



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Wellington Borba Broering

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ALUMÍNIO NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA E NAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

FLORIANÓPOLIS

2020

Wellington Borba Broering

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
ALUMÍNIO NA CONDUTIVIDADE TÉRMICA E NAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Civil.
Orientador: Prof. Dr. João Victor Staub de Melo.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Broering, Wellington Borba

Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos / Wellington Borba Broering ; orientador, João Victor Staub de Melo, 2020.

137 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Condutividade Térmica. 3. Nanoalumina. 4. Nanocompósitos Asfálticos. 5. Propriedades Mecânicas e Reológicas. I. Melo, João Victor Staub de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Wellington Borba Broering

Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes Lucena, Dr^a.

Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Breno Salgado Barra, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil.

Prof^a. Poliana Dias de Moraes, Dr^a.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Adriana e João, que sempre apoiaram incondicionalmente os meus estudos e nunca permitiram que eu desistisse dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo a Deus, pelo dom da vida e por sempre guiar meus passos onde quer que eu vá. Durante a trajetória do mestrado, todos os acontecimentos me mostraram que Deus é bom o tempo todo!

À toda minha família, em especial aos meus pais, Adriana e João, e à minha namorada Letícia, pelo apoio incondicional e pela paciência nos momentos de dificuldade que requereram um carinho especial.

Ao meu orientador João Victor Staub de Melo, que disponibilizou todos os recursos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa e que me incentivou a sempre buscar a excelência em cada palavra escrita.

Ao meu amigo Alexandre, pela amizade criada ao longo do curso e pelo suporte durante a realização dos ensaios laboratoriais.

Aos professores Lêda Christiane de Figueirêdo Lopes Lucena, Philippe Jean Paul Gleize e Breno Salgado Barra, por aceitarem compor a banca avaliadora e auxiliarem na construção deste trabalho.

Ao Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC, em especial à laboratorista Vanessa Amorim, pelo apoio nos ensaios de condutividade térmica e de difração de raios-X.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, em especial aos laboratoristas Deise Consoni e Américo Júnior, pelo apoio nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da UFRN, em especial ao laboratorista Marco Araújo, pelo apoio nos ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

Ao Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) da UFSC, em especial à professor Marta Elisa, pelo apoio nas investigações de microscopia de força atômica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro durante todo o período de mestrado.

À Rede Temática do Asfalto/Petrobrás, pelos investimentos realizados no Laboratório de Pavimentação da UFSC.

Muito obrigado!

“Todas as árvores do campo saberão que eu, o Senhor, faço cair a árvore alta e faço crescer bem alto a árvore baixa. Eu resseco a árvore verde e faço florescer a árvore seca; Eu, o Senhor, falei, e o farei” (Ezequiel 17:24).

RESUMO

A condutividade térmica caracteriza-se como uma propriedade de interesse dos materiais asfálticos, interferindo diretamente na capacidade de recuperação das microfissuras das misturas asfálticas. Nesse contexto, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de aumentar a condutividade térmica dos materiais asfálticos a partir da inserção de nanomodificadores com propriedades térmicas superiores ao material convencional, melhorando a condutividade do compósito resultante e elevando a propensão de induzir e acelerar o processo de cicatrização dos danos por fadiga. A partir disso, este estudo buscou produzir nanocompósitos com maior condutividade térmica a partir da modificação de duas matrizes asfálticas distintas (CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E) com nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3). Ainda, avaliou-se as propriedades mecânicas e reológicas para verificar se a incorporação de nano- Al_2O_3 é prejudicial ou não aos parâmetros que determinam o desempenho quanto à suscetibilidade à deformação permanente e à tolerância ao dano por fadiga. Nesse âmbito, a matriz de CAP 50/70 foi nanomodificada com Al_2O_3 nos teores de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6%, ao passo que o Poliflex 60/85-E foi modificado com porcentagens de 0,5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12% de nanoalumina, ambos em peso de ligante asfáltico. Como resultados, observou-se que a incorporação de nanoalumina nas matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E elevou a condutividade térmica em cerca de 13% e 18%, respectivamente, no comparativo entre os ligantes de referência e os teores extremos (6% para o CAP 50/70 e 12% para o Poliflex 60/85-E), atingindo o principal objetivo da presente pesquisa, que era a produção de nanocompósitos com melhores propriedades térmicas e que propiciassem, em estudos futuros, a concepção de misturas asfálticas com maior propensão à recuperação de danos por fadiga. Ainda, constatou-se que as nanopartículas de Al_2O_3 beneficiaram os parâmetros que predizem a suscetibilidade à deformação permanente em ambas as matrizes asfálticas investigadas, considerando os impactos na viscosidade, no grau de desempenho (PG), nos parâmetros de fluência e recuperação sob tensões múltiplas e no módulo de cisalhamento dinâmico, com melhoramentos mais significativos no Poliflex 60/85-E. Por fim, a avaliação da tolerância do material ao dano por fadiga indicou que os nanocompósitos de CAP 50/70 apresentaram um teor ótimo incorporação de 1% nano- Al_2O_3 , enquanto que qualquer teor no Poliflex 60/85-E teve uma tendência de redução considerável desse parâmetro. A principal conclusão da presente pesquisa é que foi possível elevar a condutividade térmica das matrizes asfálticas investigadas a partir da incorporação de nanoalumina, contudo, existe a necessidade de investigar o desempenho de misturas asfálticas baseadas nesses mesmos ligantes nanomodificados e verificar se a resposta de reparação (*healing*) ao dano é superior aos efeitos maléficos provocados nos parâmetros de tolerância ao dano por fadiga, mais significativos no Poliflex 60/85-E. Com isso, recomenda-se o intervalo de incorporação de nanoalumina entre 1% e 3%, considerando o CAP 50/70, e entre 0,5% e 2%, em se tratando do Poliflex 60/85-E, para estudos futuros do desempenho das misturas asfálticas.

Palavras-chave: Condutividade Térmica. Nanoalumina. Nanocompósitos Asfálticos. Propriedades Mecânicas e Reológicas.

ABSTRACT

Thermal conductivity is a property of interest for asphalt materials, directly interfering with the ability to recover the micro-cracks in asphalt mixtures. In this context, several researches have been developed in order to increase asphalt materials thermal conductivity from the insertion of nanomodifiers with thermal properties superior to the conventional material, improving the resulting's composite conductivity and increasing the propensity to induce and accelerate the process of healing of fatigue damage. Thus, this study sought to produce nanocomposites with greater thermal conductivity from the modification of two different asphalt matrices (CAP 50/70 and Poliflex 60/85-E) with aluminum oxide nanoparticles (Al_2O_3). In addition, the mechanical and rheological properties were evaluated to verify whether the incorporation of nano- Al_2O_3 is harmful or not to the parameters that determine the performance in terms of susceptibility to permanent deformation and tolerance to damage by fatigue. In this context, the CAP 50/70 matrix was nanomodified with Al_2O_3 in the contents of 1%, 2%, 3%, 4%, 5% and 6%, whereas Poliflex 60/85-E was modified with percentages of 0.5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% and 12% of nanoalumina, both by asphalt binders' weight. As a result, it was observed that the incorporation of nanoalumina in the asphalt matrices of CAP 50/70 and Poliflex 60/85-E increased the thermal conductivity by about 13% and 18%, respectively, in the comparison between the reference binders and the extreme levels (6% for CAP 50/70 and 12% for Poliflex 60/85-E), reaching the main objective of the present research, which was the production of nanocomposites with better thermal properties; and that, in future studies, would provide the design of asphalt mixtures with a greater propensity to healing from damage by fatigue. Still, it was found that the Al_2O_3 nanoparticles benefited the parameters that predict the susceptibility to permanent deformation in both investigated asphalt matrices, considering the impacts on viscosity, on the performance grade (PG), on the creep and recovery parameters under multiple stresses and in the dynamic shear modulus, with more significant improvements in the Poliflex 60/85-E. Finally, the evaluation of the materials tolerance to fatigue damage indicated that CAP 50/70 nanocomposites had an optimum incorporation content of 1% nano- Al_2O_3 , while any content in Poliflex 60/85-E had a tendency to decrease this parameter. The main conclusion of this research is that it was possible to increase the thermal conductivity of the asphalt matrices investigated from the incorporation of nanoalumina, however, there is a need to investigate the performance of asphalt mixtures based on these same nanomodified binders and to verify if the healing response is superior to the harmful effects caused in the fatigue damage tolerance parameters, more significant in the Poliflex 60/85-E. Therefore, the nanoalumina incorporation interval between 1% and 3%, considering the CAP 50/70, and between 0.5% and 2%, in the case of Poliflex 60/85-E, is recommended for future studies performance of asphalt mixtures.

Keywords: Thermal Conductivity. Nanoalumina. Asphalt Nanocomposites. Mechanical and Rheological Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Alteração da condutividade elétrica de uma matriz asfáltica modificada com diferentes teores de nanotubo de carbono: (a) em função da frequência de ensaio; (b) em relação ao teor de nanotubo de carbono utilizado na modificação.	32
Figura 2.2: Ilustração das estruturas cristalinas da (a) <i>alfa</i> -alumina (sistema hexagonal-romboédrico), padrão ICSD 73725, e da (b) <i>gamma</i> -alumina (espinélio cúbico não-perfeito), padrão ICSD 66558.	36
Figura 2.3: Viscosidade <i>versus</i> temperatura do ligante asfáltico 60/70 de referência e nanomodificado com diferentes porcentagens de Al ₂ O ₃	39
Figura 2.4: G* /sen δ <i>versus</i> temperatura do ligante asfáltico 60/70 de referência e nanomodificado com diferentes porcentagens de Al ₂ O ₃	40
Figura 2.5: Espaço de Black (Módulo de cisalhamento dinâmico <i>versus</i> ângulo de fase) de ligantes asfálticos 80/100, considerando modificações com 6% de borracha natural epoxidada (ENRMA) e com teores de 2%, 4% e 6% de nanoalumina (PMN2, PMN4 e PMN6) em conjunto com o polímero.	41
Figura 2.6: Análise dos parâmetros que predizem o comportamento a deformação permanente: (a) Compliância não-recuperável (J _{nr}); (b) Percentual de recuperação (%).	41
Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ligantes asfálticos nanomodificados por Al ₂ O ₃ em escala de 1 μm: (a) 60/70 de referência; (b) 60/70 com 3% de Al ₂ O ₃ ; (c) 60/70 com 5% de Al ₂ O ₃ ; (d) 60/70 com 7% de Al ₂ O ₃	46
Figura 2.8: Padrões DRX (Intensidade do feixe <i>versus</i> 2θ): pó de Al ₂ O ₃ ; ligante de referência 80/100; borracha natural epoxidada (ENR); 80/100 modificado com 6% de ENR (ENRMA); e modificações com porcentagens distintas de nano-Al ₂ O ₃ (2%, 4% e 6% representados por PMN2, PMN4 e PMN6, respectivamente).	47
Figura 2.9: Espectros provenientes da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Absorvância <i>versus</i> número de onda) do ligante de referência (60/70) e nanomodificado com teores de 3%, 5%, e 7% de Al ₂ O ₃ em peso de ligante.	49
Figura 3.1: Programa experimental da pesquisa dividido em 4 etapas principais.	52
Figura 3.2: Estrutura da primeira etapa do programa experimental envolvendo a caracterização dos ligantes asfálticos (50/70 e Poliflex 60/85-E) e do nanomaterial (Al ₂ O ₃).	53
Figura 3.3: Estrutura da segunda etapa do programa experimental envolvendo a produção e caracterização dos ligantes asfálticos nanomodificados.	57

Figura 3.4: Estrutura da terceira etapa do programa experimental envolvendo a avaliação da condutividade térmica dos nanocompósitos.....	61
Figura 3.5: Procedimento do ensaio de condutividade térmica: (a) limpeza do sensor; (b) aplicação da graxa térmica e posicionamento da amostra; (c) posicionamento do peso metálico sobre a amostra.	62
Figura 3.6: Estrutura da quarta etapa do programa experimental envolvendo a execução de ensaios empíricos, mecânicos e reológicos nos nanocompósitos produzidos.....	63
Figura 4.1: Micrografia das nanopartículas de <i>gamma</i> -óxido de alumínio (Al_2O_3).....	72
Figura 4.2: Análise termogravimétrica (TGA) e derivada da massa (DTG) da amostra de óxido de alumínio (Al_2O_3), contempladas pela curva Massa e Derivada da massa <i>versus</i> temperatura.	72
Figura 4.3: Difratoograma de raios-X do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3) contemplado pela curva Intensidade do feixe <i>versus</i> 2θ	74
Figura 4.4: Espectroscopia de infravermelho em função da transmitância do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), contemplada pela curva Transmitância <i>versus</i> Número de onda.	75
Figura 4.5: Micrografia de varredura do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E com ampliação de 10.000 vezes.....	77
Figura 4.6: Difratoograma de raios-X (Intensidade do feixe <i>versus</i> 2θ) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.	78
Figura 4.7: Difratoograma de raios-X (Intensidade do feixe <i>versus</i> 2θ) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.....	79
Figura 4.8: Espectroscopia de infravermelho (Transmitância <i>versus</i> número de onda) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.	80
Figura 4.9: Espectroscopia de infravermelho (Transmitância <i>versus</i> número de onda) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.....	81
Figura 4.10: Condutividade térmica <i>versus</i> teor de nano- Al_2O_3 dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.	83
Figura 4.11: Condutividade térmica <i>versus</i> teor de nano- Al_2O_3 dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.....	83

Figura 4.12: Perda de massa <i>versus</i> percentual de incorporação de nanoalumina resultante do envelhecimento a curto prazo, considerando a matriz de CAP 50/70.	85
Figura 4.13: Perda de massa <i>versus</i> percentual de incorporação de nanoalumina resultante do envelhecimento a curto prazo, considerando a matriz de Poliflex 60/85-E.	86
Figura 4.14: Recuperação elástica dos nanocompósitos <i>versus</i> teor de nano- Al_2O_3 , considerando a matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.	88
Figura 4.15: Viscosidade aparente <i>versus</i> teor de nano- Al_2O_3 em função da temperatura individualizada da matriz asfáltica de CAP 50/70.	89
Figura 4.16: Viscosidade aparente <i>versus</i> teor de nano- Al_2O_3 em função da temperatura individualizada da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.	89
Figura 4.17: <i>Continuous Grade</i> (temperatura estimada de falha) e classificação PG da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3). ...	92
Figura 4.18: <i>Continuous Grade</i> (temperatura estimada de falha) e classificação PG da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3).	92
Figura 4.19: Comportamento da matriz asfáltica de CAP 50/70 na tensão de 3,2 kPa para as temperaturas de 58 °C e 64 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) compliância não-recuperável; (b) percentual de recuperação.	95
Figura 4.20: Comportamento da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E na tensão de 3,2 kPa para as temperaturas de 70 °C, 76 °C e 82 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) compliância não-recuperável; (b) percentual de recuperação.	95
Figura 4.21: Classificação quanto ao nível de tráfego (AASHTO M 332, 2020) das amostras para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E em função da compliância não-recuperável para as diferentes temperaturas do PG.	97
Figura 4.22: Curva percentual de recuperação <i>versus</i> compliância não-recuperável a 3,2 kPa da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtida na temperatura alta do PG.	98
Figura 4.23: Curvas percentual de recuperação <i>versus</i> compliância não-recuperável a 3,2 kPa da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtidas nas temperaturas altas do PG.	99
Figura 4.24: Comportamento da matriz asfáltica de CAP 50/70 para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) parâmetro A; (b) parâmetro B.	101

Figura 4.25: Comportamento da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) parâmetro A; (b) parâmetro B.	101
Figura 4.26: Comportamento reológico em temperaturas intermediárias do CAP 50/70, considerando amostras com 0% e 6% de incorporação de nano- Al_2O_3 : (a) curva mestra do módulo de cisalhamento dinâmico pelo modelo de CA; (b) curvas isotérmicas; (c) curvas isócronas; (d) espaço de Black; (e) plano Cole-Cole; (f) variação do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase.	105
Figura 4.27: Comportamento reológico em temperaturas intermediárias do Poliflex 60/85-E, considerando amostras com 0% e 12% de incorporação de nano- Al_2O_3 : (a) curva mestra do módulo de cisalhamento dinâmico pelo modelo de CA; (b) curvas isotérmicas; (c) curvas isócronas; (d) espaço de Black; (e) plano Cole-Cole; (f) variação do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase.	106
Figura 4.28: Índice reológico <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz de CAP 50/70 para as temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C.	109
Figura 4.29: Índice reológico <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz de Poliflex 60/85-E para as temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C.	109
Figura A.1: $ G^* /\text{sen } \delta$ <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de CAP 50/70 virgem para as diferentes temperaturas de ensaio.	128
Figura A.2: $ G^* /\text{sen } \delta$ <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de CAP 50/70 envelhecida a curto prazo (RTFOT) para as diferentes temperaturas de ensaio.	128
Figura A.3: $ G^* /\text{sen } \delta$ <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E virgem para as diferentes temperaturas de ensaio.	129
Figura A.4: $ G^* /\text{sen } \delta$ <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E envelhecida a curto prazo (RTFOT) para as diferentes temperaturas de ensaio.	129
Figura B.1: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 15 °C.	130
Figura B.2: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 20 °C.	130
Figura B.3: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 25 °C.	131

Figura B.4: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 15 °C.	131
Figura B.5: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 20 °C.	132
Figura B.6: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 25 °C.	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Síntese bibliográfica do uso de modificadores metálicos para o aprimoramento das propriedades condutivas e de reparação de misturas asfálticas.	32
Tabela 2.2: Síntese bibliográfica do uso de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) como modificador das propriedades mecânicas e reológicas de ligantes asfálticos.	37
Tabela 2.3: Tolerância ao dano por fadiga obtida para ligantes asfálticos de referência 60/70 e modificados com teores de 2%, 4% e 6% de nanoalumina (NA) em função dos níveis de deformação de 2%, 3,5% e 5%.	42
Tabela 2.4: Síntese bibliográfica com os principais parâmetros de mistura (temperatura, velocidade e tempo) utilizados em ligantes asfálticos nanomodificados por Al_2O_3	44
Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de caracterização do CAP 50/70, em condição virgem, fornecidos pela empresa REPAR.	70
Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de caracterização do Poliflex 60/85-E, em condição virgem, fornecidos pela empresa CBB Asfaltos.	71
Tabela 4.3: Propriedades físicas e químicas do nano-óxido de alumínio (Al_2O_3).	71
Tabela 4.4: Nanocompósitos produzidos de acordo com a matriz asfáltica utilizada em relação ao teor de nanoalumina.	76
Tabela 4.5: Diferença do ponto de amolecimento entre o fundo e o topo dos nanocompósitos de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E após o teste de estabilidade ao armazenamento.	87
Tabela 4.6: Faixas de temperaturas de mistura/usinagem e compactação para a matriz asfáltica de CAP 50/70 de referência e nanomodificada com diferentes teores de óxido de alumínio (Al_2O_3).	90
Tabela 4.7: Temperaturas de mínima de compactação, faixa de mistura e mistura ideal para a matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E de referência e nanomodificada com diferentes teores de óxido de alumínio (Al_2O_3).	90
Tabela 4.8: Estimativa da tolerância ao dano por fadiga para os ligantes asfálticos de referência e os nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E.	103
Tabela 4.9: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de CAP 50/70 que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 1% a 6% de Al_2O_3	111
Tabela 4.10: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 0,5% a 6% de Al_2O_3	111

Tabela 4.11: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 7% a 12% de Al_2O_3	111
Tabela C.1: Módulos de cisalhamento dinâmico do modelo de Christensen-Anderson para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.	133
Tabela C.2: Inclinações da regressão linear das curvas isotérmicas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes temperaturas de ensaio.....	133
Tabela C.3: Ângulos de fase do espaço de Black para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.....	134
Tabela C.4: Inclinações da regressão linear das curvas isócronas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências de ensaio.....	134
Tabela D.1: Módulos de cisalhamento dinâmico do modelo de Christensen-Anderson para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.	135
Tabela D.2: Inclinações da regressão linear das curvas isotérmicas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes temperaturas de ensaio.....	136
Tabela D.3: Ângulos de fase do espaço de Black para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.....	136
Tabela D.4: Inclinações da regressão linear das curvas isócronas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências de ensaio.....	137

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i> — Associação Americana de Rodovias do Estado e Funcionários de Transporte
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AI	<i>Agind Index</i> — Índice de Envelhecimento
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASA	<i>Acrylate-Styrene-Acrylonitrile</i> — Acrilonitrila-Estireno-Acrilonitrila
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> — Sociedade Americana de Ensaios e Materiais
CA	Cristensen-Anderson
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CNT	Confederação Nacional do Transporte
Co ₂ O ₃	Óxido de Cobalto
COVID	<i>Corona Virus Disease</i> — Doença do Coronavírus
DNI	<i>Direct Normal Irradiance</i> — Irradiância Normal Direta
DRX	Difratometria de Raios-X
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i> — Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
DTG	Derivada da Termogravimetria
ENR	<i>Epoxidized Natural Rubber</i> — Borracha Natural Epoxidada
ENRMA	Ligante Asfáltico Modificado com Borracha Natural Epoxidada (ENR)
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectrometer</i> — Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
ICC	<i>International Centre for Diffraction Data</i> — Centro Internacional para Dados de Difração
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> — Banco de Dados de Estrutura Cristalina Inorgânica
IR	<i>Infrared Rays</i> — Raios Infravermelhos
IST	Índice de Suscetibilidade Térmica
LABPAV	Laboratório de Pavimentação da UFSC
LAMMEN	Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da UFRN
LAS	<i>Linear Amplitude Sweep</i> — Varredura de Amplitude Linear

LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização da UFSC
LOOSA	Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSCR	<i>Multiple Stress Creep and Recovery Test</i> — Fluência e Recuperação sob Tensão Múltipla
NA	Nanoalumina
NANOTEC	Laboratório de Nanotecnologia da UFSC
NBR	Norma Técnica Brasileira
NTC	Nanotubo de Carbono
PA	Ponto de Amolecimento
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i> — Vaso de Envelhecimento por Pressão
PEN	Penetração do Asfalto
PG	<i>Performance Grade</i> — Grau de Desempenho
PMN	Ligante Asfáltico Modificado com Borracha Natural Epoxidada (ENR) com Nanoalumina
REPAR	Refinaria Presidente Getúlio Vargas
RPM	Rotações por Minuto
RTFOT	<i>Rolling Thin-Film Oven Test</i> — Ensaio de Determinação do Efeito do Calor e do Ar em uma Película Delgada Rotacional
SBS	<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i> — Estireno-Butadieno-Estireno
S-VECD	<i>Simplified Viscoelastic Continuum Damage</i> — Dano Viscoelástico Simplificado
TGA	Termogravimetria
TST	<i>Time Sweep Test</i> — Teste de Varredura de Tempo
u.a.	Unidades Arbitrárias
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
VG	<i>Grade of Viscosity</i> — Grau de Viscosidade

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
%R	Porcentagem de Recuperação
°	Graus
°C	Graus Celsius
µm	Micrômetro
A	Ampère
Å	Ångström, 10^{-10} metros
Al	Alumínio
C	Carbono
C	Parâmetro de Integridade do Material
Ca	Cálcio
C _f	Valor da Integridade na Ruptura
Cu K α	Radiação do Difratorômetro de Raios-X
Fe	Ferro
g	Gramma
G*	Módulo de Cisalhamento Dinâmico
G'	Módulo de Armazenamento Cisalhante
G''	Módulo de Perda Cisalhante
H	Hidrogênio
h	Hora
hkl	Planos da Estrutura Cristalina
Hz	Hertz
J _{nr}	Compliância Não-recuperável
J _{nr,diff}	Diferença Percentual entre a Compliância Não-recuperável dos Dois Diferentes Níveis de Tensão (3,2 kPa e 0,1 kPa)
k	Condutividade Térmica
K	Kelvin
K	Potássio
k	Quilo, 10^3
K ₁ e K ₂	Parâmetros do Modelo de Superposição Tempo-Temperatura
kg	Quilograma
L	Litro

log	Logaritmo
M	Mega, 10^6
m	Metro
m	Mili, 10^{-3}
min	Minutos
mm	Milímetro
N	Nitrogênio
Na	Sódio
N_f	Número de Ciclos de Tolerância ao Dano por Fadiga
Ni	Níquel
nm	Nanômetro, 10^{-9}
Ø	Diâmetro
º	Número
O	Oxigênio
P	Poise
Pa	Pascal
R	Índice Reológico
S	Enxofre
s	Segundo
S/m	Condutividade Elétrica
sen	Seno
Si	Silício
T	Temperatura
tC	Ponto de Amolecimento
T_r	Temperatura de Referência
V	Volts
W	Watts
Zn	Zinco
$\alpha(T)$	Fator de Deslocamento
δ	Ângulo de Fase
ΔM	Varição de Massa
θ	Ângulo de Difração de Bragg

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	24
1.2	OBJETIVOS.....	25
1.2.1	Objetivo geral	25
1.2.2	Objetivos específicos	25
1.3	ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA	26
2	REFERENCIAL TEÓRICO	28
2.1	CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS ASFÁLTICOS	28
2.2	USO DE MODIFICADORES PARA ELEVAR A CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATRIZES ASFÁLTICAS.....	30
2.3	ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	36
2.4	NANOMODIFICAÇÃO DA MATRIZ ASFÁLTICA	43
2.5	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ASFÁLTICOS	45
2.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
2.5.2	Difração de raios-X (DRX)	46
2.5.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
2.6	SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO	50
3	METODOLOGIA	52
3.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	53
3.1.1	Ligantes asfálticos	54
3.1.2	Óxido de alumínio (Al₂O₃)	55
3.1.2.1	Análises térmicas.....	55
3.1.2.2	Difração de raios-X (DRX)	56
3.1.2.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	56
3.2	ETAPA 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	57

3.2.1	Modificação das matrizes asfálticas selecionadas.....	57
3.2.2	Caracterização dos nanocompósitos asfálticos produzidos	58
3.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
3.2.2.2	Difração de raios-X (DRX)	59
3.2.2.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	60
3.3	ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS	60
3.4	ETAPA 4: DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	62
3.4.1	Variação de massa	64
3.4.2	Estabilidade ao armazenamento	65
3.4.3	Recuperação elástica	65
3.4.4	Viscosidade aparente.....	65
3.4.5	Grau de desempenho (PG).....	66
3.4.6	Suscetibilidade do material à deformação permanente.....	67
3.4.7	Tolerância do material ao dano por fadiga.....	68
3.4.8	Comportamento reológico em temperaturas intermediárias	68
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	70
4.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	70
4.1.1	Ligante asfáltico 50/70.....	70
4.1.2	Ligante asfáltico modificado por SBS (Poliflex 60/85-E).....	71
4.1.3	Óxido de Alumínio (Al₂O₃)	71
4.1.3.1	Análises térmicas.....	72
4.1.3.2	Difração de raios-X (DRX)	73
4.1.3.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	74
4.2	ETAPA 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	75
4.2.1	Modificação das matrizes asfálticas selecionadas.....	76
4.2.2	Caracterização dos nanocompósitos asfálticos produzidos	76

4.2.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
4.2.2.2	Difração de raios-X (DRX)	78
4.2.2.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.3	ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS	82
4.4	ETAPA 4: DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	84
4.4.1	Variação de massa	85
4.4.2	Estabilidade ao armazenamento	87
4.4.3	Recuperação elástica	88
4.4.4	Viscosidade aparente.....	89
4.4.5	Grau de desempenho (PG).....	91
4.4.6	Suscetibilidade do material à deformação permanente.....	94
4.4.7	Tolerância do material ao dano por fadiga.....	100
4.4.8	Comportamento reológico em temperaturas intermediárias	104
4.5	SÍNTESE DAS ALTERAÇÕES PROVOCADAS PELA NANOALUMINA	110
5	CONCLUSÕES	113
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	114
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A – COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO $G^* /\text{sen } \delta$.....	128
	APÊNDICE B – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DA VARREDURA DE AMPLITUDE DE DEFORMAÇÕES.....	130
	APÊNDICE C – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS PARA A MATRIZ DE CAP 50/70	133
	APÊNDICE D – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS PARA A MATRIZ DE POLIFLEX 60/85-E.....	135

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A investigação da condutividade térmica dos materiais asfálticos mostra-se importante ao observar o comportamento dos revestimentos dos pavimentos flexíveis (CHU; HE; FWA, 2020; JIAO *et al.*, 2020). Além da análise do surgimento de defeitos na camada de rolamento (CHU; HE; FWA, 2020; NAZKI; CHOPRA; CHANDRAPP, 2020; CHEN *et al.*, 2021), o entendimento sobre essa propriedade é fundamental para o estudo da capacidade de recuperação das microfissuras das misturas asfálticas (JAHANBAKHSI *et al.*, 2018; KARIMI *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018; YOO *et al.*, 2019). Sobretudo, esse fenômeno de reparação tende a aumentar quando o material é submetido a temperaturas mais elevadas durante os períodos de repouso do tráfego (QIU, 2012; SUN *et al.*, 2016; MAZZONI; VIRGILI; CANESTRARI, 2017).

Entre as alternativas atualmente estudadas com o objetivo de aumentar a condutividade térmica e, conseqüentemente, potencializar a propriedade reparadora dos materiais asfálticos, destaca-se a inserção de modificadores elétrica e termicamente condutores, elevando a propagação de energia térmica no material e melhorando o aproveitamento da radiação térmica recebida pelos revestimentos asfálticos ao longo de sua vida em serviço (GARCÍA, 2012; GARCÍA *et al.*, 2013; SHIRZAD *et al.*, 2019).

Nesse âmbito, a nanotecnologia é uma importante ferramenta para melhorar o desempenho quanto à condução térmica dos materiais asfálticos, visto que, em função da sua elevada área superficial específica e do seu tamanho, uma pequena quantidade de nanopartículas é capaz de atingir todo o material modificado (LI *et al.*, 2019b; AMELI *et al.*, 2020; HASSANPOUR-KASANAGH *et al.*, 2020; GHANOON; TANZADEH; MIRSEPAHI, 2020; MORTEZAEI; SHABANI; MOHAMMADIAN-GERZAZ, 2020). Essas características, no âmbito da nanoescala, estimulam a formação de novos caminhos potencialmente condutivos no interior do material asfáltico, possibilitando um melhor aproveitamento da energia térmica absorvida de fontes externas, como, por exemplo, a radiação solar (WU *et al.*, 2009; BAI *et al.*, 2015; WATTS *et al.*, 2015; JAHANBAKHSI *et al.*, 2018).

Nesse contexto, a nanoalumina (Al_2O_3) destaca-se por ser um óxido metálico com excelente condutividade térmica (entre 30 W/mK e 35 W/mK) (VASHEGHANI *et al.*, 2011; CHOI; KIM, 2013; SENTHILRAJA; VIJAYAKUMAR; GANGADEVI, 2015; GUAN *et al.*,

2016) em relação ao cimento asfáltico (entre 0,15 W/mK e 0,20 W/mK) (ZHANG *et al.*, 2019; WANATASANAPAN; ABDULLAH; GUNNASEGARAN, 2020; WEN *et al.*, 2020), alta estabilidade, menor custo de mercado em relação a outros óxidos metálicos, como o Fe_2O_3 e o Co_2O_3 (SKYSPRING NANOMATERIALS, 2020), e que tem apresentado efeitos benéficos para as propriedades reológicas de ligantes asfálticos a partir do melhoramento do desempenho quanto à suscetibilidade à deformação permanente e à tolerância ao dano por fadiga (ALI; ISMAIL; YUSOFF, 2015; ALI *et al.*, 2016a; ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016; AL-MANSOB *et al.*, 2017; ALI *et al.*, 2017; AKBARI; MODARRES, 2018; ALBRKA, 2018; BHAT; MIR, 2020), tornando-se um possível nanoproduto para aprimorar a condução térmica dos materiais asfálticos e, conseqüentemente, propiciar a produção de misturas com maior propensão à recuperação de danos por fadiga.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Produzir nanocompósitos asfálticos com maior condutividade térmica e melhores propriedades reológicas a partir da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3).

1.2.2 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Avaliar se nanocompósitos asfálticos produzidos a partir do CAP 50/70 e do Poliflex 60/85-E com Al_2O_3 apresentam maior capacidade de condução térmica em relação às matrizes asfálticas originais;
- b) Verificar os efeitos da inserção das nanopartículas condutivas de óxido de alumínio nas propriedades mecânicas e reológicas das matrizes asfálticas investigadas;
- c) Indicar uma faixa de teores de incorporação de nanoalumina para futuros estudos da capacidade de reparação aos danos por fadiga em misturas asfálticas.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA

O presente trabalho foi organizado em cinco capítulos, conforme indicado pela seguinte estrutura para a condução da pesquisa:

Capítulo 1 – Introdução

Nesse capítulo há a introdução do tema do estudo, com a apresentação do assunto da pesquisa, e a fixação do objetivo geral e os procedimentos para alcançá-lo a partir dos objetivos específicos delimitados. Ainda, é apresentada a organização da investigação com a estrutura do seu desenvolvimento.

Capítulo 2 – Referencial Teórico

Nesse capítulo são apresentados os principais tópicos sobre o tema com o objetivo de embasar o escopo da pesquisa, abordando o cenário atual em que o estudo está inserido e ressaltando os pontos mais importantes do assunto da investigação. O presente capítulo está dividido em sete subcapítulos característicos, organizados pelos grandes temas.

O **subcapítulo 2.1** contextualiza a temática de condutividade térmica de materiais asfálticos, indicando os efeitos provocados por essa propriedade em relação a diversas características da mistura, como a recuperação de microfissuras.

Por sua vez, o **subcapítulo 2.2** ressalta a influência das propriedades térmicas no movimento cicatricial, notadamente pela elevação da temperatura resultante durante os intervalos sem tráfego.

No **subcapítulo 2.3** são apresentados os principais modificadores utilizados pelas pesquisas mais recentes para aumentar a condutividade térmica das matrizes asfálticas e, conseqüentemente, aprimorar o potencial de reparação desses materiais.

O **subcapítulo 2.4** expõem a temática de ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), abordando os principais estudos e avaliações dos impactos provocados nas propriedades reológicas da matriz.

Em seguida, o **subcapítulo 2.5** contextualiza a importância da dispersão dos nanomateriais nas matrizes asfálticas e as técnicas de mistura utilizadas pelos principais estudos que abordam o uso de nanopartículas de Al_2O_3 .

Já o **subcapítulo 2.6** aponta as principais técnicas para a caracterização de nanocompósitos asfálticos, notadamente os procedimentos de microscopia eletrônica de

varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Por fim, no **subcapítulo 2.7** é exibida uma síntese do referencial teórico, em que se discute os pontos mais importantes para o desenvolvimento desta pesquisa.

Capítulo 3 – Metodologia

Nesse capítulo é definido e descrito o método utilizado para alcançar os objetivos propostos pela presente pesquisa, estruturando o programa experimental em quatro etapas desenvolvidas ao longo da investigação laboratorial.

Capítulo 4 – Análise e Discussão de Resultados

Nesse capítulo são apresentados os resultados do programa experimental de quatro etapas proposto e as suas respectivas discussões embasadas em estudos científicos, culminando em conclusões referentes aos objetivos iniciais.

Capítulo 5 – Conclusões

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões da pesquisa e as recomendações para futuros estudos acerca do tema proposto.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATERIAIS ASFÁLTICOS

A condutividade térmica é uma propriedade que indica a capacidade que um determinado material apresenta de conduzir energia térmica, sendo quantificada pelo fluxo de calor de área unitária percorrendo uma determinada espessura, também unitária, desse material a um diferencial de temperatura de 1 °C (OZISIK, 1987). Esse parâmetro se destaca por ser um fator de entrada importante ao investigar o comportamento térmico dos revestimentos asfálticos em várias aplicações de engenharia, visto que as características térmicas da mistura asfáltica influenciam diretamente na distribuição da temperatura na camada de rolamento e na sua vida útil (CHU; HE; FWA, 2020; JIAO *et al.*, 2020). Ademais, essa variável é afetada pelos parâmetros volumétricos e pelas propriedades térmicas de cada componente inserido na matriz (CHEN *et al.*, 2015).

Em termos de revestimentos asfálticos, é possível observar que, em algumas regiões, a temperatura da superfície do pavimento ultrapassa a marca dos 70 °C devido à irradiação solar no verão, em função da alta propriedade de absorção de calor dos materiais asfálticos (SHAOPENG; MINGYU; JIZHE, 2011; PAN *et al.*, 2014).

Sobretudo, essa temperatura resultante da pista de rolamento é consequência do equilíbrio de energia entre a irradiação da fonte de calor (como, por exemplo, o sol), e as propriedades de absorção, transporte e armazenamento de calor da mistura asfáltica, nesse caso, a capacidade intrínseca do material de absorver e conduzir energia térmica (HASSN *et al.*, 2016). Entre as propriedades relacionadas ao transporte de energia para a avaliação do comportamento térmico da mistura, a condutividade térmica tem uma grande contribuição para a propagação do calor no interior dos revestimentos asfálticos (STEMPIHAR *et al.*, 2012; INCROPERA *et al.*, 2013).

Essa contribuição do parâmetro de condutividade térmica influencia diretamente na análise de problemas práticos como os efeitos das ilhas de calor urbanas, causando desconforto aos residentes urbanos (DU; QIN; SHENGYUE; 2014; MOHAJERANI; BAKARIC; JEFFREY-BAILEY, 2017; CHEN *et al.*, 2021), a variação sazonal da temperatura do revestimento durante o estudo do surgimento de defeitos na camada de rolamento (MIRZANAMADI; JOHANSSON; GRAMMATIKOS, 2018; CHU; HE; FWA, 2020; NAZKI;

CHOPRA; CHANDRAPPA, 2020), e o tempo de resfriamento para determinar a janela de compactação efetiva e de liberação do tráfego de camadas asfálticas recém-pavimentadas (JENDIA; JARADA, 2006; WANG; ZHU; WONG, 2014).

A maior parte desses problemas é causada pelo armazenamento do calor na parte interna da camada de revestimento. De acordo com Nazki, Chopra e Chandrappa (2020), diversos estudos sobre misturas ressaltam a baixa condutividade térmica dos materiais asfálticos, que varia de 0,60 W/mK a 1,70 W/mK, o que contribui para o surgimento de defeitos relacionados à deformação permanente em função da diminuição da rigidez da mistura, já que, por se tratar de um material viscoelástico, o comportamento mecânico da mistura asfáltica é altamente dependente da temperatura.

Portanto, as faixas de temperatura resultantes influenciam diretamente no desempenho a longo prazo do revestimento asfáltico sob carregamentos de veículos em movimento (HAN *et al.*, 2020). Nesse contexto, como as propriedades térmicas da mistura asfáltica afetam a transferência de calor na superfície do pavimento, pesquisadores indicam que é possível alterar essas características dos materiais e melhorar o desempenho do revestimento asfáltico (CHEN *et al.*, 2016).

Estudos mais recentes indicam que as propriedades térmicas das misturas asfálticas podem ser modificadas a partir da adição de uma pequena porcentagem de cargas condutivas ou isolantes, ou pela substituição do agregado, o que impacta diretamente na resposta térmica do material asfáltico e na temperatura da superfície do pavimento (JIANG; WANG, 2020; JIAO *et al.*, 2020). Sobretudo, o entendimento é de que as alterações das propriedades térmicas da mistura asfáltica afetam as respostas viscoelásticas do revestimento, como tensões e deformações compressivas e, conseqüentemente, no surgimento de deformações permanentes e potencial de fissuração por fadiga (WANG; AL-QADI, 2013; CHEN *et al.*, 2016).

Outra mudança provocada pelas alterações das propriedades térmicas dos materiais asfálticos é a sua capacidade de autorrecuperação, que configura-se como uma resposta intrínseca da matriz asfáltica quando incluídos períodos de repouso entre os carregamentos sucessivos, estendendo a vida útil do revestimento (KIM; ROQUE, 2006; SHEN; SUTHARSAN, 2011; VAN DEN BERGH; VAN DE VEN, 2012).

Nesse âmbito, a autorreparação, ou *self-healing*, pode ser entendida como um processo de difusão molecular interno que restaura a descontinuidade observada nos materiais (AGZENAI *et al.*, 2015). Além da reparação dos danos de microfissuras, a capacidade dos

materiais asfálticos de se autocurarem restaura parte da funcionalidade do revestimento e, em algumas situações, reduz os custos associados com manutenções constantes, além de aumentar a vida útil dessa estrutura e reduzir, de forma indireta, a emissão de gases poluentes (CHUNG *et al.*, 2015; ZHU *et al.*, 2017).

Apesar de a autorreparação das microfissuras estar relacionada aos períodos de repouso do tráfego, a capacidade de cicatrização aumenta quando o material é submetido a temperaturas mais elevadas durante esse tempo (GARCÍA *et al.*, 2009). Sobretudo, a partir do fluxo capilar por meio do aquecimento do ligante asfáltico, é possível reparar as microfissuras e preenchê-las quando se atinge a temperatura de fluido newtoniano, na faixa de 30 °C a 70 °C para os materiais asfálticos (AYAR; MORENO-NAVARRO; RUBIO-GÁMEZ; 2016; JAHANBAKHSI *et al.*, 2018).

Shen, Chiu e Huang (2010) também enfatizam que o potencial reparador dos materiais asfálticos está intimamente ligado com a temperatura, já que, com a sua redução, a capacidade de cicatrização também reduz, o que acarreta a diminuição da vida de fadiga entre os ciclos de repouso. Contudo, o problema surge porque é árdua a tarefa de interromper o tráfego para que o revestimento asfáltico se recupere em temperatura ambiente (GARCÍA *et al.*, 2009). Nesse contexto, observa-se que a indução de uma maior condutividade térmica nas misturas pode elevar o potencial de reparação dos materiais asfálticos, sendo obtida partir da adição de materiais elétrica e termicamente condutivos (GARCÍA *et al.*, 2013).

2.2 USO DE MODIFICADORES PARA ELEVAR A CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE MATRIZES ASFÁLTICAS

O processo de aumento da temperatura do revestimento asfáltico, considerando uma matriz sem modificação, requer uma grande quantidade de tempo e de energia, o que pode ser antieconômico e ecologicamente incorreto (JAHANBAKHSI *et al.*, 2018). Da mesma forma, apesar dos revestimentos asfálticos apresentarem uma intrínseca propriedade de autorregeneração, o aumento da eficiência do processo só é possível com a inserção de modificadores na matriz que aumentem a condutividade térmica e elétrica das misturas e não prejudiquem o seu desempenho mecânico e reológico (MOTLAGH *et al.*, 2012; STEYN *et al.*, 2013; MELO, 2014; FRANESQUI; YEPES; GARCÍA-GONZÁLEZ, 2017; ASHISH; SINGH, 2018).

A discussão sobre ligantes asfálticos termicamente condutivos é relativamente nova. Materiais como fibras de carbono e de alumínio, lã de aço, grafite e nanotubos de carbono (NTC) têm propriedades de condução térmica e elétrica, e são utilizados nas misturas para posterior aquecimento com um dispositivo termo indutor (LIU *et al.*, 2010; TABAKOVIĆ; SCHLANGEN, 2015).

Nos últimos anos, as técnicas de micro-ondas e aquecimento por indução têm sido amplamente utilizadas em misturas asfálticas modificadas com partículas condutoras para acelerar o processo de reparação, no entanto, esses conceitos ainda são ideais e dificilmente vistos em aplicações reais (SUN *et al.*, 2018; CONCHA; NORAMBUENA-CONTRERAS; 2020). Por isso, Watts *et al.* (2015) indicam que os revestimentos asfálticos, por serem constantemente expostos a altos níveis de radiação solar durante o verão, com valores de Irradiância Normal Direta (DNI, do inglês *Direct Normal Irradiance*) entre 9 kWh/m² e 10 kWh/m² para o Chile, caracterizam-se como adequados para sofrerem uma aplicação direta do aumento da temperatura da superfície utilizando a eficiência térmica natural do sol.

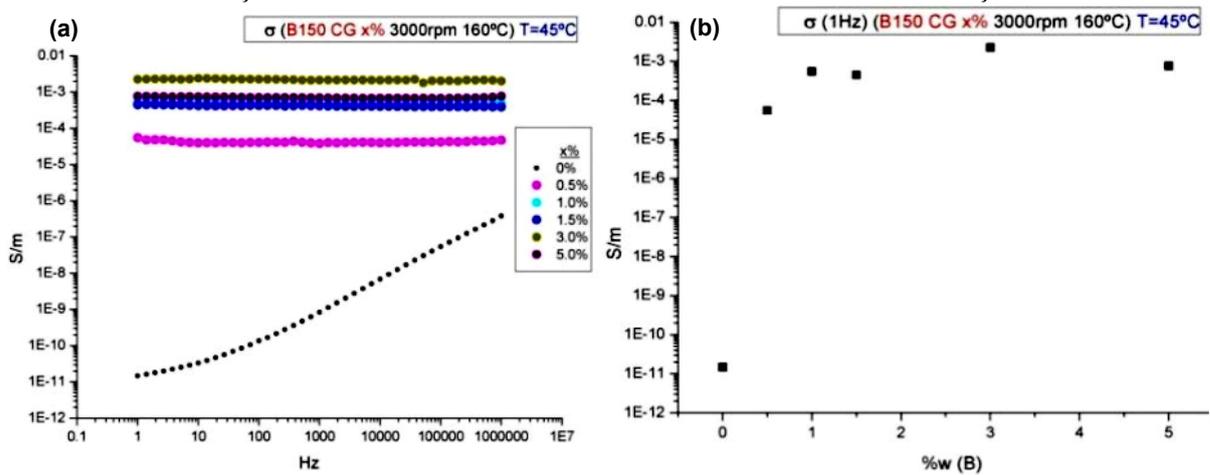
Com base em observações experimentais, Wu *et al.* (2009) inferem que a modificação das matrizes asfálticas aumenta a energia de aquecimento absorvida da radiação solar, permitindo que os materiais asfálticos sejam aquecidos a uma taxa mais baixa do que a técnica de micro-ondas, contudo, durante um período maior de tempo, o que eleva a temperatura resultante. Outros estudos mostram que misturas asfálticas condutivas melhoram a transmissão de calor no revestimento e aumentam a eficiência energética de captação solar (BAI *et al.*, 2015; JAHANBAKHSI *et al.*, 2018).

García *et al.* (2009) propõem o entendimento de que elementos condutivos adicionados nas matrizes asfálticas funcionam como caminhos preferenciais para a movimentação dos elétrons. Quando esses encontram as partículas condutivas, a resistividade do material tende a diminuir em função da movimentação mais ativa no interior da matriz asfáltica. Por sua vez, a associação dessas partículas cria um caminho que percorre o interior da amostra, o que melhora a condutividade térmica e elétrica do compósito resultante.

Nesse contexto, Yoo *et al.* (2019) investigaram matrizes asfálticas modificadas por NTC e constataram que o teor de 0,5% foi o que apresentou a maior eficiência de condução térmica na mistura quando comparado com outros materiais, como fibras de carbono e nanofibras de grafite. Da mesma forma, Pérez *et al.* (2016) também analisaram diferentes

porcentagens de NTC e concluíram que a presença do nanomodificador alterou o estado do compósito de isolante para uma matriz semicondutora, conforme indicado pela Figura 2.1.

Figura 2.1: Alteração da condutividade elétrica de uma matriz asfáltica modificada com diferentes teores de nanotubo de carbono: (a) em função da frequência de ensaio; (b) em relação ao teor de nanotubo de carbono utilizado na modificação.



Fonte: Pérez *et al.* (2016).

De acordo com a Figura 2.1, a condutividade elétrica da matriz elevou-se até o teor de 3% de NTC, posteriormente reduzindo-se com a porcentagem de 5% do nanomodificador. Esse comportamento demonstra o atingimento do teor ótimo da mistura, visto que após essa porcentagem o acréscimo da propriedade não é mais significativo (PÉREZ *et al.*, 2016).

Sobretudo, a Tabela 2.1 apresenta uma síntese bibliográfica com alguns dos trabalhos mais recentes que investigaram a influência de modificadores metálicos nas propriedades térmicas e nos resultados de reparação ao dano por fadiga de misturas asfálticas.

Tabela 2.1: Síntese bibliográfica do uso de modificadores metálicos para o aprimoramento das propriedades condutivas e de reparação de misturas asfálticas.

Autor	Modificador	Influências nas propriedades condutivas	Resultados de reparação
Apostolidis <i>et al.</i> (2016)	Fibras de aço (2%, 4%, 6% e 8%) ¹ e pó de ferro (5%, 10%, 15%, 20% e 25%) ³	Redução próxima de 60% na resistividade elétrica (20% de pó de ferro + 4% de fibras de aço) e aumento próximo de 60% na condutividade térmica (15% de pó de ferro + 6% de fibras de aço)	Após o primeiro ciclo de cura, a curva tensão-deformação foi recuperada em cerca de 60% da força original (15% de pó de ferro + 4% de fibras de aço)

Liu <i>et al.</i> (2017)	Escórias de aço (próximo de 20%) ³ e fibras de aço (6%) ¹	Redução da condutividade térmica em 5,7% para amostras com escórias de aço e aumento de 10,2% e 0,5% dessa propriedade para amostras com fibras de aço e escórias + fibras de aço, respectivamente	Melhores resultados de taxa de recuperação do material foram observados nas amostras com modificação de escórias + fibras de aço, com valores próximos de 50% e 70% para temperaturas de ensaio de 80 °C e 90 °C, respectivamente
Norambuena-Contreras e Gonzalez-Torre (2017)	Fibras de lã e aparas de aço (2%, 4%, 6% e 8%) ¹	Reduções máximas de 11,9% na condutividade térmica e de 52,3% na resistividade elétrica no teor ótimo da propriedade. Melhoria nas propriedades de aquecimento em micro-ondas	Amostras com 4% e 6% de aparas de aço apresentaram maior nível de eficiência de cicatrização (62% e 61,4%, respectivamente). Amostras com fibras de lã de aço apresentaram níveis de eficiência semelhantes em todos os teores (entre 58% e 66%)
Sun <i>et al.</i> (2017)	Fibras e escórias de aço (6%) ¹	Aumento de 5,5% e redução 12,5% da condutividade térmica para as fibras e escórias de aço, respectivamente. Aumento de 32,6% e redução de 0,4% da difusividade térmica para as fibras e escórias de aço, respectivamente	Aumento do desempenho de aquecimento nas técnicas de micro-ondas e indução: 126,4% e 1.362,2% para as fibras de aço e 96,1% e 421,6% para as escórias de aço, respectivamente. Melhores resultados de reparação obtidos para as misturas com fibras de aço
Dinh, Park e Le (2018)	Fibras de lã de aço (2%, 4%, 6% e 8%) ¹	Aumento de 20,5% da condutividade térmica (6% de fibras de lã de aço) e redução de 66,4% da resistividade elétrica (8% de fibras de lã de aço)	Para as temperaturas de 70 °C e 90 °C a mistura com 6% de fibras de lã de aço atingiu percentuais de recuperação acima de 95% e 98% no primeiro ciclo e próximos de 20% e 40% para o oitavo ciclo, respectivamente
Karimi <i>et al.</i> (2019)	Fibras de lã de aço (0,2% e 1,5%) ²	Após 120 s de radiação de micro-ondas, a temperatura de superfície resultante foi aproximadamente 55% e 50% superior considerando as amostras com 0,2% e 1,5% de fibras de lã de aço, respectivamente	Elevações do índice médio de reparação de até 50% para o teor de 0,2% de fibras e de até 37,5% para o teor de 1,5% de fibras de lã de aço (teor ótimo resultante de 0,2%)
Li <i>et al.</i> (2019a)	Fibras de lã (6%) ¹ , escórias (próximo de 45%) ³ e granalhas de aço (próximo de 8%) ³	Aumento de 16%, 3,1% e 33,1% na condutividade térmica das amostras com somente fibras de lã e adições de fibras de lã com escórias e granalhas de aço, respectivamente. Melhores resultados de temperatura de aquecimento por indução nas amostras com fibras + escórias de aço (93,8 °C após 120 s)	Entre os teores, as amostras com fibras + escórias de aço apresentaram uma taxa de recuperação acima de 50%, enquanto somente com fibras de aço e fibras + granalhas de aço os resultados de recuperação ficaram próximos de 40% e 30%, respectivamente

Zhu <i>et al.</i> (2019)	Pós de ferrita Ni – Zn (2%, 3%, 4% e 5%) ³	Aumento de 62,3% na taxa de aquecimento (5% de pó de ferrita Ni – Zn). Distribuição da temperatura relativamente uniforme	Para tempos de aquecimento de 60, 120 e 180 s, considerando 15 horas de cura, o aumento da razão de extensão da vida de fadiga foi de 100%, 191,7% e 46,8%, respectivamente (5% de pó de ferrita Ni – Zn)
Lou <i>et al.</i> (2020)	Escória de aço braseada a quente (20%, 40%, 60%, 80%, 100%) ³	Atingimento de 96,4% de nível de eficiência de aquecimento, considerando 30 s de aquecimento no micro-ondas no teor ótimo de 60% de escórias	O nível de reparação médio geral para o teor de 60% após o primeiro ciclo de recuperação foi de 76,8%, que é aproximadamente 1,5 vezes maior do que a amostra de controle
Schuster (2020)	Fibras de lã de aço (1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8%, 12%, 16% e 20%) ²	Condutividades térmicas no intervalo entre 1,5 W/mK e 2,9 W/mK. Redução de cerca de 90% na resistência elétrica (20% de fibra de lã de aço)	Elevação da porcentagem de reparação em 33% (16% de fibras de lã de aço)

¹ Porcentagem em volume de ligante asfáltico; ² Porcentagem em massa de ligante asfáltico;

³ Porcentagem em relação à substituição do modificador por agregado; ⁴ Porcentagem em relação ao volume total da mistura.

Com base nos resultados da Tabela 2.1, observa-se que o melhoramento das propriedades térmicas e elétricas influencia significativamente no resultado da reparação das misturas asfálticas, o que indica que materiais mais condutivos têm uma elevada propensão a potencializar da atividade reparadora das matrizes.

Entretanto, Wang *et al.* (2016), ao prepararem uma mistura asfáltica modificada por fibra de carbono, descobriram que, apesar das boas propriedades condutoras do material, a dosagem desse aditivo afetou as características mecânicas da mistura produzida. Ainda, Jahanbakhsh *et al.* (2018) destacaram que o uso de materiais como a fibra de lã de aço, frequentemente utilizada para acelerar o processo de aquecimento da mistura asfáltica, sofre problemas de distribuição, destacado pela alta heterogeneidade do compósito produzido e elevado volume de vazios, prejudicando a durabilidade e o desempenho mecânico.

Alternativamente, Yoo *et al.* (2019) investigaram o uso de fibras de carbono, nanotubos de carbono e nanofibras de grafite para melhorar a durabilidade da mistura asfáltica, alcançando uma maior capacidade de cicatrização sem prejudicar as propriedades mecânicas resultantes. Segundo os autores, os materiais nanométricos melhoraram significativamente as propriedades mecânicas das misturas asfálticas, reduzindo o número de poros (vazios) e aumentando a estabilidade dinâmica. Ainda, as misturas asfálticas foram parcialmente reparadas partir do método de aquecimento por indução.

Esses resultados demonstram que a nanotecnologia tem avançado na temática de aprimoramento das microestruturas, que determinam as macropropriedades dos materiais. Essas nanomodificações promovem um significativo melhoramento das características fundamentais dos materiais asfálticos (FANG *et al.*, 2013). Na avaliação da suscetibilidade à deformação permanente de ligantes asfálticos modificados por nanotubos de carbono de múltiplas camadas, Ashish e Singh (2018) constataram um significativo melhoramento dessa propriedade, dada pelas análises do parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$, da recuperação elástica, de testes de fluência e ensaios de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR, do inglês *Multiple Stress Creep Recovery*). Outros autores (STEYN *et al.*, 2013; AMIN *et al.*, 2016; NEJAD *et al.*, 2017; NAZARI; NEDERI; NEJAD, 2018; LI *et al.*, 2019b) também observaram resultados semelhantes investigando outras categorias de nanomateriais.

No que concerne o escopo da presente pesquisa, as nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) caracterizam-se como óxidos metálicos com excelente condutividade térmica (WEN *et al.*, 2020) em relação ao ligante asfáltico. Enquanto esse último apresenta valores entre 0,15 W/mK e 0,20 W/mK (ZHANG *et al.*, 2019; WANATASANAPAN; ABDULLAH; GUNNASEGARAN, 2020; WEN *et al.*, 2020), a nanoalumina costuma ter uma condutividade térmica entre 30 W/mK e 35 W/mK (VASHEGHANI *et al.*, 2011; CHOI; KIM, 2013; SENTHILRAJA; VIJAYAKUMAR; GANGADEVI, 2015; GUAN *et al.*, 2016).

Nesse contexto, Wen *et al.* (2020) investigaram a condutividade térmica de matrizes asfálticas modificadas com SBS e com micropartículas de óxido de alumínio e obtiveram um aprimoramento máximo de condutividade térmica quase cinco vezes maior no comparativo com a matriz asfáltica somente com SBS. De acordo com os autores, com 50% em volume de partículas de alumina em relação ao conteúdo de polímero, os compósitos atingiram 0,99 W/mK, contra 0,20 W/mK da mistura asfáltica de referência.

Com isso, essa melhora da propriedade de condutividade térmica pode propiciar o aumento do potencial de reparação de misturas asfálticas nanomodificadas por óxido de alumínio. No entanto, também é necessário avaliar o desempenho da nanoalumina nos ligantes asfálticos, do ponto de vista mecânico e reológico, considerando os parâmetros que predizem a suscetibilidade à deformação permanente e à tolerância ao dano por fadiga. Sobretudo, a partir dessas investigações, é possível trabalhar com misturas asfálticas nanomodificadas com mais assertividade, embasado em parâmetros que possam ser replicados (MAHALI; SAHOO, 2019; MARINHO FILHO *et al.*, 2019; GÜNAY; AHMEDZADE, 2020).

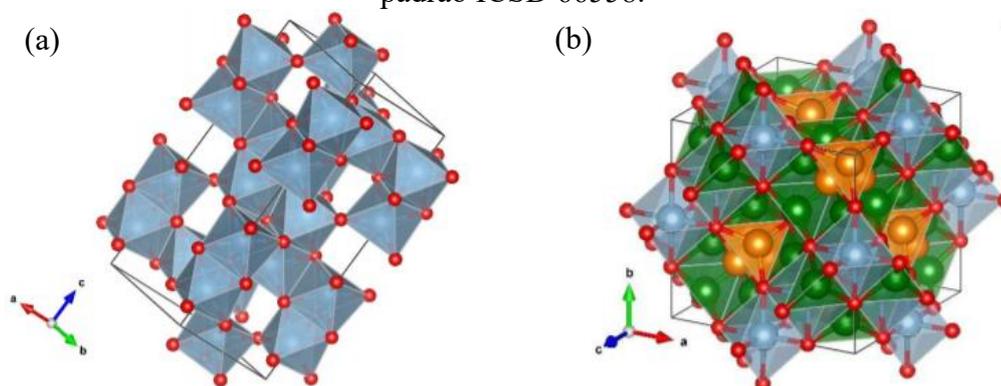
2.3 ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio, também conhecido como alumina, composto químico de formulação Al_2O_3 , apresenta uma densidade relativamente alta, entre 3,9 e 4,1, com uma estrutura hexagonal compacta de simetria romboédrica, além de uma alta temperatura de fusão, da ordem de 2070 °C (PATNAIK, 2003).

Bitencourt (2013) ressalta que o óxido de alumínio é altamente resistente à incidência de radiações de alta energia em função das suas ligações químicas covalentes, além de apresentar propriedades de resistência química, o que justifica o seu uso em diversos ambientes extremos e sujeitos a intemperismos físicos e químicos.

Zhou e Snyder (1991) apontam os vários polimorfos com estruturas cristalográficas diferentes da alumina, sendo que de todas as fases cristalinas obtidas, a fase *alfa* é a mais estável. Cunha (2014) destaca que as fases *alfa*-alumina e *gamma*-alumina são as mais importantes, sendo que a primeira se caracteriza pela cristalização no sistema hexagonal-romboédrico, o que compreende o empacotamento hexagonal de íons de O^{2-} e Al^{+3} . Já a *gamma*-alumina tem uma estrutura similar ao de um espinélio cúbico não-perfeito em função da presença de hidroxila (LACH *et al.*, 2011; ISFAHANI *et al.*, 2012; HUANG; BARTHOLOMEW; WOODFIELD, 2013). A Figura 2.2 ilustra as estruturas cristalinas da *alfa*-alumina e da *gamma*-alumina.

Figura 2.2: Ilustração das estruturas cristalinas da (a) *alfa*-alumina (sistema hexagonal-romboédrico), padrão ICSD 73725, e da (b) *gamma*-alumina (espinélio cúbico não-perfeito), padrão ICSD 66558.



Fonte: Adaptado de (a) Paton e Maslen (1965) e (b) Zhou e Snyder (1991) por Carvalho (2017).

Pesquisas mais recentes (ISFAHANI *et al.*, 2012) relatam o processo de síntese mecânico-química para a sintetização de partículas nanocristalinas dispersas em uma matriz de sal solúvel. Após a conclusão da reação dos precursores químicos de tratamento térmico, a remoção da fase da matriz por lavagem com solventes apropriados produz nanopartículas da ordem de 5 nm, com a cristalinidade podendo ser melhorada por tratamento térmico.

Nesse contexto, a Tabela 2.2 apresenta um resumo das principais pesquisas que abordam o uso de nanopartículas de Al_2O_3 para a modificação de ligantes asfálticos, considerando a avaliação das propriedades mecânicas e reológicas como fator de discussão.

Tabela 2.2: Síntese bibliográfica do uso de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) como modificador das propriedades mecânicas e reológicas de ligantes asfálticos.

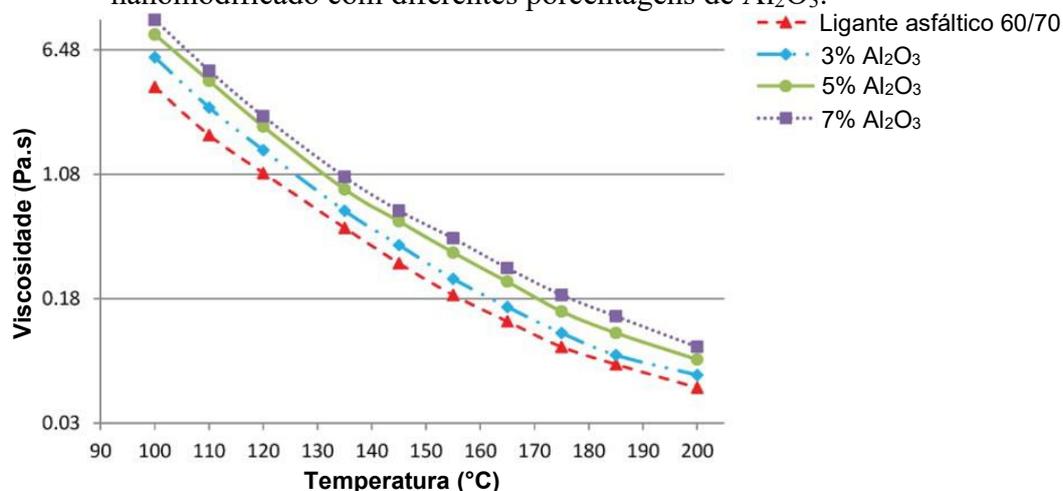
Autor	Ligante asfáltico	Teores ⁵ (%)	Dimensão ⁶	Resultados
Ali, Ismail e Yusoff (2015)	PEN ¹ 60/70 e ASA ²	3%, 5% e 7%	13 nm	Redução da penetração até o teor de 5%
				Aumento da temperatura de amolecimento até o teor de 5%
				Redução da ductilidade até o teor de 5%
				Aumento da viscosidade
				Melhor estabilidade ao armazenamento (teor ótimo de 5%)
Ali <i>et al.</i> (2016a)	PEN ¹ 60/70 PG 69-19	3%, 5% e 7%	13 nm a 20 nm	Elevações de $ G^* $, $ G^* /\text{sen } \delta$ e grau PG e reduções de δ e $ G^* \text{sen } \delta$ (teor ótimo de 5%)
				Redução da penetração até o teor de 5%
				Aumento da temperatura de amolecimento
				Aumento da viscosidade
				Elevações de $ G^* $ e $ G^* /\text{sen } \delta$ e reduções de δ e $ G^* \text{sen } \delta$ (teor ótimo de 5%)
Ali <i>et al.</i> (2016b)	PEN ¹ 60/70 PG 69-19	3%, 5% e 7%	13 nm	Redução da penetração até o teor de 5%
				Aumento da temperatura de amolecimento até o teor de 5%
				Redução da ductilidade até o teor de 5%
				Aumento do índice de penetração
				Aumento da viscosidade
				Melhor estabilidade ao armazenamento (teor ótimo de 5%)
				Elevações de $ G^* $ e $ G^* /\text{sen } \delta$ e reduções de δ e $ G^* \text{sen } \delta$ (teor ótimo de 5%)
Melhoria dos parâmetros que predizem a resistência à deformação permanente (teor ótimo de 5%)				
Mubaraki <i>et al.</i> (2016)	PEN ¹ 60/70 e ASA	3%, 5% e 7%	13 nm	Redução da penetração até o teor de 5%
				Aumento da viscosidade
				Melhor estabilidade ao armazenamento (teor ótimo de 5%)
				Elevações de $ G^* $ e $ G^* /\text{sen } \delta$ (teor ótimo de 5%)
				Melhoria dos parâmetros que predizem a resistência à deformação permanente (teor ótimo de 5%)

Al-Mansob <i>et al.</i> (2017)	PEN ¹ 80/100 e ENR ³	2%, 4% e 6%	80 nm	Redução da penetração
				Aumento da temperatura de amolecimento
				Aumento da viscosidade
				Melhor estabilidade ao armazenamento
				Elevações de $ G^* $, $ G^* /\text{sen } \delta$ e grau PG e reduções de δ
Ali <i>et al.</i> (2017)	PEN ¹ 60/70	3%, 5% e 7%	13 nm	Aumento da viscosidade
				Melhor estabilidade ao armazenamento (teor ótimo de 5%)
				Elevações de $ G^* $ e $ G^* /\text{sen } \delta$ (teor ótimo de 5%)
				Elevação de $ G^* $ e reduções de δ e $ G^* /\text{sen } \delta$
Akbari e Modarres (2018)	PEN ¹ 60/70	2%, 4% e 6%	20 nm	Redução no limite do ponto de transição da zona viscoelástica linear
				Elevações de $ G^* $, δ e da tolerância ao dano por fadiga
				Redução do ângulo de contato resultante e elevação da energia livre de coesão (aumento da tolerância ao dano por fadiga)
				Redução da penetração até o teor de 5%
Albrka (2018)	PEN ¹ 60/70	3%, 5% e 7%	13 nm	Aumento da temperatura de amolecimento até o teor de 5%
				Melhor estabilidade ao armazenamento (teor ótimo de 5%)
				Elevação de $ G^* $ até o teor de 5%
				Aumento da viscosidade
Bhat e Mir (2020)	VG-10 ⁴	0,5%, 1% e 2%	30 nm a 50 nm	Elevações de $ G^* $, $ G^* /\text{sen } \delta$, $ G^* /\text{sen } \delta$ e grau PG e redução de δ
				Aumento da viscosidade complexa
				Melhoria dos parâmetros que predizem a resistência à deformação permanente
				Melhoria da resistência do ligante no carregamento de fluência
				Aumento da tolerância ao dano por fadiga
				Redução do índice de envelhecimento

¹ Penetração; ² Polímero Acrilonitrila-Estireno-Acrilonitrila; ³ Borracha natural epoxidada; ⁴ Grau de viscosidade; ⁵ Em peso de ligante asfáltico; ⁶ Dimensão da nanopartícula.

De acordo com a Tabela 2.2, observou-se uma redução da penetração e da ductilidade e um aumento do ponto de amolecimento até um teor de incorporação de 5% de Al₂O₃ em peso de ligante. Ali *et al.* (2016b) apontaram que a diminuição da penetração e da ductilidade e o aumento do ponto de amolecimento correspondem à crescente rigidez dos ligantes asfálticos modificados com nanoalumina. A viscosidade aparente aumentou com a elevação da concentração do nanomaterial, conforme observado a partir da Figura 2.3 (ALI *et al.*, 2016b).

Figura 2.3: Viscosidade *versus* temperatura do ligante asfáltico 60/70 de referência e nanomodificado com diferentes porcentagens de Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Ali *et al.* (2016b).

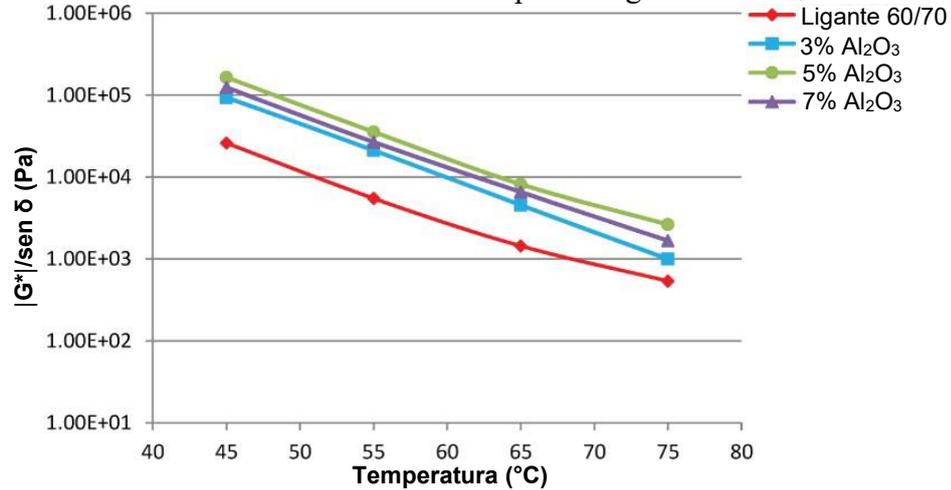
Na análise da estabilidade ao armazenamento, a modificação do ligante asfáltico utilizando nanopartículas de Al_2O_3 mostrou que todas as incorporações apresentaram adequadas estabilidades (ALI; ISMAIL; YUSOFF, 2015; ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2017; ALBRKA, 2018). Apesar de a incorporação de 7% de Al_2O_3 ainda ser estável, a separação de fases aumentou em comparação com o teor de 5%, o que sugeriu, segundo os autores supracitados, uma suposta aglomeração de nanopartículas.

As análises no DSR em diferentes temperaturas evidenciaram uma elevação do módulo de cisalhamento dinâmico e do parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ e uma redução do ângulo de fase e do parâmetro $|G^*|\text{sen } \delta$, considerando a adição de Al_2O_3 até um teor de incorporação de 5% de nanomaterial. Além disso, o aumento do grau de desempenho PG foi significativo até o mesmo teor destacado (ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2017; ALBRKA, 2018). Entretanto, Bhat e Mir (2020) observaram um efeito contrário na análise dos resultados de $|G^*|\text{sen } \delta$, constatando uma elevação desse parâmetro com o incremento de Al_2O_3 na matriz.

Também se observou que a amostra com 5% de Al_2O_3 apresentou os maiores resultados de $|G^*|/\text{sen } \delta$ a altas temperaturas, ao passo que foi possível evidenciar uma redução relativa desse parâmetro nas amostras com 7% de nanoalumina em relação aos outros ligantes nanomodificados. Todos os teores investigados ultrapassaram o limite mínimo de 1,0 kPa a 70 °C (ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2017; ALBRKA, 2018; BHAT; MIR, 2020). A Figura 2.4 destaca o comportamento do parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ em função da

temperatura para a investigação de diferentes porcentagens de nanoalumina no estudo de Ali *et al.* (2016b).

Figura 2.4: $|G^*|/\text{sen } \delta$ versus temperatura do ligante asfáltico 60/70 de referência e nanomodificado com diferentes porcentagens de Al_2O_3 .

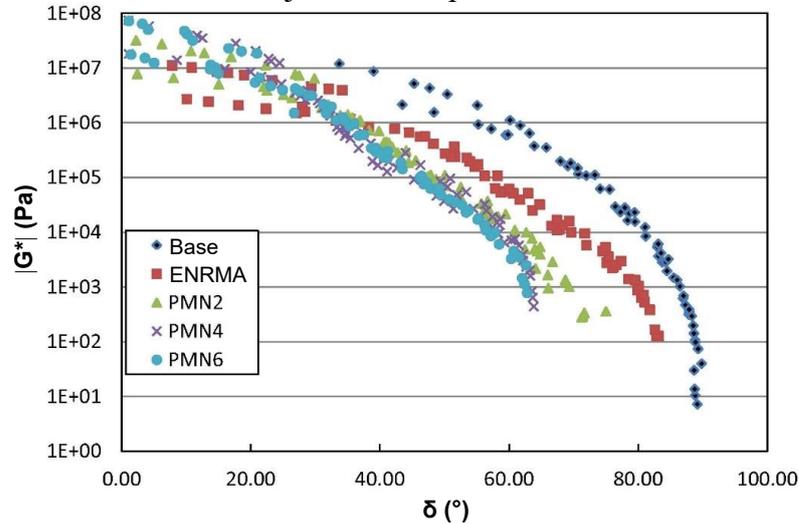


Fonte: Adaptado de Ali *et al.* (2016b).

Os gráficos de isócronas a 10 Hz de Al-Mansob *et al.* (2017) indicaram que o maior valor do módulo de cisalhamento dinâmico foi observado nas amostras com 6% de nanomaterial (maior teor pesquisado). Também foi possível perceber uma redução dos valores do ângulo de fase em função do aumento da incorporação de Al_2O_3 .

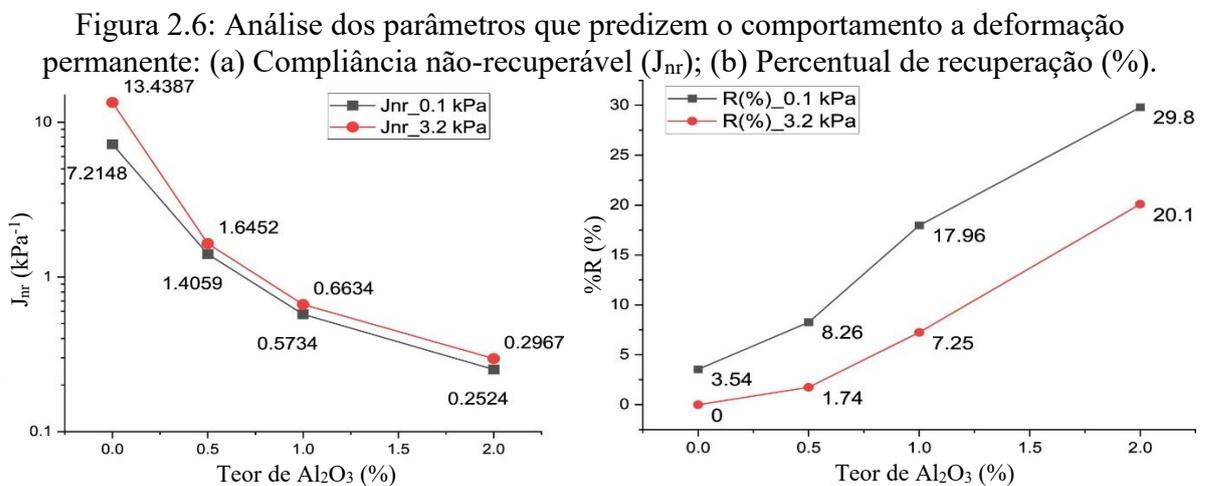
Ainda, a varredura de frequências, a partir da curva de espaço de Black, indicou um comportamento de baixa elasticidade para frequências de carregamento de 1,59 Hz (AKBARI; MODARRES, 2018). De acordo com as curvas de espaço de Black de Al-Mansob *et al.* (2017), observou-se um aumento da elasticidade do ligante nanomodificado em função da elevação do teor de incorporação de Al_2O_3 , dado pelo deslocamento das curvas à esquerda com a redução do ângulo de fase, conforme apontado pela Figura 2.5.

Figura 2.5: Espaço de Black (Módulo de cisalhamento dinâmico *versus* ângulo de fase) de ligantes asfálticos 80/100, considerando modificações com 6% de borracha natural epoxidada (ENRMA) e com teores de 2%, 4% e 6% de nanoalumina (PMN2, PMN4 e PMN6) em conjunto com o polímero.



Fonte: Adaptado de Al-Mansob *et al.* (2017).

Os ensaios de MSCR apontaram uma redução do parâmetro que prediz a resistência à deformação permanente até o teor de concentração de 5% em peso de nanopartículas de Al_2O_3 , além do acréscimo do percentual de recuperação (ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016). Na investigação de Bhat e Mir (2020), os autores observaram um melhoramento expressivo desses parâmetros. De acordo com a Figura 2.6, esse aprimoramento é ressaltado pela redução próxima de 97% da compliância não-recuperável (J_{nr}) e elevação em mais de 8 vezes do percentual de recuperação (%R), ambos os comparativos em relação ao nível de tensão de 0,1 kPa e entre o ligante asfáltico de referência e a amostra com 2% de Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Bhat e Mir (2020).

O ensaio de varredura de tempo (TST) indicou melhores resultados de $|G^*|$ e δ com o aumento dos ciclos de carregamento, ressaltando uma elevação da tolerância do material ao dano por fadiga com o aumento do teor de incorporação de nanomaterial, também constatada a partir do teste de queda séssil (AKBARI; MODARRES, 2018). A Tabela 2.3 apresenta os valores de tolerância ao dano por fadiga para o ligante asfáltico de referência 60/70 e para as incorporações de 2%, 4% e 6% de nano- Al_2O_3 do estudo de Akbari e Modarres (2018). A adição de 6% de nanoalumina aumentou em 76%, 100% e 92% essa propriedade nos níveis de tensão de 2%, 3,5% e 5%, respectivamente. Comportamentos semelhantes foram observados na pesquisa de Bhat e Mir (2020).

Tabela 2.3: Tolerância ao dano por fadiga obtida para ligantes asfálticos de referência 60/70 e modificados com teores de 2%, 4% e 6% de nanoalumina (NA) em função dos níveis de deformação de 2%, 3,5% e 5%.

Nível de deformação (%)	Tipo de ligante asfáltico	Tolerância ao dano por fadiga N_f (ciclo)		Média (ciclo)	Coeficiente de variação (%)
		1	2		
2,0	Referência 60/70	25.350	21.950	23.650	7,18
2,0	NA2%	37.810	33.750	35.780	8,02
2,0	NA4%	38.530	43.290	40.910	8,22
2,0	NA6%	44.660	46.180	45.420	2,36
3,5	Referência 60/70	4.940	5.460	5.200	7,07
3,5	NA2%	8.540	7.760	8.150	6,76
3,5	NA4%	9.450	10.870	10.160	9,46
3,5	NA6%	11.020	9.800	10.410	8,28
5,0	Referência 60/70	1.790	1.910	1.850	4,58
5,0	NA2%	2.040	2.280	2.160	7,85
5,0	NA4%	3.030	3.190	3.110	3,63
5,0	NA6%	3.160	3.380	3.270	4,75

Fonte: Adaptado de Akbari e Modares (2018).

Sobretudo, autores como Kavussi e Barghabany (2016), Ashish, Singh e Bohm (2016) e Li *et al.* (2017) apontam que a dispersão do nanoaditivo é um dos fatores que mais influenciam nas macropropriedades da matriz resultante. De acordo com Akbari e Modares (2018), o aumento da temperatura de mistura, a duração da dispersão e a velocidade de rotação do misturador são os principais parâmetros que afetam a qualidade da mistura, o que leva a necessidade de investigar essas condições durante o estudo de matrizes nanomodificadas.

2.4 NANOMODIFICAÇÃO DA MATRIZ ASFÁLTICA

Para Al-Mansob *et al.* (2017), a compatibilidade entre os modificadores e a matriz asfáltica é o principal fator que influencia na dispersão e estabilidade dos compósitos com incorporações de polímeros e outros materiais. Em função disso, os pesquisadores têm procurado preparar modificadores uniformes que possam ser dispersos de maneira estável na matriz asfáltica. No entanto, Al-Mansob *et al.* (2017) indicam que os nanomateriais tendem a se agregar, resultando em microestruturas desiguais que levam à distorção das propriedades mecânicas, impactando negativamente nas propriedades dos ligantes. Sobretudo, a falha na dispersão de nanomateriais adicionados na mistura asfáltica compromete a sua microestrutura ao longo do tempo, modificando gradualmente a matriz asfáltica durante o transporte, armazenamento e aplicação em campo (FANG *et al.*, 2013)

Nesse contexto, Al-Mansob *et al.* (2017) ressaltam a existência de três técnicas diferentes de dispersão na modificação de ligantes asfálticos, que são: agitação mecânica, mistura de alto cisalhamento e homogeneização ultrassônica. Segundo os autores, os dispositivos ultrassônicos são adequados para materiais de baixa viscosidade e incorporações de pequenos volumes. Enquanto isso, a agitação mecânica é uma técnica mais comum para sistemas líquidos. Por sua vez, a principal vantagem do misturador de alto cisalhamento é a eficiência de fabricar grandes quantidades de ligantes nanomodificados para fins experimentais.

Beck Júnior (2011), em seu estudo com nanopartículas magnéticas metálicas, constatou a dificuldade de se trabalhar com nanomateriais em função das reduzidas dimensões e da aglomeração nos ligantes asfálticos devido à elevada razão de superfície/volume. Essa situação faz com que a energia livre de Gibbs na superfície do sistema seja suficientemente alta e as partículas tendam a se aglomerar para diminuir a energia resultante (BECK JÚNIOR, 2011).

Li *et al.* (2017) apontam que a alta viscosidade do asfalto e a boa solubilidade das nanopartículas também contribuem para o efeito de aglomeração nos ligantes asfálticos. Além disso, Yao *et al.* (2013) destacam o fenômeno de amadurecimento de Ostwald, isso é, o favorecimento de partículas maiores para se tornarem cada vez maiores em função da sua estabilidade, e a força de atração de Van der Waals como outros contribuintes para a formação de aglomerações. O resultado desses fenômenos é a deterioração das características mecânicas e reológicas dos ligantes asfálticos modificados.

Além do procedimento de mistura, outros fatores importantes na dispersão dos nanomateriais são relativos à condição da modificação (LI *et al.*, 2017). Li *et al.* (2017) indicam que é necessário aumentar suficientemente a temperatura para permitir que as nanopartículas se difundam mais facilmente, sem prejudicar as propriedades da matriz asfáltica. Com relação ao tempo de mistura, essa deve ser calculada para obter uma boa dispersão do nanomaterial sem desperdiçar energia ou aumentar os custos de produção. Por fim, a velocidade de mistura deve garantir uma dispersão suficiente sem destruir a estrutura do nanomaterial (LI *et al.*, 2017).

Com relação aos estudos envolvendo ligantes asfálticos modificados com nanopartículas de Al₂O₃, a Tabela 2.4 apresenta uma síntese bibliográfica com os parâmetros de temperatura, velocidade e tempo de mistura utilizados pelos autores. Todas as investigações recorreram a um misturador de alto cisalhamento nessa etapa.

Tabela 2.4: Síntese bibliográfica com os principais parâmetros de mistura (temperatura, velocidade e tempo) utilizados em ligantes asfálticos nanomodificados por Al₂O₃.

Autores	Temperatura	Velocidade	Tempo
Ali, Ismail e Yusoff (2015), Ali <i>et al.</i> (2016a), Ali <i>et al.</i> (2016b), Mubarak <i>et al.</i> (2016), Ali <i>et al.</i> (2017), Albrka <i>et al.</i> (2018) e Mubarak <i>et al.</i> (2019)	170 ± 1 °C	5.000 RPM	90 min
Al-Mansob <i>et al.</i> (2017)	160 ± 1 °C	8.000 RPM	60 min
Akbari e Modarres (2018)	160 °C	10.000 RPM	30 min
Bhat e Mir (2020)	150 ± 5 °C	3.000 RPM	90 min

De acordo com a Tabela 2.4, as temperaturas empregadas ficam entre 150 °C e 170 °C, enquanto o tempo de mistura situa-se entre 30 e 90 minutos de homogeneização a uma velocidade média de 3.000 RPM a 10.000 RPM. Sobretudo, maiores velocidades resultam em menores tempos de mistura.

O resultado da nanomodificação dá origem aos nanocompósitos, que são caracterizados por apresentarem ao menos uma das dimensões das partículas dispersas em escala nanométrica (LI *et al.*, 2017). Essas estruturas de tamanho nanométrico exibem novas propriedades químicas e físicas, além de conseguirem modificar características ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas dos materiais (MELO, 2014).

Por conta disso, existe a necessidade de investigar as alterações estruturais e morfológicas provocadas na matriz asfáltica após a incorporação desses materiais nanoparticulados, de modo a caracterizar a interação entre as nanopartículas e o ligante asfáltico e compreender as mudanças observadas na mistura (NAZARI; NEDERI; NEJAD, 2018; MUBARAKI, 2019; BHAT; MIR, 2020).

2.5 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS ASFÁLTICOS

A engenharia de pavimentos é muito eficiente na utilização de técnicas em macroescala para a caracterização de materiais, mas ainda existem diversos problemas que não foram claramente entendidos e resolvidos (LI *et al.*, 2017). Sendo assim, Li *et al.* (2017) retratam a existência de técnicas eficientes para a caracterização de materiais em nanoescala de modo a determinar a estrutura e a morfologia dos nanocompósitos, como:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Difração de raios-X (DRX);
- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Nos tópicos a seguir são apresentados mais detalhes dessas técnicas de caracterização, bem como a sua eficiência em avaliações envolvendo ligantes asfálticos nanomodificados.

2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

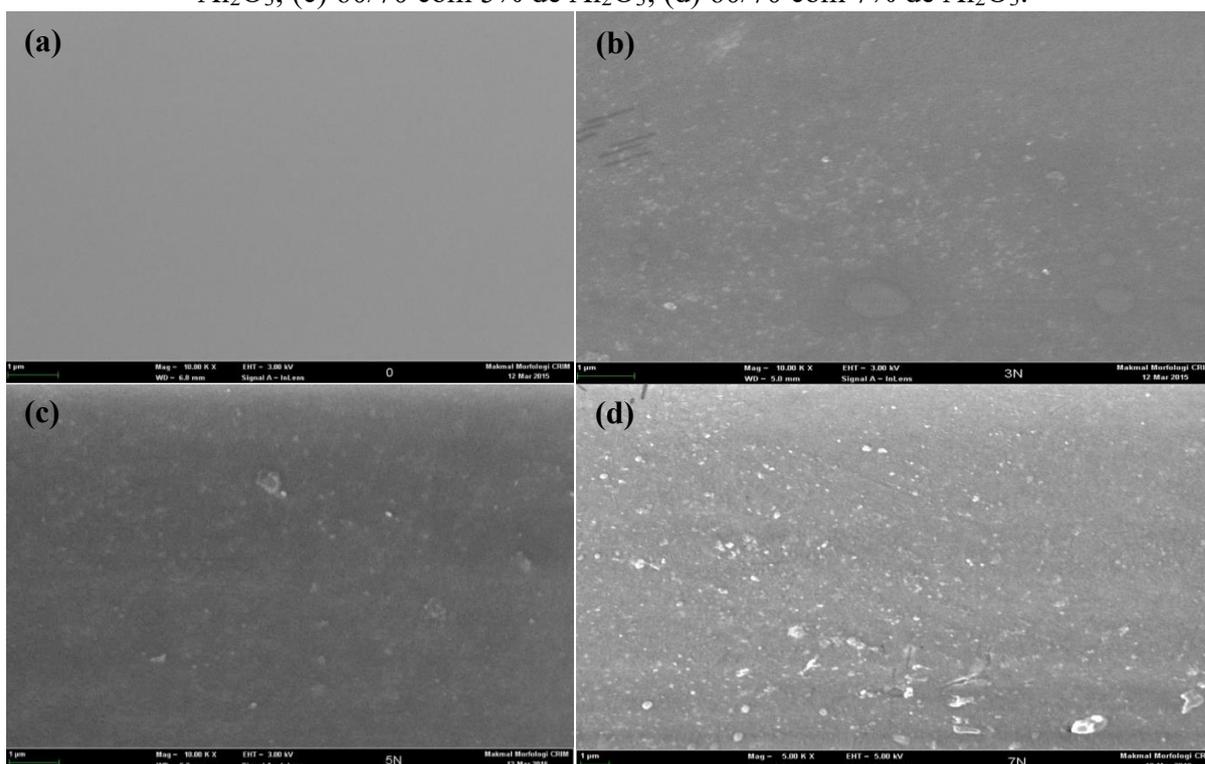
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em um bombardeio de elétrons sobre a amostra e, após o processo, capta os que são refletidos ou irradiados para fora do sistema (LI *et al.*, 2017). Nesse contexto, as imagens MEV tornam possível a observação do ligante original, do nanomaterial presente na modificação, do ligante asfáltico modificado como matriz asfáltica e de misturas asfálticas modificadas, portanto, é um indicativo eficiente para o estudo da morfologia dos nanocompósitos e dos mecanismos de falha do material (LI *et al.*, 2017).

A partir disso, Kim *et al.* (2008) investigaram mecanismos de antienvelhecimento a partir da cicatrização de fraturas nas amostras com base em imagens MEV. De acordo com a pesquisa, a alta força adesiva dos nanomateriais com a matriz asfáltica produziu um efeito de ponte, que combateu o surgimento de micro e nanotrincas e resultou no melhoramento da vida de fadiga e no aumento da resistência à deformação permanente.

Da mesma forma, Mubaraki (2019) avaliou a dispersão de nanopartículas de óxido de alumínio (2%, 4% e 6% em peso de ligante) em matrizes asfálticas com PG 64-10 e 70-10 a partir do MEV, e concluiu que os nanomateriais foram intercalados e esfoliados, havendo um espalhamento homogêneo dos aditivos na matriz.

Ademais, Ali *et al.* (2016b) avaliaram a morfologia de ligantes asfálticos modificados com porcentagens de 3%, 5% e 7% de nano- Al_2O_3 em peso de ligante, buscando entender as alterações na microestrutura e analisar a dispersão física das nanopartículas na matriz, conforme apresentado pela Figura 2.7.

Figura 2.7: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de ligantes asfálticos nanomodificados por Al_2O_3 em escala de 1 μm : (a) 60/70 de referência; (b) 60/70 com 3% de Al_2O_3 ; (c) 60/70 com 5% de Al_2O_3 ; (d) 60/70 com 7% de Al_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Ali *et al.* (2016b).

Com base na Figura 2.7, observou-se uma aglomeração de nanopartículas em porcentagens de 3% e 5% em peso de ligante, que, segundo os autores, não comprometeu os resultados experimentais, enquanto que em 7% houve uma aglomeração suficiente para afetar a dispersão no nanocompósito e as suas propriedades mecânicas e reológicas.

2.5.2 Difração de raios-X (DRX)

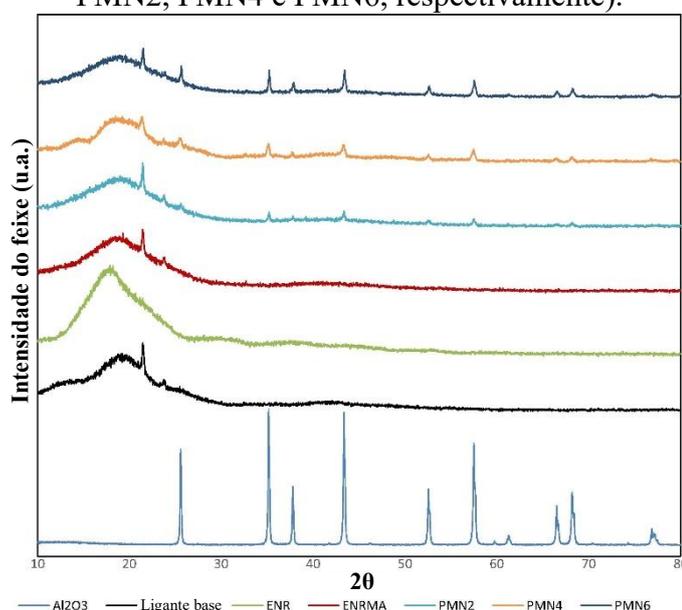
A difração de raios-X possibilita a determinação da estrutura de sólidos cristalinos de modo a conhecer o arranjo dos átomos em retículos cristalinos ou em um único cristal de uma determinada substância (SOUSA NETO, 2019). Os padrões de interferência de radiação X

difratada pelos retículos cristalinos permite a determinação dos principais elementos que compõem o material e da estrutura polimérica.

De acordo com Li *et al.* (2017), a técnica de DRX vem sendo utilizada na investigação de características morfológicas e de reações químicas dos ligantes asfálticos nanomodificados a partir de curvas DRX obtidas pelo difratômetro com radiação Cu K α . Segundo os autores, esse procedimento é eficiente para a análise da interação das nanopartículas ao nível molecular, além de caracterizar a estrutura do ligante asfáltico após a nanomodificação.

No estudo de Al-Mansob *et al.* (2017) analisando a incorporação de nano-Al₂O₃ em diferentes teores (2%, 4% e 6% em peso de ligante) em ligantes asfálticos 80/100 modificados com 6% de polímero ENR (borracha natural epoxidada), os autores realizaram a difração de raios-X para obter informações das propriedades cristalográficas do pó de Al₂O₃ e dos materiais asfálticos. Segundo os pesquisadores, as amostras com incorporações de nanoalumina não apresentaram novas fases cristalinas, mantendo a estrutura amorfa da matriz de referência, conforme indicado na Figura 2.8.

Figura 2.8: Padrões DRX (Intensidade do feixe *versus* 2 θ): pó de Al₂O₃; ligante de referência 80/100; borracha natural epoxidada (ENR); 80/100 modificado com 6% de ENR (ENRMA); e modificações com porcentagens distintas de nano-Al₂O₃ (2%, 4% e 6% representados por PMN2, PMN4 e PMN6, respectivamente).



Fonte: Adaptado de Al-Mansob *et al.* (2017).

Por sua vez, Ali *et al.* (2016b) avaliaram a estrutura polimérica de ligantes asfálticos modificados com porcentagens de 3%, 5% e 7% de nano-Al₂O₃ em peso de ligante a partir da

difração de raios-X. Os resultados da investigação mostraram que o ligante asfáltico de referência não apresentou picos, ressaltando sua estrutura amorfa. Além disso, os nanocompósitos com 3%, 5% e 7% produzidos também não apresentaram novas fases cristalinas, assim como ocorreu no estudo de Al-Mansob *et al.* (2017).

Ainda, Mubarak (2019), ao investigar a incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio (2%, 4% e 6% em peso de ligante) em matrizes asfálticas com PG 64-10 e 70-10, percebeu um ligeiro desvio da curva de intensidade do feixe no comparativo com as amostras de referência, o que, segundo o autor, caracterizou o início de uma fase semicristalina nos nanocompósitos produzidos, mas não clara o suficiente para indicar uma mudança na estrutura polimérica. Resultados semelhantes foram observados nos estudos de Bhat e Mir (2020).

2.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) consiste na irradiação de raios infravermelhos (IR) para uma amostra, sendo que parte desses raios são absorvidos e parte são transmitidos. Os espectros resultantes indicam a absorção e a transição molecular, que consistem em uma “impressão digital” que determina a estrutura dos materiais (AMINI; HAYATI, 2020).

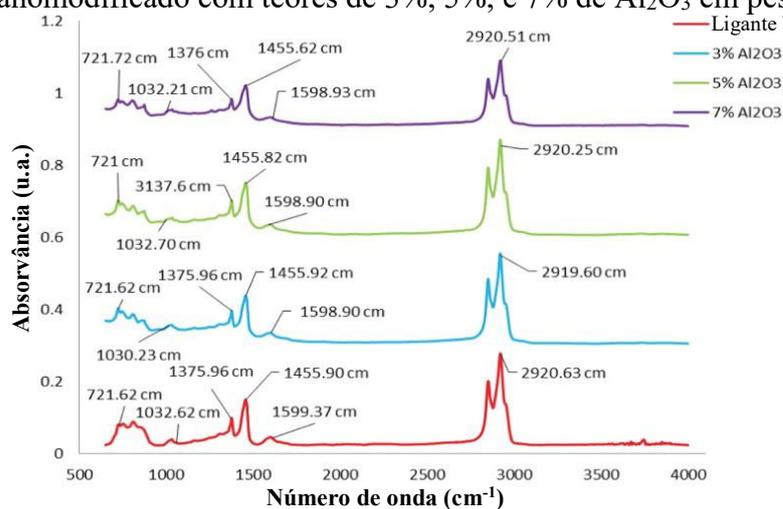
Segundo Li *et al.* (2017), o FTIR é uma técnica para avaliações de amostras de forma qualitativa e quantitativa, amplamente utilizada na indústria de medicina, mineração, carvão, química, petróleo, pedras preciosas e identificação forense. Os pesquisadores utilizam as principais bandas dos espectros de FTIR para observar as características de ligação dos materiais ensaiados.

No contexto desta pesquisa, as atribuições e a posição de banda são utilizadas para analisar a interação ao nível molecular e as ligações químicas do ligante asfáltico. Yao, Dai e You (2015) apontam que os dados espectrais do FTIR são coletados em comprimentos de onda de ampla faixa, sendo que o teor de carbono e hidrogênio no ligante asfáltico é superior a 90%. Normalmente em compostos orgânicos, seis movimentações estão envolvidas ao grupo CH₂, sendo que os alongamentos simétrico e antissimétrico são os comumente detectados nos asfaltos.

Com isso, a análise por FTIR vem sendo uma técnica poderosa na investigação de nanocompósitos asfálticos. Ali *et al.* (2016b) avaliaram nanocompósitos asfálticos modificados

com porcentagens de 3%, 5% e 7% (em peso de ligante) de nano- Al_2O_3 a partir da análise FTIR, com os resultados expostos pela Figura 2.9.

Figura 2.9: Espectros provenientes da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Absorvância *versus* número de onda) do ligante de referência (60/70) e nanomodificado com teores de 3%, 5%, e 7% de Al_2O_3 em peso de ligante.



Fonte: Ali *et al.* (2016b).

Conforme indica a Figura 2.9, o ligante asfáltico de referência apresentou dois picos amplos em $2.851,40 \text{ cm}^{-1}$ e $2.920,63 \text{ cm}^{-1}$, faixa essa atribuída ao grupo de vibrações do alongamento C-H na formação de cadeias alifáticas. A absorção mais fraca no número de onda de $1.599,37 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao alongamento das vibrações dos grupos C-C, indicando compostos aromáticos. Além disso, os autores justificaram o menor pico obtido entre $1.455,62 \text{ cm}^{-1}$ e 1.376 cm^{-1} em função das vibrações do alongamento do grupo C-H nos grupos terminais de CH_3 , e vibrações do alongamento S-O observadas em $1.032,81 \text{ cm}^{-1}$. O pico entre 740 cm^{-1} e 910 cm^{-1} foi atribuído ao benzeno devido às vibrações de alongamento da ligação C-H (ALI *et al.*, 2016b).

Por sua vez, Al-Mansob *et al.* (2017) analisaram a incorporação de nano- Al_2O_3 em diferentes teores (2%, 4% e 6% em peso de ligante) em ligantes asfálticos 80/100 modificados com 6% de polímero ENR (borracha natural epoxidada), considerando as informações dos grupos funcionais do FTIR. Segundo os autores, no ligante asfáltico de referência foi possível observar dois grandes picos, entre $2.850,47 \text{ cm}^{-1}$ e $2.919,48 \text{ cm}^{-1}$, devido ao fato dos grupos C-H alongarem as vibrações das cadeias alifáticas presentes nas amostras. O menor pico entre $1.376,20 \text{ cm}^{-1}$ e $1.456,74 \text{ cm}^{-1}$ foi devido ao grupo C-H com o alongamento de vibrações dos grupos terminais CH_3 , e as vibrações do alongamento de S-O também estavam presentes em

1.032,59 cm^{-1} . Os picos entre 720 cm^{-1} e 865 cm^{-1} foram associados às ligações C-H do anel de benzeno. Os espectros do ligante asfáltico modificado com 6% de polímero ENR e as incorporações de nano- Al_2O_3 eram quase idênticas em todas as posições de pico, confirmando a inalteração da matriz asfáltica. As intensidades de pico dos ligantes modificados diminuíram em comparação com a matriz de referência, fato esse que indicou melhores propriedades físicas (AL-MANSOB *et al.*, 2017).

É possível perceber, a partir da Figura 2.9, que os espectros FTIR de Al_2O_3 , assim como em Al-Mansob *et al.* (2017), permaneceram próximos em todas as amostras asfálticas, confirmando a inalteração da matriz original. Mubarak (2019) encontrou resultados e conclusões semelhantes aos de Ali *et al.* (2016b) e Al-Mansob *et al.* (2017) ao trabalharem com incorporações de 2%, 4% e 6% (em peso de ligante) de nanoalumina em ligantes asfálticos PG 64-10 e 70-10.

2.6 SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO

Constata-se que a produção de materiais asfálticos com propriedades aprimoradas é fundamental para aumentar o desempenho das misturas em campo. Nesse âmbito, o uso de cargas nanométricas com boa condutividade térmica demonstra ser uma importante ferramenta para a produção de nanocompósitos com melhores propriedades condutivas, o que tende a beneficiar o efeito de reparação das matrizes asfálticas sem que haja prejuízos ao comportamento mecânico e reológico.

Entre os modificadores, a nanoalumina configura-se como um material nanoparticulado com excelente propriedade de condutividade térmica em relação aos materiais asfálticos convencionais, sendo um indicativo de uma maior propensão para o aprimoramento dos fenômenos de reparação associados à propagação de calor na mistura. Além disso, observa-se que o nano- Al_2O_3 pode aperfeiçoar as propriedades mecânicas e reológicas dos ligantes asfálticos, melhorando os parâmetros que predizem o comportamento a deformações permanentes e a tolerância do material ao dano por fadiga. Ademais, diversas pesquisas constataam o seu adequado desempenho com incorporações entre 2% e 7% em peso de ligante.

Da mesma forma, a caracterização morfológica, estrutural e química dos nanocompósitos asfálticos produzidos demonstra-se importante durante o processo de investigação das alterações causadas pelas nanopartículas. É possível empregar técnicas como

MEV, DRX e FTIR para determinar a morfologia, a estrutura polimérica e os compostos químicos das matrizes nanomodificadas, respectivamente.

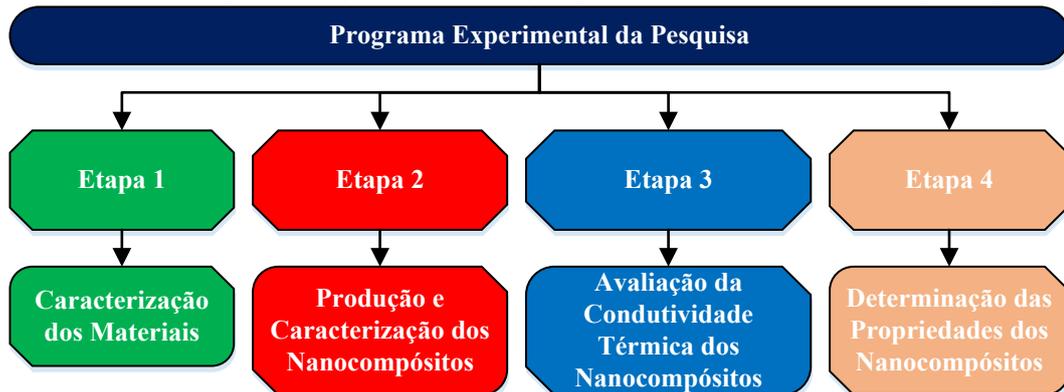
Contudo, observa-se que as investigações do comportamento térmico, mecânico e reológico de ligantes asfálticos nanomodificados com Al_2O_3 carecem de mais estudos. Não se tem conhecimento de nenhuma pesquisa que avalie a condutividade térmica de materiais asfálticos modificados com nanoalumina para propiciar o desenvolvimento de misturas com maior propensão à recuperação de danos por fadiga, ou que investigue essas propriedades em matrizes de diferentes naturezas, aprimorando o desempenho de materiais já modificadas com polímeros ou outros aditivos.

Sobretudo, a investigação das propriedades condutivas, mecânicas e reológicas dos nanocompósitos possibilita a obtenção de parâmetros que predizem o comportamento desses materiais aos principais esforços em campo. Neste trabalho, o estudo dos nanocompósitos de Al_2O_3 em diferentes matrizes asfálticas brasileiras teve como objetivo investigar a eficiência do melhoramento da condutividade térmica, com o intuito de propiciar, em estudos futuros, o desenvolvimento de misturas asfálticas com propensão à maior capacidade reparadora e que sejam aplicáveis em campo, ou seja, sem que as propriedades mecânicas e reológicas sejam prejudicadas pela presença do nanomaterial e, por ventura, sejam melhoradas.

3 METODOLOGIA

Este capítulo de metodologia descreve todas as quatro etapas do programa experimental para alcançar o objetivo do estudo, conforme indica a Figura 3.1.

Figura 3.1: Programa experimental da pesquisa dividido em 4 etapas principais.



Os procedimentos relacionados à cada etapa estão resumidamente descritos a seguir:

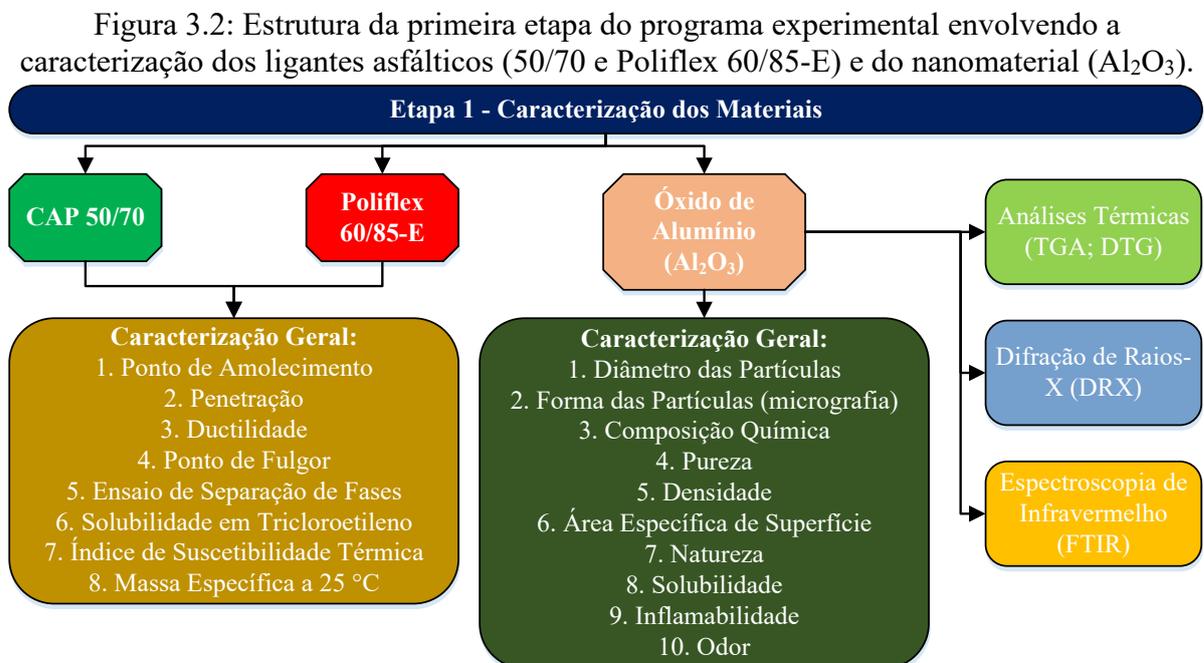
- **Etapa 1 – Caracterização dos materiais:** caracterização física e química dos ligantes asfálticos (50/70 e Poliflex 60/85-E) e do modificador nanoalumina (Al_2O_3) empregados na presente pesquisa;
- **Etapa 2 – Produção e caracterização dos nanocompósitos:** modificação das matrizes asfálticas (50/70 e Poliflex 60/85-E) com diferentes porcentagens de nano- Al_2O_3 e caracterização dos nanocompósitos produzidos a partir de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- **Etapa 3 – Avaliação da condutividade térmica dos nanocompósitos:** avaliação da capacidade que os nanocompósitos asfálticos produzidos apresentam de conduzir calor e da propensão para o desenvolvimento de misturas asfálticas com maior potencial de recuperação ao dano por fadiga (*healing*) a partir da execução de ensaios de condutividade térmica;
- **Etapa 4 – Determinação das propriedades dos nanocompósitos:** investigação das alterações provocadas pela nanoalumina nas propriedades das matrizes asfálticas, considerando o cálculo da perda de massa das amostras investigadas e avaliações empíricas, mecânicas e reológicas. Os procedimentos empíricos

contemplam os ensaios de estabilidade ao armazenamento e recuperação elástica, enquanto as investigações mecânicas e reológicas permeiam os ensaios de viscosidade aparente e as verificações para a determinação do grau de desempenho (PG), dos parâmetros que predizem a suscetibilidade do material à deformação permanente e a tolerância do material ao dano por fadiga, além da construção de curvas representativas do comportamento reológico em temperaturas intermediárias.

A seguir é descrito detalhadamente o método utilizado, ou seja, as técnicas laboratoriais empregadas com o intuito de atingir os objetivos de cada uma das etapas pré-estruturadas para a pesquisa.

3.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na etapa 1 foi realizada a caracterização física e química dos ligantes asfálticos (50/70 e Poliflex 60/85-E) e do nanomaterial (Al_2O_3), conforme indicado na Figura 3.2.



A escolha das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E modificado por SBS baseou-se na frequência de uso desses aglutinantes no cenário nacional. No Brasil, os dois principais

tipos de cimentos asfálticos aplicados na pavimentação são o CAP 50/70 e o CAP 30/45, sendo o primeiro o que apresenta os maiores índices de produção nas refinarias (CNT, 2017). Com relação ao uso de ligantes modificados por polímeros, o tipo mais comum empregado na pavimentação brasileira é o SBS (estireno-butadieno-estireno) (DUARTE, 2018; CNT, 2019).

Por sua vez, a nanoalumina foi selecionada para este estudo por ser um óxido metálico com boa condutividade térmica (entre 30 W/mK e 35 W/mK) (SENTHILRAJA; VIJAYAKUMAR; GANGADEVI; 2015; GUAN *et al.*, 2016; WEN *et al.*, 2020), elevada estabilidade e pela sua capacidade de melhoramento das propriedades mecânicas e reológicas de ligantes asfálticos (AL-MANSOB *et al.*, 2017; ALI *et al.*, 2017; AKBARI; MODARRES, 2018; ALBRKA, 2018; MUBARAKI, 2019; BHAT; MIR, 2020). Além disso, no comparativo com outros óxidos metálicos, como o Fe_2O_3 e Co_2O_3 , por exemplo, apresenta menor custo de mercado (SKYSPRING NANOMATERIALS, 2020).

3.1.1 Ligantes asfálticos

A caracterização das propriedades empíricas dos ligantes asfálticos 50/70 e Poliflex 60/85-E foi realizada e cedida pelas empresas Presidente Getúlio Vargas — REPAR e CBB Asfaltos, respectivamente, e está em conformidade com as seguintes normativas:

- Ponto de amolecimento: ASTM D 36/D 36M (ASTM, 2020a) para o CAP 50/70 e NBR 6560 (ABNT, 2016) para o Poliflex 60/85-E;
- Penetração: ASTM D 5/D 5M (ASTM, 2020b) para o CAP 50/70 e NBR 6576 (ABNT, 2007) para o Poliflex 60/85-E;
- Ductilidade: ASTM D 113 (ASTM, 2017a) para o CAP 50/70;
- Ponto de fulgor: ASTM D 92 (ASTM, 2018c) para o CAP 50/70 e NBR 11341 (ABNT, 2015a) para o Poliflex 60/85-E;
- Ensaio de separação de fases (estabilidade ao armazenamento): NBR 15166 (ABNT, 2004a) para o Poliflex 60/85-E;
- Solubilidade em tricloroetileno: ASTM D 2042 (ASTM, 2015a) para o CAP 50/70 e NBR 14855 (ABNT, 2015) para o Poliflex 60/85-E;
- Índice de suscetibilidade térmica: em conformidade com a Equação 01, disposta em notas do laudo técnico do ligante asfáltico (REPAR, 2017), considerando o CAP 50/70;

$$IST = \frac{(500) \times (\log PEN) + 20 \times (tC) - 1951}{(120) - (50) \times (\log PEN) + (tC)} \quad (01)$$

Onde:

IST = índice de suscetibilidade térmica (adimensional);

tC = ponto de amolecimento em conformidade com a norma NBR 6560 (ABNT, 2016);

PEN = penetração a 25 °C, 100 g, 5 segundos.

- Massa específica a 25 °C: ASTM D 70 (ASTM, 2018b) para o CAP 50/70 e NBR 6296 (ABNT, 2012) para o Poliflex 60/85-E.

3.1.2 Óxido de alumínio (Al₂O₃)

A caracterização física e química do óxido de alumínio (Al₂O₃) nanométrico foi realizada a partir das análises de variação termogravimétrica (TGA) e derivada da massa (DTG), além da execução de ensaios de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Informações sobre diâmetro das partículas, forma das partículas (MEV), composição química, pureza, densidade, área superficial específica, natureza, solubilidade, inflamabilidade e odor do nanomaterial foram obtidas junto ao fabricante *SkySpring Nanomaterials, Inc.*

3.1.2.1 Análises térmicas

O intuito das avaliações térmicas se deu pela necessidade do conhecimento das alterações que o aquecimento da matriz asfáltica pode provocar nas nanopartículas de Al₂O₃, visto que as etapas de incorporação dos nanomodificadores nos ligantes e a usinagem e compactação das misturas asfálticas se dão em temperaturas elevadas.

A determinação da variação de massa (perda ou ganho) da nanoalumina seguiu as preconizações da norma ASTM E 2550 (2017b). O ensaio de termogravimetria (TGA) foi realizado em uma amostra com cerca de 10 mg em função do aumento da temperatura até 800 °C, com o material submetido a uma programação controlada em atmosfera com gás inerte (N₂)

para avaliar apenas o efeito da temperatura sobre o nanomaterial. Por sua vez, a derivada da massa (DTG) foi calculada a partir da derivada da variação de massa em função da temperatura ($\%/^{\circ}\text{C}$), com o objetivo de determinar os picos (em $^{\circ}\text{C}$) de perda de material a partir das reações endotérmicas ou exotérmicas.

Todas as análises térmicas (TGA e DTG) foram realizadas no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), a partir de um analisador termogravimétrico Netzsch STA 449 F3.

3.1.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização do pó de nanoalumina em função do conhecimento dos padrões de interferência de radiação difratada do material foi realizada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX), identificando-se a estrutura cristalina, os planos cristalinos e a pureza do nanomaterial empregado no presente estudo.

Para essa investigação, foi utilizado o difratômetro de raios-X do Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC, modelo Rigaku Miniflex II, potência de 35 kV, corrente de 15 mA, detector de iodato de sódio acoplado e com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å). As análises foram conduzidas com varreduras de 5° a 80° (2θ), com taxa de $0,025^{\circ}/\text{s}$.

3.1.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

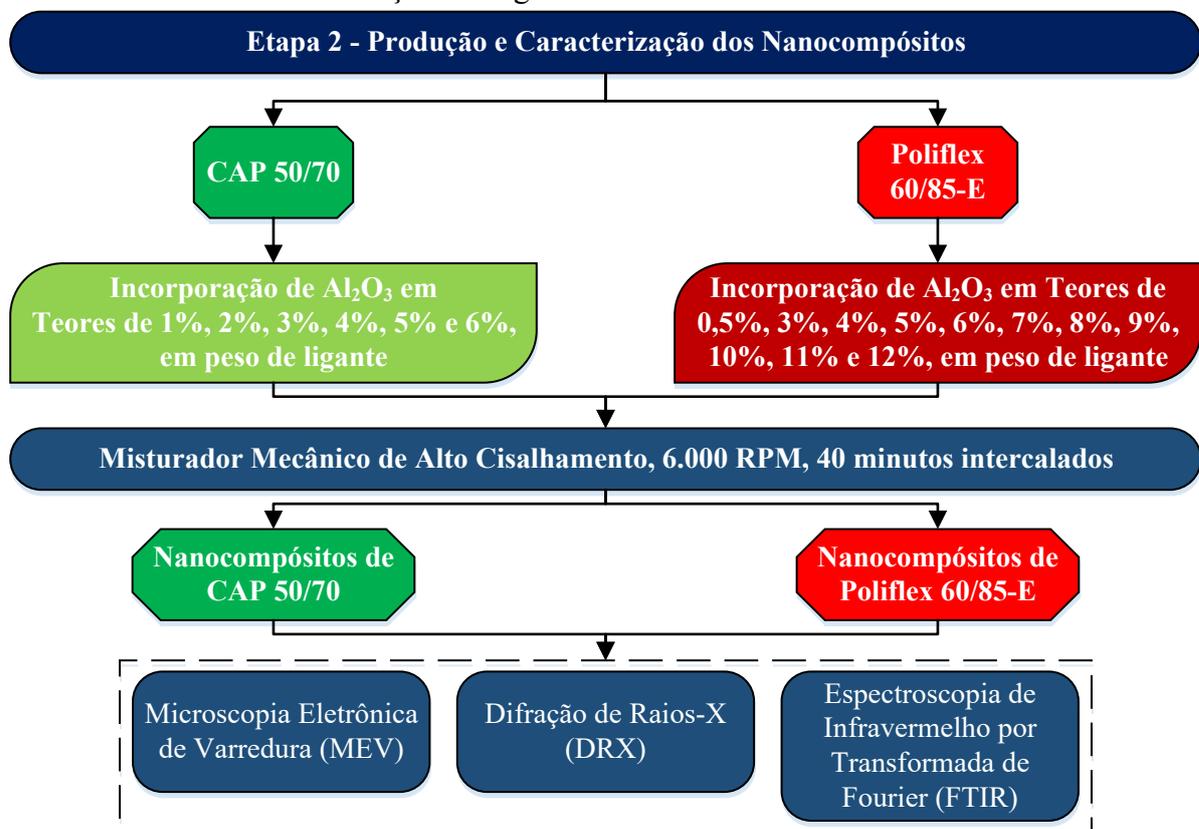
Para analisar a composição química e a pureza da nanoalumina empregada na presente pesquisa utilizou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), determinando-se os compostos químicos que fazem parte do material investigado por meio do número de onda (cm^{-1}) dos picos de transmitância.

Essa investigação foi realizada no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70, operando na faixa de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e com a média de 16 scans por faixa sob uma amostra de pó de nano- Al_2O_3 .

3.2 ETAPA 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A etapa 2 consistiu na nanomodificação dos ligantes asfálticos de diferentes naturezas a partir da incorporação de distintos teores de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) e na caracterização dos nanocompósitos produzidos quanto às alterações morfológicas, estruturais e químicas em relação à matriz de referência. A Figura 3.3 exibe o programa experimental da presente etapa.

Figura 3.3: Estrutura da segunda etapa do programa experimental envolvendo a produção e caracterização dos ligantes asfálticos nanomodificados.



3.2.1 Modificação das matrizes asfálticas selecionadas

Os teores de óxido de alumínio nanoparticulado foram incorporados aos ligantes selecionados (50/70 e Poliflex 60/85-E). As porcentagens indicadas basearam-se nas recentes pesquisas envolvendo a incorporação de nanoalumina em matrizes asfálticas (ALI; ISMAIL; YUSOFF, 2015; ALI *et al.*, 2016a; ALI *et al.*, 2016b; MUBARAKI *et al.*, 2016; AL-MANSOUB

et al., 2017; ALI *et al.*, 2017; AKBARI; MODARRES, 2018; ALBRKA, 2018; MUBARAKI, 2019; BHAT; MIR, 2020).

Inicialmente foram selecionados os teores de 3%, 4%, 5% e 6% de nanoalumina em ambas as matrizes asfálticas. A partir dos primeiros ensaios reológicos envolvendo a determinação do grau de desempenho (PG), observou-se a necessidade de adicionar os teores de 1% e 2% na matriz de CAP 50/70 e os teores de 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12% na matriz de Poliflex 60/85-E, como uma tentativa de investigar o comportamento das curvas de tendência resultantes e verificar a hipótese de existência ou não de um teor ótimo dessa propriedade que não estava contemplado nas porcentagens inicialmente fixadas. Por fim, o teor de 0,5% na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E foi adicionado nas investigações como uma tentativa de verificar a hipótese de existência de uma porcentagem ótima na tolerância do material ao dano por fadiga, que estivesse entre as porcentagens de 0% e 3% inicialmente selecionadas.

Quanto ao procedimento de nanomodificação, os ligantes foram colocados em recipientes metálicos com volume aproximado de 300 mL cada, aquecidos até uma temperatura de 150 ± 5 °C (viscosidade entre 143 cP e 215 cP), considerando o CAP 50/70, e de 170 ± 5 °C (viscosidade entre 528 cP e 811 cP), considerando o Poliflex 60/85-E, suficientes para deixar o material com comportamento adequado para envolver as nanopartículas sem prejudicar as suas propriedades. Utilizou-se um misturador mecânico de alto cisalhamento para a homogeneização (Mixer 700 Philco, modelo com 700 W de potência).

Posteriormente, as nanopartículas de óxido de alumínio, fracionadas em relação ao peso do ligante, foram adicionadas vagarosamente na matriz asfáltica. Os nanocompósitos foram pré-misturados manualmente por um período de 10 a 15 minutos, impedindo que o material superficial fosse perdido durante as altas rotações empregadas pelo misturador.

Em seguida, o material foi agitado pelas hélices do misturador de alto cisalhamento seguindo o procedimento desenvolvido no Grupo de Pesquisa de Nanotecnologia Aplicada à Pavimentação da UFSC, que consiste em uma velocidade aproximada de 6.000 RPM durante 40 minutos intercalados, com períodos de ação e repouso de 1 minuto até completar o período destacado, correspondendo a uma energia total aplicada de $404,5 \text{ J/m}^3$.

3.2.2 Caracterização dos nanocompósitos asfálticos produzidos

Após a incorporação da nanoalumina nos teores de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6% no CAP 50/70 e de 0,5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12% no Poliflex 60/85-E, ambos

em peso de ligante, os nanocompósitos foram caracterizados em relação à sua morfologia, estrutura polimérica e composição química a partir de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente.

Nos tópicos a seguir são apresentados com mais detalhes os procedimentos das técnicas de investigação das características dos nanocompósitos asfálticos produzidos.

3.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização da morfologia dos nanocompósitos foi realizada a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtendo-se um indicativo da dispersão da nanoalumina nas matrizes asfálticas investigadas.

Os ensaios foram conduzidos no Poliflex 60/85-E de referência e nanomodificado nos teores de 0,5%, 5%, 7%, 9% e 11% de Al_2O_3 em peso de ligante asfáltico, considerando a condição virgem. A fixação dessas porcentagens se deu em função da interdição do laboratório de análise por conta da pandemia de COVID-19, visto que somente os teores supracitados foram concluídos antes da suspensão das atividades presenciais. As amostras foram preparadas gotejando-se o ligante sobre uma superfície de silicone plana e nivelada para posterior remoção, resultando em uma geometria média de 4 mm de diâmetro por 1 mm de altura.

Essas análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC a partir de um microscópio de varredura convencional com filamento de tungstênio, modelo JEOL JSM-6390LV, com voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram posicionadas em *stubs* metálicos e amparadas por uma fita de cobre para propagação do feixe de elétrons, o que impede a deformação do ligante em função do acúmulo de energia.

3.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A caracterização da estrutura polimérica resultante após a incorporação de nanoalumina nas matrizes asfálticas investigadas se deu a partir da utilização da técnica de difração de raios-X (DRX).

Os ensaios foram conduzidos nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados, considerando a

condição virgem. As amostras foram preparadas com uma geometria aproximada de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Para essas investigações foi utilizado o difratômetro de raios-X do Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC, modelo Rigaku Miniflex II, potência de 35 kV, corrente de 15 mA, detector de iodato de sódio acoplado e com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,5418 Å). As análises foram conduzidas com varreduras de 5° a 80° (2θ), com taxa de $0,025^\circ/\text{s}$.

3.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os compostos químicos dos ligantes de referência e modificados com nano- Al_2O_3 foram determinados por meio da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se o número de onda (cm^{-1}) dos picos de transmitância para verificar as alterações físicas ou químicas das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E após a incorporação da nanoalumina.

Os ensaios foram conduzidos nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 nos teores de 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12% em peso de ligante, considerando a condição virgem. A ausência do teor de 0,5% da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E ocorreu pela adição da análise dessa porcentagem após o envio das amostras para o laboratório. As amostras foram preparadas com uma geometria aproximada de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

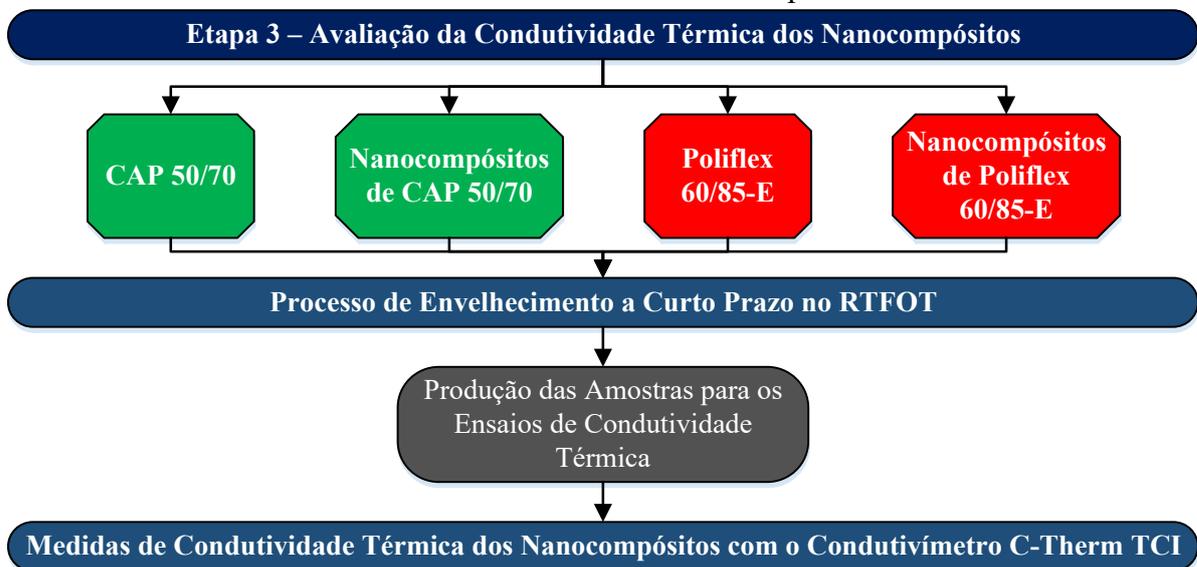
Essas investigações foram conduzidas no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da UFRN. Foi utilizado um espectrômetro Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70, operando na faixa de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e com a média de 16 scans por faixa sob uma amostra de nanocompósito.

3.3 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS

A etapa 3 desta pesquisa envolveu a avaliação da capacidade que os nanocompósitos produzidos apresentam de conduzir calor, principal objetivo do presente estudo, característica essa que influencia diretamente nas propriedades reparadoras dos materiais asfálticos. A determinação das propriedades de condutividade térmica dos nanocompósitos foi utilizada para

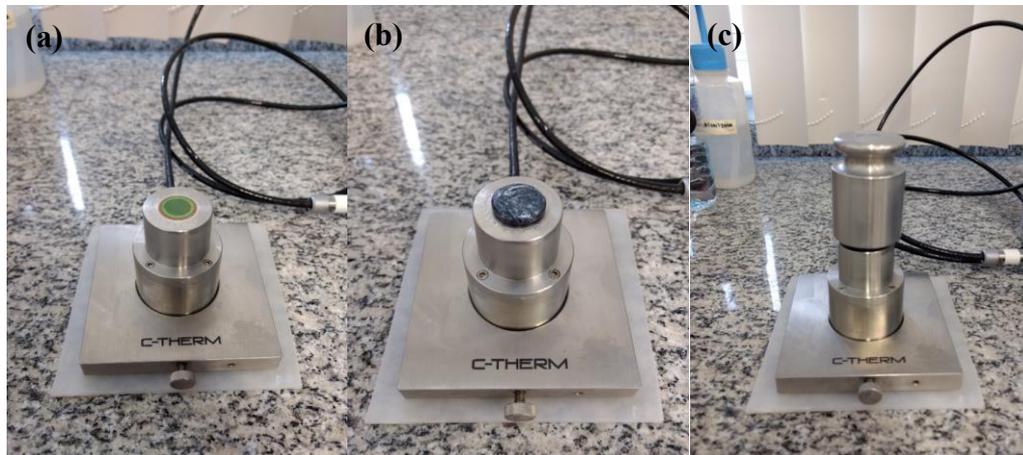
verificar se parte das características condutivas das nanopartículas de Al_2O_3 são herdadas pela matriz asfáltica, resultando em materiais asfálticos com maior capacidade de conduzir calor e propiciando o desenvolvimento de misturas asfálticas com melhor potencial de *healing*, visto que a difusão térmica no interior das misturas influencia diretamente no resultado do índice de reparação ao dano por fadiga. A Figura 3.4 exibe o programa experimental da presente etapa descrita.

Figura 3.4: Estrutura da terceira etapa do programa experimental envolvendo a avaliação da condutividade térmica dos nanocompósitos.



Para essa investigação foi utilizado o condutivímetro do Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC, modelo C-Therm TCI, com o uso de graxa térmica (*Wakefield* 120) para garantir o contato entre as amostras e o sensor do equipamento. A Figura 3.5 apresenta o procedimento de ensaio utilizado por meio do condutivímetro.

Figura 3.5: Procedimento do ensaio de condutividade térmica: (a) limpeza do sensor; (b) aplicação da graxa térmica e posicionamento da amostra; (c) posicionamento do peso metálico sobre a amostra.

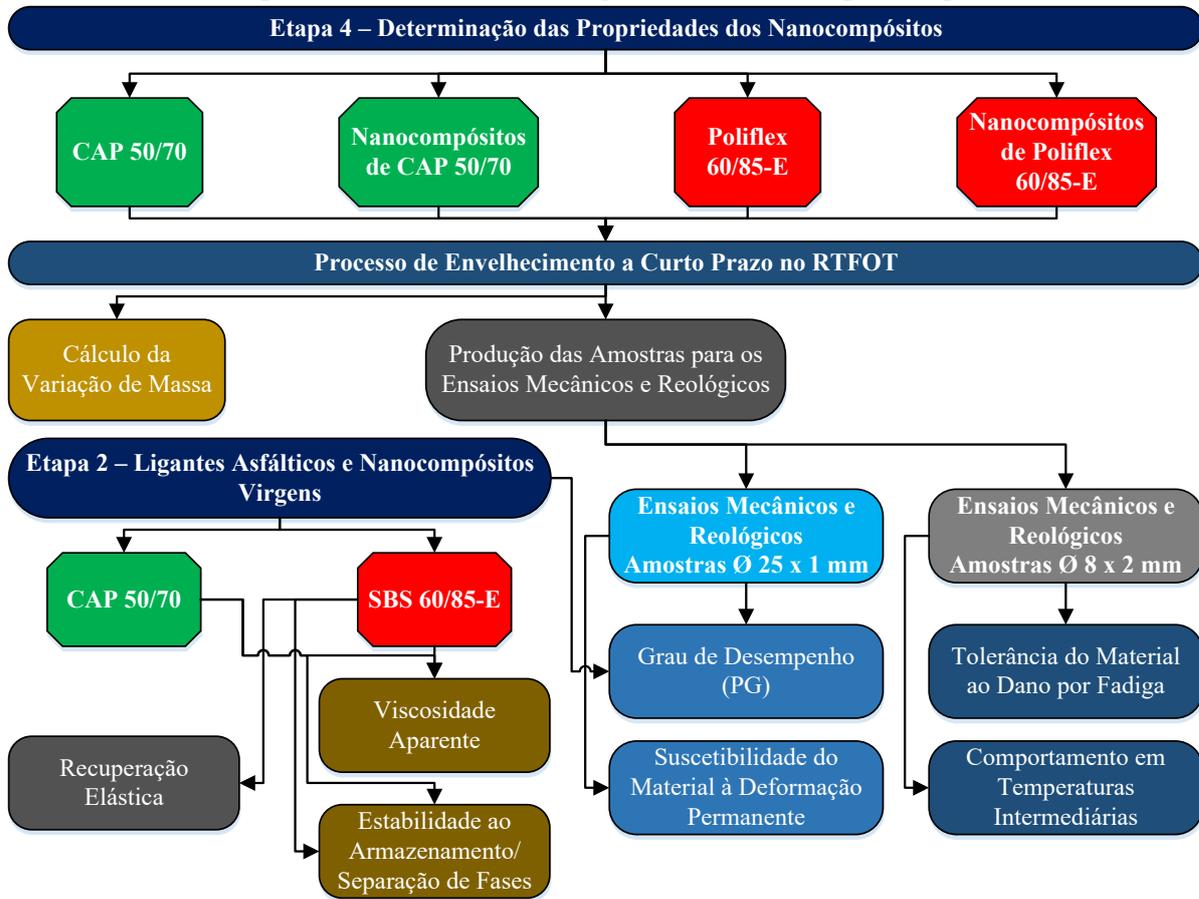


A partir disso, foram ensaiadas amostras de ligantes de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 nos teores de 2%, 4% e 6%, considerando o CAP 50/70, e de 3%, 6%, 9% e 12%, considerando o Poliflex 60/85-E, na condição de envelhecimento a curto prazo (AASHTO T 240, 2017b), a partir de uma geometria de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Os teores extremos e intermediários foram fixados para estabelecer uma curva do comportamento da condutividade térmica dos nanocompósitos em função da variação de incorporação de nanoalumina, visto que o equipamento apresenta alta precisão nos resultados. Para cada amostra foram realizadas 6 medidas sequenciais.

3.4 ETAPA 4: DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Por fim, a etapa 4 buscou determinar as propriedades dos nanocompósitos asfálticos produzidos, com o intuito de verificar se a presença da nanoalumina nas matrizes asfálticas investigadas é prejudicial ou não às características mecânicas e reológicas das amostras resultantes. Sobretudo, essas propriedades não devem ser deterioradas após o processo de incorporação de nano- Al_2O_3 , já que podem comprometer o desempenho quanto à deformação permanente e à tolerância do material ao dano por fadiga, principais defeitos que acometem os revestimentos de pavimentos flexíveis. O programa de ensaios para esta etapa baseou-se no fluxograma da Figura 3.6.

Figura 3.6: Estrutura da quarta etapa do programa experimental envolvendo a execução de ensaios empíricos, mecânicos e reológicos nos nanocompósitos produzidos.



Sendo assim, esta etapa envolveu a determinação da variação de massa após o envelhecimento a curto prazo dos ligantes asfálticos de referência e nanomodificados com Al_2O_3 e a verificação dos seus parâmetros empíricos, mecânicos e reológicos. A fase de envelhecimento foi realizada por meio da utilização da estufa de filme rotativo (RTFOT), enquanto a fase de avaliação empírica foi executada a partir de ensaios para determinar a estabilidade ao armazenamento e a recuperação elástica.

Com relação à avaliação mecânica e reológica, essa foi executada através de ensaios para determinar a viscosidade aparente, o grau de desempenho (PG), a suscetibilidade do material à deformação permanente, a tolerância do material ao dano por fadiga e o comportamento reológico em temperaturas intermediárias.

Para apresentar com mais detalhes todos os procedimentos realizados nas análises supracitadas, os tópicos a seguir contemplam a metodologia detalhada para cada fase de avaliação.

3.4.1 Variação de massa

Um dos indicativos utilizados para determinar a resistência dos nanocompósitos investigados ao envelhecimento foi a determinação da variação de massa das amostras após o ensaio de envelhecimento a curto prazo.

O procedimento adotado para o envelhecimento a curto prazo é preconizado pela AASHTO T 240 (AASHTO, 2017b). Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados. Ambas as matrizes foram testadas na temperatura de 163 °C, visto que a normativa preconiza a referida temperatura para ligantes sem modificação (50/70), e o laudo do Poliflex 60/85-E destaca a temperatura recomendada de usinagem de 162,5 °C.

Como resultado, a variação de massa (ΔM) foi obtida pela razão da massa do frasco após o seu resfriamento antes e depois de serem levados à estufa RTFOT, conforme indica a Equação 02.

$$\Delta M = \left[\frac{(M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}})}{M_{\text{inicial}}} \right] \times 100 \quad (02)$$

Onde:

ΔM = variação de massa (%);

M_{inicial} = massa antes do ensaio RTFOT (g);

M_{final} = massa após o ensaio RTFOT (g).

Sobretudo, os resultados da variação de massa dos nanocompósitos de ambas as matrizes asfálticas investigadas foram avaliados de acordo com o limite imposto pela norma AASHTO M 320 (2017a), que é de $\pm 1,00\%$, além dos parâmetros nacionais de variação máxima de $\pm 0,50\%$ da Resolução nº 19 da ANP (2005) para o CAP 50/70 e de $\pm 1,00\%$ da Resolução nº 32 da ANP (2010) para o Poliflex 60/85-E.

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC, utilizando-se uma estufa de filme fino rotativo modelo *James Cox and Sons* CS 325-B.

3.4.2 Estabilidade ao armazenamento

Para quantificar a estabilidade ao armazenamento dos nanocompósitos foram empregados ensaios de separação de fases, cujo procedimento utilizado nesta pesquisa é preconizado pela especificação ASTM D 7173 (ASTM, 2020).

Os ensaios foram realizados nos nanocompósitos com 6% e 12% de incorporação de nanoalumina das matrizes asfálticas 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, pois se subentende que o atendimento do parâmetro no maior teor confirma o desempenho satisfatório em porcentagens menores. Os testes foram conduzidos no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC.

3.4.3 Recuperação elástica

A determinação da recuperação elástica baseou-se em estabelecer uma curva do comportamento dessa propriedade em função do incremento de nanoalumina, avaliando se o nanomaterial auxiliou ou prejudicou a interação dos elastômeros com a matriz asfáltica modificada por polímero. O procedimento utilizado nesta pesquisa é preconizado pela especificação ASTM D 6084/D 6084M (ASTM, 2018a), com os ensaios realizados no Poliflex 60/85-E de referência e nanomodificado com 6% e 12% de Al_2O_3 .

Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC. Foi utilizado um recuperador elástico modelo Top Solocap para as investigações.

3.4.4 Viscosidade aparente

A viscosidade aparente dos ligantes asfálticos foi investigada a partir do uso do viscosímetro rotacional Brookfield, com o *spindle* 21, nas temperaturas de 135 °C (20 RPM), 150 °C (50 RPM) e 177 °C (100 RPM), com o intuito de determinar as alterações provocadas pelo nanomaterial nas temperaturas de usinagem e compactação das matrizes asfálticas estudadas.

O procedimento utilizado seguiu as recomendações descritas na norma ASTM D 4402/D 4402M (ASTM, 2015b). Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores

selecionados, na condição virgem, usando a infraestrutura do Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC.

3.4.5 Grau de desempenho (PG)

Para a caracterização do grau de desempenho PG dos ligantes asfálticos, foram preparadas amostras com geometria de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As investigações foram conduzidas no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC a partir de um reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*.

Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados, em condições virgens e após o envelhecimento a curto prazo na estufa RTFOT e em duplicatas, conforme os procedimentos normativos preconizados pela ASTM D 7175 (ASTM, 2015c).

A temperatura inicial de análise foi fixada em 58 °C, elevando-se em 6 graus PG até atingir 88 °C, observando os limites impostos pela norma ASTM D 6373 (ASTM, 2016) para o parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$. Em função da elevada rigidez, os teores de 9%, 10%, 11% e 12% de nanoalumina da matriz asfáltica Poliflex 60/85-E foram investigados até a falha, ultrapassando a temperatura de 88 °C.

A partir dos resultados foi possível determinar o índice de envelhecimento (AI, do inglês *Aging Index*), que utilizou os parâmetros $|G^*|/\text{sen } \delta$ obtidos no ensaio de PG para a avaliação do comportamento dos ligantes asfálticos de referência e nanomodificados com Al_2O_3 . O cálculo do AI foi executado a partir da Equação 03.

$$AI = \frac{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pós-RTFOT}}}{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pré-RTFOT}}} \quad (03)$$

Onde:

AI = índice de envelhecimento (adimensional);

$|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pós-RTFOT}}$ = parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ após o envelhecimento de curto prazo (kPa);

$|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pré-RTFOT}}$ = parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ antes do envelhecimento de curto prazo (kPa).

3.4.6 Suscetibilidade do material à deformação permanente

Para determinar a suscetibilidade das amostras à deformação permanente foram realizados ensaios de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR), com os ligantes asfálticos preparados com geometria de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As investigações foram conduzidas no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC a partir de um reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*.

Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados, na condição de envelhecimento a curto prazo na estufa RTFOT e em duplicatas, conforme os procedimentos normativos preconizados pela ASTM D 7405 (ASTM, 2020c).

As temperaturas de investigação foram fixadas de acordo com o grau PG de classificação das matrizes avaliadas no estado de envelhecimento a curto prazo, além da investigação adicional de um grau PG acima desse parâmetro classificatório.

O ensaio de MSCR foi utilizado para obter os dois parâmetros principais que predizem a suscetibilidade da matriz asfáltica à deformação permanente, que são a compliância não-recuperável (J_{nr}) e o percentual de recuperação (%R). Ambos os parâmetros foram analisados considerando a tensão de ensaio de 3,2 kPa, utilizando-se a classificação da norma AASHTO T 350 (2019) para verificar os valores mínimos recomendados de $\%R_{3,2}$ de ligantes asfálticos em $J_{nr3,2}$.

Além disso, a partir dos valores de compliância não-recuperável nas tensões de 0,1 kPa e 3,2 kPa obtidos nas temperaturas altas do PG, foi possível classificar os nanocompósitos com base no nível de tráfego, conforme especifica a norma AASHTO M 332 (2020), e determinar a diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis ($J_{nr,diff}$) como um indicativo da sensibilidade dos nanocompósitos produzidos ao nível de tensão, de acordo com a norma AASHTO T 350 (2019).

Por fim, os pares ordenados ($J_{nr3,2}$, $\%R_{3,2}$) foram plotados em conjunto com a curva MSCR das normas AASHTO R 92 (2018a) e AASHTO T 350 (2019) para verificação da influência da nanoalumina no grau de elasticidade das matrizes asfálticas investigadas.

3.4.7 Tolerância do material ao dano por fadiga

Para a determinação da tolerância do material ao dano por fadiga foram realizados ensaios de varredura de amplitude linear (LAS), com os ligantes asfálticos preparados em amostras com geometria de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As investigações foram conduzidas no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC a partir de um reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*.

Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados, na condição de envelhecimento a curto prazo na estufa RTFOT e em duplicatas, conforme os procedimentos normativos preconizados pela AASTHO TP 101-12 (AASHTO, 2018b).

Os resultados dos ensaios LAS em conjunto com a análise por meio do princípio do dano contínuo viscoelástico (*Simplified Viscoelastic Continuum Damage – S-VECD*) tornaram possível a determinação dos parâmetros A e B da curva de tolerância ao dano por fadiga e, conseqüentemente, do número de ciclos até a ruptura em função do teor de nanoalumina para uma ampla faixa de amplitudes de deformação.

Neste estudo, os ensaios LAS foram executados nas temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, faixa essa corriqueiramente utilizada em testes de fadiga de misturas asfálticas, avaliando o impacto desse parâmetro nos resultados. Para estimar a tolerância do material ao dano por fadiga foi utilizado o critério de ruptura que se baseia na redução de 35% do valor de $|G^*|\sin \delta$ para determinar a falha, recomendado por Chen, Zhang e Bahia (2021) como a condição de falha com melhor correlação com os resultados de fadiga de misturas asfálticas, além de ser um dos critérios da norma AASTHO TP 101-12.

3.4.8 Comportamento reológico em temperaturas intermediárias

A obtenção dos dados do comportamento reológico em temperaturas intermediárias ocorreu a partir de ensaios no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) nos ligantes asfálticos, cujas amostras foram preparadas com uma geometria de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As investigações foram conduzidas no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC a partir de um reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*.

Os ensaios foram realizados nos ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e nanomodificados com Al_2O_3 em todos os teores selecionados, na condição de envelhecimento a curto prazo na estufa RTFOT e em apenas um corpo de prova.

O procedimento consistiu em varreduras de frequências conduzidas dentro de uma faixa exponencial variando de 0,1 Hz a 30 Hz nas temperaturas de 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35 °C. Nas temperaturas entre 15 °C e 35 °C foi utilizada uma amplitude de deformação de 1%, enquanto que nas temperaturas de 5 °C e 10 °C foi empregada uma amplitude de deformação de 0,1%, garantindo que as amostras não sofram danos. Considerando o princípio de superposição tempo-temperatura, foram geradas curvas mestras utilizando o modelo de Cristensen-Anderson (CA) (CHRISTENSEN; ANDERSON, 1992), plotando-se os dados de $|G^*|$ pela frequência reduzida nas temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C, analogamente às avaliações da tolerância do material ao dano por fadiga.

O fator deslocamento $\log \alpha(T)$ das curvas foi calculado a partir da equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) modificada (ANDERSON, CHRISTENSEN; BAHIA, 1991), conforme a Equação 4, transladando-se os dados para as temperaturas de referência destacadas.

$$\log \alpha(T) = \frac{-K_1 \times (T - T_r)}{K_2 + T - T_r} \quad (4)$$

Onde:

$\log \alpha(T)$ = fator de deslocamento (adimensional);

K_1 e K_2 = parâmetros do modelo calculados por regressão linear (adimensionais);

T = temperatura de uma dada curva isotérmica (K);

T_r = temperatura de referência (K).

Os resultados obtidos também foram utilizados para a construção de curvas complementares para a verificação do comportamento do módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e do ângulo de fase (δ) nas temperaturas intermediárias testadas, plotando-se as curvas isotérmicas, isócronas, espaço de Black e planos Cole-Cole.

Ainda, o emprego do modelo de CA permitiu a determinação do índice reológico (R), utilizado como parâmetro para medir a resistência dos nanocompósitos a processos que aceleram o seu envelhecimento. Nesta pesquisa, o R foi determinado de forma gráfica a partir dos resultados nas temperaturas de referência indicadas.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A seguir são apresentados, confrontados e discutidos os resultados obtidos em cada etapa de pesquisa proposta no capítulo 3 referente à metodologia.

4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização de algumas das propriedades empíricas dos ligantes asfálticos 50/70 e Poliflex 60/85-E foi realizada e cedida pelas empresas Presidente Getúlio Vargas — REPAR e CBB Asfaltos, respectivamente. Por sua vez, uma parte das propriedades físicas e químicas das nanopartículas de óxido de alumínio foram obtidas junto ao fabricante *SkySpring Nanomaterials, Inc*, enquanto as determinações de variação termogravimétrica (TGA), derivada da massa (DTG), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos nanomateriais foram realizadas pela presente pesquisa.

4.1.1 Ligante asfáltico 50/70

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização do CAP 50/70 de referência fornecidos pela fabricante do produto.

Tabela 4.1: Resultados dos ensaios de caracterização do CAP 50/70, em condição virgem, fornecidos pela empresa REPAR.

Características	Unidade	Método de ensaio	Resultados	Limites	
				Mínimo	Máximo
Ponto de amolecimento	°C	ASTM D 36	49,5	46	-
Penetração, 100 g, 5 s, 25 °C, 0,1 mm	0,1 mm	ASTM D 5	60	50	70
Ductilidade, 25 °C	cm	ASTM D 113	> 100	60	-
Ponto de fulgor	°C	ASTM D 92	280	235	-
Solubilidade em tricloroetileno	% (em massa)	ASTM D 2042	100	99,5	-
Índice de suscetibilidade térmica	adimensional	*	-0,9	-1,5	0,7

* Equação 01, indicada em notas do laudo técnico do produto (REPAR, 2017).

4.1.2 Ligante asfáltico modificado por SBS (Poliflex 60/85-E)

A Tabela 4.2 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização do Poliflex 60/85-E modificado por polímero SBS de referência fornecidos pela fabricante do produto.

Tabela 4.2: Resultados dos ensaios de caracterização do Poliflex 60/85-E, em condição virgem, fornecidos pela empresa CBB Asfaltos.

Características	Unidade	Método de ensaio	Resultados	Limites	
				Mínimo	Máximo
Ponto de amolecimento	°C	NBR 6560	64,2	46	-
Penetração, 100 g, 5 s, 25 °C, 0,1 mm	0,1 mm	NBR 6576	42	40	70
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	290	235	-
Ensaio de separação de fase	Δ PA (°C)	NBR 15166	4,9	-	5
Solubilidade em tricloroetileno	% (em massa)	NBR 14855	99,9	99,5	-
Massa específica a 25 °C	kg/m ³	NBR 6296	1,011	-	-

4.1.3 Óxido de Alumínio (Al₂O₃)

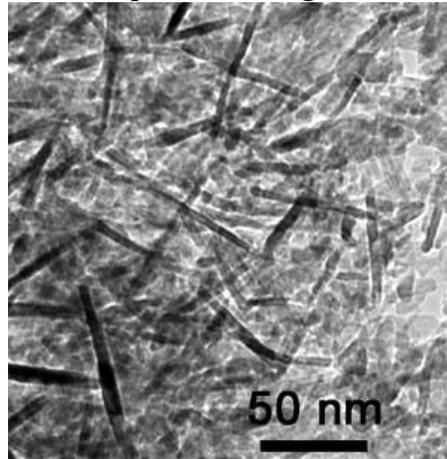
O óxido de alumínio foi obtido na sua forma γ -Al₂O₃ (*gamma*-Al₂O₃), com tamanho médio de partícula de 20 nm, 99,9% de pureza, densidade a 20 °C entre 3,5 e 3,9 e área superficial específica de 100 m²/g. Os resultados de algumas propriedades foram adquiridos junto ao fabricante *SkySpring Nanomaterials, Inc.*, e encontram-se dispostos na Tabela 4.3. Na Figura 4.1 é possível observar a micrografia desse nanomaterial obtida a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Tabela 4.3: Propriedades físicas e químicas do nano-óxido de alumínio (Al₂O₃).

Pureza	99,9%
Natureza	Pó
Cor	Branco
Impurezas típicas	Ca - 20 ppm
	Fe - 20 ppm
	K - 10 ppm
	Na - 10 ppm
	Si - 20 ppm
Solubilidade	Insolúvel em água
Inflamabilidade	Não inflamável
Odor	Inodoro
Tamanho médio da partícula	20 nm

Fonte: *SkySpring Nanomaterials, Inc.* — Houston, USA (2016).

Figura 4.1: Micrografia das nanopartículas de *gamma*-óxido de alumínio (Al_2O_3).



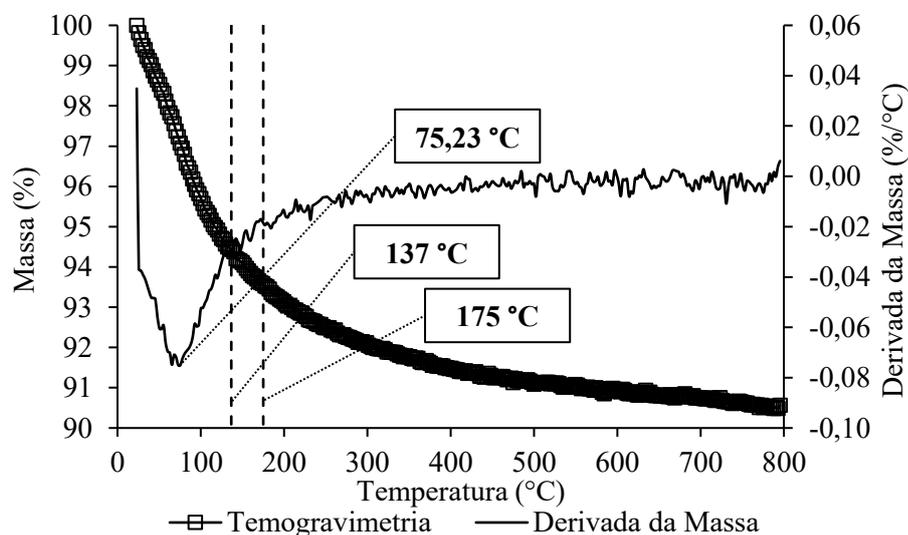
Fonte: SkySpring Nanomaterials, Inc. — Houston, USA (2016).

De acordo com a Figura 4.1, é possível observar que a micrografia da nanoalumina estudada indica uma morfologia típica em forma de bastões e plaquetas, a qual também foi identificada por Lee *et al.* (2015).

4.1.3.1 Análises térmicas

Os resultados da avaliação termogravimétrica empregada para a verificação da variação de massa da nanoalumina em função da programação controlada de temperaturas são apresentados na Figura 4.2.

Figura 4.2: Análise termogravimétrica (TGA) e derivada da massa (DTG) da amostra de óxido de alumínio (Al_2O_3), contempladas pela curva Massa e Derivada da massa *versus* temperatura.



Quanto à estabilidade térmica da nanoalumina, a Figura 4.2 evidencia uma perda de massa contínua em função do aumento da temperatura, com uma maior variação até cerca de 200 °C, na qual o material perde cerca de 7% da sua massa inicial, correspondente a água adsorvida na superfície. Nesse intervalo, a derivada da massa aponta que o pico da perda de material ocorre em 75,23 °C, relacionado à reação endotérmica para remoção da água fisicamente absorvida que cobre a superfície, conforme indica Samia *et al.* (2015).

Posteriormente, de 200 °C até 800 °C há uma menor variação, reduzindo cerca de 2,5% da sua massa inicial, que pode ser entendida como uma perda residual da água ainda adsorvida, não sendo observados picos significativos de perda de material. Sobretudo, essa baixa perda de massa resultante corrobora com o alto grau de pureza da nanoalumina utilizada na presente pesquisa, apontada pela fabricante do material como sendo de 99,9%, visto que a diminuição da massa resultante está relacionada com a evaporação da água retida na amostra e não a impurezas.

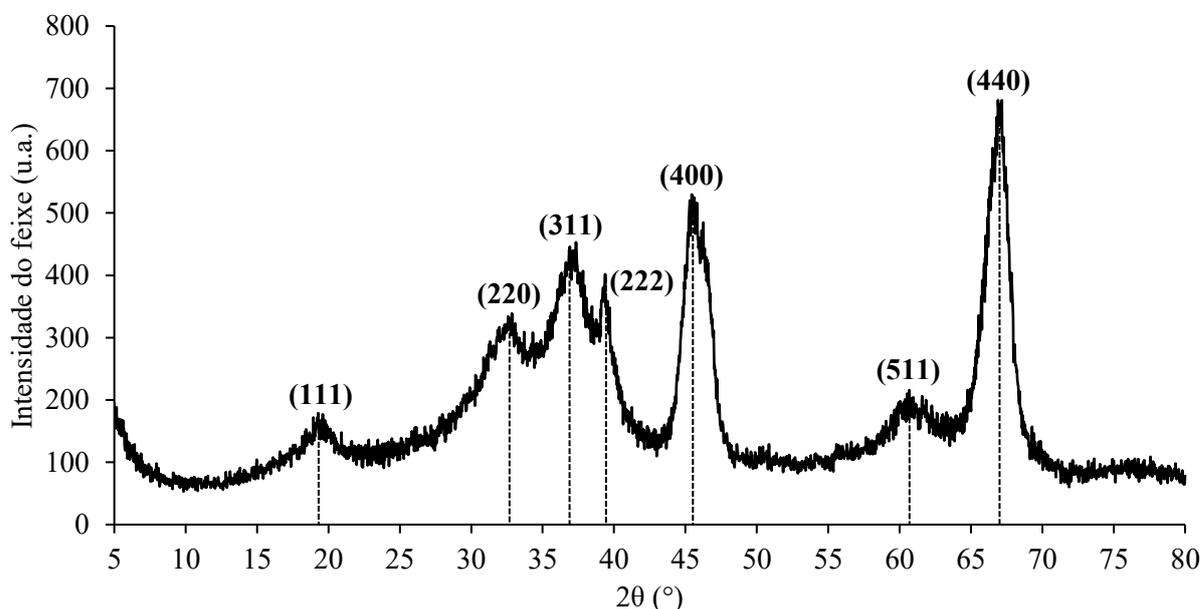
A faixa de temperatura de 137 °C a 175 °C corresponde a temperaturas de inserção da nanoalumina nos ligantes asfálticos e a usinagem e compactação das misturas asfálticas de CAP 50/70 (137 °C a 155 °C) e de Poliflex 60/85-E (150 °C a 175 °C) empregadas na presente pesquisa. Observa-se, a partir da Figura 4.2, que nesse intervalo a redução média da massa inicial de nanoalumina é de 6%, relacionada a perda de água adsorvida, o que não implica em uma degradação da estrutura cristalina do nanomaterial, o qual mantém as suas propriedades e funções originais.

Em síntese, os efeitos da temperatura na incorporação de nanoalumina nas matrizes asfálticas não acarretam a decomposição do nanomaterial, mantendo assim suas propriedades e funcionalidades para a faixa de temperatura de modificação, usinagem e compactação da mistura asfáltica.

4.1.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.3 evidencia o comportamento do espectro de raios-X obtido para o pó de Al_2O_3 empregado na presente pesquisa.

Figura 4.3: Difratograma de raios-X do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3) contemplado pela curva Intensidade do feixe *versus* 2θ .

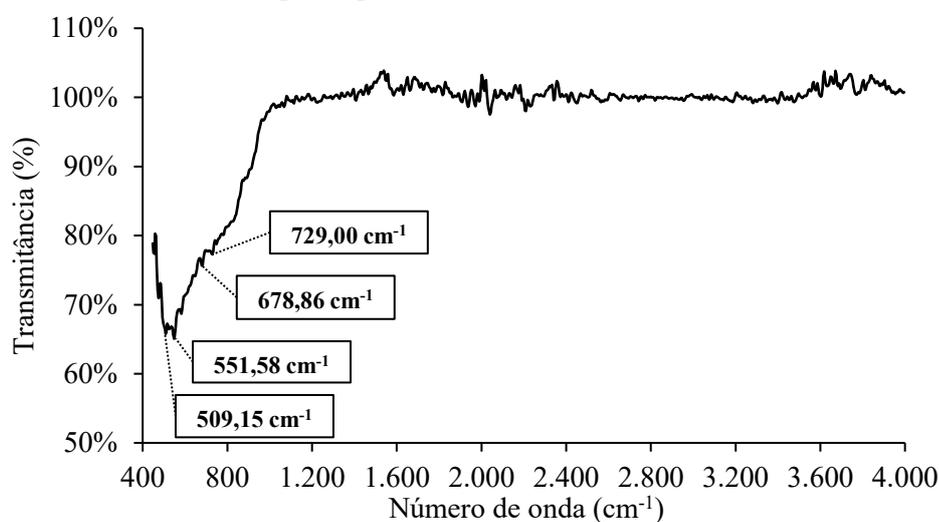


O difratograma da Figura 4.3 ilustra 7 picos cristalinos bem definidos da fase *gamma* do Al_2O_3 , conferidos por meio da ficha catalográfica do banco de dados ICDD nº 10-0425, que indica uma estrutura cristalina em forma de espinélio cúbico não-perfeito (YI *et al.*, 2009). Não se observam picos de difração relacionados a impurezas, o que confirma a alta pureza do nanomaterial empregado na pesquisa. Outros autores como Samain *et al.*, (2014), Segal *et al.* (2018), Zhang *et al.* (2020) e Kazemi *et al.* (2020), ao sintetizarem partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observaram o mesmo padrão cristalográfico.

4.1.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.4 é possível observar o espectro de infravermelho em função da transmitância para o pó de óxido de alumínio (Al_2O_3) utilizado nesta pesquisa.

Figura 4.4: Espectroscopia de infravermelho em função da transmitância do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), contemplada pela curva Transmitância *versus* Número de onda.



As linhas espectrais correspondentes ao $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dominam a faixa de 500 cm^{-1} a 1.000 cm^{-1} . Os picos mais intensos e registrados na posição da banda $551,58\text{ cm}^{-1}$ e $509,15\text{ cm}^{-1}$ da Figura 4.4 referem-se ao alongamento Al-O, típico desse material, conforme observado nas pesquisas de Marinković *et al.* (2017), Segal *et al.* (2018) e Zhang *et al.* (2020). Ainda, os picos menos intensos em $678,86\text{ cm}^{-1}$ e $729,00\text{ cm}^{-1}$ referem-se ao alongamento em Al-OH e modos de alongamento de AlO_4 , conforme aponta Segal *et al.* (2018), que pode estar relacionado à perda de água adsorvida observada nas análises térmicas. Segundo o mesmo autor, os picos na região de $509,15\text{ cm}^{-1}$ e $729,00\text{ cm}^{-1}$ são características importantes da estrutura, relacionados com os géis de pseudo-espinélio e também com aluminas de transição que consistem em aluminas coordenadas tetraédricas (AlO_4) e octaédricas (AlO_6).

Em suma, observa-se que as linhas espectrais obtidas para o pó de nanoalumina empregada na presente pesquisa confirmam o alto grau de pureza do nanomaterial apontado pela fabricante do produto, não sendo observados picos de posição de banda referente a outros compostos químicos.

4.2 ETAPA 2: PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

As matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E foram modificadas a partir da incorporação de diferentes teores de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3), e os nanocompósitos produzidos foram caracterizados quanto às alterações morfológicas, estruturais e químicas em relação ao ligante de referência.

4.2.1 Modificação das matrizes asfálticas selecionadas

Os ligantes asfálticos nanomodificados foram preparados a partir do CAP 50/70 e do Poliflex 60/85-E. As adições de óxido de alumínio (Al_2O_3) ocorreram nos teores de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6%, em relação ao peso do ligante 50/70, e nos teores de 0,5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12%, em relação ao peso do Poliflex 60/85-E, totalizando 17 nanocompósitos asfálticos produzidos, conforme indica a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Nanocompósitos produzidos de acordo com a matriz asfáltica utilizada em relação ao teor de nanoalumina.

Ligante asfáltico	Incorporação (% de peso de ligante)	Nanocompósito asfáltico resultante
CAP 50/70	1%	CAP-1%
	2%	CAP-2%
	3%	CAP-3%
	4%	CAP-4%
	5%	CAP-5%
	6%	CAP-6%
Poliflex 60/85-E	0,5%	SBS-0,5%
	3%	SBS-3%
	4%	SBS-4%
	5%	SBS-5%
	6%	SBS-6%
	7%	SBS-7%
	8%	SBS-8%
	9%	SBS-9%
	10%	SBS-10%
	11%	SBS-11%
	12%	SBS-12%

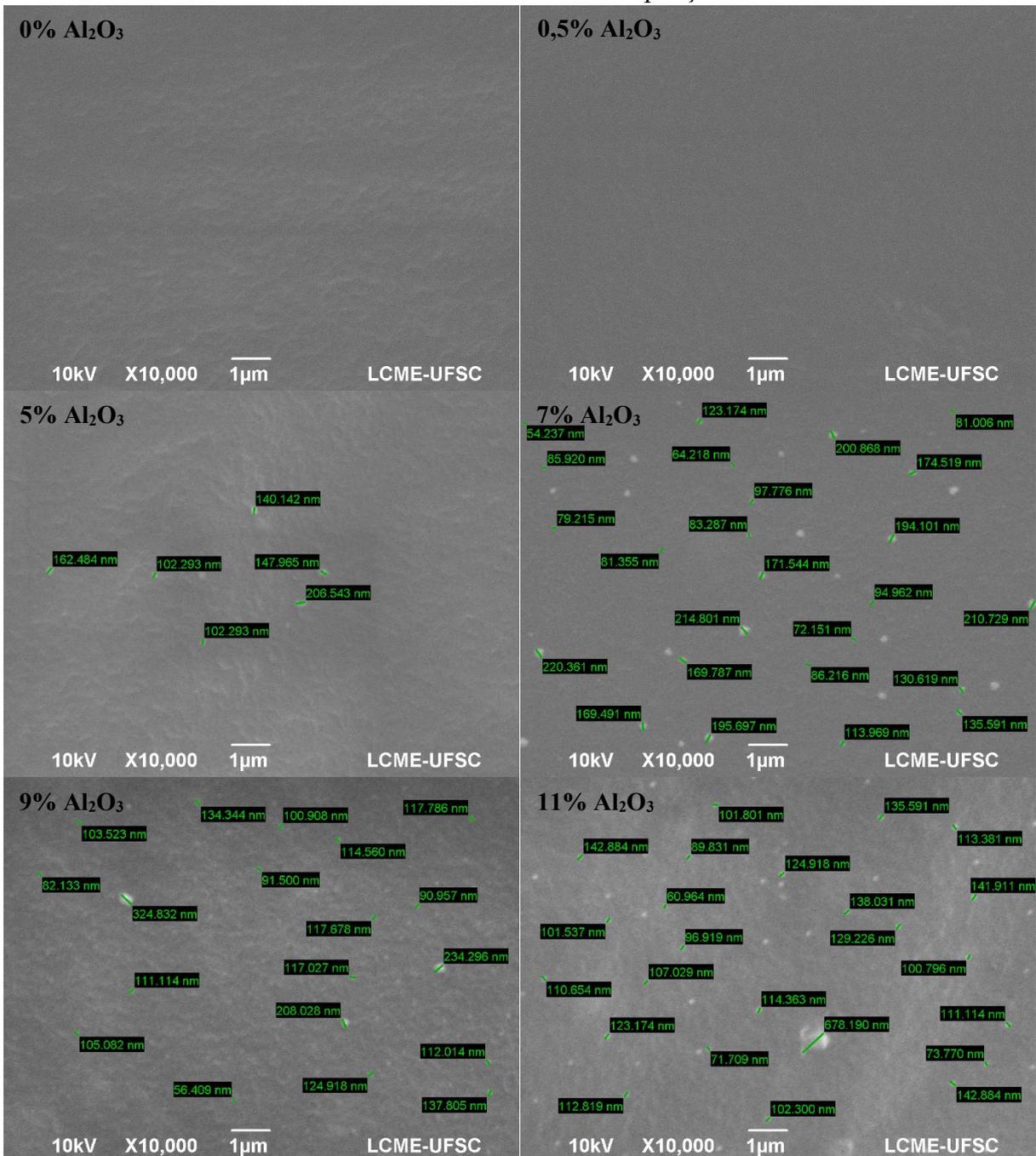
4.2.2 Caracterização dos nanocompósitos asfálticos produzidos

Nas seções a seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos nanocompósitos em relação à sua morfologia, estrutura polimérica e composição química a partir de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), respectivamente.

4.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.5 apresenta os resultados de micrografia para as diferentes concentrações de nanoalumina na matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a ampliação de 10.000 vezes realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Figura 4.5: Micrografia de varredura do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E com ampliação de 10.000 vezes.



A Figura 4.5 indica que há uma distribuição homogênea das nanopartículas de óxido de alumínio na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E, entretanto, os nanocompósitos com 5%, 7%, 9% e 11% de nano- Al_2O_3 destacam a formação de aglomerados do nanomaterial. Sobretudo, com o aumento do teor de incorporação é notável a presença de mais aglomerações de nanopartículas, com padrões de associação médios entre 80 e 150 nm.

A ficha catalográfica da nanoalumina utilizada nesta pesquisa aponta para um tamanho médio de partícula de 20 nm, portanto, nessas aglomerações supracitadas, há a associação de cerca de 4 a 8 nanopartículas. Essa condição indica que não foi possível atingir um grau de dispersão de 100% do nanomaterial nos nanocompósitos com 5%, 7%, 9% e 11% de nano- Al_2O_3 , contudo, esse índice de dispersão alcançado é superior ao encontrado em outras pesquisas, como as de Ali *et al.* (2016b) e Al-Mansob *et al.* (2017), que observaram aglomerados de nanoalumina com dimensões entre 1 e 8 micrômetros ao investigarem matrizes asfálticas modificadas com teores entre 2% e 7% de nano- Al_2O_3 .

4.2.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.6 e a Figura 4.7 exibem os espectros de raios-X obtidos para as diferentes concentrações de nanoalumina nas matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, considerando o comparativo com o pó de Al_2O_3 .

Figura 4.6: Difratograma de raios-X (Intensidade do feixe *versus* 2θ) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.

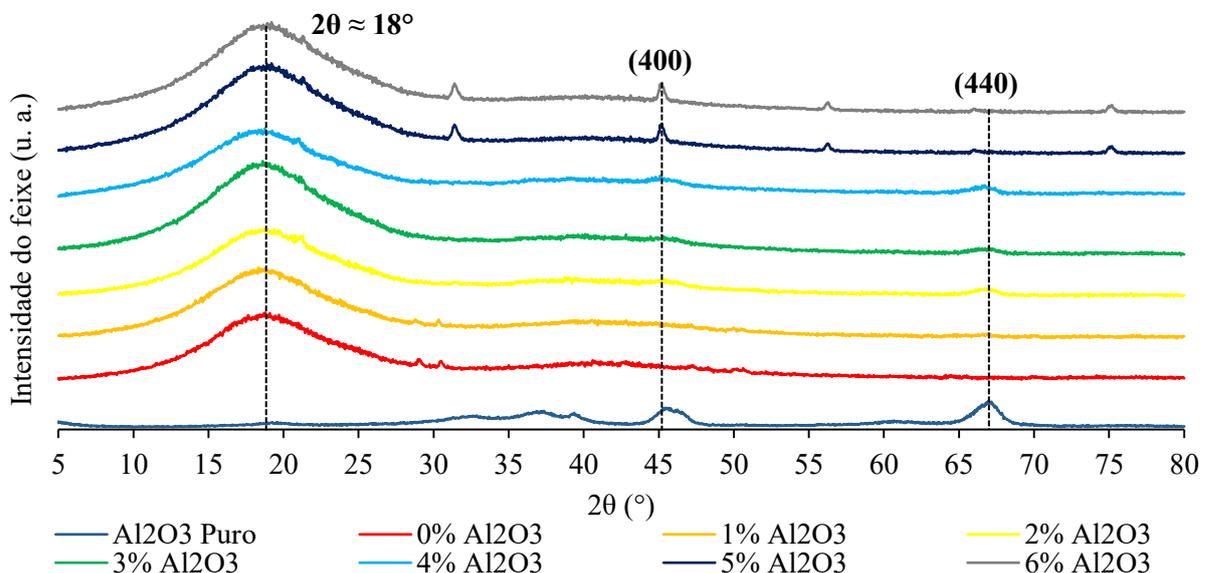
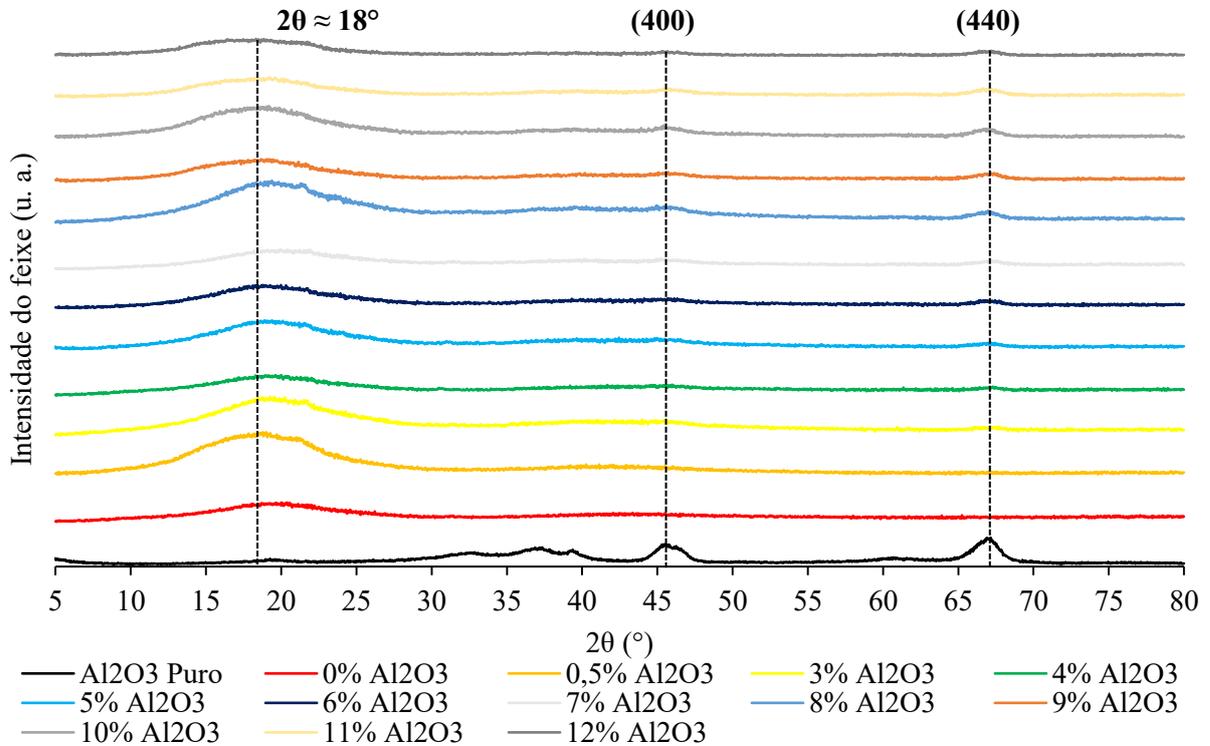


Figura 4.7: Difratograma de raios-X (Intensidade do feixe *versus* 2θ) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



A partir dos difratogramas da Figura 4.6 e da Figura 4.7, é possível constatar que as matrizes de CAP 50/70 e o Poliflex 60/85-E de referência não apresentam picos bem definidos, indicando uma estrutura amorfa. Sobretudo, o pico largo de todos os nanocompósitos próximo a $2\theta = 18^\circ$ refere-se à difração padrão de hidrocarbonetos saturados observáveis em materiais asfálticos (NAZARI; NEDERI; NEJAD, 2018; WANG *et al.*, 2020).

Além disso, constata-se que, à medida que a concentração de nanoalumina aumenta em ambas as matrizes asfálticas, observam-se ligeiros picos mais acentuados nas regiões de hkl igual a 400 e 440, que são os picos mais característicos da nanoalumina, mais perceptíveis a partir do teor de 4% de nano- Al_2O_3 , visto que o limite de detecção do equipamento utilizado é de 2%. Essa condição indica o surgimento de uma fase semicristalina nos nanocompósitos asfálticos produzidos, corroborando com os resultados de Ali *et al.* (2016b), Al-Mansob *et al.* (2017), Mubaraki (2019) e Bhat e Mir (2020).

Sobretudo, infere-se que o aumento da intensidade dos picos nas regiões de hkl igual a 400 e 440 se dá a partir do aumento da fração de nanopartículas de Al_2O_3 na matriz asfáltica. Apesar de se observar o surgimento de ligeiras fases semicristalinas, a presença da nanoalumina

nos ligantes investigados não provoca alterações substanciais na estrutura polimérica dos nanocompósitos, mantendo, portanto, a disposição predominantemente amorfa da matriz asfáltica original.

4.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) permitiu a identificação dos compostos químicos comumente detectados nos materiais asfálticos. Na Figura 4.8 e na Figura 4.9 é possível observar as espectroscopias de infravermelho obtidas para as diferentes concentrações de nanoalumina nas matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, considerando o comparativo com o pó de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Figura 4.8: Espectroscopia de infravermelho (Transmitância *versus* número de onda) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.

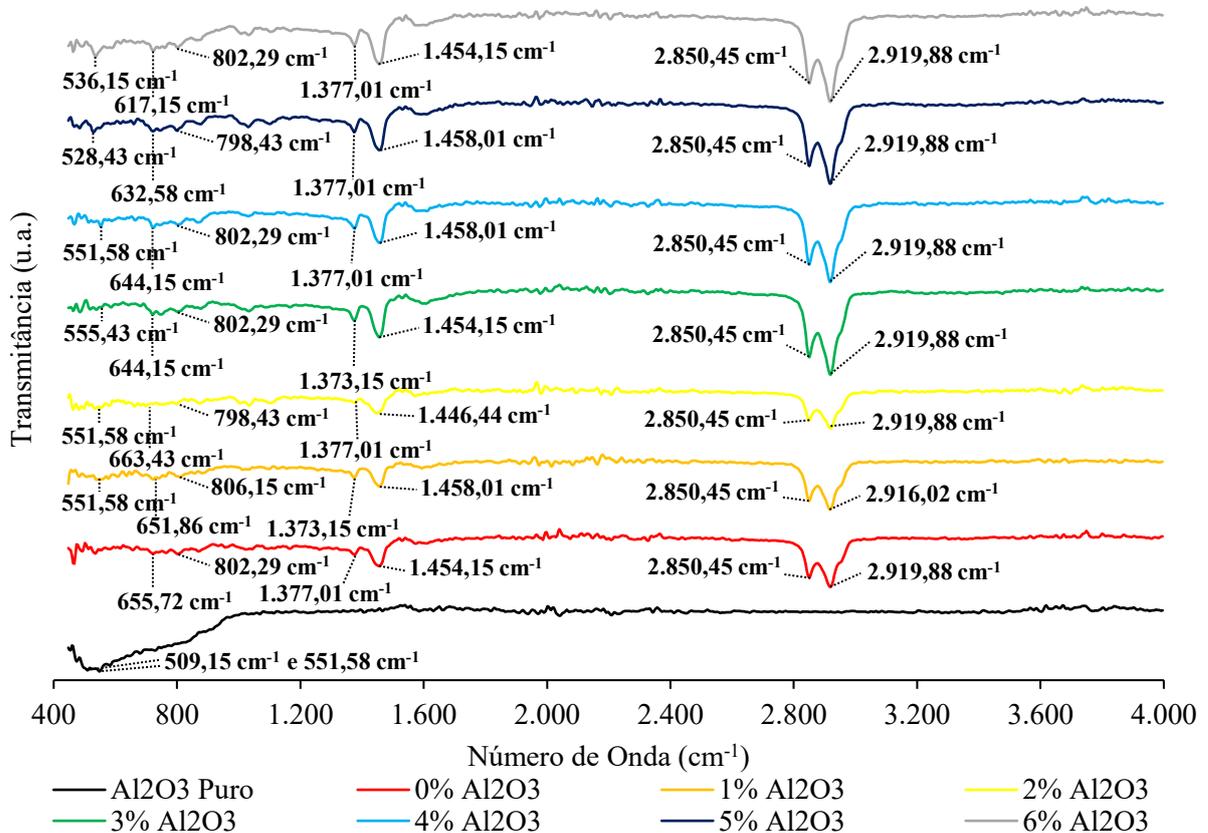
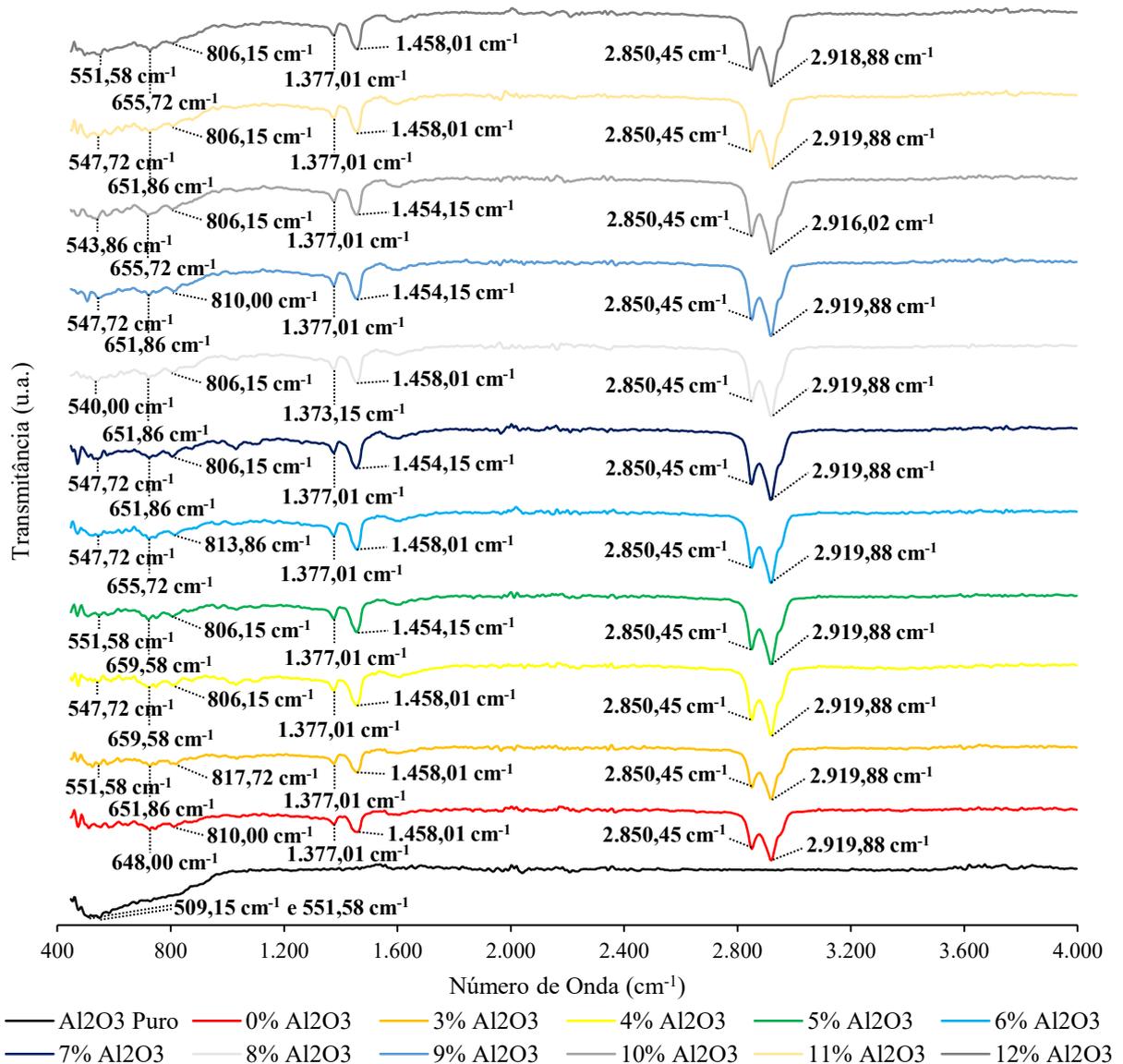


Figura 4.9: Espectroscopia de infravermelho (Transmitância *versus* número de onda) do pó de óxido de alumínio (Al_2O_3), do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



Em ambas as matrizes asfálticas (Figura 4.8 e Figura 4.9) é possível observar dois grandes picos entre $2.850,45 \text{ cm}^{-1}$ e $2.919,48 \text{ cm}^{-1}$, que são característicos de materiais asfálticos devido ao alongamento das vibrações das cadeias alifáticas dos grupos C-H presentes nas amostras (CH_2 e CH_3 simétricos e assimétricos). Os picos menos acentuados na região central (entre $1.373,15 \text{ cm}^{-1}$ e $1.458,15 \text{ cm}^{-1}$) correspondem ao grupo C-H com o alongamento de vibrações dos grupos terminais de CH_3 . Essas observações corroboram com os resultados obtidos nos trabalhos de Ali *et al.* (2016b), Al-Mansob *et al.* (2017) e Mubarak (2019).

Por sua vez, os picos entre $617,15\text{ cm}^{-1}$ e 817 cm^{-1} são associados às ligações C-H do anel de benzeno, enquanto o pico na região de $551,58\text{ cm}^{-1}$ (com algumas movimentações) corresponde ao alongamento de Al-O devido as nanopartículas de Al_2O_3 , corroborando com os resultados de Nazari, Naderi e Nejad (2018), que observaram que as nanopartículas promovem ligeiros picos correspondentes aos respectivos nanomateriais incorporados na matriz asfáltica.

No entanto, essas intensidades identificadas não induzem a qualquer mudança óbvia na posição dos picos de absorção característicos da matriz asfáltica, corroborando com os resultados de Li *et al.* (2019b) e Mubarak (2019), que indicam que a modificação de materiais asfálticos com nanopartículas induz a associações puramente físicas.

Em suma, observa-se que as nanopartículas de Al_2O_3 não promovem alterações químicas nas matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E investigadas.

4.3 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS

O intuito da modificação das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E com nanopartículas de Al_2O_3 está no desenvolvimento de nanocompósitos com melhor capacidade de condução térmica, principal objetivo do presente estudo, propiciando a concepção de materiais asfálticos com maior potencial de reparação ao dano por fadiga, pois a condução de calor nas misturas pode promover e induzir a recuperação ao serem adicionadas partículas termicamente condutivas.

Em função disso, foram realizados ensaios de condutividade térmica nos nanocompósitos asfálticos produzidos para verificar se parte das características condutivas das nanopartículas de Al_2O_3 são herdadas pela matriz asfáltica modificada.

Previamente à discussão dos resultados obtidos, é importante considerar o controle da temperatura ambiente durante a realização dos ensaios, uma vez que esse parâmetro é um fator que influencia nas medições. Considerando as amostras de CAP 50/70, a temperatura ambiente média resultante foi de $27,7\text{ }^\circ\text{C}$, com desvio padrão de $\pm 0,3\text{ }^\circ\text{C}$, ao passo que as amostras de Poliflex 60/85-E apresentaram uma temperatura ambiente média de $27,6\text{ }^\circ\text{C}$, com desvio padrão de $\pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir disso, a Figura 4.10 e a Figura 4.11 apresentam os resultados dos ensaios de condutividade térmica dos nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, considerando 6 medidas por amostra.

Figura 4.10: Condutividade térmica *versus* teor de nano- Al_2O_3 dos nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70.

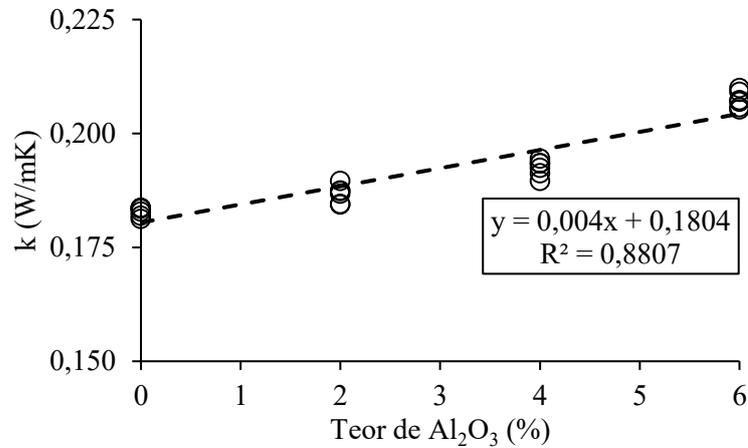
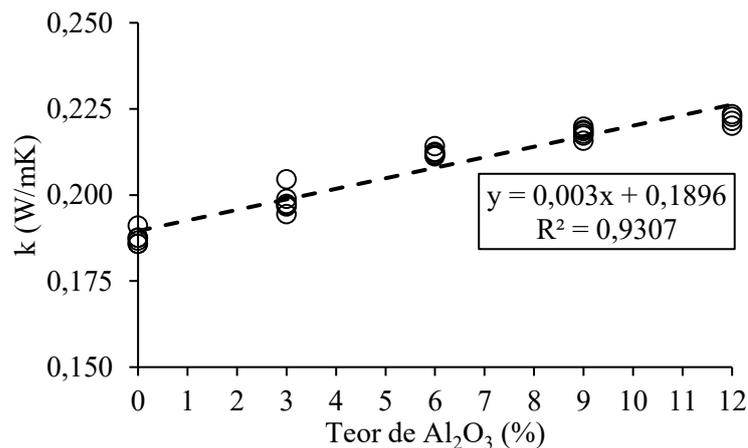


Figura 4.11: Condutividade térmica *versus* teor de nano- Al_2O_3 dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



A Figura 4.10 e a Figura 4.11 indicam que, em ambas as matrizes asfálticas, o incremento de nanopartículas no ligante asfáltico apresenta uma tendência de elevação do parâmetro de condutividade térmica. Considerando o CAP 50/70, essa evolução é da ordem de 13%, no comparativo entre a matriz de referência e o nanocompósito com 6% de Al_2O_3 . Já para o Poliflex 60/85-E esse aumento fica próximo de 18% quando comparados o ligante de referência e o nanocompósito com 12% de nanoalumina.

Ademais, observa-se que o Poliflex 60/85-E de referência apresenta uma condutividade térmica ligeiramente superior ao CAP 50/70 de referência, assim como indicam Zhang *et al.* (2019) em suas pesquisas com matrizes 60/80 modificadas por SBS e por um composto de grafite/polietilenoglicol expandido. Entretanto, diferentemente dos autores citados, o modificador empregado no presente estudo contribui mais significativamente para o

incremento da propriedade térmica na matriz de CAP 50/70, visto que a taxa de aumento da condução resulta em $0,00398 \text{ W/mK}/\%_{\text{nano}}$, enquanto para os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E esse valor é de $0,00296 \text{ W/mK}/\%_{\text{nano}}$. Infere-se que esse comportamento pode estar relacionado à rede polimérica do ligante com SBS.

Sobretudo, esses resultados indicam que foi possível produzir nanocompósitos mais condutivos, uma vez que parte das propriedades de condutividade térmica das nanopartículas de Al_2O_3 , com valores entre 30 W/mK e 35 W/mK (VASHEGHANI *et al.*, 2011; CHOI; KIM, 2013; SENTHILRAJA; VIJAYAKUMAR; GANGADEVI; 2015; GUAN *et al.*, 2016), são transferidas para os nanocompósitos asfálticos produzidos, o que melhora a capacidade que as matrizes apresentam de conduzir calor, assim como ocorre nos estudos de Wen *et al.* (2020) ao investigarem matrizes asfálticas com grau de penetração 60/80 modificadas por SBS e micropartículas de alumina.

De acordo com Wen *et al.* (2020), com 50% em volume de micropartículas de alumina em relação ao conteúdo de polímero (8% em peso de ligante), os compósitos atingem $0,99 \text{ W/mK}$, contra $0,20 \text{ W/mK}$ da mistura asfáltica de referência, ou seja, uma elevação de 395% da condutividade térmica inicial. Contudo, os autores citados utilizaram uma técnica de modificação da matriz asfáltica que envolvia a pré-mistura inicial das partículas de SBS com as micropartículas de alumina ($7 \mu\text{m}$), diferentemente da presente pesquisa que empregou o uso de um ligante asfáltico modificado por SBS comercial e nanoalumina (20 nm).

Esse aumento da condutividade térmica das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E a partir da incorporação de nanoalumina propicia o desenvolvimento de materiais asfálticos com propensão a maior potencial de *healing*, isso é, melhor capacidade de recuperação dos danos sofridos. Sobretudo, o aumento da propagação de calor nas misturas asfálticas acelera o processo de difusão molecular que ocorre nas superfícies das microfissuras, reparando as discontinuidades observadas nos materiais e restaurando parte das funcionalidades do revestimento, condições essas que implicam em reduções dos custos de manutenção e prolongamento da vida útil da estrutura.

4.4 ETAPA 4: DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS

Apesar da constatação do melhoramento da condutividade térmica das matrizes asfálticas investigadas, é necessário determinar as propriedades dos nanocompósitos produzidos, verificando se a nanoalumina é prejudicial ou não aos parâmetros que determinam

o desempenho quanto a suscetibilidade à deformação permanente e a tolerância do material ao dano por fadiga, além de outras características para compreender os efeitos do nanomaterial nos ligantes selecionados.

Nas seções a seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos das propriedades das matrizes asfálticas em amostras virgens e envelhecidas a curto prazo. Após o processo de envelhecimento no RTFOT e determinação da variação de massa, foi realizada uma fase de avaliação empírica, que se baseou nos testes de estabilidade ao armazenamento e recuperação elástica. Por sua vez, a avaliação mecânica e reológica ocorreu a partir de ensaios para a determinação da viscosidade aparente, do grau de desempenho (PG), da suscetibilidade do material a deformações permanentes, da tolerância do material ao dano por fadiga e do comportamento reológico em temperaturas intermediárias.

4.4.1 Variação de massa

Com o objetivo de verificar um dos indicativos da resistência dos nanocompósitos produzidos ao envelhecimento, os resultados da perda de massa para as matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E podem ser observados a partir da Figura 4.12 e da Figura 4.13, respectivamente.

Figura 4.12: Perda de massa *versus* percentual de incorporação de nanoalumina resultante do envelhecimento a curto prazo, considerando a matriz de CAP 50/70.

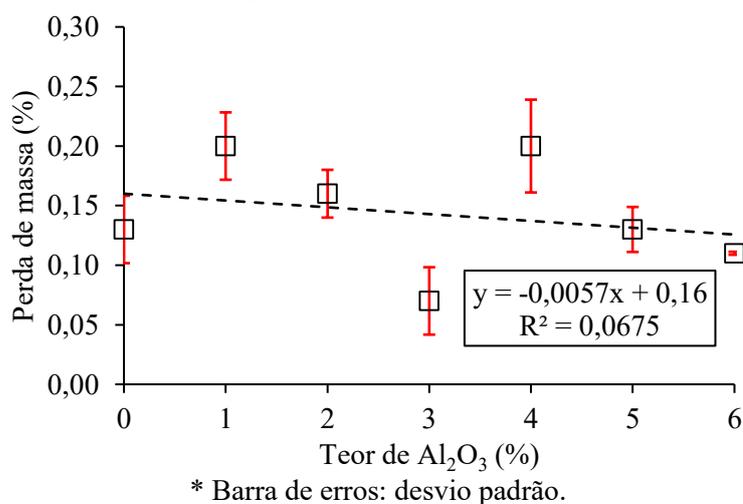
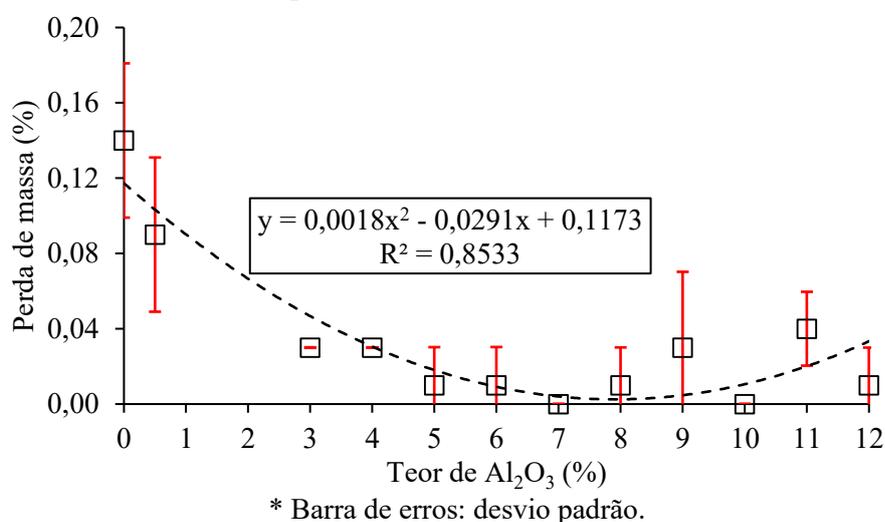


Figura 4.13: Perda de massa *versus* percentual de incorporação de nanoalumina resultante do envelhecimento a curto prazo, considerando a matriz de Poliflex 60/85-E.



A partir dos resultados indicados na Figura 4.12 e na Figura 4.13, observa-se que os ligantes asfálticos de referência (50/70 e Poliflex 60/85-E) e os nanocompósitos em todos os teores estão em conformidade com a variação máxima de $\pm 1,00\%$ da norma AASHTO M 320 (AASHTO, 2017a), além da variação máxima de $\pm 0,50\%$ da Resolução nº 19 da ANP (2005) para o CAP 50/70 e $\pm 1,00\%$ da Resolução nº 32 da ANP (2010) para o Poliflex 60/85-E.

Com relação à matriz asfáltica de CAP 50/70, a Figura 4.12 indica que essa apresenta um resultado médio de todos os teores na faixa de 0,14% (desvio padrão de $\pm 0,05\%$). Sobretudo, os valores obtidos indicam que a presença da nanoalumina no CAP 50/70 não altera significativamente a perda de massa no envelhecimento a curto prazo, comportamento esse que pode ser constatado a partir do comparativo do desvio padrão entre as amostras.

Já a matriz de Poliflex 60/85-E (Figura 4.13) exibe uma redução significativa em função do aumento do teor de incorporação de nanoalumina, com uma média de todos os teores na faixa de 0,03% (desvio padrão de $\pm 0,03\%$). Essa redução é da ordem de 4,7 vezes em relação ao ligante asfáltico de referência.

Infer-se que essa redução da perda de massa deve-se principalmente ao fato de que as nanopartículas de Al₂O₃ reduzem a nanoporosidade da *interface* polímero-ligante, o que retarda a infiltração e difusão do oxigênio na matriz de Poliflex 60/85-E. Sobretudo, esse comportamento impede que os componentes voláteis sejam perdidos e reduz a perda de massa, corroborando com os resultados de Zhang *et al.* (2017) e Zhu, Zhang e Zhang (2019) ao investigarem matrizes asfálticas modificadas por polímero SBS e nanomateriais.

Em síntese, constata-se que nanoalumina não oferece prejuízos ao indicativo da resistência ao envelhecimento das matrizes asfálticas investigadas, e beneficia esse comportamento no Poliflex 60/85-E.

4.4.2 Estabilidade ao armazenamento

Para quantificar a estabilidade ao armazenamento dos nanocompósitos produzidos, a Tabela 4.5 apresenta os resultados dos ensaios de separação de fases das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E investigadas.

Tabela 4.5: Diferença do ponto de amolecimento entre o fundo e o topo dos nanocompósitos de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E após o teste de estabilidade ao armazenamento.

Matriz asfáltica	Teor (%)	Diferença do ponto de amolecimento (°C)
CAP 50-70	6%	0,2 (desvio padrão de $\pm 0,07$)
Poliflex 60/85-E	0%	4,9 ¹
Poliflex 60/85-E	12%	0,5 (desvio padrão de $\pm 0,18$)

¹Laudo do fabricante.

Conforme apresenta a Tabela 4.5, as diferenças entre os pontos de amolecimento dos ligantes ficam abaixo do limite máximo de 5 °C estabelecido na Resolução nº 32 da ANP (2010) em ambas as matrizes estudadas. Outras pesquisas (MUBARIKI *et al.*, 2016; ALI *et al.*, 2017; ALBRKA, 2018; AKBARI; MODARRES, 2018) também constataram a adequada estabilidade da matriz asfáltica modificada com nanopartículas de óxido de alumínio, com melhores resultados por parte do teor de incorporação de 5% de nanomaterial.

De acordo com o laudo do Poliflex 60/85-E, observa-se que o resultado do ensaio de estabilidade ao armazenamento do ligante é de 4,9 °C, enquanto que na presente pesquisa o resultado médio para a incorporação de 12% de nanomaterial é de 0,5 °C. Essa redução de temperatura indica que houve um melhoramento da estabilidade ao armazenamento a partir da adição da nanoalumina, com redução próxima de 90% no ponto de amolecimento resultante.

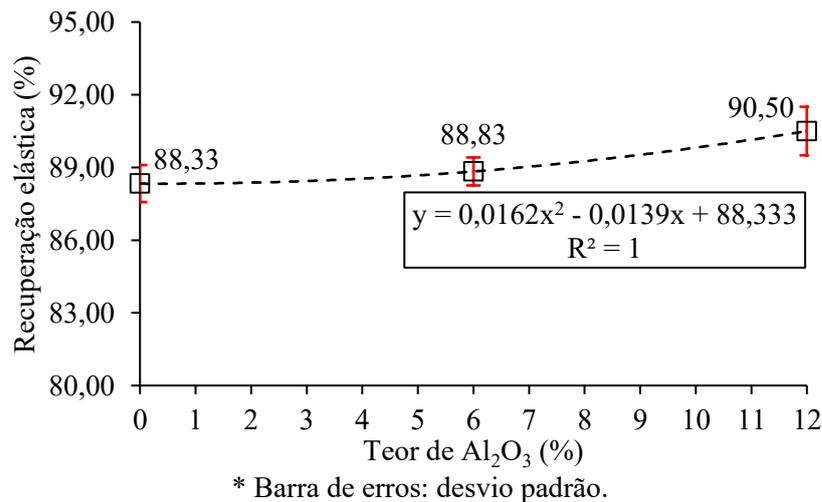
Sobretudo, infere-se que esse melhoramento se deu a partir da redução da diferença de densidade entre a matriz asfáltica e o polímero causada pela presença das nanopartículas de Al₂O₃. Conclusões semelhantes foram obtidas por Golestani *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016) ao investigarem matrizes modificadas por SBS e nanomateriais.

Portanto, conclui-se que a presença da nanoalumina nas matrizes asfálticas investigadas não traz prejuízos à estabilidade ao armazenamento dos nanocompósitos produzidos e melhora esse comportamento no Poliflex 60/85-E.

4.4.3 Recuperação elástica

Com relação à contribuição da nanoalumina para o auxílio ou prejuízo da interação dos elastômeros com a matriz asfáltica, a Figura 4.14 apresenta os resultados de recuperação elástica dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, bem como a função que descreve o comportamento da curva da propriedade.

Figura 4.14: Recuperação elástica dos nanocompósitos *versus* teor de nano- Al_2O_3 , considerando a matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



A partir da Figura 4.14, constata-se que a inserção de nanopartículas de Al_2O_3 na matriz modificada com polímero provoca um ligeiro melhoramento da recuperação elástica, acentuando as propriedades do SBS na ordem de 2%, considerando o comparativo entre o nanocompósito com 12% de incorporação de nanoalumina e o ligante de referência.

Sobretudo, esse ligeiro incremento pode estar relacionado a melhora da estabilidade de fases provocada pela ação do nanomaterial, que reduz a diferença de densidade entre a matriz asfáltica e o polímero e repercute em uma redução do efeito de aglomeração das partículas de SBS, influenciando no melhor comportamento elástico. Resultados semelhantes são indicados nos estudos de Golestani *et al.* (2015), Zhang *et al.* (2016) e Mortezaei, Shabani e Mohammadian-Gerzaz (2020) com ligantes asfálticos modificados com SBS e nanopartículas.

Com isso, verificou-se que os impactos das nanopartículas de Al_2O_3 quanto à recuperação elástica na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E são positivos, evidenciando um ligeiro melhoramento da resposta elástica nos nanocompósitos produzidos.

4.4.4 Viscosidade aparente

A Figura 4.15 e a Figura 4.16 exibem o comportamento da resistência ao fluxo a partir da elevação do teor de nanoalumina para as diferentes temperaturas analisadas, considerando as matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente.

Figura 4.15: Viscosidade aparente *versus* teor de nano- Al_2O_3 em função da temperatura individualizada da matriz asfáltica de CAP 50/70.

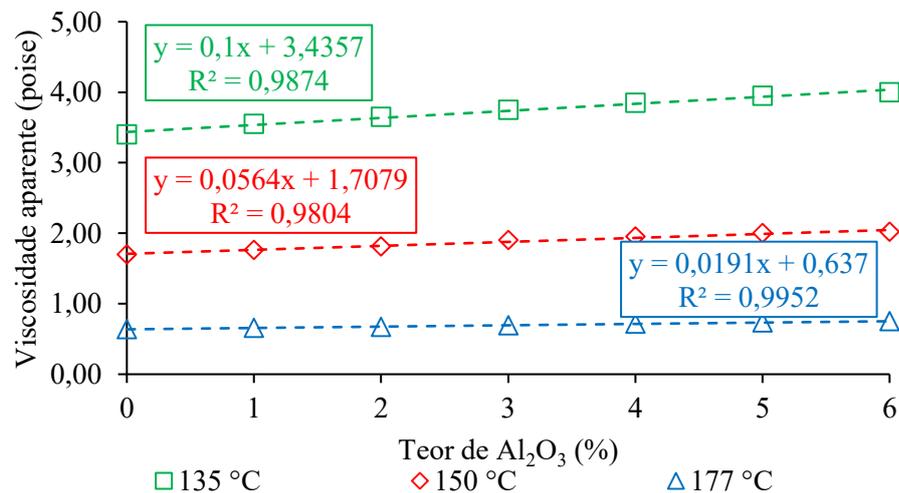
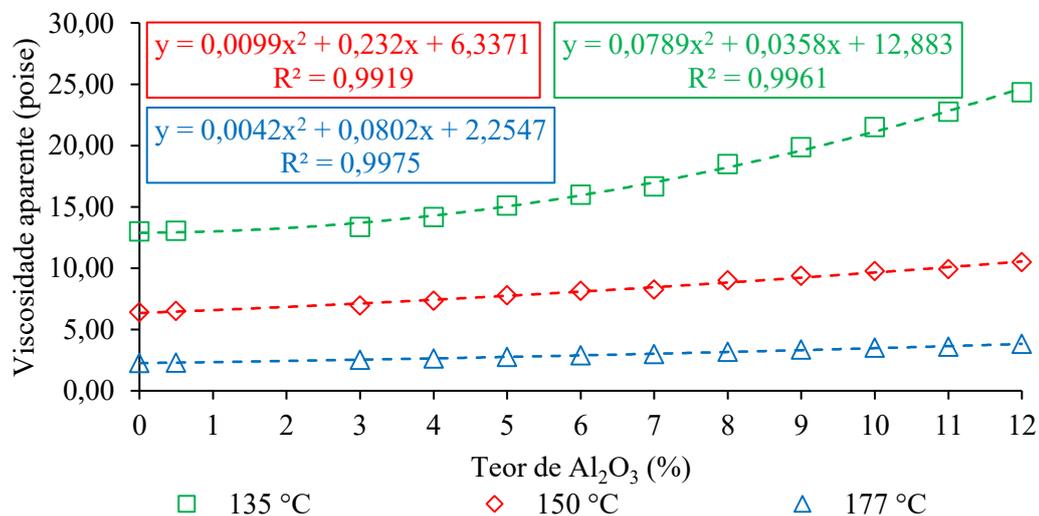


Figura 4.16: Viscosidade aparente *versus* teor de nano- Al_2O_3 em função da temperatura individualizada da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



De acordo com a Figura 4.15 e com a Figura 4.16, observa-se que, em ambas as matrizes asfálticas, a incorporação de nanoalumina resulta em acréscimos da viscosidade aparente em todas as temperaturas investigadas.

Sobretudo, nenhum nanocompósito de CAP 50/70 ultrapassa o limite de 3,0 Pa.s (30 Poise) a 135 °C, especificado com o intuito de propiciar um nível adequado de trabalhabilidade e bombeamento de material, no entanto, a incorporação de nanoalumina acarreta alterações das faixas de temperatura de mistura/usinagem e compactação em relação à matriz supracitada.

Analogamente, o aumento do teor de nanomaterial na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E resulta na elevação das temperaturas de mínima de compactação, faixa de mistura e mistura ideal preconizadas pela fabricante do ligante, determinadas pelas viscosidades de 6,452 P, 2,884 P a 3,494 P e 3,189 P, respectivamente. A partir disso, a Tabela 4.6 e a Tabela 4.7 apresentam as alterações das faixas destacadas em relação às matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, considerando os diferentes teores de nano- Al_2O_3 empregados.

Tabela 4.6: Faixas de temperaturas de mistura/usinagem e compactação para a matriz asfáltica de CAP 50/70 de referência e nanomodificada com diferentes teores de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Teor de nanopartícula (%)	Faixa de compactação (°C)	Faixa de mistura (°C)
0%	136,7 - 141,5	147,8 - 153,8
1%	137,5 - 142,3	148,7 - 154,5
2%	138,2 - 143,0	149,4 - 155,3
3%	139,0 - 143,9	150,3 - 156,3
4%	139,5 - 144,5	151,0 - 156,8
5%	140,2 - 145,0	151,5 - 157,5
6%	140,4 - 145,3	152,0 - 157,7

Tabela 4.7: Temperaturas de mínima de compactação, faixa de mistura e mistura ideal para a matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E de referência e nanomodificada com diferentes teores de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Teor de nanopartícula (%)	Mínima de compactação (°C)	Faixa de mistura (°C)	Mistura ideal (°C)
0%	150,0	165,2 - 170,3	167,5
0,5%	150,5	165,7 - 170,8	167,8
3%	150,8	165,8 - 171,0	168,0
4%	151,8	167,8 - 173,0	170,7
5%	153,3	169,0 - 174,5	171,5
6%	154,5	170,5 - 175,8	173,0
7%	155,8	171,5 - 176,8	174,0
8%	156,5	172,3 - 177,0	174,7
9%	158,5	174,0 - 177,0	177,0
10%	159,6	175,2 - 177,0	177,0
11%	160,8	176,3 - 177,0	177,0
12%	161,5	176,8 - 177,0	177,0

A Tabela 4.6 aponta que a incorporação de 6% de Al_2O_3 acarreta um acréscimo aproximado na temperatura de compactação e mistura de 4 °C e 5 °C, respectivamente, o que corresponde a uma elevação próxima de 3% em relação à matriz de referência.

Por sua vez, a Tabela 4.7 destaca que a incorporação de 12% de nanoalumina resulta em um acréscimo aproximado das temperaturas de mínima de compactação, faixa de mistura e mistura ideal de 12 °C, 12 °C e 10 °C, correspondendo a um incremento de 8%, 7% e 6%, respectivamente, em relação à matriz de referência. A fixação da temperatura máxima de mistura de 177 °C nos teores entre 8% e 12% correspondem aos valores de viscosidade que ficam abaixo dos números preconizados pelo fabricante, indicado no laudo que a temperatura do ligante não deve exceder a 177 °C.

Sobretudo, o aumento da viscosidade é resultado da resistência ao fluxo do ligante provocado pelo nanomaterial em ambas as matrizes investigadas, pois o movimento das cadeias das moléculas asfálticas é obstruído devido à presença dos cristais individuais do nanomaterial incorporado. Outros autores como Ali *et al.* (2016b), Mubariki *et al.* (2016), Ali *et al.* (2017), Al-Mansob *et al.* (2017), Akbari e Modarres (2018) e Bhat e Mir (2020) também constataram a elevação da viscosidade em função do acréscimo de nanopartículas de óxido de alumínio nas matrizes asfálticas.

Sendo assim, constata-se que o aumento da viscosidade com o incremento de nanopartículas de Al_2O_3 em ambas as matrizes asfálticas investigadas eleva o custo energético necessário para atingir as temperaturas de mistura e compactação. Contudo, viscosidades mais elevadas também são um indicativo do melhoramento da contribuição do ligante asfáltico na resistência às deformações permanentes.

4.4.5 Grau de desempenho (PG)

No que concerne a verificação do efeito da nanoalumina na classificação PG das matrizes asfálticas, a Figura 4.17 e a Figura 4.18 apresentam os resultados de *Continuous Grade* dos nanocompósitos de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, nas condições virgem e envelhecida a curto prazo. Por sua vez, o APÊNDICE A apresenta as curvas de evolução do $|G^*|/\text{sen } \delta$ nas diferentes temperaturas de ensaio para as condições virgem e envelhecida a curto prazo das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, complementando as discussões desta seção.

Figura 4.17: *Continuous Grade* (temperatura estimada de falha) e classificação PG da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3).

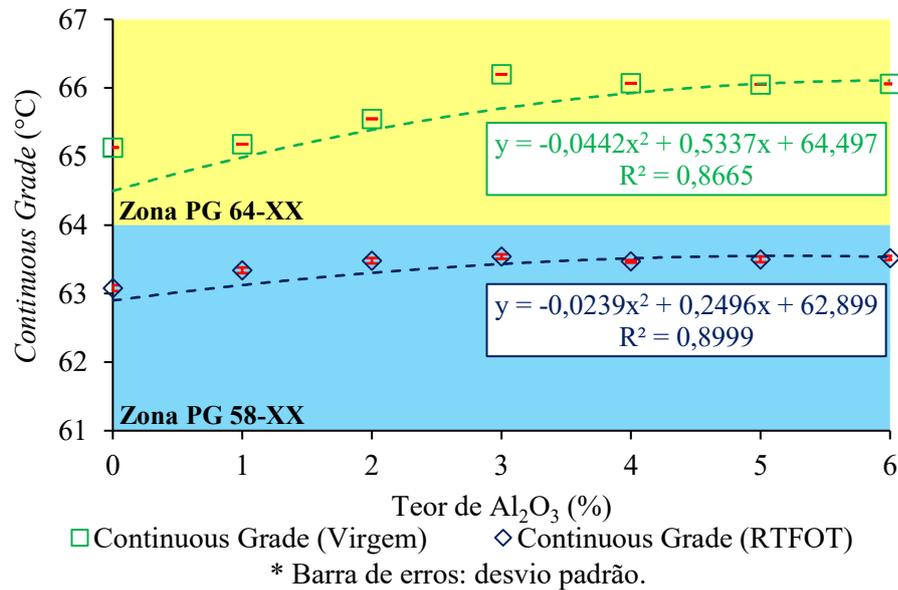
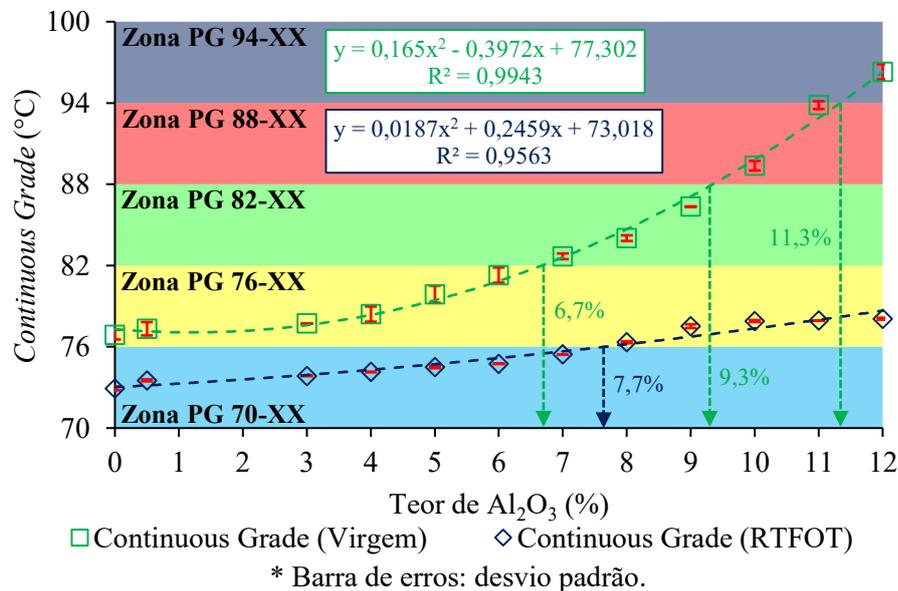


Figura 4.18: *Continuous Grade* (temperatura estimada de falha) e classificação PG da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3).



É possível constatar, a partir da Figura 4.17, que há um ligeiro incremento do *Continuous Grade* a partir da incorporação de nano- Al_2O_3 na matriz asfáltica de CAP 50/70. As funções que descrevem a tendência do comportamento da evolução da temperatura estimada de falha indicam um platô de incorporação entre 5% e 6% de nanoalumina.

Sobretudo, o incremento do *Continuous Grade* é da ordem de 1 °C para a condição virgem e de 0,5 °C para a condição de envelhecimento a curto prazo, o que representa uma elevação próxima de 2% e 1%, respectivamente, no comparativo entre a matriz de referência e o nanocompósito com 6% de Al₂O₃. Todos os nanocompósitos em condição virgem resultam em um PG 64-XX, enquanto na condição envelhecida esse resultado é de PG 58-XX.

Observa-se que incrementos de 2% e 1% no desempenho da matriz de CAP 50/70 nas condições virgem e envelhecida a curto prazo, respectivamente, correspondem a alterações pouco significativas, diferentemente do que apontam as pesquisas de Ali *et al.* (2016a) e Ali *et al.* (2016b), que observaram um acréscimo de 13% da temperatura de falha em ligantes virgens modificados com 5% de nanoalumina, e de Bhat e Mir (2020), que alcançaram evoluções próximas de 46% com um teor de modificação de 2% de nano-Al₂O₃.

Essa diferença de desempenho pode estar relacionada à natureza do ligante e do nanomodificador empregados, conforme apontam Liu, Li e Zhang (2018). Sobretudo, Ali *et al.* (2016a), Ali *et al.* (2016b) e Bhat e Mir (2020), além de trabalharem com uma matriz asfáltica de origem distinta à utilizada na presente pesquisa, também utilizaram nanopartículas de óxido de alumínio com morfologias e tamanhos diferentes.

Por sua vez, a Figura 4.18 indica que, a partir da incorporação de nano-Al₂O₃, há um incremento significativo no *Continuous Grade* da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E, principalmente para a condição virgem de ensaio, que resulta em um aumento de 20 °C (cerca de 25%) com a incorporação de 12% de nanoalumina em relação ao aglutinante de referência. Para os nanocompósitos envelhecidos a curto prazo, o aumento do *Continuous Grade* com a incorporação de 12% de óxido de alumínio é da ordem de 5 °C (cerca de 7%). Diferentemente da matriz de CAP 50/70, o comportamento dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E permanece mais próximo dos resultados de Ali *et al.* (2016a) e Ali *et al.* (2016b), que observaram um acréscimo de 13% da temperatura de falha em ligantes modificados com 5% de nanoalumina.

Ademais, as curvas de tendência apontam que, para o estado virgem, as classificações PG 82-XX, 88-XX e 94-XX correspondem aos teores de incorporação de 6,7%, 9,3% e 11,3%, enquanto para o estado de envelhecimento no RTFOT a classificação PG 76-XX é representada pelo teor de 7,7% de Al₂O₃. Todas as correlações indicam uma tendência crescente no aprimoramento do grau de desempenho com o aumento do teor de nanomaterial.

Sobretudo, essa diferença de desempenho entre as matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E pode ser explicada pela melhor estabilidade de fases provocada pelas

características da nanoalumina no segundo ligante, impedindo aglomerações do polímero e mantendo a adequada distribuição das partículas de SBS no nanocompósito resultante. Esse comportamento amplifica a ação do polímero e melhora as propriedades resultantes nas amostras produzidas, corroborando com as observações de Golestani, Nejad e Galooyak (2012), Golestani *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016) ao investigarem matrizes asfálticas modificadas com SBS e nanopartículas.

Além dos parâmetros convencionais, foi possível analisar o índice de envelhecimento (AI) dos ligantes asfálticos de referência e dos nanocompósitos das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E. Observou-se que, para os nanocompósitos de CAP 50/70, os valores de AI apresentaram uma tendência de manutenção dos resultados em função do aumento do teor de nanoalumina para todas as temperaturas de ensaio. A maior redução do índice de envelhecimento foi de 2%, considerando o comparativo entre o ligante de referência (1,49) e o nanocompósito com 6% de incorporação de nano- Al_2O_3 (1,46) na temperatura de 88 °C.

Por sua vez, para a matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E, constatou-se uma tendência de queda nos valores de AI em função do aumento do teor de nanoalumina para todas as temperaturas de ensaio, o que caracterizou menores oxidação e tendência ao envelhecimento. Em temperaturas mais elevadas é mais significativa a propensão de diminuição do AI, visto que a 76 °C, 82 °C e 88 °C essa redução ficou próxima de 30%, considerando o comparativo entre o ligante de referência (1,48, 1,47 e 1,37, respectivamente) e o nanocompósito com 12% de nano- Al_2O_3 (1,05, 1,02 e 1,00, respectivamente).

Em síntese, observa-se que a incorporação de nanoalumina contribui para uma maior resistência à deformação permanente. Os nanocompósitos de CAP 50/70 não experimentam alterações significativas no *Continuous Grade*, enquanto no Poliflex 60/85-E há uma elevação considerável dessa propriedade com o aumento do teor de Al_2O_3 , o que melhora o comportamento em temperaturas elevadas. Esses resultados corroboram com as determinações da variação de massa, que apresentam a mesma tendência de evolução.

4.4.6 Suscetibilidade do material à deformação permanente

No que diz respeito às alterações na suscetibilidade à deformação permanente provocadas pela inserção da nanoalumina nas matrizes asfálticas investigadas, a Figura 4.19 apresenta os resultados da compliância não-recuperável e do percentual de recuperação dos nanocompósitos de CAP 50/70 ensaiados nas temperaturas de 58 °C e 64 °C, ao passo que a

Figura 4.20 apresenta os resultados desses mesmos parâmetros para os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E ensaiados nas temperaturas de 70 °C, 76 °C e 82 °C.

Figura 4.19: Comportamento da matriz asfáltica de CAP 50/70 na tensão de 3,2 kPa para as temperaturas de 58 °C e 64 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) compliância não-recuperável; (b) percentual de recuperação.

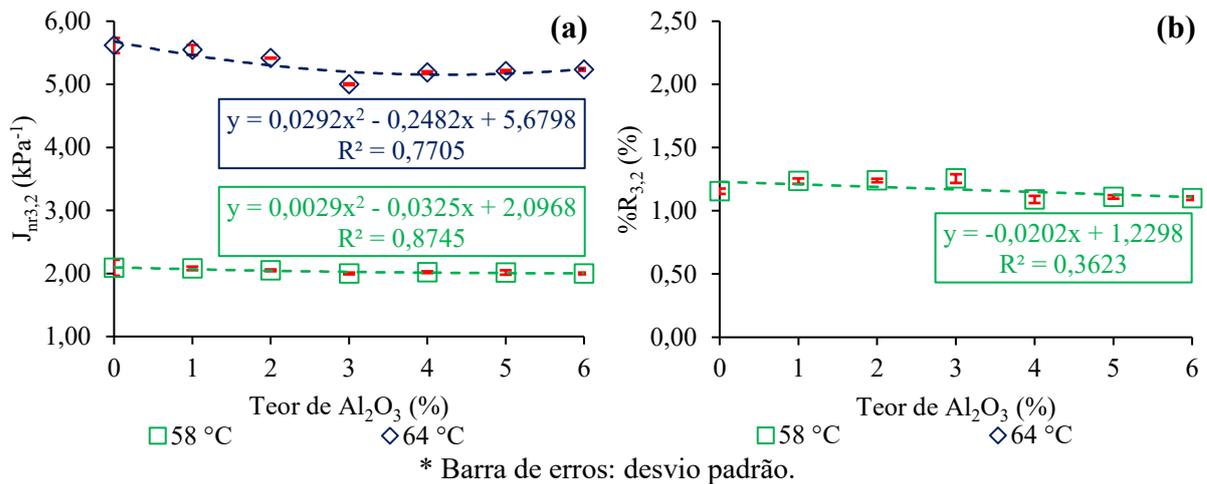
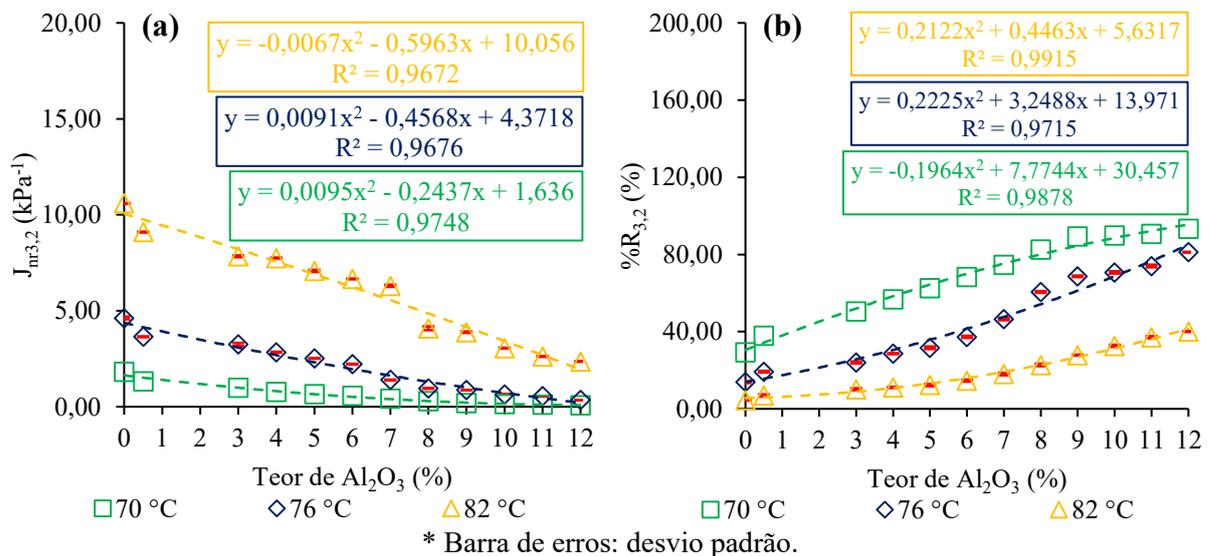


Figura 4.20: Comportamento da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E na tensão de 3,2 kPa para as temperaturas de 70 °C, 76 °C e 82 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) compliância não-recuperável; (b) percentual de recuperação.



Observa-se, a partir da Figura 4.19a, que a incorporação de nanoalumina na matriz asfáltica de CAP 50/70 apresenta uma ligeira tendência de reduzir o parâmetro da compliância não-recuperável na tensão de 3,2 kPa. Esse comportamento corrobora com os resultados de Ali *et al.* (2016b) e Mubaraki *et al.* (2016).

Os resultados da presente pesquisa apontam que a redução do $J_{nr3,2}$ foi menor que 12%, considerando o comparativo entre o teor de 3% (maior resultado) com o CAP 50/70 de referência, ambos na temperatura de 64 °C, enquanto Ali *et al.* (2016b) e Mubarak *et al.* (2016) experimentaram uma redução de 74% do parâmetro no comparativo entre o ligante de referência e o nanocompósito com 5% de nanoalumina. Ainda, para a temperatura de 58 °C, não houve alteração do $J_{nr3,2}$. Portanto, observa-se que a nanoalumina empregada no presente estudo associada ao CAP 50/70 não apresenta o mesmo efeito observado em outras pesquisas.

Em se tratando da porcentagem de recuperação na tensão de 3,2 kPa na matriz de CAP 50/70 (Figura 4.19b), constata-se que não houve uma alteração significativa do parâmetro, visto que a evolução de 1,16% de $\%R_{3,2}$ do CAP 50/70 de referência para 1,26% do nanocompósito com 12% de incorporação de nanoalumina é desprezível ao considerar o desvio padrão entre as amostras, diferentemente do que observaram Mubarak *et al.* (2016), que alcançaram resultados de recuperação de 69,23% para o teor de 5% de nanoalumina. Sobretudo, na temperatura de ensaio de 64 °C os valores de recuperação para os nanocompósitos de CAP 50/70 foram nulos.

Nesse contexto, as diferenças de desempenho do $J_{nr3,2}$ e do $\%R_{3,2}$ em relação a outras pesquisas podem estar relacionadas à natureza do ligante e da nanoalumina empregados, conforme apontam Liu, Li e Zhang (2018). Sobretudo, Ali *et al.* (2016a), Ali *et al.* (2016b) e Bhat e Mir (2020) trabalharam com uma matriz asfáltica de origem distinta à utilizada na presente pesquisa, além de que a morfologia e o tamanho do nanomaterial empregado também eram diferentes. Apesar dos incrementos nos valores de $J_{nr3,2}$ e $\%R_{3,2}$ serem inexpressivos no CAP 50/70, destaca-se que a nanoalumina mantém as propriedades do ligante asfáltico de referência.

Diferentemente do comportamento na matriz de CAP 50/70, observa-se, a partir da Figura 4.20a, que a nanoalumina provoca uma significativa tendência de redução dos valores de J_{nr} na tensão de 3,2 kPa conforme se aumenta o teor de nanomaterial no Poliflex 60/85-E para todas as temperaturas de ensaio, o que confere uma maior resistência ao acúmulo de deformações permanentes para os nanocompósitos produzidos.

No comparativo entre os valores do parâmetro $J_{nr3,2}$ em relação ao Poliflex 60/85-E de referência e ao nanocompósito com 12% de nanoalumina, essa redução é da ordem de 4,5, 13,3 e 22,8 vezes para as temperaturas de ensaio de 82 °C, 76 °C e 70 °C, respectivamente, corroborando com os resultados de Bhat e Mir (2020), que observaram reduções de 98% do parâmetro $J_{nr3,2}$ no nanocompósito com 2% de nano- Al_2O_3 .

Sobre a porcentagem de recuperação da matriz de Poliflex 60/85-E, observa-se, a partir da Figura 4.20b, que a nanoalumina provoca uma significativa tendência de elevação dos valores na tensão de 3,2 kPa em função do aumento do teor de nanomaterial, assim como concluem Bhat e Mir (2020). No comparativo entre os valores do parâmetro %R_{3,2} em relação ao ligante de referência e ao nanocompósito com 12% de nanoalumina, esse aumento foi da ordem de 3,2, 5,9 e 8,8 vezes para as temperaturas de 70 °C, 76 °C e 82 °C, respectivamente.

Sobretudo, o aprimoramento dos parâmetros que predizem a suscetibilidade à deformação permanente dos ligantes modificados com SBS e com diferentes teores de nanomateriais pode estar relacionado ao melhoramento da estrutura da rede polimérica na matriz modificada, assim como observado por Li *et al.* (2019b). Outros autores como Golestani *et al.* (2015) e Zhang *et al.* (2016) também concluem que a presença de nanomateriais e das propriedades de nanoescala impede a ação de aglomeração do SBS, o que amplifica a ação do modificador por meio do melhoramento da *interface* polímero/ligante.

A partir dos valores de compliância não-recuperável na tensão de 3,2 kPa obtidos nas temperaturas altas do PG, é possível classificar os nanocompósitos com base no nível de tráfego preconizado pela AASHTO M 332 (2020), conforme apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21: Classificação quanto ao nível de tráfego (AASHTO M 332, 2020) das amostras para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E em função da compliância não-recuperável para as diferentes temperaturas do PG.

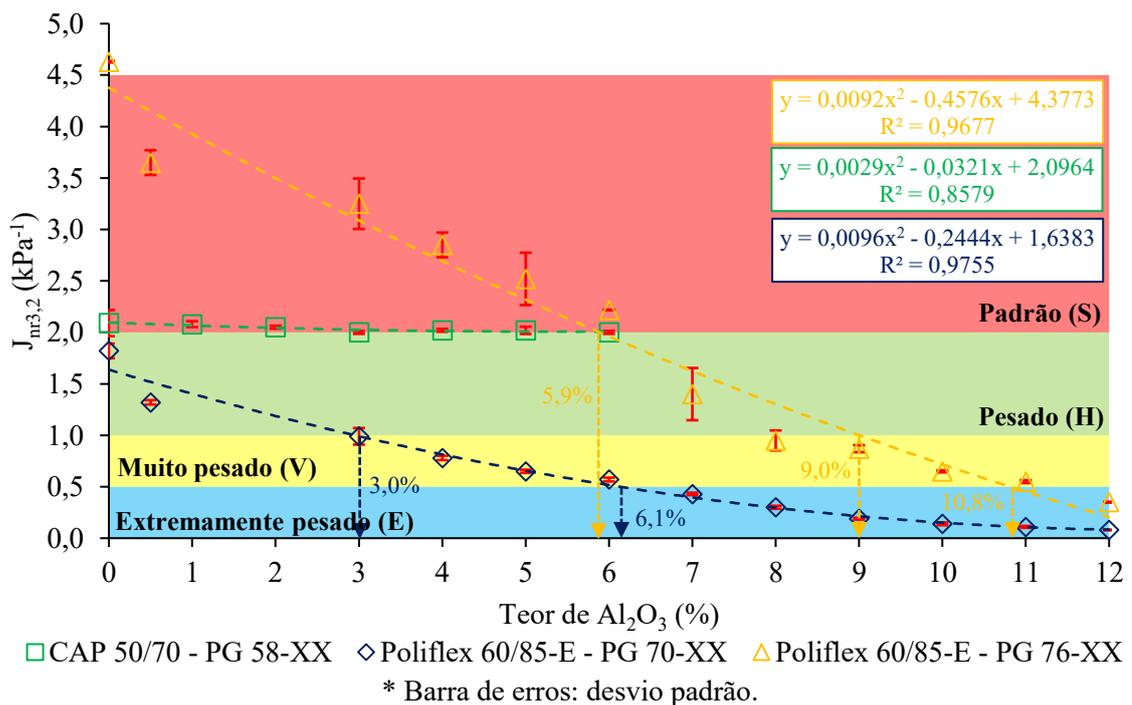
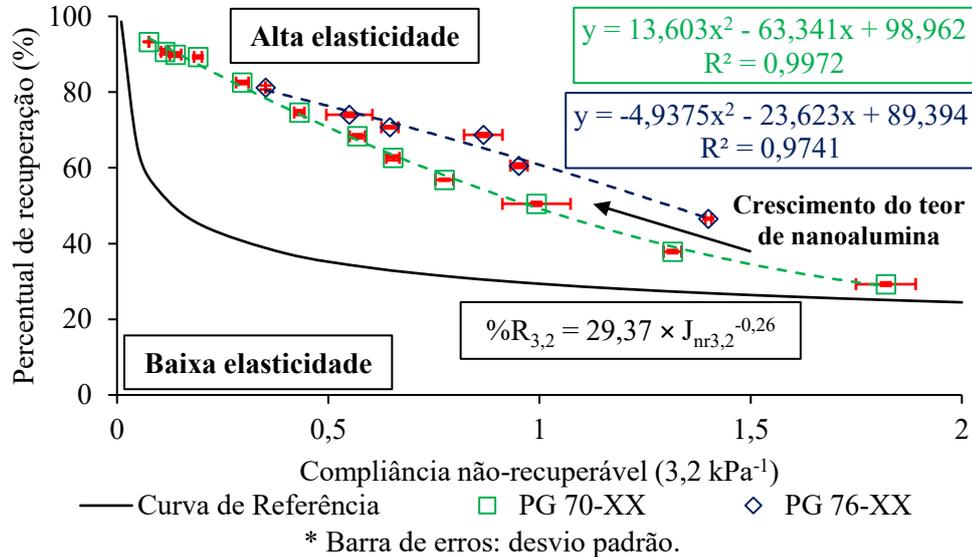


Figura 4.23: Curvas percentual de recuperação *versus* compliância não-recuperável a 3,2 kPa da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtidas nas temperaturas altas do PG.



A partir da Figura 4.22 é possível observar que nenhum nanocompósito da matriz asfáltica de CAP 50/70 classifica-se em zona de alta elasticidade, em função dos baixos valores de recuperação obtidos.

Em contrapartida, a Figura 4.23 evidencia que grande parte dos nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E classifica-se em zona de alta elasticidade, considerando as temperaturas de análise de PG 70-XX e PG 76-XX. Sobretudo, o crescimento do teor de nanoalumina das amostras dos pares ordenados se dá da direita para a esquerda, o que indica um melhoramento da propriedade com o acréscimo de nanomaterial. As amostras com 0% a 6% de nanoalumina foram suprimidas da curva de tendência do PG 76-XX por estarem fora do limite máximo de $2,0 \text{ kPa}^{-1}$ do parâmetro de $J_{nr3,2}$.

Infere-se que a nanoalumina apresenta um potencial muito significativo para o aprimoramento das propriedades elásticas já pré-existentes na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E. Esse melhoramento se dá devido às características nanométricas do óxido de alumínio, conforme apontam os estudos de Golestani, Nejad e Galooyak (2012), Golestani *et al.* (2015), Zhang *et al.* (2016) e Li *et al.* (2019b) já discutidos.

Com relação ao valor limite de $J_{nr,diff}$ de 75% preconizado pela AASHTO T 350 (AASHTO, 2019), foi possível observar que, para todas as amostras e em todas as temperaturas de ensaio, considerando a matriz de CAP 50/70, essa condição foi respeitada, com valores

médios da ordem de 10% (desvio padrão de $\pm 1,2\%$). Isso significa que os nanocompósitos dessa matriz não foram sensíveis à mudança de tensão.

Para os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, a maior parte dos resultados apontaram valores de $J_{nr,diff}$ superiores a 75% em todas as temperaturas analisadas, o que indicou que esses nanocompósitos foram sensíveis à mudança de tensão, corroborando com as investigações de Farias *et al.* (2016), Ghanoon, Tanzadeh e Mirsepahi (2020) e Mortezaei, Shabani e Mohammadian-Gerzar (2020) ao investigarem matrizes modificadas por polímero SBS e nanomateriais.

Sobretudo, essa maior sensibilidade não indica se a suscetibilidade do nanocompósito às deformações permanentes é mais favorável ou indesejável, pois esses resultados retratam apenas um indicativo da sensibilidade dos ligantes modificados ao nível de tensão.

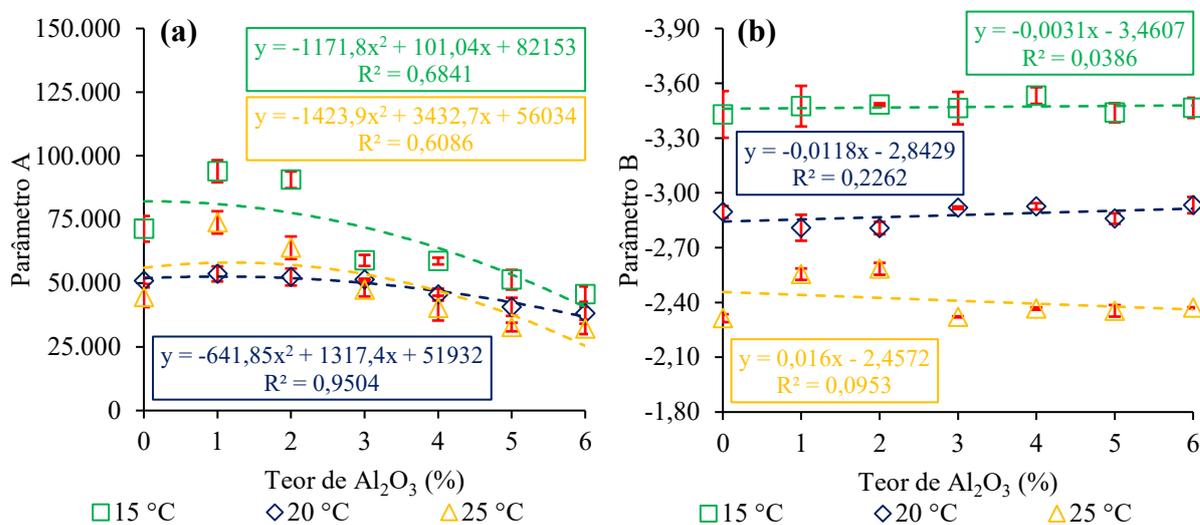
Por fim, a partir dos resultados de $J_{nr3,2}$, $\%R_{3,2}$ e $J_{nr,diff}$ e dos seus respectivos parâmetros classificatórios, observa-se que a incorporação de nanoalumina é benéfica para os parâmetros indicativos da suscetibilidade dos nanocompósitos à deformação permanente. A matriz de CAP 50/70 apresenta um ligeiro melhoramento da compliância não-recuperável e do percentual de recuperação até um teor ótimo de 3%, ao passo que os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E incrementam continuamente esses parâmetros com o aumento do teor de nanomaterial, não sendo possível observar um teor ótimo de incorporação.

Esses comportamentos indicados corroboram com as tendências de evolução da variação de massa e do grau de desempenho, visto que não são observadas alterações significativas na matriz de CAP 50/70, enquanto os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E apresentam alterações expressivas das propriedades analisadas.

4.4.7 Tolerância do material ao dano por fadiga

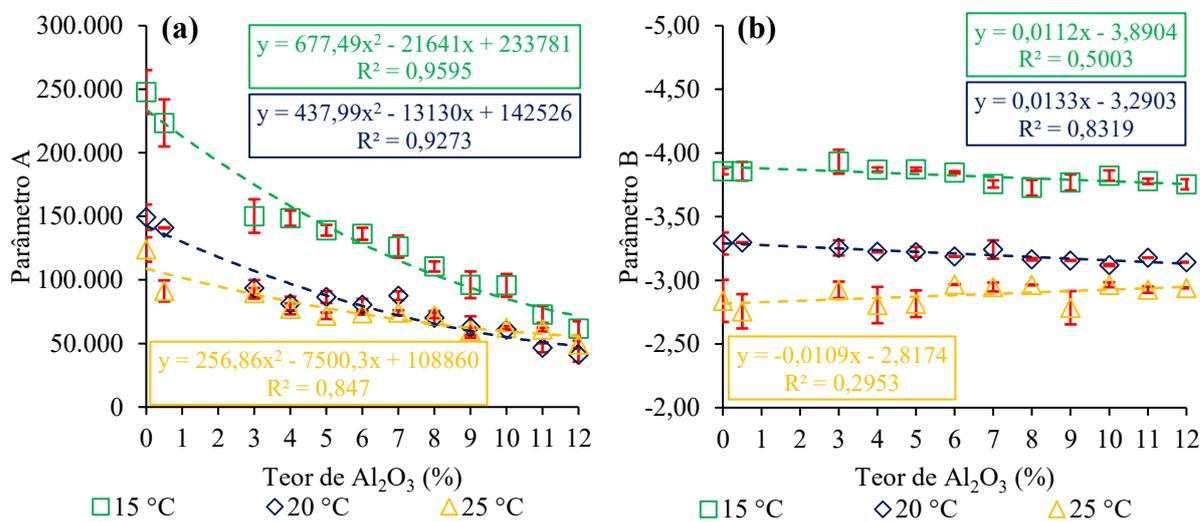
Para a análise da influência da inserção de nanoalumina na tolerância ao dano por fadiga das matrizes asfálticas investigadas, os resultados dos parâmetros A e B dos nanocompósitos de CAP 50/70 são apresentados na Figura 4.24, enquanto os resultados dos parâmetros A e B para o Poliflex 60/85-E são destacadas na Figura 4.25.

Figura 4.24: Comportamento da matriz asfáltica de CAP 50/70 para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) parâmetro A; (b) parâmetro B.



* Barra de erros: desvio padrão.

Figura 4.25: Comportamento da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C em função do teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) em relação a: (a) parâmetro A; (b) parâmetro B.



* Barra de erros: desvio padrão.

Pelo parâmetro A, conforme indica a Figura 4.24a, é possível observar que há uma ligeira tendência de aumento da preservação da integridade do material em função da incorporação de nanoalumina na matriz asfáltica de CAP 50/70 até um intervalo entre 1% e 2% em todas as temperaturas ensaiadas. No comparativo entre o ligante de referência e o nanocompósito com 1% de incorporação de nano- Al_2O_3 , esse incremento é da ordem de 32%,

5% e 66% para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente. Teores acima de 3% de Al₂O₃ prejudicam a integridade do material e resultam em valores do parâmetro A inferiores ao ligante asfáltico de referência.

Por sua vez, a análise do parâmetro B da matriz de CAP 50/70, conforme destacado pela Figura 4.24b, indica que os resultados apresentam-se praticamente constantes em todos os teores de análise, sofrendo pequenas variações nas porcentagens entre 1% e 2% nas temperaturas mais elevadas (20 °C e 25 °C), o que indica que a nanoalumina não altera a sensibilidade dos nanocompósitos de CAP 50/70 ao nível de deformação.

Em se tratando da matriz de Poliflex 60/85-E, pelo parâmetro A (Figura 4.25a) é possível inferir que, diferentemente da matriz asfáltica de CAP 50/70, há uma redução da preservação da integridade do material a partir da adição de nanoalumina. Qualquer teor de incorporação prejudica a integridade do material e resulta em valores de parâmetro A inferiores ao ligante asfáltico de referência, alcançando 75%, 67% e 66% de redução nas temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente, no comparativo entre a amostra de referência e o nanocompósito com 12% de nanoalumina.

Com relação aos valores do parâmetro B dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E (Figura 4.25b), observa-se, assim como no CAP 50/70, que eles se mantêm praticamente constantes em todas as temperaturas, sofrendo uma ligeira tendência de incremento em função do aumento do teor de incorporação na temperatura de 25 °C e uma pequena redução a 15 °C e 20 °C. Essa condição indica que a nanoalumina não altera significativamente a sensibilidade dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E ao nível de deformação.

De maneira geral, observa-se que, em ambas as matrizes asfálticas investigadas, temperaturas mais baixas resultam em maiores valores de parâmetro A e B, o que indica que nessa condição há uma maior preservação da integridade do nanocompósito e maior sensibilidade ao nível de deformação. O parâmetro A mais elevado em temperaturas menores se deve à maior rigidez inicial ($|G^*|_{\text{inicial}}$) das amostras nessa condição. De forma complementar, o APÊNDICE B traz as curvas de tensão-deformação da varredura de amplitude de deformações para os nanocompósitos da matriz de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, considerando as temperaturas de ensaio de 15 °C, 20 °C e 25 °C.

A partir disso, de maneira sintetizada, a Tabela 4.8 traz os resultados da estimativa da tolerância ao dano por fadiga para os nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e

Poliflex 60/85-E, considerando amplitudes de deformação de 1%, 2,5%, 5% e 10% nas temperaturas de ensaio de 15 °C, 20 °C e 25 °C.

Tabela 4.8: Estimativa da tolerância ao dano por fadiga para os ligantes asfálticos de referência e os nanocompósitos das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E.

Amostra	Temperatura de 15 °C				Temperatura de 20 °C				Temperatura de 25 °C			
	1%	2,5%	5%	10%	1%	2,5%	5%	10%	1%	2,5%	5%	10%
CAP-0%	71.343	3.129	295	74	50.914	3.576	480	148	44.463	5.354	1.080	423
CAP-1%	93.946	3.885	350	86	53.635	4.103	588	189	73.872	7.122	1.214	431
CAP-2%	90.594	3.723	333	81	52.424	3.997	570	183	63.906	6.001	1.003	352
CAP-3%	58.933	2.466	224	55	51.397	3.544	469	144	47.468	5.662	1.133	442
CAP-4%	58.696	2.308	200	48	45.523	3.123	411	126	40.203	4.602	893	342
CAP-5%	51.359	2.190	202	50	40.701	2.969	410	129	32.783	3.796	743	286
CAP-6%	45.692	1.913	174	43	38.189	2.587	338	103	32.055	3.652	706	270
SBS-0%	247.842	7.237	500	35	149.257	7.322	750	77	123.945	9.158	1.301	188
SBS-0,5%	223.442	6.556	455	32	140.929	6.871	699	71	91.311	7.230	1.067	158
SBS-3%	150.199	4.175	278	19	93.648	4.742	497	52	89.494	6.132	808	107
SBS-4%	148.531	4.271	291	20	81.269	4.233	453	48	77.221	5.907	859	127
SBS-5%	139.054	4.003	273	19	86.478	4.512	483	52	71.755	5.393	770	111
SBS-6%	136.301	4.011	279	19	80.570	4.342	477	52	73.863	4.877	624	80
SBS-7%	126.202	4.063	302	22	87.602	4.503	478	51	74.139	4.980	646	84
SBS-8%	110.568	3.643	276	21	70.265	3.869	432	48	72.117	4.771	611	78
SBS-9%	96.176	3.065	226	17	63.010	3.494	392	44	59.567	4.589	670	99
SBS-10%	95.745	2.898	206	15	60.823	3.488	401	46	62.377	4.122	528	68
SBS-11%	72.800	2.296	168	12	46.568	2.532	280	31	60.929	4.173	549	72
SBS-12%	61.748	1.978	147	11	41.173	2.313	262	30	49.072	3.316	432	56

De acordo com a Tabela 4.8, constata-se que, para todos os níveis de deformação e em todas as temperaturas de ensaio, a matriz de CAP 50/70 apresenta um teor ótimo de incorporação de nanoalumina de 1%. Considerando uma amplitude de deformação de 2,5%, o aumento da estimativa da tolerância ao dano por fadiga fica próximo de 24%, 15% e 33% para as temperaturas de ensaio de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente, em se tratando do comparativo entre o ligante de referência e o nanocompósito com 1% de Al₂O₃. Akbari e Modarres (2018) e Bhat e Mir (2020) observaram um comportamento contrário, com uma tendência de aumento da tolerância do material ao dano por fadiga conforme se adicionava nanoalumina nas matrizes investigadas para todas as amplitudes de deformação.

Sobretudo, essa diferença de desempenho pode estar relacionada, assim como nas discussões do grau de desempenho e da suscetibilidade do material à deformação permanente, as distintas naturezas dos ligantes asfálticos e estruturas cristalinas da nanoalumina utilizados por Akbari e Modarres (2018) e Bhat e Mir (2020) em relação aos empregados na presente

pesquisa. Apesar disso, incrementos de até 2% de nanoalumina na matriz de CAP 50/70 aumentam ligeiramente a tolerância ao dano por fadiga do ligante asfáltico de referência.

Em se tratando dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, não se observa um teor ótimo de modificação, visto que qualquer porcentagem de nano- Al_2O_3 prejudica a integridade do material e resulta em valores de tolerância ao dano por fadiga inferiores ao do ligante asfáltico de referência. No comparativo entre a amostra de referência e o nanocompósito com 12% de nanoalumina, para uma amplitude de deformação de 2,5%, esse efeito negativo provoca reduções de 64%, 68% e 72% para as temperaturas de 25 °C, 20 °C e 15 °C, respectivamente.

Esse decréscimo de desempenho pode estar relacionado ao atrito interno causado pela presença das nanopartículas cristalinas, que com as ações cíclicas de tensão na amostra afetam a rede polimérica em matrizes modificadas com polímero SBS por meio das interações de Van der Waals, promovendo um escorregamento e ruptura das cadeias poliméricas e a consequente redução da tolerância ao dano por fadiga, assim como observaram Zhang *et al.* (2018), Amini *et al.* (2020) e Ziari, Amini e Goli (2020) ao investigarem matrizes asfálticas modificadas por polímeros e nanomateriais. Shafabakhsh, Rajabi e Sahaf (2019) e Wang *et al.* (2020) observaram um comportamento oposto.

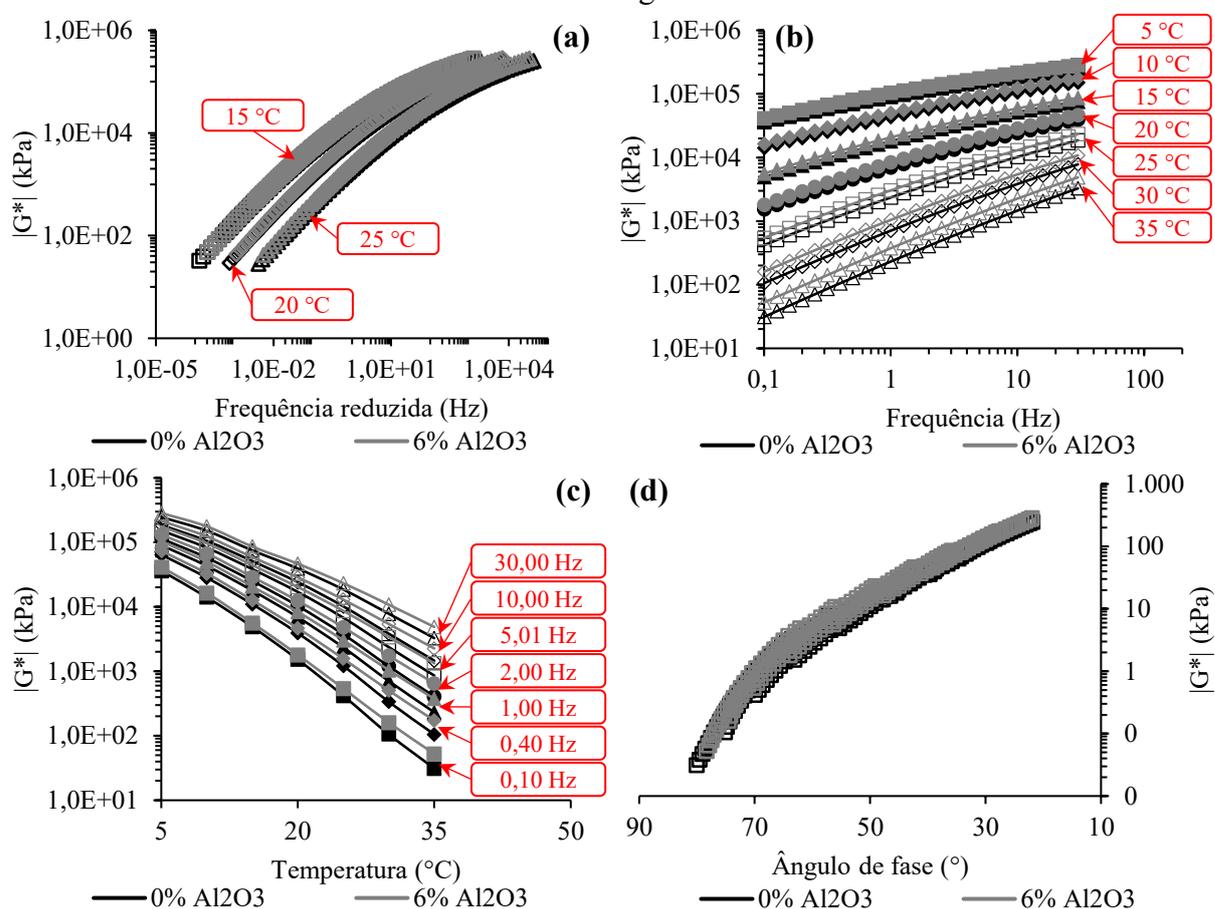
Em suma, constata-se que, diferentemente das determinações do grau de desempenho e dos parâmetros de suscetibilidade do material à deformação permanente, a incorporação de nanoalumina no CAP 50/70 é prejudicial à tolerância ao dano por fadiga em teores acima de 2%. Contudo, é possível observar um teor ótimo de adição de 1% nessa matriz asfáltica. Já os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E indicam que qualquer porcentagem de nanoalumina prejudica à tolerância ao dano por fadiga, não sendo possível observar um teor ótimo de incorporação como no CAP 50/70.

4.4.8 Comportamento reológico em temperaturas intermediárias

A verificação das mudanças provocadas pela nanoalumina no comportamento reológico em temperaturas intermediárias das matrizes asfálticas investigadas se deu a partir da construção de curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico pelo modelo de CA (a), curvas isotérmicas (b) e isócronas (c), espaço de Black (d), plano Cole-Cole (e) e curvas de variação das médias dos parâmetros $|G^*|$ e δ para todas as frequências e temperaturas ensaiadas (f). A Figura 4.26 apresenta essas curvas para o CAP 50/70 de referência e para o

nanocompósito com 6% de incorporação de óxido de alumínio, ao passo que a Figura 4.27 apresenta essas mesmas curvas para o Poliflex 60/85-E de referência e para o nanocompósito com 12% de incorporação de nano- Al_2O_3 . Outras representações relacionadas ao comportamento do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase em diferentes frequências e temperaturas podem ser conferidas a partir dos APÊNDICES C e D para as matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente.

Figura 4.26: Comportamento reológico em temperaturas intermediárias do CAP 50/70, considerando amostras com 0% e 6% de incorporação de nano- Al_2O_3 : (a) curva mestra do módulo de cisalhamento dinâmico pelo modelo de CA; (b) curvas isotérmicas; (c) curvas isócronas; (d) espaço de Black; (e) plano Cole-Cole; (f) variação do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase.



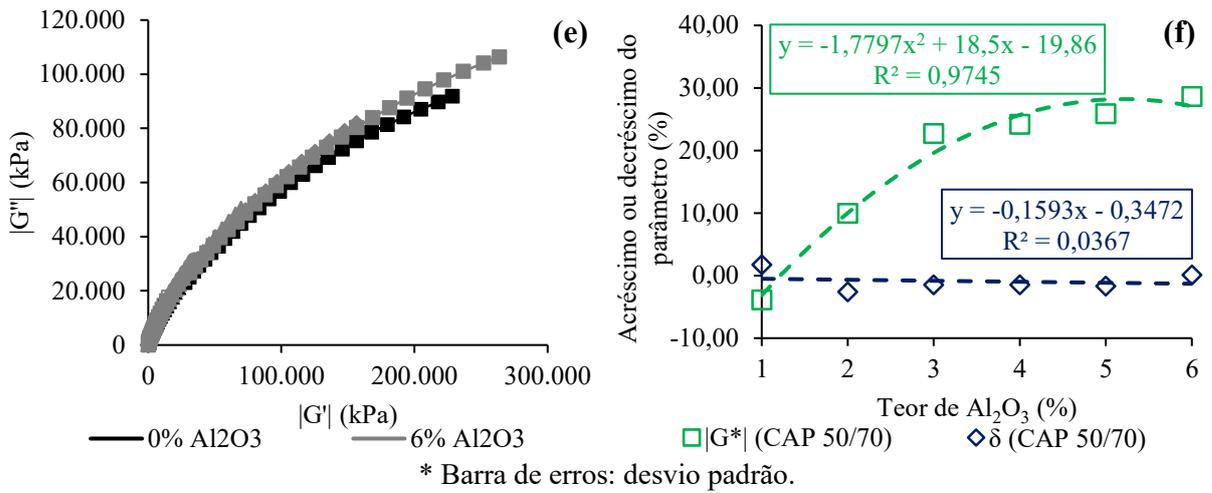
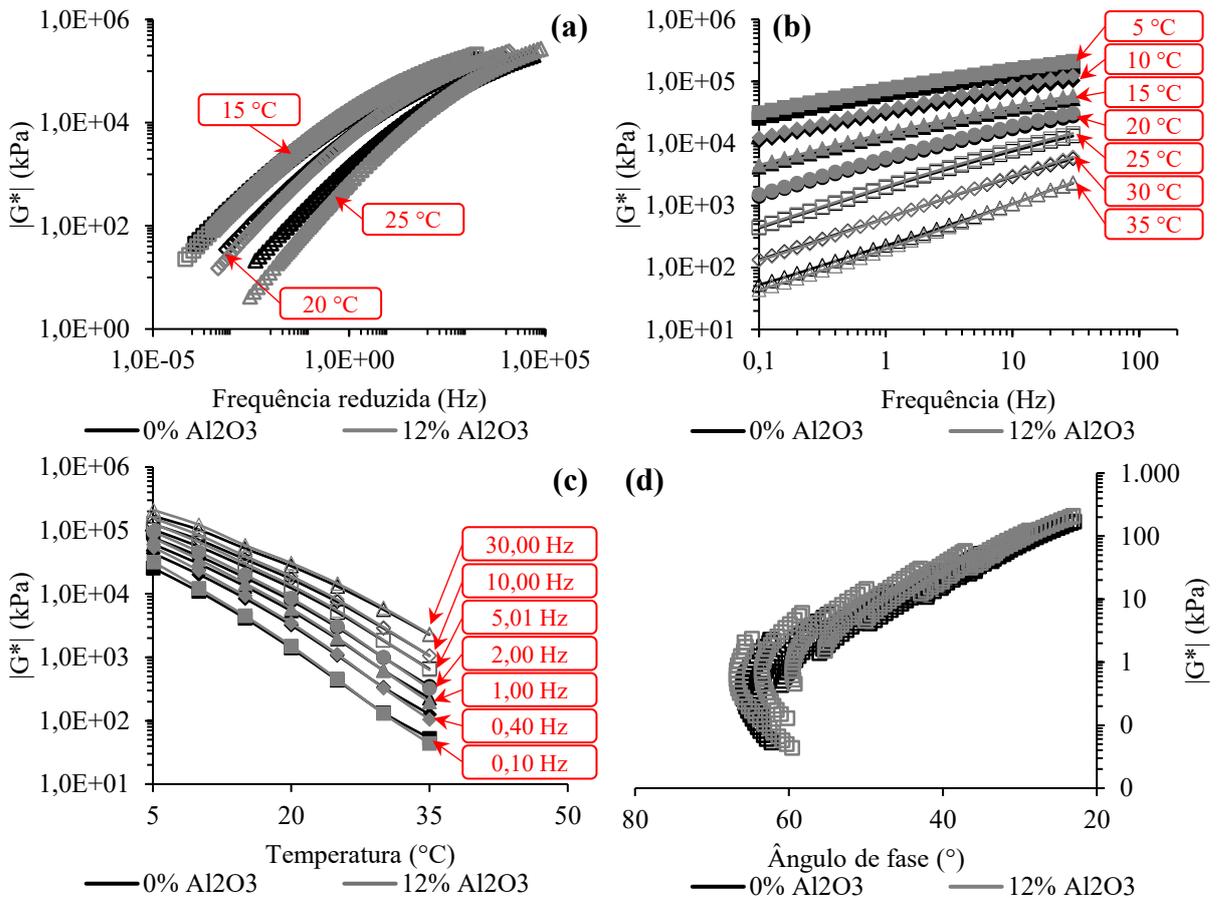
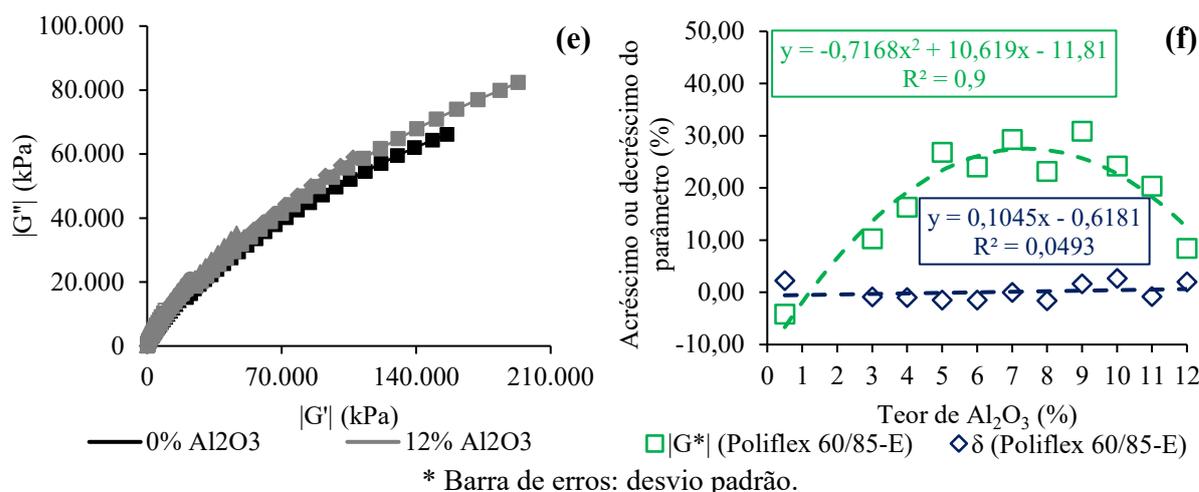


Figura 4.27: Comportamento reológico em temperaturas intermediárias do Poliflex 60/85-E, considerando amostras com 0% e 12% de incorporação de nano-Al₂O₃: (a) curva mestra do módulo de cisalhamento dinâmico pelo modelo de CA; (b) curvas isotérmicas; (c) curvas isócronas; (d) espaço de Black; (e) plano Cole-Cole; (f) variação do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase.





A Figura 4.26 destaca que o incremento do teor de nanoalumina resulta em uma elevação de $|G^*|$ para a matriz de CAP 50/70, observável a partir das curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico e das curvas isotérmicas, isócronas e de variação do parâmetro, corroborando com os resultados de Ali *et al.* (2016b), Akbari e Modarres (2018) e Bhat e Mir (2020). Sobretudo, os valores de $|G^*|$ são maiores em frequências maiores e temperaturas menores, evidenciando o aumento da rigidez do ligante. No comparativo entre a matriz de referência e o nanocompósito com 6% de Al₂O₃, a curva de variação (Figura 4.26f) aponta um acréscimo de cerca de 29% no $|G^*|$, não sendo evidente um teor ótimo para o parâmetro.

O comportamento de elevação do módulo de cisalhamento dinâmico é reforçado pelos planos Cole-Cole (Figura 4.26e), dado pelo aumento do módulo de armazenamento elástico e do módulo de perda cisalhante. Existe, portanto, uma tendência ao acréscimo proporcional dessas duas componentes, em geral, diretamente proporcional ao aumento do teor de Al₂O₃.

Com relação ao ângulo de fase, observa-se uma tendência de manutenção desse parâmetro com o aumento do teor de nanomaterial em todas as temperaturas investigadas na matriz de CAP 50/70, dada pelo desempenho do espaço de Black e das curvas de variação do δ . De forma geral, a inalteração do ângulo de fase corrobora com o acréscimo proporcional das componentes elástica e viscosa do módulo de cisalhamento dinâmico nos planos Cole-Cole. Ali *et al.* (2016b), Akbari e Modarres (2018) e Bhat e Mir (2020) obtiveram conclusões contrárias, constatando uma propensão de redução do ângulo de fase com o aumento do teor de nanoalumina.

Em se tratando dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, a Figura 4.27 destaca que o incremento do teor de nanoalumina resulta na elevação de $|G^*|$, observada a partir das curvas

mestras do módulo de cisalhamento dinâmico e das curvas isotérmicas, isócronas e de variação do parâmetro. Sobretudo, a curva de variação de $|G^*|$ (Figura 4.27f) aponta para um pico máximo de 9% de nano- Al_2O_3 , visto que no comparativo desse nanocompósito com o ligante de referência há um aumento do módulo de cisalhamento dinâmico de cerca de 31%.

Assim como no CAP 50/70, essa tendência de elevação do módulo de cisalhamento dinâmico do Poliflex 60/85-E é reforçada pelos planos Cole-Cole (Figura 4.27e), dada pelo aumento do módulo de armazenamento elástico e do módulo de perda cisalhante da matriz. Da mesma forma, existe uma tendência ao acréscimo proporcional dessas duas componentes em função do aumento do teor de óxido de alumínio.

Em se tratando do comportamento do ângulo de fase, observa-se que, assim como na matriz de CAP 50/70, a adição de nanoalumina no Poliflex 60/85-E não altera significativamente o ângulo de fase dos nanocompósitos, dado pelo desempenho do espaço de Black e das curvas de variação de δ . Sobretudo, a tendência observada na Figura 4.27g é de manutenção do ângulo de fase com o aumento do teor de incorporação de Al_2O_3 . No comparativo entre o ligante de referência e o nanocompósito com 12% de nano- Al_2O_3 , há um acréscimo no valor do ângulo de fase de cerca de 2%.

Em geral, todas as frequências e temperaturas ensaiadas indicam tendências de manutenção do ângulo de fase dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, contrapondo os resultados de Al-Mansob *et al.* (2017) ao trabalharem com incorporações de nanoalumina em matrizes asfálticas modificadas com polímero ENR (borracha natural epoxidada), que experimentaram reduções nos valores de δ .

Por fim, constata-se que as nanopartículas de Al_2O_3 não promovem alterações nos ângulos de fase das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E quando analisadas em temperaturas intermediárias (entre 5 °C e 35 °C). O efeito mais considerável se dá no módulo de cisalhamento dinâmico, aumentando a rigidez dos nanocompósitos e beneficiando o seu comportamento à deformação permanente, assim como ocorre nas determinações do grau de desempenho e dos parâmetros de compliância e recuperação, ensaiados em temperaturas elevadas (acima de 58 °C).

Sobretudo, entende-se que a manutenção do ângulo de fase nos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E parece contrapor a elevação da porcentagem de recuperação observada na análise da suscetibilidade dos materiais à deformação permanente (MSCR). Contudo, ressalta-se que o aumento da porcentagem de recuperação no MSCR não pode ser traduzido em uma

elevação puramente da componente elástica do material, ocasionada por redução do ângulo de fase. Ainda, a obtenção da variação do ângulo de fase nesta seção se dá a partir de ensaios em temperaturas intermediárias e com níveis de tensão e deformação baixos, que não causam danos às amostras, enquanto os parâmetros de suscetibilidade à deformação permanente são obtidos em temperaturas elevadas e com níveis de tensão suficientes para causar elevadas deformações, portanto, são condições distintas que não podem ser comparadas de forma direta.

Por fim, a Figura 4.28 e a Figura 4.29 expõem o comportamento do índice reológico das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E, respectivamente, para diferentes teores de incorporação de nanoalumina e temperaturas de referência.

Figura 4.28: Índice reológico *versus* teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz de CAP 50/70 para as temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C.

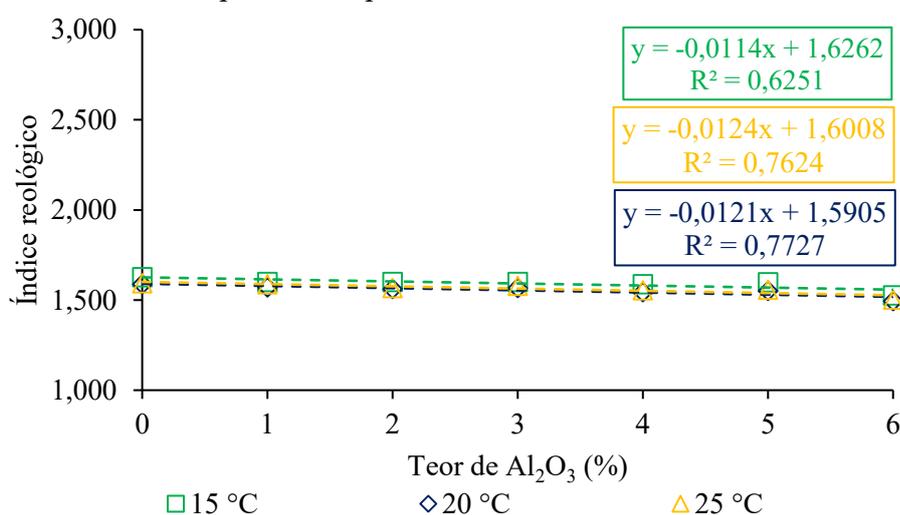
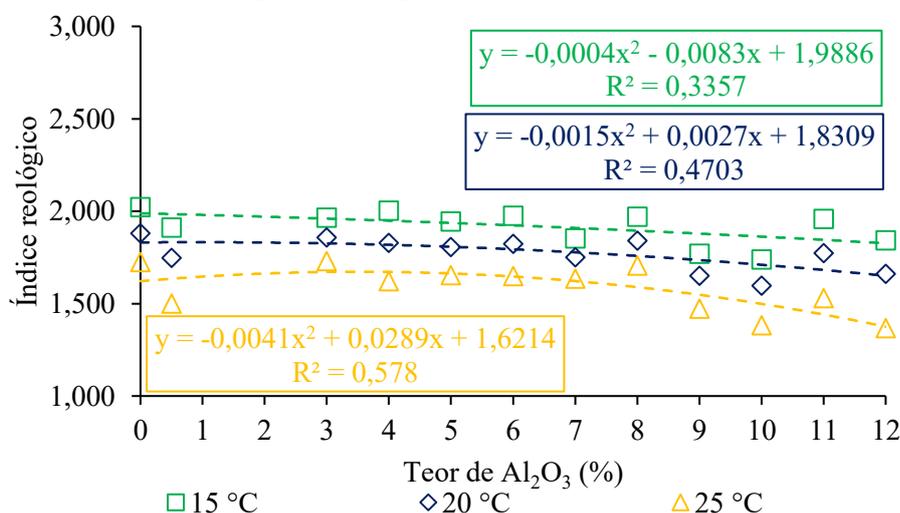


Figura 4.29: Índice reológico *versus* teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz de Poliflex 60/85-E para as temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C.



Considerando a matriz de CAP 50/70, observa-se que, a partir da Figura 4.28, existe uma tendência de manutenção do índice reológico em função do aumento do teor de nanoalumina para todas as temperaturas ensaiadas (15 °C, 20 °C e 25 °C).

Em se tratando dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E, a Figura 4.29 indica uma propensão de redução do índice reológico em função do aumento do teor de nanoalumina em todas as temperaturas investigadas. Comparando-se o ligante de referência e o nanocompósito com 12% de nanoalumina, essas diminuições são da ordem de 9%, 12% e 21% para as temperaturas de ensaio de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente.

Em síntese, esses resultados corroboram com o comportamento observado nas análises da variação de massa e do índice de envelhecimento. Existe um padrão de manutenção da resistência ao envelhecimento com a incorporação de Al_2O_3 na matriz de CAP 50/70, ao passo que os nanocompósitos de Poliflex 60/85-E experimentam incrementos mais significativos desse parâmetro, caracterizando menores oxidação e tendência ao envelhecimento.

4.5 SÍNTESE DAS ALTERAÇÕES PROVOCADAS PELA NANOALUMINA

Ao longo desta discussão de resultados, observa-se que a nanoalumina provoca diferentes impactos nas propriedades térmicas, empíricas, mecânicas e reológicas das matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E. Os benefícios e os malefícios variam de acordo com o teor de nanomaterial inserido no respectivo ligante e com a resposta do nanocompósito produzido às condições de ensaio estabelecidas. Algumas propriedades apresentam alterações significativas em relação à matriz original, ao passo que outros parâmetros retratam desprezíveis mudanças ou inalterações.

A partir disso, a Tabela 4.9, a Tabela 4.10 e a Tabela 4.11 indicam os resultados percentuais dos ganhos e perdas de desempenho dos parâmetros mais relevantes e que apresentam significativas alterações em comparação com o ligante asfáltico de referência para os nanocompósitos de CAP 50/70 nos teores de 1% a 6%, Poliflex 60/85-E nos teores de 0,5% a 6%, e Poliflex 60/85-E nos teores de 7% a 12%, respectivamente. Sobretudo, os índices verdes assinalam respostas positivas para o melhoramento do parâmetro em relação à matriz original, ao passo que as porcentagens vermelhas destacam efeitos negativos e perda de desempenho. Especificamente sobre os parâmetros de viscosidade aparente e módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$), o melhoramento ou a depreciação da propriedade está relacionada aos impactos indicativos da contribuição para a resistência à deformação permanente.

Tabela 4.9: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de CAP 50/70 que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 1% a 6% de Al₂O₃.

Parâmetro	CAP-1%	CAP-2%	CAP-3%	CAP-4%	CAP-5%	CAP-6%
Condutividade térmica	+1% ¹	+2%	+5% ¹	+5%	+10% ¹	+13%
Viscosidade aparente - 150 °C	+4%	+6%	+12%	+15%	+18%	+19%
Classificação PG	58S-XX	58S-XX	58S-XX	58S-XX	58S-XX	58S-XX
J _{nr} - 58 °C	0%	+2%	+4%	+3%	+3%	+4%
%R - 58 °C	+7%	+7%	+9%	-6%	-4%	-5%
Parâmetro A - 20 °C	+5%	+3%	+1%	-11%	-20%	-25%
N _f - 2,5% - 20 °C	+15%	+12%	-1%	-13%	-17%	-28%
N _f - 10,0% - 20 °C	+31%	+27%	-3%	-16%	-11%	-31%
G* - (5 °C a 35 °C)	-4%	+10%	+23%	+24%	+26%	+29%

¹ Calculado a partir da curva de tendência da respectiva matriz asfáltica.

Tabela 4.10: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 0,5% a 6% de Al₂O₃.

Parâmetro	SBS-0,5%	SBS-3%	SBS-4%	SBS-5%	SBS-6%
Condutividade térmica	+2% ¹	+6%	+8% ¹	+9% ¹	+13%
Viscosidade aparente - 177 °C	+2%	+12%	+16%	+22%	+27%
Classificação PG	70H-XX	70V-XX	70V-XX	70V-XX	70V-XX
J _{nr} - 70 °C	+27%	+46%	+57%	+64%	+69%
%R - 70 °C	+29%	+72%	+94%	+114%	+133%
J _{nr} - 76 °C	+21%	+30%	+38%	+46%	+52%
%R - 76 °C	+39%	+74%	+107%	+129%	+170%
Parâmetro A - 20 °C	-6%	-37%	-46%	-42%	-46%
N _f - 2,5% - 20 °C	-6%	-35%	-42%	-38%	-41%
N _f - 10,0% - 20 °C	-8%	-32%	-38%	-32%	-32%
G* - (5 °C a 35 °C)	-4%	+10%	+16%	+27%	+24%

¹ Calculado a partir da curva de tendência da respectiva matriz asfáltica.

Tabela 4.11: Melhoramento ou depreciação dos parâmetros dos nanocompósitos de Poliflex 60/85-E que apresentam significativas alterações em relação ao ligante asfáltico de referência, considerando os teores de incorporação de 7% a 12% de Al₂O₃.

Parâmetro	SBS-7%	SBS-8%	SBS-9%	SBS-10%	SBS-11%	SBS-12%
Condutividade térmica	+12% ¹	+14% ¹	+17%	+17% ¹	+19% ¹	+19%
Viscosidade aparente - 177 °C	+32%	+41%	+48%	+55%	+59%	+69%
Classificação PG	70E-XX	76V-XX	76V-XX	76V-XX	76V-XX	76E-XX
J _{nr} - 70 °C	+76%	+84%	+90%	+92%	+94%	+96%
%R - 70 °C	+155%	+182%	+205%	+207%	+210%	+219%
J _{nr} - 76 °C	+70%	+79%	+81%	+86%	+88%	+92%
%R - 76 °C	+236%	+338%	+396%	+411%	+435%	+487%
Parâmetro A - 20 °C	-41%	-53%	-58%	-59%	-69%	-72%
N _f a 2,5% - 20 °C	-39%	-47%	-52%	-52%	-65%	-68%
N _f a 10,0% - 20 °C	-34%	-38%	-43%	-40%	-60%	-61%
G* - (5 °C a 35 °C)	+29%	+23%	+31%	+24%	+20%	+8%

¹ Calculado a partir da curva de tendência da respectiva matriz asfáltica.

De acordo com a Tabela 4.9, observa-se que a adição da nanoalumina na matriz de CAP 50/70 beneficia o comportamento de todos os parâmetros indicados, considerando o comparativo com o ligante asfáltico de referência. Contudo, nota-se que teores acima de 3% começam a prejudicar os critérios que embasam a tolerância dos materiais ao dano por fadiga (Parâmetro A, N_f a 2,5% e N_f a 10,0% de amplitude de deformação, todos na temperatura de 20 °C), enquanto os demais parâmetros apresentam uma tendência contínua de aumento de desempenho em função do acréscimo de nano- Al_2O_3 .

Por sua vez, a Tabela 4.10 e a Tabela 4.11 destacam que o incremento de nanopartículas de óxido de alumínio no Poliflex 60/85-E melhora a resposta de quase todos os parâmetros indicados, excetuando-se os critérios que embasam a tolerância dos materiais ao dano por fadiga (Parâmetro A, N_f a 2,5% e N_f a 10,0% de amplitude de deformação, todos na temperatura de 20 °C), que não apresentam nenhum beneficiamento.

A partir disso, em se tratando do CAP 50/70, recomenda-se que seja adotada uma faixa de incorporação de 1% a 3% para a investigação do comportamento de recuperação ao dano, mecânico e reológico dessa matriz em misturas asfálticas. Sobretudo, o intervalo de teores indicado sinaliza os melhores desempenhos dos parâmetros destacados em relação ao ligante de referência.

Por sua vez, um padrão semelhante de baixos teores também é sugerido para o estudo do desempenho de misturas asfálticas baseadas na matriz de Poliflex 60/85-E, considerando os mesmos critérios de avaliação do CAP 50/70. Um intervalo entre 0,5% e 2% é o mais indicado, pois apesar do decréscimo contínuo dos parâmetros de tolerância ao dano por fadiga, a resposta de recuperação (*healing*) ao dano pode ser superior aos efeitos maléficos provocados pela nanoalumina, o que aumentará a vida útil prevista para a mistura produzida.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo buscou desenvolver nanocompósitos asfálticos de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E com melhores propriedades de condução térmica a partir da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio (Al_2O_3) para propiciar o desenvolvimento de misturas asfálticas com propensão a maior capacidade de reparação ao dano por fadiga. Além disso, avaliou-se se a incorporação de nano- Al_2O_3 é prejudicial ou não aos parâmetros que determinam o desempenho quanto à suscetibilidade à deformação permanente e à tolerância ao dano por fadiga dos nanocompósitos, por meio das alterações nas propriedades mecânicas e reológicas provocadas pela presença da nanoalumina nas matrizes asfálticas.

Nesse sentido, foram produzidos e analisados nanocompósitos asfálticos com incorporações de 1%, 2%, 3%, 4%, 5% e 6%, em relação ao peso de ligante, para o CAP 50/70, e com incorporações de 0,5%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 11% e 12%, em relação ao peso de material asfáltico, para o Poliflex 60/85-E, sendo possível concluir que:

- a) É possível elevar a condutividade térmica das matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E a partir da incorporação de nanoalumina nesses materiais asfálticos;
- b) As nanopartículas de óxido de alumínio provocam efeitos benéficos quanto aos parâmetros que predizem a suscetibilidade à deformação permanente em ambas as matrizes asfálticas investigadas, considerando os impactos na viscosidade, no grau de desempenho (PG), nos parâmetros de fluência e recuperação sob tensões múltiplas e no módulo de cisalhamento dinâmico, com melhoramentos mais significativos no Poliflex 60/85-E;
- c) Quanto aos parâmetros de tolerância do material ao dano por fadiga, a matriz de CAP 50/70 evidencia um teor ótimo de incorporação de nanoalumina de 1%, enquanto que no Poliflex 60/85-E há efeitos maléficis em todos os teores de nano- Al_2O_3 investigados;
- d) De maneira geral, conclui-se que é necessária a investigação do comportamento de misturas asfálticas baseadas nas matrizes de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E modificadas por nano- Al_2O_3 , fixando uma faixa de teores de incorporação de nanomaterial e verificando se a resposta de recuperação (*healing*) ao dano é superior aos efeitos maléficis provocados pela nanoalumina, mais significativos

no Poliflex 60/85-E, os quais foram verificados por parâmetros de tolerância ao dano por fadiga de ligantes asfálticos;

- e) Recomenda-se o intervalo de incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio entre 1% e 3%, considerando o CAP 50/70, e entre 0,5% e 2%, em se tratando do Poliflex 60/85-E, para o estudo do desempenho da capacidade de recuperação ao dano por fadiga e dos parâmetros mecânicos e reológicos de misturas asfálticas baseadas nas matrizes indicadas.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez constatada a eficiência das nanopartículas de óxido de alumínio quanto ao aprimoramento das propriedades de condução térmica e dos parâmetros mecânicos e reológicos das matrizes investigadas, recomenda-se como pesquisas futuras:

- a) Investigar a capacidade de reparação (*healing*) de misturas asfálticas com CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E nanomodificadas por Al_2O_3 ;
- b) Avaliar os impactos da nanoalumina nas propriedades de condutividade térmica e nos parâmetros mecânicos e reológicos de outras matrizes asfálticas;
- c) Analisar a influência de outros nanomateriais condutivos nos parâmetros de condutividade térmica e nas propriedades mecânicas e reológicas quando incorporados nas matrizes asfálticas de CAP 50/70 e Poliflex 60/85-E;
- d) Desenvolver procedimentos que possibilitem a avaliação da capacidade de recuperação (*healing*) ao dano de ligantes asfálticos a partir de ensaios no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

REFERÊNCIAS

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO M 320**: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2017a.

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO M 332**: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2020.

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO R 92**: Standard Practice for Evaluating the Elastic Behavior of Asphalt Binders Using the Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2018a.

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO TP 101-12**: Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2018b.

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO T 240**: Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2017b.

AASHTO — American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO T 350**: Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2019.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11341**: Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland. Rio de Janeiro, 2015a.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14855**: Ligantes asfálticos - Determinação da solubilidade em tricloroetileno. Rio de Janeiro, 2015b.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15166**: Asfalto modificado - Ensaio de separação de fase. Rio de Janeiro, 2004a.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6296**: Produtos betuminosos semissólidos — Determinação da massa específica e densidade relativa. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6560**: Ligantes asfálticos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola. Rio de Janeiro, 2016.

ABNT — ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6576**: Materiais asfálticos - Determinação da penetração. Rio de Janeiro, 2017.

AGZENAI, Yahya *et al.* Advanced Self-Healing Asphalt Composites in the Pavement Performance Field: mechanisms at the nano level and new repairing methodologies: Mechanisms at the Nano Level and New Repairing Methodologies. **Recent Patents On Nanotechnology**, Madrid, v. 9, p. 43-50, 2015.

AKBARI, Abbas; MODARRES, Amir. Evaluating the effect of nano-clay and nano-alumina on the fatigue response of bitumen using strain and time sweep tests. **International Journal Of Fatigue**, [s.l.], v. 114, p.311-322, set. 2018.

ALBRKA, Shaban Ismael. Evaluation of the Performance of Asphalt Binder Modified With Nanoparticles. **Trends In Civil Engineering And Its Architecture**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.17-21, 31 jan. 2018.

ALI, Shaban Imael Albrka *et al.* Characterization of the Performance of Aluminium Oxide Nanoparticles Modified Asphalt Binder. **Jurnal Teknologi**, Malaysia, v. 4, n. [s.l.], p.91-96, [s.l.]. 2016a.

ALI, Shaban Imael Albrka *et al.* Evaluation of elevated temperature properties of asphalt cement modified with aluminum oxide and calcium carbonate nanoparticles. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 236, p.1-7, set. 2017.

ALI, Shaban Imael Albrka *et al.* Performance evaluation of Al₂O₃nanoparticle-modified asphalt binder. **Road Materials And Pavement Design**, [s.l.], v. 18, n. 6, p.1251-1268, 29 jul. 2016b.

ALI, Shaban; ISMAIL, Amiruddin; YUSOFF, Nur. Investigation on the physical and rheological properties of acrylate-styrene-acrylonitrile polymer and nano aluminum oxide modified asphalt binders nano aluminum oxide modified asphalt binders. **Bituminous Mixtures And Pavements Vi**, [s.l.], p.81-87, 21 maio 2015.

AL-MANSOB, Ramez A. *et al.* The performance of Epoxidised Natural Rubber modified asphalt using nano-alumina as additive. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 155, p.680-687, nov. 2017.

AMELI, Alireza *et al.* Permanent deformation performance of binders and stone mastic asphalt mixtures modified by SBS/montmorillonite nanocomposite. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 239, p. 1-13, abr. 2020.

AMIN, Ibrahim *et al.* Laboratory evaluation of asphalt binder modified with carbon nanotubes for Egyptian climate. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 121, p. 361-372, set. 2016.

AMINI, Amir *et al.* Rutting resistance, fatigue properties and temperature susceptibility of nano clay modified asphalt rubber binder. **Construction And Building Materials**, [s.l.], p. 1-11, nov. 2020.

AMINI, Nahid; HAYATI, Parham. Effects of CuO nanoparticles as phase change material on chemical, thermal and mechanical properties of asphalt binder and mixture. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 251, p. 1-11, ago. 2020.

ANDERSON, David Allan; CHRISTENSEN, Donald W.; BAHIA, Hussain U. Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications. **Journal Of The Association Of Asphalt Paving Technologists**, Seattle, v. 60, p.437-475, mar. 1991.

ANP — AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RANP 19**: Resolução ANP nº 19. Brasília: [s.l.], 2009. 6 p.

ANP — AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RANP 32**: Resolução ANP nº 32. Brasília: [s.l.], 2010. 4 p.

APOSTOLIDIS, P. *et al.* Advanced evaluation of asphalt mortar for induction healing purposes. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 126, p. 9-25, nov. 2016.

ASHISH, Prabin Kumar; SINGH, Dharamveer. High- and Intermediate-Temperature Performance of Asphalt Binder Containing Carbon Nanotube Using Different Rheological Approaches. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 1, p. 1-14, jan. 2018.

ASHISH, Prabin Kumar; SINGH, Dharamveer; BOHM, Siva. Evaluation of rutting, fatigue and moisture damage performance of nanoclay modified asphalt binder. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 113, p.341-350, jun. 2016.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 113**: Standard Test Method for Ductility of Asphalt Materials. West Conshohocken, 2017a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2042**: Standard Test Method for Solubility of Asphalt Materials in Trichloroethylene. West Conshohocken, 2015a.

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

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

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 5/D 5M**: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials. West Conshohocken, 2020b.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 6084/D 6084M**: Standard Test Method for Elastic Recovery of Asphalt Materials by Ductilometer. West Conshohocken, 2018a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 6373**: Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. West Conshohocken, 2016a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 70**: Standard Test Method for Density of Semi-Solid Asphalt Binder (Pycnometer Method). West Conshohocken, 2018b.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 7173**: Standard Practice for Determining the Separation Tendency of Polymer from Polymer Modified Asphalt. West Conshohocken, 2020.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 7175**: Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. West Conshohocken, 2015c.

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

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 92**: Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. West Conshohocken, 2018c.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM E 2550**: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry. West Conshohocken, 2017b.

AYAR, Pooyan; MORENO-NAVARRO, Fernando; RUBIO-GÁMEZ, M^a Carmen. The healing capability of asphalt pavements: a state of the art review. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 113, p. 28-40, fev. 2016.

BAI, Byong Chol *et al.* Thermal Properties of Asphalt Mixtures Modified with Conductive Fillers. **Journal Of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2015, p. 1-6, 2015.

BECK JÚNIOR, Watson. **Nanopartículas magnéticas metálicas recobertas com óxido de ferro: Intensificação das propriedades magnéticas da nanopartícula e funcionalização para aplicação em biomedicina**. 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

BHAT, Faheem Sadiq; MIR, Mohammad Shafi. Investigating the effects of nano Al₂O₃ on high and intermediate temperature performance properties of asphalt binder. **Road Materials And Pavement Design**, [s.l.], p. 1-22, jun. 2020.

BITENCOURT, José Francisco Sousa. **Produção e caracterização de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e filmes finos de óxido de alumínio para aplicações em radioterapia e dosimetria ambiental**. 2013. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

CARVALHO, Jéssica Carla da Cunha. **Produção dos óxidos de ítrio (Y₂O₃) e alumínio (Al₂O₃) através da rota SOL-GEL modificada com solução de PVA**. 2017. 38 f. Monografia (Especialização) - Curso de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2017.

CHEN, Hui; ZHANG, Yuan; BAHIA, Hussain U. Estimating asphalt binder fatigue at multiple temperatures using a simplified pseudo-strain energy analysis approach in the LAS test. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 266, p. 1-8, jan. 2021.

CHEN, Jiaqi *et al.* Evaluation of pavement responses and performance with thermal modified asphalt mixture. **Materials & Design**, [s.l.], v. 111, p. 88-97, dez. 2016.

CHEN, Jiaqi *et al.* Evaluation of thermal conductivity of asphalt concrete with heterogeneous microstructure. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 84, p. 368-374, jun. 2015.

CHEN, Zihao *et al.* Improvement of thermal and optical responses of short-term aged thermochromic asphalt binder by warm-mix asphalt technology. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 279, p. 1-13, jan. 2021.

CHOI, Seran; KIM, Jooheon. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 51, p. 140-147, ago. 2013.

CHRISTENSEN, Donald W.; ANDERSON, David Allan. Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements (With discussion). **Journal Of The Association Of Asphalt Paving Technologists**, Charleston, v. 61, n. [s.l.], p.67-116, fev. 1992.

CHU, L.; HE, L.; FWA, T.F. Determination of thermal conductivity of asphalt paving mixtures using finite element method. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 243, p. 1-9, maio 2020.

CHUNG, Kyungho *et al.* Preparation and characterization of microcapsule-containing self-healing asphalt. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 29, p. 330-337, set. 2015.

CNT — Confederação Nacional de Transportes. **Transporte Rodoviário: Impactos da Qualidade do Asfalto sobre o Transporte Rodoviário**. Brasília: CNT, 2019. 78 p.

CNT — Confederação Nacional de Transportes. **Transporte Rodoviário: Por que os Pavimentos das Rodovias do Brasil não duram?** Brasília: CNT, 2017. 162 p.

CONCHA, Jose L.; NORAMBUENA-CONTRERAS, Jose. Thermophysical properties and heating performance of self-healing asphalt mixture with fibres and its application as a solar collector. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 178, p. 1-10, set. 2020.

CUNHA, Grazielle da Costa. **Síntese de alfa-alumina nanoestruturada não dopada e dopada com cromo a partir da matéria orgânica natural e resíduos da indústria de curtume**. 2014. 167 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2014.

DINH, Ba Huu; PARK, Dae-Wook; PHAN, Tam Minh. Healing Performance of Granite and Steel Slag Asphalt Mixtures Modified with Steel Wool Fibers. **Ksce Journal Of Civil Engineering**, [s.l.], v. 22, n. 6, p. 2064-2072, 18 maio 2018.

DU; Yinfei; QIN, Shi; SHENGYUE, Wang. Bidirectional heat induced structure of asphalt pavement for reducing pavement temperature. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 75, p. 298-306, jan. 2015.

DUARTE, Érika Vitória de Negreiros. **Avaliação Reológica de Ligante Asfáltico 50/70 Modificado com Polímero Reativo e Não-reativo Associado ao Ácido Polifosfórico**. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018.

FANG, Changqing *et al.* Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. **Journal Of Materials Science & Technology**, [s.l.], v. 29, n. 7, p.589-594, jul. 2013.

FARIAS, Luísa Gardênia A.t. *et al.* Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 125, p. 873-883, out. 2016.

FRANESQUI, Miguel A.; YEPES, Jorge; GARCÍA-GONZÁLEZ, Cándida. Top-down cracking self-healing of asphalt pavements with steel filler from industrial waste applying microwaves. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 149, p. 612-620, set. 2017.

GARCÍA, Álvaro *et al.* Electrical conductivity of asphalt mortar containing conductive fibers and fillers. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 23, n. 10, p. 3175-3181, out. 2009.

GARCÍA, Alvaro *et al.* Uniformity and mechanical properties of dense asphalt concrete with steel wool fibers. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 43, p. 107-117, jun. 2013.

GARCÍA, Álvaro. Self-healing of open cracks in asphalt mastic. **Fuel**, [s.l.], v. 93, p. 264-272, mar. 2012.

GHANOON, Seyed Alireza; TANZADEH, Javad; MIRSEPAHI, Mehrnaz. Laboratory evaluation of the composition of nano-clay, nano-lime and SBS modifiers on rutting resistance of asphalt binder. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 238, p. 1-11, mar. 2020.

GOLESTANI, Behnam *et al.* Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 91, p.32-38, ago. 2015.

GOLESTANI, Behnam; NEJAD, Fereidoon Moghadas; GALOYAK, Saeed Sadeghpour. Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 35, p.197-203, out. 2012.

GUAN, Fang-Lan *et al.* Enhanced thermal conductivity and satisfactory flame retardancy of epoxy/alumina composites by combination with graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 98, p. 134-140, ago. 2016.

GÜNAY, Taylan; AHMEDZADE, Perviz. Physical and rheological properties of nano-TiO₂ and nanocomposite modified bitumens. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 243, p. 1-9, maio 2020.

HAN, Dongdong *et al.* Research on thermal properties and heat transfer of asphalt mixture based on 3D random reconstruction technique. **Construction And Building Materials**, [s.l.], p. 1-10, nov. 2020.

HASSANPOUR-KASANAGH, Sajjad *et al.* Rheological properties of asphalt binders modified with recycled materials: a comparison with styrene-butadiene-styrene (sbs). : A comparison with Styrene-Butadiene-Styrene (SBS). **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 230, p. 1-11, jan. 2020.

HASSN, Abdushafi *et al.* Effect of air voids content on thermal properties of asphalt mixtures. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 115, p. 327-335, jul. 2016.

HUANG, Baiyu; BARTHOLOMEW, Calvin H.; WOODFIELD, Brian F. Facile structure-controlled synthesis of mesoporous γ -alumina: Effects of alcohols in precursor formation and calcination. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 177, p.37-46, set. 2013.

INCROPERA, Frank P. **Principles of heat and mass transfer**. 7. ed. New York: International Student Edition, 2013. 1048 p.

ISFAHANI, Taghi Dallali *et al.* Mechanochemical synthesis of alumina nanoparticles: Formation mechanism and phase transformation. **Powder Technology**, [s.l.], v. 229, p.17-23, out. 2012.

JAHANBAKHSI, Hamid *et al.* Induction heating and healing of carbon black modified asphalt concrete under microwave radiation. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 174, p. 656-666, jun. 2018.

JENDIA, Shafik; JARADA; Amjad. Traffic opening time and time available for compaction for fresh asphalt layer using slab specimens model. **The Islamic University Journal (Series of Natural Studies and Engineering)**, [s.l.], v. 14, n. 1, p. 11-35, 2006.

JIANG, Lei; WANG, Shengyue. Enhancing heat release of asphalt pavement by a gradient heat conduction channel. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 230, p. 1-8, jan. 2020.

JIAO, Wenxiu *et al.* Study on thermal properties of steel slag asphalt concrete for snow-melting pavement. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 277, p. 1-15, dez. 2020.

KARIMI, Mohammad M. *et al.* Effect of steel wool fibers on mechanical and induction heating response of conductive asphalt concrete. **International Journal Of Pavement Engineering**, [s.l.], p. 1-14, 29 jan. 2019.

KARIMI, Mohammad M. *et al.* Induced heating-healing characterization of activated carbon modified asphalt concrete under microwave radiation. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 178, p. 254-271, jul. 2018.

KAVUSSI, Amir; BARGHABANY, Peyman. Investigating Fatigue Behavior of Nanoclay and Nano Hydrated Lime Modified Bitumen Using LAS Test. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 28, n. 3, p.1-7, mar. 2016.

KAZEMI, Hossein *et al.* A study on the effects of textural properties of γ -Al₂O₃ support on CO₂ capture capacity of Na₂CO₃. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 138, p. 176-185, jun. 2020.

KIM, Booil; ROQUE, Reynaldo. Evaluation of Healing Property of Asphalt Mixtures. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, [s.l.], v. 1970, n. 1, p. 84-91, jan. 2006.

KIM, Hun-sik *et al.* In situ copolymerization of butylene succinate with twice functionalized organoclay: Thermal stability. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 313-314, p.56-59, fev. 2008.

LACH, R. *et al.* Ceramic matrix composites in the alumina/5–30vol.% YAG system. **Journal Of The European Ceramic Society**, [s.l.], v. 31, n. 10, p.1889-1895, set. 2011.

LEE, Jaekyoung *et al.* Morphology-dependent phase transformation of γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 500, p. 58-68, jul. 2015.

LI, Chao *et al.* Enhanced heat release and self-healing properties of steel slag filler based asphalt materials under microwave irradiation. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 193, p. 32-41, dez. 2018.

LI, Hechuan *et al.* Induction Heating and Healing Behaviors of Asphalt Concretes Doped with Different Conductive Additives. **Advances In Materials Science And Engineering**, [s.l.], v. 2019, p. 1-10, 15 abr. 2019a.

LI, Jing *et al.* Studies on the properties of modified heavy calcium carbonate and SBS composite modified asphalt. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 218, p. 413-423, set. 2019b.

LI, Ruoyu *et al.* Developments of nano materials and technologies on asphalt materials – A review. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 143, p.633-648, jul. 2017.

LIU, Quantao *et al.* Induction healing of electrically conductive porous asphalt concrete. **Construction and Building Materials**, [s.l.], v. 24, p. 1207-1213, 12 jan. 2010.

LIU, Quantao *et al.* Research on the Mechanical, Thermal, Induction Heating and Healing Properties of Steel Slag/Steel Fibers Composite Asphalt Mixture. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 7, n. 10, p. 1088-1100, 20 out. 2017.

LIU, Xiaoming; LI, Tingyu; ZHANG, Henglong. Short-term aging resistance investigations of polymers and polyphosphoric acid modified asphalt binders under RTFOT aging process. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 191, p. 787-794, dez. 2018.

LOU, Baowen *et al.* Effect of metallic-waste aggregates on microwave self-healing performances of asphalt mixtures. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 246, p. 1-11, jun. 2020.

MAHALI, Itishree; SAHOO, Umesh Chandra. Rheological characterization of Nanocomposite modified asphalt binder. **International Journal Of Pavement Research And Technology**, [s.l.], v. 12, n. 6, p. 589-594, nov. 2019.

MARINHO FILHO, Paulo Germano Tavares *et al.* Rheological Evaluation of Asphalt Binder 50/70 Incorporated with Titanium Dioxide Nanoparticles. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 10, p. 1-9, out. 2019.

MARINKOVIĆ, Dalibor M. *et al.* Synthesis and characterization of spherically-shaped CaO/ γ -Al₂O₃ catalyst and its application in biodiesel production. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 144, p. 399-413, jul. 2017.

MAZZONI, Giorgia; VIRGILI, Amedeo; CANESTRARI, Francesco. Influence of different fillers and SBS modified bituminous blends on fatigue, self-healing and thixotropic performance of mastics. **Road Materials And Pavement Design**, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 656-670, dez. 2017.

MELO, João Victor Staub de. **Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com nanocompósitos**. 2014. 414 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MIRZANAMADI, Raheb; JOHANSSON, Pär; GRAMMATIKOS, Sotirios A. Thermal properties of asphalt concrete: a numerical and experimental study. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 158, p. 774-785, jan. 2018.

MOHAJERANI, Abbas; BAKARIC, Jason; JEFFREY-BAILEY, Tristan. The urban heat island effect, its causes, and mitigation, with reference to the thermal properties of asphalt concrete. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 197, p. 522-538, jul. 2017.

MORTEZAEI, Mojtaba; SHABANI, Shahin; MOHAMMADIAN-GERZAZ, Somayyeh. Assessing the effects of premixing on the rheological properties for three-phases asphalt binder nano-composite including clay and SBS. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 231, p. 1-14, jan. 2020.

MOTLAGH, A. Akbari *et al.* Bitumen Modification Using Carbon Nanotubes. **World Applied Sciences Journal**, [s.l.], v. 18, n. 4, p. 594-599, 2012.

MUBARAKI, Muhammad *et al.* Rheological Evaluation of Asphalt Cements Modified with ASA Polymer and Al₂O₃ Nanoparticles. **Procedia Engineering**, [s.l.], v. 143, p.1276-1284, 2016.

MUBARAKI, Muhammad. The Effect of Modified Asphalt Binders by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Scanning Electron Microscopy. **Journal Of Materials And Engineering Structures**, Jizan (Arábia Saudita), v. 6, p. 5-14, jan. 2019.

NAZARI, Hossein; NADERI, Koorosh; NEJAD, Fereidoon Moghadas. Improving aging resistance and fatigue performance of asphalt binders using inorganic nanoparticles. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 170, p.591-602, maio 2018.

NAZKI, Moeed Ahmad; CHOPRA, Tanuj; CHANDRAPPAN, Anush K. Rheological properties and thermal conductivity of bitumen binders modified with graphene. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 238, p. 1-12, mar. 2020.

NEJAD, Fereidoon Moghadas *et al.* Thermal and rheological properties of nanoparticle modified asphalt binder at low and intermediate temperature range. **Petroleum Science And Technology**, [s.l.], v. 35, n. 7, p.641-646, 3 abr. 2017.

NORAMBUENA-CONTRERAS, Jose; GONZALEZ-TORRE, Irene. Influence of the Microwave Heating Time on the Self-Healing Properties of Asphalt Mixtures. **Applied Sciences**, [s.l.], v. 1076, n. 7, p. 1-15, 18 out. 2017.

OZISIK, M. Necati. **Basic heat transfer**. 1. ed. Florida: McGraw-Hill Book Company, 1987. 573 p.

PAN, Pan *et al.* Influence of graphite on the thermal characteristics and anti-ageing properties of asphalt binder. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 68, p. 220-226, out. 2014.

PATNAIK, Pradyot. **Handbook of Inorganic Chemicals**. Staten Island: Mcgraw-hill Professional, 2003. 1086 p. (McGraw-Hill Handbooks).

PATON, M. G.; MASLEN, E. N. A refinement of the crystal structure of yttria. **Acta Crystallographica**, [s.l.], v. 19, n. 3, p.307-310, 1 set. 1965.

PÉREZ, Ignacio *et al.* **Self-healing of asphalt mixes, containing conductive modified bitumen, using microwave heating**. Proceedings Of 6Th Eurasphalt & Eurobitume Congress, p. 1-11, 30 jun. 2016.

QIU, Jian. **Self Healing of Asphalt Mixtures: towards a better understanding of the mechanism**. 2012. 242 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Tecnológica de Delft (Holanda), Zutphen, 2012.

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas. **Certificado de ensaio: Cimento Asfáltico CAP 50/70**. 2046. ed. Araucária: [s.l.], 2017.

ROQUE, Reynaldo *et al.* **Development of a Test Method That Will Allow Evaluation and Quantification of the Effects of Healing on Asphalt Mixture**. Departamento de Transporte da Florida (EUA), Florida, 2012.

SAMAIN, Louise *et al.* Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 217, p. 1-8, set. 2014.

SAMIA, A.h. *et al.* Influence of Pt nanoparticles modified by La and Ce oxides on catalytic dehydrocyclization of n-alkanes. **Egyptian Journal Of Petroleum**, [s.l.], v. 24, n. 2, p. 163-174, jun. 2015.

SCHUSTER, Luana. **Avaliação da contribuição da lã de aço associada ao nanotubo de carbono na reparação de danos em misturas asfálticas submetidas ao aquecimento por micro-ondas**. 2020. 209 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.

SEGAL, Felipe Módolo *et al.* A Novel Synthesis Route of Mesoporous γ -Alumina from Polyoxohydroxide Aluminum. **Materials Research**, [s.l.], v. 21, n. 1, p. 1-8, 22 jan. 2018.

SENTHILRAJA, S.; VIJAYAKUMAR, K.; GANGADEVI, R. A Comparative Study on Thermal Conductivity of Al₂O₃/Water, CuO/Water and Al₂O₃ – CuO/Water Nanofluids. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, [s.l.], v. 10, n. 4, p. 1449-1458, out. 2015.

SHAFABAKHSH, Gholamali; RAJABI, Mobin; SAHAF, Ali. The fatigue behavior of SBS/nanosilica composite modified asphalt binder and mixture. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 229, p. 1-7, dez. 2019.

SHAOPENG, Wu; MINGYU, Chen; JIZHE, Zhang. Laboratory investigation into thermal response of asphalt pavements as solar collector by application of small-scale slabs. **Applied Thermal Engineering**, [s.l.], v. 31, n. 10, p. 1582-1587, jul. 2011.

SHEN, Shihui; CHIU, Ho-Ming; HUANG, Hai. Characterization of Fatigue and Healing in Asphalt Binders. **Journal Of Materials In Civil Engineering**, [s.l.], v. 22, n. 9, p. 846-852, set. 2010.

SHEN, Shihui; SUTHARSAN, Thiyagarajah. Quantification of Cohesive Healing of Asphalt Binder and its Impact Factors Based on Dissipated Energy Analysis. **Road Materials And Pavement Design**, [s.l.], v. 12, n. 3, p. 525-546, jan. 2011.

SHIRZAD, Sharareh *et al.* Rheological properties of asphalt binder modified with recycled asphalt materials and light-activated self-healing polymers. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 220, p. 187-195, set. 2019.

SKYSPRING NANOMATERIALS. **Nanoparticles & Nanopowders**. Houston, USA, 2020. Disponível em: <<https://ssnano.com/nanopowders---micron-powders>>. Acesso em: 25 de nov. de 2020.

SKYSPRING NANOMATERIALS. **Safety Data Sheet: Aluminum oxide, gamma, nanopowder**. Houston, USA, 2016.

SOUSA NETO, Valter Ferreira de. **Avaliação reológica do ligante asfáltico modificado com nanopartículas de óxido de zinco**. 2019. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

STEMPIHAR, Jeffrey J. *et al.* Porous Asphalt Pavement Temperature Effects for Urban Heat Island Analysis. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, [s.l.], v. 2293, n. 1, p. 123-130, jan. 2012.

STEYN, Wynand JvdM *et al.* Evaluating the Properties of Bitumen Stabilized with Carbon Nanotubes. **Advanced Materials Research**, [s.l.], v. 723, p. 312-319, 2013.

SUN, Daquan *et al.* A comprehensive review on self-healing of asphalt materials: mechanism, model, characterization and enhancement: Mechanism, model, characterization and enhancement. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 256, p. 65-93, jun. 2018.

SUN, Daquan *et al.* Indices for self-healing performance assessments based on molecular dynamics simulation of asphalt binders. **Computational Materials Science**, [s.l.], v. 114, p. 86-93, mar. 2016.

SUN, Yihan *et al.* Self-healing performance of asphalt mixtures through heating fibers or aggregate. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 150, p. 673-680, set. 2017.

TABAKOVIĆ, Amir; SCHLANGEN, Erik. Self-Healing Technology for Asphalt Pavements. **Self-Healing Materials**, [s.l.], p. 285-306, 2015.

VAN DEN BERGH, W.; VAN DE VEN, M. F. C. The Influence of Ageing on the Fatigue and Healing Properties of Bituminous Mortars. **Procedia - Social And Behavioral Sciences**, [s.l.], v. 53, p. 256-265, out. 2012.

VASHEGHANI, Mohammadhassan *et al.* Effect of Al₂O₃ phases on the enhancement of thermal conductivity and viscosity of nanofluids in engine oil. **Heat And Mass Transfer**, [s.l.], v. 47, n. 11, p. 1401-1405, 3 maio 2011.

WANATASANAPAN, V.Vicki; ABDULLAH, M.Z.; GUNNASEGARAN, P. Effect of TiO₂-Al₂O₃ nanoparticle mixing ratio on the thermal conductivity, rheological properties, and dynamic viscosity of water-based hybrid nanofluid. **Journal Of Materials Research And Technology**, [s.l.], v. 9, n. 6, p. 13781-13792, nov. 2020.

WANG, Hao; AL-QADI, Imad L.. Importance of Nonlinear Anisotropic Modeling of Granular Base for Predicting Maximum Viscoelastic Pavement Responses under Moving Vehicular Loading. **Journal Of Engineering Mechanics**, [s.l.], v. 139, n. 1, p. 29-38, jan. 2013.

WANG, Riran *et al.* Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders. **Construction And Building Materials**, [s.l.], p. 1-17, nov. 2020.

WANG, Yuhong; ZHU, Songye; WONG, Alvin S. T. Cooling Time Estimation of Newly Placed Hot-Mix Asphalt Pavement in Different Weather Conditions. **Journal Of Construction Engineering And Management**, [s.l.], v. 140, n. 5, p. 1-11, maio 2014.

WANG, Zigeng *et al.* Investigation of microwave healing performance of electrically conductive carbon fiber modified asphalt mixture beams. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 126, p. 1012-1019, nov. 2016.

WATTS, David *et al.* Potential residential PV development in Chile: the effect of net metering and net billing schemes for grid-connected pv systems. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 41, p. 1037-1051, jan. 2015.

WEN, Yingfeng *et al.* Effects of selective distribution of alumina micro-particles on rheological, mechanical and thermal conductive properties of asphalt/SBS/alumina composites. **Composites Science And Technology**, [s.l.], v. 186, p. 1-9, jan. 2020.

WU, Shao-Peng *et al.* Laboratory Study on Solar Collector of Thermal Conductive Asphalt Concrete. **International Journal of Pavement Research and Technology**, [s.l.], v. 2, p. 130-136, jul. 2009.

YAO, Hui *et al.* Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 38, p.327-337, jan. 2013.

YAO, Hui; DAI, Qingli; YOU, Zhanping. Fourier Transform Infrared Spectroscopy characterization of aging-related properties of original and nano-modified asphalt binders. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 101, p.1078-1087, dez. 2015.

YI, Jian-Hong *et al.* Synthesis of crystalline γ -Al₂O₃ with high purity. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 19, n. 5, p. 1237-1242, out. 2009.

YOO, Doo-yeol *et al.* Self-healing capability of asphalt concrete with carbon-based materials. **Journal Of Materials Research And Technology**, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 827-839, jan. 2019.

ZHANG, Dong *et al.* Thermal and rheological performance of asphalt binders modified with expanded graphite/polyethylene glycol composite phase change material (EP-CPCM). **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 194, p. 83-91, jan. 2019.

ZHANG, Dongmei *et al.* Rheological and anti-aging performance of SBS modified asphalt binders with different multi-dimensional nanomaterials. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 188, p. 409-416, nov. 2018.

ZHANG, Dongmei *et al.* Synergetic effect of multi-dimensional nanomaterials for anti-aging properties of SBS modified bitumen. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 144, p. 423-431, jul. 2017.

ZHANG, Hong-liang *et al.* High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 114, p. 323-332, jul. 2016.

ZHANG, Yujiao *et al.* Catalytic performance of NaAlO₂/ γ -Al₂O₃ as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: optimization using response surface methodology. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 203, p. 1-11, jan. 2020.

ZHOU, R. S.; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. **Acta Crystallographica Section B Structural Science**, [s.l.], v. 47, n. 5, p.617-630, 1 out. 1991.

ZHU, Chongzheng; ZHANG, Henglong; ZHANG, Yingchun. Influence of layered silicate types on physical, rheological and aging properties of SBS modified asphalt with multi-dimensional nanomaterials. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 228, p. 1-9, dez. 2019.

ZHU, Xingyi *et al.* Self-healing efficiency of ferrite-filled asphalt mixture after microwave irradiation. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 141, p. 12-22, jun. 2017.

ZHU, Xingyi *et al.* Self-healing properties of ferrite-filled open-graded friction course (OGFC) asphalt mixture after moisture damage. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 232, p. 518-530, set. 2019.

ZIARI, Hassan; AMINI, Amir; GOLI, Ahmad. The effect of different aging conditions and strain levels on relationship between fatigue life of asphalt binders and mixtures. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 244, p. 1-12, maio 2020.

APÊNDICE A – COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO $|G^*|/\text{sen } \delta$

Figura A.1: $|G^*|/\text{sen } \delta$ versus teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de CAP 50/70 virgem para as diferentes temperaturas de ensaio.

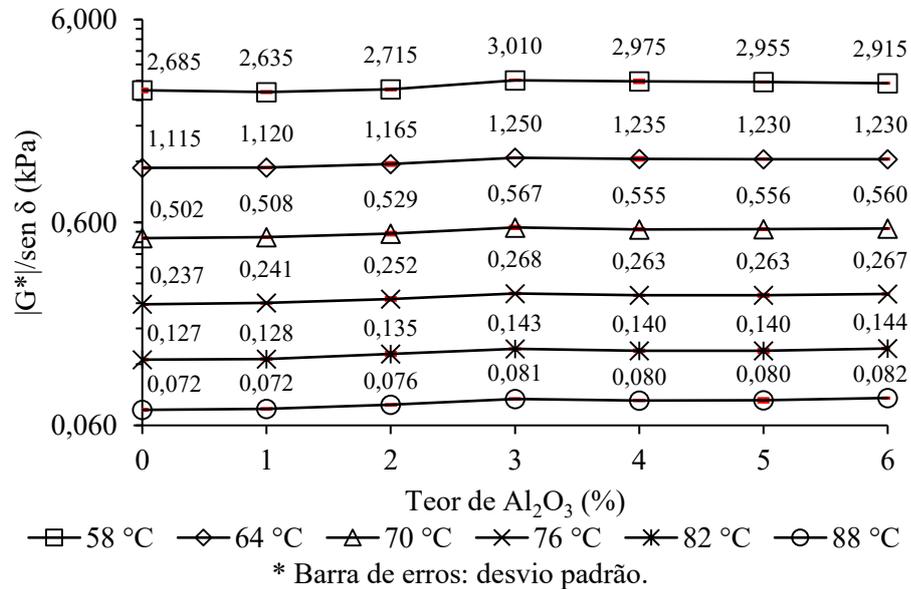


Figura A.2: $|G^*|/\text{sen } \delta$ versus teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de CAP 50/70 envelhecida a curto prazo (RTFOT) para as diferentes temperaturas de ensaio.

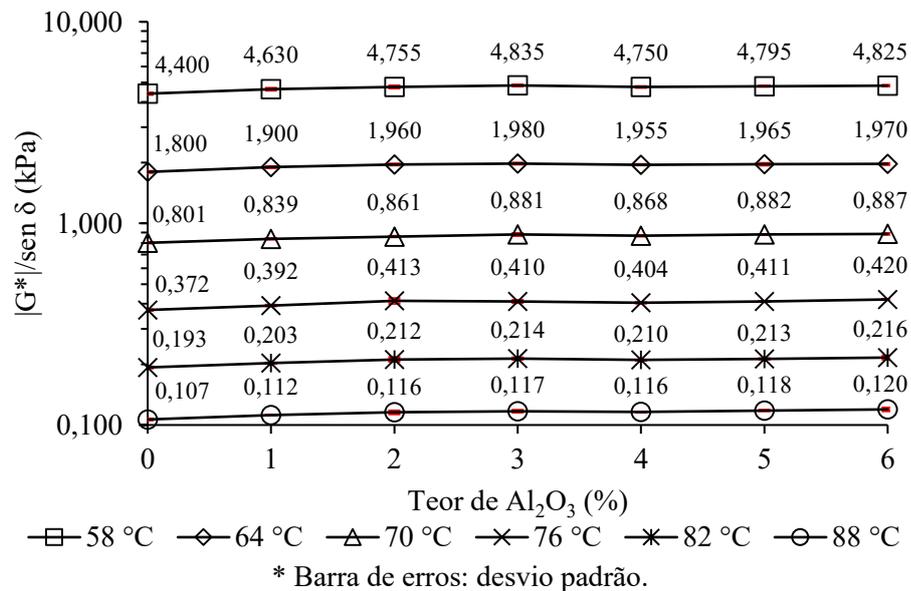


Figura A.3: $|G^*|/\text{sen } \delta$ versus teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E virgem para as diferentes temperaturas de ensaio.

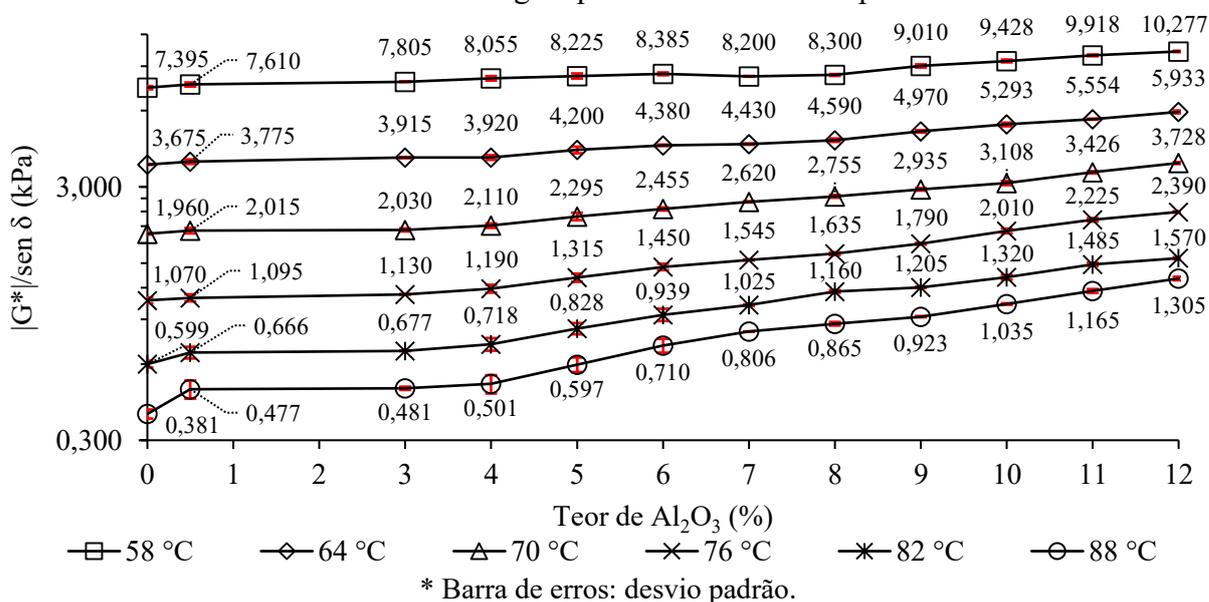
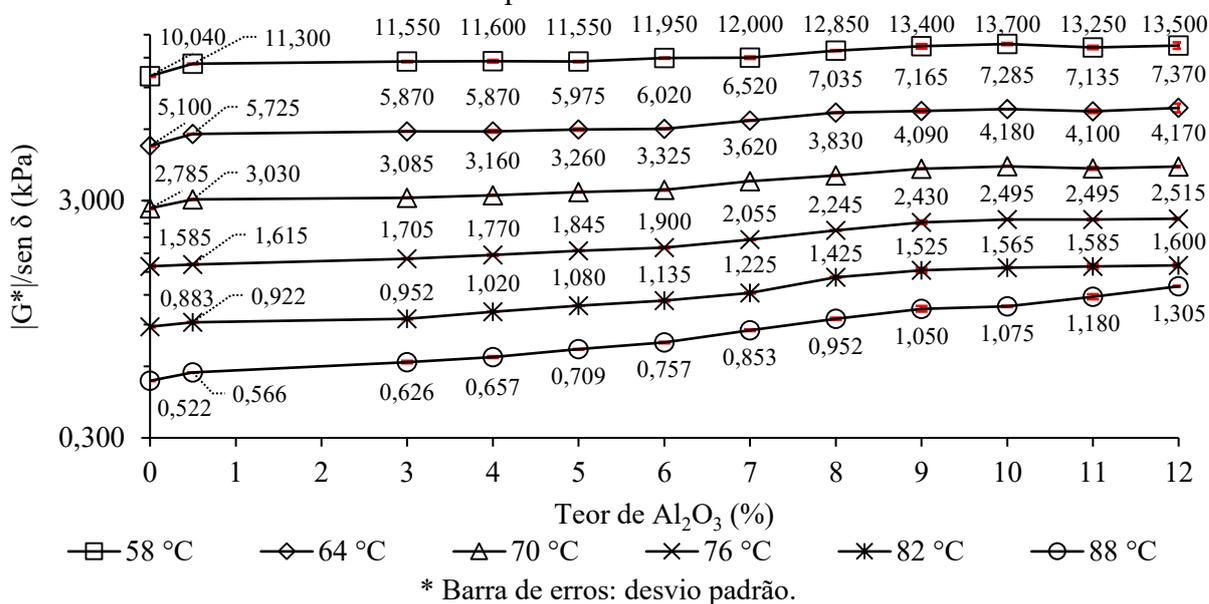


Figura A.4: $|G^*|/\text{sen } \delta$ versus teor de incorporação de óxido de alumínio (Al_2O_3) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E envelhecida a curto prazo (RTFOT) para as diferentes temperaturas de ensaio.



APÊNDICE B – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DA VARREDURA DE AMPLITUDE DE DEFORMAÇÕES

Figura B.1: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 15 °C.

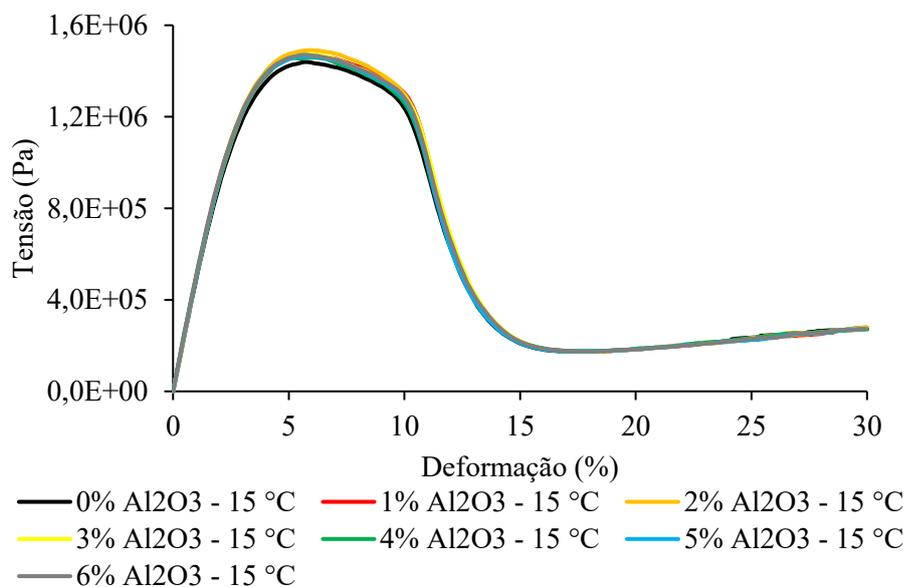


Figura B.2: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 20 °C.

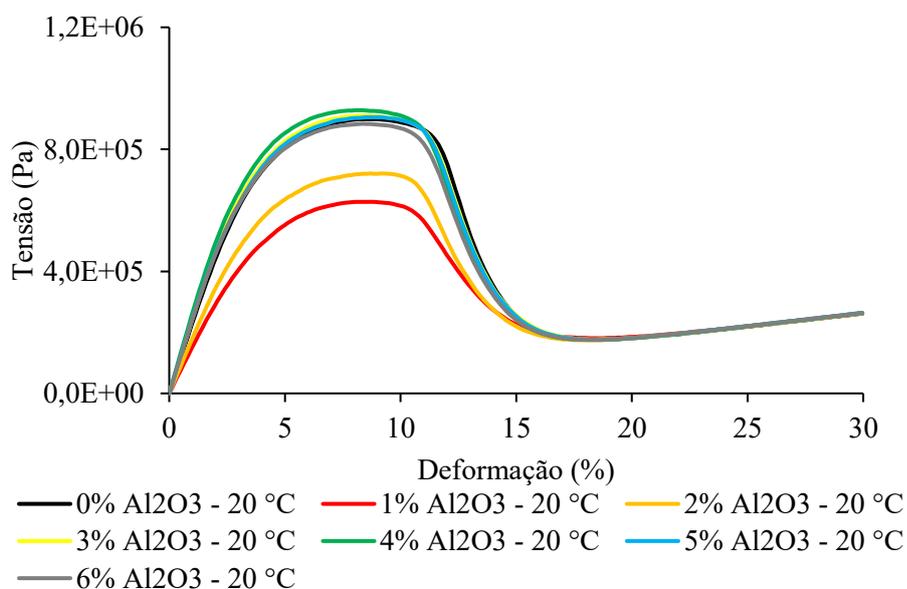


Figura B.3: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de CAP 50/70, considerando a temperatura de ensaio de 25 °C.

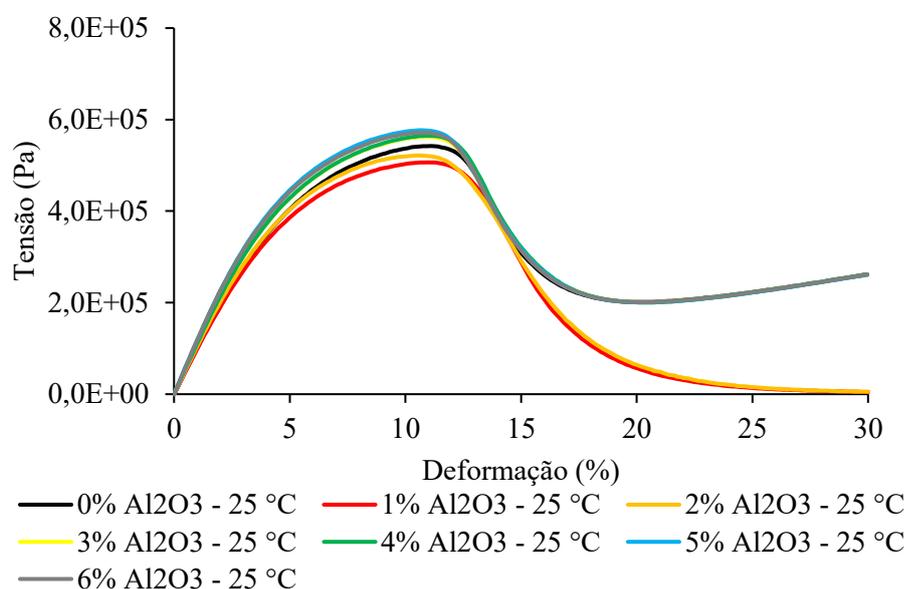


Figura B.4: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 15 °C.

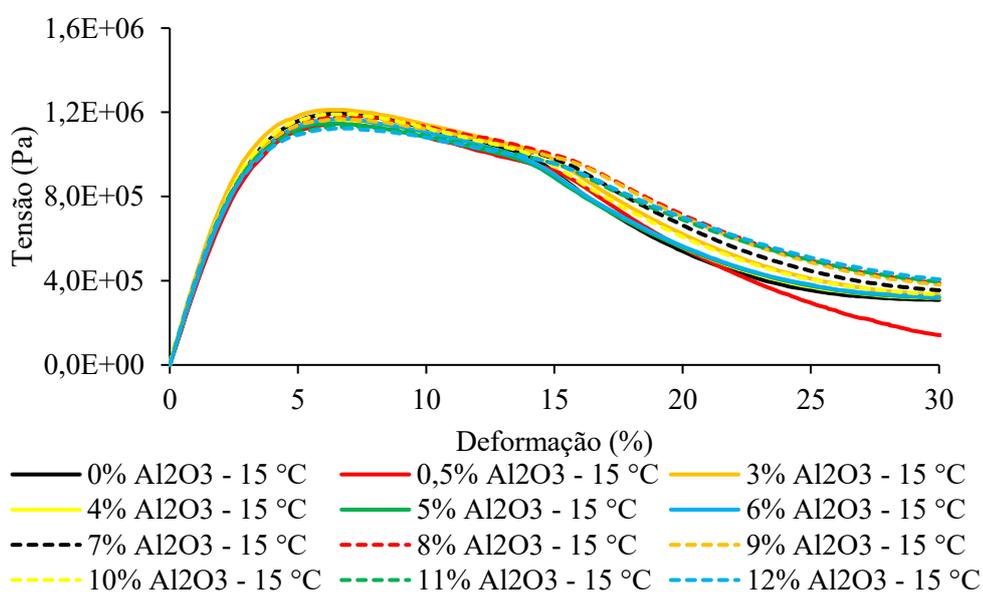


Figura B.5: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 20 °C.

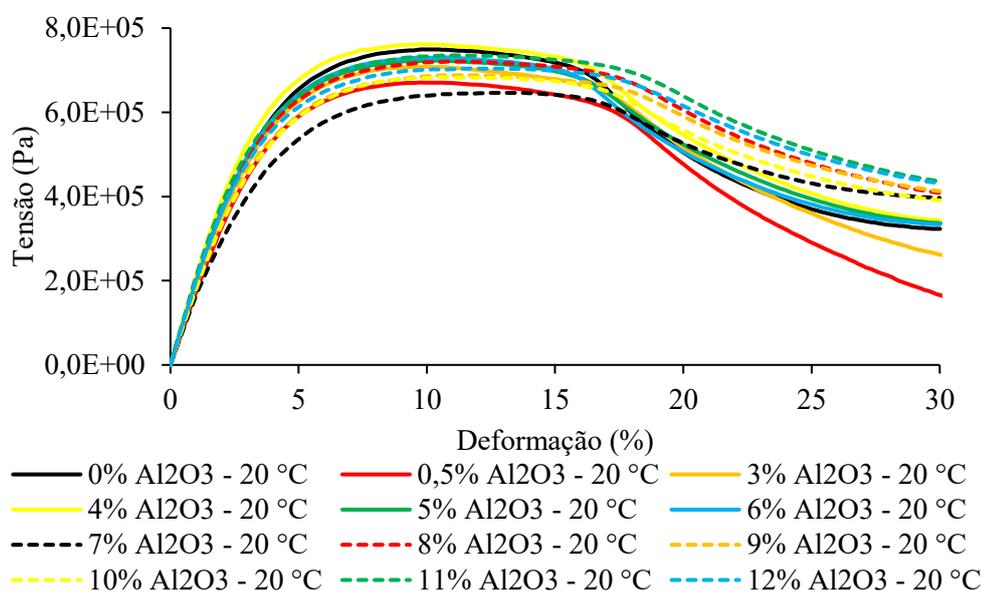
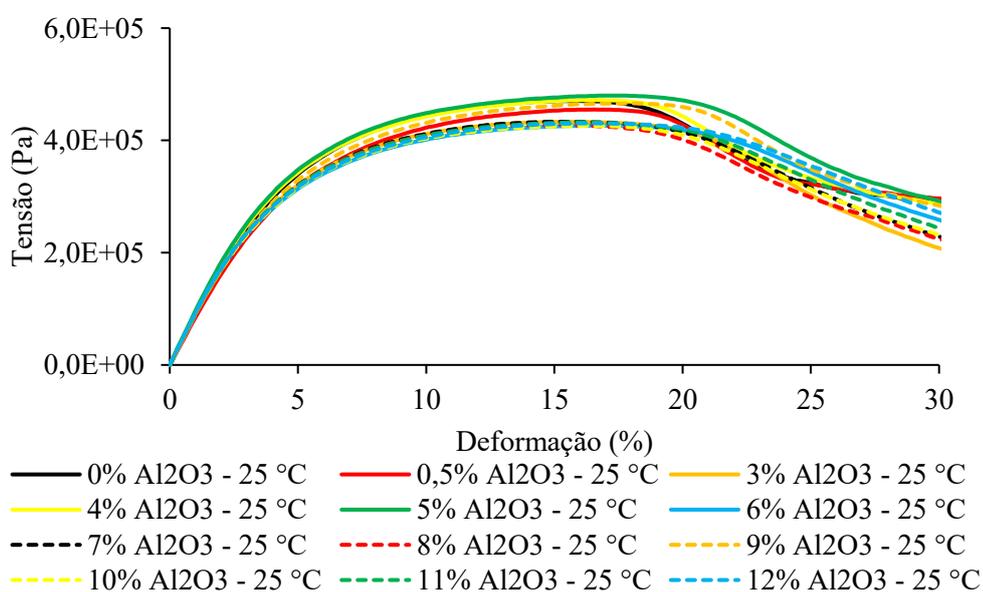


Figura B.6: Curvas tensão-deformação dos nanocompósitos da matriz de Poliflex 60/85-E, considerando a temperatura de ensaio de 25 °C.



**APÊNDICE C – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS
INTERMEDIÁRIAS PARA A MATRIZ DE CAP 50/70**

Tabela C.1: Módulos de cisalhamento dinâmico do modelo de Christensen-Anderson para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.

Amostra	Frequência de ensaio				
	0,10 Hz	1,00 Hz	10,00 Hz	100,00 Hz	1.000,00 Hz
Temperatura de 15 °C					
CAP-0%	4.815,18	18.144,43	53.622,53	125.005,61	235.547,73
CAP-1%	4.289,27	16.673,15	50.680,97	120.872,98	231.447,84
CAP-2%	5.445,93	20.354,64	59.420,72	136.367,75	253.279,20
CAP-3%	5.265,59	19.753,57	58.020,94	133.842,47	249.922,23
CAP-4%	5.693,39	21.245,30	61.718,61	140.952,01	260.385,20
CAP-5%	5.803,35	21.476,33	62.049,40	141.131,14	259.357,96
CAP-6%	5.327,61	20.759,09	62.262,34	145.150,11	270.463,23
Temperatura de 20 °C					
CAP-0%	1.416,21	6.533,42	23.793,55	67.464,19	150.889,24
CAP-1%	1.234,84	5.843,01	21.920,97	63.711,63	145.493,65
CAP-2%	1.664,42	7.598,56	27.307,99	76.046,25	166.598,28
CAP-3%	1.621,67	7.439,69	26.766,06	74.713,29	164.108,46
CAP-4%	1.674,14	7.688,09	27.805,18	77.677,95	170.284,14
CAP-5%	1.697,23	7.765,47	27.926,93	77.705,77	170.004,82
CAP-6%	1.584,09	7.545,85	28.091,53	80.001,47	177.060,19
Temperatura de 25 °C					
CAP-0%	382,66	2.068,12	9.026,79	30.909,55	82.831,68
CAP-1%	335,81	1.849,31	8.223,08	28.759,86	78.285,83
CAP-2%	492,02	2.612,92	11.178,69	37.265,81	96.742,62
CAP-3%	499,32	2.641,80	11.175,08	37.033,33	95.740,92
CAP-4%	477,93	2.572,11	11.077,08	37.229,86	97.018,66
CAP-5%	478,70	2.561,97	11.047,38	37.089,48	96.652,26
CAP-6%	461,30	2.547,73	11.305,63	38.803,10	102.452,34

Tabela C.2: Inclinações da regressão linear das curvas isotérmicas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes temperaturas de ensaio.

Amostra	Temperatura de ensaio (°C)						
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
CAP-0%	7.109,51	4.730,82	2.480,63	1.341,30	644,20	271,54	113,14
CAP-1%	7.080,78	4.620,63	2.394,94	1.274,16	601,96	268,52	117,00
CAP-2%	7.642,96	5.100,45	2.704,62	1.503,84	769,35	363,69	165,80
CAP-3%	7.274,46	4.853,02	2.634,65	1.477,70	758,03	360,25	164,69
CAP-4%	7.496,14	5.039,09	2.780,39	1.538,38	767,66	356,56	160,65
CAP-5%	7.936,70	5.331,39	2.793,97	1.535,04	766,25	352,19	158,31
CAP-6%	8.232,87	5.533,37	2.839,48	1.583,47	810,58	376,21	169,24

Tabela C.3: Ângulos de fase do espaço de Black para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.

Amostra	Frequência de ensaio (Hz)						
	0,10 Hz	0,40 Hz	1,00 Hz	2,00 Hz	5,01 Hz	10,00 Hz	30,00 Hz
Temperatura de 15 °C							
CAP-0%	55,35	49,94	46,54	44,11	40,97	38,70	35,47
CAP-1%	56,19	50,80	47,46	45,04	41,96	39,72	36,44
CAP-2%	54,89	49,44	46,12	43,70	40,66	38,48	35,37
CAP-3%	55,47	49,83	46,29	43,81	40,67	38,44	35,31
CAP-4%	54,84	49,40	45,99	43,62	40,57	38,39	35,33
CAP-5%	54,48	49,11	45,76	43,40	40,40	38,23	35,17
CAP-6%	56,36	50,82	47,24	44,69	41,44	39,12	35,87
Temperatura de 20 °C							
CAP-0%	63,12	57,77	54,16	51,51	48,11	45,67	41,96
CAP-1%	64,25	58,87	55,19	52,51	49,10	46,66	43,01
CAP-2%	62,60	57,29	53,55	50,87	47,47	45,08	41,58
CAP-3%	63,25	57,73	53,93	51,13	47,60	45,12	41,53
CAP-4%	63,02	57,58	53,85	51,13	47,68	45,26	41,73
CAP-5%	62,68	57,29	53,59	50,89	47,48	45,09	41,56
CAP-6%	63,97	58,73	54,95	52,19	48,60	46,05	42,37
Temperatura de 25 °C							
CAP-0%	69,97	65,64	62,22	59,54	55,90	53,21	49,18
CAP-1%	71,27	67,04	63,59	60,82	57,09	54,34	50,24
CAP-2%	68,58	64,35	60,90	58,18	54,51	51,87	47,91
CAP-3%	69,50	65,04	61,47	58,65	54,81	52,03	47,94
CAP-4%	69,62	65,20	61,69	58,89	55,14	52,45	48,38
CAP-5%	69,48	65,08	61,61	58,81	55,09	52,36	48,41
CAP-6%	70,21	65,95	62,55	59,78	56,02	53,20	49,10

Tabela C.4: Inclinações da regressão linear das curvas isócronas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de CAP 50/70 em função das diferentes frequências de ensaio.

Amostra	Frequência de Ensaio (Hz)						
	0,10 Hz	0,40 Hz	1,00 Hz	2,00 Hz	5,01 Hz	10,00 Hz	30,00 Hz
CAP-0%	-1.002,02	-1.841,46	-2.635,51	-3.390,88	-4.610,45	-5.689,92	-7.661,63
CAP-1%	-916,93	-1.712,85	-2.483,89	-3.219,28	-4.419,85	-5.490,25	-7.477,77
CAP-2%	-1.075,20	-1.974,33	-2.828,43	-3.634,83	-4.940,38	-6.087,92	-8.179,54
CAP-3%	-1.031,48	-1.881,53	-2.711,47	-3.475,98	-4.719,01	-5.812,36	-7.793,24
CAP-4%	-1.085,54	-1.977,62	-2.829,14	-3.627,86	-4.915,82	-6.042,12	-8.105,04
CAP-5%	-1.160,47	-2.106,26	-3.010,06	-3.854,37	-5.218,41	-6.415,56	-8.578,13
CAP-6%	-1.149,15	-2.115,95	-3.045,97	-3.911,13	-5.328,05	-6.572,43	-8.811,35

**APÊNDICE D – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS
INTERMEDIÁRIAS PARA A MATRIZ DE POLIFLEX 60/85-E**

Tabela D.1: Módulos de cisalhamento dinâmico do modelo de Christensen-Anderson para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.

Amostra	Frequência de ensaio				
	0,10 Hz	1,00 Hz	10,00 Hz	100,00 Hz	1.000,00 Hz
Temperatura de 15 °C					
SBS-0%	4.081,20	13.424,86	36.178,26	80.930,65	153.242,95
SBS-0,5%	3.949,12	13.598,75	38.049,02	87.048,38	166.523,43
SBS-3%	4.328,75	14.390,19	39.051,15	87.477,82	164.927,44
SBS-4%	4.785,01	15.495,27	40.965,91	89.836,40	167.054,48
SBS-5%	5.326,68	17.214,89	45.660,18	99.583,15	183.256,13
SBS-6%	5.250,66	16.897,58	44.431,47	96.570,28	177.782,76
SBS-7%	4.640,15	15.943,82	44.225,42	99.833,64	187.652,85
SBS-8%	5.187,37	16.720,41	44.126,54	96.192,93	177.290,26
SBS-9%	4.348,21	15.629,07	44.897,80	103.819,08	197.476,90
SBS-10%	4.410,24	16.054,67	46.357,57	107.404,23	204.395,42
SBS-11%	5.034,44	16.391,81	43.546,55	95.553,38	176.868,52
SBS-12%	4.264,56	14.885,89	42.060,34	96.255,94	182.937,57
Temperatura de 20 °C					
SBS-0%	1.275,79	5.241,28	17.433,93	47.044,59	104.016,26
SBS-0,5%	1.084,23	4.790,22	17.143,22	48.757,24	111.398,29
SBS-3%	1.420,15	5.783,47	19.137,83	51.094,71	111.798,52
SBS-4%	1.467,79	6.049,58	20.070,06	53.720,37	117.062,96
SBS-5%	1.657,47	6.781,55	22.303,50	58.920,53	126.616,66
SBS-6%	1.639,42	6.658,23	21.827,85	57.543,62	123.807,09
SBS-7%	1.400,15	5.995,83	20.604,45	56.396,65	124.720,94
SBS-8%	1.667,89	6.691,91	21.761,22	57.073,13	122.270,97
SBS-9%	1.174,04	5.410,09	19.731,42	56.659,81	129.397,83
SBS-10%	1.104,24	5.254,32	19.778,09	58.075,74	134.283,07
SBS-11%	1.465,89	6.165,64	20.898,34	56.589,97	124.245,87
SBS-12%	1.079,82	4.989,69	18.399,81	53.370,92	123.220,67
Temperatura de 25 °C					
SBS-0%	273,53	1.438,32	6.218,50	21.432,44	58.909,92
SBS-0,5%	142,36	892,60	4.561,69	18.434,56	57.441,64
SBS-3%	347,21	1.783,35	7.451,79	24.847,83	66.082,40
SBS-4%	263,31	1.465,24	6.609,77	23.637,05	66.333,38
SBS-5%	357,15	1.880,59	8.097,23	27.542,81	73.851,52
SBS-6%	333,05	1.784,85	7.731,15	26.594,60	71.872,98
SBS-7%	334,61	1.798,27	7.844,13	27.038,81	73.331,86
SBS-8%	384,41	1.966,04	8.198,29	27.204,87	71.712,19
SBS-9%	183,59	1.133,10	5.699,55	22.463,16	68.033,32
SBS-10%	141,72	935,24	5.065,91	21.377,98	68.396,47
SBS-11%	216,71	1.281,06	6.155,80	23.296,69	68.138,86
SBS-12%	101,35	691,31	3.920,21	17.451,31	58.670,36

Tabela D.2: Inclinações da regressão linear das curvas isotérmicas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes temperaturas de ensaio.

Amostra	Temperatura de ensaio (°C)						
	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
SBS-0%	4.892,65	3.142,56	1.671,23	912,97	449,02	193,75	77,51
SBS-0,5%	5.177,97	3.295,03	1.742,11	940,93	451,79	189,62	73,27
SBS-3%	4.760,71	3.153,16	1.794,14	995,74	507,86	233,28	102,40
SBS-4%	5.615,21	3.642,18	1.860,89	1.028,71	512,33	222,97	88,70
SBS-5%	5.821,79	3.856,38	2.036,70	1.133,11	569,56	252,18	102,59
SBS-6%	5.923,80	3.876,22	1.992,62	1.106,54	554,97	243,91	96,99
SBS-7%	5.815,11	3.805,51	1.975,35	1.089,92	564,27	274,40	128,49
SBS-8%	5.700,93	3.745,97	1.987,96	1.105,49	556,26	246,80	99,13
SBS-9%	5.993,15	3.754,33	1.996,30	1.092,11	547,02	254,30	117,13
SBS-10%	6.419,26	4.130,98	2.070,66	1.122,05	556,81	254,26	111,71
SBS-11%	6.004,35	3.817,91	1.951,30	1.077,56	535,27	229,40	89,10
SBS-12%	6.059,97	3.794,82	1.886,90	1.026,03	497,81	207,59	79,59

Tabela D.3: Ângulos de fase do espaço de Black para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências e temperaturas de ensaio.

Amostra	Frequência de Ensaio (Hz)						
	0,10 Hz	0,40 Hz	1,00 Hz	2,00 Hz	5,01 Hz	10,00 Hz	30,00 Hz
Temperatura de 15 °C							
SBS-0%	49,52	45,44	42,91	41,14	38,96	37,40	35,04
SBS-0,5%	50,14	46,73	44,34	42,64	40,51	38,96	36,63
SBS-3%	50,14	45,92	43,14	41,28	38,77	36,99	34,40
SBS-4%	48,39	44,91	42,69	41,10	39,07	37,61	35,39
SBS-5%	49,04	45,05	42,56	40,77	38,53	36,92	34,54
SBS-6%	48,51	44,80	42,38	40,70	38,56	37,00	34,70
SBS-7%	51,22	46,85	44,02	41,98	39,44	37,66	35,05
SBS-8%	48,97	44,84	42,28	40,53	38,27	36,64	34,18
SBS-9%	51,96	47,89	45,23	43,34	40,93	39,19	36,72
SBS-10%	51,56	48,07	45,56	43,72	41,35	39,64	37,20
SBS-11%	48,43	45,20	43,00	41,43	39,44	38,02	35,80
SBS-12%	50,04	47,01	44,75	43,08	40,97	39,43	37,15
Temperatura de 20 °C							
SBS-0%	56,04	52,54	49,82	47,75	45,13	43,30	40,62
SBS-0,5%	55,87	53,54	51,28	49,42	46,90	45,08	42,42
SBS-3%	56,21	52,48	49,77	47,67	44,95	43,01	40,13
SBS-4%	54,37	51,59	49,26	47,44	45,05	43,38	40,88
SBS-5%	55,32	51,90	49,30	47,29	44,73	42,89	40,20
SBS-6%	54,79	51,58	49,06	47,13	44,64	42,88	40,32
SBS-7%	57,55	53,96	51,15	48,94	46,04	43,97	40,94
SBS-8%	55,45	51,82	49,04	46,99	44,37	42,52	39,79
SBS-9%	57,75	54,97	52,48	50,31	47,53	45,56	42,67
SBS-10%	57,20	54,91	52,63	50,72	48,08	46,12	43,25
SBS-11%	54,10	51,80	49,62	47,87	45,54	43,86	41,35
SBS-12%	55,32	53,66	51,67	49,91	47,48	45,67	42,98

Temperatura de 25 °C							
SBS-0%	61,01	59,18	57,18	55,33	52,55	50,42	47,15
SBS-0,5%	60,25	59,63	58,30	56,87	54,48	52,48	49,27
SBS-3%	60,82	58,60	56,43	54,51	51,74	49,61	46,39
SBS-4%	59,09	57,87	56,24	54,67	52,25	50,30	47,34
SBS-5%	60,31	58,42	56,41	54,57	51,92	49,86	46,60
SBS-6%	59,84	58,13	56,25	54,49	51,90	49,86	46,84
SBS-7%	61,64	59,71	57,58	55,65	52,79	50,55	47,15
SBS-8%	60,66	58,50	56,33	54,38	51,58	49,46	46,24
SBS-9%	61,13	60,22	58,80	57,24	54,61	52,55	49,11
SBS-10%	60,74	60,22	58,90	57,46	55,09	53,06	49,76
SBS-11%	58,62	57,93	56,60	55,17	52,86	50,97	47,92
SBS-12%	59,27	59,35	58,43	57,23	55,05	53,13	49,92

Tabela D.4: Inclinações da regressão linear das curvas isócronas para o ligante asfáltico de referência e os nanocompósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função das diferentes frequências de ensaio.

Amostra	Frequência de Ensaio (Hz)						
	0,10 Hz	0,40 Hz	1,00 Hz	2,00 Hz	5,01 Hz	10,00 Hz	30,00 Hz
SBS-0%	-721,73	-1.265,63	-1.789,70	-2.289,73	-3.109,38	-3.844,76	-5.237,49
SBS-0,5%	-713,33	-1.275,43	-1.816,92	-2.340,09	-3.204,02	-3.987,84	-5.494,88
SBS-3%	-696,75	-1.234,41	-1.789,91	-2.283,25	-3.055,39	-3.825,08	-5.112,24
SBS-4%	-852,81	-1.481,83	-2.089,53	-2.664,24	-3.607,21	-4.454,03	-6.043,99
SBS-5%	-936,45	-1.625,24	-2.278,01	-2.887,74	-3.874,95	-4.754,70	-6.353,27
SBS-6%	-939,25	-1.619,34	-2.278,72	-2.890,28	-3.889,18	-4.780,36	-6.438,04
SBS-7%	-876,30	-1.546,15	-2.188,24	-2.788,24	-3.762,22	-4.632,85	-6.236,37
SBS-8%	-909,39	-1.580,80	-2.217,29	-2.811,66	-3.777,78	-4.631,96	-6.216,04
SBS-9%	-870,79	-1.541,19	-2.180,63	-2.786,10	-3.779,46	-4.673,26	-6.345,78
SBS-10%	-892,92	-1.599,87	-2.281,93	-2.933,24	-4.002,77	-4.969,35	-6.795,39
SBS-11%	-940,83	-1.617,32	-2.274,53	-2.883,18	-3.888,01	-4.790,42	-6.468,34
SBS-12%	-875,87	-1.538,34	-2.180,12	-2.785,97	-3.791,62	-4.704,45	-6.422,54