que apresentou menor variação de ponto de amolecimento foi a amostra modificada com 3% de nanoargila, no entanto com valor muito próximo da amostra modificada com 4% de nanoargila. Tendo em vista que até o presente resultado as amostras modificadas não apresentaram um ponto de saturação de modificação, o intervalo de adição de 3 e 4% devem ser melhor avaliados para possível observação de saturação.

Ao analisar a Figura 20, também é possível concluir que o ligante modificado por nanoargila possui menor susceptibilidade térmica, através dos resultados de índice de susceptibilidade térmica (IST), calculado antes do envelhecimento, indicando que a adição de nanoargila reduz sua sensibilidade a temperatura, o que corrobora com os estudos de Melo (2014), em que a adição desse material no ligante puro diminuiu os resultados obtidos para o IST.

Figura 20: Gráfico com os resultados de IST.



De acordo com Bernucci et.al (2010) se o IST for maior que +1, indica um ligante oxidado, pouco sensível a elevadas temperaturas e em temperaturas mais baixas se torna quebradiço, já para valores menores que -2 o ligante se caracteriza como muito sensível à temperatura. O resultado encontrado é coerente, tendo em vista que a nanoargila é um composto não reativo ao ligante asfáltico de petróleo, mantendo assim boa parte das propriedades

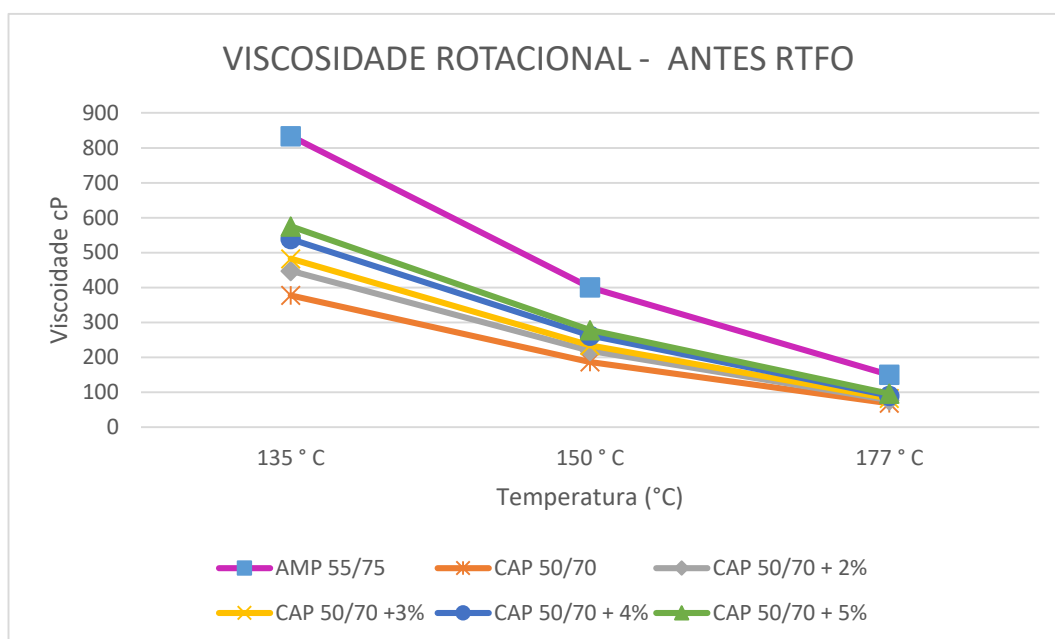
originais do ligante de referência. Porém, vale observar que as amostras modificadas com nanoargila se mostraram menos suscetível a variação térmica quando comparada a amostra de CAP 50/70.

A amostra de AMP 55/75, no entanto, apresentou comportamento mais rígido e menos suscetível a temperatura. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que uma das características comerciais dos ligantes modificados por polímero é uma baixa sensibilidade térmica. Outro ponto a ser analisado é a proximidade dos resultados para as amostras modificadas com 3 e 4%, e posterior aumento do resultado para teor modificado com 5%. Como mencionado anteriormente, o intervalo de modificação de 3 e 4% indicam uma mudança de comportamento das misturas modificadas indicando uma saturação.

4.1.4 Viscosidade rotacional

Na Figura 21 estão ilustrados os resultados referentes ao ensaio de viscosidade rotacional.

Figura 21: Viscosidade Rotacional antes do envelhecimento.



É possível observar que o CAP 50/70 apresentou os menores valores de viscosidade, em contrapartida, o AMP 55/75 foi o ligante que apresentou o maior resultado de viscosidade, o que já era esperado, tendo em vista as características de cada ligante. As amostras modificadas com nanoargila se encontram no intervalo entre os ligantes de referência, onde essas seguem um padrão de aumento de viscosidade com o aumento do teor modificado. Estudos como Santos (2012), Tomé (2014), Barros (2017), Marinho Filho (2017), Ferreiro (2018), utilizaram

nanopartículas como agentes modificantes de ligante asfáltico e encontraram resultados similares, onde o acréscimo de nanopartículas resultaram no aumento da viscosidade rotacional das amostras modificadas. É possível analisar que entre os teores 3 e 4 % existe uma maior variação dos valores de viscosidade, quando comparadas aos resultados das demais amostras. Essa variação, pode ser um indício do teor de saturação de nanoargila no ligante, mostrando que para teores acima de 4% o ligante começa a apresentar uma descaracterização de suas propriedades.

Por meio dos resultados de viscosidade obtidos, foi possível determinar as temperaturas de usinagem (TU) e as temperaturas de compactação (TC) dos ligantes ensaiados. Os resultados então expostos na Tabela 2.

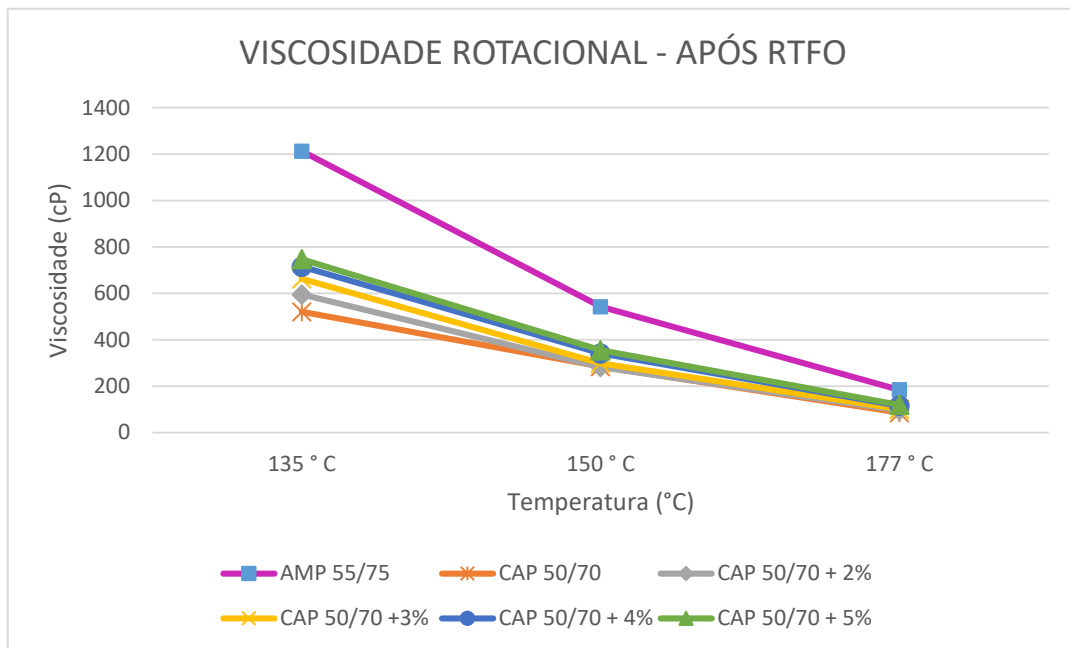
Tabela 2 – Resultados de temperaturas de usinagem e compactação.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE USINAGEM (°C)	TEMPERATURA DE COMPACTAÇÃO (°C)
AMP 55/75	173 ± 3	162 ± 3
CAP 50/70	152 ± 3	141 ± 3
CAP 50/70 + 2%	153 ± 3	144 ± 3
CAP 50/70 + 3%	158 ± 3	146 ± 3
CAP 50/70 + 4%	161 ± 3	148 ± 3
CAP 50/70 + 5%	162 ± 3	150 ± 3

O AMP 55/75 como já esperado apresentou os maiores valores de TU e TC, enquanto que o CAP 50/70 os menores valores. Vale ressaltar que o AMP 55/75 apresentou TU e TC 21 °C maior que os resultados obtidos para o CAP 50/70. As amostras modificadas com nanoargila apresentaram ganhos nas temperaturas de usinagem e compactação se comparadas as amostras de ligante puro. Apresentando um ganho máximo de 10 °C para a amostra modificada com 5% de nanoargila, também é possível observar que os resultados encontrados para as amostras modificada com 4 e 5% de nanoargila apresentam-se dentro de intervalos próximos. O que indica que o acréscimo de nanoargila não produziu uma alteração significativa nessa propriedade e a mesma TU ou TC poderá ser utilizada para as duas amostras. O mesmo pode ser observado para a amostra de ligante puro e a amostra modificada com 2% de nanoargila. Esse resultado similar corrobora com a ideia de uma saturação da adição de nanoargila a partir de 4%.

Os resultados ilustrados na Figura 22, são referentes as viscosidades rotacionais das amostras após condicionamento do RTFO.

Figura 22: Viscosidade Rotacional após envelhecimento.



O mesmo padrão encontrado para as amostras antes do envelhecimento foram observados nas amostras ensaiadas após o envelhecimento. Onde o acréscimo de nanoargila resulta em um aumento de viscosidade, sendo os resultados de maior e menor viscosidade os dos ligantes de referência. De acordo com os estudos realizados por Santos (2012), Tomé (2014), Barros (2017), Marinho Filho (2017), Ferreiro (2018), os resultados de viscosidade rotacional obtidos após o envelhecimento a curto prazo também apresentaram a mesma tendência de comportamento encontrada no presente estudo.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ligantes modificados com nanoargila apresentaram melhor desempenho se comparado as amostras de CAP 50/70. Ao analisar os resultados obtidos para as amostras não condicionadas ao RTFO, o acréscimo de nanoargila resultou no acréscimo de consistência do ligante. Tal resultado é facilmente observado nos ensaios de viscosidade rotacional, penetração e ponto de amolecimento, onde o acréscimo de nanoargila resulta na diminuição das leituras de penetração e aumento das temperaturas no ponto de amolecimento. Esse aumento na consistência ficou evidenciado ao analisar o IST das amostras, onde as modificações apresentaram menor suscetibilidade a variação de temperatura. Estando sempre os resultados referentes as amostras de 3 e 4% com valores muito próximos. Vale observar que os resultados encontrados para as amostras modificadas com 5% de nanoargila apresentaram uma descontinuidade do padrão, embora mantendo resultados superiores a do ligante puro.

Quando analisadas as amostras condicionadas ao RTFO foi observado um aumento na resistência ao envelhecimento nas amostras modificadas com nanoargila. Ficando evidente ao analisar os resultados de penetração retida e variação de ponto de amolecimento. Onde os ligantes modificados com nanoargila apresentaram penetração retida acima de 92%, enquanto no ligante puro esse resultado foi de 87%, além disso, a variação máxima de ponto de amolecimento para o ligante modificado foi de 3°C, enquanto que para o ligante puro, foi de 4°C. Os resultados de viscosidade apresentaram a mesma tendência encontrada antes do envelhecimento, fato já esperado devido ao aumento da consistência com o acréscimo de aditivo. Observa-se como anteriormente exposto que, a amostra modificada com 5% de nanoargila apresenta uma descontinuidade no padrão, ficando seus resultados inferiores ou piores que as demais amostras modificadas. Outro fato a se analisar é a leve perda de propriedades para as amostras de 4% de nanoargila, onde todos os resultados após o envelhecimento indicam uma leve perda das propriedades. Essas perdas presentes na amostra de 4% de nanoargila após envelhecimento indicam um possível ponto de saturação próximo a esse teor, demonstrando que a adições acima dele já se tornam indesejadas.

Analisando as amostras modificadas com nanoargila em relação a amostra de AMP 55/75 observa-se que todas as amostras modificadas com nanoargila apresentaram consistência

menor. Essa menor consistência das amostras modificadas por nanoargila se faz interessante pois uma menor consistência representa um menor gastos de usinagem e compactação de misturas asfálticas, além de diminuir a emissão de gases nocivos. Observa-se que todas as temperaturas de usinagem para as amostras modificadas com nanoargila ficaram abaixo da obtida para o AMP 55/75.

Conclui-se que por meio dos resultados obtidos o ligante modificado com nanoargila no teor de 3% foi o que apresentou os melhores resultados. Onde o teor referido melhorou suas características de rigidez sem interferir na trabalhabilidade do ligante. Além disso, a amostra modificada com 3% de nanoargila apresentou elevada resistência ao envelhecimento.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Analisar a influência da nanoargila modificada por outros sais quaternários;
- Averiguar modificações com teores no intervalo de 3 e 4% de nanoargila;
- Avaliar por meio de ensaios no Dynamic Shear Rheometer (DSR) as propriedades reológicas das modificações com nanoargila;
- Caracterizar quimicamente o ligante asfáltico modificado por 3% de nanoargila;
- Avaliar a viabilidade de utilização do ligante asfáltico modificado por 3% para produção de misturas asfálticas

REFERÊNCIAS

- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas – **NBR 15184**: Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional. Rio de Janeiro – RJ, 2004.
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas – **NBR 15235**: Determinação do efeito do calor e do ar em uma película delgada rotacional. Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- AIREY, Gordon D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens☆. **Fuel**, v. 82, n. 14, p. 1709-1719, 2003.
- ALI, S. I. A.; ISMAIL, A.; KARIM, M. R.; YUSSOF, N. I.; AL-MANSOB, R. A.; ABURKABA, E. **Performance Evaluation of Al₂O₃ Nanoparticle-Modified Asphalt Binder**. Road Materials and Pavement Design. 2016.
- ANP Nº 19. **Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2005.
- ANP: Nº 32. **Regulamento Técnico para Realização dos Investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento e Elaboração do Relatório Demonstrativo**. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2010.
- ASPHALT INSTITUTE. **Superpave mix design. Superpave Series No. 2 (SP-2)**, 3. ed., 2001
- ASPHALT INSTITUTE. **The asphalt binder handbook**. Manual Series Nº 26 (MS – 26), First Edition, March, 2011.
- AZARHOOSH, A. R., NEJAD, F. M., & KHODAII, A. **Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Nanomaterial on the Fatigue Life of Hot Mix Asphalt**, 28(10), p. 1–9. 2015.
- BALBO, J. T. **Pavimentação asfáltica: materiais, projetos e restauração**. São Paulo: Oficina de Textos, 2007.
- BARBOSA, R. ARAÚJO, E. M., DE OLIVEIRA, A. D., & DE MELO, T. J. A. (2006). Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila entonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay). **Cerâmica**, v. 52, 2006.

BARROS, A. D., LUCENA, L. C. F. L., COSTA, D. B. Rheological properties of hydroxide and calcium oxide nanoparticles in asphalt binder. **Petroleum Science and Technology**, vol 35, no. 7, 738-745, 2017.

BARTHOLOMEU, Daniela Bacchi. **Quantificação dos impactos econômicos e ambientais decorrentes do estado de conservação das rodovias brasileiras**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2006.

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

BITINIS, Natacha et al. Deformation mechanisms in polylactic acid/natural rubber/organoclay bionanocomposites as revealed by synchrotron X-ray scattering. **Soft Matter**, v. 8, n. 34, p. 8990-8997, 2012.

BJÄRKVIK, E.; FRAZÉN, F. **Nanomaterials in Design. Master of Science Thesis. Chalmers University of Technology**, Gothenburg, Sweden. 71 f. 2012.

BRITO, Gustavo F., OLIVEIRA, A. D. D., ARAÚJO, E.M., DE MELO, T. J. BARBOSA, R., & ITO, E. N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 18, n. 2, 2008.

CAVALCANTE, F. P. **Efeito Da Adição Dos Óleos De Ricinus Communis E Linus Asfáltico De Petróleo Puro E Modificado**. Tese (Doutorado), Centro De Ciências E 146 Tecnologia Programa De Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia Dos Materiais Campus I – Campina Grande. 2016.

CAVALCANTI, Leonardo Santana. **Efeito de alguns modificadores de ligantes na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Rio de Janeiro: Dissertação (Mestrado em Engenharia)-defendida na COPPE/UFRJ, 2010.

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

DANTAS, Suylan Lourdes de Araújo et al. **Influência da rota alcoólica no processo de organofilização de argilas bentoníticas para uso em fluidos de perfuração não aquosos.** 2013.

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

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

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

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

FANG, C., YU, R., LIU, S., LI, Y. Changqing *et al.* Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. **Journal Of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 7, p.589-594, 2013.

FARIAS, L. G. A. T., LEITINHO, J. L., AMONI, B. DE C., BASTOS, J. B. S., SOARES, J. B., SOARES, S. DE A., & DE SANT’ANA, H. B. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. **Construction and Building Materials**, 125, p. 873–883. 2016.

FAXINA, A. L. **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha.** Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). São Carlos, São Paulo, SP. 286 p. 2006.

FERNANDES, M. R. S. **Efeito de aditivo tipo óleo de enxofre na reologia de CAPs modificados com SBS.** Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

FERREIRO, A. A. **Análise reológica do ligante asfáltico modificado com cal hidratada.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2018.

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

FONSECA, Osvaldo. F., 1985, **Development of a time dependent model for the dynamic modulus of asphalt mixes**. Ph.D. dissertation, University of Maryland, Maryland.

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

FRANCO, F. A. C. P. **Método de dimensionamento mecanístico-empírico de pavimentos asfálticos – SisPav**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (2007)

GARBA, R. **Permanent Deformation Properties of Asphalt Concrete Mixtures**. Thesis. Department of Road and Railway Engineering. Norwegian University of Science and Technology. 2002.

GRAJALES, Luis Enrique Sanabria. Nanotecnologia aplicada a pavimentos flexíveis. **Asfalto em Revista**, Rio de Janeiro, p.6-8, jan/fev 2011.

GUSMÃO, M. **Restauração rodoviária usando asfalto modificado por polímero**. 2009. 147f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009..

H. YAO, Z. YOU, L. LI, S.W. GOH, C.H. LEE, Y.K. YAP, X. SHI. Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. **Construction Building Materials**. v38, p.327–337. 2013.

HINTZ, C. **Understanding mechanics leading to asphalt binder Fatigue**. Dissertation. University of Wisconsin-Madison. 2012.

ILDEFONSO, J. S. **Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero etileno acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em misturas asfálticas (processo seco)**. 2007. 335 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia de Transportes da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Instituto Brasileiro de Petróleo, IBP; **Informações Básicas sobre Materiais Asfálticos**. Comissão de asfalto, Rio de Janeiro, 6ª edição revista, 1999.

JAHROMI, S. G., & KHODAII, A. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. **Construction and Building Materials**, v.23. 2009.

JOHNSON, C. M. **Estimating Asphalt Binder Fatigue Resistance Using An Accelerated Test Method**. Tese (Doutorado), University of Wisconsin, Madison, WI. 2010.

KANDHAL, P.S., CHAKRABORTY, S., 1996, Effect of Asphalt Film Thickness on Short- and Long-Term Aging of Asphalt Paving Mixtures. **Transportation Research Record** 1535., 1996.

KAVUSSI, A., & BARGHABANY, P. Investigating Fatigue Behavior of Nanoclay and Nano Hydrated Lime Modified Bitumen Using LAS Test. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 28(3), p. 1–7. 2015.

KHALID, H. A. **Comparison between bending and diametral fatigue tests for bituminous materials**. *Materials & Structures*, v. 33, n 231, p. 457-465. 2000.

LEITE, L. F. M. **Estudos reológicos de cimentos asfálticos**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Rio de Janeiro. 1990.

LEITE, Leni Figueiredo Mathias. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1-2, p. 42-82, 2009 2009.

LI, R., XIAO, F., AMIRKHANIAN, S., YOU, Z., & HUANG, J. Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review. **Construction and Building Materials**, v. 143, p. 633–648. 2017.

LUCENA, M. C. C., SOARES, S. A., SOARES, J. B. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt. **Materials Research**, vol. 7, no.4, 529-534, 2004.

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

MARTINS, T. M.. **Contribuição para Validação do Ensaio de Resistência ao Dano por Fadiga para Ligantes Asfálticos**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2014.

MELLO, M. S. **Avaliação das propriedades reológica e mecânica de ligantes e misturas asfálticas irradiadas**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

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

MIRZA, M.W., WITCZAK, M.W., 1995, Development of a Global Aging System for Short and Long Term Aging of Asphalt Cements. **Association of Asphalt Paving Technologists–AAPT**, v 74, pp 393-430.

MORILHA JUNIOR, A. **Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas**. 2004. 165 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MOTHÉ, M. G. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. 2009. 204 f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, **Cerâmica**, v.54, n.330, São Paulo, 2008.

PEREIRA, Paulo António Alves; FREITAS, Elisabete Fraga de; NASCIMENTO, José Heriberto O. Nanotecnologia: Saiba mais sobre o seu uso na funcionalização de materiais asfálticos. **Asfalto em Revista**, Rio de Janeiro, p.22-25, mai/jun 2011.

POLACCO, GIOVANNI; FILIPPI, S.; MERUSI, F.; STASTNA, G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 224, p. 72–112, 2015.

PREUSSLER, E.S. & PINTO, S. **Pavimentação Rodoviária: Conceitos Fundamentais sobre Pavimentos Flexíveis**. Editora Copiarte. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

READ, J., e C. D. WHITEOAK. **The shell bitumen handbook**. Fifth edition. London: Thomas Telford Publishing, 2003.

SAID, S.F.,1997, **Variability in roadbase layer properties conducting indirect tensile test**. Eighth International Conference on Asphalt Pavements, University of Washington- Seattle, Washington, 1997.

SANTOS, K.P.; LUCENA, A.E.F. L.L.; LUCENA, L.C.F.L.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.

SANTOS, KARINE PEREIRA. **Estudo da incorporação de argilas montmorilonita como modificador em cimentos asfálticos de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

SHAFABAKHSH, GH., S.M. MIRABDOLAZIMI, E M. SADEGHNEJAD. **Evaluation the effect of nano-TiO₂ on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures**. Construction and Building Materials, p. 566-571, 2014.

SHAFABKSH, G. H.; ANI, O. J. Experimental Investigation Of Effect Of Nano Tio₂/Sio₂ Modified Bitumen On The Rutting And Fatigue Performance Of Asphalt Mixtures Containing Steel Slag Aggregates. **Construction and Buildings Materials**, V. 98. 692-702. 2015.

SILVA, J. P. S. **Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas**. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2011.

SOBREIRO, F. **Efeito Da Adição De Ácidos Fosfóricos No Comportamento Reológico De Ligantes Asfálticos Puros E Modificados Com Copolímero SBS**. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos. F. 346. 2014.

SPECH L. P. (2004). **Avaliação de misturas asfálticas com incorporação de borracha reciclada de pneus**.2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SULTANA, S.; BHASIN, A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 293–300, 2014.

SUN, Zhaojie et al. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 496-504, 2016.

TOMÉ, L. G. A., Efeito da adição de nanoargila e nanocompósitos argila/SBS no desempenho de ligantes asfálticos. 2014. 92f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014.

TONIAL, I.A., 2001, **Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos**. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ.

TRICHÊS, Glicério; FONTES, Liseane P. T. da Luz. Deformação Permanente em Misturas Asfálticas. **Fatos & Asfaltos**, Araucária, p.3-5, n. 14, jun 2008.

WHITEOAK, D. **Shell Bitumen Handbook**. Shell, Inglaterra. 1990.

WHITEOAK, O. Handbook of shell asphalts. **London: Shell Bitumen, UK**, v. 48, 1991.

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

YILDIRIM, Y. (2007) *Constr Build Mater*, 21, 66.

YOU, Z. BEALE-MILS, J.; FOLEY, J. M.; ROY, S.; ODEGARD, G. M., **Nanoclay-modified Asphalt Materials: Preparation and Characterization**. Construction and Building Materials. 2010.

Yu J-Y, Feng P-C, Zhang H-L, Wu S-P. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt. *Construct Build Mater* 2009.

YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. - Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, Elsevier, Materials Science and Engineering A, 2006.

YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. (2007) *Mater Sci Eng*, 447, 233.

ZAPIÉN-CASTILLO, S., RIVERA-ARMENTA, J. L., CHÁVEZ-CINCO, M. Y., SALAZAR-CRUZ, B. A., & MENDOZA-MARTÍNEZ, A. M. **Physical and rheological properties of asphalt modified with SEBS/montmorillonite nanocomposite**. *Construction and Building Materials*, 106, 349–356. 2016.

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.