



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

Jaqueline Wolfart

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO E
DIÓXIDO DE TITÂNIO NO DESEMPENHO MECÂNICO E NA REPARAÇÃO AOS
DANOS POR FADIGA (*HEALING*) DE UMA MISTURA ASFÁLTICA POLIMÉRICA**

FLORIANÓPOLIS
2024

Jaqueline Wolfart

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO NO DESEMPENHO MECÂNICO E NA REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA (*HEALING*) DE UMA MISTURA ASFÁLTICA POLIMÉRICA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. João Victor Staub de Melo.

Florianópolis

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Wolfart, Jaqueline

Avaliação da influência de nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio no desempenho mecânico e na reparação aos danos por fadiga (healing) de uma mistura asfáltica polimérica / Jaqueline Wolfart ; orientador, João Victor Staub de Melo, 2024.

224 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Óxido de zinco. 3. Dióxido de titânio. 4. Mistura asfáltica. 5. Reparação ao dano por fadiga. I. Melo, João Victor Staub de . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Jaqueline Wolfart

Avaliação da influência de nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio no desempenho mecânico e na reparação aos danos por fadiga (*healing*) de uma mistura asfáltica polimérica

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 07 de fevereiro de 2024, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof^a. Consuelo Alves da Frota, Dr^a.
Universidade Federal do Amazonas

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 Mestra em Engenharia Civil.

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof^a. Fernanda Fernandes Marchiori, Dr^a.
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2024.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade, pela saúde e proteção.

Aos meus pais, Adriana e Ivanor que desde o início da minha educação, me inculcaram a importância do estudo, da perseverança e do comprometimento. Suas orientações e palavras de encorajamento me guiaram nos momentos de incerteza e desafio.

À minha irmã Caroline, pelo carinho, apoio e pelas palavras de estímulo.

Ao meu namorado João Alberto Ferrareze Júnior por ser uma fonte constante de apoio e incentivo. Por ser o alicerce que me sustentou ao longo de toda essa jornada e me deu forças para seguir sempre em frente.

Ao meu orientador, professor Dr. João Victor Staub de Melo, que me desafiou a explorar novos horizontes do conhecimento, a expandir as habilidades de pesquisa e a aprofundar meu entendimento sobre o tema. Seus *feedbacks* e suas sugestões foram essenciais para moldar o rumo dessa pesquisa, elevando-a a um patamar que eu jamais teria alcançado sozinha. Agradeço pela orientação, paciência, oportunidade e pela confiança.

Aos colegas e amigos do LABPAV, Alexandre Manfro, Rafael Barbosa, Hedelvan Fardin, Luís Henrique Bissi Vidotti, Maurício Tonial e Juliano Spínola, pela amizade, conselhos, paciência e por todo o auxílio prestado durante os ensaios realizados.

À amiga e aluna de iniciação científica Giorgia Luccheta Pezzi, pela amizade e por todo o auxílio prestado nas práticas laboratoriais.

Aos demais familiares e amigos, pelo carinho e palavras de apoio.

À empresa CBB Indústria e Comércio de Asfaltos e Engenharia Ltda pela doação do ligante asfáltico modificado por polímero.

À empresa SBM - Sul Brasileira De Mineração Ltda de Paulo Lopes -SC e ao Engenheiro Rafael Mazzuco, pela doação dos agregados minerais.

Ao Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC, em especial ao Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize e a Técnica de Laboratório Vanessa de Amorim pela realização do ensaio de difração de raios X e de condutividade térmica.

Ao Laboratório Valores da UFSC, em especial à Prof^a. Dr^a. Janaide Cavalcante Rocha, pela execução dos ensaios de espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

À Central de Análises do EQA/UFSC pela realização do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*.

Ao Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia (LAMEB) pela disponibilidade de equipamento, espaço e tempo para a realização dos ensaios de microscopia de fluorescência.

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da UFRN, em especial ao Marcos pela realização do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*.

Ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em especial a Thayli pela realização do ensaio de termogravimetria e derivada de massa (TGA/DTG).

Ao Laboratório de Desenvolvimento e Tecnologia em Pavimentação (LDTPav) do campus de Joinville da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), especialmente aos professores Dr. Breno Salgado Barra e Dr. Yader Alfonso Guerrero Pérez, e ao aluno Guilherme pela execução dos cortes nas placas de misturas asfálticas visando à obtenção dos corpos de prova destinados aos ensaios de fadiga e módulo dinâmico.

Ao Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e a Prof^a. Dr^a. Luciana Rohde, pela disponibilização de espaço, equipamentos e materiais para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao DNIT pelos investimentos realizados no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), por meio do Termo de Execução Descentralizada nº TED-702/2020.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo à pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado para o desenvolvimento desta pesquisa.

Muito obrigado a todos!

“A inteligência é o farol que nos guia, mas é a vontade que nos faz
caminhar.”

Érico Veríssimo

RESUMO

O emprego de nanomateriais com características de óxidos metálicos e semicondutores, como o ZnO e o TiO₂, está em ascensão em pesquisas dedicadas à fotocatalise, abrangendo tanto matrizes asfálticas quanto matrizes cimentícias. Acredita-se que esses nanomateriais, reconhecidos por suas notáveis propriedades fotocatalíticas e por suas capacidades de condução térmica, possam também exibir benefícios em termos de capacidade de reparação (*healing*) quando incorporados em materiais asfálticos. Pensando nisso, este presente estudo teve como propósito investigar a influência associada desses nanomateriais, óxido de zinco e dióxido de titânio, no desempenho mecânico e na capacidade de reparação ao dano por fadiga de uma mistura asfáltica desenvolvida com ligante asfáltico polimérico e granulometria densa. O método experimental consistiu em produzir nanocompósitos asfálticos por meio da incorporação associada, na proporção de 50% de ZnO e 50% de TiO₂, em diferentes teores, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%, no ligante asfáltico modificado por polímero. Em seguida, os nanocompósitos foram avaliados através de ensaios químicos, físicos e reológicos. E a partir dos ensaios reológicos, mais especificamente elevação do grau de desempenho (PG), viscosidade aparente, condutividade térmica e também estudos sobre eficiência fotocatalítica, determinou-se um teor otimizado de 8,5% de nano-ZnO + nano-TiO₂, para o desenvolvimento da mistura asfáltica nanomodificada. A avaliação do desempenho mecânico das misturas asfálticas desenvolvidas transcorreu por meio dos ensaios de deformação permanente, comportamento reológico e desempenho à fadiga. Por intermédio do equipamento de deformação permanente francês (*Orniéreur*), aferiu-se a resistência à deformação permanente das misturas asfálticas. Os resultados alcançados indicam que a adição de nano-ZnO e nano-TiO₂ foi capaz de reduzir os afundamentos ocasionados pelos esforços repetitivos de tráfego, quando comparada à mistura asfáltica desenvolvida com ligante de referência. No ensaio de comportamento reológico em temperaturas intermediárias a incorporação de nanomateriais resultou em maior módulo dinâmico e uma leve redução do ângulo de fase. Quanto ao ensaio de desempenho à fadiga e de reparação, obteve-se menor vida de fadiga e maior índice de reparação para a mistura nanomodificada. A principal conclusão desta pesquisa foi que a incorporação associada de óxido de zinco e dióxido de titânio, no teor de 8,5%, em escala nanométrica na matriz asfáltica resultou em uma elevação de 10,12% na resistência à deformação permanente, um menor desempenho à fadiga e uma maior reparação normalizada da mistura asfáltica, sendo 50,78% superior à mistura asfáltica de referência.

Palavras-chave: nanomateriais; óxido de zinco; dióxido de titânio; fotocatalise; condutividade térmica; comportamento reológico; mistura asfáltica; desempenho mecânico; reparação ao dano por fadiga; *healing*.

ABSTRACT

The use of nanomaterials with characteristics of metallic oxides and semiconductors, such as ZnO and TiO₂, is on the rise in research dedicated to photocatalysis, covering both asphalt and cementitious matrices. It is believed that these nanomaterials, recognized for their remarkable photocatalytic properties and thermal conduction capabilities, may also exhibit benefits in terms of healing capacity when incorporated into asphalt materials. With this in mind, this present study aimed to investigate the associated influence of these nanomaterials, zinc oxide and titanium dioxide, on the mechanical performance and capacity to healing fatigue damage an asphalt mixture developed with polymeric asphalt binder and dense granulometry. The experimental method consisted of producing asphalt nanocomposites through the associated incorporation, in the proportion of 50% ZnO and 50% TiO₂, in different contents, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% and 12%, in polymer modified asphalt binder. Then, the nanocomposites were evaluated through chemical, physical and rheological tests. And from rheological tests, more specifically increasing the performance grade (PG), apparent viscosity, thermal conductivity and also studies on photocatalytic efficiency, an optimized content of 8.5% nano-ZnO + nano-TiO₂ was determined, for the development of nanomodified asphalt mixture. The evaluation of the mechanical performance of the asphalt mixtures developed was carried out through permanent deformation, rheological behavior and fatigue performance tests. Using French permanent deformation equipment (Orniéreur), the resistance to permanent deformation of asphalt mixtures was measured. The results achieved indicate that the addition of nano-ZnO and nano-TiO₂ was able to reduce subsidence caused by repetitive traffic efforts, when compared to the asphalt mixture developed with a reference binder. In the rheological behavior test at intermediate temperatures, the incorporation of nanomaterials resulted in a higher dynamic modulus and a slight reduction in the phase angle. Regarding the fatigue performance and healing tests, a lower fatigue life and a higher healing index were obtained for the nanomodified mixture. The main conclusion of this research was that the associated incorporation of zinc oxide and titanium dioxide, at a content of 8.5%, on a nanometric scale in the asphalt matrix resulted in a 10.12% increase in resistance to permanent deformation, a lower fatigue performance and greater standard healing of the asphalt mixture, being 50.78% higher than the reference asphalt mixture.

Keywords: nanomaterials; zinc oxide; titanium dioxide; photocatalysis; thermal conductivity; rheological behavior; asphalt mixture; mechanical performance; healing of fatigue damage; healing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura hexagonal do óxido de zinco	32
Figura 2.2 - TiO ₂ (a) rutilo; (b) anatase e (c) brookita	33
Figura 2.3 - Publicações por ano na base de dados <i>Scopus</i> “ZnO AND nano” e “TiO ₂ AND nano”	34
Figura 2.4 - Difratoograma do ZnO e do TiO ₂	36
Figura 2.5 - Módulos de cisalhamento dinâmicos dos ligantes asfálticos	46
Figura 2.6 - Conformidade de fluência não recuperável (Jnr _{3,2}) em função do teor de nano-TiO ₂ e do impacto na classificação de tráfego da AASHTO	47
Figura 3.1 - Etapas da pesquisa	78
Figura 3.2 - Caracterização de materiais	80
Figura 3.3 - Composição granulométrica e pontos de controle	83
Figura 3.4 - Nanomodificação e caracterização do ligante asfáltico polimérico	88
Figura 3.5 - Protocolo de nanomodificação do ligante de referência polimérico	89
Figura 3.6 - Obtenção do teor ótimo de ZnO + TiO ₂	93
Figura 3.7 - Procedimento de ensaio de condutividade térmica: (a) Limpeza do sensor MTPS do equipamento <i>Thermal Conductivity Analyzer</i> ; (b) Procedimento de calibração com polímero de referência; (c) Amostra de 10% de ZnO + TiO ₂ a ser ensaiada; (d) Aplicação da graxa térmica na amostra; (e) Posicionamento da amostra em cima do sensor MTPS; (f) Posicionamento do peso em cima da amostra e execução do ensaio	94
Figura 3.8 - Dosagem das misturas asfálticas	104
Figura 3.9 - Desempenho mecânico das misturas asfálticas	107
Figura 3.10 - Procedimento de produção, compactação e ensaio de deformação permanente das placas de mistura asfáltica desenvolvidas: (a) Posicionamento da mistura asfáltica dentro do molde para a compactação; (b) Placa de mistura asfáltica (50 cm x 18 cm x 5 cm) após processo de compactação; (c) Ensaio de deformação permanente no equipamento <i>Orniéreur</i> (LCPC); (d) Placas após a execução do ensaio de deformação permanente	108
Figura 3.11 - Localização dos pontos de medição na placa ensaiada	109
Figura 3.12 - Procedimento de produção, compactação e extração dos corpos de prova para utilização no equipamento de flexão a 4 pontos: (a) Posicionamento da mistura asfáltica dentro do molde para a confecção da placa; (b) Procedimento de	

compactação da mistura asfáltica com a mesa compactadora francesa; (c) Placa de mistura asfáltica (60 cm x 40 cm x 9 cm) após processo de compactação; (d) Corpos de prova (38,1 cm x 6,35 cm x 5,08 cm) obtidos após o corte de uma placa de mistura asfáltica	111
Figura 3.13 - Plano de corte para obtenção dos corpos de prova para o ensaio de fadiga e de módulo dinâmico.....	112
Figura 3.14 - Fator de fadiga da mistura asfáltica	114
Figura 3.15 - Capacidade de reparação (<i>healing</i>) ao dano por fadiga das misturas asfálticas	115
Figura 4.1 - Difractometria de raios X do óxido de zinco.....	124
Figura 4.2 - Difractometria de raios X do dióxido de titânio.....	125
Figura 4.3 - Curvas termogravimétricas do nano-ZnO	127
Figura 4.4 - Curvas termogravimétricas do nano-TiO ₂	128
Figura 4.5 - Micrografia da morfologia das nanopartículas de óxido de zinco (20 nm)	129
Figura 4.6 - Micrografia da morfologia das nanopartículas de dióxido de titânio (10 nm)	129
Figura 4.7 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> do óxido de zinco.....	131
Figura 4.8 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> do dióxido de titânio.....	132
Figura 4.9 - Resultados de variação de massa após ensaio RTFOT para o ligante de referência e os nanocompósitos produzidos	133
Figura 4.10 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> do ligante de referência e dos nanocompósitos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), e dos nanomateriais.....	134
Figura 4.11 - Microscopia de campo claro dos nanocompósitos e do ligante de referência no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).....	136
Figura 4.12 - Microscopia de fluorescência dos nanocompósitos e do ligante de referência no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).....	138
Figura 4.13 - Difractometria de raios X do ligante de referência e dos nanocompósitos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), e dos nanomateriais	140
Figura 4.14 - Condutividade térmica do ligante de referência e dos nanocompósitos desenvolvidos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).....	142

Figura 4.15 - Viscosidade aparente <i>versus</i> teor de incorporação de ZnO e TiO ₂ ...	143
Figura 4.16 - Curva de viscosidade para o ligante de referência e cada nanocompósito	145
Figura 4.17 - <i>Performance Grade</i> (PG) para o ligante de referência e todos os nanocompósitos produzidos, no estado virgem e envelhecido	147
Figura 4.18 - Índice de envelhecimento (AI) <i>versus</i> teor de incorporação de TiO ₂ + ZnO para todas as temperaturas de análise	148
Figura 4.19 - Comportamento da compliância não recuperável (J _{nr3,2}) em função do teor de nanomateriais e classificação de tráfego	150
Figura 4.20 - Percentual de recuperação (%R _{3,2}) em função do teor de nanomateriais no ligante asfáltico.....	152
Figura 4.21 - Classificação do ligante de referência e dos nanocompósitos quanto à elasticidade	153
Figura 4.22 - (a) Parâmetro A e (b) parâmetro B do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) temperatura de 20 °C, utilizando a planilha AASHTO T 391-20 - <i>version</i> 1.57 desenvolvida por Professor Ph.D. Hussain Bahia	154
Figura 4.23 - (a) Parâmetro A e (b) parâmetro B do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) temperatura de 20 °C, utilizando a planilha AASHTO TP-101-12- <i>Modified</i> - <i>version</i> 1.52 desenvolvida por Professor Ph.D. Hussain Bahia	155
Figura 4.24 - Curva de fadiga da matriz asfáltica e de 12% de incorporação de nanomateriais para ambas as planilhas de cálculo: AASHTO T 391-20 - <i>Version</i> 1.57 e AASHTO TP-101-12- <i>Modified</i> - <i>version</i> 1.52	157
Figura 4.25 - Fator de fadiga do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) na temperatura de 20 °C, considerando as planilhas AASHTO T 391-20 - <i>version</i> 1.57 e AASHTO TP-101-12- <i>Modified</i> - <i>version</i> 1.52.....	158
Figura 4.26 - Curvas isotérmicas do ligante asfáltico de referência (0% de ZnO + TiO ₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO ₂) para as diferentes temperaturas de ensaio	159
Figura 4.27 - Curvas isócronas do ligante asfáltico de referência (0% de ZnO + TiO ₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO ₂) para as diferentes frequências de ensaio	160

Figura 4.28 - Diagrama de espaço de Black do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO ₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO ₂)	161
Figura 4.29 - Curvas Mestras para o ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO ₂) e o nanomodificado (12% de ZnO + TiO ₂)	161
Figura 4.30 - Plano cole-cole do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO ₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO ₂) para as diferentes temperaturas de ensaio	162
Figura 4.31 - Índice reológico <i>versus</i> teor de incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio (ZnO + TiO ₂) na matriz polimérica considerando a temperatura de referência de 20 °C	163
Figura 4.32 - Índice de separação de Jnr _{3,2} e de %R _{3,2} para os ligantes de referência e nanomodificado, nas temperaturas de ensaio de 76 °C e de 82 °C	168
Figura 4.33 - Curvas do percentual de deformação acumulada, após ciclos de fluência e recuperação, das seções de topo e de base dos ligantes asfálticos de referência e nanomodificado, considerando a tensão de 3,2 kPa e as temperaturas de 76 °C e 82 °C	169
Figura 4.34 - Afundamento das placas de referência e nanomodificada nos respectivos números de ciclos	173
Figura 4.35 - Curvas isócronas da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO ₂ para as diferentes frequências de ensaio	176
Figura 4.36 - Curvas isotérmicas da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO ₂ para as diferentes temperaturas de ensaio.....	177
Figura 4.37 - Diagrama de espaço de Black da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e nanomodificada com 8,5% ZnO + TiO ₂ para as diferentes temperaturas de ensaio.....	178
Figura 4.38 - Planos Cole-Cole da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO ₂ para as diferentes temperaturas de ensaio.....	179
Figura 4.39 - Curvas de fadiga da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e da mistura asfáltica nanomodificada (8,50% ZnO + TiO ₂).....	180
Figura 4.40 - Comparativo entre curvas de fadiga de diferentes misturas asfálticas submetidas ao ensaio de flexão a 4 pontos, sob temperatura de 20 °C e frequência de 10 Hz.....	182

Figura 4.41 - Corpo de prova com 8,5% de ZnO + TiO ₂ submetido a 150 segundos de aquecimento por micro-ondas: (a) corpo de prova bipartido para poder realizar a aferição da temperatura interna e (b) registro termográfico capturado pela câmera de marca FLIR® da temperatura interna do corpo de prova	184
Figura 4.42 - Variação da temperatura interna nas misturas asfálticas em diferentes intervalos de tempo de aquecimento por micro-ondas.....	185
Figura 4.43 - Comparativo entre o módulo dinâmico original e pós-reparação de cada corpo de prova da mistura asfáltica de referência (0% de ZnO + TiO ₂)	187
Figura 4.44 - Comparativo entre o módulo dinâmico original e pós reparação de cada corpo de prova da mistura asfáltica nanomodificada (8,50% de ZnO + TiO ₂).....	188
Figura 4.45 - Comparativo entre curvas de fadiga das misturas asfálticas de referência e nanomodificada após o ensaio de reparação	191

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Principais ensaios descritos na bibliografia para a caracterização do óxido de zinco e dióxido de titânio em tamanho nanométrico	34
Quadro 2.2 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas realizadas com ZnO e TiO ₂ na degradação de poluentes	38
Quadro 2.3 - Degradação de poluentes por meio de processo de fotocatalise com a utilização de semicondutores, TiO ₂ e ZnO, em matrizes asfálticas	41
Quadro 2.4 - Métodos de modificação de ligantes asfálticos por óxido de zinco e dióxido de titânio	43
Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos.....	48
Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO ₂ na mistura asfáltica	57
Quadro 2.7 - Fatores que influenciam na reparação dos materiais asfálticos	63
Quadro 2.8 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas publicadas sobre o método de aquecimento de micro-ondas	66
Quadro 3.1 - Temperatura máxima do pavimento asfáltico.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição granulométrica da mistura asfáltica	82
Tabela 3.2 - Quantidade de nanocompósitos asfálticos produzidos	89
Tabela 3.3 - Parâmetros volumétricos Superpave e do teor de projeto de ligante de 4,44%	105
Tabela 3.4 - Classificação da mistura asfáltica pelo método francês segundo ao percentual de afundamento da trilha de roda	110
Tabela 4.1 - Caracterização dos agregados minerais	120
Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de caracterização do ligante asfáltico modificado por polímero	121
Tabela 4.3 - Propriedades típicas do copolímero D1101 A	122
Tabela 4.4 - Propriedades do nano-ZnO (20 nm).....	122
Tabela 4.5 - Propriedades do nano-TiO ₂ (10 nm)	123
Tabela 4.6 - Determinação do tamanho cristalino das nanopartículas de ZnO	124
Tabela 4.7 - Determinação do tamanho cristalino das nanopartículas de TiO ₂	125
Tabela 4.8 - Composição química em teor de óxidos do nano-ZnO (20 nm)	126
Tabela 4.9 - Composição química em teor de óxidos do nano-TiO ₂ (10 nm).....	126
Tabela 4.10 - Temperaturas de usinagem ligante asfáltico e agregados e de compactação da mistura asfáltica para cada percentual de incorporação de ZnO + TiO ₂	146
Tabela 4.11 - Classificação grau PG após o ensaio de MSCR para os resíduos do RTFOT	151
Tabela 4.12 - Parâmetros e número de ciclos estimados para cada amplitude de deformação ensaiada, para o ligante de referência e para os nanocompósitos desenvolvidos, considerando diferentes planilhas de cálculo	156
Tabela 4.13 - Equação da curva de fadiga e o fator de fadiga do ligante de referência e dos nanocompósitos desenvolvidos, considerando diferentes planilhas de cálculo	157
Tabela 4.14 - Diferença percentual entre o ligante de referência e os demais nanocompósitos quanto aos parâmetros reológicos e à condutividade térmica, tanto para o estado virgem quanto para o estado envelhecido a curto prazo (RTFOT)...	165
Tabela 4.15 - Valores de $J_{nr,3,2}$ e $\%R_{3,2}$ para as seções de topo e base para os ligantes de referência e nanomodificado, nas temperaturas de teste de 76 °C e de 82 °C ..	168

Tabela 4.16 - Temperaturas de usinagem e de compactação da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂) e da nanomodificada (8,5% ZnO + TiO ₂).....	171
Tabela 4.17 - Grau de compactação e volume de vazios das placas de dimensões 50 x 18 x 5 (cm).....	171
Tabela 4.18 - Afundamento das misturas asfálticas desenvolvidas no ciclo 30.000	174
Tabela 4.19 - Grau de compactação e volume de vazios das vigotas (5,08 cm de altura, 6,35 cm largura e 38,1 cm de comprimento) utilizadas no ensaio.....	175
Tabela 4.20 - Suscetibilidade cinética das misturas asfálticas analisadas	178
Tabela 4.21 - Principais parâmetros de cada modelo de fadiga das misturas asfálticas desenvolvidas.....	181
Tabela 4.22 - Fator de fadiga das misturas asfálticas de referência e nanomodificada	183
Tabela 4.23 - Resultados do ensaio de fadiga original e do ensaio de fadiga pós-reparação para cada corpo de prova da mistura asfáltica de referência	189
Tabela 4.24 - Resultados do ensaio de fadiga original e do ensaio de fadiga pós-reparação para cada corpo de prova da mistura asfáltica nanomodificada	189
Tabela 4.25 - Reparação normalizada para diferentes tipos de misturas asfálticas	192

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i> (Associação Americana de Funcionários de Rodovias e Transportes Estaduais)
AB	<i>Acid Blue</i> (azul ácido)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC14	Ligante asfáltico Cepsa 35/50, granulometria densa, volume de vazios de 4,7%.
AC6	Ligante asfáltico <i>surf Elaster</i> (SBS) 13/60, granulometria uniforme, volume de vazios de 10,9%
Ag	Prata
Ag ₂ O	Óxido de prata
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
BPA	<i>Bifenil A</i>
CA	Modelo de Christensen-Anderson
CAP	Cimento asfáltico de petróleo
CDP	Partícula de degradação composta
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petróleo Brasileiro S/A, Rio de Janeiro – RJ
cP	<i>Centipoise</i>
CR	Vermelho do congo
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre
C ₁	Coeficiente de ajuste de curva derivado da linearização da lei de potência adaptada
C ₂	Coeficiente de ajuste de curva derivado da linearização da lei de potência adaptada
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes

DQO	Demanda química de oxigênio refere-se à quantidade de oxigênio necessária para decompor quimicamente a matéria orgânica.
DRX	Difração de raios X
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i> (Reômetro de cisalhamento dinâmico)
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Análise de termogravimetria derivada
EAF	Escória de aço de forno elétrico a arco
EDX	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EQA	Engenharia Química e de Alimentos
ergs/cm ²	Energia por unidade de superfície
eV	Elétron-volt
F	Flúor
FAM	Matrizes de agregados finos
FPBF	Teste de fadiga à quatro pontos
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (arma de emissão de campo)
FER	<i>Fracture Energy Ratio</i> (razão de energia de fratura)
Fj	Força máxima resistida pela amostra inicialmente testada
FFL	Fator de Fadiga do Ligante
Fr	Força máxima resistida pela amostra após a cura
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>
F-T	Congelamento-descongelamento
G	Gramas
GC	Grau de compactação
GHz	Gigahertz
GIMP	GNU - <i>Image Manipulation Program</i> (Programa de manipulação de imagens)
Gmm	Massa específica máxima
GPL	Granito Paulo Lopes - SC
H	Horas
HI	Índice de <i>healing</i> (reparação)
HL	<i>Healing level</i> (nível de reparação),
HMA	<i>Hot Mix Asphalt</i> (asfalto misturado à quente)

HR	<i>Healing Rate</i> (taxa de reparação)
Hz	Hertz
IA	<i>Aging Index</i> (índice de envelhecimento)
IAR	Índice de reparação
IDT	<i>Indirect tensile strength test</i> (resistência à tração indireta)
IMD	Índice de recuperação do módulo dinâmico
IS	Índice de separação
ISSO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização)
ITFT	<i>Indirect tensile fatigue test</i> (teste de fadiga por tração indireta)
ITS	<i>Indirect tensile test</i> (teste de tração indireta)
ITSM	<i>Indirect tensile stiffness modulus</i> (módulo de rigidez à tração indireta)
Jnr _{3,2}	Conformidade de fluência não recuperável
Kbr	Brometo de potássio
kN	Quilonewtons
kPa	Quilopascal
kV	Quilovolt
LABPAV	Laboratório de Pavimentação
L	Litros
LAMEB	Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia
LAS	Ensaio de varredura de amplitude linear
LCPC	<i>Laboratoire Central Des Ponts Et Chaussées</i> (Laboratório Central de Pontes e Estradas)
M	Metros
MB	Azul de metileno
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
meV	1 milhão de elétrons-volt
min	Minutos
mm	Milímetros
MPa	Mega Pascal
MR	Módulo de resiliência

MSCR	<i>Multiple Stress Creep Recovery</i> (Fluência e recuperação sob múltiplas tensões)
MTPS	<i>Modified Transient Plane Source</i> (Fonte de plano transitório modificado)
Nano	Nanopartículas
NANOTEC	Laboratório de Nanotecnologia
Na ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de sódio
NBR	Norma Brasileira
Nf	Número de ciclos
Nm	Nanômetro
Nox	Óxidos de nitrogênio
PA	Misturas asfálticas porosas
PG	<i>Performance Grade</i> (Grau de desempenho)
POME	Efluente da fábrica de palma
RAP	Materiais asfálticos recuperados
RBV	Relação betume-vazios
RG0	Óxido de grafeno reduzido
RhB	Rondamina B
RLA	Teste axial de carga repetida
RPB	Relação pó-betume
Rpm	<i>Revolutions per minute</i> (Rotações por minuto)
RTFOT	<i>Rolling Thin Film Oven test</i> (Teste de forno de filme fino rolante)
%R	Percentual de recuperação
S	Segundos
SBS	<i>Styrene-butadiene-styrene</i> (estireno-butadieno-estireno)
SBR	<i>Styrene-butadiene rubber</i> (borracha de butadieno-estireno)
SCB	<i>Semicircular Bending Test</i> (Teste de flexão semicircular)
SFE	Energia livre de superfície total
SiO ₂	Dióxido de silício
SMA	Misturas asfálticas de mastique de pedra
SMX	Sulfametoxazol
SnO ₂	Dióxido de estanho
Superpave	<i>Superior Performance Pavement</i> (Pavimento de Desempenho Superior)

TC	Tetraciclina
TGA	Análise de termogravimetria
Ti	Titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
TSR	<i>Indirect tensile strength ratio</i> (índice de suscetibilidade à umidade das amostras)
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
USA	<i>United States of América</i> (Estados Unidos da América)
UV	Radiação Ultravioleta
UV-Vis	Radiação Ultravioleta-Visível
VAM	Vazios de agregado mineral
Vv	Volume de vazios
W	<i>Watt</i>
WMA	Mistura asfáltica morna
ZnO	Óxido de zinco
°C	<i>Graus Celsius</i>
µm	Micrômetro
δ	Ângulo de fase
%	Porcento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	27
1.2	OBJETIVOS.....	29
1.2.1	Objetivo geral	29
1.2.2	Objetivos específicos	29
1.3	ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA.....	30
2	REFERENCIAL TEÓRICO	31
2.1	ESTUDO DAS PROPRIEDADES E DAS APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ZINCO E DO DIÓXIDO DE TITÂNIO NO CAMPO DA PESQUISA.....	31
2.1.1	Óxido de zinco	31
2.1.2	Dióxido de titânio	32
2.1.3	Métodos utilizados na caracterização das nanopartículas	33
2.1.4	Aplicações do óxido de zinco e do dióxido de titânio na fotocatalise	37
2.2	OS EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO.....	43
2.3	DESEMPENHO DE MISTURAS ASFÁLTICAS COM ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	53
2.4	PROPRIEDADES DE HEALING DAS MISTURAS ASFÁLTICAS.....	62
2.4.1	Fatores que influenciam na reparação dos materiais asfálticos	62
2.4.2	Misturas asfálticas, propriedades de <i>healing</i> e método de aquecimento 64	
2.4.3	Influência de materiais condutivos na reparação das misturas asfálticas utilizando o método de aquecimento por micro-ondas	71
2.4.4	Índice de reparação	72
2.5	SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO.....	75
3	METODOLOGIA	78
3.1	ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS.....	80
3.1.1	Agregados minerais	80
3.1.2	Ligante asfáltico modificado por polímero	83
3.1.3	Óxido de zinco e dióxido de titânio	85
3.1.3.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	85

3.1.3.2	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)</i>	86
3.1.3.3	<i>Estabilidade térmica por termogravimetria (TGA/DTG)</i>	86
3.1.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	86
3.1.3.5	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	87
3.2	ETAPA 2 – NANOMODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO POLIMÉRICO COM DIFERENTES TEORES ASSOCIADOS DE ZNO + TIO₂	87
3.2.1	Protocolo de nanomodificação do ligante asfáltico polimérico	88
3.2.2	Caracterização do ligante asfáltico polimérico nanomodificado com óxido de zinco e dióxido de zinco	90
3.2.2.1	<i>Caracterização quanto ao envelhecimento a curto prazo</i>	90
3.2.2.2	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	91
3.2.2.3	<i>Microscopia de fluorescência</i>	91
3.2.2.4	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	92
3.3	ETAPA 3 – OBTENÇÃO DO PERCENTUAL ÓTIMO DE ZNO + TIO₂	92
3.3.1	Ensaio de condutividade térmica	93
3.3.2	Ensaio de caracterização reológica	95
3.3.2.1	<i>Viscosidade aparente</i>	95
3.3.2.2	<i>Grau de desempenho (PG)</i>	95
3.3.2.3	<i>Análise da suscetibilidade à deformação permanente do material através do ensaio de fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)</i>	97
3.3.2.4	<i>Estimativa da tolerância ao dano por fadiga do material através da varredura de amplitude linear (LAS)</i>	98
3.3.2.5	<i>Comportamento reológico em temperaturas intermediárias</i>	99
3.3.3	Teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico	100
3.3.4	Ensaio de estabilidade ao armazenamento	101
3.4	ETAPA 4 – DOSAGEM DE MISTURAS ASFÁLTICAS PELO MÉTODO SUPERPAVE	103
3.4.1	Considerações sobre o procedimento de dosagem das misturas asfálticas	104
3.4.2	Produção e condicionamento das misturas asfálticas	106
3.5	ETAPA 5 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	107
3.5.1	Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas	107

3.5.2	Comportamento reológico e desempenho à fadiga das misturas asfálticas	110
3.6	ETAPA 6 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO (<i>HEALING</i>) AO DANO POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	114
3.6.1	Obtenção do tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura média de projeto	115
3.6.2	Procedimento de reparação (<i>healing</i>) por aquecimento de micro-ondas 117	
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	120
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	120
4.1.1	Agregados minerais	120
4.1.2	Ligante asfáltico modificado por polímero	121
4.1.3	Nano óxido de zinco e nano dióxido de titânio	122
4.1.3.1	<i>Difratometria de raios X (DRX)</i>	123
4.1.3.2	<i>Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)</i>	125
4.1.3.3	<i>Estabilidade térmica por termogravimetria (TGA/DTG)</i>	126
4.1.3.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	128
4.1.3.5	<i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	130
4.2	NANOMODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO POLIMÉRICO COM DIFERENTES TEORES ASSOCIADOS DE ZNO + TIO ₂	132
4.2.1	Caracterização quanto ao envelhecimento a curto prazo	132
4.2.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) 134	
4.2.3	Microscopia de fluorescência	135
4.2.3.1	<i>Microscopia de campo claro</i>	135
4.2.3.1	<i>Microscopia de fluorescência</i>	138
4.2.4	Difratometria de raios X (DRX)	140
4.3	OBTENÇÃO DO PERCENTUAL ÓTIMO DE ZNO + TIO ₂	141
4.3.1	Ensaio de condutividade térmica	141
4.3.2	Ensaio de caracterização reológica	143
4.3.2.1	<i>Viscosidade aparente</i>	143
4.3.2.2	<i>Grau de desempenho (PG)</i>	146
4.3.2.2.1	<i>Índice de envelhecimento</i>	148

4.3.2.3	<i>Análise da suscetibilidade à deformação permanente do material através do ensaio de fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)</i>	149
4.3.2.4	<i>Tolerância ao dano por fadiga do material através da varredura de amplitude linear (LAS)</i>	153
4.3.2.5	<i>Comportamento reológico em temperaturas intermediárias</i>	158
4.3.3	Teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico	163
4.3.4	Ensaio de estabilidade ao armazenamento	167
4.4	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	170
4.4.1	Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas	171
4.4.2	Comportamento reológico e desempenho à fadiga das misturas asfálticas	174
4.4.2.1	<i>Comportamento reológico</i>	175
4.4.2.2	<i>Desempenho à fadiga</i>	180
4.5	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO (HEALING) AO DANO POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	183
4.5.1	Obtenção do tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura média de projeto	184
4.5.2	Procedimento de reparação (<i>healing</i>) por aquecimento de micro-ondas 186	
5	CONCLUSÕES	195
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	196
	REFERÊNCIAS	198
	APÊNDICE A – COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO $G^* /SEN \Delta$ EM FUNÇÃO DO TEOR DE NANOMATERIAL	220
	APÊNDICE B – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS PARA A MISTURA ASFÁLTICA DE REFERÊNCIA E MODIFICADA COM 8,5% DE ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO	222

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Na literatura internacional contemporânea, observa-se uma tendência ascendente no emprego de partículas nanométricas de óxidos metálicos e de semicondutores (MOURA *et al.*, 2021), notadamente como o ZnO (óxido de zinco) e o TiO₂ (dióxido de titânio), em pesquisas voltadas à fotocatalise, devido as suas elevadas capacidades fotocatalíticas (CHOUHAN; CHANDRAPP, 2023; CURRI *et al.*, 2003; KAMAT, HUEHN, NICOLAESCU, 2002; PARK, KANG, 1997). Essa ascensão não se limita apenas à degradação de poluentes em meios aquosos (LAVUDYA *et al.*, 2023; SAINI; KUMAR, 2023; TRUONG *et al.* 2022; SAYADI *et al.*, 2022); ela tem conquistado reconhecimento também no contexto da pavimentação, através da aplicação em matrizes cimentícias e asfálticas (CHOUHAN; CHANDRAPP, 2023; BABAGOLI *et al.*, 2022; CADORIN *et al.*, 2021; BICA; MELO, 2020; JANUS *et al.*, 2020; LE PIVERT *et al.*, 2019; SEGUNDO *et al.*, 2018).

Além do mais, já foi constatado que a presença dessas nanopartículas em matrizes asfálticas, evidencia uma melhora tanto nas propriedades reológicas quanto no desempenho mecânico dos ligantes asfálticos. Quanto maior é a taxa de incorporação de nano-ZnO e de nano-TiO₂, menor é o ângulo de fase, maior é o módulo de cisalhamento dinâmico (HE *et al.*, 2021; AMELI *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019), maior é o grau PG (*Performance Grade*) e mais elevada é a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico (NETO *et al.*, 2022; BABAGOLI; REZAEI, 2022; GÜNAY; AHMEDZADE, 2020; QIAN *et al.*, 2019).

Baseando-se nessas considerações, a hipótese subjacente é que, devido à sua natureza de óxidos metálicos e de semicondutores, aliada às suas notáveis propriedades fotocatalíticas (BABU *et al.*, 2023; GU *et al.*, 2023; JOHARI *et al.*, 2022; JANOTTI; WALLE, 2009) e de condução térmica (JANOTTI; WALLE, 2009; LI *et al.*, 2016a; PERMANASARI *et al.*, 2019), esses nanomateriais podem apresentar um potencial de aprimorar a capacidade de reparação (*healing*) do material asfáltico. Além disso, estima-se que o sucesso previamente notado na melhoria das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, quando aplicados individualmente, se estenda quando esses nanomateriais sejam incorporados conjuntamente (ZnO + TiO₂) na

matriz asfáltica. Espera-se que essa combinação proporcione também um comportamento mecânico aprimorado na mistura asfáltica.

Ademais, a nanomodificação de matrizes asfálticas que possuem polímeros do tipo SBS (*Estireno-Butadieno-Estireno*) em sua composição pode resultar em um reforço significativo na nanoestrutura do ligante, estabelecendo muitas vezes uma maior compatibilidade entre o polímero e o ligante asfáltico (ZHANG *et al.*, 2016). Esse aprimoramento tem potencial para favorecer a resistência ao envelhecimento térmico, reduzir a propensão a deformações permanentes e promover uma dispersão mais eficaz do polímero (BROERING; MELO; MANFRO, 2022; MANFRO *et al.*, 2022). Cabe ressaltar a ausência de registros na literatura de pesquisas que abordem os efeitos da incorporação associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ quanto ao desempenho à deformação permanente, resistência à fadiga e na capacidade de reparação de uma mistura asfáltica polimérica

Portanto, a presente pesquisa pretende investigar os efeitos da incorporação associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ no ligante asfáltico modificado por polímero e otimizar um teor de nanopartículas capaz de melhorar as propriedades mecânicas e as propriedades de reparação (*healing*) da mistura asfáltica. A metodologia de ensaio de reparação (*healing*) empregada seguirá o protocolo desenvolvido por Schuster (2020). O propósito fundamental deste estudo é maximizar as propriedades reparadoras da mistura asfáltica, visando à atenuação do trincamento por fadiga e a extensão da vida útil do material. Além disso, a pesquisa busca fazer uma contribuição substancial para o progresso nos estudos referentes ao potencial de reparação (*healing*) dos materiais asfálticos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Analisar a influência conjunta do nano-ZnO e do nano-TiO₂ no desempenho mecânico e na capacidade de reparação de uma mistura com ligante asfáltico polimérico e granulometria densa.

1.2.2 Objetivos específicos

Nesta seção, apresentam-se, de maneira detalhada, os objetivos específicos que orientaram este estudo, buscando proporcionar uma compreensão ampla e aprofundada sobre o impacto da nanomodificação do ligante asfáltico polimérico no desempenho mecânico e na habilidade de reparação aos danos por fadiga da mistura asfáltica. Assim, os objetivos específicos desta pesquisa estão listados a seguir:

- a) Realizar a nanomodificação de um ligante asfáltico polimérico com a incorporação associada de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) em diferentes teores (2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%), mantendo uma proporção equilibrada de 50% para cada nanomaterial em cada teor de incorporação;
- b) Adotar um percentual ótimo de adição de ZnO e TiO₂ ao ligante asfáltico modificado por polímero, a partir das análises de desempenho obtidas por meio da caracterização reológica, da avaliação da condutividade térmica dos nanocompósitos produzidos e de estudos pertinentes à fotocatalise em matrizes asfálticas;
- c) Investigar o efeito do percentual ótimo de nanomodificação no desempenho mecânico das misturas asfálticas, através dos ensaios de deformação permanente, módulo dinâmico e resistência à fadiga;
- d) Obter a capacidade de reparação (*healing*) das misturas asfálticas, empregando o método de aquecimento por micro-ondas desenvolvido por Schuster (2020).

1.3 ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA

A presente pesquisa está organizada em cinco principais capítulos:

- a) Capítulo 1 – Introdução: este capítulo aborda a contextualização da pesquisa, destacando sua relevância, e apresenta a definição dos objetivos, tanto geral quanto específicos;
- b) Capítulo 2 – Referencial teórico: este capítulo explora os estudos sobre as propriedades e as recentes aplicações do óxido de zinco e do dióxido de titânio no campo da pesquisa. Além disso, descreve os efeitos observados na incorporação desses nanomateriais no ligante asfáltico e na mistura asfáltica, e as propriedades de *healing* das misturas asfálticas;
- c) Capítulo 3 – Metodologia: o capítulo refere-se aos materiais e métodos empregados para que ocorra o desdobramento da pesquisa e a obtenção dos objetivos propostos;
- d) Capítulo 4 – Apresentação e discussão de resultados: este capítulo trata sobre os resultados obtidos com a pesquisa;
- e) Capítulo 5 – Conclusão: o capítulo apresenta os principais entendimentos obtidos com o desenvolvimento da pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES E DAS APLICAÇÕES DO ÓXIDO DE ZINCO E DO DIÓXIDO DE TITÂNIO NO CAMPO DA PESQUISA

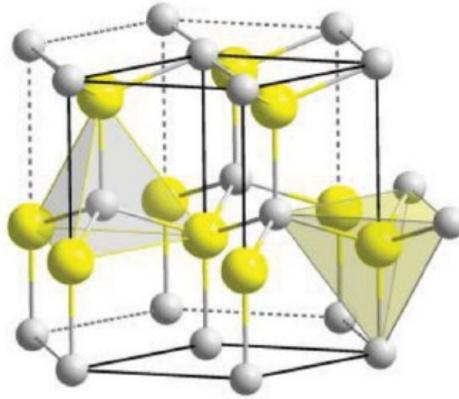
Com o intuito de proporcionar uma compreensão mais aprofundada sobre a seleção do óxido de zinco e do dióxido de titânio neste estudo, são apresentadas a seguir a caracterização e as principais aplicações destes compostos na fotocatalise, delineando de maneira mais abrangente seu comportamento e potencial.

2.1.1 Óxido de zinco

O óxido de zinco é um óxido metálico (QUMAR *et al.*, 2022), um semiconductor com *band gap* direto de 3,37 eV, com alta condutividade térmica (JANOTTI; WALLE, 2009), em torno de $111 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (LI *et al.*, 2016a) e com elevada força de ligação (energia de ligação de 60 meV) que é fundamental para um efetivo transporte elétrico (CHANG; LU, 2008). O ZnO absorve grande quantidade de luz UVB e UVA por meio de um processo de excitação eletrônica entre a banda de condução e de valência (DODD *et al.*, 2006). Além do mais, possui elevada dureza (CHEN *et al.*, 1998), rigidez e módulo de Young (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010). No ramo da biologia e da biomedicina ele também é considerado um material biodegradável, biocompatível e biosseguro (ZHOU; XU; WANG, 2006).

O ZnO pode ser encontrado em três formas cristalinas principais, wurtzita hexagonal, a blenda de zinco e a sal-gema de alta pressão (WEINTRAUB *et al.*, 2010). A estrutura mais comum, sob condições gerais, é a wurtzita hexagonal (ZHANG *et al.*, 2012), como pode ser observada na Figura 2.1, na qual está representada a estrutura e as ligações entre os átomos de zinco (esferas cinzas) e os átomos de oxigênio (esferas amarelas) (KHAKSAR; AMINI; BOGHAEI, 2015).

Figura 2.1 - Estrutura hexagonal do óxido de zinco



Fonte: Khaksar; Amini e Boghaei (2015)

A sua comercialização ocorre sob a forma de pó fino com coloração branca (NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, 2022). Quanto ao tamanho das partículas de óxido de zinco, podem ser encontradas, tanto em tamanho micrométrico ou nanométrico (ZHANG *et al.*, 2018). As partículas de ZnO em tamanho nanométrico podem ser classificadas de acordo com sua estrutura em diferentes dimensões. A dimensão 1D, corresponde as nanofibras, as nanoagulhas, os nanobastões, os nanotubos e os nanofios. Já a 2D, as estruturas possuem o formato de nanofolhas e as 3D a forma de nanoflores (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

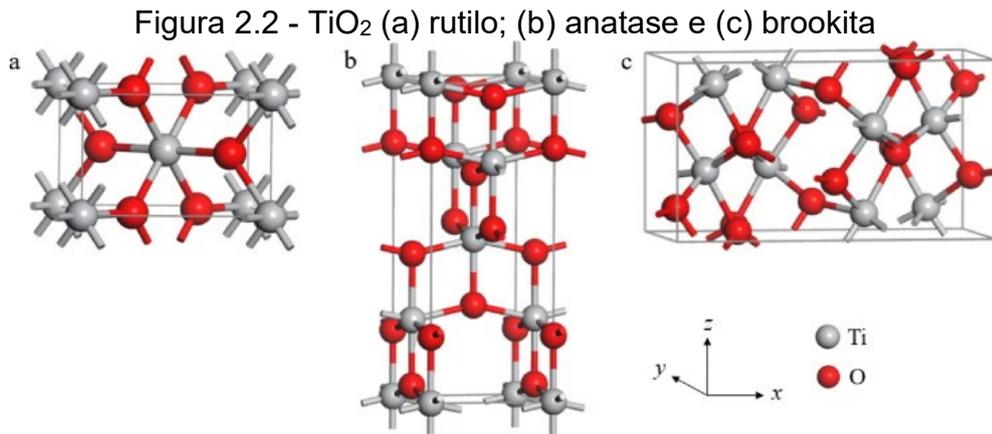
As aplicações desse semicondutor são diversas, abrangendo desde emissores, sensores, lasers UV, células solares, absorvedores de radiação UV, fotocatalisadores, componentes de cremes, tintas e embalagens (RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

2.1.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um óxido metálico, semicondutor, com excelentes propriedades fotocatalíticas, grande fotoestabilidade, longa vida catalítica, alta iluminação UV, alta estabilidade química, baixa toxicidade (BABU *et al.*, 2023; GU *et al.*, 2023; JOHARI *et al.*, 2022), alto potencial oxidante (CHOI *et al.*, 2018), boa absorção de luz UVA (DODD *et al.* 2006) e condutividade térmica de aproximadamente $8,9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (PERMANASARI *et al.*, 2019).

O TiO_2 pode ser obtido em três principais fases cristalinas: estrutura ortorrômbica (brookita) e estrutura tetragonal (rutilo e anatase) (Figura 2.2) (JOHARI

et al., 2022). As estruturas anatase e rutilo são extremamente simétricas, sendo que cada átomo de Ti (titânio) é rodeado por seis átomos de oxigênio (JOHARI *et al.*, 2022). O band gap dessas estruturas são: 3,2 eV para a anatase e 3,0 eV, para o rutilo (ABAZOVIĆ *et al.*, 2009). A anatase também costuma ser mais utilizada no processo de fotocatalise por apresentar propriedades mais fotoativas (KOE *et al.*, 2020).



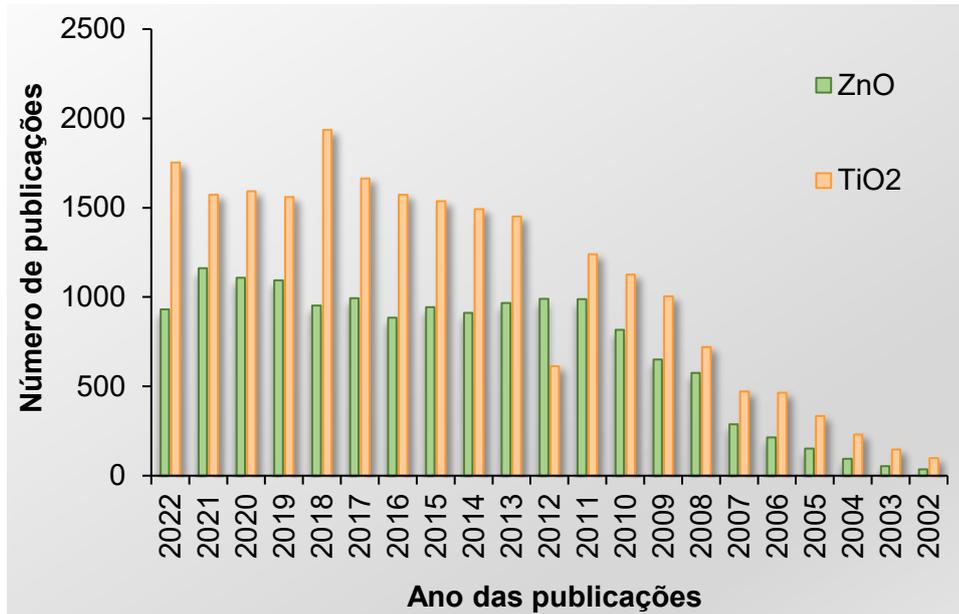
Fonte: Johari *et al.* (2022)

As aplicações desse óxido metálico são diversas, como: células solares de catálise (FELEKI *et al.*, 2017), baterias de lítio (PIDLUZHNA, 2021), degradação de poluentes em meio aquoso (HU; LIN; HU, 2020), esterilização, produção de hidrogênio e decomposição de compostos orgânicos, por meio de fotocatalise (KRZOSA *et al.*, 2023).

2.1.3 Métodos utilizados na caracterização das nanopartículas

O ZnO e o TiO₂ em tamanho nanométrico vêm ganhando cada vez mais espaço nas publicações e estudos, conforme pode ser observado na Figura 2.3. O grande interesse em nanopartículas ocorre devido as suas características e propriedades únicas, a sua relevante performance em eletrônica, fotônica, óptica (ZHANG *et al.*, 2012) e em virtude de seu desempenho fotocatalítico (QUMAR *et al.*, 2022).

Figura 2.3 - Publicações por ano na base de dados *Scopus* “ZnO AND nano” e “TiO₂ AND nano”



Fonte: elaborado pela autora (2024)

A caracterização das partículas em tamanho nanométrico é fundamental para entender as propriedades e o comportamento desses materiais. Para isso, existem diversos métodos e técnicas padronizados ou criados por pesquisadores para realizar essa caracterização. Portanto, a seguir no Quadro 2.1, tem-se elencados alguns métodos, encontrados na literatura, para a caracterização das nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio.

Quadro 2.1 - Principais ensaios descritos na bibliografia para a caracterização do óxido de zinco e dióxido de titânio em tamanho nanométrico

(continua)

Autor	Nanomaterial	Métodos de caracterização realizados
Melo et al. (2023)	ZnO e TiO ₂	- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX); - Microscopia eletrônica de transmissão (MET); - Difração de raios X (DRX) com 2θ variando de 25° a 80°; - Análise térmica (TGA/DTA) de 20 °C até 500 °C;
Ahmad et al. (2022)	ZnO	- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV); - EDX; - Espectrômetro de transformada de <i>Fourier</i> de Infravermelho (FTIR) com comprimento de onda de 500 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹ ; - Espectrofotômetro de Fluorescência (PL) e espectrofotômetro UV-Visível com análise entre 400 nm e 800 nm; - DRX com 2θ variando de 10° a 90° e tamanho cristalino determinado por Debye-Scherrer.

Quadro 2.1 - Principais ensaios descritos na bibliografia para a caracterização do óxido de zinco e dióxido de titânio em tamanho nanométrico

(conclusão)

Autor	Nanomaterial	Métodos de caracterização realizados
Peddada et al. (2022)	ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - TGA analisado da temperatura ambiente até 500°C; - FTIR com comprimento de onda de 0 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹; - DRX com leituras realizadas com ângulo 2θ variando entre 10° a 80°; - MET; - Espectrofotômetro de refletância difusa UV-Vis com comprimento de onda de 200 nm e 900 nm.
Filho et al. (2019)	TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA) para a temperatura ambiente até 1000 °C; - DRX com 2θ variando de 5° a 60°; - Análise química por fluorescência de raios X; - Análise granulométrica a laser executada utilizando um surfactante de oleilamina.
Singh et al., (2018)	ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - MET; - FTIR com comprimento de onda de aproximado de 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹; - DRX com 2θ variando aproximadamente de 20° a 80°; - MEV com emissão de campo <i>Carl Zeiss</i>.
Porto et al. (2017)	ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) com resolução de 10 kV; - DRX com ângulo de difração variando entre 30 ° e 90°; - MET com resolução de 200 kV; - Espectrofotometria na região do UV-Vis com banho de ultrassom (30 min) e posicionada em cubeta de quartzo.
Al-taweel; Saud (2016)	TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - DRX com 2θ variando de 20° a 70°; - FTIR com comprimento de onda aproximado de 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹ e espectros gravados em discos de KBr; - MET usando <i>Field Emission Gun</i> (FEG); - Espectrofotometria na região do UV-Vis na faixa de 300 nm a 600 nm; - Análise térmica TG/DTG de 45 °C até 659,2 °C.
Abazari; Mahjoub e Sanati (2014)	TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - MET com uma tensão de aceleração de 100 kV e preparação das amostras por meio de dispersão das nanopartículas com solução de etanol, para melhor visualização; - DRX com 2θ variando de 20° a 80° e tamanho das partículas pela fórmula de Debye Scherrer; - FTIR com comprimento de onda aproximados de 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹ e espectros de FTIR gravados em discos de KBr; - Espectrofotometria na região do UV-Vis medida através de um espectrômetro <i>Perkin-Elmer</i> UV-Vis equipado com célula de quartzo de 1,0 cm (300 nm – 600 nm).
Jayarambabu et al. (2014)	ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - DRX com 2θ variando de 20° a 80° e tamanho das partículas pela fórmula de Debye Scherrer; - Análise térmica TGA/DTA na faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C; - FTIR com comprimento de onda de aproximado de 400 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹; - MET; - Espectrofotômetro UV.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

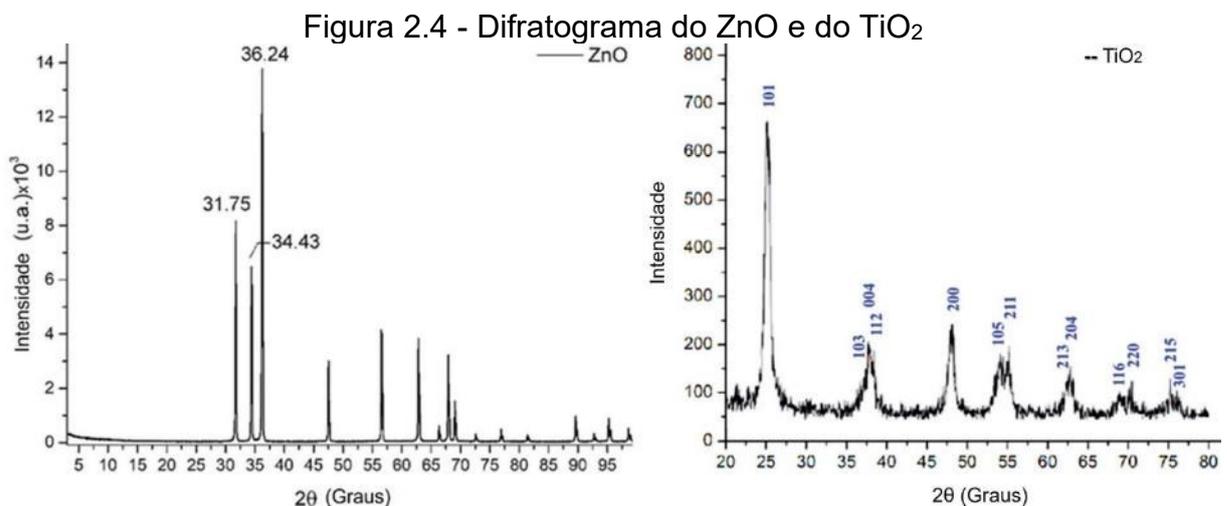
A partir das referências, é possível perceber vários métodos disponíveis para a caracterização do óxido de zinco e do dióxido de titânio, entre eles, destacam-se: o

ensaio microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR), difração de raios X (DRX) e análise térmica TGA/DTA (termogravimetria/análise térmica diferencial).

O ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizado para observar a estrutura morfológica das partículas (MEDVECKÁ *et al.*, 2022; MAHAJAN; DESHPANDE; BUTEE, 2022) e o ensaio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) é realizado para obter a forma e o tamanho e das partículas analisadas (MELO *et al.*, 2023; BITAR; KHALIL; AWAD, 2022).

O teste espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) é usado para determinar a composição química das partículas de óxido de zinco (SINGH *et al.*, 2018).

Já a utilização da técnica de difração de raios X (DRX) é comumente empregada com o intuito de caracterizar a estrutura do nanomaterial, bem como, explorar a sua pureza e a cristalinidade (PORTO *et al.*, 2017; FILHO *et al.*, 2019; AHMAD *et al.*, 2022). Na Figura 2.4, Neto *et al.* (2022) e Abazari; Mahjoub; Sanati (2014), representam de forma gráfica, os resultados obtidos no ensaio de difração de raios X, para as nanopartículas utilizadas em seus estudos.



Fonte: adaptado de Neto *et al.* (2022) (ZnO) e Abazari; Mahjoub; Sanati (2014) (TiO₂)

A difratometria realizada por Neto *et al.* (2022) no nano óxido de zinco não apresentou picos de difração de impurezas, somente picos de estruturas tipo wurtzita, evidenciando, assim, a pureza do material. Abazari, Mahjoub e Sanati (2014)

concluíram através da análise efetuada no nano-TiO₂ que o alargamento considerável dos picos se deve a presença de cristalitos muito pequenos e que o tamanho médio das nanopartículas é de 9,25 nm.

Para estimar o tamanho médio cristalino das nanopartículas, a partir do pico de maior intensidade, pode-se empregar a Equação 2.1 de Debye Scherrer (SEDEFOGLU; ZALAOGLU; BOZOK, 2022; NETO *et al.*, 2022; AL-TAWEEL; SAUD, 2016; ABAZARI; MAHJOUB; SANATI, 2014):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

Sendo,

K: constante que depende da forma das partículas;

λ : comprimento de onda da radiação de raios X (para Cu-K α : $\lambda=1,5406\text{a}$ ou $\lambda= 0,154\text{ nm}$);

β : é a largura na metade do pico;

θ : ângulo de difração;

D: tamanho médio cristalino das partículas.

A análise térmica (TGA/DTA) é usualmente empregada para investigar a estabilidade térmica do material (MELO *et al.*, 2023; VINAYAGAM *et al.*, 2022), através da progressão da perda de massa das amostras sob a influência da temperatura em uma atmosfera específica (SHANBEHZADEH; SAEI-DEHKORDI; SEMNANI, 2022).

Dessa forma, evidencia-se, por meio das referências citadas, a relevância da utilização de ensaios de caracterização para aprofundar a compreensão sobre o comportamento, estabilidade em altas temperaturas, composição e propriedades do material em estudo.

2.1.4 Aplicações do óxido de zinco e do dióxido de titânio na fotocatalise

O processo de fotocatalise consiste na aplicação de semicondutores na destruição de poluentes, por intermédio de um oxidante (ar/oxigênio) e luz (AHMED *et al.*, 2010). Os semicondutores, no processo fotocatalítico, absorvem os fótons

provenientes da radiação incidente, resultando na formação de elétrons (e^-) e buracos (h^+) que possuem a capacidade de facilitar as reações de redução e oxidação dos reagentes químicos, conferindo aos semicondutores uma utilidade abrangente em diversas aplicações (MEDRANO *et al.*, 2016), como a degradação de poluentes e de elementos químicos, tanto em sistemas aquosos quanto em sistemas gasosos (GOUVEA *et al.*, 2000; QUMAR *et al.*, 2022).

Inicialmente, os nanomateriais, especialmente o óxido de zinco e o dióxido de titânio, têm sido alvo de estudos abrangentes para fins de tratamento de água e de águas residuais, por meio do processo de fotocatalise (DODD *et al.* 2006; GANCHEVA *et al.*, 2016; GUO *et al.*, 2016; SANAKOUSAR *et al.*, 2022; LE *et al.*, 2022; HADEI *et al.*, 2021; ARIFIN *et al.*, 2021; BARJASTEH-ASKARI *et al.*, 2022). A seguir, o Quadro 2.2 possui uma relação de pesquisas que investigaram o potencial de degradação fotocatalítico do ZnO e do TiO₂ em meios aquosos.

Quadro 2.2 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas realizadas com ZnO e TiO₂ na degradação de poluentes

(continua)

Autor	Meio	Fotocalisadores	Poluente	Resultados
Lavudya et al. (2023)	Degradação de corante em solução aquosa	Nanopartículas TiO ₂	Azul de metileno (MB)	- A maior eficiência de fotodegradação (98%) foi obtida em 10 minutos de irradiações.
Saini e Kumar (2023)	Degradação de corante em solução aquosa	Nanopartículas de TiO ₂	<i>Acid Blue</i> 113 (AB)	- A maior degradação fotocatalítica (94,43%) ocorreu em 80 min.
Truong et al. (2022)	Degradação de corantes em meio aquoso	Nanopartículas ZnO/CuO	Rodamina B (RhB)	- Degradação de RhB de 82% (240 min); o aumento da dose de catalisador elevou a degradação de RhB.
Sayadi et al. (2022)	Degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso	Nanopartículas ZnO/SnO ₂	Tetraciclina (TC), Bifenil A (BPA) e Vermelho do Congo (CR)	- Elevada eficiência de fotodegradação de 85,5% (TC), 90,12% (BPA), 93,44% (CR) sob luz solar.
Xu e Ma (2021)	Degradação da Rodamina B em água por TiO ₂ assistida por ultrassom	Nanopartículas de TiO ₂	Corante Rodamina B	- Em 40 min obteve-se uma degradação de 95,48% da Rodamina B.
Perillo e Rodríguez (2021)	Degradação fotocatalítica do corante laranja de metila	Nanotubos de TiO ₂	Laranja de Metila	- 96% de degradação do corante foi obtida após 120 min de exposição à luz solar.

Quadro 2.2 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas realizadas com ZnO e TiO₂ na degradação de poluentes

(conclusão)

Autor	Meio	Fotocalisadores	Poluente	Resultados
Feng et al. (2020)	Degradação de poluentes em meio aquoso	Nanobastões ZnO/Ag e ZnO/Ag/Ag ₂ O	Fenol	- ZnO/Ag/Ag ₂ O: melhor desempenho fotocatalítico na degradação de fenol; acelerou a degradação e a oxidação sob iluminação de luz branca.
Ahmed et al. (2019)	Degradação de corantes em meio aquoso	Nanopartículas ZnO e ZnAu ₄	Corante azul de metileno	- A distribuição de nanopartículas de Au (ouro) no ZnO elevou o desempenho fotocatalítico na degradação do corante.
Vela et al. (2018)	Avaliação da fotodegradação de seis pesticidas disruptores endócrinos em águas residuais	Duas amostras comerciais de TiO ₂ (Degussa P25 e Kronos vlp 7000) e acceptor de elétrons Na ₂ S ₂ O ₈	Malatião, fenitrotona, quinalfos, vinclozolina, dimetoato e fenarimol	- O TiO ₂ P25 foi duas vezes mais eficiente. O tempo necessário para a degradação de 90% ficou entre 79 e 1270 min.
Vaiano; Iervolino (2018)	Degradação de poluente modelo em meio aquoso	ZnO imobilizado em esferas de vidro (ZnO/GS)	Corante Acid Blue 7	- O fotocatalisador com carga 0,19% de peso de ZnO obteve desempenho significativo quanto à mineralização e descoloração; remoção de 70% de DQO (elevada atividade fotocatalítica).
Mirzaei et al. (2018)	Degradação de antibióticos em meio aquoso	ZnO com íons fluoreto (F-ZnO)	Sulfametoxazol (SMX)	- 85% menos demanda química de oxigênio (DQO) (90 min); 95% de degradação de SMX (30 min).
Wang et al. (2017a)	Degradação de corantes em meio aquoso	Nanobastões de ZnO em grande escala (ZNRAs)	Rodamina B	- Os ZNRAs obtiveram um bom desempenho fotocatalítico (93,42%) e elevada estabilidade fotocatalítica ante a lâmpada UV para a degradação.
Khan; Najeed e Ishtiaque (2016)	Degradação fotocatalítica de águas residuais têxteis da indústria têxtil	TiO ₂ (anatase) e ZnO (<i>dentam</i>)	Água residual têxtil	- A degradação máxima foi de 95,29% com TiO ₂ e 64,41% com ZnO a 37 °C e pH 9, em 150 minutos de irradiações.
Ng e Cheng (2015)	Degradação de efluente da fábrica de óleo de palma (POME)	Nanopartículas de TiO ₂	Efluente da fábrica de óleo de palma (POME)	- A degradação da POME atingiu 78% após 20 horas sob irradiação UV. O nível final de DQO caiu para 37 ppm, o que é seguro para ser descarregado, abaixo do nível de descarga permitido de 50 ppm.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Legenda: DQO - demanda química de oxigênio refere-se à quantidade de oxigênio necessária para decompor quimicamente a matéria orgânica
ppm – partes por milhão

Conforme apresentado, percebe-se o bom desempenho do ZnO e do TiO₂ na degradação de poluentes no meio aquoso. Para Wang *et al.* (2017a) e Natarajan, Bajaj e Tayade (2018) a estrutura da superfície das partículas está diretamente ligada a eficiência fotocatalítica, pois quanto maior a área superficial do semicondutor, maior a capacidade de adsorção do poluente, ocasionando em uma elevada eficiência de degradação fotocatalítica.

Ahmed *et al.* (2019) mencionam, além da área de superfície, o tamanho da partícula, a organização dos poros, a taxa de recombinação dos portadores de carga e a energia do *band gap*. Para Hadei *et al.* (2021) a eficiência na degradação fotocatalítica, depende também, da concentração semicondutores e dos parâmetros UV, incluindo comprimento de onda e irradiação, parâmetros esses que influenciam na intensidade de excitação das nanopartículas de TiO₂.

Para Park e Kang (1997) o fotocatalisador precisa ser estável na solução e possuir boa dispersão, para assim, apresentar um bom desempenho, pois a eficiência da partícula é dada pela razão: área de superfície irradiada real sobre área de superfície total de partículas.

Além da degradação de poluentes em meios aquosos, existe um grande interesse na degradação de poluentes atmosféricos prejudiciais à saúde, como os óxidos de nitrogênio (NO_x) (MELO; TRICHÊS, 2012). Nesse contexto, a utilização de semicondutores como ZnO e TiO₂ tem ganhado crescente destaque, tanto em matrizes asfálticas quanto em matrizes cimentícias para pavimentação (MELO; TRICHÊS, 2012; MELO *et al.* 2012; CADORIN, 2019; BICA, 2019; BICA; MELO, 2020).

Bica e Melo (2020) investigaram a aplicação de ZnO como material alternativo ao TiO₂, um semicondutor habitualmente utilizado em pesquisas sobre pavimentos fotocatalíticos. O ZnO possui menor valor de mercado e características adequadas quanto à aplicação em processos oxidativos. Foram produzidos blocos de concreto para a pavimentação com nano-TiO₂ e nano-ZnO. A incorporação de nano-ZnO apresentou baixa eficiência fotocatalítica se comparada ao nano-TiO₂, e concluíram que, a elevada incidência solar e o clima seco, estão diretamente relacionados a eficiência de degradação de NO_x pelo nano-ZnO (BICA; MELO, 2020).

Cadorin (2019) estudou o potencial fotocatalítico da incorporação de 15% nano-ZnO e de 15% nano-TiO₂ no ligante asfáltico CAP 50/70. Através dos ensaios fotocatalíticos realizados, obteve-se que a incorporação desses semicondutores

apresentou uma pequena redução na concentração de NOx no meio ambiente, isso pode estar associado, ao fato do ligante asfáltico cobrir grande parte das nanopartículas, fazendo com que essas nanopartículas não recebessem mais a incidência da luz solar e da umidade, meios fundamentais para que ocorra a fotocatalise heterogênea (CADORIN, 2019). Ao confrontar os dois nanocompósitos, nota-se que a adição de TiO₂ resultou em uma redução de quase 10% na concentração de poluentes se comparado com o ligante de referência, ao mesmo tempo que o ZnO degradou apenas 5% (CADORIN, 2019). Em vista disso, no que tange o critério fotocatalítico, o dióxido de titânio conquistou um destaque positivo.

A pesquisa realizada por Segundo *et al.* (2018), teve como intuito avaliar as propriedades fotocatalíticas de oito misturas asfálticas, desenvolvidas com a aplicação em forma de pulverização de uma solução aquosa com nano-TiO₂ e/ou micro-ZnO, na superfície das misturas asfálticas. Para medir a capacidade fotocatalítica das misturas, foi utilizado, para o teste de degradação, o corante Rodamina B (RhB). As eficiências fotocatalíticas obtidas para a mistura tipo AC14¹ com ZnO foi de até 79%, TiO₂ e ZnO foi 92%, e para AC6² com ZnO foi de 57%, já para TiO₂ e ZnO foi de até 81%. Portanto, as propriedades fotocatalíticas foram garantidas para as misturas AC14 com TiO₂, TiO₂ e ZnO e para AC6 com TiO₂ e ZnO sem emprego de deterioração.

O Quadro 2.3 a seguir, traz um breve resumo das principais pesquisas publicadas sobre a utilização de óxido de zinco e dióxido de titânio em matrizes asfálticas para a degradação fotocatalítica de diversos poluentes.

Quadro 2.3 - Degradação de poluentes por meio de processo de fotocatalise com a utilização de semicondutores, TiO₂ e ZnO, em matrizes asfálticas

(continua)

Autor	Fotocatalise em matrizes asfálticas
Babagoli et al. (2022)	- Quanto maior a incorporação do TiO ₂ no ligante asfáltico com grau de penetração 85–100, maior a atividade fotocatalítica. Para o teor de 4% TiO ₂ (maior teor utilizado na pesquisa), após 8 horas de atividade fotocatalítica, mais de 90% do azul metileno é degradado.
Cadorin (2019)	- A eficiência fotocatalítica é maior quanto mais nanomaterial é incorporado à matriz asfáltica (CAP 50/70) (analisou os teores de 15% nano-ZnO e de 15% nano-TiO ₂ na matriz asfáltica).

¹ AC14: ligante asfáltico Cepsa 35/50, granulometria densa, volume de vazios de 4,7%.

² AC6: ligante asfáltico *surf Elaster* (SBS) 13/60, granulometria uniforme, volume de vazios de 10,9%.

Quadro 2.3 - Degradação de poluentes por meio de processo de fotocatalise com a utilização de semicondutores, TiO₂ e ZnO, em matrizes asfálticas

(conclusão)

Autor	Fotocatalise em matrizes asfálticas
Segundo et al. (2018)	- Misturas asfálticas a quente revestidas com três soluções aquosas diferentes: nanopartículas de TiO ₂ (4 g/L); micropartículas de ZnO (1 g/L); e nanopartículas de TiO ₂ (4 g/L) + micropartículas de ZnO (1 g/L). As eficiências fotocatalíticas foram de 79% para AC 14[1] com ZnO, até 92% para AC 14 com TiO ₂ e ZnO e 57% para AC 6 com ZnO, e até 81% para AC 6 com TiO ₂ e ZnO.
Liu et al. (2015)	- O nano-TiO ₂ (anatase de 20 nm) foi incorporado na superfície de resíduos de pó de borracha (20, 40, 60 e 80 mesh) para formar uma partícula de degradação composta (CDP). Em seguida, o CDP foi pulverizado e aderido à superfície do pavimento asfáltico quente. Formando uma área de contato tridimensional entre nano-TiO ₂ , gás dos escapamentos, umidade e luz na superfície da borracha. A taxa de degradação de NO ₂ atingiu 60% em 1 hora.
Carneiro et al. (2013)	- As nanopartículas semicondutoras foram incorporadas em dois percentuais diferentes (3% TiO ₂ e 6% TiO ₂) na mistura asfáltica base. A eficiência fotocatalítica máxima (45%) foi obtida para as amostras com a maior concentração de TiO ₂ (6%). E quando o TiO ₂ foi utilizado como revestimento por pulverização, a capacidade fotocatalítica atingiu 60%.
Hassan et al. (2013)	- Pulverização superficial à base de água de TiO ₂ (anatase/6nm/líquido aquoso a 2% em volume) em três taxas de cobertura (0,026; 0,05 e 0,074 l/m ²) em misturas asfálticas a quente (HMA) compostas por ligantes classificados como PG 64-22 ou PG 70-22. O TiO ₂ foi eficaz na remoção de NO _x da corrente de ar, com eficiência variando de 31 a 55% em laboratório. O máximo de eficiência de remoção foi alcançada para a taxa de cobertura de 0,05 L /m ² .
Hassan et al. (2012)	- Os compostos fotocatalíticos (3%, 5% e 7% TiO ₂) quando usados como modificadores do ligante na mistura asfáltica morna (WMA) não mostraram eficácia na degradação de NO _x presentes no ar. Já quando utilizado na pulverização superficial do revestimento obteve uma eficácia de 31% a 55% na degradação de NO _x .

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Legenda: [1] AC14: ligante asfáltico Cepsa 35/50, granulometria densa, volume de vazios de 4,7%

[2] AC6: ligante asfáltico surf Elaster (SBS) 13/60, granulometria uniforme, volume de vazios de 10,9%

Ao analisar os estudos apresentados, torna-se evidente que para Carneiro et al. (2013) e Babagoli et al. (2022), o melhor desempenho de degradação foi obtido para a maior concentração de semicondutores. Já, para Segundo et al. (2018) a maior eficiência fotocatalítica foi alcançada por meio da combinação entre ZnO e TiO₂. Hassan et al. (2012); Hassan et al. (2013) e Liu et al. (2015) enfatizam em seus estudos que o método de incorporação dos óxidos metálicos no revestimento é determinante para adquirir uma melhor degradação de poluentes, sendo o de melhor desempenho: o método de pulverização superficial.

2.2 OS EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO

A adição de nanomateriais em ligantes asfálticos vem sendo estudada amplamente por vários pesquisadores no mundo, principalmente pela singularidade de suas propriedades como grande área superficial, características estruturais e efeitos quânticos (SHAFABAKHSH; ANI; TALEBSAFA, 2015). E os efeitos que esses nanomateriais causam no ligante, representam um fator importante na melhoria das propriedades do asfalto (FANG *et al.*, 2013).

Devido às suas propriedades, as nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio vêm conquistando cada vez mais espaço na modificação de diversos tipos de ligantes asfálticos, com o intuito de melhorar as suas propriedades. Assim, no Quadro 2.4 é possível verificar os diferentes tipos de ligantes asfálticos estudados e quais os procedimentos utilizados para realizar a modificação tanto por ZnO como por TiO₂.

Quadro 2.4 - Métodos de modificação de ligantes asfálticos por óxido de zinco e dióxido de titânio

(continua)

Autor	Ligante asfáltico	Modificador	Temperatura /velocidade/ tempo
Guo e Zhang (2022)	PG 64-16	ZnO	Agitação 160 °C/2.000 rpm/20 min Cisalhamento 180 °C/4.000 rpm/40 min
Babagoli e Rezaei (2022)	Grau de penetração 60-70.	TiO ₂	Cisalhamento 160 °C/4.000 rpm/15 min
Neto <i>et al.</i> (2022)	Grau de penetração 50/70	ZnO	Cisalhamento 150 ± 5 °C/2.000 rpm/90 min
Babagoli <i>et al.</i> (2022)	Grau de penetração 85–100	TiO ₂	Cisalhamento 160 °C/4000 rpm/20 min
Kamboozia, Rad, Saed (2022)	Grau de penetração 60/70	ZnO	Cisalhamento 140 °C - 155 °C/2.000-5.000 rpm/60-70 min
Fakhri, Shahryari (2021)	Grau de penetração 60/70	ZnO	Cisalhamento 160 °C/4.000 rpm/50 min
He <i>et al.</i> (2021)	Asfalto puro 70# da Sinopec Yangzi Chemical	ZnO	Cisalhamento 150 ± 5 °C/5.000 rpm/60 min

Quadro 2.4 - Métodos de modificação de ligantes asfálticos por óxido de zinco e dióxido de titânio

(conclusão)

Autor	Ligante asfáltico	Modificador	Temperatura /velocidade/ tempo
Cadorin et al. (2021)	Ligante asfáltico com penetração de 60x10 ⁻¹ mm	TiO ₂	Alto cisalhamento 150 ± 5 °C/6.000 rpm/15 min
Günay e Ahmedzade (2020)	Grau de penetração B 50/70	TiO ₂	Cisalhamento 180 °C/2.800 rpm/60 min
Ameli et al. (2020)	Grau de penetração AC-60/70	TiO ₂	Cisalhamento 160 °C/4000 rpm/15 min
Qian et al. (2019)	Ligante asfáltico modificado Donghai SBS, penetração 30-60	TiO ₂	Agitação manual 170 °C/5-10 min Cisalhamento 170 °C/8000 rad/min/30 ± 5 min
Saltan, Terzi, Karahancer (2019)	PG 64-22 Grau de penetração 62,2	ZnO	Cisalhamento 160 °C/4.000 rpm/ 120 min
Filho et al. (2019)	Grau de penetração 50/70	TiO ₂	Cisalhamento 150 °C ± 5 °C/2.000 rpm/ 90 min
Xu et al. (2019)	Grau de penetração 69	ZnO	Agitação 150 ± 5 °C/2.000 rpm/90 min Cisalhamento 150 ± 5 °C/5.000 rpm/60 min
Zhang et al. (2018)	PG 64-16 Grau de penetração 64,3	ZnO	Rotação 160 °C/1.500 rpm/20 min Cisalhamento 170 C/4.000 rpm/40 min
Yunus et al. (2018)	Grau de penetração 60/70	ZnO	Cisalhamento 135 °C -150 °C/2.000 rpm/30 min
Hamed, Nejad, Oveisi (2016)	Grau de penetração 60/70	ZnO	Alta rotação 130 °C - 140 °C/14.000 rpm/4-5 min
Zhang et al. (2015)	Grau de penetração: 70	ZnO e TiO ₂	Rotação 150 ± 5 °C/2.000 rpm/90 min Cisalhamento 150 ± 5 °C/4.000 rpm/60 min
Shafabakhsh e Ani (2015)	Grau de penetração 60/70	TiO ₂	Cisalhamento 155 °C/4000 rpm/15 min
Tanzadeh et al. (2012)	Grau de penetração 60/70	TiO ₂	Cisalhamento 7.000 rpm/45 min

Fonte: elaborado pela autora (2024)

É perceptível, a partir das referências elencadas no Quadro 2.4, que o método de modificação, a temperatura e o tempo de incorporação diferenciam-se entre os autores, assim como, em relação ao tipo de matriz asfáltica adotada.

No que diz respeito aos efeitos da incorporação dessas nanopartículas no ligante asfáltico, são relatadas alterações nas propriedades físicas, como aumento do ponto de amolecimento (NETO *et al.*, 2022; GUO e ZHANG, 2022; BABAGOLI *et al.*, 2022; BABAGOLI; REZAEI, 2022; HE *et al.*, 2021; AMELI *et al.*, 2020; XU *et al.* 2019;

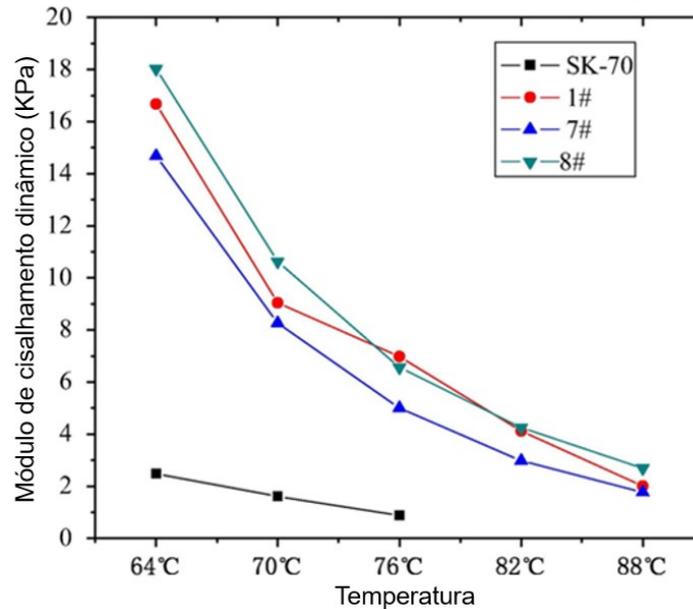
SALTAN, TERZI e KARAHANCER, 2019; YUNUS *et al.*, 2018) e aumento da viscosidade (NETO *et al.*, 2022; BABAGOLI; REZAEI, 2022; CADORIN *et al.*, 2021; AMELI *et al.*, 2020; CADORIN, 2019; XU *et al.* 2019; FILHO *et al.*, 2019; YUNUS *et al.*, 2018; SHAFABAKHSH; ANI, 2015; TANZADEH *et al.*, 2012), tanto para a adição de ZnO como para a incorporação de TiO₂. A elevação da viscosidade pode explicada pelo fato de que os semicondutores reforçam a nanoestrutura da matriz asfáltica e como consequência ocorre a redução da mobilidade das cadeias de moléculas do ligante (CADORIN *et al.*, 2021). A elevação desses parâmetros, representa também, o aumento da rigidez do ligante asfáltico e, conseqüentemente, a potencialização da resistência à deformação da matriz asfáltica (BABAGOLI; REZAEI, 2022).

Com relação as propriedades reológicas, avaliando o grau de desempenho PG (*Performance Grade*), Neto *et al.* (2022) obtiveram uma tendência de aumento de temperatura de falha de acordo com o aumento da incorporação de nano-ZnO. No ligante virgem o aumento de temperatura chega a 16,9 °C e no ligante envelhecido, o aumento foi de 11,3 °C, comparando-se o ligante de referência (CAP 50/70) e o modificado com percentual de 7% de nano-ZnO. Isso representa, que o ligante modificado possui um bom desempenho em uma faixa de temperatura mais alta, podendo assim, ser aplicado em regiões mais quentes. Esses resultados encontrados por Neto *et al.* (2022) corroboram com os obtidos por Cadorin (2019).

Comportamento similar foi obtido nas incorporações de TiO₂. Cadorin *et al.* (2021) verificou o incremento de um grau PG, tanto para o ligante modificado no estado virgem (a partir do teor de 2,6% TiO₂) como no estado envelhecido a curto prazo (a partir do teor de 6,6% TiO₂), alterando a classificação do ligante asfáltico de PG 58-XX para PG de 64-XX.

Zhang *et al.* (2016) mostraram a interferência do ZnO nas propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado, através de ensaio de DSR para três nanocompósitos produzidos, na qual foram obtidos valores de módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ maiores, para a mesma temperatura, para todos os ligantes modificados analisados. O ligante modificado por nano-ZnO obteve destaque, pois seu desempenho foi, aproximadamente, 6,6 vezes maior que a referência SK-70 (ZHANG *et al.*, 2016). Na Figura 2.5 é possível identificar através das curvas representadas o comportamento do módulo de cisalhamento dinâmico.

Figura 2.5 - Módulos de cisalhamento dinâmicos dos ligantes asfálticos



Fonte: adaptado de Zhang *et al.* (2016)

Legenda: SK-70 ligante asfáltico base

1# (3% nano-ZnO + 0,5% nano-TiO₂ + 3,7% SBS)

7# (5% nano-CaCO₃ + 4% SBR)

8# (5% nano-ZnO + 4,2% SBS)

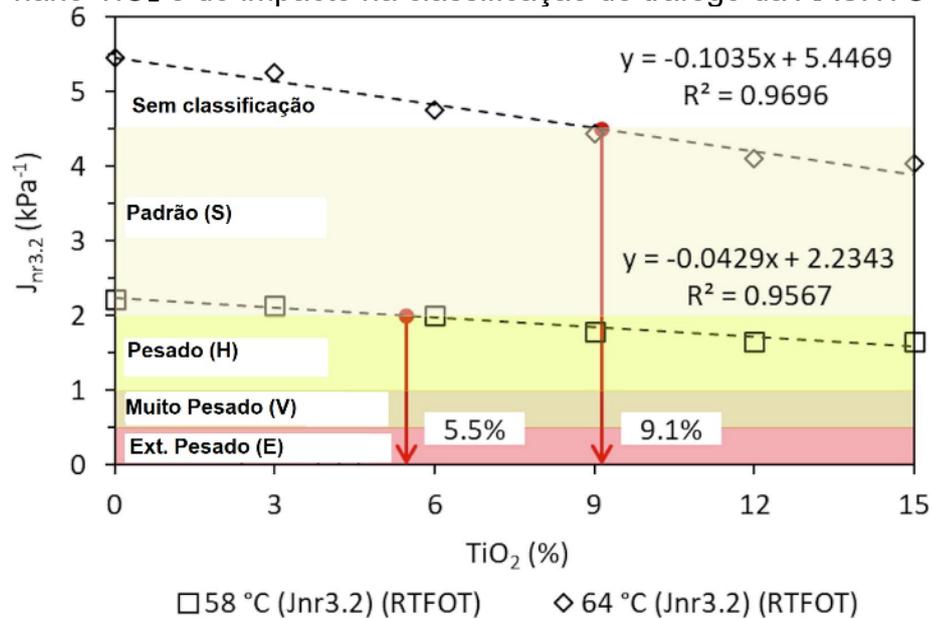
Para Zhang *et al.* (2018), a adição de nanopartículas de ZnO obteve efeito positivo sobre parâmetro reológico $|G^*|/\text{sen } \delta$, *anti-rutting*. O asfalto modificado com ZnO e SBS atingiu ganhos de até 22,3% para a temperatura de análise de 64 °C (ZHANG *et al.*, 2018). Na pesquisa de Yunus *et al.* (2018), o parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ foi determinado com o intuito de detalhar, em altas temperaturas, a resistência à deformação do ligante asfáltico modificado por diferentes teores de nano-ZnO. O maior valor de $|G^*|/\text{sen } \delta$, tanto para o ligante modificado no estado virgem como para no estado envelhecido, foi atingido para amostra com maior percentual de nano-ZnO (7%), demonstrando assim, novamente, a eficiência da incorporação do nanomaterial em elevar a resistência à deformação do ligante asfáltico.

Quando é realizada a comparação entre ZnO e TiO₂, constata-se que esses semicondutores possuem um comportamento semelhante, se distinguindo apenas em teores acima de 7%, onde é verificada uma maior rigidez no ligante asfáltico modificado por ZnO (MELO *et al.*, 2023). E nas adições de 15%, são obtidos os valores máximos de $|G^*|/\text{sen } \delta$, indicando a menor suscetibilidade à deformação permanente dos ligantes modificados por ZnO e por TiO₂ (MELO *et al.*, 2023).

Ainda quanto à suscetibilidade à deformação permanente, Cadorin *et al.* (2021) observaram que, à medida que o teor de TiO₂ na matriz asfáltica aumentava,

a conformidade de fluência não recuperável ($J_{nr3,2}$) diminuía, registrando uma redução de até 25,6% (58 °C) e 26,1% (64 °C) para o maior teor de incorporação (15% de TiO_2), como pode ser observado na Figura 2.6. Elevando assim, a resistência à deformação permanente da matriz asfáltica (Cadorin *et al.*, 2021).

Figura 2.6 - Conformidade de fluência não recuperável ($J_{nr3,2}$) em função do teor de nano- TiO_2 e do impacto na classificação de tráfego da AASHTO



Fonte: adaptado de Cadorin *et al.* (2021)

Com relação a vida de fadiga, para Ameli *et al.* (2020) a adição de nano- TiO_2 , no teor de 8% alcançou a maior resistência à fadiga nas amplitudes de deformação de 2,5% e 5%, o aumento foi de cerca de 18 e 12 vezes mais do que o betume virgem, respectivamente (AMELI *et al.*, 2020). Filho *et al.* (2019) constatou que a incorporação de TiO_2 , em amplitudes de deformação entre 8% e 13%, melhorou a resistência a tensões de cisalhamento mais elevadas, aumentando assim a vida de fadiga do ligante asfáltico (FILHO *et al.*, 2019).

Na sequência, encontra-se o Quadro 2.5, que fornece uma síntese das principais pesquisas publicadas entre 2012 e 2022. Na qual abrange os principais efeitos da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio, além dos já mencionados anteriormente, nas características físicas e propriedades reológicas dos ligantes asfálticos.

Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos

(continua)

Autor	Ligante Asfáltico	Percentual e Modificador	Resultados
Melo et al. (2023)	Ligante asfáltico com penetração de 60×10^{-1} mm e classificado como PG 58-XX	nano-TiO ₂ (3%, 6%, 9%, 12% e 15%) e nano-ZnO (3%, 6%, 9 %, 12% e 15%)	<ul style="list-style-type: none"> - Os semicondutores não influenciam significativamente na resposta elástica da matriz asfáltica em altas temperaturas; - Os teores de ZnO maiores que 7% tornaram a matriz asfáltica mais rígida quando comparado com o TiO₂; - Os teores de 15% de TiO₂ e 15% de ZnO apresentaram menor suscetibilidade à deformação permanente; - O ZnO apresenta maior sensibilidade ao nível de deformação; - Para amplitudes de deformação superiores a 7,5% para o ligante com TiO₂ e 3,1% para o ligante com ZnO, nota-se uma diminuição no número de ciclos até a falha (Nf) em comparação com o ligante de referência; - Quanto maior a amplitude de deformação, menor foi o desempenho dos ligantes modificados; - Já em amplitudes de deformação menores a adição de nanopartículas representa uma maior tolerância aos danos causados pela fadiga.
Neto et al. (2022)	CAP 50/70	0%, 3%, 5% e 7% de nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - A incorporação de 7% de nano-ZnO reduziu em 35% a penetração do ligante de referência; - Aumento de ponto de amolecimento significativo para 7% de adição de nano-ZnO; - Maior viscosidade (7% de ZnO); - Aumento no grau PG conforme eleva-se o percentual de ZnO (antes e após envelhecimento a curto prazo); - Maior resistência à deformação permanente; - Aumento de rigidez; - Maior módulo de cisalhamento dinâmico G^* (Pa) (7% nano-ZnO).
Guo e Zhang (2022)	PG 64–16	2%, 3% e 4% de nano-ZnO e 3% e 4% de SBS	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do ponto de amolecimento ocorre com o aumento de percentual de ZnO; - Com o aumento de incorporação de ZnO, a ductilidade diminui; - Partícula de ZnO com melhor desempenho na viscosidade foi a em formato de haste; - Os valores de $G^* /\text{sen } \delta$ (kPa) são maiores com o ZnO em formato de haste.

Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos

(continuação)

Autor	Ligante Asfáltico	Percentual e Modificador	Resultados
Babagoli et al. (2022)	Grau de penetração 85–100	T2-S3 (2% TiO ₂ + 3% SBR); T4-S3 (4% TiO ₂ + 3% SBR); T2-S6 (2% TiO ₂ + 6% SBR); T4-S6 (4% TiO ₂ + 6% SBR)	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de borracha de estireno-butadieno (SBR) e nano dióxido de titânio (TiO₂) no ligante diminuiu o grau de penetração, intensificando a rigidez; - O incremento de SBR e nano-TiO₂ elevou o ponto de amolecimento; - O ligante modificado com 3% de polímero SBR mais 4% de nano-TiO₂ é o único ligante que atingiu a estabilidade de armazenamento adequada, menos de 2,2; - A incorporação de SBR e nano-TiO₂ ocasionou o aumento do módulo de cisalhamento dinâmico em comparação com o ligante de referência; - A amostra T4-S6 obteve o maior módulo de cisalhamento dinâmico em diferentes temperaturas, representando uma redução da suscetibilidade do ligante aos danos ocasionados por altas temperaturas; - O aumento do teor de SBR e nano-TiO₂ elevou a resistência à deformação do ligante asfáltico; - Mais modificadores na matriz asfáltica menor a fluência não recuperada em altas temperaturas; - O ligante com 6% de SBR e 4% de nano-TiO₂ possui maior C1 e menor C2, o que ocasiona em uma elevação na vida de fadiga e, portanto, maior resistência ao trincamento por fadiga; - 3% de SBR e 2% e 4% de nano-TiO₂ aumenta o comportamento em alta temperatura, de PG 58 para PG 64. E a adição de 6% de SBR e 2% e 4% nano-TiO₂ altera a classificação de PG 58 para PG 82.
Babagoli e Rezaei (2022)	Grau de penetração 60-70	Nano-TiO ₂ - 0%, 2%, 4%, 6% e 8%	<ul style="list-style-type: none"> - A elevação do percentual de adição de nano-TiO₂ diminuiu o grau de penetração e a ductilidade e aumentou o ponto de amolecimento; - O uso do TiO₂ intensificou a rigidez do ligante asfáltico e, conseqüentemente, a resistência à deformação do ligante; - A adição de nano-TiO₂ diminuiu a suscetibilidade à temperatura do ligante asfáltico; - A viscosidade do ligante asfáltico se elevou à medida que se aumentou a incorporação de nano-TiO₂.
He et al. (2021)	Asfalto puro 70# da Sinopec Yangzi Chemical	0,5%, 1%, 2%, 3% e 4% nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - Observou-se um aumento no ponto de amolecimento à medida que a quantidade de nano-ZnO foi incrementada; - A adição de nano-ZnO pode melhorar a estabilidade em alta temperatura do ligante asfáltico; - Com a incorporação de até 3% de nano-ZnO, a ductibilidade possui tendência de elevação; - O valor de G* aumentou gradativamente com o incremento do teor de nano-ZnO; - O ângulo de fase diminui gradualmente com a elevação do teor de nano-ZnO; - A capacidade de deformação do ligante asfáltico é potencializada com o aumento de percentual de nano-ZnO.

Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos

(continuação)

Autor	Ligante Asfáltico	Percentual e Modificador	Resultados
Cadorin et al. (2021)	Ligante asfáltico com penetração de 60×10^{-1} mm	Nano-TiO ₂ - 0%, 3%, 6%, 9%, 12% e 15%	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de nanopartículas de TiO₂ aumentou a viscosidade aparente do ligante asfáltico, conforme aumenta o teor também se eleva a resistência ao escoamento; - O incremento de TiO₂ promoveu a alteração de um grau PG tanto para as amostras no estado virgem como para as amostras no estado envelhecido a curto prazo, de PG 58-XX para PG de 64-XX; - Com a elevação de nanopartículas de TiO₂ na matriz asfáltica é verificada a redução do índice de envelhecimento; - Quanto maior o teor de TiO₂ na matriz asfáltica, menor o valor da conformidade de fluência não recuperável ($J_{nr3,2}$) e menor o impacto no %R_{3,2}; - Com a intensificação do teor de nanopartículas verifica-se uma tendência de aumento no tamanho da fissura e no fator de fadiga da matriz asfáltica; - A incorporação de TiO₂ elevou a rigidez da matriz asfáltica em temperaturas intermediárias.
Ameli et al. (2020)	Grau de penetração AC-60/70	Nano-TiO ₂ - 2%, 4%, 6% e 8%	<ul style="list-style-type: none"> - Quanto maior a incorporação do TiO₂ no ligante asfáltico, menor o grau de penetração e maior o ponto de amolecimento do ligante modificado; - O aumento do teor de TiO₂ no ligante asfáltico eleva a viscosidade; - Maior o %TiO₂, maior G^* e menor δ - maior G^* significa melhor resistência à deformação do ligante; - A incorporação de TiO₂ diminuiu o valor J_{nr} (o que representa maior resistência à deformação) e aumentou o %R; - A utilização de nano-TiO₂ potencializa a vida útil em fadiga, intensifica a flexibilidade do ligante – O teor de 8% do TiO₂ obteve a maior resistência à fadiga, cerca de 18 vezes/12 vezes mais que a matriz asfáltica.
Günay e Ahmedzade (2020)	Grau de penetração B 50/70	B-NT2 (2% TiO ₂); B-NT4 (4% TiO ₂); B-SBS (3% SBS); B-SNT2 (3% SBS + 2% TiO ₂) e B-SNT4 (3% SBS + 4% TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - A modificação do ligante asfáltico com os dois materiais resultou em maior rigidez e melhor resposta elástica, propriedades estas, essenciais para a diminuição da deformação total sob tensões de cisalhamento contínuas; - A incorporação ocasionou melhor resistência às altas temperaturas; - Diminuição da penetração no ligante asfáltico; - Melhores propriedades de envelhecimento a curto prazo – após o processo de modificação houve menor perda de peso no processo de envelhecimento.

Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos

(continuação)

Autor	Ligante Asfáltico	Percentual e Modificador	Resultados
Qian et al. (2019)	Ligante asfáltico modificado Donghai SBS, grau de penetração 30-60	Nano-TiO ₂ - 0%, 1%, 2%, 5% e 10 %	<ul style="list-style-type: none"> - Elevação de um grau PG com a adição de nano-TiO₂ na matriz asfáltica original; - O aumento de TiO₂ no ligante asfáltico resulta no incremento do módulo de cisalhamento dinâmico $[G^*]$, após o envelhecimento a curto prazo, o que representa melhor desempenho à deformação em altas temperaturas; - Quanto mais elevada a temperatura, menor a influência da incorporação de nano-TiO₂ na resistência à deformação; - A adição de TiO₂ diminui em um nível a resistência à fissuração do ligante asfáltico em baixas temperaturas, após o RTFOT.
Xu et al. (2019)	Grau de penetração 69	1%, 2%, 3%, 4% e 5% de nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do ponto de amolecimento com a elevação de percentual; - A adição de nano-ZnO intensifica a viscosidade; - Penetração diminui com o aumento de teor; - Melhora na capacidade de envelhecimento anti-UV (taxa a absorção de luz ultravioleta superior a 95%); - Recuperação de viscosidade no envelhecimento; - Incremento no módulo de cisalhamento dinâmico $[G^*]$, com a elevação do percentual, tanto para amostras envelhecidas como não envelhecidas; - O ângulo de fase (δ) diminui com a incorporação de nano-ZnO (envelhecidas e não envelhecidas); - Desempenho viscoelástico potencializado; - Melhora na resistência à fadiga do asfalto.
Saltan, Terzi e Karahancer (2019)	PG 64-22	1%, 3% e 5% de nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - Diminuição da penetração; - Aumento do ponto de amolecimento; - Elevação da viscosidade proporcional ao teor de incorporação; - Melhor desempenho à ruptura e maior desempenho elástico (adição de 5% de nano-ZnO); - Desempenho à fadiga aprimorado.
Filho et al. (2019)	Grau de penetração 50/70	0%, 3%, 4% e 5% de nano-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - Redução da penetração e aumento da viscosidade aparente com a adição de nano-TiO₂; - Decréscimo da deformação permanente; - Elevação da vida de fadiga; - Potencialização da resistência ao envelhecimento precoce e da vida útil.
Zhang et al. (2018)	PG 64–16	2%, 3% e 4% de nano-ZnO e 3% e 4% de SBS	<ul style="list-style-type: none"> - Com o incremento de partículas de ZnO, aumenta um pouco o ponto de amolecimento (maior para 4% de ZnO), e diminui um pouco a ductilidade; - A viscosidade do asfalto cresce com a adição de menores partículas de ZnO; - Intensificação do fator <i>anti-rutting</i> ($[G^*]/\text{sen } \delta$).

Quadro 2.5 - Síntese bibliográfica da incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio em ligantes asfálticos

(conclusão)

Autor	Ligante Asfáltico	Percentual e Modificador	Resultados
Yunus <i>et al.</i> (2018)	Grau de penetração 60/70	3%, 5% e 7% nano-ZnO	<ul style="list-style-type: none"> - O ponto de amolecimento cresceu conforme houve o incremento de percentual de nano-ZnO; - A adição de nano-ZnO intensificou a viscosidade nas temperaturas de 120 °C e 135°C; - $G^* /\text{sen } \delta$ aumentou para os teores de 3% e 7% de nano-ZnO; - 7% de nano-ZnO apresentou a maior temperatura de falha.
Zhang <i>et al.</i> (2015)	Grau de penetração 70	2% de nano-ZnO, 2% nano-SiO ₂ e 2% nano-TiO ₂	<p>Com tratamento de superfície:</p> <ul style="list-style-type: none"> - O nano-ZnO obteve melhor desempenho no ensaio de ponto de amolecimento; - Potencialização da ductibilidade, que pode representar a aprimoração da deformabilidade plástica do ligante asfáltico.
Shafabakhsh e Ani (2015)	Grau de penetração 60/70	Tipo A (1% TiO ₂ + 0,4% SiO ₂); Tipo B (3% TiO ₂ + 1,2% SiO ₂); Tipo C (5% TiO ₂ + 2% SiO ₂); Tipo D (7% TiO ₂ + 2,8% SiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> - Maior índice de penetração com a elevação do nanocompósito; - O ligante modificado é mais viscoso que a matriz asfáltica original – o que pode apresentar uma maior tendência adesiva na ligação entre partículas; - O ângulo de fase do ligante modificado com nanomateriais é menor; - O ângulo de fase aumenta com o incremento de temperatura; - Os nanomateriais apresentam uma elevada capacidade de manter a porção elástica/viscosa do ligante de referência.
Shafabakhsh, Mirabdolazimi e Sadeghnejad (2014)	Grau de penetração 60/70	Nano-TiO ₂ - 1%, 3%, 5% e 7%	<ul style="list-style-type: none"> - Para a incorporação de 5% de nano-TiO₂, verifica-se a redução da penetração e a diminuição do ponto de amolecimento, da ductilidade e da viscosidade aparente; - O teor ideal de incorporação de nano-TiO₂ nesta pesquisa foi 5%.
Tanzadeh <i>et al.</i> (2012)	Grau de penetração 60/70	4% Nano-TiO ₂	<ul style="list-style-type: none"> - O TiO₂ intensificou a ductilidade da matriz asfáltica, o que resulta em uma resistência à tensão de tração maior; - A viscosidade do ligante asfáltico aumentou com a incorporação de TiO₂; - A penetração do ligante asfáltico diminuiu com a adição de TiO₂; - O TiO₂ elevou a temperatura de amolecimento, ocasionando assim, uma aprimoração na sensibilidade à temperatura no ligante modificado.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

As pesquisas apresentadas destacam a influência significativa do nível de incorporação de ZnO e TiO₂, bem como do tamanho das partículas, no aperfeiçoamento do desempenho do ligante asfáltico de referência.

2.3 DESEMPENHO DE MISTURAS ASFÁLTICAS COM ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO

O eficaz desempenho dos nanomateriais na modificação de ligantes asfálticos tem despertado um crescente interesse em compreender o comportamento desses materiais nas misturas asfálticas.

Dos estudos mais recentes publicados sobre misturas asfálticas e ZnO, tem-se principalmente: análises de vida de fadiga, de capacidade de autorrecuperação (*self-healing/self-recovery*³) (RAD *et al.*, 2022), do efeito do dano por umidade (HAMED; NEJAD; OVEISI, 2016; SALTAN, TERZI, KARAHANCER, 2019; FAKHRI, SHAHRYARI, 2021), da resistência à fissuração, da resistência ao cisalhamento (ZHANG *et al.*, 2018), da resistência à tração indireta (SALTAN, TERZI, KARAHANCER, 2019), análise de envelhecimento sob condições de congelamento-descongelamento na resistência à deformação permanente e flexão semicircular (KAMBOOZIA, RAD, SAED, 2022; RAD *et al.* 2022).

No que diz respeito ao TiO₂, os estudos mais recentes abordam a resistência à tração indireta (ITS) (BABAGOLI; REZAEI, 2022; AMELI *et al.*, 2020; SADEGHNEJAD; SHAFABAKHSH, 2017), a resistência aos danos causados pela água, teste de proporção de energia de fratura (BABAGOLI; REZAEI, 2022), teste de módulo de resiliência (MR), fluência dinâmica, suscetibilidade à umidade, teste de fadiga à quatro pontos (FPBF) (AMELI *et al.*, 2020), teste de trilha de roda (AMELI *et al.*, 2020; SADEGHNEJAD; SHAFABAKHSH, 2017; TANZADEH *et al.*, 2012), teste de fadiga à tração indireta (ITFT) (SHAFABAKHSH; ANI, 2015; SADEGHNEJAD; SHAFABAKHSH, 2017; SHAFABAKHSH; MIRABDOLAZIMI; SADEGHNEJAD, 2014), módulo de rigidez à tração indireta (ITSM) (SADEGHNEJAD; SHAFABAKHSH, 2017), teste de módulo resiliente (SHAFABAKHSH; ANI, 2015) e ensaio de carga axial repetida (RLA) (SHAFABAKHSH; ANI, 2015; SHAFABAKHSH; MIRABDOLAZIMI; SADEGHNEJAD, 2014).

³ Termo utilizado conforme o mencionado pelo autor. A autora desta pesquisa adotará, no decorrer do trabalho, o termo *healing* para remeter a reparação do material asfáltico.

Zhang *et al.* (2018) perceberam que a adição de nanopartículas de ZnO no ligante asfáltico de referência e no ligante modificado por SBS, aumentou a estabilidade dinâmica e a estabilidade a água. E quanto menor a partícula, melhor a rugosidade da superfície, maior a adesão dos agregados ao ligante asfáltico, mais facilmente ela consegue adentrar no *gap*, preencher as lacunas da mistura asfáltica, tornando-a mais estável e mais densa (ZHANG *et al.*, 2018).

A maior adesão entre ligante modificado por óxido de zinco e agregados também foi relatada por Hamedi, Nejad e Oveisi (2016). Para eles, a elevada adesão ocorreu devido a incorporação de óxido de zinco diminuir a acidez e potencializar a energia livre de superfície total (SFE) do ligante asfáltico, e quanto maior a taxa de ZnO no ligante asfáltico, maior o valor de SFE: para 0% de nano-ZnO, SFE foi de 15,89 ergs/cm², para 2% de nano-ZnO foi de 18,22 ergs/cm² e para 4% de nano-ZnO foi de 19,38% ergs/cm² (HAMEDI; NEJAD; OVEISI, 2016).

Para Fakhri e Shahryari (2021) a intensificação da força de adesão ocasionada pela adição de nano-ZnO beneficia também o retardamento da formação de fissuras na mistura asfáltica e uma maior resistência de suscetibilidade à umidade (FAKHRI; SHAHRYARI, 2021; SALTAN; TERZI; KARAHANCER, 2019).

Com relação ao aumento da resistência de suscetibilidade à água, a adição de nano-TiO₂ na matriz asfáltica também se mostrou promissora, mostrando que quanto maior o percentual de incorporação, maior a resistência da mistura asfáltica contra os danos causados pela umidade (AMELI *et al.*, 2020).

No que se refere a resistência à tração indireta, Saltan, Terzi e Karahancer (2019) obtiveram um ganho percentual de até 5,3% e 30,87%, com a adição de 3% e 5% nano-ZnO, respectivamente. Reafirmando, portanto, a constatação feita por Hamedi, Nejad e Oveisi (2016), que a inclusão de óxido de zinco demonstrou uma significativa aprimoração na resistência à tração indireta.

Quanto à resistência à fratura, Fakhri e Shahryari (2021) identificaram durante o processo de fissuração que as nanopartículas de óxido de zinco, quando comparadas com a mistura asfáltica de referência e a modificada por nano óxido de grafeno reduzido, aumentaram a capacidade de dissipação de energia, a flexibilidade das misturas asfálticas e o comportamento viscoelástico. Shafabakhsh e Ani (2015) constataram também, através da alta resistência à tração e maior vida de fadiga das misturas asfálticas modificadas com TiO₂ e SiO₂, uma menor geração e propagação

de microfissuras. Como resultado, a adição de nanomateriais na mistura asfáltica mostrou uma tendência de elevação na resistência contra a fissuração.

Na avaliação da resistência à deformação permanente das misturas asfálticas modificadas com nano-ZnO, sob condições de envelhecimento normais, de envelhecimento a longo prazo e sob ação da umidade, foi notório que o incremento de óxido de zinco diminuiu a profundidade em todas as condições analisadas (KAMBOOZIA; RAD; SAED, 2022). Isso pode ser atribuído, segundo Kamboozia, Rad e Saed (2022), ao aumento da adesão ligante-agregado, melhorando assim o comportamento funcional da mistura asfáltica.

Comportamento semelhante foi observado por Ameli *et al.* (2020), na qual a resistência à deformação permanente se mostrou mais elevada com a maior incorporação de TiO₂ na mistura asfáltica. Esse resultado foi atribuído ao aumento da rigidez da mistura asfáltica induzido pelo nanomaterial (AMELI *et al.*, 2020). Para Sadeghnejad e Shafabakhsh (2017), devido a sua maior área superficial, a adição de nanomateriais reforça as partículas de ligante, gerando um aumento de viscosidade, maior adesão, melhor comportamento funcional do ligante e assim elevar a resistência à deformação permanente.

Kamboozia, Rad e Saed (2022) investigaram a influência do nano-ZnO no desempenho à fissuração através do ensaio de flexão semicircular (SCB), sendo que o teor de 6% de incorporação de nano-ZnO apresentou melhor desempenho quanto à capacidade de carga em todas as condições analisadas (envelhecimento normal, envelhecimento a longo prazo e ciclo F-T). Além da elevação da carga máxima, foi constatado também que a adição de nano-ZnO intensificou a energia de fratura das misturas asfálticas (KAMBOOZIA; RAD; SAED, 2022).

Na pesquisa de Rad *et al.* (2022), o percentual de 6% de adição de nano-ZnO também foi o que atingiu o melhor comportamento, pois no teor de 8% a vida de fadiga diminuiu, e isso pode ter ocorrido devido ao aumento da distância entre as partículas do asfalto, reduzindo dessa forma, a força gravitacional, e conseqüentemente, diminuindo a coesão e a adesão do asfalto. Conjuntamente, foi descoberto que a incorporação de óxido de zinco potencializou a capacidade de reparação (*healing*) das misturas asfálticas, e isso pode ser explicado pela alta mobilidade das partículas de nano-ZnO em direção as fissuras, uma vez que essa capacidade de movimento decorre devido à sua maior superfície específica, acelerando assim, o processo de reparação, e garantindo uma maior vida de fadiga dos pavimentos asfálticos.

Em referência a análise de vida de fadiga, Ameli *et al.* (2020) constatou nas suas misturas asfálticas desenvolvidas e submetidas ao ensaio de flexão a quatro pontos (FPBF) que à medida que o teor de nano-TiO₂ aumentava, a vida de fadiga se elevava correspondentemente. Tal e qual para Shafabakhsh e Ani (2015), a incorporação de nano-TiO₂ e nano-SiO₂ apresentou também resistência superior aos ciclos de carregamento e de carga, suporte ampliado da tensão de tração, redução na taxa de geração e propagação de microfissuras e maior vida de fadiga.

No que concerne a módulo de rigidez da mistura asfáltica, Sadeghnejad e Shafabakhsh (2017) observaram um acréscimo na ordem de 26% no módulo de rigidez da mistura contendo 0,9% de nano-TiO₂ e nano-SiO₂ quando comparado com a mistura de referência. O incremento no módulo de rigidez representa uma diminuição na espessura final do revestimento asfáltico, podendo gerar, portanto, uma economia substancial ao longo de extensos trechos de pavimentação (SADEGHNEJAD; SHAFABAKHSH, 2017).

A seguir, tem-se o Quadro 2.6, que apresenta uma síntese bibliográfica de pesquisas que utilizaram ZnO ou TiO₂ no desenvolvimento de misturas asfálticas, na qual encontra-se discriminada a porcentagem de nanomateriais, a matriz asfáltica e os agregados utilizados para desenvolver cada mistura asfáltica.

Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO₂ na mistura asfáltica

(continua)

Autor	Mistura Asfáltica	Ensaio	Resultados
Rad et al. (2022)	Ligante asfáltico (penetração 60/70) modificado com nano-ZnO de 40 nm (0%, 2%, 4%, 6% e 8%). Teor ótimo do ligante 5,2%. Agregados de origem calcária. Misturas asfálticas porosas (PA) com diferentes teores de materiais asfálticos recuperados (RAP) (0%, 25% e 50%) e 0,3% de fibra de celulose.	Teste de fadiga de viga de flexão a quatro pontos e medição da capacidade de autorreparação (<i>self-healing capability</i> ⁴) sob condições normais, envelhecidas e ciclo congelamento-descongelamento (F-T). Para avaliar a autorreparação, os corpos de prova foram submetidos a dois tempos de descanso de 24 horas, um após o primeiro e outro após segundo carregamento.	<ul style="list-style-type: none"> - No nível de 500 microdeformações, a incorporação de nano-ZnO resultou em uma maior vida de fadiga das amostras nas condições normais, ação da água e envelhecimento, sendo maiores em médias de 283,33%, 277,14% e 265,11%. E também em 700 microdeformações foram 276,47%, 248,57% e 190,77%, na ordem mencionada; - Na condição normal, com 6% de nano-ZnO e 0% de RAP o valor de autorreparação (<i>self-healing</i>) chegou a ser 161,1% maior que o das amostras não modificadas; - Já, na condição do ciclo F – T, a adição de 8% de nano-ZnO aumentou a taxa de autorreparação das amostras com 0% de RAP em 149,5% se comparadas com as misturas não modificadas.
Babagoli e Rezaei (2022)	Cinco porcentagens de nano-TiO ₂ (0%, 2%, 4%, 6% e 8%) foram adicionadas ao ligante asfáltico com grau de penetração 60/70. Foram utilizados na preparação das misturas asfálticas agregados de origem calcária e escória de aço de forno elétrico a arco (EAF). Para diminuir o escoamento do ligante asfáltico, utilizou-se 0,3% de fibra de celulose.	Teste de resistência à tração indireta (ITS); resistência aos danos causados pela água e teste de proporção de energia de fratura (FER - <i>Fracture Energy Ratio</i>).	<ul style="list-style-type: none"> - O ITS aumentou com a elevação da incorporação de nano-TiO₂. O teor de 8% TiO₂ alcançou valores de ITS 67% maiores que as misturas de referência; - O nano-TiO₂ elevou a resistência contra os danos provocados pela água; - Os valores de FER de misturas com 8% nano-TiO₂ obtiveram valores de FER 69% maiores que a mistura de referência.

⁴ Termo utilizado conforme o mencionado pelo autor. A autora desta pesquisa adotará, no decorrer do trabalho, o termo *healing* para remeter a reparação do material asfáltico.

Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO₂ na mistura asfáltica

(continuação)

Autor	Mistura Asfáltica	Ensaio	Resultados
Kamboozia, Rad, Saed (2022)	Mistura asfáltica porosa (PA) com fibras de celulose. Ligante asfáltico grau de penetração 60/70 modificado com ZnO de 40nm, nos teores de 0%, 2%, 4%, 6% e 8%. O teor ótimo de ligante asfáltico foi 5,32%, 5,21%, 5,14%, 5,06% e 5,11%, respectivamente.	Teste de trilha de roda e flexão semicircular sob condições envelhecimento normal e de longo prazo, ciclo congelamento-descongelamento (F-T).	<ul style="list-style-type: none"> - Trilha de roda: os valores de profundidade da deformação de misturas de PA modificadas com 6% de nano-ZnO, em comparação com as misturas não modificadas, foram menores em média de 63,3%, 69% e 56,75% nas condições de envelhecimento normal, de longo prazo e ciclo F-T; - Teste SCB: as misturas de PA com 6% nano-ZnO em comparação com as misturas convencionais, em condições de envelhecimento normais e prolongado e danos por umidade apresentaram P_{máx} (carga máxima suportada) superiores em média 135,6%, 121,5% e 128,45%, respectivamente. As energias de fratura das amostras de PA em condições de envelhecimento normal e prolongado e de umidade aumentaram em média 150,6%, 166,5% e 135% com a incorporação de 6% de nano-ZnO, respectivamente; - A adição de nano-ZnO aprimorou o desempenho à deformação permanente e a fissuração das misturas asfálticas, em média em 50%, o teor ótimo de nanomodificação foi de 6%.
Fakhri, Shahryari (2021)	Ligante asfáltico grau de penetração 60/70; nano-ZnO (0,2%, 0,4% e 0,6%) e nano-RGO (0,2%, 0,4% e 0,6%). Mistura tipo mastic de pedra (SMA) contendo uma parte de agregado graúdo e outra com agregados de enchimento e 0,3% de fibra de celulose como estabilizante. 4% de volume de vazios. Teor ótimo de ligante: 6,45%.	Teste de resistência à tração indireta (ITS) amostras condicionadas (condições úmidas) e não condicionadas (condições secas), suscetibilidade à umidade das amostras (índice TSR), ensaio de fluência estática (deformação permanente de misturas asfálticas) e teste de fratura por flexão semicircular (SCB).	<ul style="list-style-type: none"> - As misturas desenvolvidas com 0,6% de nano-ZnO obtiveram os maiores valores de resistência à tração indireta e maior resistência à suscetibilidade à umidade, dentre todas as misturas; - O aumento de nano-ZnO resultou na elevação da resistência à umidade das misturas asfálticas; - A incorporação de nano-ZnO (0,2%; 0,4% e 0,6%) ampliou a energia de fratura em 58%, 85% e 106%, nessa ordem.

Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO₂ na mistura asfáltica

(continuação)

Autor	Mistura Asfáltica	Ensaio	Resultados
Ameli et al. (2020)	O nano-TiO ₂ foi empregue como modificador no ligante asfáltico AC - 60/70, nos teores de 2%, 4%, 6% e 8%. O teor de ligante para as misturas contendo 100% de calcário foi de 4,36%, e de escória de siderurgia como agregado graúdo e calcário como agregado fino foi de 4,59%. Foi adicionado também as misturas asfálticas 0,3% de fibra de celulose.	Teste de módulo de resiliência (MR), resistência à tração indireta (ITS), fluência dinâmica, trilha de roda, suscetibilidade à umidade e teste de fadiga à quatro pontos (FPBF).	<ul style="list-style-type: none"> - A incorporação de 8% de nano-TiO₂ aperfeiçoou em 34% o MR da mistura asfáltica, elevou em 67% o valor de ITS e diminuiu em 29% a profundidade da deformação, aumentando a resistência à deformação permanente; - O dióxido de titânio melhorou o comportamento à fadiga, aumentou a resistência à suscetibilidade a água e elevou a rigidez à flexão das misturas asfálticas.
Saltan, Terzi, Karahancer (2019)	Agregados de origem calcária com tamanho nominal máximo de 12,5 mm (gradação densa). Ligante asfáltico de referência PG 64-22. ZnO com tamanho médio de partículas (30 nm) nos teores de 1%, 3% e 5%; Teor ótimo de ligante asfáltico 4,5%, 5,3% e 5,085%, respectivamente. Volume de vazios 4%.	Teste de resistência à tração indireta (IDT) e verificação da suscetibilidade à umidade (TSR) das misturas asfálticas desenvolvidas.	<ul style="list-style-type: none"> - Para todas as incorporações de nano-ZnO (exceto a com 1% de nano-ZnO), obteve-se maior resistência à tração indireta (IDT); - A resistência contra danos por umidade (TSR) mais elevada foi obtida pela mistura asfáltica modificada com 1% de nano-ZnO.
Zhang et al. (2018)	Ligante asfáltico (PG 64-16) modificado com ZnO (2%, 3% e 4%) e ZnO (2%, 3% e 4%) + SBS (3% e 4%). ZnO nos tamanhos de 2 µm, 350 nm e 80 nm. Agregados de origem basáltica e pó de origem calcária.	O teste Marshall de imersão para demonstrar os efeitos do nano-ZnO e ZnO/SBS na estabilidade da mistura asfáltica em água. Testes de flexão de viga em baixa temperatura.	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de partículas de ZnO melhorou as estabilidades a água e as estabilidades dinâmicas das misturas, entretanto, reduziram as deformações de flexão a baixa temperatura e as resistências à flexão; - As estabilidades dinâmicas das misturas asfálticas são aprimoradas em 17,9% e 14,9%, quando o tamanho das partículas é reduzido de 2 µm para 80 nm; - Quando o tamanho das partículas de ZnO diminuem são aperfeiçoadas: a resistência à tração por flexão, a estabilidade à água e as deformações por flexão em baixa temperatura das misturas asfálticas; - O tamanho de partícula ótimo de ZnO, para se obter o melhor desempenho contra rachaduras à baixas temperaturas e estabilidade a água, foi de 80 nm.

Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO₂ na mistura asfáltica

(continuação)

Autor	Mistura Asfáltica	Ensaio	Resultados
<p>Sadeghnejad e Shafabakhsh (2017)</p>	<p>Ligante asfáltico com grau de penetração de 60-70. Modificação do ligante com nano-TiO₂ nos teores de 0,3%, 0,6%, 0,9% e 1,2% e também, a critério de comparação, modificação do ligante com nano-SiO₂ (0,3%, 0,6%, 0,9% e 1,2%) Teor ótimo de ligante asfáltico: 6,60% (mistura de referência); para as misturas com 0,3%, 0,6%, 0,9% e 1,2% de nano-TiO₂ os teores de ligante são respectivamente, 6,7%; 6,9%; 7,1%; 7,2%, e para as misturas com 0,3%, 0,6%, 0,9% e 1,2% de nano-SiO₂ são respectivamente, 6,8%; 6,9%; 7%, 7,2%. O percentual de vazios: 4%. Adição de 0,3% de fibras de celulose como aditivo estabilizante para evitar o escoamento do ligante na mistura.</p>	<p>Testes de fadiga à tração indireta (ITFT), trilha de roda, módulo de rigidez à tração indireta (ITSM) e o teste de resistência à tração indireta (ITS - <i>Indirect tensile test</i> e TSR - <i>indirect tensile strength ratio</i>).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - O uso de nanomateriais nas misturas asfálticas favoreceu a vida de fadiga, devido a potencialização da viscoelasticidade do ligante asfáltico, absorvendo assim, a energia das cargas repetitivas, adiando o início da propagação das trincas; - Para as misturas desenvolvidas com 1,2% de nano-SiO₂ e com 0,9% de nano-TiO₂ atingiu-se o maior número de ciclos em todas as temperaturas e tensões, obteve-se aprimorado comportamento à deformação, menor incidência de trincas e maior módulo de rigidez quando comparadas com a mistura de referência; - A TSR das misturas desenvolvidas com nano-TiO₂ é maior que o das misturas de referência e com nano-SiO₂, o que ocasiona em uma maior resistência contra danos por umidade.
<p>Hamedi, Nejad, Oveisi (2016)</p>	<p>Ligante asfáltico com grau de penetração 60/70 (teor ótimo 5,6% e 5,1%). Nano-ZnO (20 nm) nos teores (2% e 4%). Agregados de origem calcária e granítica.</p>	<p>Avaliação dos efeitos do nano-ZnO no dano por umidade da mistura asfáltica através da resistência à tração indireta.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de nano-ZnO gerou uma maior energia de superfície livre e aumentou a adesão de ligante asfáltico na superfície dos agregados, fornecendo mais resistência à mistura asfáltica à umidade.

Quadro 2.6 - Síntese bibliográfica sobre os efeitos do ZnO e do TiO₂ na mistura asfáltica

(conclusão)

Autor	Mistura Asfáltica	Ensaio	Resultados
Shafabakhsh e Ani (2015)	Ligante asfáltico com grau de penetração 60/70. Modificação do ligante asfáltico com composto de nano-TiO ₂ e de nano-SiO ₂ . Tipo A (1% TiO ₂ + 0,4% SiO ₂); Tipo B (3% TiO ₂ + 1,2% SiO ₂); Tipo C (5% TiO ₂ + 2% SiO ₂); Tipo D (7% TiO ₂ + 2,8% SiO ₂). Teor ótimo de ligante de referência 5,3% e modificado 5%. Agregado Natural + 50% de escória de aço.	Teste de fadiga por tração indireta (ITFT), teste de módulo resiliente e teste axial de carga repetida (RLA).	- Com o acréscimo de nanomateriais na mistura asfáltica obteve-se maior vida de fadiga e módulo de resiliência (MR), ou seja, elevada coesão e adesão, e menor deformação permanente.
Shafabakhsh, Mirabdolazimi e Sadeghnejad (2014)	Ligante asfáltico com grau de penetração 60/70. 5% de nano-TiO ₂ é a porcentagem ideal para a mistura usada nesta pesquisa.	Fadiga por tração indireta (ITFT) e ensaios de carga axial repetida (RLA).	- A presença de nano-TiO ₂ na mistura asfáltica aumentou a resistência às deformações de tração e reduziu a propagação de microfissuras; - O nano-TiO ₂ elevou a vida de fadiga das amostras de asfalto modificado; - As misturas modificadas apresentaram menor deformação final, isso pode ter ocorrido devido ao nanomaterial melhorar a adesão ligante-agregado.
Tanzadeh et al. (2012)	Ligante asfáltico grau de penetração 60/70. Modificação com 4% de nano-TiO ₂ . Misturas modificadas teor ótimo de ligante 5,6% e para as não modificadas 5,5%. Volume de vazios 4,3%.	Teste de trilha de roda.	- A modificação do ligante com 4% de nano-TiO ₂ diminui a profundidade do afundamento, obtendo, portanto, maior resistência à deformação permanente.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Em síntese, como pode visto na relação apresentada no Quadro 2.6, o óxido de zinco, nas diferentes misturas asfálticas desenvolvidas, aperfeiçoou as propriedades de adesão entre ligante e agregado, a resistência à fissuração, a suscetibilidade ao dano por umidade, o desempenho mecânico e conseqüentemente, a capacidade de autorreparação da mistura asfáltica. E quanto ao dióxido de titânio, elevou a resistência à tração indireta, a resistência à suscetibilidade à água, a energia de fratura, o módulo de resiliência, resistência à tração indireta, o desempenho à deformação permanente e a vida de fadiga da mistura asfáltica.

2.4 PROPRIEDADES DE HEALING DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

Os pavimentos asfálticos estão sujeitos às cargas de tráfego, toda vez que um veículo automotor passa, ocasionando perda de rigidez da mistura asfáltica e deterioração do desempenho devido aos esforços repetitivos (DI BENEDETTO *et al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2017). Esse processo deterioração é conhecido por fadiga, e pode ser descrito em duas etapas, sendo a primeira constituída pelo início da propagação das microfissuras e a segunda caracterizada pela evolução da microfissura em uma macrofissura que se espalha pelo material, causando diversos danos no pavimento (DI BENEDETTO *et al.*, 2004).

Com isso, ao longo dos anos foram realizadas muitas investigações relacionadas a cura/reparação desses danos nos materiais asfálticos, a maioria delas se concentram na resposta do material, antes e após um período de descanso (VARMA; BALIEU; KRINGOS, 2021). Em 1967, Bazin e Saunier *apud* Zhu *et al.* (2017) perceberam a capacidade das vigas de mistura asfáltica em recuperar sua resistência à tração pós-ruptura, introduzindo assim, o conceito de *self-healing* (autocura) da mistura asfáltica.

2.4.1 Fatores que influenciam na reparação dos materiais asfálticos

O ligante asfáltico é conhecido por ser um material viscoelástico (ZHU *et al.*, 2017) e autocurável (*self-healing*) (GHAZALI *et al.*, 2013; GARCÍA, 2012). Diversas pesquisas estudaram o potencial da reparação dos materiais asfálticos. Nessas pesquisas são encontrados diferentes termos, como "autorreparação", "reparação", "regeneração", "cura", "cicatrização", *healing* e *self-healing*. Sendo "autorreparação"

associada à capacidade natural dos materiais de restaurar suas propriedades mecânicas sem influência externa. Já "Reparação" envolve a ativação por estímulos externos. Embora sinônimos, para evitar conflitos de interpretação neste trabalho opta-se pela utilização dos termos "reparação" e "*healing*".

Portanto, a seguir no Quadro 2.7, são elencados os principais fatores que influenciam na capacidade de reparação dos materiais asfálticos.

Quadro 2.7 - Fatores que influenciam na reparação dos materiais asfálticos

Fatores	Influencia na reparação
Propriedades químico-mecânicas	- Ligante com menor viscosidade favorece a reparação pois dá ao material uma elevada capacidade de fluxo.
Gradação e propriedades volumétricas	- Maior teor de ligante asfáltico na mistura, é favorável para o desenvolvimento da reparação.
Nível de envelhecimento	- Devido à perda de componentes voláteis e a oxidação em altas temperaturas.
Período de descanso	- Tempo necessário o suficiente para que ocorra uma recuperação viscoelástica entre ciclos.
Temperatura	- Variações de temperatura influenciam na reparação do material asfáltico.
Umidade	- Quanto maior o dano por umidade maior a tendência de aparecimento de falhas no pavimento asfáltico.
Carregamento	- A aplicação de cargas deve ocorrer de tal forma que não desenvolvam rachaduras rápidas.

Fonte: adaptado de Varma; Balieu e Kringos (2021)

Para Rad *et al.* (2022) o tempo de descanso das misturas asfálticas porosas possuiu efeito considerável na capacidade de reparação (*healing*), pois quanto maior o tempo de repouso mais elevada a vida de fadiga da mistura asfáltica (RAD *et al.*, 2022). Já Wang *et al.* (2022), perceberam em sua análise, que a taxa de reparação está associada com o amolecimento do ligante asfáltico, ou seja, quanto maior o grau de amolecimento maior a reparação.

Lv *et al.* (2017) e Mannan *et al.* (2017) também notaram que a presença de água exerce um impacto adverso no processo de reparação do ligante asfáltico ao longo do tempo, devido à redução da coesão do ligante asfáltico.

Shen *et al.* (2016) verificaram que o mecanismo de reparação está associado ao mecanismo de difusão das moléculas de asfalto, isto é, quanto maior a difusividade das moléculas, maior é a taxa de reparação, e esse comportamento foi observado em altas temperaturas. A largura da fissura, também, se mostrou um fator importante,

sendo que, para um mesmo comprimento de fissura, a com largura menor obteve uma reparação mais rápida (SHEN *et al.*, 2016).

Foi verificado também, uma intensificação da capacidade de reparação com o aumento de temperatura, indicando que o efeito da temperatura é mais importante para o processo de reparação, para a recuperação da união, do que o tempo de reparação (LV *et al.*, 2017).

Liu, Schlangen e Vem (2012) analisaram o processo de reparação de fissuras após o ensaio de fadiga no aparelho 4 pontos e perceberam que a reparação está completamente interligada com a temperatura, pois no momento em que a temperatura sofreu um incremento de 15 °C (70 °C para 85 °C), houve um grande progresso na reparação. Porém, temperaturas acima desse valor já obtiveram um desempenho inferior na elevação da vida de fadiga, o que pode estar associado, aos danos que o superaquecimento e a superdilatação podem causar na geometria do corpo de prova (LIU, SCHLANGEN e VEM, 2012).

Para Anupam; Sahoo e Chandrappa (2022) ficou evidente a influência do aumento da temperatura na reparação. E a temperatura limite de reparação está associada ao comportamento do ligante asfáltico como um fluido newtoniano, sendo que, abaixo dessa temperatura não é possível obter a reparação (ANUPAM, SAHOO, CHANDRAPPA, 2022; GARCÍA, 2012). Com o comportamento do ligante asfáltico como um fluido newtoniano, a pressão entre os pontos de contato será diferente, e esses valores opostos então servirão de força motriz para o fechamento das fissuras (GARCÍA, 2012; SCHUSTER, 2020). Portanto, a temperatura ideal de reparação pode estar relacionada com o ponto de amolecimento do ligante asfáltico (XIANG *et al.*, 2020; SCHUSTER, 2020).

2.4.2 Misturas asfálticas, propriedades de *healing* e método de aquecimento

Vários estudos sobre as propriedades de reparação dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas vem sendo publicados. Dentre os estudos, se destacam os métodos utilizados para desenvolver essa característica, como método de aquecimento por micro-ondas (KHIAVI; ASADI, 2022; ZHU *et al.*, 2020; SCHUSTER, 2020), aquecimento por indução (YANG *et al.* 2022; WAN *et al.*, 2018) e utilização de microcápsulas para liberar materiais cicatrizantes (TIAN *et al.*, 2020; GONZALES-TORRE; NORAMBUENA-COTRERAS, 2020; LI *et al.*, 2020).

O método de radiação de micro-ondas consiste na aplicação de ondas eletromagnéticas que alteram a direção das moléculas polares, aumentando assim, o atrito interno das partículas, contribuindo na elevação da temperatura e da reparação das fissuras nas misturas asfálticas. Mas, se não for aplicado aquecimento suficiente, a reparação ao dano não irá ocorrer. Além do mais, a reparação do material asfáltico depende da existência de quantidade suficiente de fluxo capilar na fissura (KHIAMI, ASADI, 2022).

No Quadro 2.8, encontra-se uma síntese bibliográfica de pesquisas desenvolvidas no período de 2022 a 2017, com a utilização do método de aquecimento por micro-ondas.

Quadro 2.8 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas publicadas sobre o método de aquecimento de micro-ondas

(continua)

Autor	Mistura asfáltica	Temperatura de reparação	Aquecimento, micro-ondas	Ensaio	Parâmetros	Principais resultados
Spínola (2023)	Mistura asfáltica com granulometria densa de agregado com origem granítica com ligante de referência Poliflex 60/85-E, e outra mistura asfáltica modificada com Poliflex 60/85-E e 2,64% de nanoplaquetas de grafeno industrial.	51,1 °C (mistura asfáltica de referência) 78,6 °C (mistura asfáltica modificada)	Tempo: 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s, 180 s; 210 s; Tempo de aquecimento ideal: 183 s; Potência micro-ondas: 900 W.	Ensaio de fadiga de flexão a 4 pontos	Índice de reparação com relação ao número de ciclos do ensaio de fadiga e índice de recuperação em função do módulo dinâmico.	- A recuperação média do módulo dinâmico da mistura de referência foi de 82,1% e da modificada 82,5%; - Porcentagem média de reparação das misturas asfálticas de referência (31,2%) e modificada (40,1%).
Khiavi; Asadi (2022)	Ligante asfáltico com grau de penetração 85-100, teor de ligante 5,9%, 5,2% e 4,8%; Teores de nano grafite: 5%, 10%, 20% e 30%; Agregados: calcário, granito e calcário dolomítico; Vazios de ar: 4% ± 0,5%.	90 a 100 °C	Tempo: 40 s, 80 s, 100 s, 120 s, 140 s, 160 s; Tempo de aquecimento ideal: 100 s; Potência de saída de 800 W; Frequência: 2,45 GHz.	Teste de resistência à tração indireta (IDT)	Índice de <i>healing</i> (HI) = F1/F0, Sendo F1: a força máxima após um ciclo de cicatrização (kN), F0: a força inicial (kN).	- Crescimento do índice de reparação de até 30% para a ampliação do período de repouso de 12h para 24h; - O valor ideal de modificador foi de 10% de nano grafite, que elevou o índice de reparação, atingindo HI= 60,8% para 100 s de aquecimento; - Taxa de aquecimento aumentou com a incorporação do nano grafite.
Fan et al. (2021)	Ligante modificado com SBS no teor de 3%; Misturas AC-13 (teor de ligante 5,1% e volume de vazios:3,9%) e AC-20 (teor de ligante 4,6% e volume de vazios:3,7%)	90 a 100 °C	Tempo: 30 s, 60 s, 90 s, 120 s e 150 s; Tempo de aquecimento ideal: 150 s; Potência micro-ondas: 700 W; Frequência: 2,45 GHz.	Teste de flexão semicircular (SCB)	Índice de <i>healing</i> (HI%): Ua/Ubr Sendo Ua e Ub as respectivas energias de fratura das amostras curadas após e antes do carregamento (kJ).	- Aumento de temperatura de forma linear com relação ao tempo de aquecimento e aos agregados; - O HI cresceu com a elevação do tempo de aquecimento; - Os valores máximos de HI para as misturas AC-13 e AC-20 foram de 41,7% e 33,0%, respectivamente, após 150 segundos de aquecimento por micro-ondas.

Quadro 2.8 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas publicadas sobre o método de aquecimento de micro-ondas

(continuação)

Autor	Mistura asfáltica	Temperatura de reparação	Aquecimento, micro-ondas	Ensaio	Parâmetros	Principais resultados
Zhu et al. (2020)	Teor de asfalto 4,9%; Ligante SK-70# e ligante modificado por 3% de SBS; Agregados e enchimento de origem calcária.	70-80°C	Tempo: 60 s, 80 s, 100 s e 120 s; Tempo de aquecimento ideal: 80- 100 s Potências de micro-ondas: 210, 350, 560 e 700 W; Frequência: 2,45 GHz.	Teste de flexão semicircular (SCB) e aquecimento por micro-ondas	Índice de <i>healing</i> HI = $(F2/F1) \times 100$ Sendo F1: pico de carga da amostra inicial e F2: pico de carga da amostra reparada.	<ul style="list-style-type: none"> - As duas misturas obtiveram boa recuperação de resistência mecânica na temperatura superficial de 80 °C; - O HI cresceu quando o tempo de aquecimento excedeu 80 s e não teve elevação significativa quando o tempo de aquecimento excedeu 100 s; - Tempo de aquecimento possui uma influência maior na temperatura superficial do que a potência do micro-ondas; - Para a potência de 210 W e 80 s o ligante modificado apresentou HI de 12%.
Gulisano et al. (2020)	Mistura asfáltica densa, com agregados de origem calcária, teor de ligante de 4,7%; ligante de referência 35/50; Ligante com 1% e 2% de nanoplaquetas de grafeno; escória de forno elétrico a arco (EAF) com 3%, 6% e 9% de reposição agregada.	100 °C	Tempo: 30 s, 60 s, 90 s, 120 s e 150 s. Tempo de aquecimento ideal: 150 s Potência média micro-ondas: 350 W; Frequência: 2,45 GHz.	Resistência à tração indireta (ITS)	<i>Healing Rate</i> (taxa de reparação); (HR) % = $[(ITS_{fin}/ITS_{in}) \times 100]$ Sendo, ITS_{fin} a resistência de tração indireta da amostra após o processo de reparação e ITS_{in} antes do processo de <i>healing</i> .	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de grafeno e escória reduzem o consumo de energia de aquecimento em 50%; - À temperatura de 100 °C, o HR médio para todas as misturas analisadas é de 67%, ao passo que o HR médio para as misturas aquecidas a 40 °C é de 44%; - Para a temperatura de 60 °C a mistura com 1% de grafeno obteve HR=45%; - À 100°C a mistura com 2% de grafeno atingiu HR=65%.

Quadro 2.8 - Síntese bibliográfica sobre pesquisas publicadas sobre o método de aquecimento de micro-ondas

(conclusão)

Autor	Mistura asfáltica	Temperatura de reparação	Aquecimento, micro-ondas	Ensaio	Parâmetros	Principais resultados
Schuster (2020)	Mistura asfáltica com granulometria densa de agregado com origem granítica com ligante de referência CAP 50/70, e outra mistura asfáltica com CAP 50/70 e 1% de nanotubo de carbono e 16% de fibra de lã de aço.	60 °C (referência CAP 50/70,) e 94 °C (1% de nanotubo de carbono e 16% de fibra de lã de aço)	Tempo: 30 s, 60 s, 90 s; Tempo de aquecimento: ideal: 83 s; Potência micro-ondas: 900 W.	Ensaio de fadiga de flexão a 4 pontos	Índice de reparação com relação ao número de ciclos e índice de recuperação em função do módulo dinâmico.	- A capacidade de reparação da vida de fadiga (45,5%) mais elevada foi da mistura asfáltica contendo fibras de lã de aço e nanotubo de carbono; - A recuperação do módulo dinâmico da mistura com nanotubo de carbono e lã de aço foi 87% maior que a referência.
Norambuena-Contreras; Gonzalez-Torre (2017)	Mistura com ligantes asfáltico AC24 com penetração 80/100mm (teor de ligante 5,3%), agregado graúdo, miúdo, areia, e adição de fibras metálicas de aço de baixo carbono (2%, 4%, 6% e 8%).	Entre 85 °C e 100 °C	Tempo de aquecimento: 10 s, 20 s, 30 s e 40 s; Tempo ideal: 40 s. Potência: 700 W; Frequência: 2,45 GHz.	Ensaio de flexão em três pontos em amostras semicirculares	HL = (Fr/Fi) HL: <i>Healing level</i> (nível de reparação), é o quociente entre a força máxima resistida pela amostra inicialmente testada (Fi) e a força máxima resistida pela amostra após a cura (Fr).	- As misturas com 4% de fibras (40 s) alcançaram HL= 93% e HL= 49% após o primeiro e décimo ciclo de reparação, respectivamente; - As amostras com 6% de fibras atingiram HL médio de 60%; - As misturas com 8% de fibras obtiveram os menores valores de HL para o tempo de 30 s (40% em média).

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Zhu *et al.* (2020) perceberam, em sua pesquisa, que a temperatura superficial, dos seus corpos de prova semicirculares não estava seguindo uma regularidade, sendo que variou entre 64,9 °C e 119,6 °C, obtendo uma média de 82 °C. Para entender esse fenômeno, foi realizada uma análise de aquecimento isolada dos agregados constituintes da mistura, na qual perceberam que, quanto maior o tamanho do agregado maior a temperatura de aquecimento, enfatizando a heterogeneidade dos corpos de prova (ZHU *et al.*, 2020).

Esse comportamento de aquecimento também foi observado por Fan *et al.* (2021), na qual a taxa de aquecimento superior ocorreu na mistura asfáltica desenvolvida com agregados graúdos com tamanhos entre 16 mm e 19 mm, pois devido ao seu volume expandido, absorvem maior quantidade de micro-ondas, aumentando assim, a sua temperatura. Já os índices de *healing* foram mais altos para as misturas asfálticas com agregados menores, isso pode ser explicado, pelo fato de que no ensaio de fratura as misturas asfálticas com agregados entre 16 mm e 19 mm obtiveram uma superfície de fratura maior, exigindo, portanto, um elevado volume de ligante asfáltico para preencher e molhar a rachadura, e não sendo assim possível reparar toda a falha (FAN *et al.*, 2021).

Para Khiavi e Asadi (2022) a temperatura ideal de reparação foi alcançada para as misturas asfálticas desenvolvidas, com diferentes tempos de aquecimentos de micro-ondas. Sendo que para as misturas compostas por agregado de menor calorífica específica, de origem granítica, a temperatura foi atingida a 100 s e para os de origem calcária e calcária dolomítica foi de 260 s e 140 s, respectivamente (KHIAVI; ASADI, 2022).

Por outro lado, Zhu *et al.* (2020) notaram em seu estudo que a reparação das misturas asfálticas, desenvolvidas com ligante SK-70#, dependeu principalmente da viscosidade do ligante asfáltico na rachadura e esse fluxo se elevou com o aumento de temperatura. E, a reparação das misturas asfálticas com ligante modificado com SBS, estava também relacionado ao fluxo do ligante asfáltico e a recuperação elástica das partículas de SBS (ZHU *et al.*, 2020).

Gulisano *et al.* (2020) aqueceu as misturas asfálticas para obtenção de diferentes temperaturas internas (40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C). Na temperatura de 100 °C foi alcançada a maior taxa de *healing* média das misturas desenvolvidas, 67%. Comprovando o efeito da temperatura na taxa de *healing* do material asfáltico. Além do mais, foi verificado também, no processo de aquecimento, que a adição de grafeno

e escória contribuiu, significativamente, em um acréscimo de temperatura mais rápido e com menor consumo de energia. Essa eficiência energética pode, segundo Gulisano *et al.* (2020) colaborar para menores custos de manutenção e também menores emissões de CO₂.

Em contrapartida, a adição do nanografite potencializa a condutividade térmica das misturas asfálticas, garantindo maior resistência às altas temperaturas, sem danificar o ligante, transferindo calor também para os agregados (KHIAMI; ASADI, 2022). Porém, teores acima de 10% de nanografite não obtiveram um bom desempenho no índice de reparação, podendo estar relacionado com a maior absorção de energia térmica e um envelhecimento mais rápido do asfalto (KHIAMI; ASADI, 2022).

Schuster (2020) verificou um incremento de 80% na taxa de aquecimento (0,44 °C/s → 0,79 °C/s) das misturas asfálticas contendo lã de aço e nanotubos de carbono em comparação com a mistura de referência. Com relação, a recuperação do módulo dinâmico, a mistura com nanotubo de carbono e lã de aço apresentou uma recuperação média de 87% (SCHUSTER, 2020). No ensaio a fadiga, o aumento médio de número de ciclos após a reparação foi de 45,5%, podendo ser explicado pelo fato que a mistura modificada apresenta uma maior taxa de aquecimento e de condutividade térmica, promovendo assim, uma melhor distribuição de tensões de carregamento (SCHUSTER, 2020).

Spínola (2023) constatou a possibilidade de intensificar a condutividade térmica da matriz asfáltica através da incorporação de nanoplacas de grafeno industrial, na qual a taxa de condução térmica por teor de nanomaterial foi de aproximadamente 0,0224 W/mK/%nano. Ainda foi confirmada a capacidade de reparação natural (*self-healing*) da matriz asfáltica através do aquecimento induzido por micro-ondas, onde a recuperação do módulo dinâmico após o protocolo de reparação foi na ordem de 82,1% e da vida de fadiga 31,2%. Já para a mistura modificada a reparação do módulo dinâmico foi de 82,5% e da vida de fadiga 40,1%, sendo essa última 28,5% maior que a mistura de referência (SPÍNOLA, 2023).

Para Norambuena-Contreras e Gonzalez-Torre (2017), as maiores temperaturas superficiais (98,86 °C e 87,41 °C) foram captadas no tempo de aquecimento por micro-ondas de 40 segundos. Sendo que os percentuais de 6% e 4% de incorporação de fibras metálicas de aço, foram os que mais contribuíram para essa elevação, o que se deve também, a melhor distribuição das fibras nesses

percentuais na mistura. Já com relação ao teor de vazios das misturas asfálticas produzidas, ficou notório que quanto mais elevado for o teor de vazios, maior será a dissipação do calor das misturas, o que não é o mais adequado, para a obtenção da temperatura de reparação necessária (NORAMBUENA-CONTRERAS; GONZALEZ-TORRE, 2017).

Em síntese, é possível perceber através das pesquisas apresentadas que a eficiência do método de aquecimento por micro-ondas para a reparação das fissuras desenvolvidas em misturas asfálticas, depende do tempo de aquecimento das amostras, da incorporação de materiais com boa condutividade térmica e do atingimento da temperatura ideal para a transformação da viscosidade do ligante asfáltico.

2.4.3 Influência de materiais condutivos na reparação das misturas asfálticas utilizando o método de aquecimento por micro-ondas

A incorporação de materiais condutivos em forma de pós nos ligante asfálticos é a maneira ideal para aperfeiçoar a condutividade da matriz devido à sua boa dispersão (WU *et al.*, 2005). Para Wu *et al.* (2005) o processo de aperfeiçoamento da condutividade da mistura asfáltica pode ser dividido em três principais etapas:

- a) a primeira etapa consiste na fase isolada, antes do limite de percolação, na qual as cargas condutoras dispersam-se no ligante na forma de aglomerados e não são capazes de constituir um caminho condutor;
- b) a segunda etapa corresponde ao processo transitório da fase isolada para a fase condutiva, perto do limite de percolação, na qual indica a formação da rede condutiva;
- c) e a terceira etapa é a fase condutiva, além do limite de percolação, o qual é representada pela evolução e difusão da rede condutora progressivamente nas três dimensões, permitindo o fluxo constante de elétrons.

O estímulo dessa rede condutora desenvolvida pode ocorrer por meio de aquecimento por micro-ondas. O aquecimento por meio de ondas eletromagnéticas induz o atrito múltiplo entre as moléculas polares (ZHANG *et al.*, 2024). Isso ocorre pois, no momento em que dipolos são expostos a um campo eletromagnético, eles se comportam como ímãs microscópicos, buscando alinhar-se (polarizar) com o campo

elétrico, e sob a ação de alta frequência, entre 100 MHz e 100GHz, as moléculas oscilam em torno de seus eixos (GALLEGO *et al.*, 2013; BENEDETTO; CALVI, 2013). Contudo, o movimento dessas moléculas é restringido pelas forças de resistência entre partículas e moléculas, que limitam o movimento intermolecular, resultando em movimentos aleatórios e de atrito entre as moléculas, o que provoca, portanto, a geração de calor (BENEDETTO; CALVI, 2013). Elevando assim a temperatura interna da mistura asfáltica (SPÍNOLA, 2023; KHIAMI; ASADI, 2022; SCHUSTER, 2020).

Para Little e Bhasin (2007), a interdifusão das moléculas de ligante asfáltico entorno da fissura cria pontos de conexão que restauram de maneira parcial a continuidade do material, resultando no processo de reparação das microfissuras. E quanto mais intensa a energia superficial do ligante asfáltico, maior o umedecimento das microfissuras e mais elevada será a reparação das propriedades originais da mistura asfáltica (LITTLE; BHASIN, 2007).

Portanto, a incorporação de materiais com grande capacidade condutiva nas misturas asfálticas potencializa a capacidade de absorção dessas ondas, aumentando a difusão do calor e conseqüentemente a temperatura da mistura asfáltica (ZHANG *et al.*, 2024; SPÍNOLA, 2023; SCHUSTER, 2020; GULISANO, 2020), transformando assim, o comportamento do ligante asfáltico como um fluido newtoniano para então realizar o processo de preenchimento das fissuras (WANG *et al.*, 2017b).

2.4.4 Índice de reparação

O processo de investigação fadiga-reparação-fadiga do ligante asfáltico, através do reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), consiste na aplicação de carga até o módulo dinâmico ser reduzido a um valor estabelecido, a partir disso, o material passa por um período de repouso para que ocorra o processo de reparação. Após esse tempo, a carga volta a ser aplicada até chegar ao nível do módulo dinâmico anterior. E para avaliar esse processo de reparação do material asfáltico, através de dados, foram desenvolvidas equações, denominadas de índices de reparação (XIAO, 2017).

A Equação 2.2, a seguir, foi desenvolvida para alcançar o índice de reparação – *healing index* (HI^1) em função da taxa de crescimento do módulo de cisalhamento dinâmico antes e após o processo de reparação.

$$HI^2 = \frac{|G^*|_{\text{depois}} - |G^*|_{\text{antes}}}{|G^*|_{\text{antes}}} \quad (2.2)$$

Sendo,

$|G^*|_{\text{antes}}$: o módulo de cisalhamento dinâmico antes da reparação em MPa;

$|G^*|_{\text{depois}}$: o módulo de cisalhamento dinâmico após a reparação em MPa.

A Equação 2.3, a seguir, representa o *healing index* (HI^2) em função da divisão do módulo inicial antes e após o processo de reparação:

$$HI^2 = \frac{|G^*|_{\text{depois}}}{|G^*|_{\text{inicial}}} \quad (2.3)$$

Sendo,

$|G^*|_{\text{antes}}$: o módulo de cisalhamento dinâmico antes da reparação em MPa;

$|G^*|_{\text{depois}}$: o módulo de cisalhamento dinâmico após a reparação em MPa.

Através da Equação 2.4, é obtido o *healing index* (HI^6) em função da densidade de energia do material (antes e após a reparação).

$$HI^6 = \frac{\sum E_{\text{depois}}}{\sum E_{\text{antes}}} \quad (2.4)$$

Sendo,

$\sum E_{\text{antes}}$: A densidade de energia do material antes da reparação;

$\sum E_{\text{depois}}$: A densidade de energia do material quando o módulo atinge o mesmo valor após a reparação.

O valor da densidade de energia é estabelecido pela Equação 2.5 (XIAO, 2017):

$$E_i = \sigma \times \varepsilon \times N \quad (2.5)$$

Sendo,

E_i : a densidade de energia em um momento;

ε : deformação em um ponto;

σ : tensão em um ponto;

N: número de ciclos de aplicação da carga.

Xiao (2017) afirma que, quanto mais elevado for o *healing index*, mais fortes são as características de cura do material asfáltico. E que o desempenho do ligante asfáltico, pode ser utilizado como parâmetro para avaliar as suas propriedades de reparação.

Schuster (2020) avaliou a reparação ao dano de misturas asfálticas modificadas por lâ de aço e nanotubos de carbono, por intermédio do ensaio de fadiga (flexão a 4 pontos) e aquecimento por micro-ondas. E para determinar os parâmetros de reparação das amostras de mistura asfáltica, Schuster (2020) adaptou as equações de Xiao (2017), mencionadas anteriormente. Foram desenvolvidas três equações com base no número de ciclos do material e no módulo dinâmico. Como pode ser observado a seguir, a Equação 2.6, representa o índice de reparação da amostra:

$$IAR = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ reparado}}{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ original}} \quad (2.6)$$

Sendo,

IAR: índice de reparação;

nº de ciclos original: número de ciclos obtido para a mistura, até atingir 50% do valor de módulo dinâmico inicial;

nº de ciclos reparado: número de ciclos obtido para a mistura após o procedimento de reparação, até atingir o critério de parada.

A Equação 2.7 representa o percentual:

$$\%IAR = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ reparado}}{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ original}} \times 100 \quad (2.7)$$

O Índice de Recuperação do módulo dinâmico das misturas desenvolvidas, na Equação 2.8.

$$\text{IMD} = \frac{(|E^*|_{\text{Inicial}})_{\text{reparado}}}{(|E^*|_{\text{Inicial}})_{\text{original}}} \quad (2.8)$$

Sendo,

IMD: Índice de recuperação do módulo dinâmico;

$|E^*|_{\text{Inicial original}}$: módulo dinâmico obtido no centésimo ciclo (ensaio sem reparação);

$|E^*|_{\text{Inicial reparado}}$: módulo dinâmico obtido no centésimo ciclo do segundo ensaio de fadiga (ensaio após a reparação).

2.5 SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO

A seguir, estão listados os principais tópicos abordados no referencial teórico que estabelecem vínculos tanto com a abordagem metodológica quanto com a análise de resultados deste estudo:

- a) de acordo com pesquisas anteriores, os teores de TiO_2 e ZnO investigados para avaliar a capacidade fotocatalítica em matrizes asfálticas abrangem uma faixa de 3% a 15%. Observou-se que, à medida que o teor de incorporação ou pulverização de ZnO e TiO_2 aumenta, maior é a atividade fotocatalítica da matriz asfáltica na degradação de poluentes;
- b) principais parâmetros adotados nos ensaios de caracterização dos nanomateriais foram: ângulo 2θ variando entre 5° e 90° para difração de raios x (DRX), comprimento de onda entre 0 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} para espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e temperatura entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para a análise térmica (TGA/DTA);
- c) nos estudos prévios de modificação do ligante de referência por óxido de zinco e dióxido de titânio, observou-se que as temperaturas adotadas foram compreendidas entre $130 \text{ }^\circ\text{C}$ e $180 \text{ }^\circ\text{C}$, a velocidade de rotação entre 1500 rpm e 14000 rpm, por um período de 4 min e 90 min, a velocidade de cisalhamento entre 2000 rpm e 5000 rpm e por um período entre 15 e 120 minutos;
- d) conforme os estudos apresentados, o teor de incorporação de ZnO no ligante asfáltico variou entre 0,5% e 15%. A incorporação de percentual de 7% de ZnO apresentou aumento da ductibilidade, melhora da

deformabilidade plástica do ligante asfáltico e maior temperatura de falha. Já o teor de 15% de ZnO demonstrou menor suscetibilidade a deformação permanente;

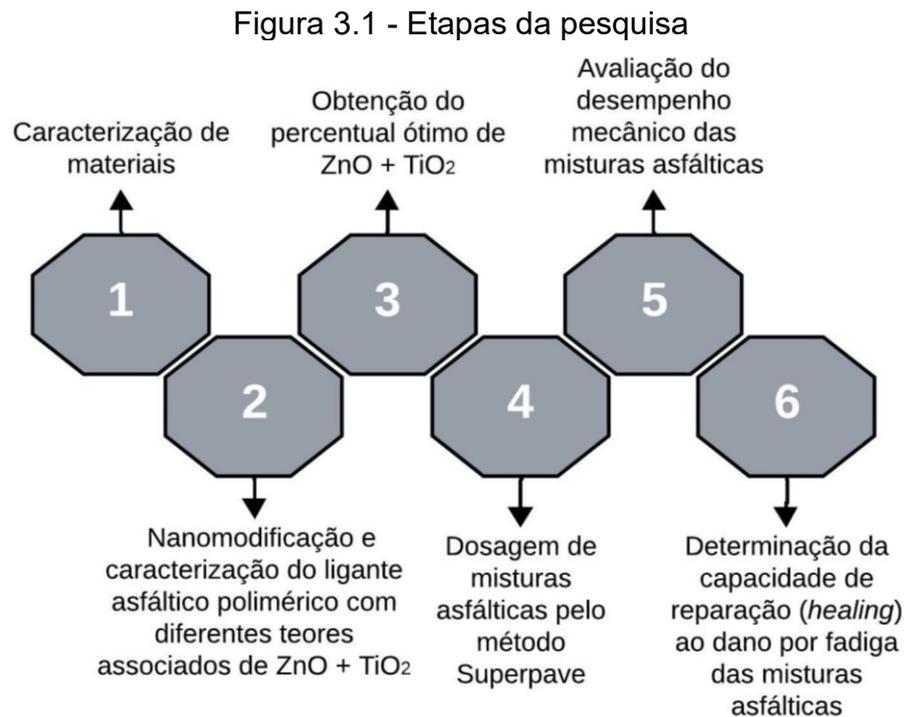
- e) de acordo com pesquisas anteriores, a quantidade de incorporação de TiO₂ no ligante asfáltico apresentou variação na faixa de 1% a 15%. A incorporação de teor mais elevado (15%) de TiO₂ expôs uma diminuição na suscetibilidade a deformação permanente quando comparado com outras matrizes asfálticas;
- f) os efeitos benéficos da incorporação de ZnO e do TiO₂ no ligante asfáltico incluem a maior resistência à deformação permanente, aumento do grau PG (*performance grade*), incremento na temperatura de falha, melhora no fator *anti-rutting* ($|G^*|/\text{sen } \delta$), menor ângulo de fase, bom desempenho à fadiga, primoroso desempenho elástico e acréscimo de módulo de cisalhamento dinâmico;
- g) com relação a misturas asfálticas desenvolvidas com ZnO, os teores de incorporação variam entre 0,2% a 8%. Os efeitos benéficos incluem maior adesão proporcionada pelo óxido de zinco entre o ligante asfáltico e os agregados, maior resistência à tração indireta (teor de 5%), à deformação permanente (teor de 6%), à fadiga (teor de 6%);
- h) nas misturas asfálticas com nano-TiO₂ os teores variam de 0,3% a 8%. O teor de 8% ocasionou aumento na resistência à tração indireta, no módulo de resiliência, na resistência à fadiga, na resistência à suscetibilidade à água e na diminuição da profundidade do afundamento (teor de 8% e 4%);
- i) a técnica de *healing* por aquecimento de micro-ondas, conforme estudos publicados, para ser eficaz, depende da incorporação de materiais com boa condutividade térmica, do tempo de aquecimento das amostras e do atingimento da temperatura ideal para a transformação da viscosidade do ligante asfáltico;
- j) na maioria dos estudos que empregam o método de aquecimento via micro-ondas, são utilizados tempos de aquecimento variando entre 30 e 210 segundos, utilizando potências operacionais situadas na faixa de 210 W a 900 W e a temperatura ideal de cicatrização variou entre 51,1 °C a 100 °C;
- k) no que diz respeito aos estudos sobre a aplicação do método de micro-ondas na reparação de misturas asfálticas, observa-se uma variação

expressiva nos índices de reparação, abrangendo uma faixa que vai de 12% a 93%. Essa divergência reflete da utilização de diferentes métodos, ensaios e equipamentos nas pesquisas, além das diferentes temperaturas de reparação adotadas e materiais incorporados;

- l) para obter os parâmetros de reparação ao dano das misturas asfálticas, Schuster (2020) adaptou as equações de Xiao (2017) e conseguiu determinar o índice de reparação, o percentual de reparação e o índice de recuperação do módulo dinâmico para cada mistura asfáltica desenvolvida.

3 METODOLOGIA

Este Capítulo compreende os materiais e métodos utilizados no decorrer desta pesquisa. Ademais, são estabelecidas seis etapas que visam atingir os objetivos propostos no Capítulo 1, como representado na Figura 3.1.



Fonte: elaborado pela autora (2024)

As sínteses dos procedimentos de cada etapa estão descritas a seguir:

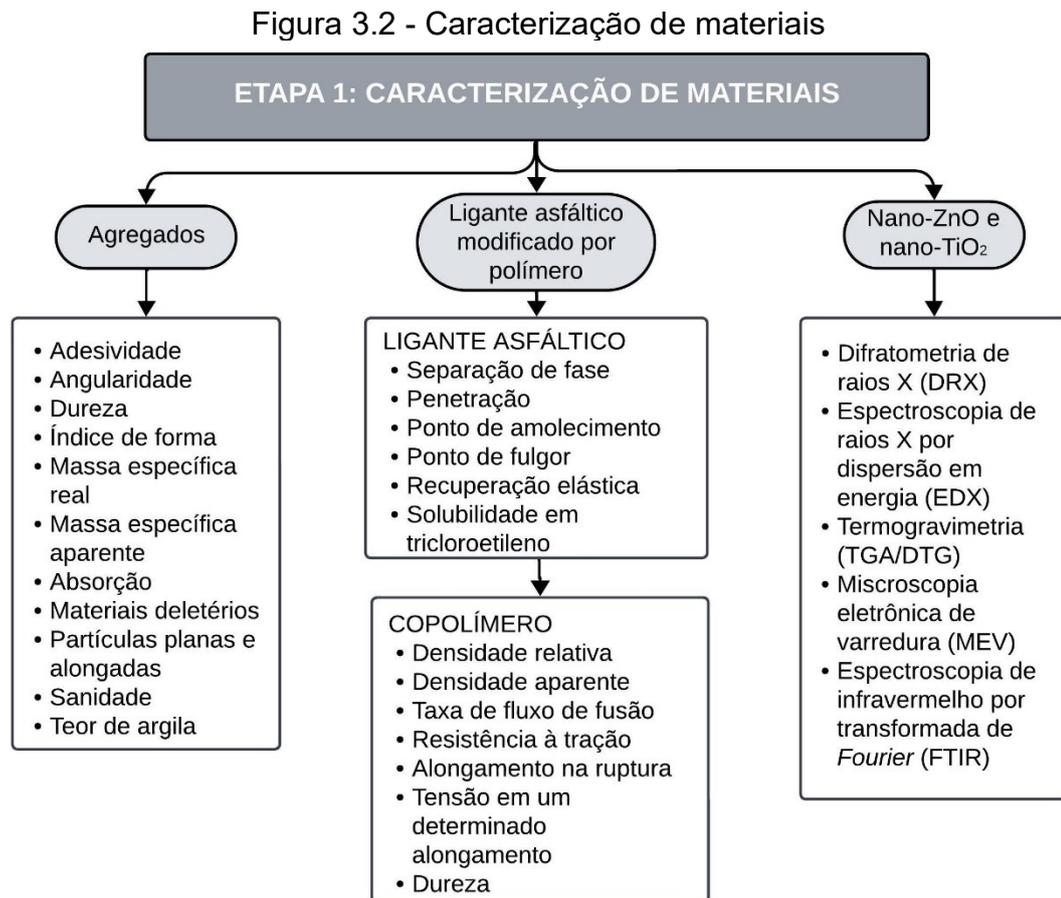
- a) etapa 1 – caracterização de materiais: nesta etapa determinou-se a caracterização química e física dos materiais que foram empregados neste estudo (agregados graníticos, ligante asfáltico polimérico e nanomateriais: o óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂));
- b) etapa 2 – nanomodificação e caracterização do ligante asfáltico polimérico com diferentes teores associados de ZnO + TiO₂: nesta fase realizou-se a nanomodificação do ligante de referência com diferentes percentuais de nano-ZnO + nano-TiO₂, por meio do método de alto cisalhamento mecânico. Além disso, foram caracterizados todos os nanocompósitos asfálticos obtidos, através de análises de espectroscopia de infravermelho

- por transformada de *Fourier* (FTIR), de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), de microscopia de fluorescência e de difração de raios X (DRX);
- c) etapa 3 – obtenção do percentual ótimo de ZnO + TiO₂: neste estágio foram conduzidas a avaliação das propriedades reológicas e da capacidade de condução térmica dos nanocompósitos produzidos, para a definição do teor ideal de incorporação de nano-ZnO + nano-TiO₂ no ligante asfáltico polimérico, onde, por último, foi realizado o ensaio de estabilidade ao armazenamento para o teor selecionado;
- d) etapa 4 – dosagem de misturas asfálticas pelo método Superpave: nesta fase da pesquisa, foi definida a dosagem das misturas asfálticas com base na metodologia Superpave (anterior ao Superpave 5) e nos resultados obtidos por Manfro (2022). Onde, posteriormente, seguiu-se para a produção das misturas asfálticas;
- e) etapa 5 – avaliação do desempenho mecânico das misturas asfálticas: nesta etapa da investigação, foram produzidas placas e corpos de provas prismáticos das misturas asfálticas de referência e com o teor ótimo de nano-ZnO + nano-TiO₂. Onde, na sequência foi determinado o desempenho das misturas produzidas quanto ao comportamento reológico, à fadiga e à deformação permanente;
- f) etapa 6 – determinação da capacidade de reparação (*healing*) ao dano por fadiga das misturas asfálticas: na última parte da pesquisa, foi verificada a capacidade de *healing* das misturas asfálticas com base no procedimento de Schuster (2020). Essa abordagem possibilitou a análise dos impactos do ligante asfáltico polimérico nanomodificado com o percentual ótimo de ZnO + TiO₂ na capacidade de reparação aos danos por fadiga da mistura asfáltica.

No decorrer desse Capítulo, descreve-se de forma detalhada, as técnicas, procedimentos e ensaios laboratoriais que foram empregadas na pesquisa.

3.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

A Etapa 1 foi constituída pela caracterização física e química dos agregados, do ligante asfáltico modificado por polímero e das nanopartículas de ZnO e TiO₂. A Figura 3.2 a seguir apresenta a relação de ensaios realizados.



Fonte: elaborado pela autora (2024)

3.1.1 Agregados minerais

Os agregados utilizados nessa pesquisa, foram fornecidos pela empresa SBM (Sul Brasileira De Mineração Ltda), que fica localizada na cidade de Paulo Lopes-SC. Estes materiais pétreos britados são originários de associações de rochas graníticas que compõem o Cinturão Dom Feliciano (compreende Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Uruguai). O Granito Paulo Lopes (GPL), localizado em Santa Catarina, contém desde biotita monzogranitos a sienogranitos porfíricos foliados, nos quais megacristais de feldspatos correspondem em até 60% da constituição da rocha. E uma ocorrência mais restrita de leucograníticos. A estrutura principal é composta por

agregados lamelares de biotita que envolvem os megacristais. Os enclaves menos contaminados são angulosos e possuem muitos xenocristais de K-feldspato e, ocasionalmente, de quartzo. Já, a assembleia cumulática é constituída, basicamente de K-feldspato, plagioclásio e biotita, e excepcionalmente de hornblenda (BITENCOURT *et al.*, 2008).

Para a caracterização desses agregados foram empregadas as normativas listadas a seguir, utilizadas no estudo de caracterização realizado por Schuster (2020).

- a) abrasão Los Angeles: ASTM C 131 M (ASTM, 2020a) – *Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine*;
- b) adesividade ligante-agregado: DNER-ME 078 (DNER, 1994a) – Agregado Graúdo – adesividade a ligante betuminoso;
- c) angularidade do agregado graúdo: ASTM D 5821 (ASTM, 2017c) – *Standard Test Method for Determining the Percentage of Fractured Particles in Coarse Aggregate*;
- d) angularidade do agregado miúdo: ASTM C 1252 (ASTM, 2017a) – *Standard Test Methods for Uncompacted Void Content of Fine Aggregate*;
- e) índice de forma: ABNT NBR 6954 (ABNT, 1989) – Lastro-padrão – Determinação da forma do material;
- f) massa específica real do agregado miúdo: DNER-ME 084 (DNER, 1995) – Agregado Miúdo: Determinação da Densidade Real;
- g) massa específica real do material pulverulento: DNER-ME 085 (DNER, 1994b) – Material Finamente Pulverizado: Determinação da Massa Específica Real;
- h) massa específica real, aparente e absorção do agregado graúdo: ASTM C 127-15 (ASTM, 2016) – *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate*;
- i) materiais deletérios: AASHTO T 112 (AASHTO, 2022e) – *Standard Method of Test for Clay Lumps and Friable Particles in Aggregate*;
- j) partículas planas e alongadas: ABNT NBR 5564 (ABNT, 2021a) – Lastro ferroviário: Requisitos e métodos de ensaio;
- k) sanidade: ASTM C 88-13 (ASTM, 2018) – *Standard Test Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate*;

- l) teor de argila: AASHTO T 176 (AASHTO, 2022f) – *Standard Method of Test for Plastic Fines in Graded Aggregates and Soils by Use of the Sand Equivalent Test*.

Com relação à curva granulométrica para a formulação das misturas asfálticas, foi utilizada uma composição próxima à desenvolvida pelo CENPES/Petrobras⁵, para o trecho experimental da BR 101 (localizada entre os quilômetros 409 e 437) em Araranguá-SC, utilizada também, nos estudos de Melo (2014), Schuster (2020), Manfro (2022), Spínola (2023) e Tonial (2023). As quantidades de cada tipo de agregado foram divididas em conformidade com as séries de peneiras constantes na Tabela 3.1. A curva granulométrica pode ser observada na Figura 3.3.

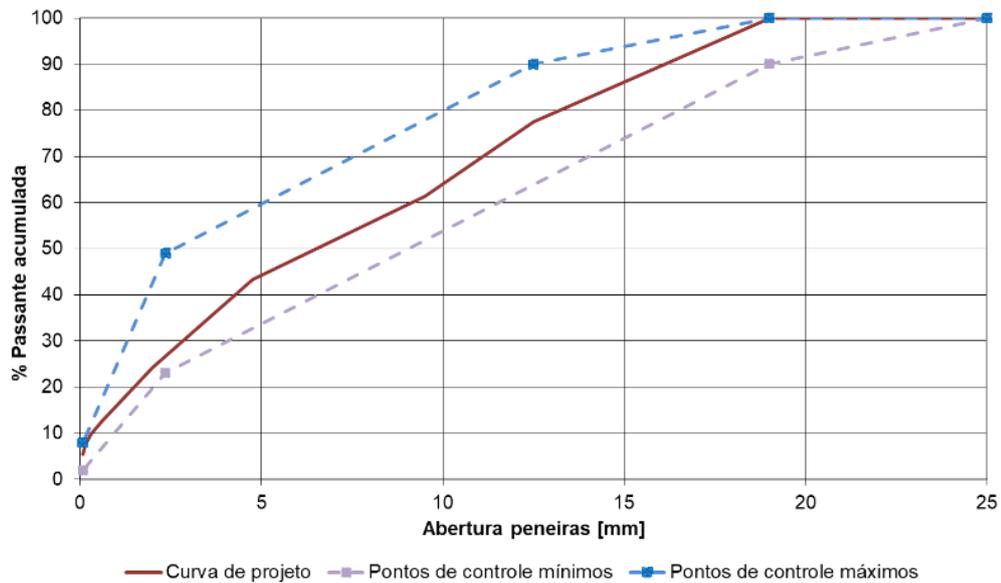
Tabela 3.1 - Composição granulométrica da mistura asfáltica

Peneiras (Série ASTM)	% Passante
3/4"	100,0
1/2"	77,5
3/8"	61,3
nº 4	43,3
nº 10	24,3
nº 16	17,4
nº 30	12,6
nº 50	9,8
nº 100	7,6
nº 200	5,4

Fonte: adaptado de Melo (2014)

⁵ Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petróleo Brasileiro S/A, Rio de Janeiro – RJ.

Figura 3.3 - Composição granulométrica e pontos de controle



Fonte: adaptado de Melo (2014)

O material passante nas peneiras, encontra-se dentro do critério de pontos de controle estabelecidos para o diâmetro nominal máximo (19,1 mm) de agregados, conforme definido pela Metodologia Superpave (ASPHALT INSTITUTE, 2001). A curva obtida possui em sua composição 43% de brita 3/4", 15,5% de pedrisco e 41,5% de pó de pedra. À vista disso, relacionando-se com os tamanhos de peneiras tem-se: 56,7% de agregado graúdo (passante na peneira 3/4" e retido na peneira N° 4), 37,9% de agregado miúdo (passante na peneira N° 4 e retido na peneira N° 200) e 5,4% de material pulverulento (passante na peneira N° 200 e retido no fundo).

3.1.2 Ligante asfáltico modificado por polímero

O ligante asfáltico modificado por polímero utilizado nesse trabalho foi produzido pela empresa CBB Asfaltos. É um ligante modificado por copolímeros do tipo SBS (*Styrene-Butadiene-Styrene*, em tradução literal: Estireno-Butadieno-Estireno) na proporção de 4%. O copolímero utilizado na modificação do ligante é produzido pela Empresa *Kraton Polymers Company*, possui baixa viscosidade, alta resistência e ampla faixa de dureza (KRATON POLYMERS, 2023). A aplicação desse copolímero na modificação de asfaltos promete maior resistência às fissuras e à deformação (KRATON POLYMERS, 2023).

A caracterização do ligante asfáltico foi concedida pela empresa fabricante, em conformidade com as normativas brasileiras elencadas a seguir:

- a) ensaio de separação de fase (estabilidade ao armazenamento): NBR 15166 (ABNT, 2004) – Asfalto modificado: Ensaio de Separação de Fase;
- b) massa específica a 25 °C: NBR 6296 (ABNT, 2012) – Produtos Betuminosos Semissólidos: Determinação da Massa Específica e Densidade Relativa;
- c) penetração: NBR 6576 (ABNT, 2007) – Materiais Betuminosos: Determinação da Penetração;
- d) ponto de amolecimento: NBR 6560 (ABNT, 2016) – Ligantes Asfálticos: Determinação do Ponto de Amolecimento - Método do Anel e Bola;
- e) ponto de fulgor: NBR 11341 (ABNT, 2015a) – Derivados de Petróleo: Determinação dos Pontos de Fulgor e de Combustão em Vaso Aberto Cleveland;
- f) recuperação elástica: NBR 15086 (ABNT, 2022) – Materiais Betuminosos: Determinação da recuperação elástica pelo ductilômetro de cimentos asfálticos modificados por polímeros elastoméricos ou borracha;
- g) solubilidade em tricloroetileno: NBR 14855 (ABNT, 2015b) – Ligantes Asfálticos: Determinação da Solubilidade em Tricloroetileno.

E as propriedades do copolímero pela Empresa Kraton Polymers Company (KRATON POLYMERS, 2023) em conformidade com as normativas internacionais elencadas a seguir:

- a) densidade relativa ISO 2781 (ISO, 2018) – *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of density*;
- b) densidade aparente: ASTM D 1895 (ASTM, 2017b) – *Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of plastic materials*;
- c) taxa de fluxo de fusão: ISO 1133-1 (ISO, 2022) – *Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method*;
- d) resistência à tração, alongamento na ruptura e tensão em um determinado alongamento: ISO 37 (ISO, 2017) – *Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties*;
- e) dureza: ISO 868 (ISO, 2003) – *Plastics and ebonite — Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*.

3.1.3 Óxido de zinco e dióxido de titânio

As nanopartículas de óxido de zinco, com tamanho de partículas médio de 20 nm e as nanopartículas de dióxido de titânio, com tamanho de partículas médio de 10 nm, foram adquiridas através da empresa fabricante, *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.* Sendo, algumas das informações da composição química e da caracterização física das nanopartículas foram fornecidas pelo próprio fabricante. Contudo, para complementar as análises de caracterização química e física do nanomaterial, também foram realizados os ensaios de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), estabilidade térmica por termogravimetria (TGA/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR).

3.1.3.1 Difratometria de raios X (DRX)

O ensaio de difratometria de raios X (DRX) foi executado no Laboratório de Nanotecnologia – NANOTEC/UFSC, com o difratômetro de raios X, modelo Rigaku Miniflex II. As análises foram conduzidas com varreduras de 5° a 90° (2θ), a uma taxa de 0,025°/s. O ensaio foi realizado com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina do óxido de zinco (PORTO *et al.*, 2017; AHMAD *et al.*, 2022) e do dióxido de titânio.

O tamanho cristalino das nanopartículas de ZnO e TiO₂ foi determinado através da Equação 3.1 de Debye Scherrer:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

Sendo,

K = constante que depende da forma das partículas (K = 0,91);

λ = comprimento de onda da radiação de raios X (para Cu-Kα: λ= 0,154056 nm);

β = é a largura do pico em radianos;

θ = ângulo de difração em radianos.

3.1.3.2 *Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)*

Para aferir os elementos químicos em teor de óxidos presentes nas nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de carbono foi executado o ensaio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX). O ensaio foi realizado no Laboratório ValoRes da UFSC e o equipamento empregue foi um espectrômetro de fluorescência de raios X Shimadzu, modelo 700 HS.

3.1.3.3 *Estabilidade térmica por termogravimetria (TGA/DTG)*

As análises de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG e DTG) foram conduzidas com o auxílio do analisador termogravimétrico STA 449 F3 Jupiter - Netzsch, localizado no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

O ensaio de termogravimetria foi realizado em concordância com a norma ASTM E 2550 - *Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry* (ASTM, 2021c). O procedimento constituiu no aquecimento de uma amostra de 10 +/- 0,6 mg de cada material (ZnO e TiO₂), a taxa controlada de aquecimento (β) de 10 °C min⁻¹. Foram registrados continuamente os valores de temperatura, tempo e massa da amostra (ASTM, 2021c).

3.1.3.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) teve como objetivo a análise das estruturas morfológica (MEDVECKÁ *et al.*, 2022; MAHAJAN, DESHPANDE; BUTEE, 2022) das nanopartículas de ZnO e TiO₂, sendo possível identificar o tamanho e a forma das nanopartículas através de micrografia. A captura das micrografias foi realizada por Melo *et al.* (2023), através da utilização de microscópio de varredura, modelo JEOL JSM-6701F, com tensão de aceleração de 0,5 a 30 kV, magnificação de 25x a 650.000x, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME/UFSC.

3.1.3.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) foi realizado nas amostras de nano-ZnO e nano-TiO₂. O equipamento utilizado foi o espectrômetro modelo FT-IR *Agilent Technologies Cary 660* da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Foram obtidas as transmitâncias de radiação para a faixa de 400 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹, através de 16 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

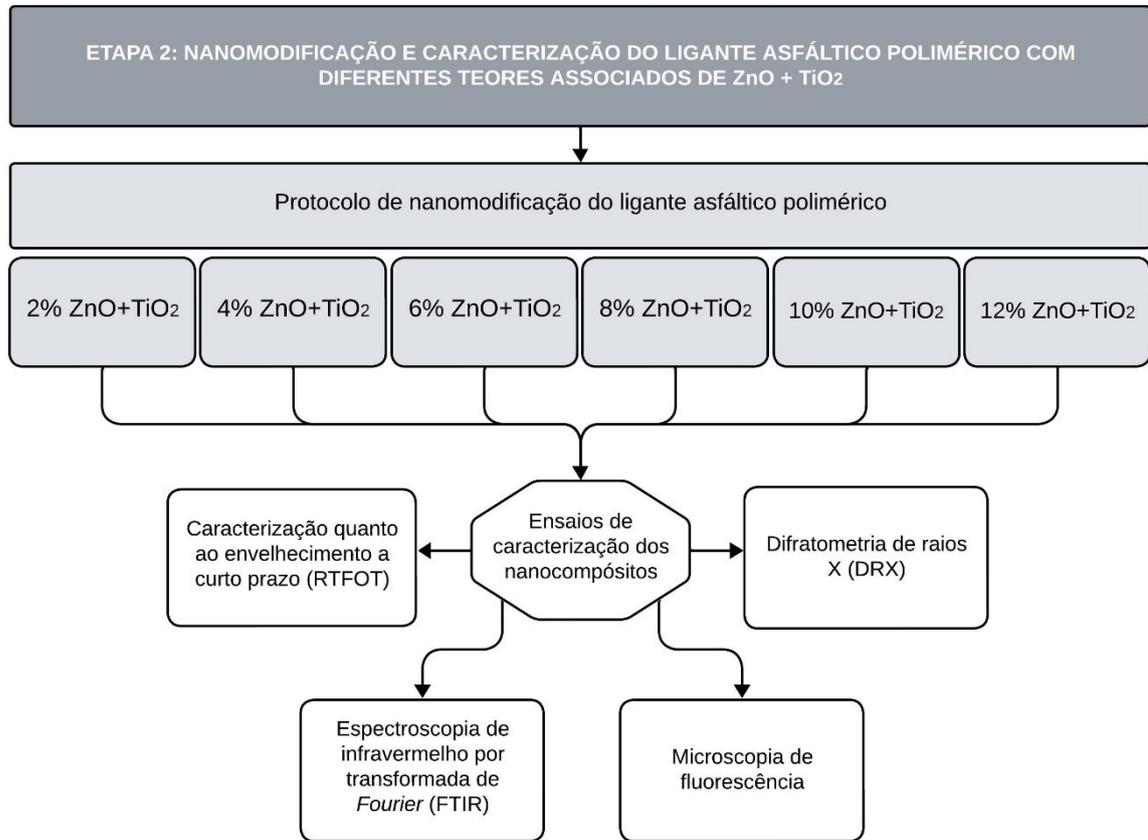
O ensaio teve como objetivo identificar as composições químicas dos nanomateriais (SINGH *et al.*, 2018), através da análise da transmitância *versus* número de onda (cm⁻¹).

3.2 ETAPA 2 – NANOMODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO POLIMÉRICO COM DIFERENTES TEORES ASSOCIADOS DE ZNO + TIO₂

A Etapa 2 consistiu no processo de nanomodificação do ligante asfáltico polimérico, a partir da incorporação associada de nanopartículas de ZnO e TiO₂ em diferentes teores (2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%), mantendo uma proporção equilibrada de 50% para cada nanomaterial em cada teor de incorporação. Esses teores foram estabelecidos com base em estudos sobre fotocatalise em matrizes asfálticas e de modificação de ligantes asfálticos que utilizaram ZnO e TiO₂ de forma isolada, conforme descrito no referencial teórico, Capítulo 2. Além do mais, ao realizar experimentos com essa diversidade de teores, é possível obter uma compreensão abrangente dos efeitos do ZnO e do TiO₂ no ligante asfáltico, facilitando a seleção do teor de incorporação mais apropriado para atender aos objetivos específicos desta pesquisa e desenvolver, portanto, a mistura asfáltica.

Após a definição dos teores e, produção dos nanocompósitos asfálticos, procedeu-se à realização dos ensaios de caracterização. Na Figura 3.4 encontra-se representado o processo.

Figura 3.4 - Nanomodificação e caracterização do ligante asfáltico polimérico



Fonte: elaborado pela autora (2024)

3.2.1 Protocolo de nanomodificação do ligante asfáltico polimérico

O protocolo de nanomodificação de ligantes asfálticos foi o mesmo utilizado por Broering (2020), Manfro (2022), Spínola (2023) e Tonial (2023), no qual envolve duas etapas. A primeira etapa consistiu na incorporação manual de nano-ZnO e nano-TiO₂ em um volume aproximado de 200 ml de ligante de referência, a temperatura constante de 160 °C ± 5 °C⁶, por um período de 10 a 15 minutos. A segunda etapa tratou-se da compatibilização por alto cisalhamento com o auxílio de um misturador, com potência comercial de 700 W, e velocidade de cisalhamento de 6.000 rpm, marca *Philco*. O tempo de compatibilização foi de 40 minutos, intercalando 1 minuto de repouso e 1 minuto de mistura de alto cisalhamento, a temperatura constante de 160 °C ± 5 °C.

⁶ Temperatura de modificação obtida, considerando a temperatura máxima de aquecimento (177 °C) recomendada pela fabricante do ligante asfáltico polimérico (CBB Asfaltos), e estudos citados no título 2.2 e Quadro 2.4 - Métodos de modificação de ligantes asfálticos por óxido de zinco e dióxido de titânio.

O protocolo foi seguido para cada teor de nano-ZnO + nano-TiO₂ e a densidade de energia total aplicada foi de 404,5 J/m³. A Figura 3.5 ilustra todo o processo de nanomodificação do ligante de referência.

Figura 3.5 - Protocolo de nanomodificação do ligante de referência polimérico



Fonte: elaborado pela autora (2024)

As incorporações de nanomateriais no ligante modificado por polímero foram efetuadas em percentuais de 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12% em relação ao peso do ligante asfáltico. Esses percentuais foram atingidos com uma composição de 50% de nano-ZnO e 50% de nano-TiO₂. A seguir, na Tabela 3.2 estão discriminados o número de nanocompósitos produzidos e a quantidade de cada nanomaterial empregada:

Tabela 3.2 - Quantidade de nanocompósitos asfálticos produzidos

Número de nanocompósitos produzidos	Incorporação (em peso de ligante)		Nanocompósito produzido
	Nanomaterial		
	ZnO	TiO ₂	
1	1%	1%	2% (ZnO + TiO ₂)
2	2%	2%	4% (ZnO + TiO ₂)
3	3%	3%	6% (ZnO + TiO ₂)
4	4%	4%	8% (ZnO + TiO ₂)
5	5%	5%	10% (ZnO + TiO ₂)
6	6%	6%	12% (ZnO + TiO ₂)

Fonte: elaborado pela autora (2024)

3.2.2 Caracterização do ligante asfáltico polimérico nanomodificado com óxido de zinco e dióxido de zinco

Nesta seção, são descritos os ensaios de caracterização realizados no ligante asfáltico de referência e no ligante asfáltico nanomodificado com diferentes percentuais de ZnO + TiO₂ (2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%).

3.2.2.1 Caracterização quanto ao envelhecimento a curto prazo

O ensaio de envelhecimento a curto prazo do ligante asfáltico de referência e para todos os nanocompósitos desenvolvidos foi executado conforme a norma ASTM D2872 – 22: *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)* (ASTM, 2022). O teste foi conduzido no equipamento *Rolling Thin Film Oven test* (RTFOT), modelo *James Cox and Sons CS 325-B*, que está alocado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV). Com os dados do ensaio foi determinada a variação de massa através da Equação 3.2 (ASTM, 2022).

$$\text{Variação de massa (\%)} = \frac{(B - A)}{(A - C)} \times 100 + F \quad (3.2)$$

Sendo,

A = massa do ligante asfáltico mais recipiente antes do RTFOT em gramas;

B = massa do ligante asfáltico mais recipiente após o RTFOT em gramas;

C = massa do recipiente vazio em gramas;

F = fator de correção de mudança de massa (o fator de correção para o tempo de ensaio de 85 minutos é zero).

O limite de variação de massa neste estudo seguiu o estabelecido pela AASHTO M 320 - *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder* (AASHTO, 2022a) e pela Resolução ANP nº 897 (ANP, 2022) para o ligante asfáltico modificado por polímero. A resolução e a normativa impõem que a variação máxima seja de 1%, com relação a massa de ligante asfáltico submetido ao envelhecimento.

3.2.2.2 *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

O ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) foi realizado no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70, e a execução do infravermelho foi em 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} , através de 16 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

As dimensões das amostras, tanto para o estado virgem como para o envelhecido, foram de 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro. O ensaio teve como objetivo identificar se ocorrem alterações químicas no ligante de referência após a nanomodificação com diferentes percentuais de ZnO + TiO₂.

3.2.2.3 *Microscopia de fluorescência*

A análise de indicativo de dispersão do SBS, do óxido de zinco e do dióxido de titânio na matriz asfáltica, foi verificada com auxílio do microscópio Olympus invertido IX83 do Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia (Lameb/UFSC). Foi utilizado o filtro de luz azul com comprimentos de onda de excitação (350 nm) e emissão (460 nm), na objetiva de aproximação de 20 vezes. E também foi utilizada a iluminação diascópica de campo claro na objetiva de aproximação de 40 vezes.

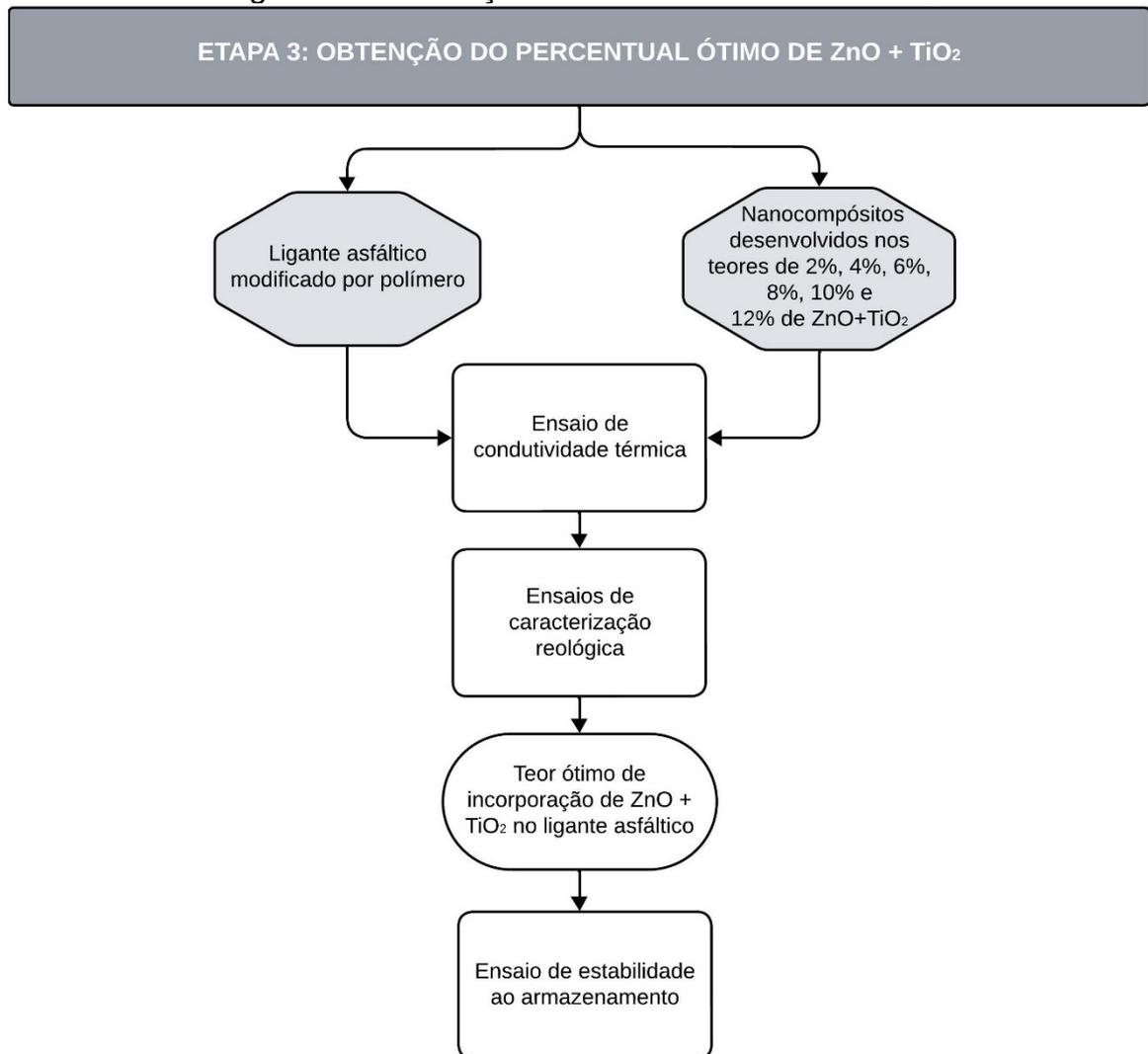
Foram analisados todos os percentuais de nanocompósitos produzidos e o ligante asfáltico de referência, no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT). A preparação das amostras para ensaio foi através de espalhamento de uma pequena quantidade de ligante asfáltico sobre a superfície de uma lâmina de vidro com dimensões de 26 mm x 76 mm. Em seguida, as amostras foram protegidas por duas lamínulas de vidro com dimensões de 20 mm x 20 mm e espessura variando entre 0,13 mm e 0,16 mm. No final foram obtidas imagens 2D das amostras e realizado o processamento das imagens obtidas através da iluminação diascópica no software GIMP®.

3.2.2.4 Difractometria de raios X (DRX)

O teste de difratometria de raios X (DRX) foi executado com o difratômetro de raios X, modelo Rigaku Miniflex II, no Laboratório de Nanotecnologia – NANOTEC/UFSC. As análises foram conduzidas com varreduras de 5° a 90° (2 θ), a uma taxa de 0,025°/s. As dimensões das amostras utilizadas foram de 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro, todas no estado envelhecido a curto prazo (RTFOT).

3.3 ETAPA 3 – OBTENÇÃO DO PERCENTUAL ÓTIMO DE ZNO + TiO₂

Esta etapa consistiu na avaliação da condutividade térmica e das propriedades reológicas dos nanocompósitos produzidos, a fim de determinar o teor ótimo de ZnO + TiO₂. Onde, por último, foi verificado a performance quanto à estabilidade ao armazenamento do ligante de referência e do ligante com teor otimizado (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Obtenção do teor ótimo de ZnO + TiO₂

Fonte: elaborado pela autora (2024)

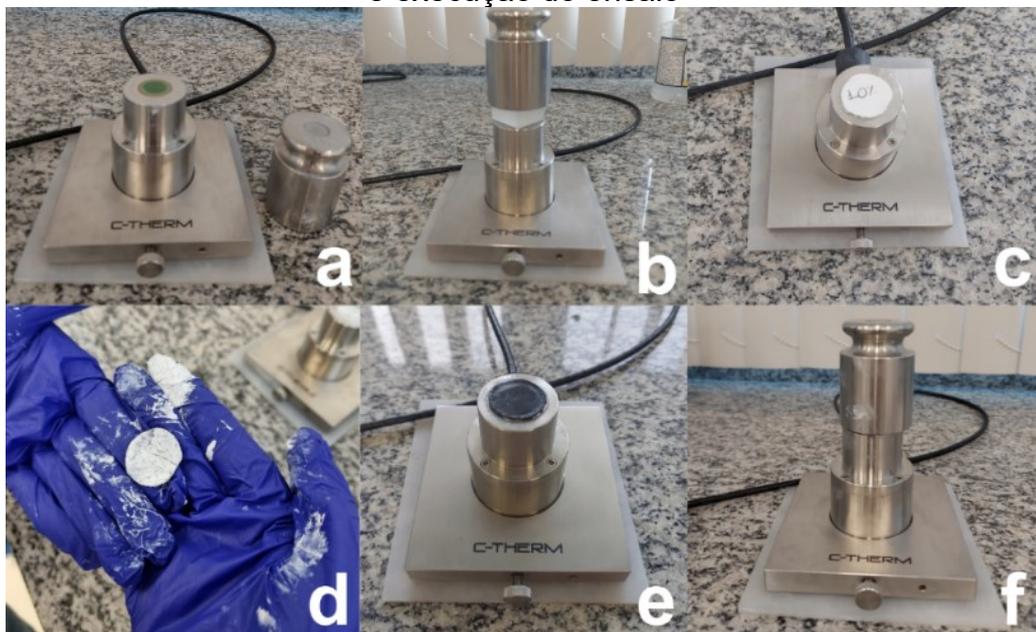
3.3.1 Ensaio de condutividade térmica

O ensaio para a obtenção da condutividade térmica de cada nanocompósito produzido foi realizado com auxílio do equipamento *Thermal Conductivity Analyzer* fabricado pela empresa *C-Therm* e de propriedade do Laboratório de Nanotecnologia (NANOTEC) da UFSC. O ensaio foi executado para o ligante de referência e todos os teores de nano-ZnO + nano-TiO₂ na condição envelhecida a curto prazo (RTFOT).

O procedimento de ensaio (Figura 3.7) constitui, inicialmente, na limpeza do sensor modelo MTPS - *Modified Transient Plane Source* e logo em seguida no processo de calibração do equipamento com um polímero de referência. Após isso, foi feita a aplicação de graxa térmica "*Thermal Joint Compound – Wakefield – Type*

120” em uma das superfícies da amostra a ser ensaiada (dimensões: 25 mm de diâmetro por 1 mm de espessura), para garantir o contato entre o sensor e a amostra. E por fim, a amostra foi posicionada sobre o sensor e colocado um peso metálico sobre ela, para então, poder dar início a execução do ensaio.

Figura 3.7 - Procedimento de ensaio de condutividade térmica: (a) Limpeza do sensor MTPS do equipamento *Thermal Conductivity Analyzer*; (b) Procedimento de calibração com polímero de referência; (c) Amostra de 10% de ZnO + TiO₂ a ser ensaiada; (d) Aplicação da graxa térmica na amostra; (e) Posicionamento da amostra em cima do sensor MTPS; (f) Posicionamento do peso em cima da amostra e execução do ensaio



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Para cada corpo de prova ensaiado, foram realizadas 6 medidas sequenciais de condutividade térmica. E, no final, foi traçado um gráfico da condutividade térmica em função do percentual de incorporação de nano-ZnO + nano-TiO₂, para então, avaliar o potencial condutivo das amostras.

Esse ensaio foi executado para verificar se as nanopartículas de ZnO e TiO₂, transferem ao ligante asfáltico polimérico, as suas propriedades de condutividade térmica. Propriedades essas, que influenciam positivamente na capacidade de reparação (*healing*) dos materiais asfálticos (KHIAMI; ASADI, 2022; BROERING, 2020; SCHUSTER, 2020).

3.3.2 Ensaios de caracterização reológica

Para obter a caracterização reológica do ligante de referência e dos nanocompósitos produzidos, foram empregues o ensaio de viscosidade aparente com o viscosímetro de Brookfield e os ensaios de grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR), varredura de amplitude linear (LAS) e comportamento reológico em temperaturas intermediárias (módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase) com a auxílio de reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

3.3.2.1 Viscosidade aparente

A viscosidade rotacional aparente foi avaliada para verificar a resistência ao fluxo do ligante asfáltico em altas temperaturas. Onde, conforme a especificação Superpave, a viscosidade rotacional do asfalto não deve exceder 3 Pa.s (3.000 cP) quando medido a 135 °C (ASPHALT INSTITUTE, 2001).

O ensaio de viscosidade aparente foi realizado no Laboratório de Pavimentação (LABPAV) da UFSC. O equipamento utilizado foi o viscosímetro rotacional tipo *Brookfield* com *spindle 21* para aferir a viscosidade aparente do ligante asfáltico em altas temperaturas. O procedimento de teste obedeceu ao disposto na norma ABNT NBR 15184: Materiais betuminosos — Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional (ABNT, 2021b).

Foram ensaiadas amostras com $8 \pm 0,01$ g, no estado virgem do ligante asfáltico de referência e para cada nanocompósito desenvolvido. A obtenção da viscosidade ocorreu para três temperaturas e três rotações, na seguinte ordem: 135 °C (20 rpm), 150 °C (50 rpm) e 177 °C (100 rpm) (ABNT, 2021b).

3.3.2.2 Grau de desempenho (PG)

O ensaio de grau de desempenho (PG) foi efetuado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV) por intermédio de um reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*. As dimensões das amostras empregues no ensaio foram de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, compostas de ligante de

referência e de todos os nanocompósitos produzidos nos teores definidos, nas condições de estado virgem e após processo de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), em duplicata.

O procedimento de teste foi executado de acordo com a norma ASTM D 7175-08: *Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer* (ASTM, 2015). Essa metodologia teve como objetivo determinar o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase de ligantes asfálticos quando testados em cisalhamento dinâmico por meio de placas paralelas.

O protocolo de ensaio consistiu na varredura de temperatura de 58 °C a 88°C, variando um grau PG, ou seja, 6 °C em 6 °C, em conformidade com os limites estabelecidos pela norma ASTM D 6373: *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder* (ASTM, 2021b) para o parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$. O teste foi conduzido na frequência de 10 rad/s, sob deformação controlada, com amplitude de deformação para amostras no estado virgem de 12%, e amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT) de 10%, conforme especificado na Tabela 1 da norma ASTM D 7175-08 (ASTM, 2015). Os critérios utilizados na aceitação dos resultados seguiram os estabelecidos na Tabela 3 da norma ASTM D 7175-08 (ASTM, 2015).

De posse dos resultados, foi possível determinar o índice de envelhecimento através dos parâmetros $|G^*|/\text{sen } \delta$ (Equação 3.3):

$$AI = \frac{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pós-RTFOT}}}{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pré-RTFOT}}} \quad (3.3)$$

Onde,

AI: *Aging Index*, índice de envelhecimento (adimensional);

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

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

3.3.2.3 *Análise da suscetibilidade à deformação permanente do material através do ensaio de fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)*

O ensaio para a obtenção da suscetibilidade à deformação permanente dos nanocompósitos produzidos foi realizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV), com o auxílio do reômetro híbrido da TA *Instruments*, modelo *Discovery HR-2*. O procedimento de ensaio foi cumprido conforme o especificado pela normativa ASTM D 7405-20: *Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer* (ASTM, 2020c). Foram ensaiadas as amostras envelhecidas (RTFOT) no formato de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, em duplicata, para o ligante de referência e para cada percentual de incorporação de ZnO +TiO₂.

Este método de teste (ASTM, 2020c) abrangeu a determinação do percentual de recuperação (%R) e da compliância não-recuperável (Jnr) de ligantes asfálticos, em dois níveis de tensão (0,1 kPa e 3,2 kPa) e a uma temperatura especificada. As temperaturas de ensaio especificadas foram 76 °C e 82 °C, que correspondem neste estudo aos maiores graus PGs atingidos pelo ligante asfáltico (PG 76-XX e PG 82-XX), em concordância com as normativas D6373-21a: *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder* (ASTM, 2021b) e AASHTO M 332-19: *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test* (AASHTO, 2020a).

Os parâmetros alcançados através do ensaio são Jnr, Jnr_{diff} e %R. O Jnr (compliância não recuperável) é empregado para avaliar a suscetibilidade do ligante asfáltico ao acúmulo de deformação permanente, o Jnr_{diff} indica a sensibilidade do ligante asfáltico quanto às mudanças no nível de tensão, e o %R (percentual de recuperação) representa a resposta recuperável do ligante asfáltico (NETO *et al.*, 2022).

Também foi traçada a curva MSCR, conforme as normativas AASHTO T 350: *Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)* (AASHTO, 2019) e AASHTO R 92 - *Standard Practice for Evaluating the Elastic Behavior of Asphalt Binders Using the Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test* (AASHTO, 2018a), para avaliar em qual zona de elasticidade os nanocompósitos desenvolvidos se enquadram.

A aceitação dos resultados foi efetivada em consonância com o disposto na Tabela 1 da norma ASTM D7405-20 (ASTM, 2020c). E através dos valores obtidos de compliância não recuperável (Jnr) para as tensões de 0,1 kPa e 3,2 kPa, foi possível classificar os nanocompósitos produzidos com relação ao nível de tráfego, conforme a AASHTO M 332 (AASHTO, 2020a).

3.3.2.4 *Estimativa da tolerância ao dano por fadiga do material através da varredura de amplitude linear (LAS)*

Os ensaios de varredura de amplitude linear (LAS) foram executados com o intuito de determinar a tolerância ao dano por fadiga dos nanocompósitos desenvolvidos. O equipamento empregado no ensaio foi o reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*, localizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV).

Foram consideradas para o teste, as amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT), do ligante de referência e dos nanocompósitos com diferentes percentuais de incorporação de ZnO + TiO₂, em duplicatas. As amostras possuíam as dimensões de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

O procedimento normativo de ensaio foi o especificado pela AASHTO T 391: *Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders using the Linear Amplitude Sweep* (AASHTO, 2020b), com uma única adaptação: a aplicação de deformação em rampa linear, em decorrência das limitações do reômetro híbrido na execução de rampa de deformação escalonada. A temperatura de ensaio selecionada foi de 20 °C, a mesma utilizada nos ensaios de fadiga para as misturas asfálticas desta pesquisa.

A partir dos resultados do ensaio foram calculados os parâmetros A e B, que caracterizam a curva de fadiga do material, sendo possível assim, determinar o número de ciclos que o material rompe para qualquer amplitude de deformação. Os referidos cálculos, para obtenção dos parâmetros A e B, foram realizados por intermédio de duas planilhas distintas: a planilha “AASHTO T 391-20 - *Version 1.57*”⁷ baseada no proposto pela AASHTO T 391 (AASHTO, 2020b); e a planilha “AASHTO

⁷ Planilha disponibilizada no site da MARC (*Modified Asphalt Research Center da University of Wisconsin - Madison, Estados Unidos*) e desenvolvida pelo Professor Ph.D. Hussain Bahia.

TP-101-12- *Modified - version 1.52*⁷ configurada conforme o estabelecido pela AASHTO TP-101-12 (AASHTO, 2018b).

Posteriormente, a curva de fadiga do ligante asfáltico (Equação 3.4) foi delineada, possibilitando estimar a falha por fadiga do ligante asfáltico, com base na deformação resultante do cisalhamento aplicado (DNIT, 2022).

$$N_f = A \times (\gamma)^B \quad (3.4)$$

Sendo,

A e B: coeficientes da curva de fadiga;

N_f: número de ciclos até a ruptura;

γ: deformação cisalhante aplicada, expressa em porcentagem (%).

Com a definição do número de ciclos até a ruptura para cada deformação cisalhante, foi determinado o fator de fadiga do ligante asfáltico (FFL), expresso pela Equação 3.5:

$$FFL = \frac{\text{Log}(N_{f_{1,25}} \times N_{f_{2,5}})}{2} \times \text{Log}\left(\frac{0,0250}{0,0125}\right) \quad (3.5)$$

Sendo,

FFL: fator de fadiga do ligante;

Log: logaritmo na base 10;

N_{f_{1,25}}: número de ciclos até a ruptura para uma deformação cisalhante de 1,25%, obtido através da Equação 3.4;

N_{f_{2,5}}: número de ciclos até a ruptura para uma deformação cisalhante de 2,5%, determinado através da Equação 3.4.

3.3.2.5 *Comportamento reológico em temperaturas intermediárias*

O ensaio de caracterização do comportamento reológico em temperaturas intermediárias foi realizado através do reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*, localizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV). Foram consideradas para o teste, as amostras envelhecidas a curto prazo (RTFOT),

do ligante de referência e dos nanocompósitos produzidos, onde, uma amostra de cada material foi analisada. A geometria das amostras para ensaio foi de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

O procedimento de teste seguiu o mesmo protocolo seguido por Broering (2020), Manfro (2022), Spínola (2023) e Tonial (2023). O ensaio constituiu na varredura de frequência entre 0,1 Hz a 30 Hz, nas temperaturas de 5 °C e 10 °C (com amplitude de deformação de 0,1%), 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C e 35 °C (amplitude de deformação de 1%). Com os resultados foram traçadas as curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico, as curvas isotérmicas, isócronas, o espaço de Black e os planos Cole-Cole.

E, a partir dos dados obtidos nesse ensaio de varredura de frequência pode-se obter o índice reológico dos ligante de referência e dos demais nanocompósitos. O índice reológico foi determinado através do logaritmo do coeficiente linear da reta $\text{Log } G_g/|G^*|$ versus $\text{Log } \tan \delta$ (rad) do modelo de Christensen-Anderson (CA) na temperatura referência de 20 °C, Equação 3.6.

$$\text{IR} = \text{Log } b \quad (3.6)$$

Sendo,

IR: o índice reológico do ligante asfáltico;

Log: logaritmo na base 10;

b: o coeficiente linear da reta $\text{Log } G_g/|G^*|$ versus $\text{Log } \tan \delta$ (rad), "ax +b".

3.3.3 Teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico

Após a conclusão das análises reológicas e de condutividade térmica, foi possível definir o percentual ideal de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico polimérico. A determinação do percentual levou em consideração, conjuntamente, quatro aspectos principais: grau de desempenho (PG), viscosidade, condutividade térmica e estudos sobre fotocatalise em matrizes asfálticas.

Primeiramente, através do gráfico *Continuous Grade* (°C) versus teor de ZnO + TiO₂, por meio da linha de tendência para as amostras envelhecidas a curto prazo, foi obtido o percentual de ZnO + TiO₂ que promove a elevação da classificação do grau de desempenho do ligante asfáltico de PG 76-XX para PG 82-XX. Essa alteração

de classificação é importante pois representa o aumento da resistência a altas temperaturas do ligante asfáltico. Dessa forma, esse percentual foi preliminarmente estabelecido como o teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico polimérico.

Em seguida, foi verificado se este teor ótimo cumpre o critério de viscosidade (limite de 3,0 Pa.s na usinagem do ligante asfáltico a 135 °C) do programa Superpave, visto que pretende-se assegurar a trabalhabilidade do ligante asfáltico. Então, o valor de viscosidade foi determinado mediante o emprego da equação da linha de tendência para 135 °C, do gráfico de Viscosidade aparente x Teor de ZnO + TiO₂.

Após isso, foi averiguado também o seu referido valor de condutividade térmica, por intermédio da equação da linha de tendência do gráfico de Condutividade térmica x Teor de ZnO + TiO₂. Este é um parâmetro fundamental, uma vez que com o a incorporação de nanomateriais na matriz asfáltica espera-se uma elevação na capacidade de condução térmica do ligante asfáltico, favorecendo, assim, a capacidade de reparação ao dano por fadiga da mistura asfáltica.

E por último, comparado o teor ótimo estabelecido para esta pesquisa com os teores de ZnO e TiO₂ mais utilizados em estudos sobre fotocatalise em matrizes asfálticas (item 2.1.4 do Capítulo 2), observando desta forma, se esta porcentagem de incorporação é usual para efeitos de fotocatalise heterogênea.

As demais razões e explicações pertinentes à seleção do teor ótimo e sua influência no desempenho dentro da matriz asfáltica estão minuciosamente delineadas na seção 4.3.3.

3.3.4 Ensaio de estabilidade ao armazenamento

O ensaio de estabilidade ao armazenamento foi conduzido no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV), com o objetivo de verificar se ocorre separação de fases no nanocompósito produzido sob armazenamento estático aquecido (ASTM, 2020b), simulando assim, o armazenamento e a estocagem do nanocompósito.

O teste foi executado para o teor ótimo de incorporação e para o ligante asfáltico de referência, ambos realizados em duplicata, e o procedimento adotado foi o da normativa ASTM D 7173 – *Standard Practice for Determining the Separation Tendency of Polymer from Polymer-Modified Asphalt* (ASTM, 2020b).

O ensaio consistiu no armazenamento de $50 \pm 0,5$ gramas de cada amostra a ser analisada em um tubo de alumínio selado, esse material foi condicionado na posição vertical por $48 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$, a uma temperatura constante de $163 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (ASTM, 2020b). Ao término do período de condicionamento em estufa, o tubo foi retirado e colocado imediatamente em um congelador com temperatura entre $-10 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, sempre em posição vertical (ASTM, 2020b). O tubo ficou no congelador por no mínimo 4 h, para a amostra poder se solidificar completamente (ASTM, 2020b). No final do período de condicionamento foi feita a divisão da amostra em três partes e descartada a parte central, as partes superior (topo) e inferior (base) foram reservadas e posteriormente submetidas a teste adicional para conseguir determinar o índice de separação do material.

O índice de separação (IS) da amostra foi obtido através da realização de ensaio adicional de MSCR (ASTM, 2020c) para as amostras de topo e base nas temperaturas de ensaio ($76 \text{ }^\circ\text{C}$ e $82 \text{ }^\circ\text{C}$).

A seguir está representada a Equação 3.7 que determina o índice de separação (IS) utilizando os valores máximos e médios de compliância não recuperável na tensão de 3,2 kPa para a seção de topo e de base (XU *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019; KUMAR, CHOUDHARY, KUMAR, 2022).

$$IS(Jnr) = \frac{Jnr_{3,2} \text{ máx} - Jnr_{3,2} \text{ méd}}{Jnr_{3,2} \text{ méd}} \quad (3.7)$$

Sendo,

$Jnr_{3,2} \text{ máx}$: compliância máxima não recuperável na tensão de 3,2 kPa atingida para a seção de topo e de base;

$Jnr_{3,2} \text{ méd}$: média aritmética da compliância não recuperável na tensão 3,2 kPa obtida para a seção de topo e de base.

Já a Equação 3.8 estabelece o índice de separação (IS) por meio da diferença do percentual de recuperação a 3,2 kPa, esta equação foi baseada em estudos anteriores de Kumar; Choudhary e Kumar (2022); Han *et al.* (2022) e Zheng *et al.* (2022).

$$IS(\%R) = \frac{\%R_{3,2} \text{máx} - \%R_{3,2} \text{méd}}{\%R_{3,2} \text{méd}} \quad (3.8)$$

Sendo,

$\%R_{3,2}$ máx: porcentagem de recuperação máxima a 3,2 kPa atingida para a seção de topo e de base;

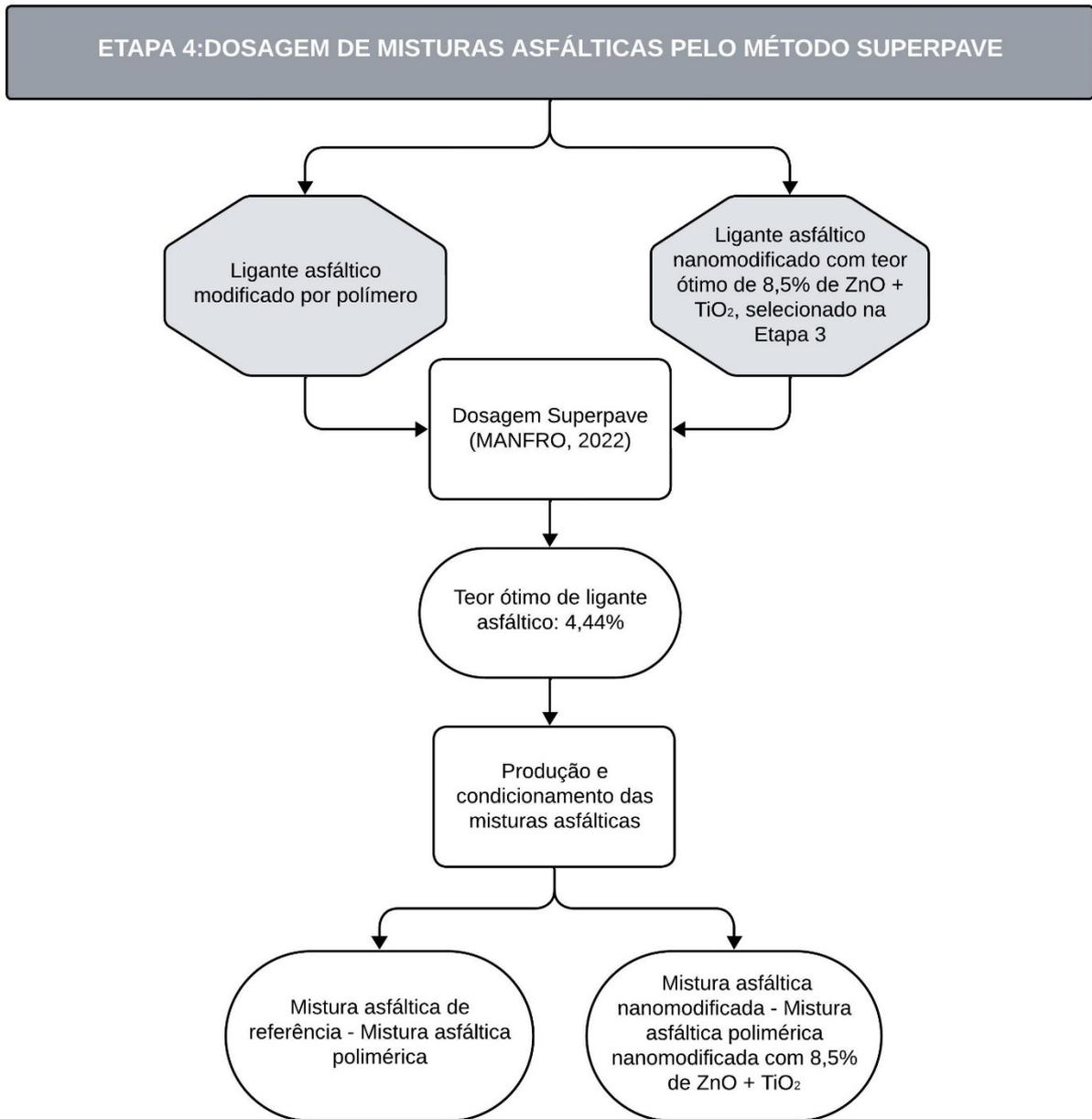
$\%R_{3,2}$ méd: média aritmética da porcentagem de recuperação a 3,2 kPa obtida para a seção de topo e de base.

Para ambas as equações, quanto mais próximo de zero o IS, menor é a separação de fase do ligante asfáltico.

3.4 ETAPA 4 – DOSAGEM DE MISTURAS ASFÁLTICAS PELO MÉTODO SUPERPAVE

A Etapa 4 teve como objetivo a determinação do teor de ligante asfáltico a ser utilizado nas misturas asfálticas e, a definição das temperaturas de usinagem do ligante de referência, do ligante nanomodificado no teor ótimo e dos agregados, assim como, a determinação das temperaturas de compactação das misturas asfálticas (Figura 3.8).

Figura 3.8 - Dosagem das misturas asfálticas



Fonte: elaborado pela autora (2024)

3.4.1 Considerações sobre o procedimento de dosagem das misturas asfálticas

Nesta pesquisa, foi adotado o estudo de dosagem desenvolvido na dissertação intitulada “Influência da Incorporação de Nanopartículas de Carbonato de Cálcio no Concreto Asfáltico quanto à Resistência à Deformação Permanente e aos Efeitos Deletérios da Ação da Água” (MANFRO, 2022). Manfro (2022) em sua dissertação utilizou os mesmos agregados minerais, a mesma curva granulométrica e o mesmo ligante asfáltico de referência (ligante asfáltico modificado por polímero), e

por isso foi realizado o aproveitamento dos resultados obtidos no procedimento de dosagem das misturas asfálticas para esta pesquisa.

O processo de dosagem desenvolvido por Manfro (2022) seguiu o especificado pelas normativas: AASHTO M 323 – *Standard Practice for Superpave Volumetric Mix Design* (AASHTO, 2022b) e AASHTO R 35 – *Standard Practice for Superpave Volumetric Design for Hot-Mix Asphalt (HMA)* (AASHTO, 2022d).

Foram confeccionados três corpos de prova para cada teor de ligante asfáltico (4%; 4,5%; 5% e 5,5%), sob pressão de compactação de 0,6 MPa, ângulo de 1,25° de compactação e velocidade de giro de 30 rpm (MANFRO, 2022). Foram considerados também $N_{inicial} = 9$ giros, $N_{projeto} = 125$ giros e $N_{máximo} = 205$ giros, para a obtenção de concretos asfálticos capazes de atenderem a altas cargas de tráfego (ASPHALT INSTITUTE, 2001).

A massa específica aparente (G_{mb}) e a massa específica máxima medida (G_{mm}) dos corpos de prova foram determinadas através das normativas: ASTM D 2726 (ASTM, 2021a) - *Standard Test Method for Bulk Specific Gravity and Density of Non-Absorptive Compacted Bituminous Mixtures* e AASHTO T 209 (AASHTO, 2022g) - *Standard Method of Test for Theoretical Maximum Specific Gravity (G_{mm}) and Density of Hot-Mix Asphalt (HMA)*, respectivamente.

Para atender ao requisito de volume de vazios de 4% e também aos demais critérios do programa Superpave⁸ (ASPHALT INSTITUTE, 2001), Manfro (2022) selecionou o teor de ligante de 4,44% como sendo o teor de projeto para a produção de misturas asfálticas de referência e também nanomodificadas. A seguir, na Tabela 3.3, tem-se elencados os critérios Superpave⁸ utilizados e os parâmetros volumétricos obtidos para o teor ótimo de ligante de projeto.

Tabela 3.3 - Parâmetros volumétricos Superpave⁸ e do teor de projeto de ligante de 4,44%

Parâmetros	Crítérios Superpave ⁸	Teor de 4,44%
Volume de vazios (Vv)	= 4%	4,00%
Vazios do agregado mineral (VAM)	≥ 13%	14,42%
Relação betume-vazios (RBV)	65%-75%	72,09%
Relação pó-betume (RPB)	0,8%-1,6%	1,22%
Massa específica máxima (% G_{mm} Nprojeto)	% G_{mm} Nprojeto= 96%	95,99%

Fonte: adaptado de Asphalt Institute (2001) e Manfro (2022)

⁸ anteriores ao Superpave 5.

Portanto, a partir de toda metodologia descrita, dos resultados apresentados e por utilizar os mesmos materiais, esta pesquisa definiu como teor de projeto o mesmo obtido por Manfro (2022), 4,44% de ligante asfáltico, tanto na confecção de misturas asfálticas de referência quanto em misturas asfálticas nanomodificadas por óxido de zinco e dióxido de titânio. Foi utilizado o mesmo teor de ligante para ambas as misturas asfálticas para conseguir analisar somente a influência da incorporação dos nanomateriais na mistura asfáltica, sem realizar a inserção de outras variáveis nesse processo.

3.4.2 Produção e condicionamento das misturas asfálticas

A preparação e o condicionamento das misturas asfálticas que foram produzidas neste trabalho seguiram o determinado pela norma AASHTO R 30 (AASHTO, 2022c) – *Standard Practice for Mixture Conditioning of Hot Mix Asphalt*. Os agregados utilizados correspondem a fração granulométrica estabelecida no item 3.1.1.

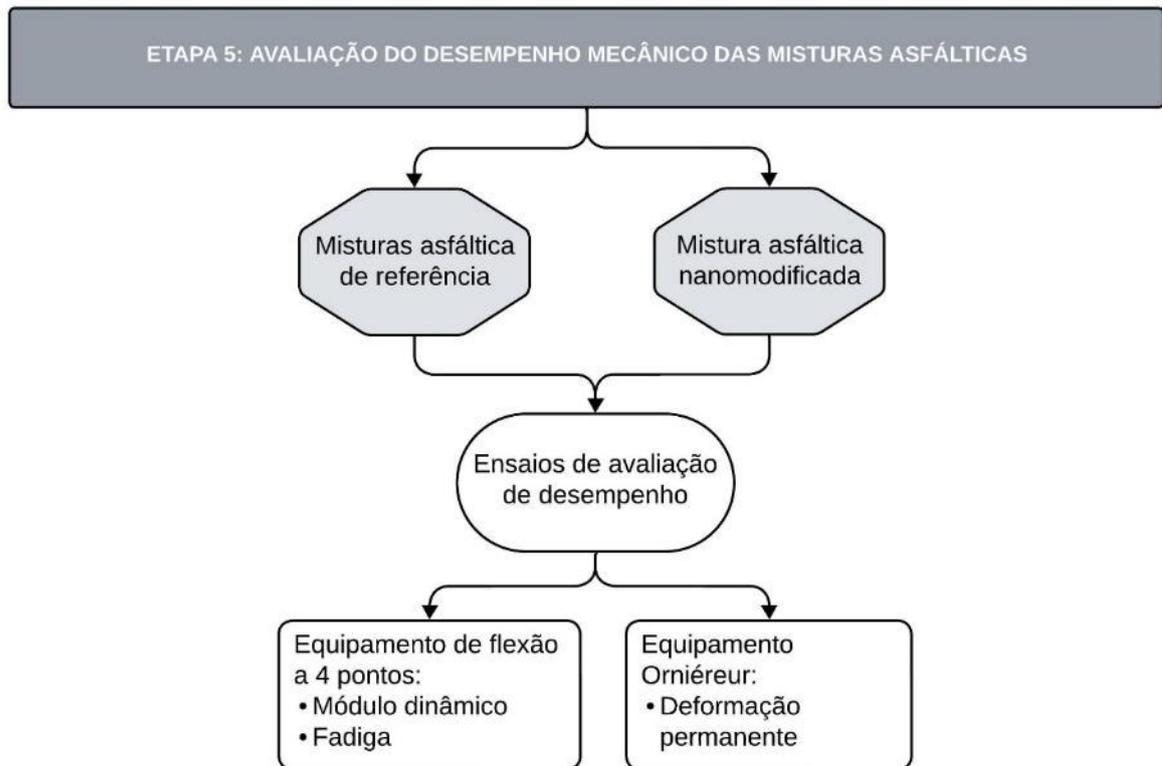
As misturas foram preparadas com auxílio do misturador mecânico, localizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV), com o pré-aquecimento dos materiais em estufa. A temperatura de usinagem do ligante de referência seguiu o especificado pelo fabricante, 162,5 °C. Já para o nanocompósito de percentual ótimo de ZnO + TiO₂, utilizou-se a temperatura em que este apresenta a mesma viscosidade do ligante de referência a 162,5 °C; valor obtido através da curva viscosidade *versus* temperatura. Já para os agregados, a temperatura de aquecimento adotada foi de 10 °C acima da utilizada para o aquecimento dos ligantes.

Posteriormente ao processo de mistura, foi efetuado o condicionamento do material em estufa à temperatura de compactação. A temperatura adotada para a mistura utilizando o ligante de referência foi de 145 °C, também recomendada pelo fabricante. Já para a mistura desenvolvida com o nanocompósito, a temperatura de compactação foi a que atingiu a mesma viscosidade do ligante de referência a 145 °C, valor este, também obtido através da curva de viscosidade. O período de condicionamento das misturas à temperatura de compactação estabelecida foi de 2 h ± 5 minutos (AASHTO, 2022c).

3.5 ETAPA 5 – AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

A determinação do desempenho mecânico das misturas asfálticas com teor otimizado associado de nano óxido de zinco e nano dióxido de titânio e da mistura de referência, ocorreu através dos ensaios de deformação permanente, comportamento reológico e desempenho à fadiga (Figura 3.9).

Figura 3.9 - Desempenho mecânico das misturas asfálticas



Fonte: elaborado pela autora (2024)

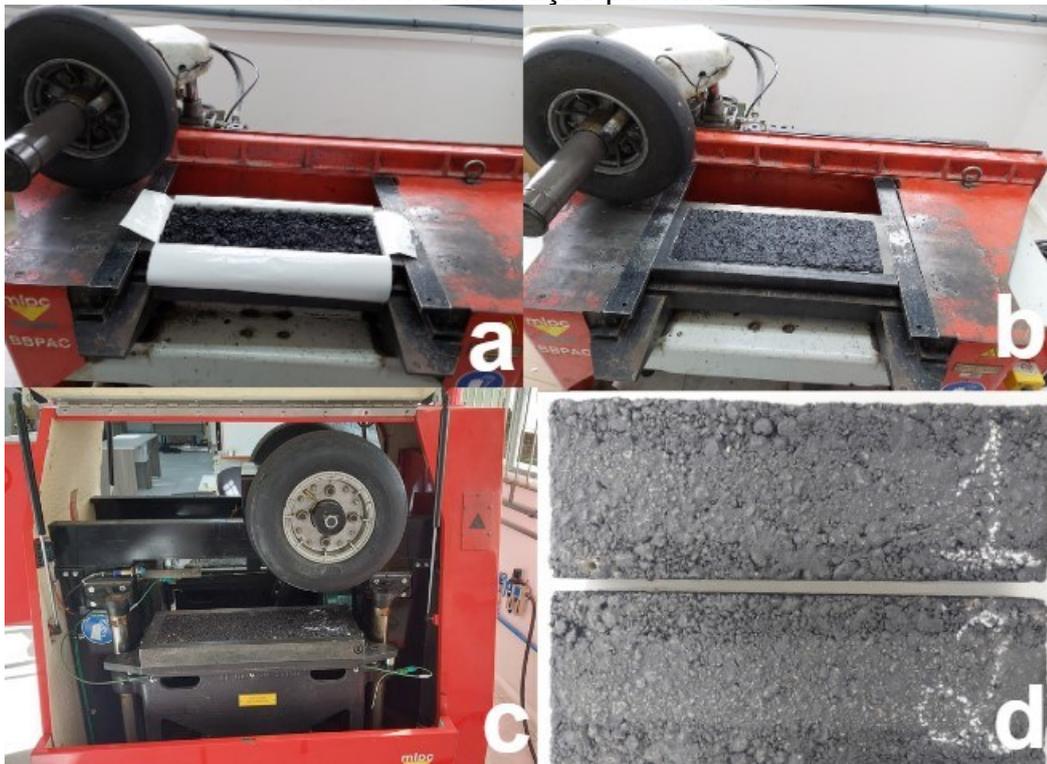
3.5.1 Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas

O ensaio para verificar o desempenho à deformação das misturas asfálticas foi realizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV), com a utilização do equipamento francês *Orniéreur* fabricado pela LCPC (*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*).

As placas de mistura asfáltica utilizadas no teste foram moldadas com o auxílio da mesa compactadora francesa LCPC (*Laboratoire central des ponts et chaussées*) do LABPAV, conforme a especificação europeia NF EN 12697-2019 parte 33 (AFNOR, 2019). Sendo que o procedimento de produção, compactação e ensaio

de deformação permanente das placas de mistura asfáltica desenvolvidas pode ser observado na Figura 3.10. Cada placa possui a dimensão padrão de 50 cm de comprimento por 18 cm de largura e 5 cm de altura, sendo 2 placas para mistura com ligante de referência e 2 placas para a mistura com o nanocompósito de teor ótimo. Após a confecção das placas, foram identificadas suas massas específicas, conforme estabelecido pela norma NF EN 12697-6 (AFNOR, 2020a), e realizado o estudo da volumetria de vazios.

Figura 3.10 - Procedimento de produção, compactação e ensaio de deformação permanente das placas de mistura asfáltica desenvolvidas: (a) Posicionamento da mistura asfáltica dentro do molde para a compactação; (b) Placa de mistura asfáltica (50 cm x 18 cm x 5 cm) após processo de compactação; (c) Ensaio de deformação permanente no equipamento *Orniéreur* (LCPC); (d) Placas após a execução do ensaio de deformação permanente

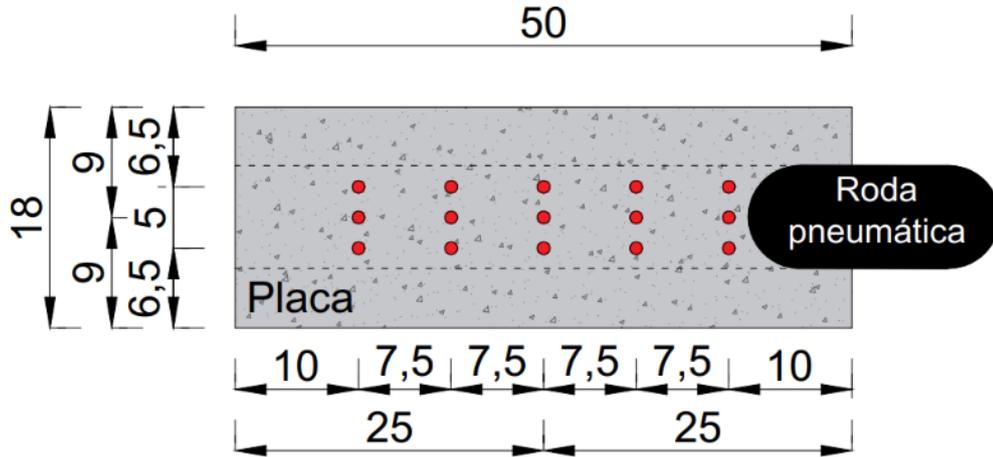


Fonte: elaborado pela autora (2024)

O procedimento de ensaio de deformação permanente seguiu a especificação europeia NF EN 12697-22: *Bituminous mixtures. Test methods, Part 22 - Wheel tracking* (AFNOR, 2020b). A técnica consistiu na passagem de ida e volta de uma roda pneumática sobre a mistura asfáltica a 60 °C, com aplicação de carregamento longitudinal a 1 Hz. Foram medidas as deformações em 15 pontos distintos (Figura

3.11) da trilha de roda, essas medições foram realizadas após 100, 300, 1.000, 3.000, 10.000 e 30.000 ciclos (AFNOR, 2020b).

Figura 3.11 - Locação dos pontos de medição na placa ensaiada



*medidas em centímetros

Fonte: adaptado de AFNOR (2020b)

Os resultados do ensaio foram representados em um gráfico com escala logarítmica mostrando a evolução da profundidade de afundamento *versus* o número de ciclos, para ambas as misturas asfálticas (referência e nanomodificada). A deformação permanente em cada ciclo foi determinada através da Equação 3.9.

$$P_i = 100 \times \frac{\sum_j (m_{ij} - m_{0j})}{15 \times ES} \quad (3.9)$$

Sendo,

P_i : porcentagem média de afundamento na superfície da placa no ciclo i (%);

j : ponto de leitura da deformação permanente (pontos P1 a P15);

m_{ij} : medida da profundidade no ciclo i , ponto j ;

m_{0j} : medida da profundidade no ciclo 0, ponto j ;

ES : espessura da placa.

Com base nos resultados, as misturas asfálticas foram classificadas conforme o percentual de afundamento, de acordo com o especificado pelo método francês (Tabela 3.4). Destaca-se, que a composição granulométrica dos agregados usados neste trabalho é semelhante ao tipo de mistura EB-BBSG.

Tabela 3.4 - Classificação da mistura asfáltica pelo método francês segundo ao percentual de afundamento da trilha de roda

Tipo de mistura	Número de ciclos	Classe da mistura asfáltica	Limites de afundamento (%)
EB-BBSG (<i>Béton Bitumineux Semi-Grenus/ Concreto Betuminoso Semi-Granito</i>)	30.000	1	≤10%
		2	≤7,5%
		3	≤5%

Fonte: adaptado de LPC (2007)

Barra *et al.* (2010, *apud* ANDRADE, 2018) propuseram trazer para a realidade climática brasileira a classificação francesa, onde:

- a) misturas asfálticas de classe 1: são destinadas a regiões com temperatura ambiente em torno de 15 °C;
- b) misturas asfálticas de classe 2: são desenvolvidas para condições climáticas que possuem maiores gradientes térmicos durante o ano;
- c) misturas asfálticas de classe 3: são projetadas para climas com temperaturas frequentemente elevadas e condições de tráfego elevado.

Para Barra *et al.* (2010, *apud* ANDRADE, 2018) as classes 2 e 3 são as que mais se enquadram com a realidade brasileira.

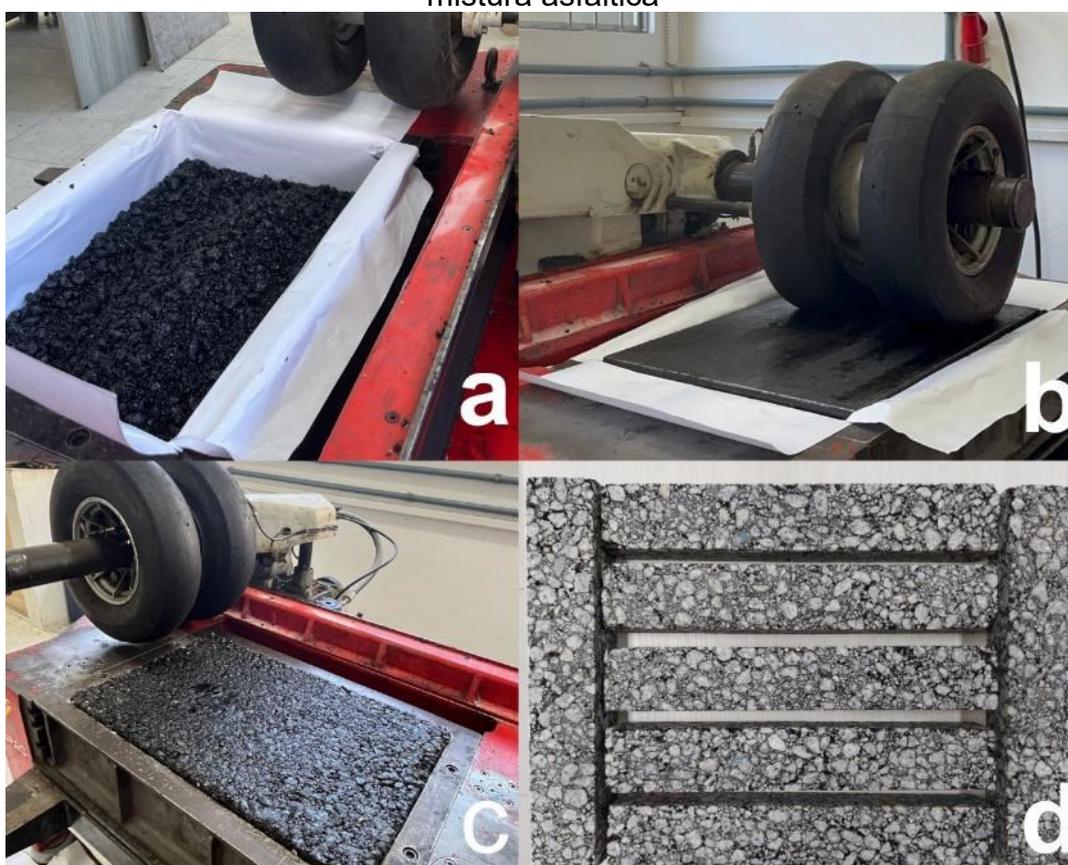
3.5.2 Comportamento reológico e desempenho à fadiga das misturas asfálticas

Os ensaios de módulo dinâmico e de desempenho à fadiga das misturas asfálticas, foram executados no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV). O equipamento utilizado foi o “*Pneumatic 4 Point Bending Apparatus*”, ou flexão a 4 pontos, produzido pela IPC Global®.

Foram produzidas 4 placas para a mistura com ligante de referência e 4 placas para a mistura com o nanocompósito de teor ótimo. Cada placa foi moldada com o auxílio da mesa compactadora francesa LCPC (*Laboratoire central des ponts et chaussées*), Figura 3.12 a e b, conforme a especificação europeia NF EN 12697-33: *Bituminous mixtures - Test method: specimen prepared by roller compactor* (AFNOR, 2019). Seu procedimento de compactação é similar ao realizado em campo, na qual simula a passagem de roda pneumática e rolo liso sob a mistura asfáltica na temperatura de compactação.

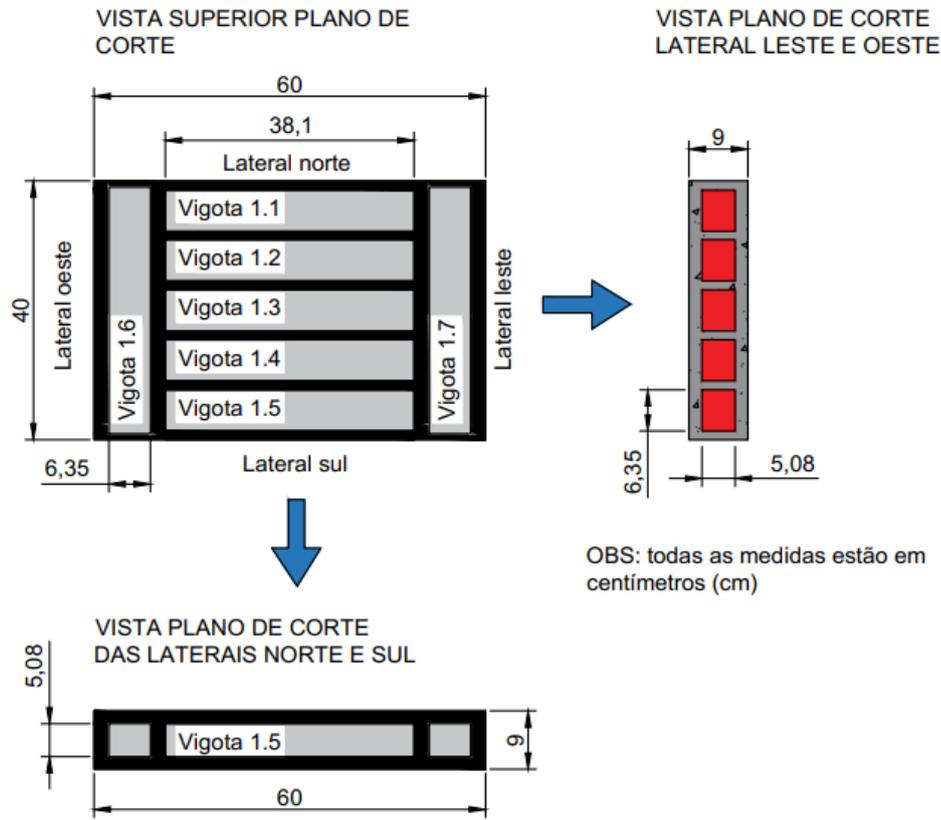
Após a compactação, as placas possuem a dimensão de 60 cm de comprimento por 40 cm de largura e 9 cm de altura, Figura 3.12 c. Para a obtenção dos corpos de prova (5,08 cm de altura, 6,35 cm largura e 38,1 cm de comprimento) foi realizado o corte de cada placa, Figura 3.12 d. O plano de corte das placas está representado na Figura 3.13.

Figura 3.12 - Procedimento de produção, compactação e extração dos corpos de prova para utilização no equipamento de flexão a 4 pontos: (a) Posicionamento da mistura asfáltica dentro do molde para a confecção da placa; (b) Procedimento de compactação da mistura asfáltica com a mesa compactadora francesa; (c) Placa de mistura asfáltica (60 cm x 40 cm x 9 cm) após processo de compactação; (d) Corpos de prova (38,1 cm x 6,35 cm x 5,08 cm) obtidos após o corte de uma placa de mistura asfáltica



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 3.13 - Plano de corte para obtenção dos corpos de prova para o ensaio de fadiga e de módulo dinâmico



Fonte: adaptado de Melo (2014)

Após a extração dos corpos de prova foi realizada a medição de suas dimensões conforme AF EN 12697-29:2020 *Bituminous mixtures - Test methods - Part 29: determination of the dimensions of a bituminous specimen* (AFNOR, 2020c), determinada a massa específica aparente e máxima conforme NF EN 12697-6:2020 *Bituminous mixtures - Test methods - Part 6: Determination of bulk density of bituminous specimens* (AFNOR, 2020a) e sua respectiva volumetria.

Em seguida, foi executado o ensaio não destrutivo de módulo dinâmico para a obtenção do comportamento reológico das misturas asfálticas produzidas. O procedimento de teste foi cumprido conforme o descrito pela norma europeia em NF EN 12697-26 (2018) – *Bituminous Mixtures, Test Methods for Hot Mix Asphalt - Part 26: Stiffness* (AFNOR, 2018b).

Resumidamente, o ensaio de módulo dinâmico consistiu na aplicação de carregamento contínuo e sinusoidal, com amplitude de deformação controlada de 50 $\mu\text{m}/\text{m}$, sob faixa de frequência variando de 0,1 Hz, 0,2 Hz, 0,5 Hz, 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 15 Hz e 20 Hz (AFNOR, 2018b) e temperatura variando de 0 °C, 5 °C, 10 °C, 15

°C, 20 °C, 25 °C e 30 °C (MELO, 2014). A partir dos dados obtidos no ensaio, foram traçadas as curvas de caracterização do módulo dinâmico: curvas isócronas, curvas isotérmicas, diagrama de espaço de Black e plano Cole-Cole.

Em seguida, foi realizado o ensaio de desempenho à fadiga. O procedimento de teste foi realizado conforme a norma europeia NF EN 12697-24 (2018) – *Bituminous Mixtures, Test Methods - Part 24: Resistance to Fatigue* (AFNOR, 2018a). Em síntese, o ensaio caracterizou-se pela aplicação de carregamento contínuo sinusoidal com deformação controlada, à temperatura constante de 20 °C (AFNOR, 2018a), com frequência de ensaio de 10 Hz (MELO, 2014). O critério de ruptura considerado foi em 50% do módulo inicial, lido no centésimo ciclo de carga.

Com os dados extraídos do ensaio de desempenho à fadiga, para a mistura nanomodificada com ZnO + TiO₂ e para a mistura com ligante de referência, foi determinada a equação característica da curva de fadiga, conforme Equação 3.10. E também o fator de fadiga da mistura (FFM), de acordo com a Equação 3.11, que corresponde a área abaixo da curva de fadiga, entre as deformações de 100 μ e 250 μ, como pode ser visto na Figura 3.14 (IPR; DNIT, 2020).

$$N = a \times \varepsilon^b \quad (3.10)$$

Sendo,

N: número de aplicações da solicitação até a redução de 50% do módulo dinâmico inicial;

ε: deformação específica de tração (microdeformação);

a e b: constantes.

$$FFM = 0,2 [\log(N_{100}) + \log(N_{250})] \quad (3.11)$$

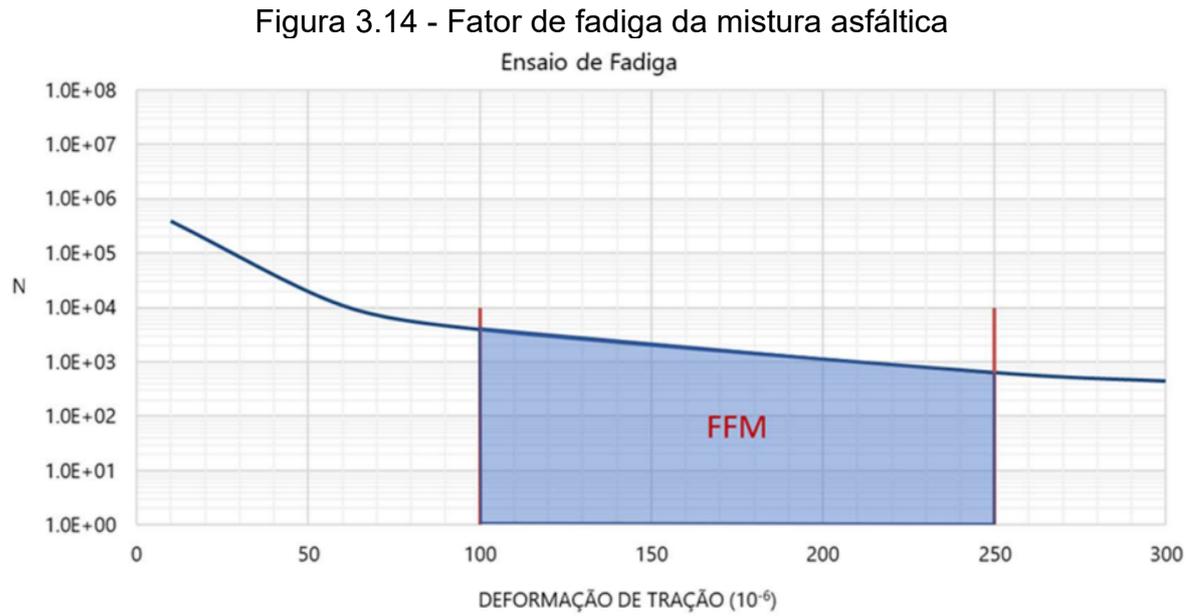
Sendo,

FFM: fator de fadiga da mistura asfáltica;

Log: logaritmo na base 10;

N₁₀₀: número de aplicações de carga para a deformação específica de 100 μ, determinado pela Equação 3.10;

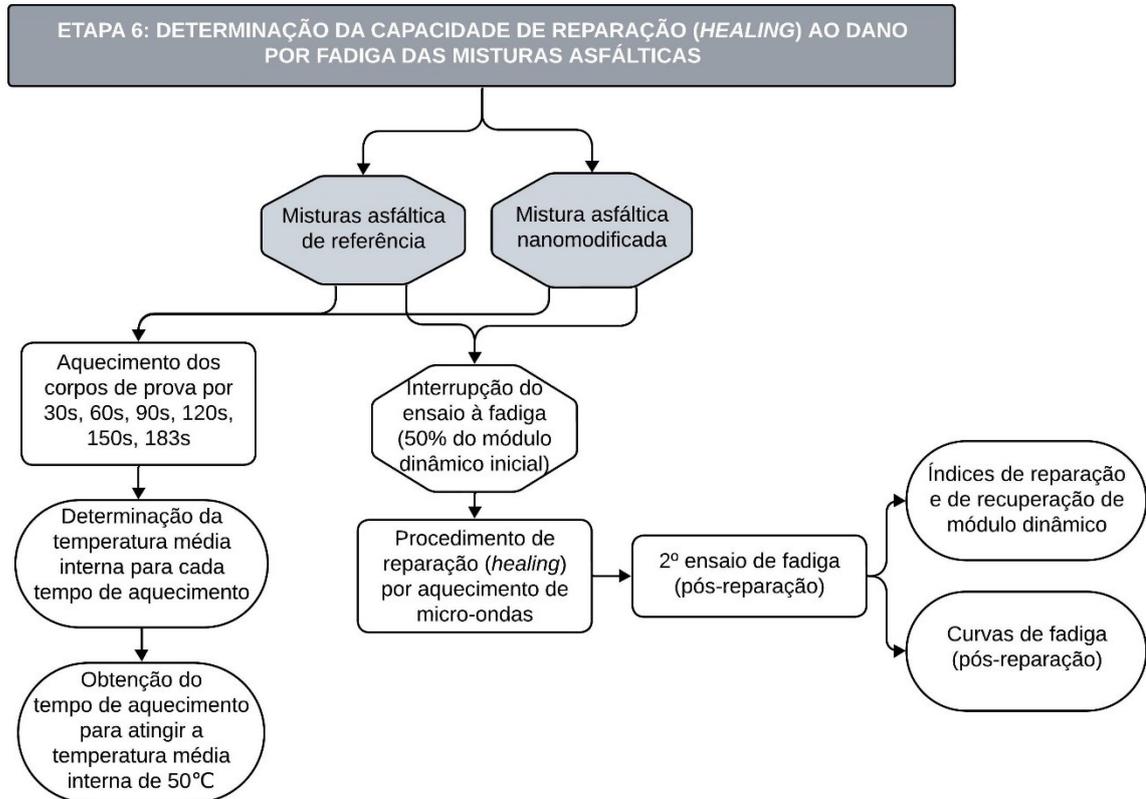
N₂₅₀: número de aplicações de carga para a deformação específica de 250 μ, determinado pela Equação 3.10.



3.6 ETAPA 6 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO (HEALING) AO DANO POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

O protocolo de determinação da capacidade de reparação (*healing*) ao dano por fadiga das misturas asfálticas, desenvolvido por Schuster (2020), foi utilizado como referência neste estudo. A Figura 3.15, apresenta as etapas que foram seguidas para a obtenção da capacidade de reparação das misturas asfálticas desenvolvidas.

Figura 3.15 - Capacidade de reparação (*healing*) ao dano por fadiga das misturas asfálticas



Fonte: elaborado pela autora (2024)

3.6.1 Obtenção do tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura média de projeto

ZHU *et al.* (2020) enfatiza que a temperatura é o ponto chave do processo de reparação das misturas asfálticas, portanto, o primeiro passo para a determinação da capacidade de reparação, foi definir o tempo de aquecimento para atingir a temperatura de reparação da mistura asfáltica.

Nesse sentido, este estudo estabeleceu a temperatura de 50 °C como a temperatura média interna de projeto para a mistura de referência, a fim de conduzir a análise de reparação do dano por fadiga. A adoção desse valor deve-se a uma maior facilidade da sua obtenção em campo, tanto no Brasil como em outros países (DONG; FENG; XU, 2023; MOKOENA *et al.*, 2022; FACCIN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2019; VIOLA, CELAURO, 2015; JITSANGIAM, CHINDAPRASIRT, NIKRAZ, 2013; SALEH e TRAD, 2011; CUNHA, ZEGARRA e FERNANDES, 2007), conforme pode ser visto no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Temperatura máxima do pavimento asfáltico

Autor	Local	Discriminação da medição da temperatura	Temperatura do pavimento (°C)
Dong; Feng e Xu, (2023)	Na região de Xinjiang na China	20 mm abaixo da superfície da estrada	57,3°C a 73,3 °C
Mokoena <i>et al.</i> (2022)	Tanzânia, País da África Oriental	20 mm de profundidade	50,8 °C a 64,1 °C
Faccin <i>et al.</i> (2021)	Todos estados brasileiros	Temperatura mais alta de projeto do pavimento, com 98% de confiabilidade	52 °C a 70 °C
Zhang <i>et al.</i> (2020)	Cidade de Mohe e Mudanjiang, nordeste da China	Temperatura do pavimento sem especificação de profundidade	49,9 °C e 58,2 °C
Souza <i>et al.</i> (2019)	Araranguá, Santa Catarina, Brasil	Temperatura máxima do pavimento na profundidade de 3 cm	60 °C
Viola e Celauro (2015).	Em altitudes mais elevadas (Alpes) e na costa sul da Itália	Temperatura mais alta de projeto do pavimento, sem especificação de profundidade	46 °C e 64 °C
Jitsangiam, Chindaprasirt e Nikraz (2013)	Província de Phichit e Província de Mae Hong Son na Tailândia	Temperatura máxima do pavimento, sem especificação de profundidade	61,7 °C e 68,2 °C
Saleh e Trad (2011).	Cidade de Porto Said e El Qoseir no Egito	Temperatura de superfície do pavimento	63 °C e 74,6 °C
Cunha, Zegarra e Fernandes (2007)	Estados do Brasil	Temperatura mais alta de projeto do pavimento considerando 98% de confiabilidade e tráfego padrão	64 °C a 70 °C

Fonte: elaborado pela autora (2024)

O procedimento para a obtenção da temperatura média de projeto compreendeu o aquecimento por micro-ondas de três corpos de prova para cada tempo de aquecimento (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s e 183 s) e para cada mistura desenvolvida (mistura de referência e mistura com 8,5% ZnO + TiO₂)⁹. No término de cada período de tempo de aquecimento, o corpo de prova foi retirado imediatamente do forno micro-ondas e partido ao meio para aferição da temperatura interna. A aferição da temperatura interna foi realizada com câmera termográfica de infravermelho, modelo B400 da marca FLIR®. Por meio da escala térmica, da imagem

⁹ Os corpos de prova foram previamente condicionados em câmara de aquecimento, à temperatura constante de 20 °C, durante o período mínimo de 24 horas.

capturada pela câmera termográfica de infravermelho, foi possível determinar a temperatura média interna do corpo de prova. Esse valor foi alcançado através da média aritmética simples entre a temperatura mínima e máxima apresentada pelo corpo de prova.

Com os dados da temperatura interna média de cada corpo de prova foi traçado o gráfico de temperatura *versus* tempo de aquecimento. E a partir desse gráfico, foi encontrado o tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura de média de projeto (50 °C) da mistura de referência.

3.6.2 Procedimento de reparação (*healing*) por aquecimento de micro-ondas

A execução do ensaio ocorreu com o auxílio do forno micro-ondas (marca Electrolux, modelo ME28S, potência comercial de 900 W, frequência das micro-ondas 2450 MHz e capacidade de 28 litros) como indutor de calor, localizado no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV). Os corpos de prova que foram utilizados no procedimento de reparação são os mesmos que foram submetidos ao ensaio de fadiga (primeiro ensaio).

O procedimento de reparação (*healing*) por aquecimento (SCHUSTER, 2020) foi realizado no término do primeiro ensaio de fadiga, ou seja, no momento em que o corpo de prova atingiu 50% do valor do módulo dinâmico inicial.

As etapas subsequentes estão descritas a seguir:

- a) no término do primeiro ensaio de fadiga foi procedida a anotação do horário e realizada, imediatamente, a remoção do corpo de prova do berço do aparato de flexão a quatro pontos e deslocando-o para o interior do forno micro-ondas, sempre mantendo-o apoiado sobre uma base plana e rígida (visando evitar deformações);
- b) após transcorrido o tempo de aquecimento (definido no item 3.6.1), o corpo de prova foi transferido do forno micro-ondas para a câmara climatizada (20 °C), na qual ficou o restante do período de repouso (3 horas) acondicionado;
- c) após transcorridos 2 horas e 45 minutos do período de repouso, foi realizado o deslocamento e posicionamento do corpo de prova da base rígida para o berço do equipamento quatro pontos;

d) finalizadas as 3 horas do período de repouso, foi dado início ao segundo ensaio de fadiga (até atingir 50% do valor de módulo dinâmico inicial lido no centésimo ciclo do primeiro ensaio, ou seja, do ensaio sem reparação).

A capacidade das misturas asfálticas de se repararem foi calculada através das Equações 3.12, 3.13 e 3.14, descritas a seguir, adaptadas por Schuster (2020) de Xiao (2017), conforme demonstrado no item 2.4.4, desse estudo. Além disso, foi determinado também a reparação normalizada das misturas asfálticas por meio da Equação 3.15.

- Equação 3.12: Índice de reparação

$$IAR = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ reparado}}{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ original}} \quad (3.12)$$

- Equação 3.13: Percentual de reparação

$$\%AR = \frac{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ reparado}}{(\text{n}^\circ \text{ de ciclos}) \text{ original}} \times 100 \quad (3.13)$$

- Equação 3.14: Índice de recuperação do módulo dinâmico

$$IMD = \frac{(|E * |Inicial) \text{ reparado}}{(|E * |Inicial) \text{ original}} \quad (3.14)$$

- Equação 3.15: Reparação normalizada

$$RN = \frac{\%AR}{DE} \quad (3.15)$$

Sendo,

RN: reparação normalizada em $[1/(J/m^3)]$;

%AR: percentual de reparação;

DE: densidade de energia em (J/m^3) .

Por fim, com o término do segundo ensaio de fadiga (com reparação) foram definidas novas curvas de fadiga (pós-reparação), para a comparação de desempenho.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados atingidos, seguindo criteriosamente a metodologia proposta no Capítulo 3, juntamente com sua discussão.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

Nesta seção, estão expostos os resultados dos ensaios de caracterização dos agregados minerais, do ligante modificado por polímero, do óxido de zinco e do dióxido de titânio.

4.1.1 Agregados minerais

Os agregados minerais de origem granítica utilizados nesta pesquisa possuem a mesma procedência dos utilizados por Schuster (2020). Sendo assim, foram considerados os resultados dos ensaios de caracterização desenvolvidos por Schuster (2020) (Tabela 4.1). E como pode ser visto na Tabela 4.1, todos os valores exibidos encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelas normativas elencadas, o que confirma a qualidade do material.

Tabela 4.1 - Caracterização dos agregados minerais

(continua)

Ensaio	Norma	Limites	Resultado
Abrasão Los Angeles	ASTM C 131	35-45% máx.	18,64%
Absorção do Agregado Graúdo	ASTM C 127	-	1,43%
Agregado graúdo - adesividade a ligante betuminoso	DNER ME 078	-	0,40% "dope"
Angularidade do Agregado Graúdo	ASTM D 5821	100%/100%	100%
Angularidade do Agregado Miúdo	ASTM C 1252	45% mín.	52,36%
Equivalente de Areia	AASHTO T 176	50% mín.	71,95%
Índice de Forma	ABNT NBR 6954	-	CÚBICA
Massa Esp. Aparente do Agregado Graúdo	ASTM C 127	-	2,592 g/cm ³
Massa Esp. Real do Agregado Graúdo	ASTM C 127	-	2,648 g/cm ³
Massa Esp. Real do Agregado Miúdo	DNER ME 084	-	2,674 g/cm ³
Massa Esp. Real do Material Pulverulento	DNER ME 085	-	2,803 g/cm ³

Tabela 4.1 - Caracterização dos agregados minerais

Ensaio	Norma	Limites	(conclusão)
			Resultado
Materiais Deletérios	AASHTO T 112	0,2%-10% máx.	0,00%
Sanidade	ASTM C 88	10%-20% máx.	1,59%

Fonte: adaptado de Schuster (2020)

4.1.2 Ligante asfáltico modificado por polímero

O ligante asfáltico polimérico utilizado neste estudo, é um ligante comercial reforçado em escala micrométrica por 4% de copolímeros (D1101 A) do tipo SBS (*Styrene-Butadiene-Styrene*, em português: Estireno-Butadieno-Estireno). Os resultados dos ensaios de caracterização para o ligante de referência, podem ser vistos na Tabela 4.2, sendo que todos estão compreendidos dentro do limite proposto pelas normativas para a característica analisada, atestando, portanto, a qualidade do material. Os dados foram fornecidos pela empresa CBB Asfaltos (2022) produtora e doadora do material, através do Certificado de Análise – Controle de Qualidade N° 54421.

Tabela 4.2 - Resultados dos ensaios de caracterização do ligante asfáltico modificado por polímero

Características	Unidade	Método de ensaio	Limites		Resultado
			Mínimo	Máximo	
Ensaio separação de fase	Δ PA (°C)	NBR 15166	-	5	0,3
Massa específica a 25 °C	kg/m ³	NBR 6296	-	-	1,009
Penetração, 100 g, 5 s, 25 °C, 0,1 mm	0,1 mm	NBR 6576	40	70	48
Ponto de amolecimento	°C	NBR 6560	60	-	68
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	235	-	254
Recuperação Elástica, 20 cm, 25 °C	%	NBR 15086	85	-	90,0
Solubilidade em tricloroetileno	% (massa)	NBR 14855	99,5	-	99,9

Fonte: adaptado de CBB Asfaltos (2022)

Já as propriedades típicas do copolímero D1101 A obtidas através de métodos de ensaios padronizados por normativas internacionais, podem ser observadas na Tabela 4.3 a seguir:

Tabela 4.3 - Propriedades típicas do copolímero D1101 A

Propriedades	Unidade	Método de ensaio	Resultado
Densidade relativa		ISO 2781	0,94
Densidade aparente	kg/dm ³	ASTM D 1895 método B	0,4
Taxa de fluxo de fusão (MFR), 200°C/5kg	g/10min	ISO 1133	<1
Resistência à tração	MPa	ISO 37	33
Módulo de tensão em alongamento de 300% (M300)	MPa	ISO 37	2,9
Alongamento na ruptura	%	ISO 37	880
Dureza (Durômetro <i>shore</i> tipo A - para materiais mais macios)	30 s	ISO 868	72

Fonte: adaptado de Kraton Polymers (2023)

4.1.3 Nano óxido de zinco e nano dióxido de titânio

As propriedades do óxido de zinco (ZnO), com tamanho médio de partículas de 20 nm, foram adquiridas por meio do acesso ao *site* da fabricante, *Nanostructured & Amorphous Material, Inc – Houston/USA*. As propriedades do nanomaterial encontram-se na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Propriedades do nano-ZnO (20 nm)

Propriedades	
Tamanho médio das partículas	20 nm
Morfologia das partículas	Esférica
Área de superfície específica	≥ 40 m ² /g
Densidade aparente	0,1-0,2 g/cm ³
pH	6,5-7,5
Cor	Branco
Perda na secagem (110 °C/2h)	≤ 1% em peso
Perda na calcinação (850°C/2h)	≤ 3% em peso

Fonte: adaptado de Nanostructured & Amorphous Material, Inc – Houston, USA (2022)

E as propriedades do dióxido de titânio (TiO₂), com tamanho médio de partículas de 10 nm, estão dispostas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Propriedades do nano-TiO₂ (10 nm)

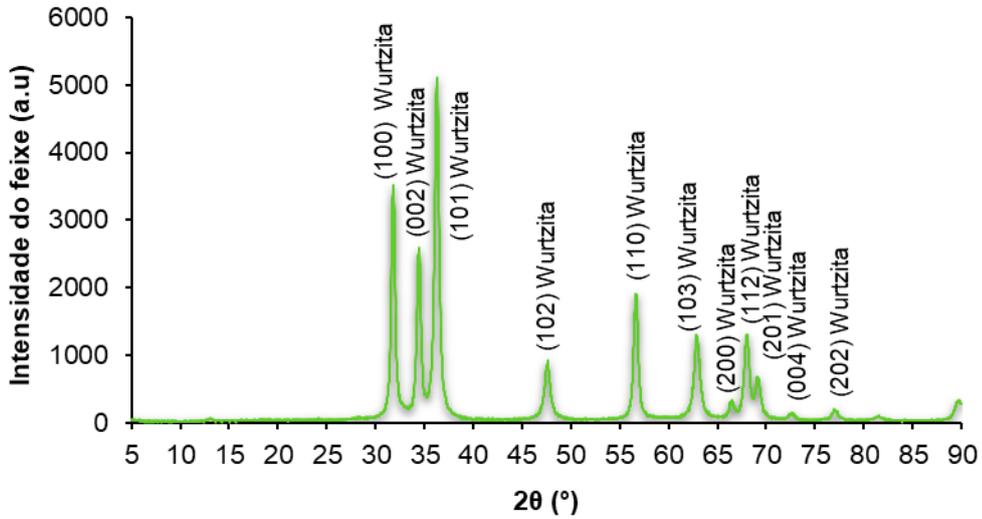
Propriedades	
Pureza	99+%
Tamanho médio das partículas	10 nm
Morfologia das partículas	Elipsoidal e esférica
Estrutura cristalográfica	Anatase
Área de superfície específica	≥ 60 m ² /g
Densidade a 20 °C	3,9 g/cm ³
Densidade aparente	0,1-0,2 g/cm ³
pH	5,5-7,0
Cor	Branco
Perda na secagem (110 °C/2h)	≤ 2% em peso
Perda na calcinação (850°C/2h)	≤ 5% em peso
Ponto de fusão	2500-3000 °C
Ponto de ebulição	2500-3000 °C
Inflamabilidade	Não inflamável

Fonte: adaptado de Nanostructured & Amorphous Material, Inc – Houston, USA (2019) *apud* Cadorn (2019)

4.1.3.1 Difratomia de raios X (DRX)

Para verificar a estrutura cristalina das nanopartículas utilizadas neste estudo foi utilizada a técnica de difração de raios X. Os resultados obtidos para as nanopartículas de óxido de zinco estão representados na Figura 4.1, na qual é possível observar três picos característicos (100, 002 e 101) de grande intensidade e outros oito de menor intensidade que compõe o sistema cristalino hexagonal (wurtzita). Estando de acordo com a placa de catálogo JCPDS 79-2205 e com o encontrado também por Melo *et al.* (2023), Neto *et al.* (2022), Arciniegas-Grijalba *et al.* (2019) e Moharram *et al.* (2014).

Figura 4.1 - Difratometria de raios X do óxido de zinco



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Para determinar o tamanho cristalino (D) das nanopartículas de ZnO foram escolhidos os picos com maior intensidade, 101 e 100, pois estes picos apresentam valores mais precisos do tamanho das partículas. Na Tabela 4.6 tem-se o tamanho cristalino de 22,91 nm para o pico 101 e 30,87 nm para o pico 100, valores estes determinados através da equação de Debye Scherrer. O tamanho médio calculado, portanto, foi de 26,89 nm. Resultados estes, análogos aos obtidos por Neto *et al* (2022) e comprovando o tamanho nanométrico das partículas utilizadas.

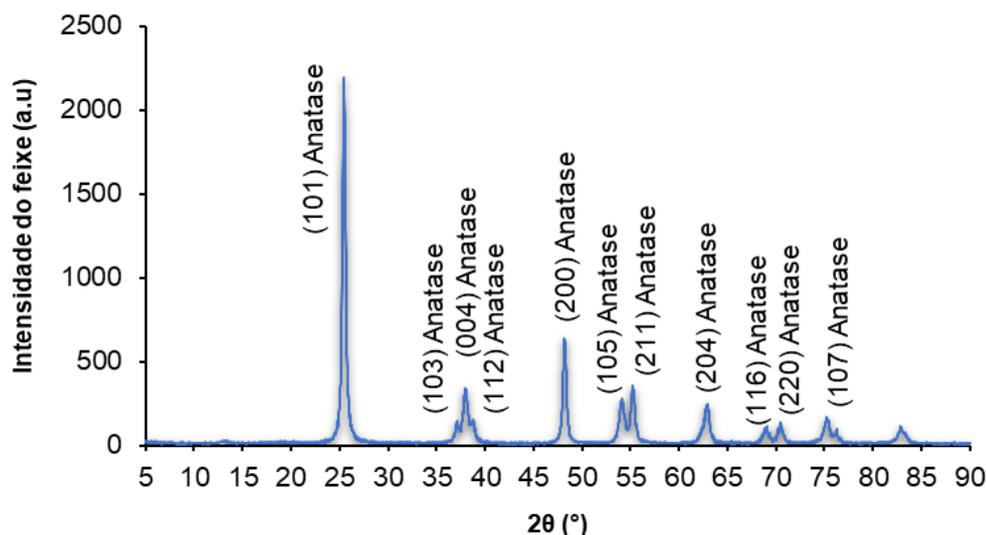
Tabela 4.6 - Determinação do tamanho cristalino das nanopartículas de ZnO

Pico	Intensidade	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	β (°)	β (rad)	D (nm)	D médio (nm)
101	100%	36,34	18,17	0,317	0,369	0,00644	22,91	26,89
100	68,28%	31,85	15,925	0,278	0,271	0,00472	30,87	

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Para as nanopartículas de TiO₂, o ensaio delineou um pico (101) de difração de maior intensidade e dez picos de menor intensidade bem definidos, representando assim, o sistema cristalino tetragonal (anatase), como pode ser observado na Figura 4.2. Estando de acordo com a placa de catálogo 21-1272 e com o encontrado também por Melo *et al.* (2023), Mardiana *et al* (2022), Cadorin *et al.* (2021) e Abazari, Mahjoub e Sanati (2014).

Figura 4.2 - Difratometria de raios X do dióxido de titânio



Fonte: elaborado pela autora (2023)

Na determinação do tamanho cristalino (D) das nanopartículas de TiO_2 foi empregue o pico de maior intensidade, 101, e a equação de Debye Scherrer (ABAZARI, MAHJOUR, SANATI, 2014). Sendo obtido o tamanho cristalino de 41,85 nm (Tabela 4.7), comprovando assim, o tamanho nanométrico das partículas utilizadas.

Tabela 4.7 - Determinação do tamanho cristalino das nanopartículas de TiO_2

Pico	Intensidade	2θ (°)	θ (°)	θ (rad)	β (°)	β (rad)	D (nm)
101	100%	25,474	12,737	0,222	0,197	0,00344	41,85

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Em ambas as análises não foram constatados picos de impureza, o que caracteriza a pureza dos materiais selecionados para esta pesquisa.

4.1.3.2 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX)

A composição química em teor de óxidos das nanopartículas deste estudo foi determinada através do ensaio de espectroscopia de raios X. Para as nanopartículas de óxido de zinco (Tabela 4.8) foi constatada pureza de 98,802% e a presença de outros cinco óxidos diferentes em menores porcentagens.

Tabela 4.8 - Composição química em teor de óxidos do nano-ZnO (20 nm)

Composição química	
Componentes	(%)
ZnO – Óxido de Zinco	98,802%
P ₂ O ₅ – Pentóxido de Fósforo	0,867%
TiO ₂ – Dióxido de Titânio	0,126%
CuO – Óxido de Cobre	0,090%
Nd ₂ O – Óxido de Neodímio	0,078%
Cr ₂ O ₃ – Óxido de Cromo (III)	0,038%

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Para as nanopartículas de dióxido de titânio (Tabela 4.9) foi atestada a pureza de 99,463% e também a presença de outros cinco óxidos diferentes em menores porcentagens.

Tabela 4.9 - Composição química em teor de óxidos do nano-TiO₂ (10 nm)

Composição química	
Componentes	(%)
TiO ₂ – Dióxido de Titânio	99,463%
SO ₃ – Trióxido de Enxofre	0,34%
CaO – Óxido de Cálcio	0,104%
NbO – Óxido de Nióbio	0,049%
CuO – Óxido de Cobre	0,027%
ZrO ₂ – Dióxido de Zircônio	0,017%

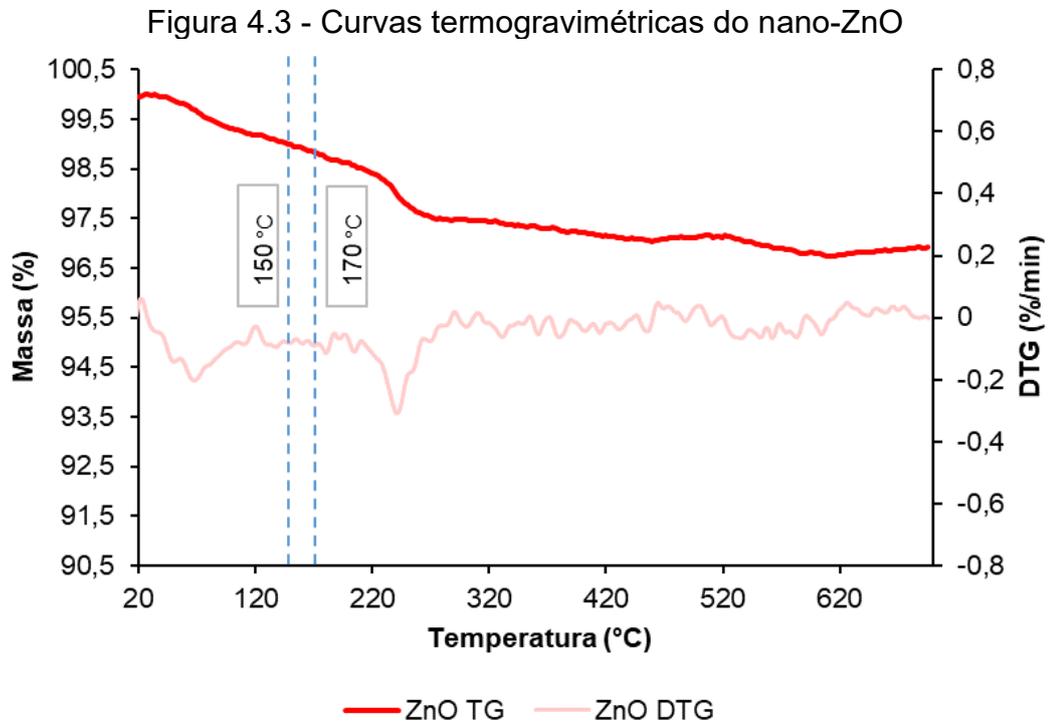
Fonte: elaborado pela autora (2024)

4.1.3.3 Estabilidade térmica por termogravimetria (TGA/DTG)

Os ensaios foram executados com o intuito de analisar o comportamento dos nanomateriais nas temperaturas compreendidas entre o intervalo de 150 °C a 170 °C. Essas temperaturas abrangem os processos de nanomodificação do ligante asfáltico, mistura asfáltica, usinagem e compactação da mistura asfáltica.

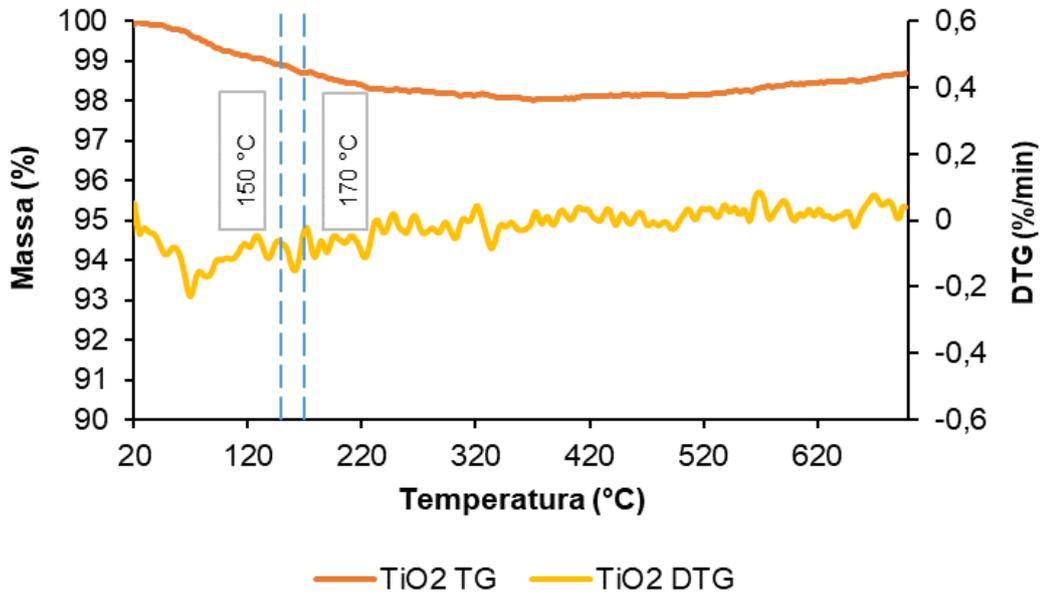
As nanopartículas de óxido de zinco apresentam uma perda de massa de 1,02% na temperatura de 150 °C e de 1,17% a 170 °C (Figura 4.3). Essas reduções de massa correspondem apenas a perda de água das nanopartículas (ZIDI *et al.*, 2019; FREITAS, 2018). Já a perda de massa de 2,54% na temperatura de 300 °C ocorre devido à decomposição da hidroxila (ligação simples OH) associada à

superfície do nanomaterial (MOHARRAM *et al.*, 2014; SULTANA *et al.*, 2015). Atingindo ao final do ensaio, aproximadamente, 96,91% de sua massa inicial.



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Para as nanopartículas de dióxido de titânio o percentual de diminuição de massa foi de 1,10% a 150 °C e 1,3% a 170 °C (Figura 4.4). Essas reduções de massa são referentes a perda de água adsorvida pelas nanopartículas (desidratação da amostra) e também a remoção de grupos de hidroxila (SONG *et al.*, 2023; BENDAOUED *et al.*, 2022; SALHI; DESCHANVRES, 2016). Acima dos 200 °C, a perda de massa pode ser ocasionada devido à combustão de substâncias orgânicas ligadas ao nanomaterial (BENDAOUED *et al.*, 2022; SALHI; DESCHANVRES, 2016). Na temperatura aproximada de 700 °C, temperatura final de análise, o processo de calcinação resultou em perda de apenas 1,32% da massa inicial de TiO₂. Com isso, pode se inferir que o TiO₂ não se decompõe nas temperaturas especificadas de trabalho, o mesmo comportamento também foi observado por Filho *et al.* (2019).

Figura 4.4 - Curvas termogravimétricas do nano-TiO₂

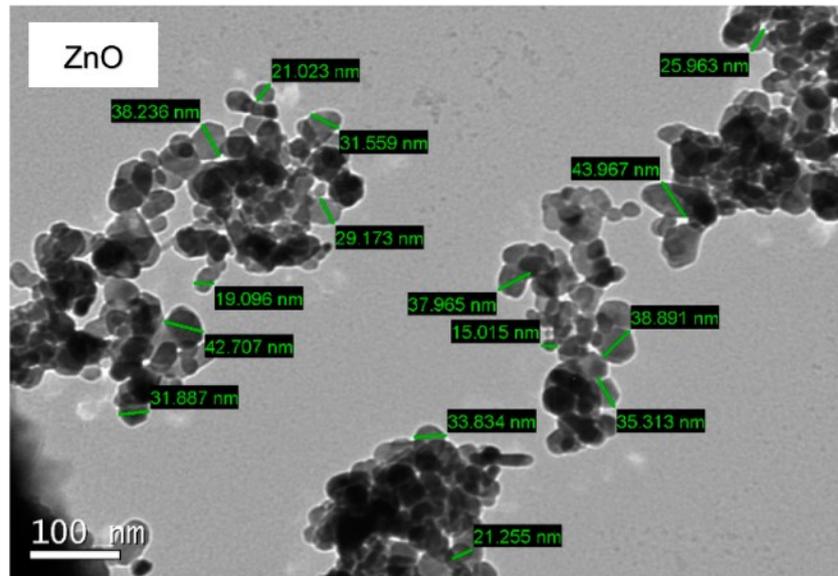
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Por meio das análises de dados sobre perda de massa dos nanomateriais selecionados, confirma-se que a utilização desses materiais nas temperaturas especificadas de 150 °C a 170 °C não implicará em alterações significativas das suas propriedades e funcionalidades. Assim, pode-se afirmar que as estruturas de ZnO e TiO₂ demonstraram estabilidade nas condições de teste empregadas neste estudo.

4.1.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

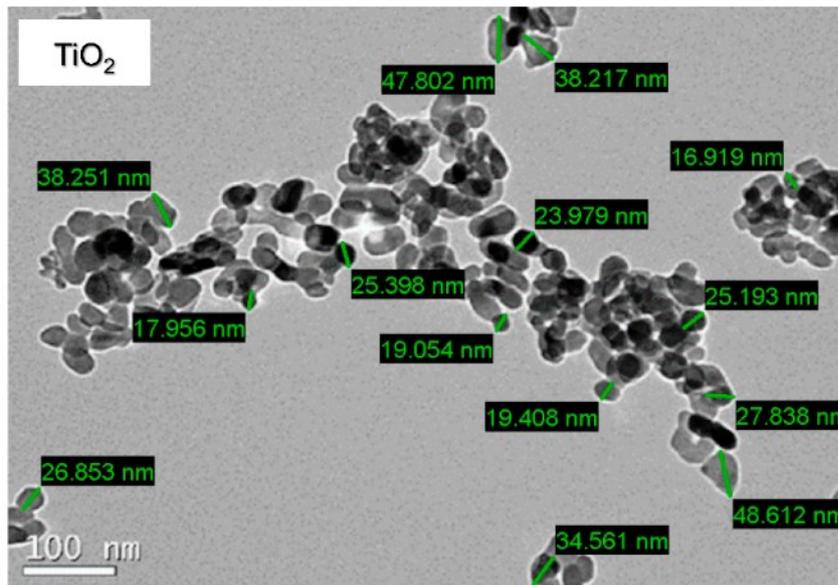
A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de determinar o tamanho médio das nanopartículas, verificar a sua uniformidade e compreender a sua estrutura. A caracterização do óxido de zinco e do dióxido de titânio foi obtida por Melo *et al.* (2023) e pode ser observada na Figura 4.5 e na Figura 4.6, na devida ordem.

Figura 4.5 - Micrografia da morfologia das nanopartículas de óxido de zinco (20 nm)



Fonte: adaptado de Melo *et al.* (2023)

Figura 4.6 - Micrografia da morfologia das nanopartículas de dióxido de titânio (10 nm)



Fonte: adaptado de Melo *et al.* (2023)

A avaliação qualitativa das micrografias revela que as nanopartículas de ZnO exibem tamanhos que variam de 15,015 nm a 43,967 nm. Além disso, sua forma se assemelha a uma projeção esférica, conforme informado pelo fabricante. No que diz respeito às nanopartículas de TiO₂, elas exibem uma faixa de tamanho entre 16,919 nm e 48,612 nm. Ainda, em relação à sua morfologia, as partículas se assemelham a uma forma esférica ou elíptica, conforme relatado pelo fabricante.

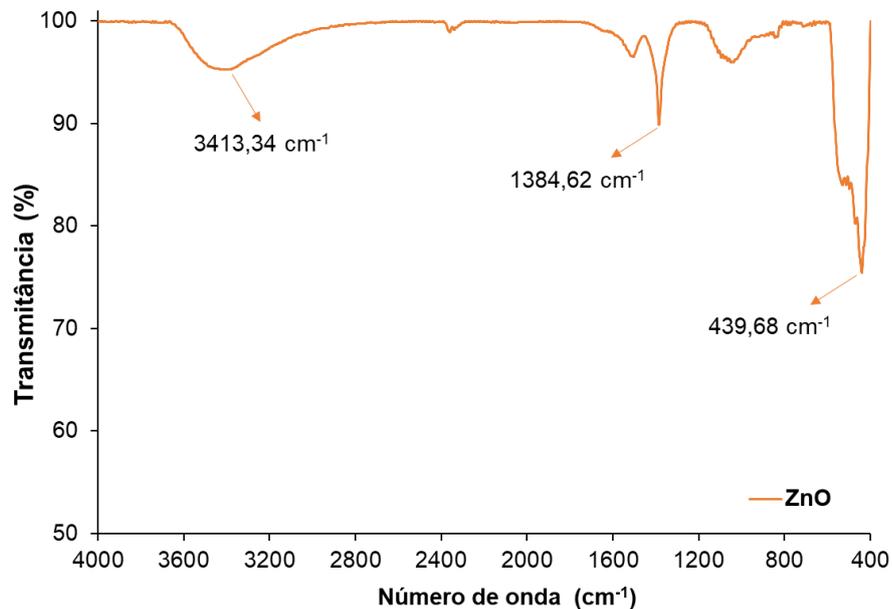
Portanto, através do ensaio de microscopia eletrônica de varredura foi possível comprovar novamente o tamanho nanométrico dos materiais utilizados nessa pesquisa, como também a uniformidade e a estrutura morfológica. Estes resultados obtidos corroboram com os encontrados no ensaio de DRX, onde o tamanho médio cristalino atingiu 26,89 nm para o ZnO e 41,85 nm para o TiO₂.

4.1.3.5 *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

O ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) é um método eficaz para analisar a composição química dos nanomateriais, aumentando assim a perspectiva sobre o material (ABAZARI; MAHJOUR; SANATI, 2014).

A estrutura wurtzita do nano-ZnO foi constatada na medição de FTIR (Figura 4.7) através de seus picos característicos (RAJA; RAMESH; GEETHA, 2018). Sendo que, o primeiro pico em 439,68 cm⁻¹ ocorre devido ao alongamento Zn-O, vibração característica da estrutura wurtzita. A banda de absorção em 3413,34 cm⁻¹ ocorre por efeito do alongamento polimérico O-H de H₂O. Já o pico em 1384,62 cm⁻¹ é atribuído por efeito da vibração de flexão de H₂O (H-O-H) nos nanocristais de ZnO. Os resultados obtidos apresentam similaridade com os alcançados por Mirza *et al.* (2023), Supin; Namboothiri; Vasundhara (2023), Raja; Ramesh; Geetha (2018) e Nagaraju *et al.* (2017).

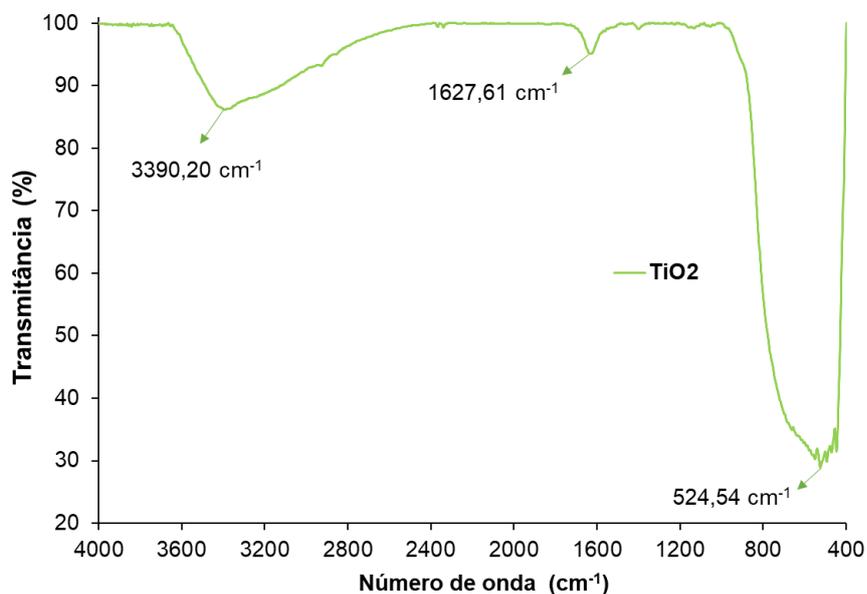
Figura 4.7 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* do óxido de zinco



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Nas nanopartículas de TiO_2 , o ensaio de FTIR (Figura 4.8) foi capaz de detectar a ligação química entre o Ti (titânio) e os átomos de O (oxigênio) (ABAZARI; MAHJOUR; SANATI, 2014). Como por exemplo, o modo de flexão Ti-O e estiramento O-Ti-O anatase pode ser observado na região de $524,54 \text{ cm}^{-1}$ (BAGHERI; SHAMELI; HAMID, 2012; AL-TAWEEL; SAUD, 2016; CHOUGALA *et al.*, 2017). Em $1627,61 \text{ cm}^{-1}$ pode ser constatado o estiramento de deformação-vibração Ti-OH (CHOUGALA *et al.*, 2017). A banda em $1627,61 \text{ cm}^{-1}$ pode referir-se também ao consumo de água saturada superficial pelas partículas de TiO_2 (CADORIN *et al.*, 2021; CHENG *et al.*, 2020; CHOUGALA *et al.*, 2017). A banda em $3390,20 \text{ cm}^{-1}$ é devida a grupos assimétricos e simétricos de tensão da hidroxila (-OH) (CADORIN *et al.*, 2021; CHOUGALA *et al.*, 2017; AL-TAWEEL; SAUD, 2016; BAGHERI; SHAMELI; HAMID, 2012).

Figura 4.8 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* do dióxido de titânio



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Como o informado pelo fabricante e detectado nos ensaios de espectroscopia de raios X por dispersão em energia e espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*, ambos os materiais apresentam um elevado grau de pureza.

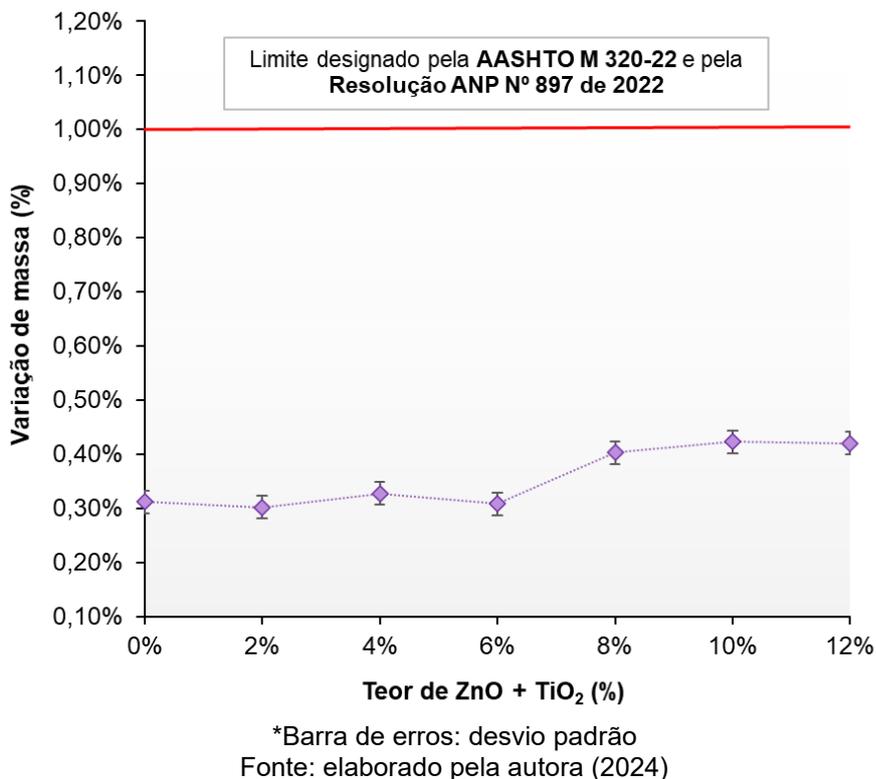
4.2 NANOMODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ASFÁLTICO POLIMÉRICO COM DIFERENTES TEORES ASSOCIADOS DE ZNO + TiO₂

Nesta seção são apresentados os resultados referentes à caracterização quanto ao envelhecimento a curto prazo (RTFOT), espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR), microscopia de fluorescência e difratometria de raios X (DRX), para o ligante de referência e todos os nanocompósitos desenvolvidos.

4.2.1 Caracterização quanto ao envelhecimento a curto prazo

Com o intuito de verificar a resistência ao envelhecimento a curto prazo dos novos nanocompósitos asfálticos produzidos, foi auferida a variação de massa de cada um e do ligante de referência. Na Figura 4.9, estão representados os resultados de perda de massa auferidos após ensaio de RTFOT.

Figura 4.9 - Resultados de variação de massa após ensaio RTFOT para o ligante de referência e os nanocompósitos produzidos

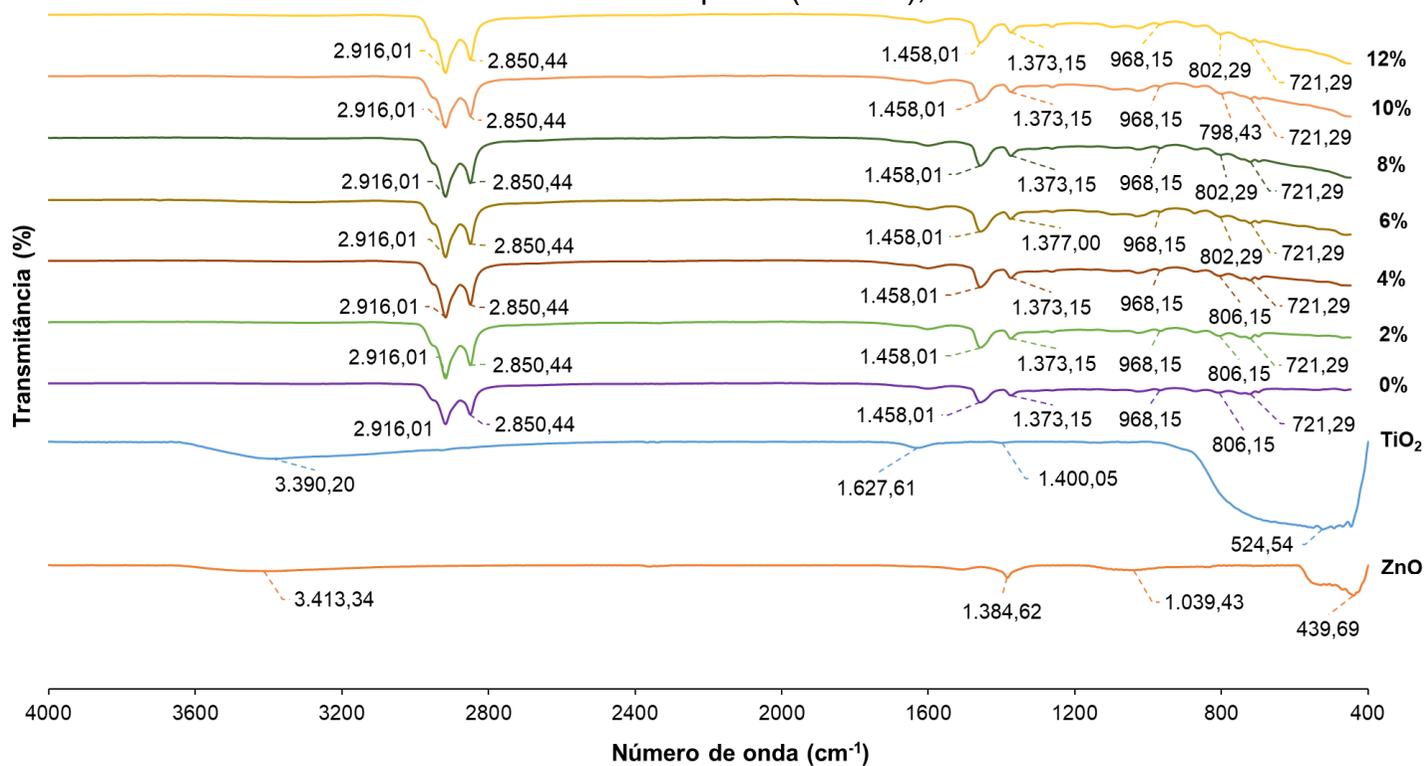


Através dos resultados é possível notar que a variação de massa dos nanocompósitos desenvolvidos está bem abaixo do limite estabelecido de 1% pela AASHTO M 320 (AASHTO, 2022a) e pela Resolução nº 897 da ANP (ANP, 2022). Os dados indicam, portanto, que a incorporação associada de nano óxido de zinco e nano dióxido de titânio não proporcionam perda de massa significativa após o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT).

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR)

A caracterização química dos nanocompósitos foi realizada por meio do ensaio de FTIR, na qual foi possível identificar se os nanomateriais causam alguma alteração na estrutura da matriz asfáltica. A Figura 4.10 a seguir, possui a representação dos resultados encontrados.

Figura 4.10 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* do ligante de referência e dos nanocompósitos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), e dos nanomateriais



Fonte: elaborado pela autora (2024)

É constatada nos primeiros comprimentos de onda (cm^{-1}) uma tendência na diminuição da transmitância com a elevação do teor de $\text{ZnO} + \text{TiO}_2$. Essa diminuição é ocasionada pelos picos de $439,69 \text{ cm}^{-1}$ (ZnO) e $524,54 \text{ cm}^{-1}$ (TiO_2). Já as linhas planas e os picos inferiores sugerem uma menor presença de hidróxido (OH) ou que o OH está em uma fase finalizada (YUNUS *et al.*, 2022).

O maior pico em $2.916,01 \text{ cm}^{-1}$ com alongamento de vibração no ligante asfáltico polimérico nanomodificado com 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12% de $\text{ZnO} + \text{TiO}_2$, nesta ordem, é atribuído ao grupo funcional C-H (YUNUS *et al.*, 2022). Os picos em $2850,44 \text{ cm}^{-1}$ e $1458,01 \text{ cm}^{-1}$ são associados à vibração assimétrica e simétrica de estiramento da ligação simples C-H, originada do agente de acoplamento silano (LIANG *et al.*, 2016). E os picos em torno de $1373,15 \text{ cm}^{-1}$ representam a vibração de flexão –OH (LIANG *et al.*, 2016).

Esses resultados são corroborados por Spínola (2023), Broering, Melo & Manfro (2022), Broering (2020) e Manfro (2022), que utilizaram uma matriz semelhante. Portanto, foi constatada que a incorporação associada de ZnO e TiO_2 não provoca alterações químicas significativas na matriz asfáltica.

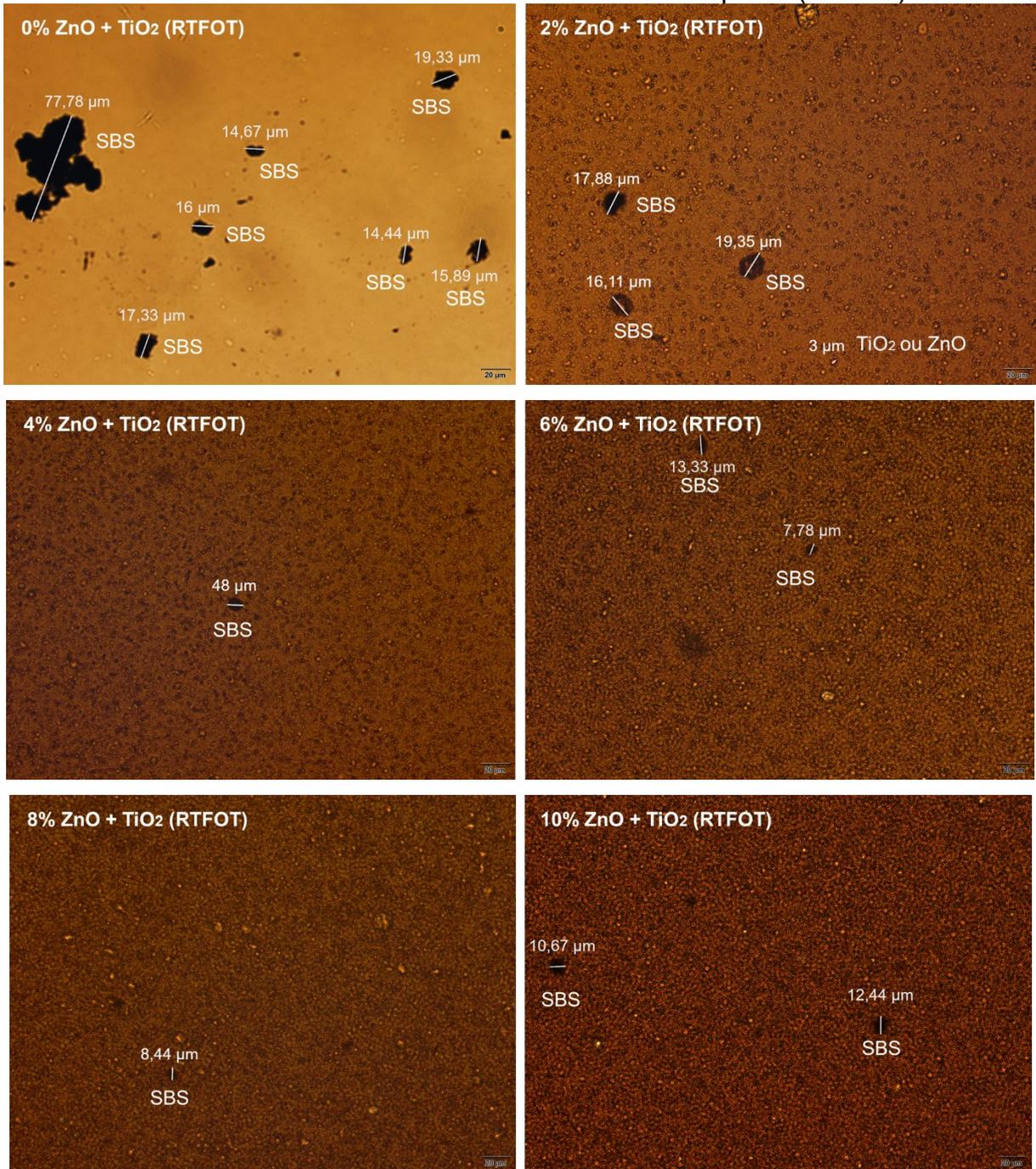
4.2.3 Microscopia de fluorescência

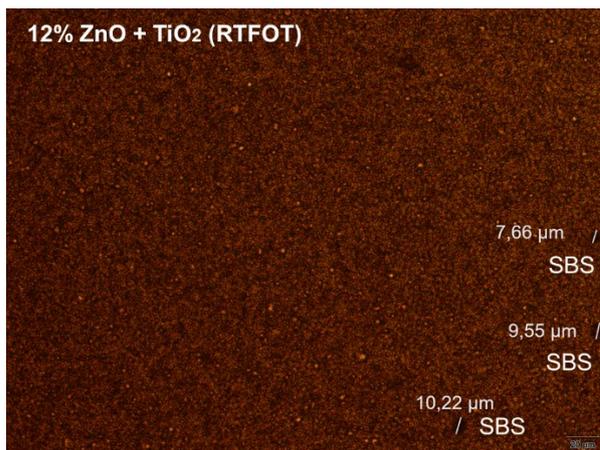
As análises de fluorescência, executadas por meio de microscópio eletrônico, tiveram como objetivo identificar algum indicativo de dispersão do SBS e dos nanomateriais na matriz asfáltica polimérica. Além disso, esse ensaio permitiu observar se houve alguma interação entre os nanomateriais e a cadeia polimérica.

4.2.3.1 *Microscopia de campo claro*

A microscopia de campo claro foi efetuada com ampliação de 40 vezes, para todos os nanocompósitos sob a condição de envelhecimento a curto prazo (RTFOT). As imagens capturadas para cada teor de incorporação podem ser visualizadas, a seguir, na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Microscopia de campo claro dos nanocompósitos e do ligante de referência no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT)





Fonte: elaborado pela autora (2024)

Na Figura 4.11, na representação do ligante de referência “0% ZnO + TiO₂ (RTFOT)”, observa-se a presença de um grande aglomerado de SBS com tamanho de 77,78 μm, bem como vários outros aglomerados menores. À medida que se avança na incorporação de nanomateriais na matriz asfáltica, verifica-se uma diminuição no tamanho desses aglomerados, além de uma distribuição mais uniforme na matriz asfáltica. Isso fica notável na representação do maior teor de incorporação investigado nesta pesquisa, “12% ZnO + TiO₂ (RTFOT)”, na qual o tamanho máximo do aglomerado de SBS no nanocompósito é reduzido para cerca de 10,22 μm, representando uma diminuição de 86,86% quando comparado com o maior aglomerado de SBS presente no ligante de referência.

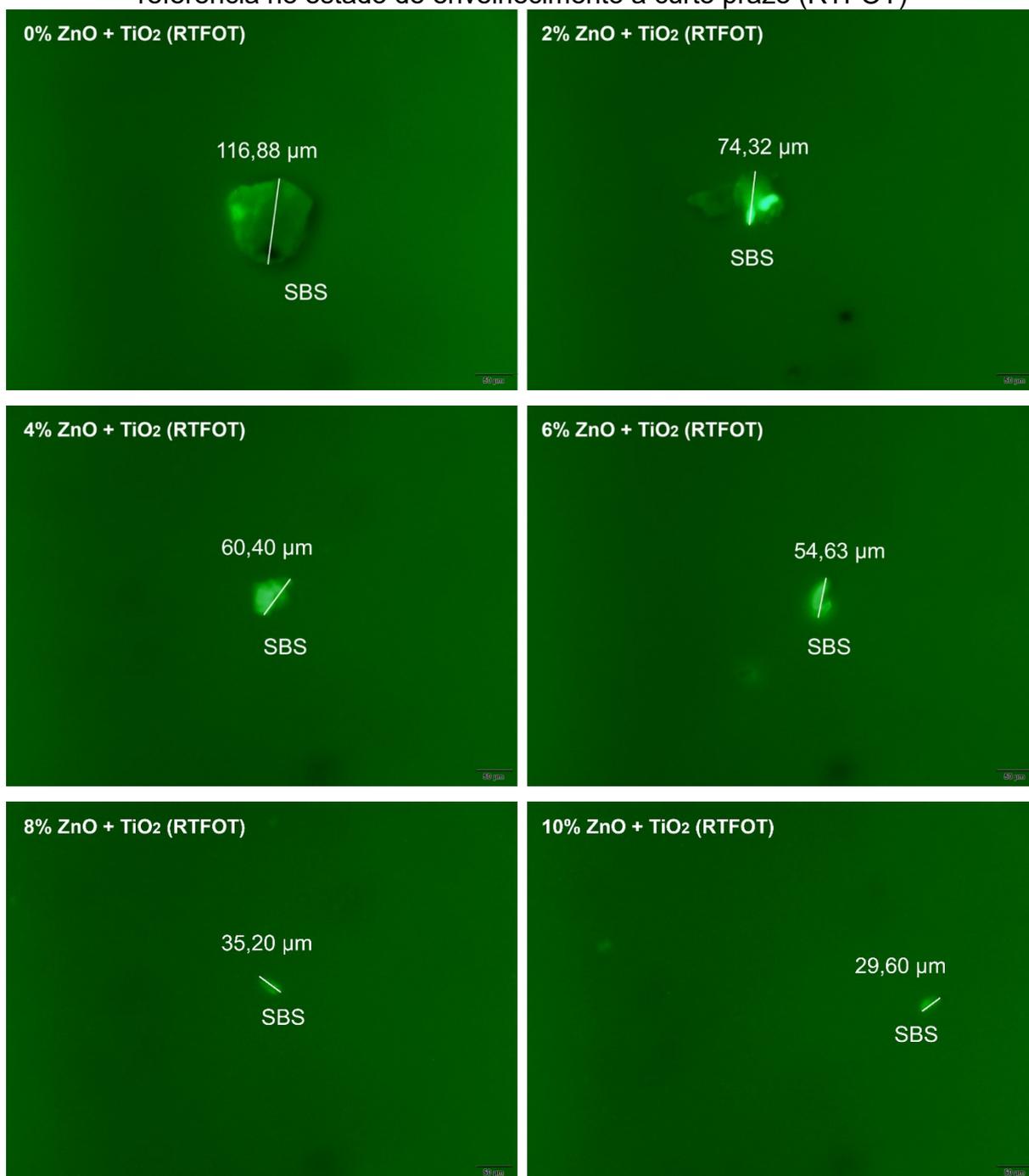
Esse comportamento apresentado, pode ser atribuído à elevada concentração de nanomateriais, que favorece uma dispersão mais eficiente do SBS na matriz asfáltica, evitando assim a formação de aglomerações. Além do mais, outro aspecto que pode ter colaborado para a dispersão do SBS na matriz asfáltica é o processo de nanomodificação do ligante asfáltico que é realizado mediante o emprego de um misturador de alto cisalhamento (título 3.2.1).

Já quanto à distribuição dos nanomateriais na matriz asfáltica, como pode ser visto na Figura 4.11, ela se mantém adequada, mesmo com o aumento do teor de ZnO + TiO₂, sem promover aglomerações visíveis à técnica empregada.

4.2.3.1 Microscopia de fluorescência

A microscopia de fluorescência com aplicação de luz azul foi desempenhada com aproximação de 20 vezes, em todos os nanocompósitos sob a condição de envelhecimento a curto prazo (RTFOT). As imagens capturadas podem ser visualizadas, a seguir, na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Microscopia de fluorescência dos nanocompósitos e do ligante de referência no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT)





Fonte: elaborado pela autora (2024)

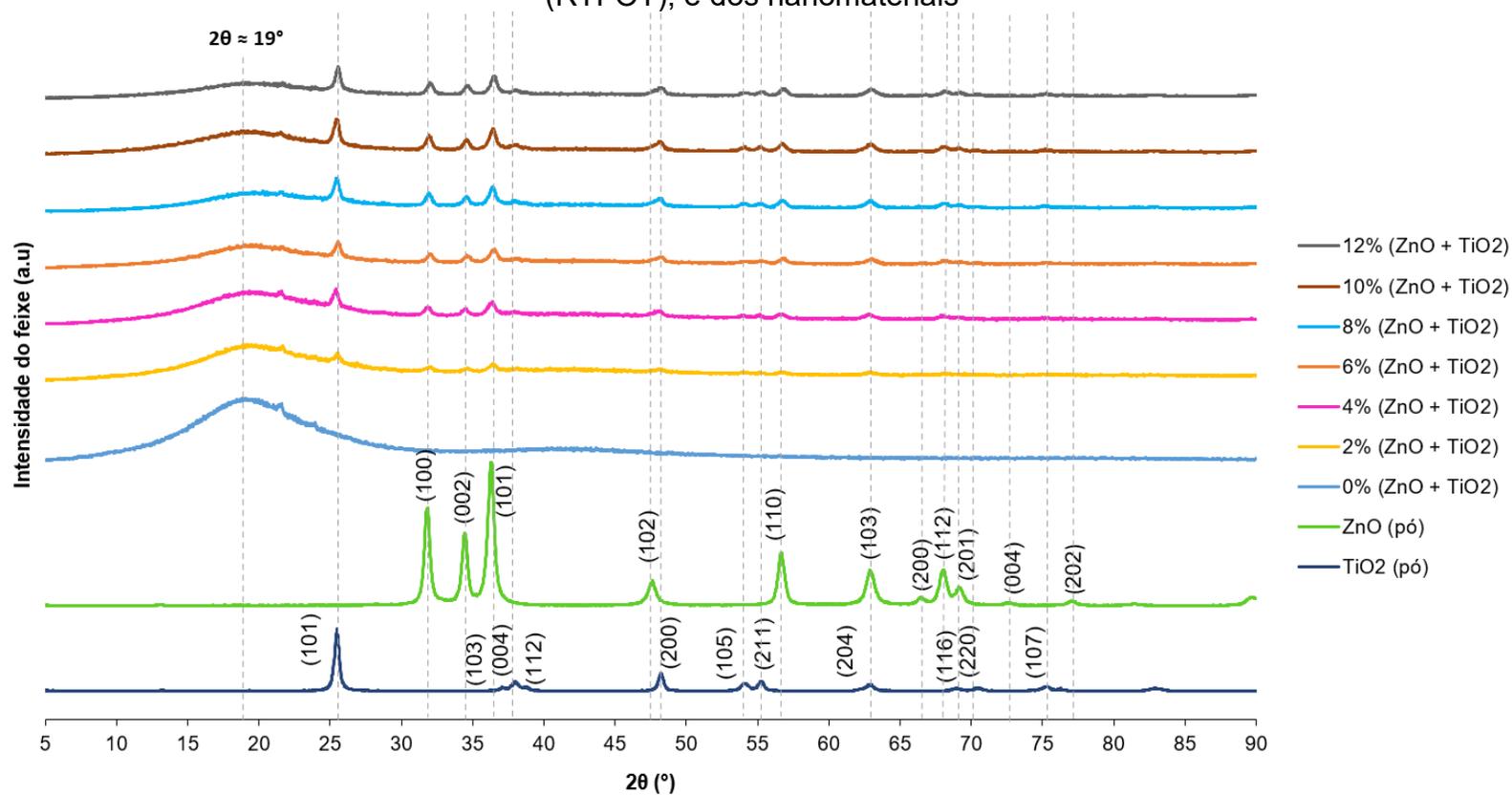
A partir da Figura 4.12, torna-se evidente que apenas o SBS emite fluorescência dentro da matriz asfáltica. No ligante de referência “0% ZnO + TiO₂ (RTFOT)”, é possível observar uma aglomeração de SBS com um tamanho de 116,88 μm. À medida que o teor de incorporação de ZnO + TiO₂ aumenta no ligante de referência, nota-se uma tendência de diminuição no tamanho dessas aglomerações, alcançando uma redução de até 77,28% (26,56 μm) ao atingir o teor de “12% ZnO + TiO₂ (RTFOT)”.

Portanto, o comportamento apresentado pelo SBS tanto no ligante de referência quanto nos nanocompósitos é consistente com o observado na microscopia de campo claro. Em outras palavras, à medida que o teor de incorporação de ZnO + TiO₂ aumenta, há uma indicação de redução no tamanho das aglomerações de partículas de SBS. Isso aponta, mais uma vez, para um indicativo de maior dispersão do SBS na matriz asfáltica quando os nanomateriais estão presentes. Além do mais, o processo de nanomodificação do ligante asfáltico mediante o emprego de alto cisalhamento possivelmente também pode ter colaborado para a dispersão do SBS na matriz asfáltica, conforme já mencionado anteriormente.

4.2.4 Difractometria de raios X (DRX)

A avaliação da estrutura cristalina dos nanocompósitos foi realizada por meio do ensaio de difratometria de raios X. Na Figura 4.13 estão representados os resultados atingidos.

Figura 4.13 - Difractometria de raios X do ligante de referência e dos nanocompósitos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT), e dos nanomateriais



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Referente a difratometria de raios X apresentada na Figura 4.13, é notório a presença de um amplo pico na região próxima a $2\theta = 19^\circ$, que se refere a uma estrutura padrão amorfa de hidrocarbonetos saturados geralmente encontrada em materiais asfálticos (SPÍNOLA, 2023; BROERING; MELO; MANFRO, 2022; BROERING, 2020).

À medida que o percentual de óxido de zinco se eleva nos nanocompósitos desenvolvidos, tornam-se mais visíveis, principalmente, os picos nas regiões hkl associadas a 101 e 100. Esses picos são os mais intensos da estrutura cristalina do ZnO e tornam-se mais pronunciados a partir da composição com 4% de ZnO + TiO₂. Indicando assim, a presença de uma fase semicristalina do ZnO no ligante asfáltico nanomodificado.

No que diz respeito ao aumento do percentual de TiO₂ nos nanocompósitos elaborados, destaca-se o pico na região hkl associada a 100, que é característico da estrutura cristalina do TiO₂ e também o de maior intensidade. A partir da composição com 4% de ZnO + TiO₂, esse pico se torna mais proeminente, evidenciando a presença de uma fase semicristalina do TiO₂ no ligante asfáltico nanomodificado.

Apesar da incorporação das fases semicristalinas nos nanocompósitos, a presença de nano-ZnO e nano-TiO₂ não provoca transformações na estrutura polimérica do ligante asfáltico de referência.

4.3 OBTENÇÃO DO PERCENTUAL ÓTIMO DE ZNO + TIO₂

Nesta seção estão expostos os resultados da condutividade térmica e das propriedades reológicas dos nanocompósitos produzidos, além da determinação do teor de ZnO + TiO₂ com desempenho ótimo e da performance quanto à estabilidade ao armazenamento do ligante de referência e do ligante nanomodificado com teor otimizado.

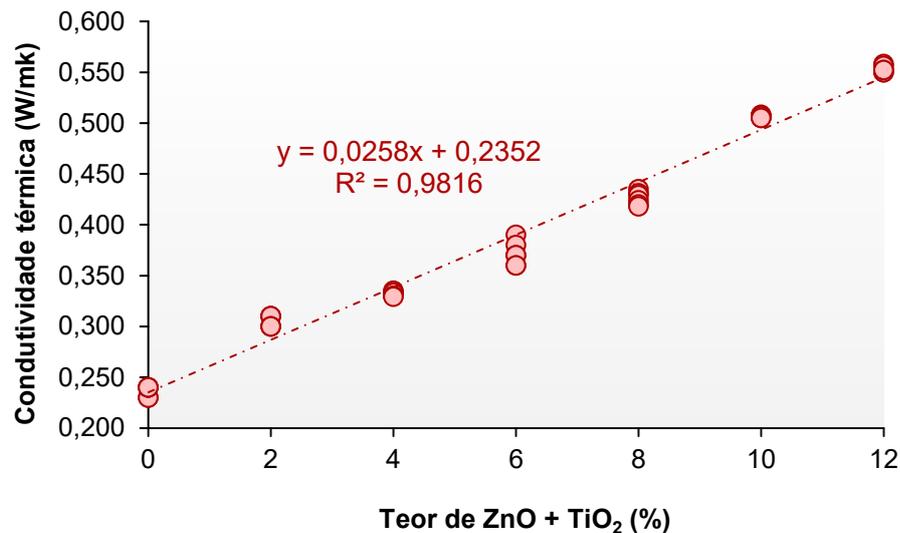
4.3.1 Ensaio de condutividade térmica

A condutividade térmica da matriz asfáltica e dos nanocompósitos desenvolvidos foi auferida com o intuito de determinar se as propriedades condutoras dos semicondutores são herdadas pela matriz asfáltica. Propriedades estas, que

podem favorecer a capacidade de reparação (*healing*) ao dano por fadiga da mistura asfáltica.

O ensaio de condutividade térmica foi realizado sob temperatura controlada de 25 °C com desvio padrão de ± 5 °C. Os resultados podem ser observados na Figura 4.14, a seguir.

Figura 4.14 - Condutividade térmica do ligante de referência e dos nanocompósitos desenvolvidos no estado de envelhecimento a curto prazo (RTFOT)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

É possível notar que conforme o teor de semicondutores na matriz asfáltica aumenta, a condutividade térmica do ligante asfáltico também se eleva. Levando-se como referência o ligante modificado por polímero, o teor de 2% de ZnO + TiO₂ apresentou um aumento de 21,94% na capacidade de condução térmica e para o maior teor de incorporação (12% de ZnO + TiO₂) a elevação foi de 131,63%.

Broering (2020) e Spínola (2023) também utilizaram a mesma matriz asfáltica em suas pesquisas, na qual obtiveram 0,1896 W/mK e 0,2228 W/mK, respectivamente, na média das leituras da condutividade térmica do ligante de referência. Neste estudo, a média das leituras do ligante de referência atingiu o valor de 0,2352 W/mk, um resultado que se alinha com as descobertas anteriormente relatadas por Broering (2020) e Spínola (2023).

No que diz respeito a incorporação de nanomateriais na matriz asfáltica, Broering (2020) atingiu um aumento de condução por percentual de nano-Al₂O₃ de 0,00296 W/mK/%_{nano}. Em contrapartida, Spínola (2023), que utilizou nanoplaquetas de

grafeno industrial, alcançou uma elevação na condução térmica na proporção de 0,0224 W/mK/%_{nano}. Já a adição de associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ na mesma matriz asfáltica angariou uma taxa de condução de 0,0258 W/mK/%_{nano}. Essa taxa representou um acréscimo de 771,62% se comparado com a incorporação de nano alumina (Al₂O₃) e 15,18% maior que à adição de nanoplacas de grafeno industrial.

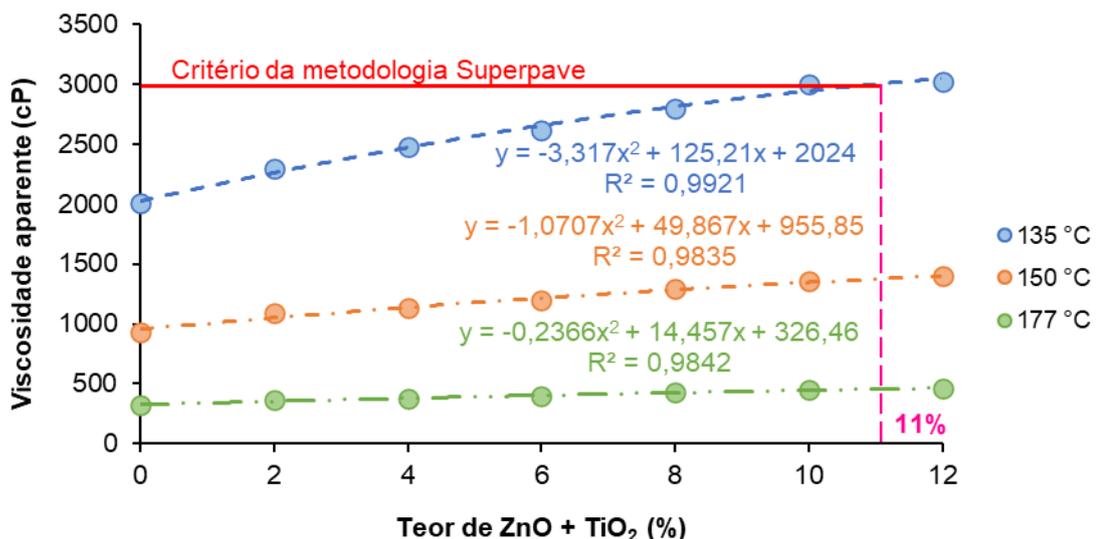
Portanto, a partir dos dados apresentados infere-se que os nanomateriais conseguiram transferir as suas propriedades condutoras para o ligante asfáltico. Comportamento esse que pode contribuir para uma maior capacidade de reparação da mistura asfáltica.

4.3.2 Ensaios de caracterização reológica

4.3.2.1 Viscosidade aparente

O comportamento da viscosidade aparente em função do teor de adição de nanomateriais, nas temperaturas de 135 °C, 150 °C e 177 °C, pode ser observado na Figura 4.15 a seguir.

Figura 4.15 - Viscosidade aparente *versus* teor de incorporação de ZnO e TiO₂



Fonte: elaborado pela autora (2024)

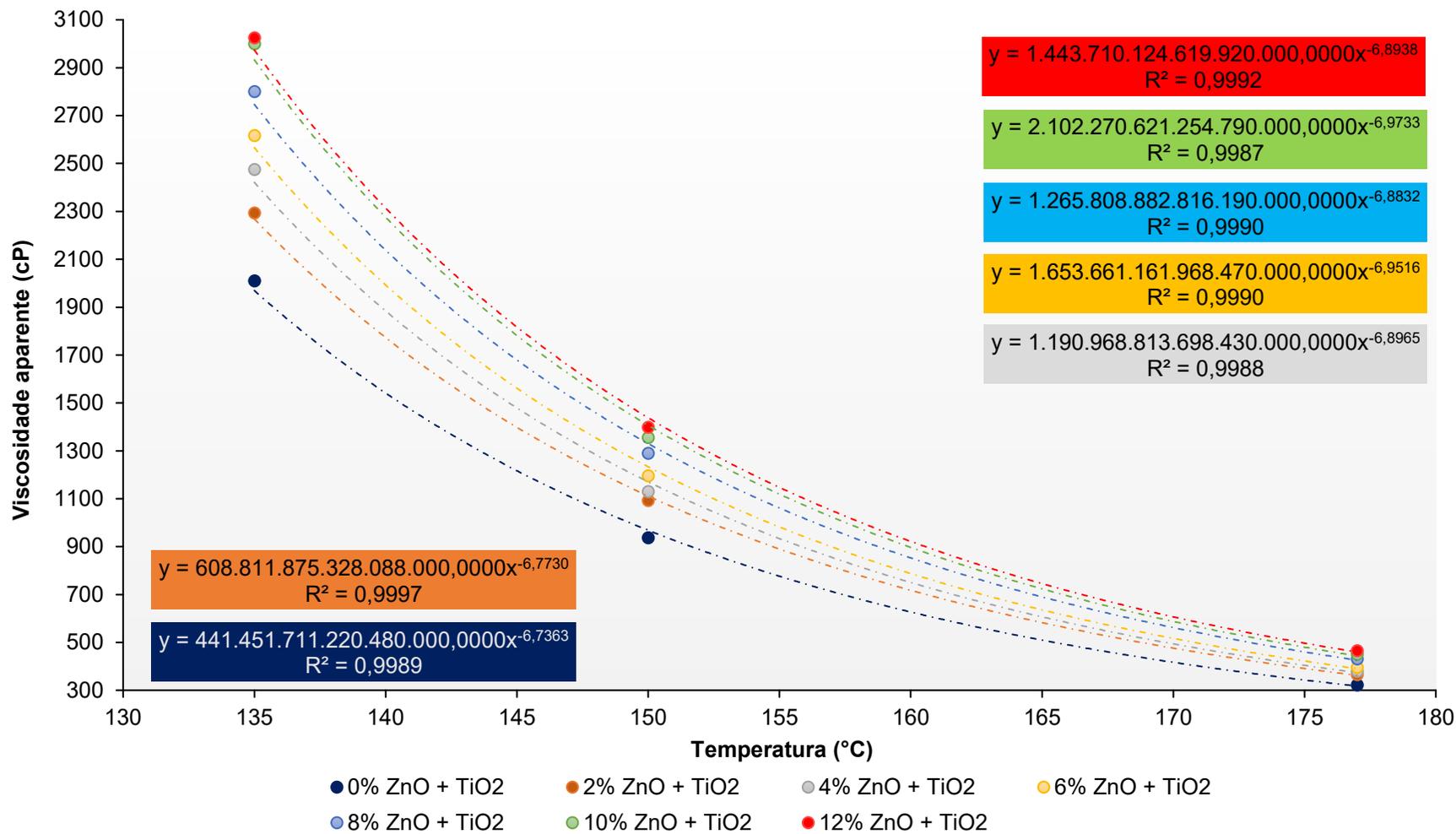
Através do comportamento das linhas de tendência, fica perceptível, principalmente, na menor temperatura de análise (135 °C), que a viscosidade se eleva conforme ocorre o aumento de nanomateriais no ligante asfáltico polimérico, obtendo

assim, uma maior resistência ao escoamento, elevada rigidez e uma maior capacidade de suporte de deformações em altas temperaturas (HU *et al.*, 2023). Neto *et al.* (2022), Saltan, Terzi e Karahancer (2019), Hamedi, Nejad e Oveisi (2016) verificaram o mesmo comportamento em seus estudos com o ZnO e HU *et al.* (2023), Ameli *et al.* (2020) e Shafabakhsh e Ani (2015) com o TiO₂.

Um dos critérios do programa Superpave, no que se refere a usinagem do ligante asfáltico, estabelece um limite de viscosidade de 3,0 Pa.s (3000 cP ou 30 Poise) a 135 °C para garantir a trabalhabilidade do ligante asfáltico (ASPHALT INSTITUTE, 2001). Deste modo, conforme a linha de tendência traçada para 135 °C tem-se que os ligantes asfálticos com teor de incorporação a partir de 11% de ZnO e TiO₂ se enquadram acima do limite estabelecido.

Em consonância com o aumento de viscosidade e com a incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico polimérico, observa-se também uma propensão na elevação da temperatura de usinagem e de compactação das misturas asfálticas. Para o procedimento de usinagem do ligante de referência, a temperatura adotada será de 162,5 °C ($\pm 2,5$ °C) e para o procedimento de compactação, a temperatura mínima de 145 °C, ambas recomendadas pela fornecedora. Como a viscosidade aumenta com a incorporação de nanomateriais e o intuito é chegar na mesma viscosidade do ligante de referência nas temperaturas recomendadas, foi traçada a curva de viscosidade (Figura 4.16) para cada percentual, para assim determinar as temperaturas ideais de compactação e usinagem para cada nanocompósito.

Figura 4.16 - Curva de viscosidade para o ligante de referência e cada nanocompósito



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Na Tabela 4.10 a seguir, tem-se as temperaturas ideais dos ligantes nanomodificados para atingir a mesma viscosidade do ligante de referência nas temperaturas recomendadas pelo fabricante, e também a temperatura de aquecimento dos agregados, que será 10 °C acima da temperatura de usinagem do ligante.

Tabela 4.10 - Temperaturas de usinagem ligante asfáltico e agregados e de compactação da mistura asfáltica para cada percentual de incorporação de ZnO + TiO₂

Teor de ZnO + TiO ₂	Temperatura (°C)		
	Usinagem do ligante asfáltico (viscosidade ligante: 564,82 cP)	Usinagem dos agregados	Compactação da mistura asfáltica (viscosidade ligante:1216,91 cP)
0%	162,5 ¹	172,5	145,0 ¹
2%	165,76	175,76	148,00
4%	166,72	176,72	149,16
6%	167,84	177,84	150,29
8%	169,88	179,88	151,95
10%	170,97	180,97	153,15
12%	171,79	181,79	153,69

¹Temperaturas recomendadas pela empresa fabricante do ligante asfáltico.

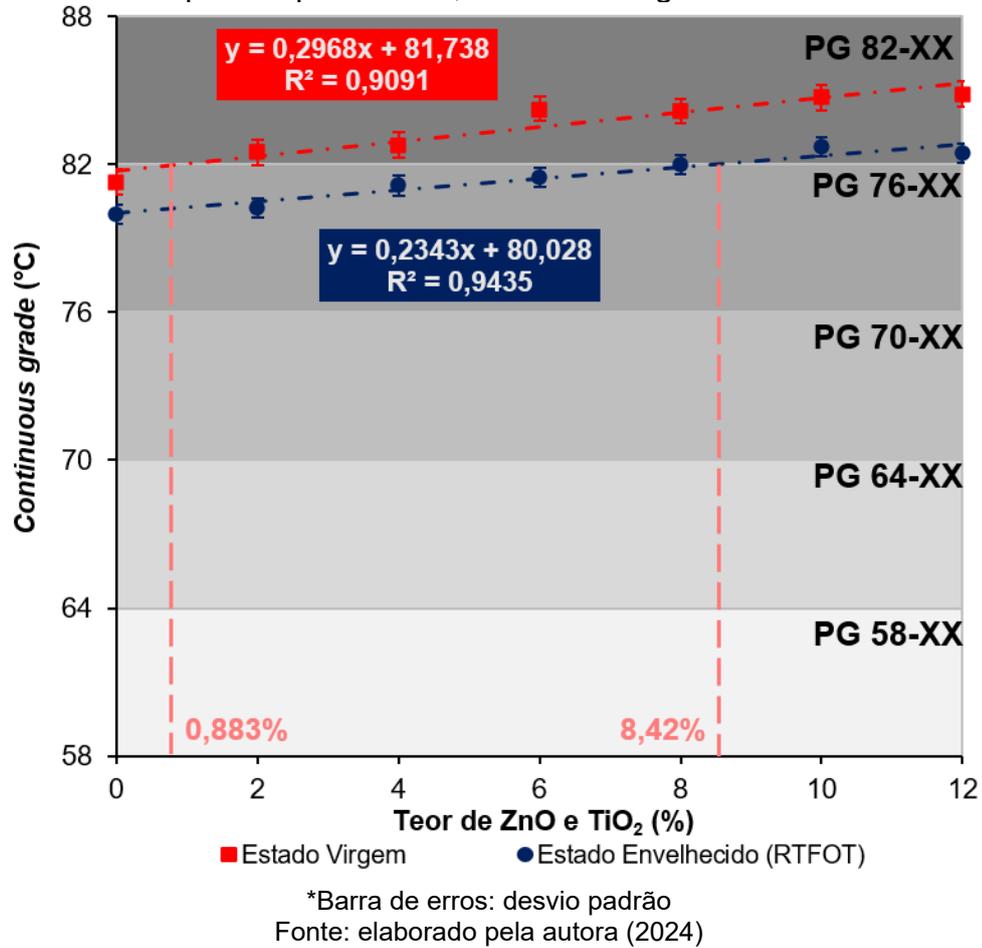
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Para o teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂, o intuito também será chegar na mesma viscosidade referente as temperaturas estabelecidas pelo o fabricante.

4.3.2.2 *Grau de desempenho (PG)*

Quanto à análise do impacto do óxido de zinco e do dióxido de titânio na classificação PG das matrizes asfálticas, a Figura 4.17 exhibe os resultados dos ensaios executados na faixa de temperatura de 58 °C a 88 °C dos nanocompósitos, em seus estados virgem e envelhecido. Além disso, o APÊNDICE A contém as curvas do $|G^*|/\sin \delta$ em diferentes temperaturas de ensaio para as condições virgens e envelhecidas a curto prazo, complementando as análises desta seção.

Figura 4.17 - *Performance Grade* (PG) para o ligante de referência e todos os nanocompósitos produzidos, no estado virgem e envelhecido



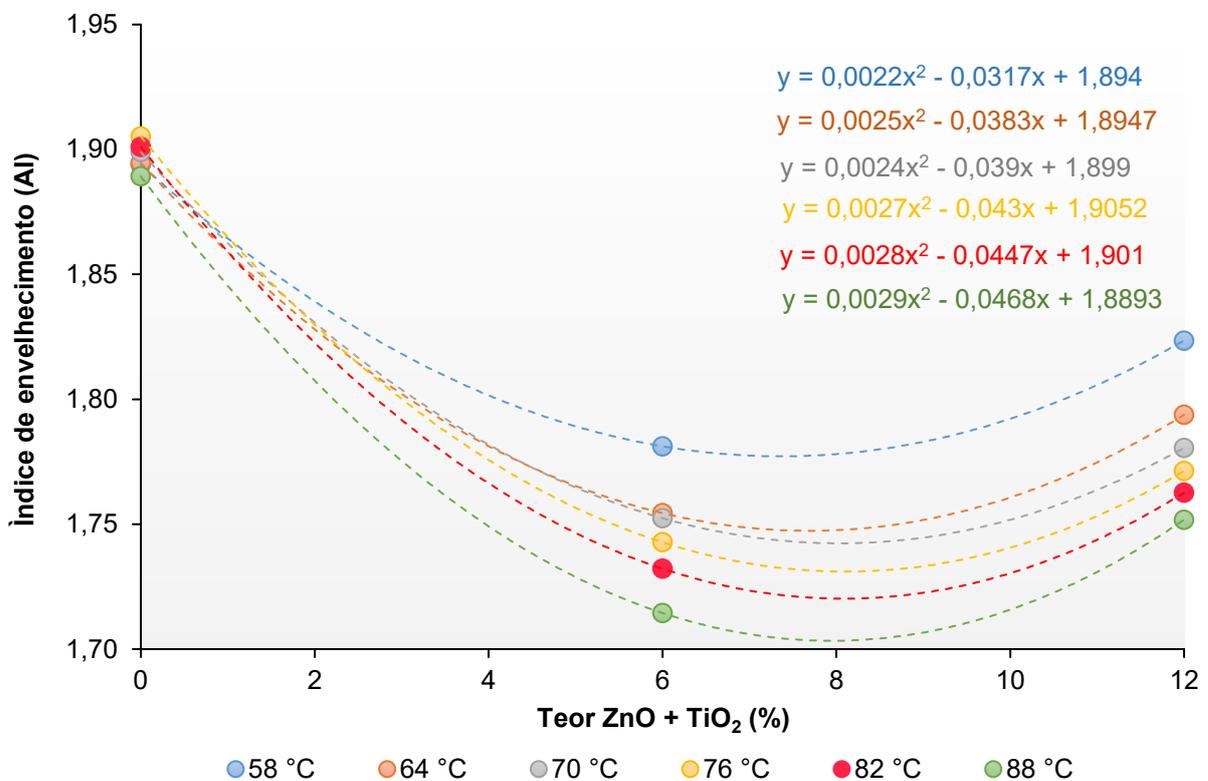
Na condição virgem, é notório a elevação do grau PG a partir da adição de 0,883% de nanomateriais, a transição da classificação do ligante asfáltico sai de um PG 76-XX para um PG 82-XX. Já na análise de envelhecimento a curto prazo, observa-se um aumento no grau PG, indo de PG 76-XX para PG 82-XX, a partir da incorporação de 8,42% de nanomateriais. Ressalta-se ainda, que a taxa de crescimento da resistência às altas temperaturas tanto no estado virgem como no estado envelhecido é de 0,2968 °C/%_{nano} e 0,2343 °C/%_{nano}, respectivamente.

Portanto, fica claro que a inserção associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ na matriz asfáltica eleva a temperatura de falha do ligante asfáltico, validando os resultados obtidos por Günay e Ahmedzade (2020), Cadorin *et al.* (2021), Filho *et al.* (2019) e Babagoli *et al.* (2022) com relação ao nano-TiO₂ e também os resultados de Neto *et al.* (2022) e Yunus *et al.* (2018) quanto ao nano-ZnO.

4.3.2.2.1 Índice de envelhecimento

Com base nos resultados de $|G^*|/\text{sen } \delta$ do ligante de referência e dos nanocompósitos, tanto no estado virgem como no estado envelhecido a curto prazo (RTFOT), foi possível determinar o índice de envelhecimento dos ligantes asfálticos. Contudo, devido à sensibilidade do ensaio, os índices de envelhecimento foram calculados somente para os teores de 0%, 6% e 12%. A seguir, na Figura 4.18, pode-se observar a ilustração do comportamento do índice de envelhecimento.

Figura 4.18 - Índice de envelhecimento (AI) *versus* teor de incorporação de $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}$ para todas as temperaturas de análise



Fonte: elaborado pela autora (2024)

A partir da Figura 4.18, torna-se evidente que a incorporação de nanomateriais proporciona, comparativamente ao ligante de referência, uma tendência de redução do índice de envelhecimento. Índices de envelhecimento inferiores indicam uma maior resistência à oxidação a curto prazo nos nanocompósitos desenvolvidos, resultando em uma maior extensão da sua vida útil.

De acordo com Neto *et al.* (2022) as nanopartículas de óxido de zinco, devido a sua grande área superficial, atuaram como antioxidante na matriz asfáltica,

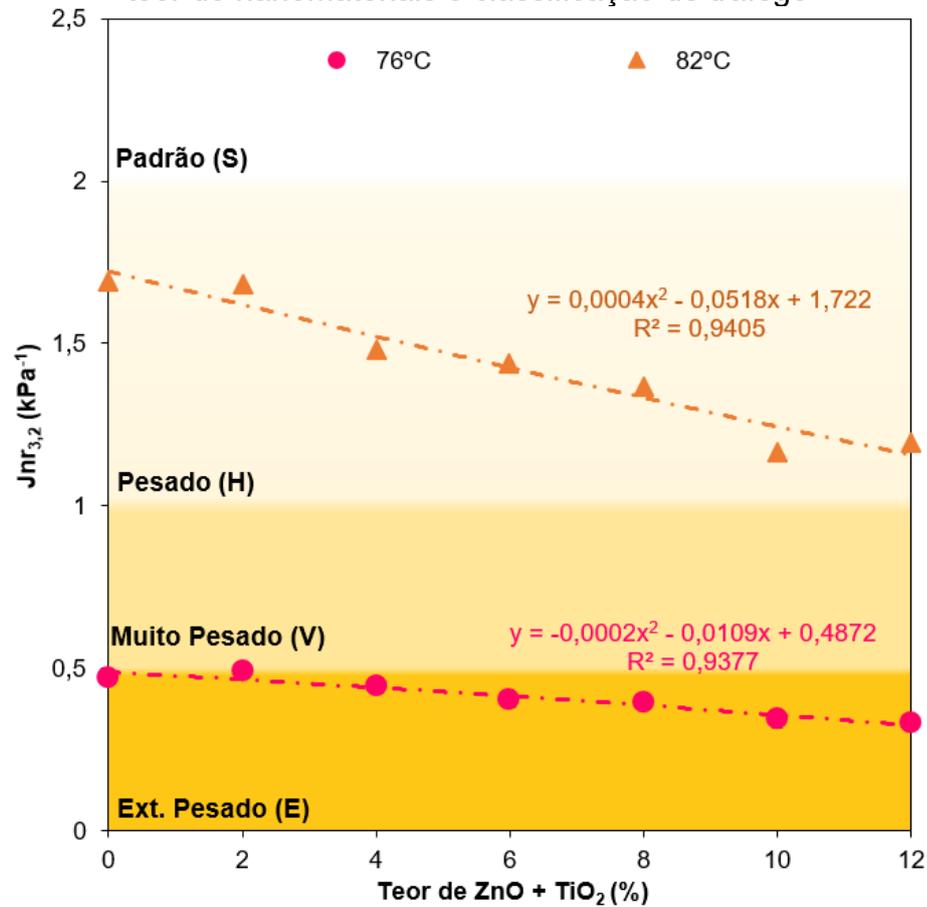
aumentando, assim, a resistência ao envelhecimento (IA). Filho *et al.* (2019) constatou que as nanopartículas de dióxido de titânio elevaram a resistência ao envelhecimento devido à sua maior área superficial, apresentando assim, uma diminuição do índice de envelhecimento e uma menor oxidação. Por outro lado, Cadorin *et al.* (2021) relataram que a adição de nano-TiO₂ completou a porosidade do ligante asfáltico em escala nanométrica, tornando-o mais impermeável e, conseqüentemente, menos suscetível à volatilização e à oxidação.

Como resultado, pode-se concluir também que a extensa área superficial e a forte energia de ligação das nanopartículas garantem uma significativa capacidade de adsorção no interior da matriz, evitando que os compostos oleosos do ligante sejam liberados, mantendo-se aderidos à superfície sólida das nanopartículas (CADORIN *et al.*, 2021; MANFRO, 2022; BROERING, MELO; MANFRO, 2022). Esse comportamento contribui para prolongar a durabilidade da mistura asfáltica e pode gerar economias financeiras.

4.3.2.3 *Análise da suscetibilidade à deformação permanente do material através do ensaio de fluência e recuperação sob múltiplas tensões (MSCR)*

O comportamento da compliância não recuperável (J_{nr}) na tensão de 3,2 kPa em função do percentual de incorporação de ZnO + TiO₂ e o enquadramento dos nanocompósitos e do ligante de referência na classificação de tráfego estabelecida pela AASHTO M 332 (AASHTO, 2020a), estão representados na Figura 4.19.

Figura 4.19 - Comportamento da compliância não recuperável ($J_{nr3,2}$) em função do teor de nanomateriais e classificação de tráfego



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Em ambas as temperaturas de serviço (76 °C e 82 °C) verifica-se que com o aumento do teor de nanomateriais no ligante asfáltico há uma diminuição do $J_{nr3,2}$, o que significa uma elevação na resistência à deformação do ligante asfáltico. Com isso, pode-se inferir que a adição associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ aumentam a rigidez do ligante asfáltico e a resistência contra deformação permanente. Comportamento semelhante foi observado por Ameli *et al.* (2020), Günay e Ahmedzade (2020) com o nano-TiO₂ e por Neto *et al.* (2022) com o nano-ZnO.

Portanto, a classificação dos nanocompósitos desenvolvidos quanto ao grau PG (*Performance Grade*) e o nível de tráfego suportado, pode ser observada na Tabela 4.11. Nas duas temperaturas ensaiadas, os nanocompósitos mantêm a mesma classificação quanto ao nível de tráfego do ligante de referência.

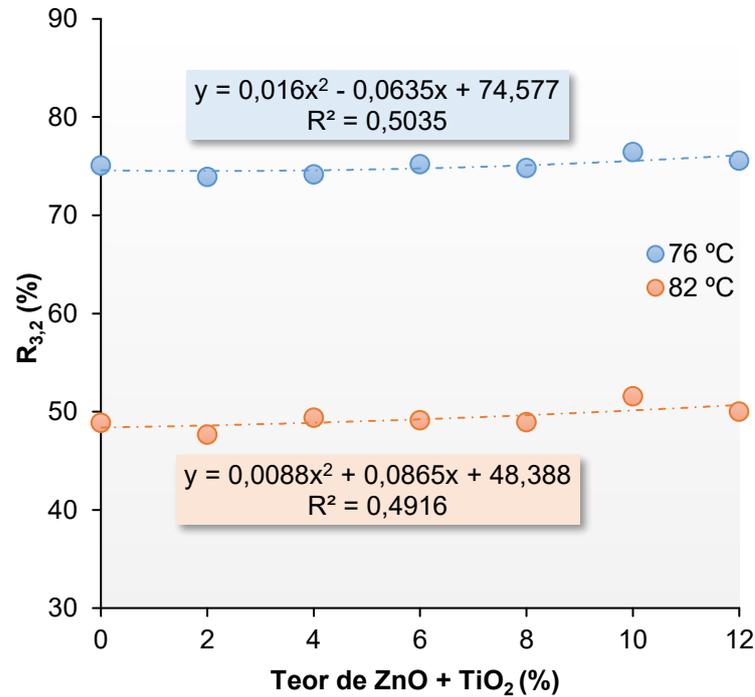
Tabela 4.11 - Classificação grau PG após o ensaio de MSCR para os resíduos do RTFOT

Ligante asfáltico após RTFOT	Classificação	
	PG	PG após MSCR
0% ZnO+TiO ₂	PG 76-XX	PG 76 E-XX
2% ZnO+TiO ₂	PG 76-XX	PG 76 E-XX
4% ZnO+TiO ₂	PG 76-XX	PG 76 E-XX
6% ZnO+TiO ₂	PG 76-XX	PG 76 E-XX
8% ZnO+TiO ₂	PG 76-XX	PG 76 E-XX
10% ZnO+TiO ₂	PG 82-XX	PG 82 H-XX
12% ZnO+TiO ₂	PG 82-XX	PG 82 H-XX

Fonte: elaborado pela autora (2024)

No que diz respeito ao percentual de recuperação (%R) para o nível de tensão de 3,2 kPa (conforme representado na Figura 4.20), nota-se uma correlação de Pearson moderada à temperatura de 76 °C e uma correlação de Pearson fraca à temperatura de 82 °C com o percentual de incorporação do ZnO + TiO₂. A tendência, em ambas as temperaturas, se manteve praticamente constante, só com um mínimo aumento, e essa própria tendência de aumento pode ser devido ao SBS presente no ligante de referência (GÜNAY; AHMEDZADE, 2020). Pois, o nano-ZnO e o nano-TiO₂ são materiais particulados que não possuem nenhuma propriedade de elasticidade (NETO *et al.*, 2022; GÜNAY; AHMEDZADE, 2020). Entretanto, conforme constatado na microscopia de fluorescência, a maior dispersão do SBS na matriz asfáltica após o processo de nanomodificação, possivelmente pode ter contribuído para a pequena tendência de elevação do percentual de recuperação (%R) comparativamente ao ligante de referência.

Figura 4.20 - Percentual de recuperação (%R_{3,2}) em função do teor de nanomateriais no ligante asfáltico



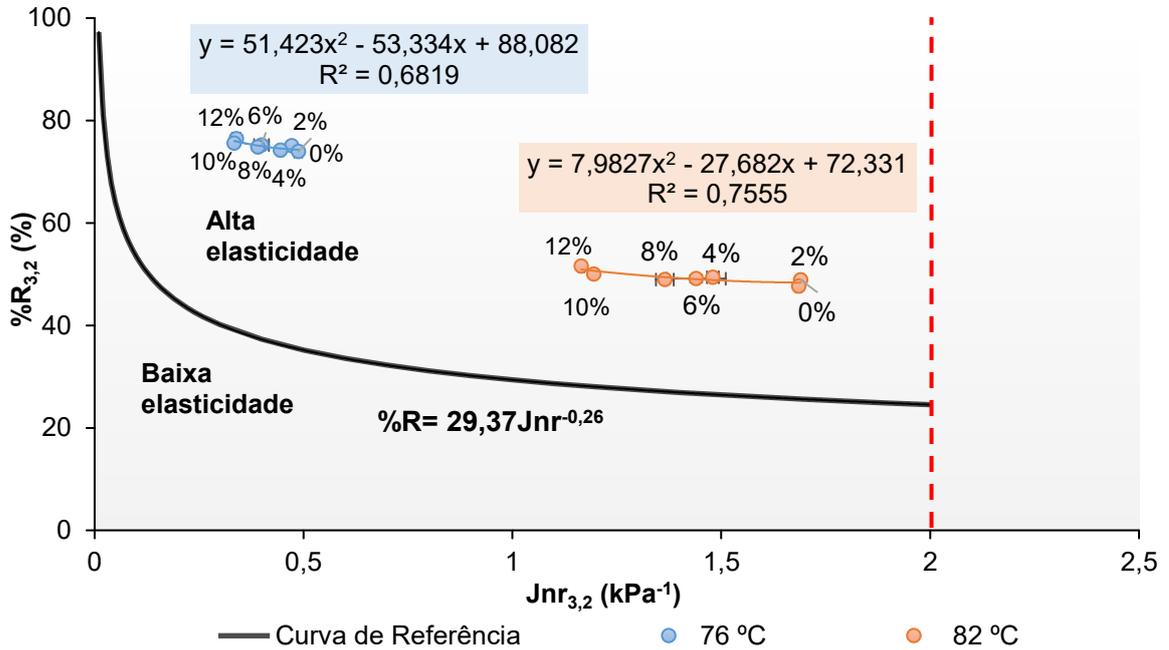
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Por meio da Equação 4.1, estabelecida pelas normativas AASHTO T 350 (AASHTO, 2019) a AASHTO R 92 (AASHTO, 2018a), foi verificado se a nanomodificação mantém ou aumenta o nível de elasticidade do ligante asfáltico polimérico. Essa equação estabelece uma curva que divide o gráfico (%R_{3,2} x Jnr_{3,2}) em duas zonas, sendo a zona superior classificada como “Alta elasticidade” e a zona inferior como “Baixa elasticidade” (Figura 4.21). Esse método, portanto, estabelece a classificação do ligante asfáltico quanto à elasticidade, e é conveniente apenas para ligantes que possuem Jnr_{3,2} inferiores a 2 kPa⁻¹.

$$\%R = 29,37 \times \text{Jnr}^{-0,26}$$

(4.1)

Figura 4.21 - Classificação do ligante de referência e dos nanocompósitos quanto à elasticidade



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Sendo assim, é evidente através da Figura 4.21 que a modificação do ligante asfáltico polimérico, para ambas as temperaturas ensaiadas (76 °C e 82 °C), manteve a classificação como “Alta elasticidade”, apresentando um pequeno incremento de elasticidade conforme se eleva o teor de ZnO + TiO₂. Esse ligeiro incremento de elasticidade pode estar associado à maior dispersão do SBS na matriz asfáltica após o processo de nanomodificação, conforme demonstrado pela microscopia de fluorescência. A elevação da elasticidade, por mais que singela que seja, pode converter-se posteriormente em uma diminuição significativa na deformação permanente total no pavimento flexível (GÜNAY; AHMEDZADE, 2020).

Portanto, devido à sua elevada capacidade elástica, todos os nanocompósitos desenvolvidos são considerados apropriados para serem empregues como ligantes asfálticos.

4.3.2.4 Tolerância ao dano por fadiga do material através da varredura de amplitude linear (LAS)

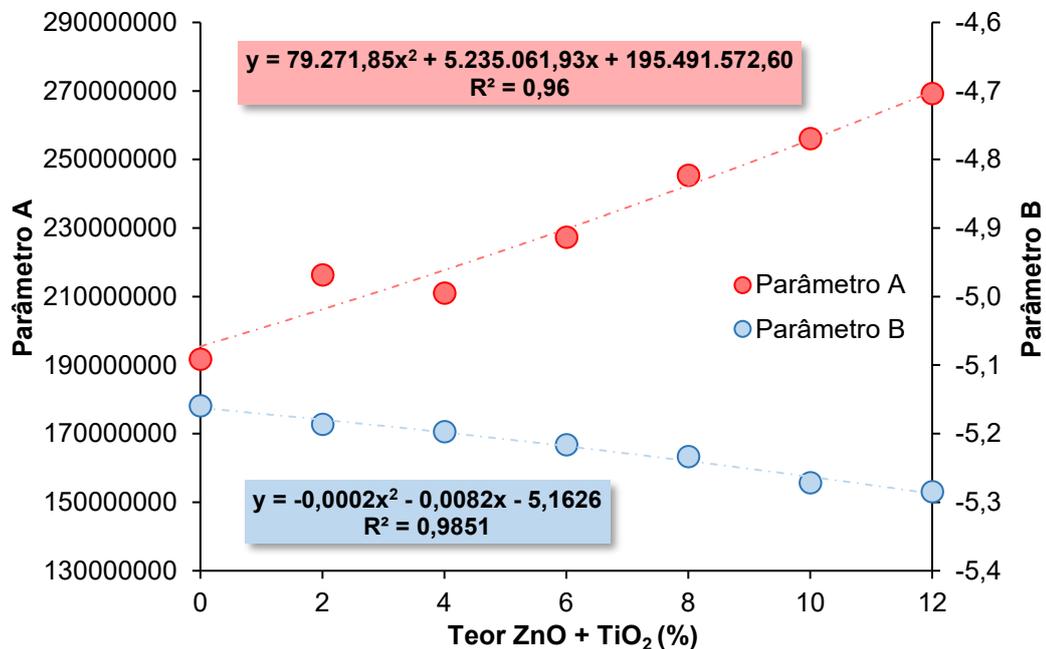
A execução do ensaio de varredura de amplitude linear foi realizada de acordo com a normativa AASHTO T 391 (AASHTO, 2020b), sob temperatura controlada de

20 °C. Entretanto, é importante ressaltar que a abordagem utilizada incorporou a aplicação de deformação em rampa linear.

Quanto ao cálculo de parâmetros a partir dos dados coletados no ensaio, foram utilizadas duas planilhas de cálculo distintas: a planilha “AASHTO T 391-20 - *Version 1.57*”, baseada no proposto pela AASHTO T 391 (AASHTO, 2020b); e a planilha “AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*” configurada conforme o estabelecido pela AASHTO TP-101-12 (AASHTO, 2018b). Ambas as planilhas foram desenvolvidas pelo Professor Ph.D. Hussain Bahia e disponibilizadas no site da MARC (*Modified Asphalt Research Center da University of Wisconsin - Madison, Estados Unidos*).

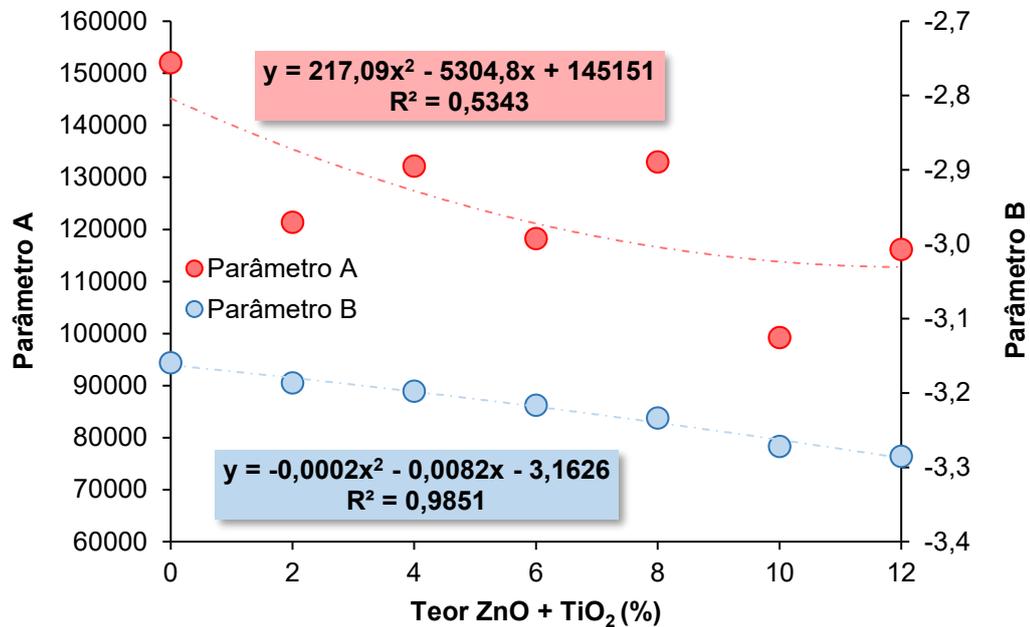
Na Figura 4.22 e na Figura 4.23 estão representados os Parâmetros A e B, determinados conforme a planilha AASHTO T 391-20 - *Version 1.57* e a planilha AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*, respectivamente.

Figura 4.22 - (a) Parâmetro A e (b) parâmetro B do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) temperatura de 20 °C, utilizando a planilha AASHTO T 391-20 - *version 1.57* desenvolvida por Professor Ph.D. Hussain Bahia



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 4.23 - (a) Parâmetro A e (b) parâmetro B do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) temperatura de 20 °C, utilizando a planilha AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52* desenvolvida por Professor Ph.D. Hussain Bahia



Fonte: elaborado pela autora (2024)

O parâmetro A aumenta conforme a incorporação de ZnO + TiO₂ é elevada, segundo o obtido através da planilha AASHTO T 391-20 - *Version 1.57*. O acréscimo chega até 37,97%, se comparado a matriz asfáltica com o último teor de ZnO + TiO₂ analisado. Podendo-se presumir, portanto, que os nanomateriais melhoram a integridade da matriz asfáltica devido aos danos acumulados. Esses resultados corroboram com os encontrados por Filho *et al.* (2019), Neto *et al.* (2022), Melo *et al.* (2023) e Cadorin *et al.* (2021).

Já quanto aos resultados alcançados por meio da planilha AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*, o parâmetro A apresenta uma tendência de diminuição com o incremento do teor de ZnO + TiO₂, significando uma piora na integridade da matriz. O decréscimo chega até 22,32%.

Enquanto o parâmetro B, nas duas análises, apresenta uma pequena tendência de acréscimo de valor, em módulo, com a adição dos semicondutores nanométricos. Nesse caso, tem-se uma ascensão de 2,46% para a planilha AASHTO T 391-20 - *Version 1.57* e de 4,02% para a planilha AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*, se comparado o nanocompósito de 12% de ZnO + TiO₂ com o ligante de referência, o que representa, portanto, uma pequena sensibilidade do material ao nível

de deformação. Ratificando os resultados obtidos por Melo *et al.* (2023), Neto *et al.* (2022) e Cadornin *et al.* (2021).

Na sequência, determinou-se o número de ciclos até a falha do material analisado para cada amplitude de deformação (Tabela 4.12).

Tabela 4.12 - Parâmetros e número de ciclos estimados para cada amplitude de deformação ensaiada, para o ligante de referência e para os nanocompósitos desenvolvidos, considerando diferentes planilhas de cálculo

Teor (%)	Parâmetros		Amplitude de deformação (γ)			
	A	B	1,25%	2,5%	5%	15%
Planilha de cálculo: AASHTO T 391-20 - version 1.57						
0	191761071,26	-5,159	60644718,42	1697363,70	47510,68	164,23
2	216327656,18	-5,186	67999385,74	1867556,51	51292,75	172,03
4	211005503,52	-5,197	66158590,52	1802796,03	49128,73	162,76
6	227315332,99	-5,216	70981175,70	1909731,15	51382,73	166,81
8	245403454,20	-5,233	76337325,60	2029591,74	53961,82	171,90
10	256091905,53	-5,272	78983602,00	2044891,74	52943,54	161,71
12	269263637,87	-5,285	82795005,07	2123537,25	54467,07	163,91
Planilha de cálculo: AASHTO TP-101-12 - Modified - version 1.52						
0	152077,24	-3,159	75119,63	8400,13	939,40	29,17
2	121395,79	-3,186	59646,49	6560,50	721,61	21,82
4	132175,41	-3,197	64777,09	7068,57	771,38	23,04
6	118224,84	-3,216	57674,63	6204,30	667,45	19,49
8	132967,75	-3,233	64630,87	6874,25	731,17	20,97
10	99258,54	-3,272	47835,58	4954,65	513,20	14,11
12	116176,84	-3,285	55823,85	5729,31	588,03	15,94

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Os resultados derivados da planilha AASHTO T 391-20 - *Version 1.57* revelam claramente uma tendência de aumento nos números de ciclos até a falha à medida que o percentual de semicondutores na matriz asfáltica se eleva, especialmente em amplitudes de deformação menores (1,25%, 2,5% e 5%). E quanto maior a amplitude de deformação menor o número de ciclos até a falha, corroborando assim com Melo *et al.* (2023) e Filho *et al.* (2019).

Por outro lado, para os resultados obtidos pela planilha AASHTO TP-101-12-*Modified - version 1.52*, o comportamento é precisamente oposto, considerando até a maior amplitude de deformação (15%).

A partir disso, pode-se então estabelecer, através do princípio do dano viscoelástico, a curva de fadiga e o Fator de Fadiga do Ligante (FFL) para cada teor de incorporação. Como pode ser observado na Tabela 4.13, Figura 4.24 e Figura 4.25.

Tabela 4.13 - Equação da curva de fadiga e o fator de fadiga do ligante de referência e dos nanocompósitos desenvolvidos, considerando diferentes planilhas de cálculo

Teor (%)	Curva de fadiga $N_f = A \gamma^B$	Fator de fadiga (FFL)
Planilha de cálculo: AASHTO T 391-20 - version 1.57		
0%	$N_f = 191761071,26 \gamma^{-5,159}$	2,109
2%	$N_f = 216327656,18 \gamma^{-5,186}$	2,123
4%	$N_f = 211005503,52 \gamma^{-5,197}$	2,119
6%	$N_f = 227315332,99 \gamma^{-5,216}$	2,127
8%	$N_f = 245403454,20 \gamma^{-5,233}$	2,136
10%	$N_f = 256091905,53 \gamma^{-5,272}$	2,139
12%	$N_f = 269263637,87 \gamma^{-5,285}$	2,144
Planilha de cálculo: AASHTO TP-101-12 - Modified - version 1.52		
0%	$N_f = 152077,24 \gamma^{-3,159}$	1,325
2%	$N_f = 121395,79 \gamma^{-3,186}$	1,294
4%	$N_f = 132175,41 \gamma^{-3,197}$	1,304
6%	$N_f = 118224,84 \gamma^{-3,216}$	1,287
8%	$N_f = 132967,75 \gamma^{-3,233}$	1,302
10%	$N_f = 99258,54 \gamma^{-3,272}$	1,261
12%	$N_f = 116176,83 \gamma^{-3,285}$	1,280

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 4.24 - Curva de fadiga da matriz asfáltica e de 12% de incorporação de nanomateriais para ambas as planilhas de cálculo: AASHTO T 391-20 - Version 1.57 e AASHTO TP-101-12- Modified - version 1.52

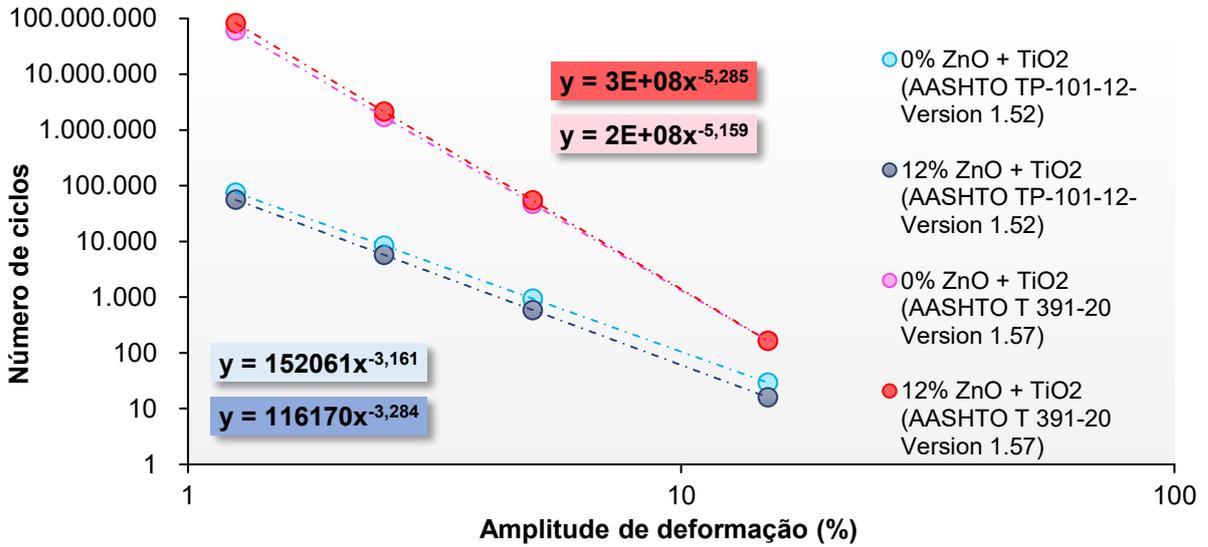
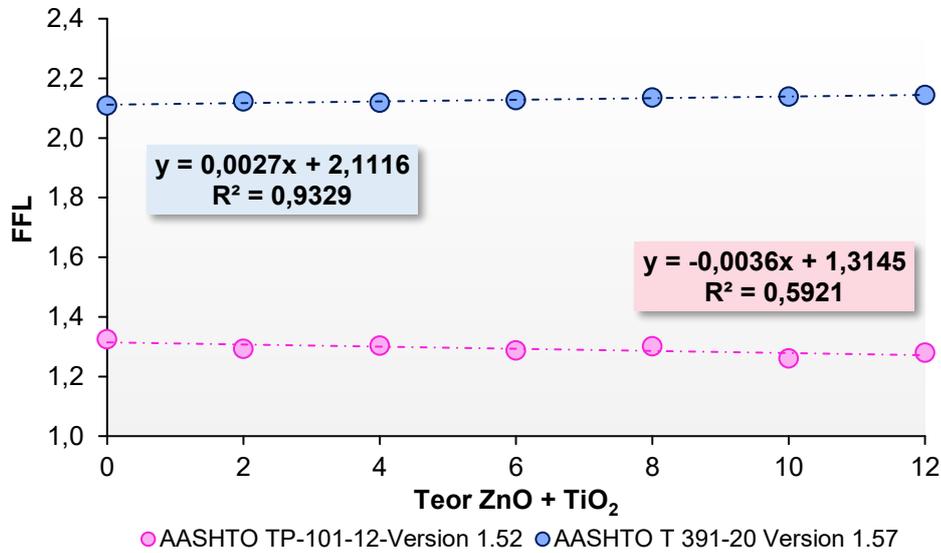


Figura 4.25 - Fator de fadiga do ligante asfáltico de referência e dos nanocompósitos (resíduos RTFOT) na temperatura de 20 °C, considerando as planilhas AASHTO T 391-20 - *version 1.57* e AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Através do fator de fadiga pode-se analisar a resistência à falha do material. Sendo que para a planilha mais recente AASHTO T 391-20 - *Version 1.57*, o aumento de semicondutores na matriz asfáltica apresenta uma tendência de elevação da vida de fadiga em amplitudes menores e consequentemente o aumento do Fator de Fadiga do Ligante Asfáltico (FFL). Já os resultados da planilha AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52* demonstram que conforme ocorre a incorporação de nanomateriais na matriz asfáltica há uma tendência de diminuição do fator de fadiga do ligante asfáltico (FFL) e da vida de fadiga.

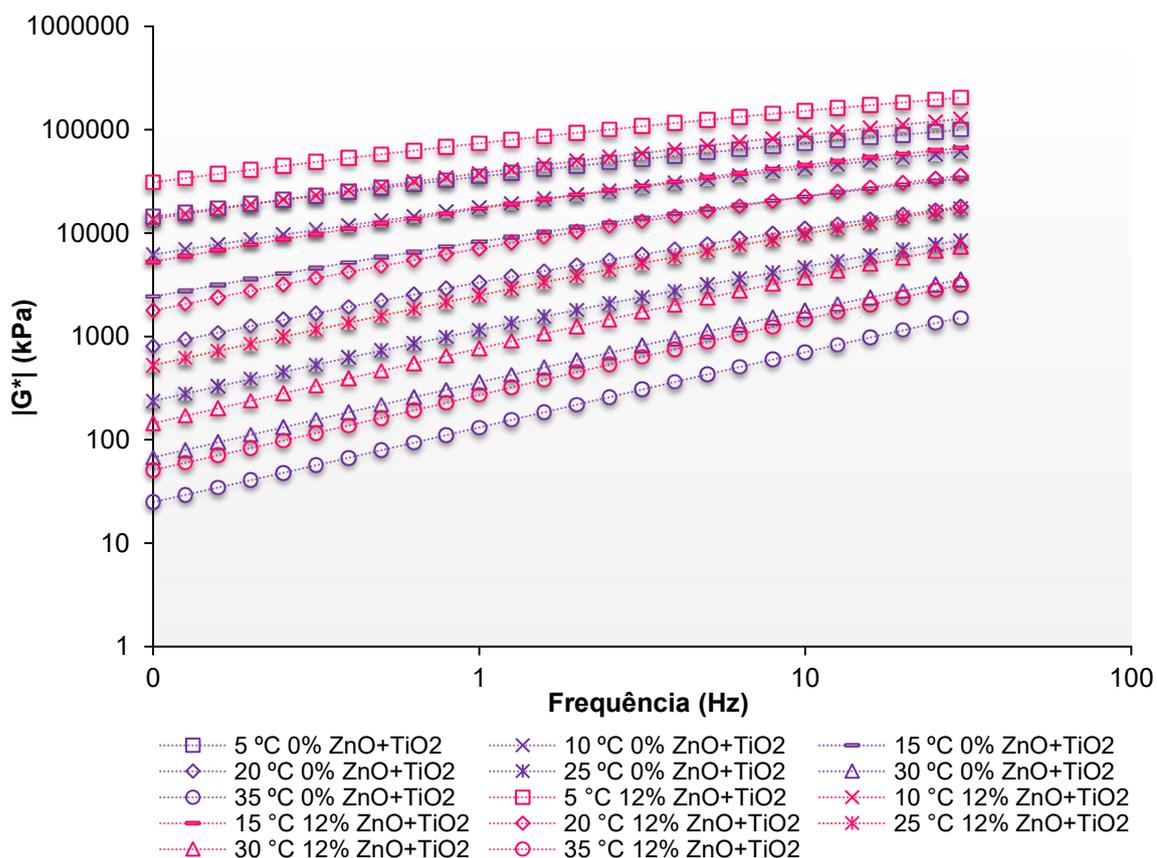
4.3.2.5 Comportamento reológico em temperaturas intermediárias

Neste tópico, encontram-se as análises relacionadas ao comportamento reológico do ligante asfáltico de referência e do nanocompósito de maior incorporação (12% ZnO + TiO₂) para as temperaturas intermediárias, ambos no estado de envelhecimento a curto prazo. Foram determinadas as curvas isotérmicas e isócronas, o diagrama de espaço Black, as curvas mestras e o plano cole-cole.

As curvas isotérmicas e isócronas estão representadas a seguir na Figura 4.26 e Figura 4.27. Na qual pode-se notar um deslocamento vertical das curvas com 12% de incorporação de ZnO + TiO₂. Isso equivale simplesmente a uma elevação no

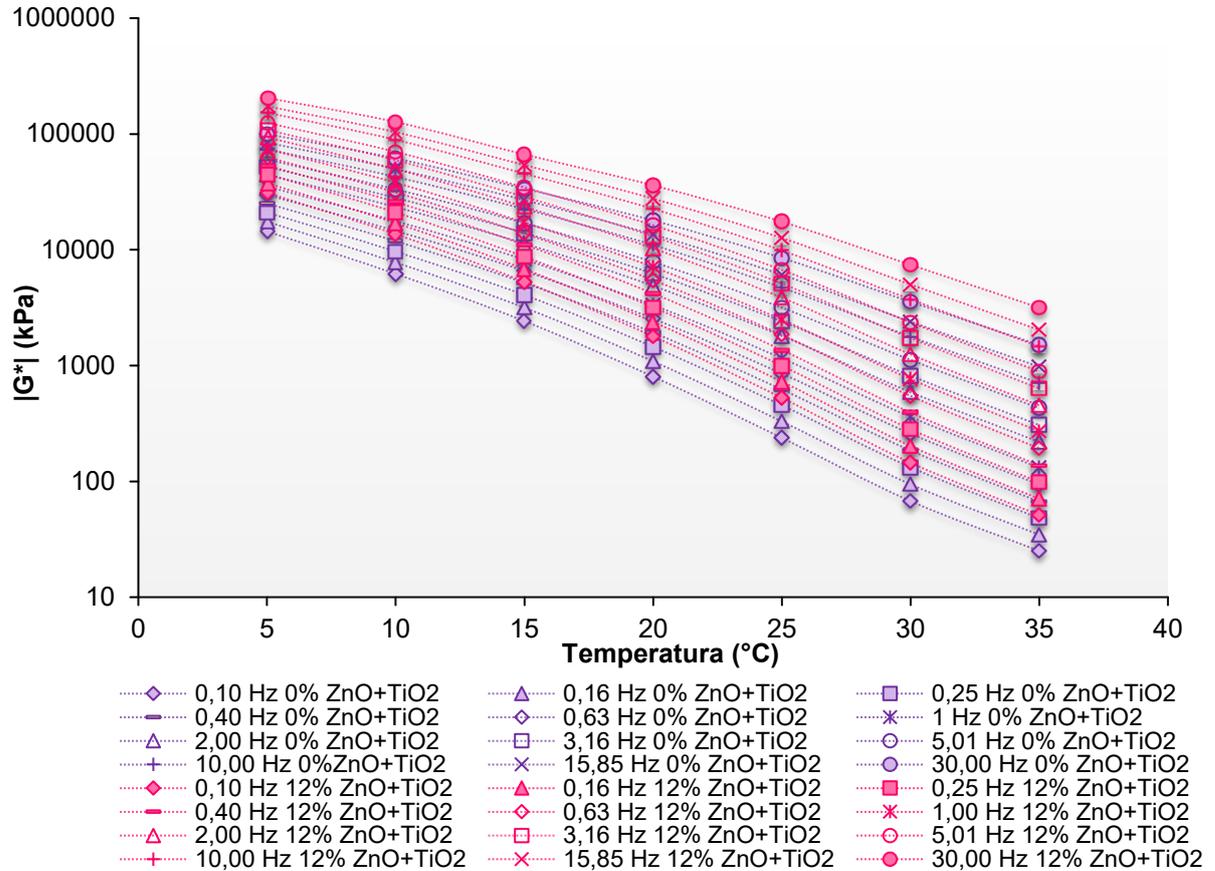
módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ em todas as temperaturas e frequências testadas.

Figura 4.26 - Curvas isotérmicas do ligante asfáltico de referência (0% de ZnO + TiO₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO₂) para as diferentes temperaturas de ensaio



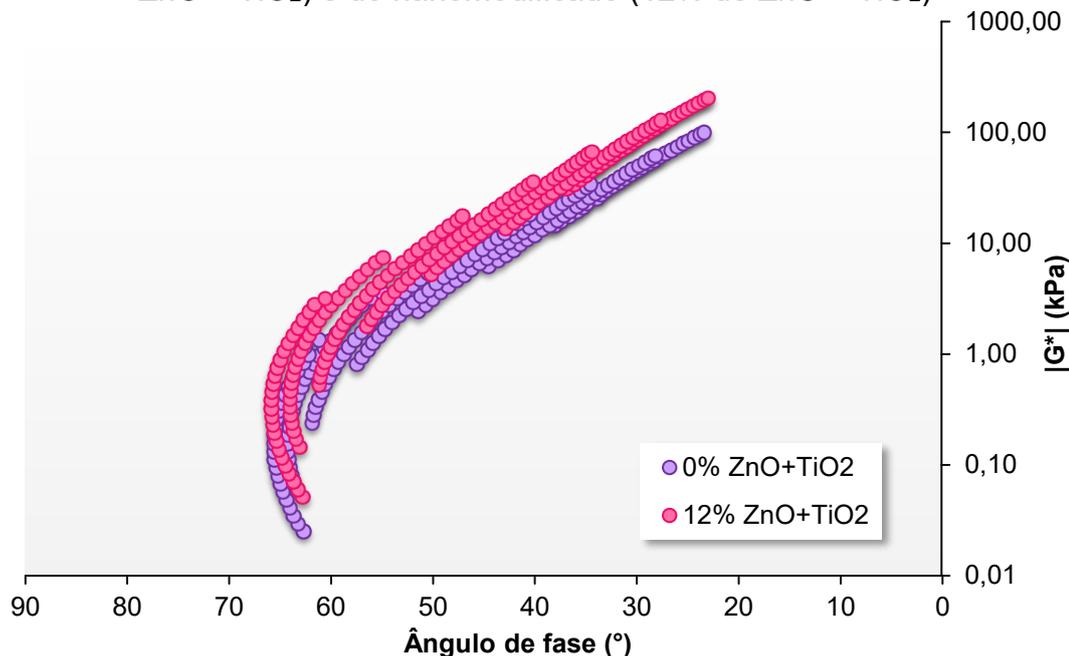
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 4.27 - Curvas isócronas do ligante asfáltico de referência (0% de ZnO + TiO₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO₂) para as diferentes frequências de ensaio



Através do diagrama de espaço Black, Figura 4.28, esse comportamento se torna mais evidente. Na qual é claro o deslocamento vertical da curva correspondente ao teor de 12% de adição de ZnO + TiO₂. Demonstrando assim, que a elevação da quantidade de semicondutores na matriz asfáltica resulta em um aumento no módulo de cisalhamento dinâmico e uma pequena diminuição do ângulo de fase, quase imperceptível, se comparado com o ligante de referência.

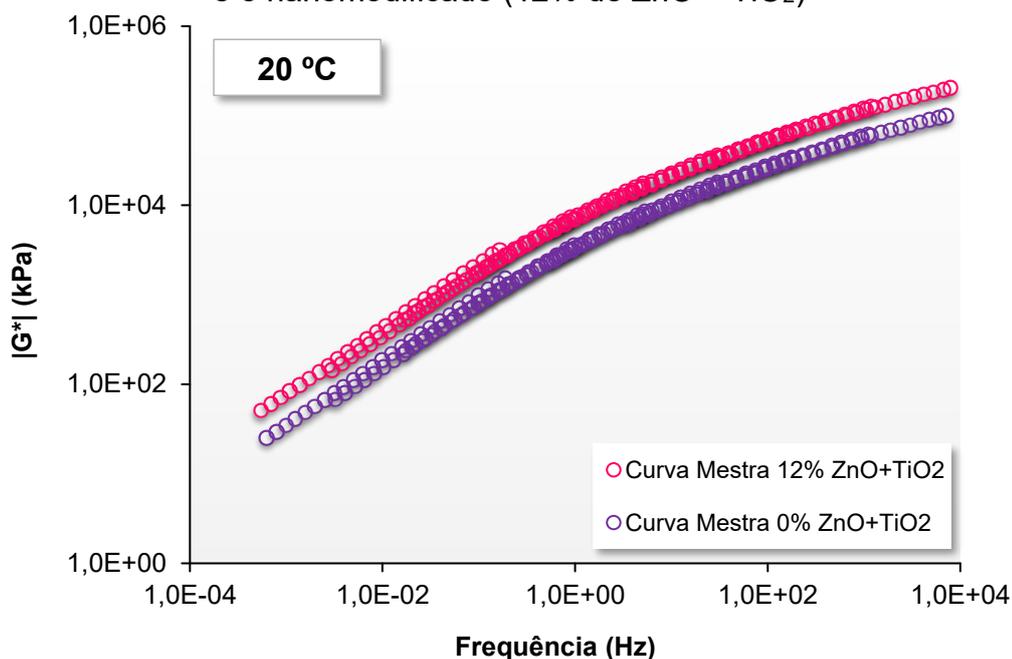
Figura 4.28 - Diagrama de espaço de Black do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Por meio da representação das curvas mestras (Figura 4.29) fica relevante a contribuição direta dos nanomateriais no aumento do módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ em todas as frequências ensaiadas.

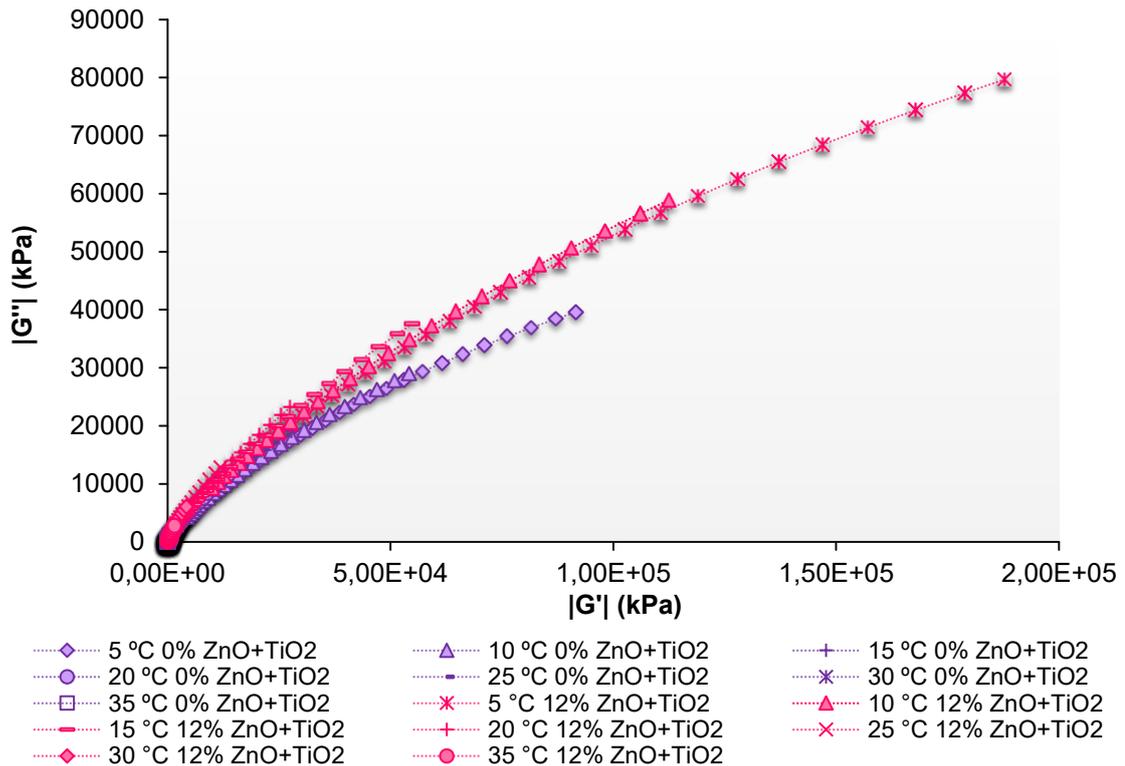
Figura 4.29 - Curvas Mestras para o ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO₂) e o nanomodificado (12% de ZnO + TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Quanto ao plano cole-cole (Figura 4.30) é perceptível que o incremento de ZnO + TiO₂ na matriz asfáltica resultou em uma elevação proporcional tanto na componente elástica ($|G'|$) quanto na componente viscosa ($|G''|$) do módulo de cisalhamento dinâmico.

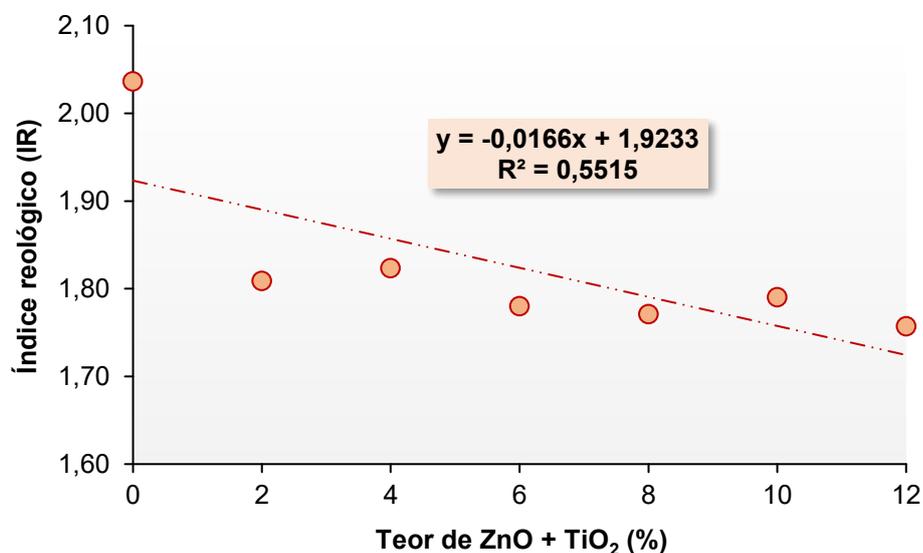
Figura 4.30 - Plano cole-cole do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO₂) e do nanomodificado (12% de ZnO + TiO₂) para as diferentes temperaturas de ensaio



A adição de nanomateriais, em um ligante asfáltico polimérico, por Broering (2020), Manfro (2022) e Spínola (2023) apresentou comportamentos reológicos semelhantes em temperaturas intermediárias. Para Shafabakhsh e Ani (2015), Filho *et al.* (2019) e Cadorin *et al.* (2021) a incorporação de nanomateriais no ligante asfáltico exibiu uma tendência de elevação no módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ representando assim, maior rigidez do material e maior resistência à deformação permanente. E ainda para Shafabakhsh e Ani (2015) foi constatada igualmente uma tendência de diminuição no ângulo de fase, evidenciando, portanto, uma maior capacidade elástico-viscosa do material asfáltico.

A partir disso, foi determinado também o índice reológico para cada teor de incorporação de ZnO + TiO₂. Esses valores estão ilustrados na Figura 4.31.

Figura 4.31 - Índice reológico *versus* teor de incorporação de óxido de zinco e dióxido de titânio (ZnO + TiO₂) na matriz polimérica considerando a temperatura de referência de 20 °C



Fonte: elaborado pela autora (2024)

A incorporação combinada de ZnO + TiO₂ na matriz asfáltica proporciona uma tendência de redução do índice reológico à medida que o teor de nanomaterial aumenta. Essa redução equivale a cerca de 10,36% quando comparado o nanocompósito de 12% de ZnO + TiO₂ com o ligante de referência. A correlação entre a elevação do teor de nanomaterial e a redução do índice reológico no mesmo tipo de ligante de referência foi identificada em estudos anteriores, conduzidos por Broering (2020), Manfro (2022) e Spínola (2023). A diminuição do índice reológico devido ao aumento do teor de nano-TiO₂ foi relatada também por Cadorin *et al.* (2021). Portanto, esses resultados podem sugerir uma tendência reduzida ao envelhecimento e à oxidação.

4.3.3 Teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico

Após a conclusão das análises reológicas e de condutividade térmica conforme previsto na metodologia, foi realizada a determinação do teor de aperfeiçoamento ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico polimérico.

Essa determinação do percentual levou em consideração, conjuntamente, 4 aspectos principais: grau de desempenho (PG), viscosidade, condutividade térmica e estudos sobre fotocatalise em matrizes asfálticas.

- a) Grau de desempenho (PG): através da linha de tendência para as amostras envelhecidas a curto prazo do gráfico de *Continuous Grade* (°C) versus teor de ZnO + TiO₂, foi possível identificar o percentual de 8,42% de ZnO + TiO₂ como o responsável pela elevação da classificação do grau de desempenho do ligante asfáltico de PG 76-XX para PG 82-XX. Dessa forma, esse percentual foi escolhido como o teor ótimo de incorporação de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico polimérico, em virtude de ele proporcionar uma maior resistência às altas temperaturas;
- b) Viscosidade: em seguida, foi efetuada a aferição do valor de viscosidade do teor de 8,42% de ZnO + TiO₂, para a temperatura de 135 °C. O valor obtido foi de 2,84 Pa.s, valor 5,33% abaixo do limite de viscosidade estabelecido pelo programa Superpave. Confirmando, portanto, que o teor de 8,42% ZnO + TiO₂ mantém a trabalhabilidade do ligante asfáltico;
- c) Condutividade térmica: o percentual de 8,42% ZnO + TiO₂ representa uma condutividade térmica na ordem de 0,452 W/mk, o que proporciona um aumento 92,36% quando comparado com o ligante asfáltico de referência. Esse ganho de condução térmica pode contribuir para potencializar a capacidade de reparação (*healing*) da mistura asfáltica;
- d) Eficiência fotocatalítica: conforme Quadro 2.3, o valor de 8,42% ZnO + TiO₂ encontra-se dentro da faixa percentual comumente utilizada em pesquisas voltadas a investigação de matrizes asfálticas para fins fotocatalíticos.

Portanto, a partir da análise estabelecida, o teor de 8,42% ZnO + TiO₂ foi consagrado como o teor ótimo de nanomodificação do ligante asfáltico polimérico para esta pesquisa.

A seguir, na Tabela 4.14, como síntese, estão representados os parâmetros já mencionados e outros que foram obtidos no decorrer desta etapa, na forma de diferença percentual comparativamente ao ligante asfáltico de referência. A partir desses dados, foi possível visualizar quais as principais influências da incorporação conjunta de nano-ZnO e nano-TiO₂ no ligante asfáltico polimérico, para todos os teores estudados e também para o teor ótimo de 8,42% ZnO + TiO₂ selecionado.

Tabela 4.14 - Diferença percentual entre o ligante de referência e os demais nanocompósitos quanto aos parâmetros reológicos e à condutividade térmica, tanto para o estado virgem quanto para o estado envelhecido a curto prazo (RTFOT) (continua)

Parâmetros	Compósitos Asfálticos							
	0%	2%	4%	6%	8%	8,42%	10%	12%
Estado virgem								
Viscosidade aparente - 145 °C (cP)	1232,6	10,68%	20,30%	28,85%	36,35%	37,78%	42,77%	48,14%
Viscosidade aparente - 162,5 °C (cP)	573,55	9,39%	18,02%	25,88%	32,97%	34,37%	39,30%	44,87%
Classificação PG	PG 76-XX	PG 82-XX						
Estado envelhecido (RTFOT)								
Classificação PG	PG 76E-XX	PG 76E-XX	PG 76E-XX	PG 76E-XX	PG 76E-XX	PG 82H-XX	PG 82H-XX	PG 82H-XX
Condutividade térmica (W/mk)	0,2352	21,94%	43,88%	65,82%	87,76%	92,36%	109,69%	131,63%
R _{3,2} – 76 °C (%)	74,577	-0,08%	0,00%	0,26%	0,69%	0,80%	1,29%	2,07%
Jnr _{3,2} – 76 °C (kPa ⁻¹)	0,4872	-4,64%	-9,61%	-14,90%	-20,53%	-21,75%	-26,48%	-32,76%
R _{3,2} – 82 °C (%)	48,388	0,43%	1,01%	1,73%	2,59%	2,79%	3,61%	4,76%
Jnr _{3,2} – 82 °C (kPa ⁻¹)	1,722	-5,92%	-11,66%	-17,21%	-22,58%	-23,68%	-27,76%	-32,75%
G* (Pa) - 5 °C	5,55684E+13	30,71%	53,87%	69,48%	77,54%	78,27%	78,04%	71,00%
G* (Pa) - 10 °C	3,0644E+13	31,53%	55,36%	71,49%	79,92%	80,72%	80,66%	73,70%
G* (Pa) - 15 °C	1,5529E+13	28,88%	50,76%	65,65%	73,55%	74,32%	74,46%	68,37%
G* (Pa) - 20 °C	7,28398E+12	29,32%	51,65%	67,01%	75,38%	76,25%	76,76%	71,17%
G* (Pa) - 25 °C	3,05123E+12	29,55%	52,16%	67,84%	76,57%	77,52%	78,37%	73,22%
G* (Pa) - 30 °C	1,13906E+12	29,28%	51,71%	67,30%	76,03%	77,00%	77,93%	72,97%
G* (Pa) - 35 °C	4,56205E+11	28,62%	50,50%	65,65%	74,05%	74,96%	75,71%	70,64%
δ (°) - 5 °C	30,3651	-0,37%	-0,75%	-1,13%	-1,51%	-1,59%	-1,89%	-2,28%
δ (°) - 10 °C	35,8094	-0,57%	-1,07%	-1,52%	-1,91%	-1,98%	-2,23%	-2,50%
δ (°) - 15 °C	42,4663	-0,38%	-0,71%	-0,98%	-1,20%	-1,24%	-1,37%	-1,48%
δ (°) - 20 °C	49,1522	-0,36%	-0,67%	-0,93%	-1,15%	-1,19%	-1,31%	-1,44%

Tabela 4.14 - Diferença percentual entre o ligante de referência e os demais nanocompósitos quanto aos parâmetros reológicos e à condutividade térmica, tanto para o estado virgem quanto para o estado envelhecido a curto prazo (RTFOT) (conclusão)

Parâmetros	Compósitos Asfálticos							
	0%	2%	4%	6%	8%	8,42%	10%	12%
Estado envelhecido (RTFOT)								
δ (°) - 25 °C	55,9369	-0,23%	-0,44%	-0,63%	-0,79%	-0,82%	-0,92%	-1,02%
δ (°) - 30 °C	61,4898	-0,13%	-0,22%	-0,28%	-0,30%	-0,30%	-0,28%	-0,23%
δ (°) - 35 °C	64,1378	-0,02%	-0,01%	0,01%	0,05%	0,06%	0,11%	0,18%
Parâmetros obtidos conforme a planilha de cálculo: AASHTO T 391-20 - version 1.57								
Parâmetro A	195491572,60	5,52%	11,36%	17,53%	24,02%	25,42%	30,83%	37,97%
Parâmetro B	-5,1626	0,33%	0,70%	1,09%	1,52%	1,61%	1,98%	2,46%
Υ = 1,25%	61766026,43	5,14%	10,51%	16,10%	21,91%	23,16%	27,95%	34,21%
Υ = 2,5%	1723902,62	3,96%	7,88%	11,76%	15,59%	16,39%	19,38%	23,12%
Υ = 5%	48126,72	2,76%	5,28%	7,55%	9,58%	9,98%	11,37%	12,92%
FFL	2,1116	0,26%	0,51%	0,77%	1,02%	1,08%	1,28%	1,53%
Parâmetros obtidos conforme a planilha de cálculo: AASHTO TP-101-12- Modified - version 1.52								
Parâmetro A	145151	-6,71%	-12,23%	-16,54%	-19,67%	-20,17%	-21,59%	-22,32%
Parâmetro B	-3,1626	0,54%	1,14%	1,78%	2,48%	2,63%	3,23%	4,02%
Υ = 1,25%	71666	-7,04%	-12,90%	-17,56%	-21,03%	-21,61%	-23,32%	-24,42%
Υ = 2,5%	8003,3	-8,07%	-14,95%	-20,64%	-25,14%	-25,94%	-28,45%	-30,57%
Υ = 5%	893,88	-9,10%	-16,97%	-23,62%	-29,05%	-30,03%	-33,25%	-36,23%
Υ = 15%	27,702	-10,72%	-20,10%	-28,14%	-34,85%	-36,08%	-40,21%	-44,25%
FFL	1,3145	-0,55%	-1,10%	-1,64%	-2,19%	-2,31%	-2,74%	-3,29%

*Todos os valores foram obtidos através da linha de tendência do parâmetro correspondente.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Legenda: fonte na cor azul – destaque ao aumento percentual
 fonte na cor vermelha – destaque à diminuição percentual

Por meio do resumo apresentado conclui-se que, além dos principais aspectos já levantados, o percentual de 8,42% obtém também um bom desempenho frente aos seguintes parâmetros:

- a) na temperatura de 76 °C, mantém a mesma classificação de tráfego do ligante de referência: “extremamente pesado (E)”;
- b) na temperatura de 82 °C, mantém a mesma classificação de tráfego do ligante de referência: “Pesado (H)”;
- c) aumento do percentual de recuperação (%R_{3,2}) em comparação ao ligante já modificado por SBS, em 0,80% e 2,79% nas temperaturas de 76 °C e 82 °C, respectivamente;
- d) reduz a compliância não recuperável na tensão de 3,2 kPa (Jnr_{3,2}) em 21,75% e 23,68%, nas temperaturas de 76 °C e 82 °C, respectivamente;
- e) elevação do módulo de cisalhamento dinâmico |G*| para todas as temperaturas intermediárias de teste (5 °C a 35 °C), na faixa de 80,72% a 74,32%, evidenciando um aumento de rigidez do ligante asfáltico, o que pode favorecer à resistência às deformações permanentes;
- f) diminuição do ângulo de fase (δ) nas temperaturas intermediárias de teste (5 °C a 30 °C) na faixa de 0,30% a 1,98%.

No entanto, na presente pesquisa, optou-se por arredondar o percentual de 8,42% (ZnO + TiO₂) para 8,50% (ZnO + TiO₂), buscando simplificar e proporcionar uma apresentação mais clara dos resultados. É importante destacar que esse percentual não altera o comportamento já discutido para o teor de 8,42 (ZnO + TiO₂).

4.3.4 Ensaio de estabilidade ao armazenamento

O teste de estabilidade ao armazenamento consistiu na análise de parâmetros reológicos para determinar o índice de separação (IS) do ligante de referência e do ligante nanomodificado com 8,50% ZnO + TiO₂. Com isso, foram executados ensaios de MSCR para as temperaturas de 76 °C e 82 °C, e obtidos os valores de Jnr_{3,2} e %R_{3,2} para as seções de topo e base do tubo de ensaio. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.15.

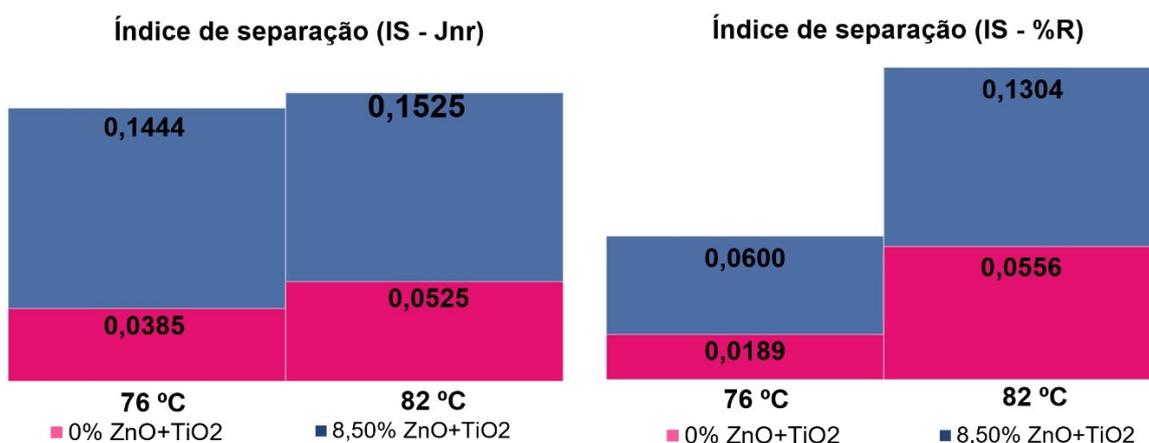
Tabela 4.15 - Valores de $Jnr_{3,2}$ e $\%R_{3,2}$ para as seções de topo e base para os ligantes de referência e nanomodificado, nas temperaturas de teste de 76 °C e de 82 °C

Ligante asfáltico	Seção	76 °C		82 °C	
		$Jnr_{3,2}$ (kPa ⁻¹)	$\%R_{3,2}$	$Jnr_{3,2}$ (kPa ⁻¹)	$\%R_{3,2}$
0% (ZnO + TiO ₂)	Topo	1,625	52,91	4,70	24,995
	Base	1,755	50,95	5,22	22,36
	Diferença percentual topo-base (%)	8,00%	-3,70%	11,06%	-10,54%
8,5 % (ZnO + TiO ₂)	Topo	1,2	54,52	3,39	27,045
	Base	1,605	48,35	4,61	20,805
	Diferença percentual topo-base (%)	33,75%	-11,32%	35,99%	-23,07%

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Tendo em vista a diferença percentual entre topo e base, na Tabela 4.15, os maiores valores foram apresentados pelo ligante nanomodificado com 8,5% ZnO + TiO₂, em todas as análises realizadas, indicando uma maior separação de fase. Diante deste cenário, para melhor identificação do grau de separação, foi determinado também, o índice de separação (IS) para cada amostra, referente a cada parâmetro ($Jnr_{3,2}$ e $\%R_{3,2}$) e nas temperaturas de ensaio estabelecidas (76 °C e 82 °C) (Figura 4.32).

Figura 4.32 - Índice de separação de $Jnr_{3,2}$ e de $\%R_{3,2}$ para os ligantes de referência e nanomodificado, nas temperaturas de ensaio de 76 °C e de 82 °C



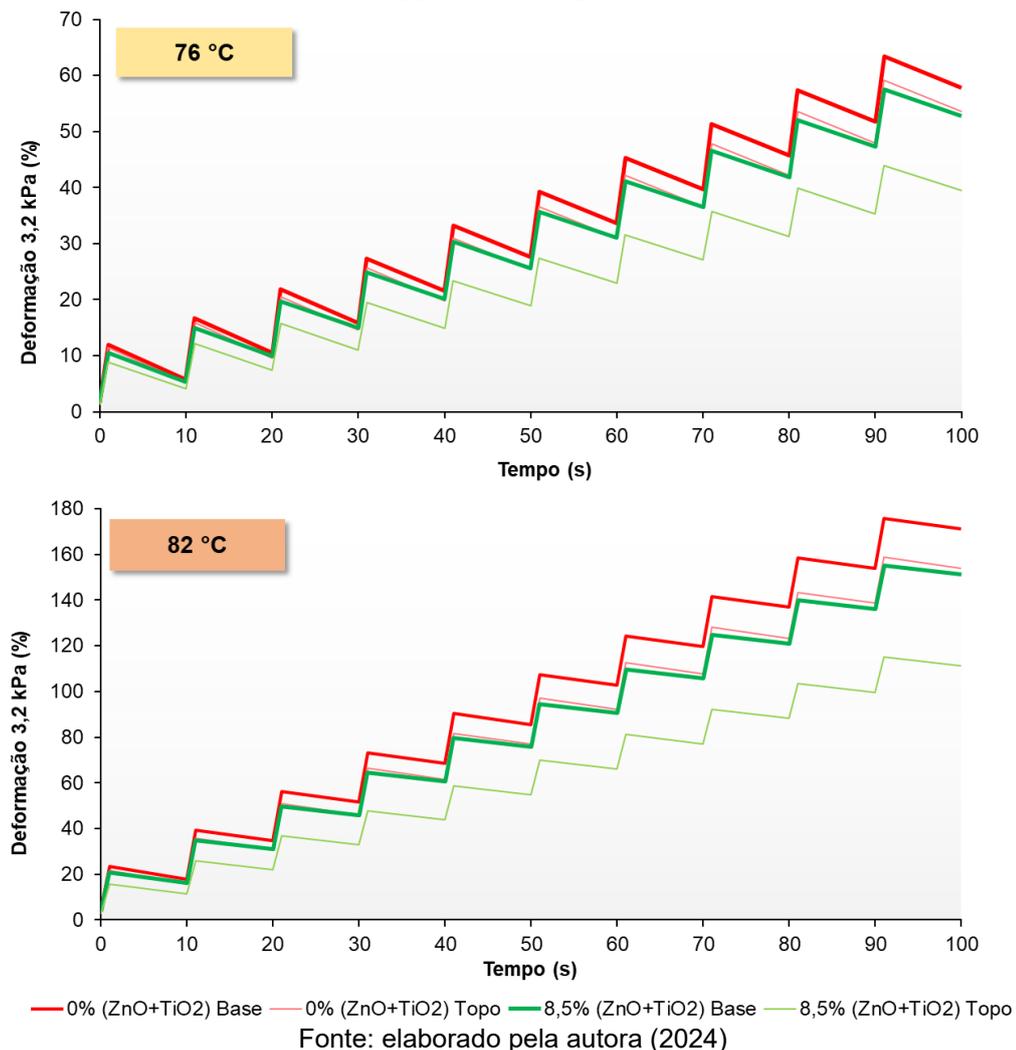
Fonte: elaborado pela autora (2024).

Ao realizar o cálculo dos índices, constatou-se que a diferença percentual na temperatura mais elevada de análise para o $IS_{Jnr_{3,2}}$ entre o ligante de referência e o ligante nanomodificado com teor ótimo é de 190,48%. No caso do $IS_{\%R_{3,2}}$, essa

disparidade chega a 134,53%. Com base nesses resultados, é possível inferir que o ligante contendo 8,50% de ZnO + TiO₂ apresenta um índice de separação superior, indicando uma maior distância em relação ao IS = 0. Isso sugere, conseqüentemente, uma menor estabilidade durante o armazenamento em comparação com o ligante de referência.

Além dos índices de separação também foram analisadas as diferenças entre o acúmulo de deformações após os ciclos de fluência e recuperação, através da norma ASTM D 7173 (ASTM, 2020b), para cada seção de topo e de base, nas temperaturas de ensaio de 76 °C e 82 °C. A representação gráfica deste comportamento pode ser observada na Figura 4.33, em seguida.

Figura 4.33 - Curvas do percentual de deformação acumulada, após ciclos de fluência e recuperação, das seções de topo e de base dos ligantes asfálticos de referência e nanomodificado, considerando a tensão de 3,2 kPa e as temperaturas de 76 °C e 82 °C



Observou-se uma distinção no acúmulo de deformações após os ciclos de fluência e recuperação, tanto entre o topo e a base do ligante de referência quanto no ligante nanomodificado, sendo esta última diferença ligeiramente maior. Além disso, ao elevar a temperatura de análise de 76 °C para 82 °C, nota-se um aumento no distanciamento entre o topo e a base de ambos os ligantes analisados. Porém o menor acúmulo de deformações continua sendo do ligante nanomodificado com 8,5% de ZnO + TiO₂.

Resultados semelhantes foram encontrados por Xu *et al.* (2019) e Zou *et al.* (2017). Xu *et al.* (2019) constataram que o aumento de dosagem de nano-ZnO no ligante asfáltico resulta em uma segregação mais pronunciada no asfalto nanomodificado devido à alta atividade do óxido de zinco e à influência da gravidade, reduzindo a estabilidade ao armazenamento. Zou *et al.* (2017) verificaram que à medida que o teor de TiO₂ aumenta no ligante asfáltico a dispersão das nanopartículas diminui, apresentando uma aglomeração mais significativa devido à grande energia superficial das nanopartículas. E a interação dessas aglomerações com as moléculas de asfaltenos, por meio das forças de Van der Waals, desloca o sistema disperso dos ligantes asfálticos nanomodificados de um estado estável para um metaestável, contribuindo assim, com a redução da estabilidade ao armazenamento (ZOU *et al.*, 2017).

Uma alternativa para melhorar a estabilidade ao armazenamento do ligante polimérico nanomodificado com 8,5% de ZnO + TiO₂ poderia ser o proposto por Han *et al.* (2022) que consiste na aplicação de ácido polifosfórico para a diminuição da separação de fases do ligante asfáltico modificado por SBR. Ou então, explorar outras alternativas para o armazenamento do ligante asfáltico nanomodificado.

4.4 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

Para a confecção das misturas asfálticas, primeiramente foram calculadas as temperaturas de usinagem do ligante asfáltico e dos agregados, e também a temperatura de compactação da mistura asfáltica. Como pode ser visto na Tabela 4.16 para o ligante de referência polimérico (0% ZnO + TiO₂) as temperaturas definidas foram as recomendadas pelo fabricante. Já para o ligante nanomodificado com 8,5% de ZnO + TiO₂, foram determinadas as temperaturas em que o ligante nanomodificado

atinja a mesma viscosidade do ligante de referência. A temperatura de usinagem dos agregados foi estabelecida como sendo 10 °C acima da temperatura de usinagem do ligante asfáltico.

Tabela 4.16 - Temperaturas de usinagem e de compactação da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e da nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂)

Teor ZnO + TiO ₂	Temperatura (°C)		
	Usinagem: ligante asfáltico (viscosidade do ligante: 564,82 cP)	Usinagem: agregados	Compactação da mistura asfáltica (viscosidade do ligante: 1216,91 cP)
0,0%	162,5 ¹	172,5	145,0 ¹
8,5%	170,00	180,0	152,19

¹Temperaturas recomendadas pela empresa fabricante do ligante asfáltico.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Com as temperaturas fixadas, foi possível prosseguir com o processo de fabricação das placas de deformação permanente (50 cm x 18 cm x 5 cm) e de módulo dinâmico/fadiga (60 cm x 40 cm x 9 cm). O procedimento inicial envolveu a produção das misturas asfálticas, seguido pelo processo de compactação para atingir o volume de vazios estabelecido em projeto, 4%.

4.4.1 Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas

Após o processo de compactação das placas e antes da execução do ensaio de deformação permanente, foi realizada a pesagem hidrostática das placas para a conferência do volume vazios. Na Tabela 4.17 a seguir podem ser observados os resultados obtidos para cada placa produzida.

Tabela 4.17 - Grau de compactação e volume de vazios das placas de dimensões 50 x 18 x 5 (cm)

Placas de mistura asfáltica	Grau de compactação (%)	Volume de vazios (%)	Volume médio de vazios (%)
Referência - 0% de ZnO + TiO ₂ (1)	97	6,80	6,72
Referência - 0% de ZnO + TiO ₂ (2)	97	6,64	
Nanomodificado com 8,5% de ZnO + TiO ₂ (1)	98	5,98	6,39
Nanomodificado com 8,5% de ZnO + TiO ₂ (2)	97	6,80	

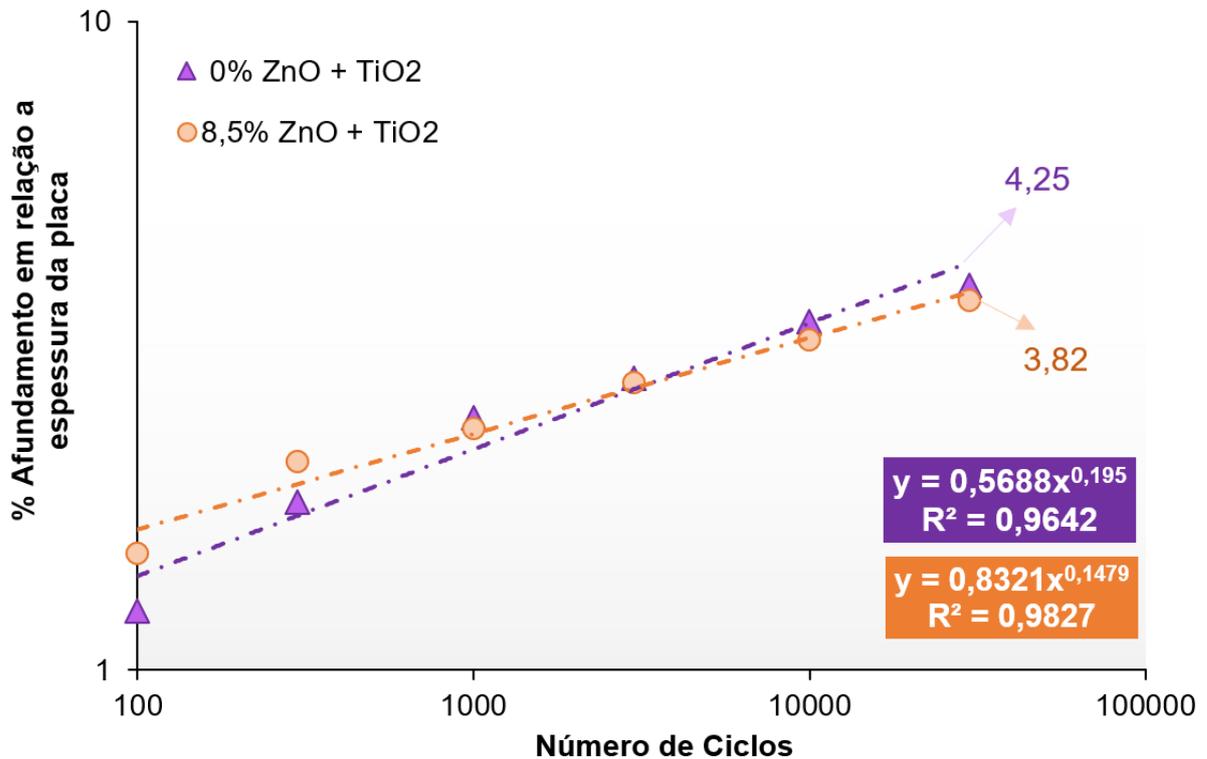
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Como pode-se notar, todas as placas possuem volume de vazios acima dos 4% definido em projeto, com grau de compactação igual ou superior a 97%. Isso ocorreu devido à dificuldade de compactar placas no laboratório para um volume de vazios específico (4%), uma vez que a variação de milímetros na espessura da placa, altera significativamente o volume de vazios final da amostra, fato já relatado anteriormente por Melo (2014), Schuster (2020), Manfro (2022), Spínola (2023) e Tonial (2023).

Vale ressaltar que o maior risco de deformação permanente geralmente manifesta-se no início da vida útil do pavimento, período no qual a mistura asfáltica apresenta um grau de compactação entre 97% e 101% (MELO, 2014). Neste sentido, a normativa DNIT-ES 031/2006 estabelece também como o grau de compactação de controle das misturas asfálticas os valores compreendidos entre 97% a 101% (DNIT, 2006). Melo (2014) e Schuster (2020) destacam ainda que, apesar da volumetria ser um parâmetro crucial na formulação das misturas asfálticas, o desempenho mecânico ainda é o mais importante.

À vista disso, conclui-se que as placas estão adequadas para a realização do ensaio de deformação permanente. Desta forma, a Figura 4.34, apresenta o comportamento da mistura de referência e da mistura nanomodificada com 8,5% de óxido de zinco e dióxido de titânio, quanto ao percentual de afundamento em cada ciclo ensaiado (100, 300, 1.000, 3.000, 10.000 e 30.000).

Figura 4.34 - Afundamento das placas de referência e nanomodificada nos respectivos números de ciclos



Fonte: elaborado pela autora (2024)

No que pode ser constatado, a adição de ligante nanomodificado com 8,5% ZnO + TiO₂ na mistura asfáltica resultou em uma diminuição do percentual de afundamento. O mesmo foi notado por Kamboozia, Rad e Saed (2022), Ameli *et al.* (2020) e Shafabakhsh; Ani (2015) em suas pesquisas com nanomateriais.

Para Kamboozia, Rad e Saed (2022) quanto maior a concentração de nanopartículas de óxido de zinco, até o percentual de 6%, nas misturas asfálticas, menor a profundidade do afundamento, tanto na condição normal como na condição de envelhecimento prolongado e ciclo congelamento/descongelamento.

Já Shafabakhsh e Ani (2015) perceberam que em altas temperaturas a mistura asfáltica nanomodificada resiste melhor à deformação permanente, pois é mais rígida. Uma explicação para isso seria a maior adesão ligante-agregado ocasionada pelo nanomateriais.

A deformação na mistura desenvolvida com 8,5% de ZnO + TiO₂ aumentou a uma taxa mais lenta se comparada com a mistura asfáltica de referência. O mesmo foi verificado por Shafabakhsh e Ani (2015) que inferiram que as misturas

nanomodificadas são menos sensíveis a deformação permanente do que as misturas convencionais, possuindo assim, uma maior resistência plástica.

A utilização de nano-TiO₂, nas misturas asfálticas desenvolvidas por Ameli *et al.* (2020), fez também com que a profundidade do afundamento diminuísse, tornando a amostra mais rígida. Além do mais, quanto maior fosse o percentual de nano-TiO₂, maior a resistência à deformação permanente.

Quanto à classificação da mistura asfáltica pela metodologia francesa segundo ao percentual de afundamento da trilha de roda, ambas as misturas, tanto de referência como a nanomodificada, como pode ser visto na Tabela 4.18, se enquadram na classe 3. Que conforme Barra *et al.* (2010, apud ANDRADE, 2018) é a que mais se enquadra na realidade brasileira, esse tipo de mistura pode ser empregue em regiões com temperaturas regularmente elevadas e para condições de tráfego intenso.

Tabela 4.18 - Afundamento das misturas asfálticas desenvolvidas no ciclo 30.000

Mistura asfáltica	Ciclo	Afundamento (%) *
Referência - 0% de ZnO + TiO ₂	30.000	4,25
Nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO ₂		3,82

* Valores obtidos através da linha de tendência do parâmetro correspondente.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Com base nos dados e nas discussões expostas, pode-se inferir que a mistura com ligante asfáltico nanomodificado apresentou um desempenho 10,12% superior no desempenho à deformação permanente, a temperatura constante de 60 °C, e após os 30.000 ciclos. A adição associada de nano-ZnO e nano-TiO₂ no percentual de 8,5% possibilitou a mistura asfáltica uma menor susceptibilidade à deformação permanente, tornando-a mais resistente e mais rígida.

4.4.2 Comportamento reológico e desempenho à fadiga das misturas asfálticas

A fim de conduzir o ensaio de comportamento reológico em temperaturas intermediárias e o ensaio de fadiga a 20 °C das misturas asfálticas desenvolvidas, foram utilizados os corpos de prova no formato de vigota, com dimensões de 5,08 cm de altura, 6,35 cm de largura e 38,1 cm de comprimento.

4.4.2.1 Comportamento reológico

Previamente à realização do ensaio, procedeu-se a pesagem hidrostática das vigotas para determinar os respectivos valores de grau de compactação e volume de vazios. Os resultados para as duas vigotas empregadas no ensaio de comportamento reológico em temperaturas intermediárias estão dispostos na Tabela 4.19 a seguir.

Tabela 4.19 - Grau de compactação e volume de vazios das vigotas (5,08 cm de altura, 6,35 cm largura e 38,1 cm de comprimento) utilizadas no ensaio

Vigotas de mistura asfáltica	Grau de compactação (%)	Volume de vazios (%)
Referência	100,49	3,53
Nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO ₂	99,64	4,35

Fonte: elaborado pela autora (2024)

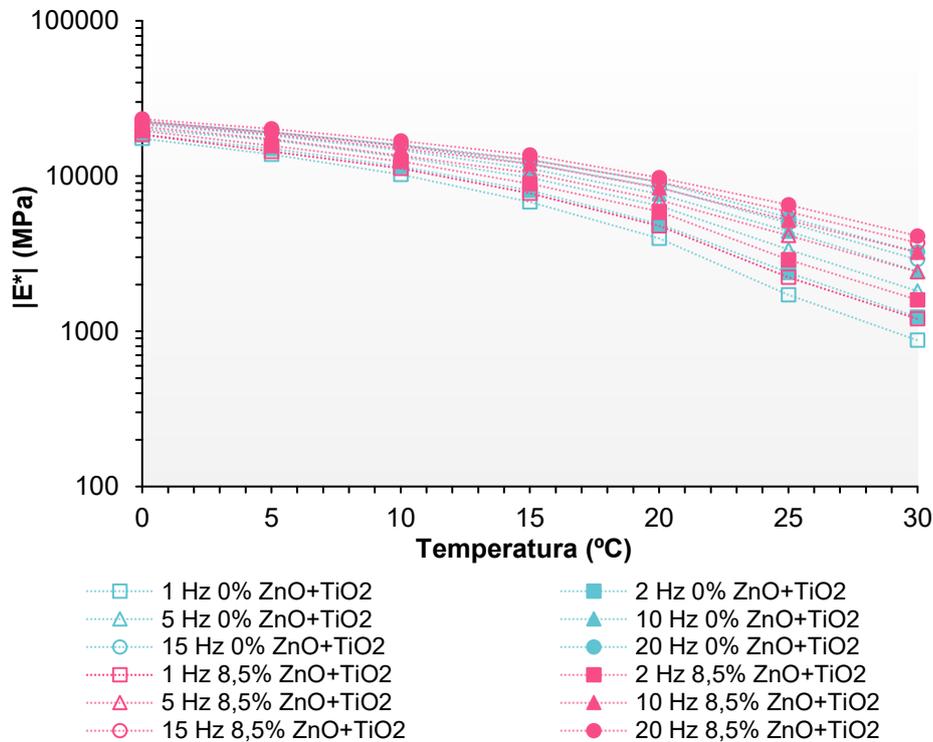
Conforme o apresentado, as duas vigotas possuem volume de vazios próximos ao definido em projeto (4%) e também um grau de compactação acima de 97%. Portanto foram consideradas adequadas para a realização do ensaio.

No que concerne a desempenho reológico das misturas asfálticas foram elaborados os gráficos das curvas isócronas, curvas isotérmicas, diagramas de espaço de Black e planos cole-cole. Na qual pode-se analisar o comportamento do módulo dinâmico ($|E^*|$), do ângulo de fase (δ) e também das componentes viscosa (E2) e elástica (E1) do $|E^*|$ referente à cada mistura asfáltica, nas respectivas temperaturas e frequências de ensaio.

Através do posicionamento das curvas isócronas, na Figura 4.35, fica perceptível o aumento do módulo dinâmico da mistura asfáltica nanomodificada para todas as temperaturas ensaiadas, sendo que nas maiores temperaturas essa diferença se torna um pouco mais acentuada. O que representa uma elevação da rigidez da mistura asfáltica nanomodificada por óxido de zinco e dióxido de titânio. Confirmando o obtido nos ensaios reológicos dos ligantes asfálticos em temperaturas intermediárias e no ensaio de deformação permanente da mistura asfáltica nanomodificada por 8,5% de ZnO + TiO₂.

Em ambas as misturas asfálticas foi observado também que, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um decréscimo no módulo dinâmico. Isso evidencia, portanto, a suscetibilidade térmica das misturas asfálticas analisadas.

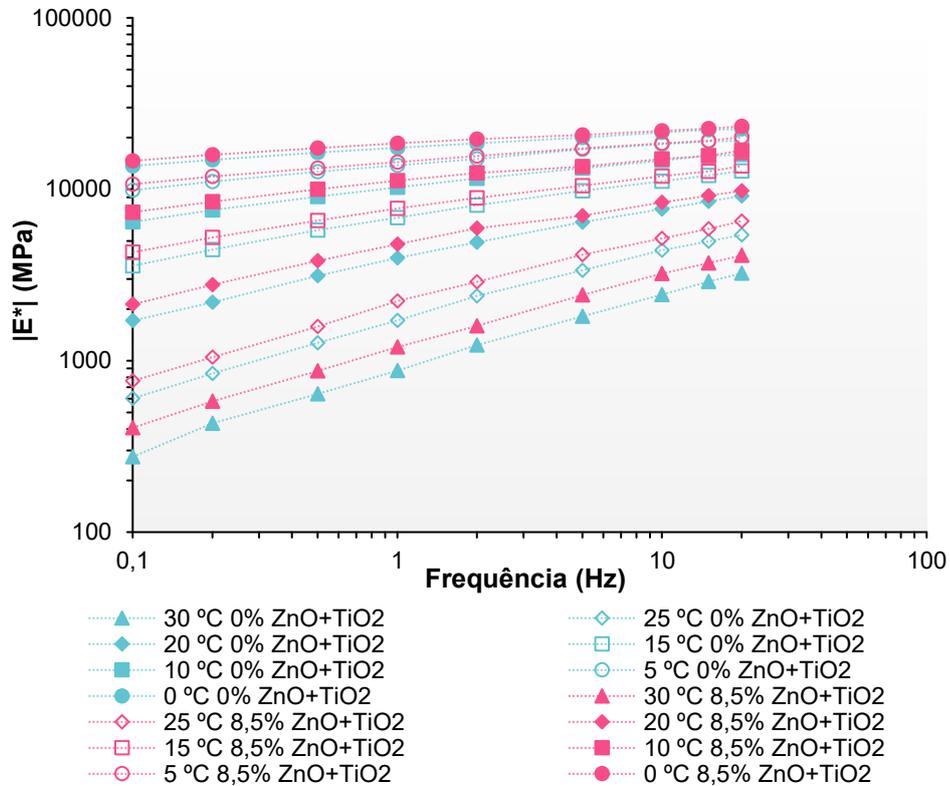
Figura 4.35 - Curvas isócronas da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ para as diferentes frequências de ensaio



Quanto às curvas isotérmicas (Figura 4.36), ficou evidente também o acréscimo do módulo dinâmico da mistura asfáltica nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂, essa tendência pode ser mais claramente observada no Apêndice B. No que concerne ao comportamento da mistura nanomodificada quanto às variações térmicas, percebe-se uma maior estabilidade devido ao menor espaçamento entre curvas.

Padrões semelhantes foram notados por Sadeghnejad e Shafabakhsh (2017) e Ameli *et al.* (2020), especialmente em relação ao aumento do módulo dinâmico e do impacto dos nanomateriais na diminuição da sensibilidade térmica das misturas asfálticas. Para Sadeghnejad e Shafabakhsh (2017), o módulo dinâmico é um parâmetro fundamental na análise e dimensionamento de pavimentos asfálticos, pois a elevação do módulo possui impacto direto na redução da espessura do revestimento asfáltico, o que pode resultar em economias substanciais ao longo de extensos trechos de um projeto que contemple a utilização de mistura asfáltica.

Figura 4.36 - Curvas isotérmicas da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ para as diferentes temperaturas de ensaio



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Por meio das curvas isotérmicas também foi possível determinar a equação da suscetibilidade cinética das misturas asfálticas analisadas (Tabela 4.20) para cada temperatura de ensaio, que leva em consideração o módulo dinâmico (MPa) e a frequência do carregamento (Hz). Sendo que a potência da equação representa a inclinação da curva. Em todas as temperaturas, a mistura asfáltica nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ apresentou as menores inclinações quando comparada com a mistura de referência, indicando, portanto, uma menor sensibilidade as variações de velocidade do tráfego. Além disso, é notório um comportamento semelhante para ambas as misturas asfálticas, quanto maior a temperatura, maior a inclinação e maior a sensibilidade cinética.

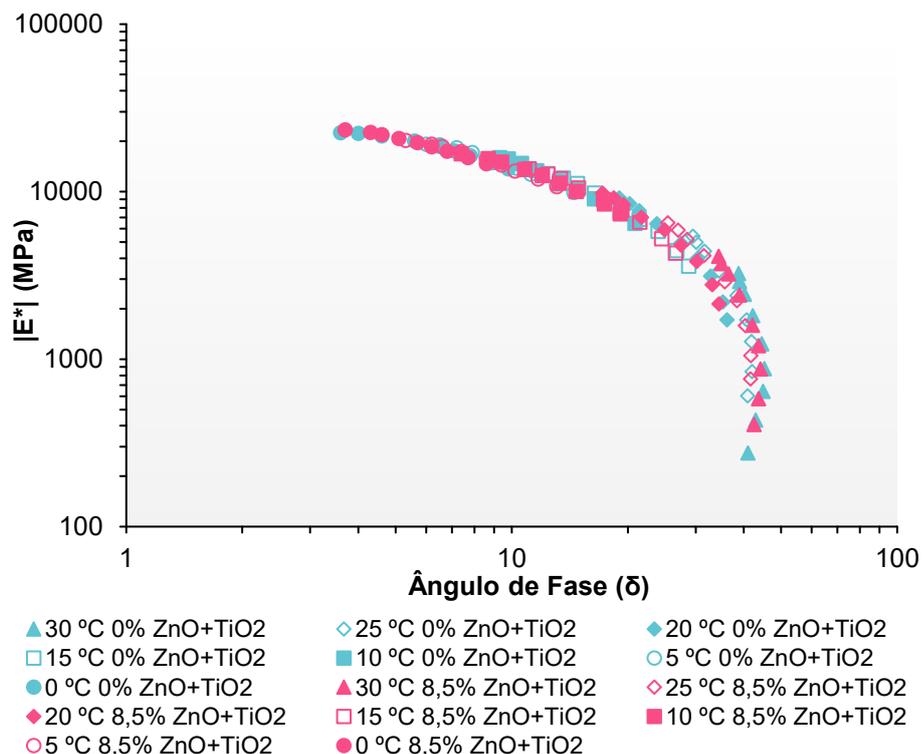
Tabela 4.20 - Suscetibilidade cinética das misturas asfálticas analisadas

(°C)	0% ZnO +TiO ₂		8,5% ZnO +TiO ₂		Diferença percentual entre inclinações (%)
	Equação	R ²	Equação	R ²	
30	$858,01x^{0,4554}$	0,9988	$1162,55x^{0,4361}$	0,9979	-4,24
25	$1665,25x^{0,4157}$	0,9946	$2061,07x^{0,4033}$	0,9947	-2,98
20	$3747,74x^{0,3142}$	0,9946	$4450,07x^{0,2802}$	0,9902	-10,82
15	$6550,13x^{0,2348}$	0,9938	$7393,04x^{0,2115}$	0,9943	-9,92
10	$9966,64x^{0,1694}$	0,9931	$10801,30x^{0,1480}$	0,9909	-12,63
5	$13594,50x^{0,1262}$	0,9918	$14251,58x^{0,1161}$	0,9971	-8,00
0	$17254,76x^{0,0931}$	0,9968	$18184,24x^{0,0835}$	0,9935	-10,31

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Referente ao diagrama de espaço de Black (Figura 4.37) e os dados complementares fornecidos no Apêndice B, verifica-se um leve encurtamento no espaço de Black da mistura nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂, devido à pequena atenuação do ângulo de fase. Indicando, portanto, uma contribuição modesta na resposta elástica do material asfáltico.

Figura 4.37 - Diagrama de espaço de Black da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e nanomodificada com 8,5% ZnO + TiO₂ para as diferentes temperaturas de ensaio

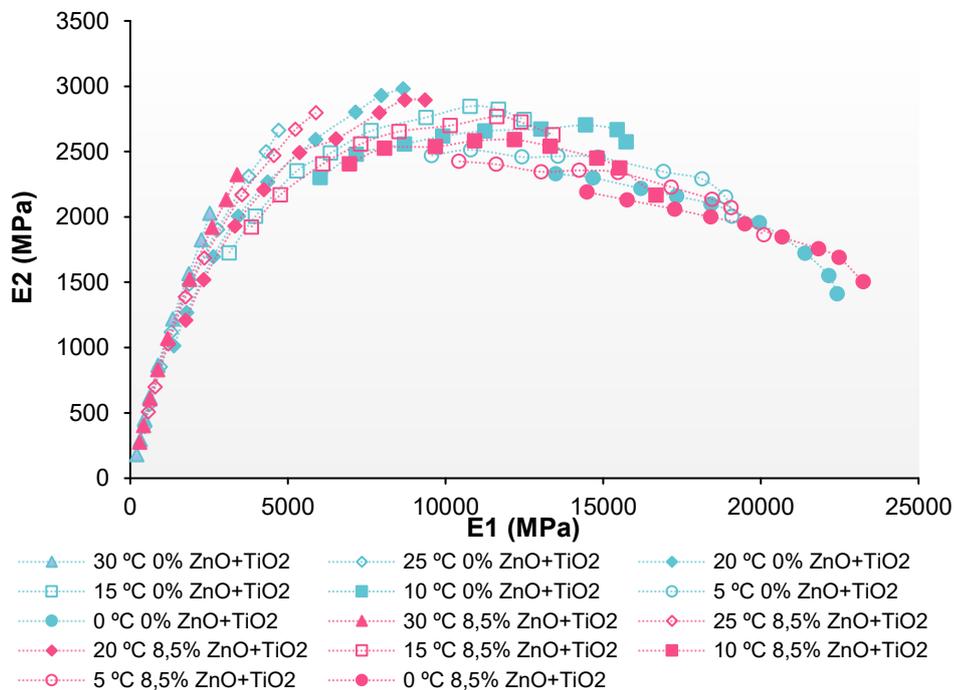


Fonte: elaborado pela autora (2024)

No que diz respeito aos Planos Cole-Cole (Figura 4.38) a componente elástica ($E1 = |E^*| \cos \delta$) do módulo dinâmico $|E^*|$ da mistura asfáltica com 8,5% de ZnO + TiO₂ se apresentou relativamente superior à mistura de referência em todas as temperaturas de ensaio. Os valores se apresentaram em média 37,6% (30 °C), 25,86% (25 °C), 18,77% (20 °C), 12,66% (15 °C), 7,69% (10 °C), 4,47% (5 °C) e 4,91% (0 °C) maiores aos obtidos pela mistura de referência.

Já os maiores valores da componente viscosa ($E2 = |E^*| \sin \delta$) do módulo dinâmico $|E^*|$ para a mistura com 8,5 % ZnO + TiO₂, em comparação com a mistura de referência, foram registrados nas temperaturas mais altas de ensaio, 30 °C, 25 °C, 20°C, 15 °C, com valores em média 28,8%, 15,87%, 7,65% e 1,30% superiores, respectivamente. Por outro lado, nas temperaturas de 10 °C, 5 °C e 0 °C, os valores foram, em média, -4,37%, -4,73% e -2,57% inferiores aos valores da componente viscosa da mistura asfáltica de referência, nesta ordem.

Figura 4.38 - Planos Cole-Cole da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e da nanomodificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ para as diferentes temperaturas de ensaio



Fonte: elaborado pela autora (2024)

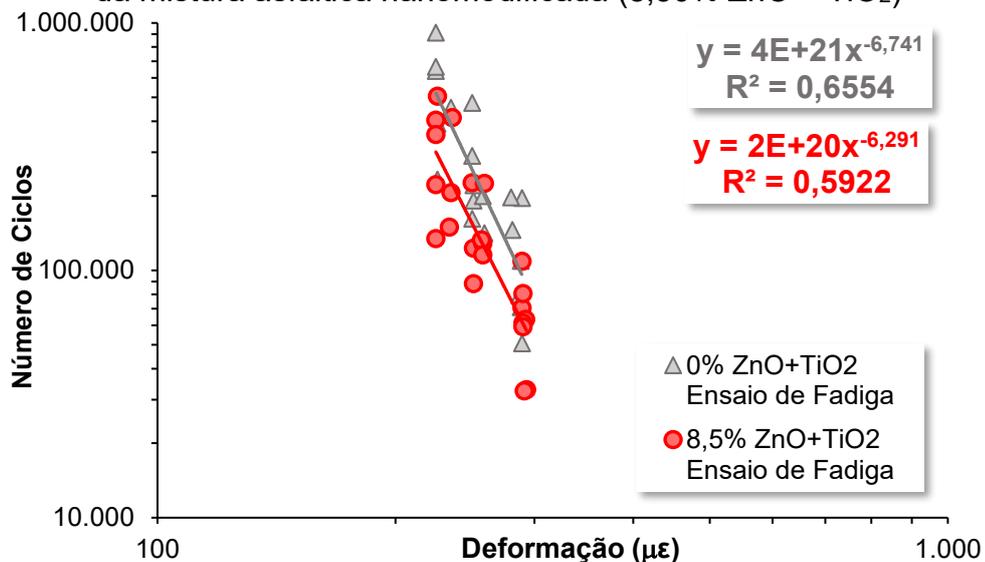
4.4.2.2 Desempenho à fadiga

Antes de conduzir o ensaio de fadiga no equipamento de flexão a quatro pontos, procedeu-se à pesagem hidrostática das vigotas para poder determinar os valores correspondentes de volume de vazios e de grau de compactação.

Os corpos de prova da mistura de referência (0% ZnO + TiO₂) apresentaram um volume de vazios médio de 3,59% (desvio padrão = 0,67 e um grau de compactação médio de 100,4% (desvio padrão = 0,70). Por sua vez, para os corpos de prova da mistura nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂), o volume de vazios médio foi de 4,33% (desvio padrão = 0,55), o grau de compactação médio foi de 99,66% (desvio padrão = 0,58). Em ambas as misturas asfálticas o valor de volume de vazios ficou bem próximo do definido em projeto (4%). Portanto, foram consideradas adequadas as vigotas para a realização do ensaio.

No que refere ao desempenho à fadiga das misturas asfálticas desenvolvidas, os resultados alcançados estão ilustrados na Figura 4.39. Nessa representação, são exibidas a curva característica de fadiga, a equação equivalente e os coeficientes de correlação entre o número de ciclos e a deformação medida. E, para uma melhor discussão dos resultados, na Tabela 4.21 estão elencados os principais parâmetros obtidos para cada curva de fadiga correspondente.

Figura 4.39 - Curvas de fadiga da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) e da mistura asfáltica nanomodificada (8,50% ZnO + TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Tabela 4.21 - Principais parâmetros de cada modelo de fadiga das misturas asfálticas desenvolvidas

Parâmetro	Mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO ₂)	Mistura asfáltica nanomodificada (8,5% ZnO + TiO ₂)
a	3,7281E+21	1,8886E+20
b	-6,7405	-6,2911
ε₆	204,2313 με	185,8910 με
Δε₆	± 15,0228 με	± 17,3676 με
SN	0,1867	0,1817

Legenda: ε₆ - deformação de tração específica para um milhão de ciclos

Δε₆ - intervalo de variação de ε₆ para o nível de confiança de 95%

SN - desvio padrão residual dos logaritmos decimais das vidas em fadiga.

Fonte: elaborado pela autora (2024)

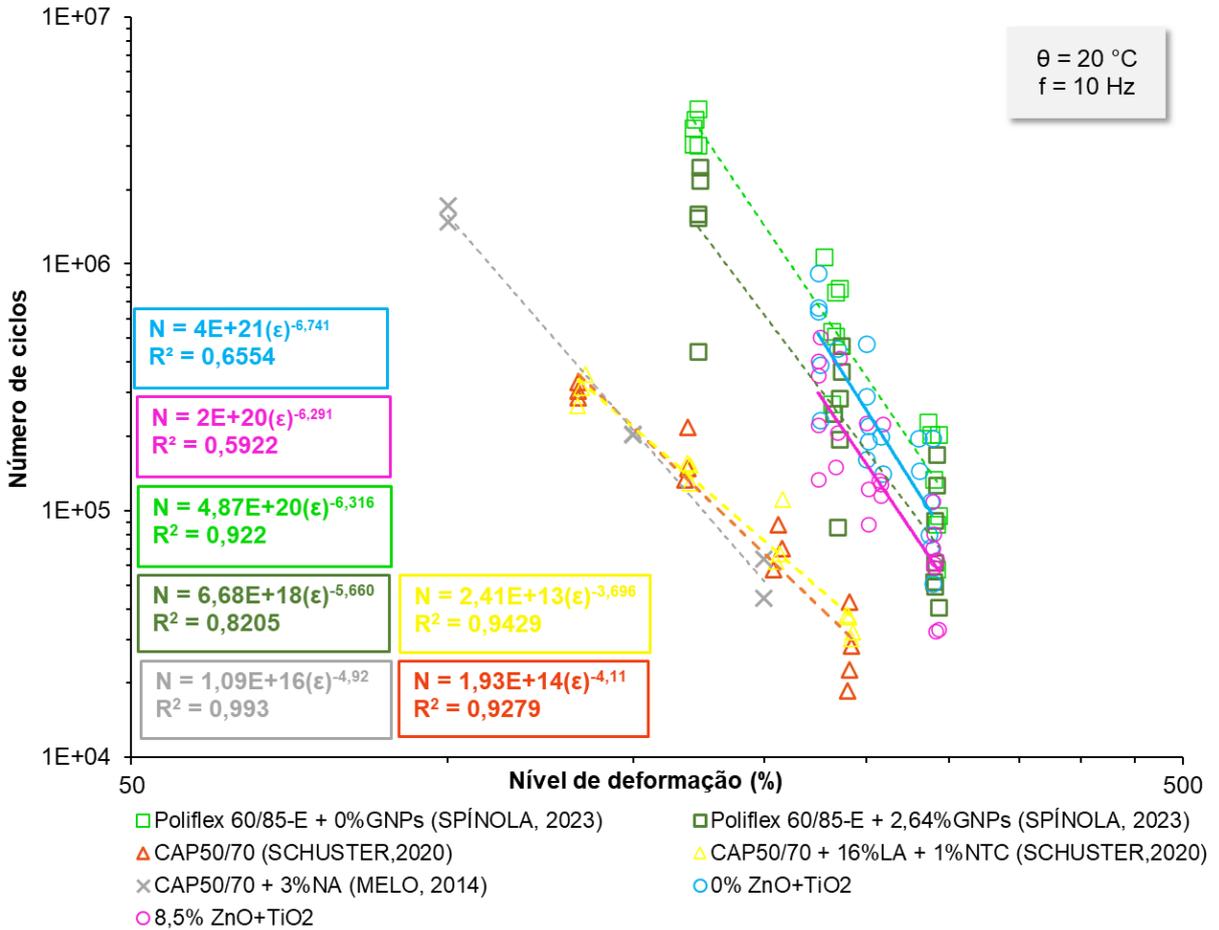
Por meio da interpretação dos resultados expostos, se torna perceptível o menor desempenho à fadiga da mistura nanomodificada com 8,50% de ZnO + TiO₂, em virtude do menor número de ciclos suportados até o critério de ruptura (50% do módulo dinâmico inicial) para o mesmo nível de deformação.

As curvas de fadiga evidenciam igualmente que, à medida que a amplitude de deformação aplicada diminui, a vida de fadiga da mistura asfáltica aumenta. Essa constatação é respaldada pelo parâmetro b, que indica a inclinação da curva. A mistura de referência e a nanomodificada possuem inclinação de -6,7405 e -6,2911, respectivamente. Neste contexto, é factível afirmar que a mistura de referência possui 6,68% maior suscetibilidade à deformação do que a mistura nanomodificada.

Referente ao melhor desempenho à fadiga em um milhão de ciclos, a mistura de referência (204,2313 με) alcançou uma resistência 9,87% mais elevada que a nanomodificada (185,8910 με) em relação ao nível de deformação. E ambas as misturas revelam também um valor bem próximo de desvio padrão residual dos logaritmos decimais das vidas em fadiga, com valores de 0,1867 e 0,1817 para a mistura de 0% ZnO + TiO₂ e 8,5% ZnO + TiO₂, respectivamente.

Para completar a análise da resistência à fadiga das misturas asfálticas desenvolvidas (0% ZnO + TiO₂ e 8,5% ZnO + TiO₂), a Figura 4.40 possui um comparativo entre diferentes tipos de misturas asfálticas que foram submetidas ao mesmo procedimento de ensaio (todas as misturas apresentam a mesma curva granulométrica).

Figura 4.40 - Comparativo entre curvas de fadiga de diferentes misturas asfálticas submetidas ao ensaio de flexão a 4 pontos, sob temperatura de 20 °C e frequência de 10 Hz



Fonte: elaborado pela autora (2024)
 Legenda: GNPS (nanoplaquetas de grafeno industrial)
 LA (lã de aço)
 NTC (nanotubos de carbono)
 NA (nanoargila)

Por meio das curvas de fadiga demonstradas é possível notar que o comportamento das misturas asfálticas com 0% ZnO + TiO₂ e 8,5% de ZnO + TiO₂ apresentam um desempenho mais próximo das misturas asfálticas com 0% de GNPS e 2,64% de GNPS (SPÍNOLA, 2023). Isso ocorre porque o ligante asfáltico de referência utilizado é semelhante, ambos são modificados por polímero.

Outro ponto notável é que as curvas de 8,5% ZnO + TiO₂ e 2,64% GNPS praticamente coincidem na amplitude de deformação de 225 με. Se a curva de fadiga da mistura asfáltica com 8,5% de ZnO + TiO₂ fosse estendida até a amplitude de deformação de 165 με, observaríamos um desempenho superior a fadiga em comparação com a mistura asfáltica contendo 2,64% de GNPS, comprovando, portanto, um melhor desempenho em baixas deformações. Já quanto às demais

misturas asfálticas, de Schuster (2020) e Melo (2014), tanto a mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) quanto a nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂) apresentam um desempenho muito superior no que concerne a resistência à fadiga, isso pode ser explicado pelo fato de essas misturas serem produzidas com um ligante asfáltico diferente do empregado nesse estudo, o CAP 50-70.

Além das análises previamente estabelecidas, foi determinado também o fator de fadiga das misturas asfálticas (FFM) (Tabela 4.22). Como era esperado, o fator da mistura de referência se manteve maior (4,65%) que o da mistura nanomodificada. Comportamento semelhante foi previsto, anteriormente, através da determinação do fator de fadiga do ligante asfáltico (FFL), por meio da planilha de cálculo AASHTO TP-101-12 - *Modified - version 1.52*, sendo que o FFL do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO₂) foi 2,38% superior ao ligante nanomodificado (8,5% ZnO + TiO₂), com valores de 1,3145¹⁰ e de 1,2839¹⁰, respectivamente. Contudo, o outro método de cálculo do FFL pela planilha AASHTO T 391-20 - *version 1.57* não apresentou boa correlação com o FFM, pela razão do FFL do ligante asfáltico de referência (0% ZnO + TiO₂) apresentar um comportamento na ordem de 1,08%, inferior ao ligante nanomodificado (8,5% ZnO + TiO₂), com valores de 2,1116¹⁰ e de 2,13455¹⁰, nesta ordem.

Tabela 4.22 - Fator de fadiga das misturas asfálticas de referência e nanomodificada

Mistura asfáltica	0% ZnO + TiO ₂	8,5% ZnO + TiO ₂
Equação	$N = 4E+21(\varepsilon)^{-6,741}$	$N = 2E+20(\varepsilon)^{-6,291}$
N100	123.164.341,80	49.423.177,78
N250	255.958,97	155.042,33
FFM	2,70	2,58

Fonte: elaborado pela autora (2024)

4.5 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO (HEALING) AO DANO POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

A determinação da capacidade de reparação ao dano por fadiga das misturas asfálticas desenvolvidas foi precedida de dois procedimentos importantes. Inicialmente, do procedimento de obtenção do tempo de aquecimento de micro-ondas

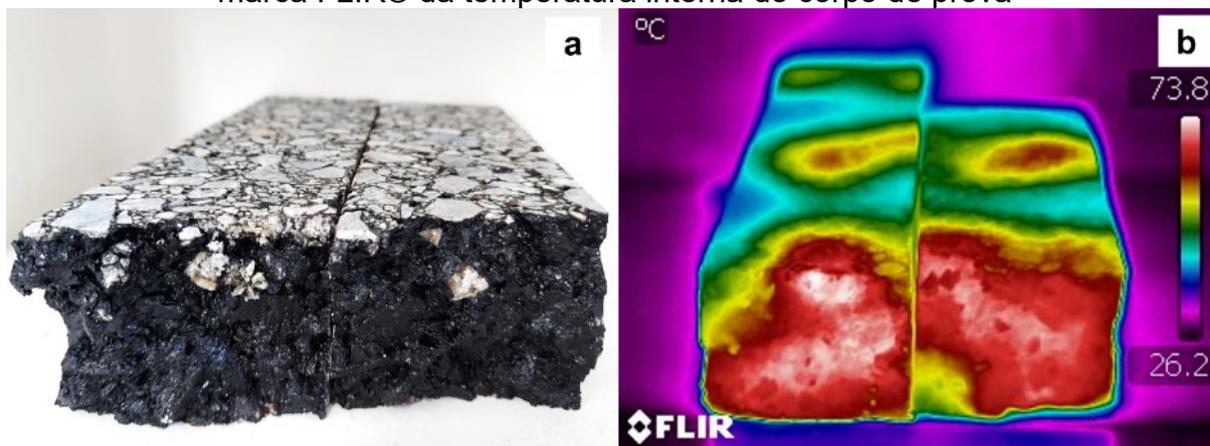
¹⁰ Valores determinados através das equações das linhas de tendência do gráfico da Figura 4.25, título 4.3.2.4.

para atingir a temperatura média interna de projeto estabelecida e, posteriormente, do procedimento de ensaio de fadiga pós-reparação.

4.5.1 Obtenção do tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura média de projeto

O procedimento para a determinação da temperatura média interna das misturas asfálticas desenvolvidas consistiu na submissão dos corpos de prova a diferentes tempos de aquecimentos no micro-ondas (30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 150 s e 183 s). Na Figura 4.41 é possível observar o processo de obtenção da temperatura interna do corpo de prova.

Figura 4.41 - Corpo de prova com 8,5% de ZnO + TiO₂ submetido a 150 segundos de aquecimento por micro-ondas: (a) corpo de prova bipartido para poder realizar a aferição da temperatura interna e (b) registro termográfico capturado pela câmera de marca FLIR® da temperatura interna do corpo de prova



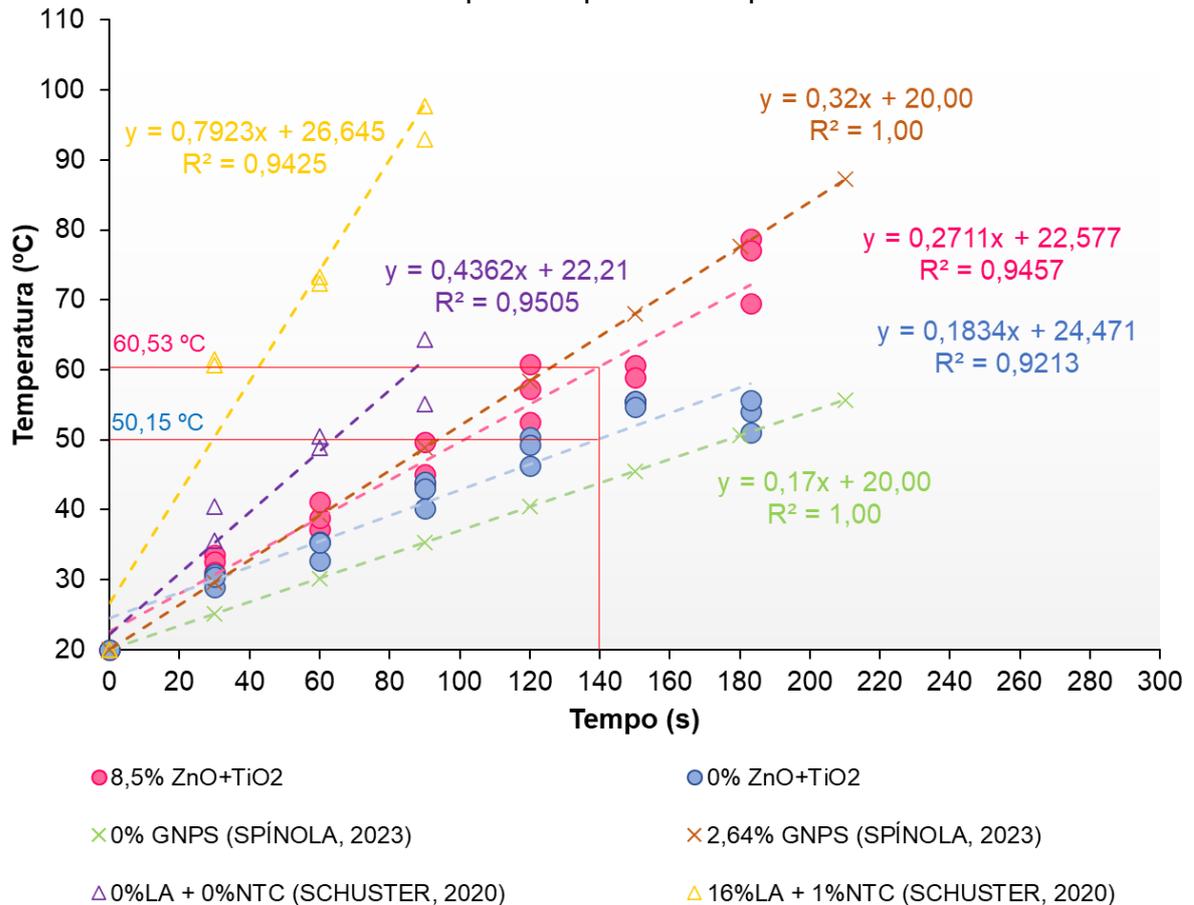
Fonte: elaborado pela autora (2024)

A determinação da temperatura média interna do corpo de prova foi realizada através da imagem termográfica capturada pela câmera FLIR®, sendo utilizada uma média aritmética simples entre a menor e a maior temperatura apresentada pelo corpo de prova, que foi possível devido a escala térmica da imagem.

Com as temperaturas médias calculadas para todos os tempos de aquecimento estabelecidos, os resultados foram plotados em um gráfico de temperatura *versus* tempo de aquecimento, representado na Figura 4.42, com o intuito de definir o tempo de aquecimento necessário para atingir a temperatura média interna de projeto (50 °C), estabelecida na seção 3.6.1, deste trabalho. Na Figura 4.42, também são comparados os resultados com as seguintes misturas asfálticas de

mesma composição granulométrica: mistura Poliflex 60/85-E com 0% de nanoplaças de grafeno industrial, mistura Poliflex 60/85-E com 2,64% de nanoplaças de grafeno industrial, mistura CAP 50/70 com 0% de lã de aço e 0% de nanotubos de carbono e mistura CAP 50/70 com 16% de lã de aço e 1% de nanotubo de carbono.

Figura 4.42 - Variação da temperatura interna nas misturas asfálticas em diferentes intervalos de tempo de aquecimento por micro-ondas



Fonte: elaborado pela autora (2024)
 Legenda: GNPS (nanoplaças de grafeno industrial)
 LA (lã de aço)
 NTC (nanotubos de carbono)

Mediante a representação é possível constatar que a mistura nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂) possui uma taxa de aquecimento de 0,2711 °C/s, sendo 47,82% maior do que a mistura de referência (0% ZnO + TiO₂) que possui uma taxa de aquecimento de 0,1834 °C/s, afirmando, portanto, os resultados obtidos no ensaio de condutividade térmica do ligante asfáltico (título 4.3.1).

Sob essa perspectiva, foi definido o tempo de aquecimento de 140 s como sendo o tempo mínimo necessário para atingir a temperatura média interna de projeto

de 50 °C, com base na mistura asfáltica de referência. Nesse tempo de aquecimento, a mistura asfáltica de referência atinge, aproximadamente, 50,15 °C e a mistura asfáltica nanomodificada 60,53 °C, conforme a linha de tendência estabelecida. A mistura asfáltica nanomodificada que possui a incorporação de 8,5% de ZnO + TiO₂, apresentou uma elevação na temperatura na ordem de 20,70% em virtude da adição de óxidos metálicos com boa capacidade de condução térmica. A energia total aplicada nesse procedimento de aquecimento por micro-onda foi na ordem de 126.000 joules e a densidade de energia para a mistura de referência e nanomodificada foi de 100.934.188,40 (J/m³) e 101.274.016,22 (J/m³), respectivamente.

Quando comparado com uma mistura asfáltica com 2,64% de nanoplaquetas de grafeno industrial (SPÍNOLA, 2023) e com uma mistura asfáltica com 16% de lã de aço e 1% de nanotubos de carbono (SCHUSTER, 2020), a taxa de aquecimento da mistura asfáltica com 8,5% ZnO + TiO₂ se apresentou 15,28% e 65,78% menor, respectivamente. Essa diferença pode ser explicada devido a maior condutividade térmica do grafeno de alta pureza (não industrial) que fica na faixa de 2500 Wm⁻¹K⁻¹ a 6000 Wm⁻¹K⁻¹ (ZHU *et al.*, 2010; FONSECA, 2011) e do nanotubo de carbono com na ordem de 3500 Wm⁻¹K⁻¹ (FONSECA, 2011), ambos considerados supercondutores, e também do elevado teor de reforço micrométrico de lã de aço na mistura asfáltica, com condutividade térmica aproximada de 52 Wm⁻¹K⁻¹ (SCHUSTER, 2020). Enquanto que o ZnO apresenta condutividade térmica próxima de 111 Wm⁻¹K⁻¹ (LI *et al.*, 2016a) e o TiO₂ na ordem de 8,9 Wm⁻¹K⁻¹ (PERMANASARI *et al.*, 2019).

Sendo assim, a partir dos dados de taxa de aquecimento apresentados e associados com as suas respectivas condutividades térmicas, infere-se que os nanomateriais (ZnO e TiO₂) conseguiram transferir com eficiência suas propriedades condutivas para a mistura asfáltica. Comportamento esse, que pode contribuir para uma maior capacidade de reparação da mistura asfáltica.

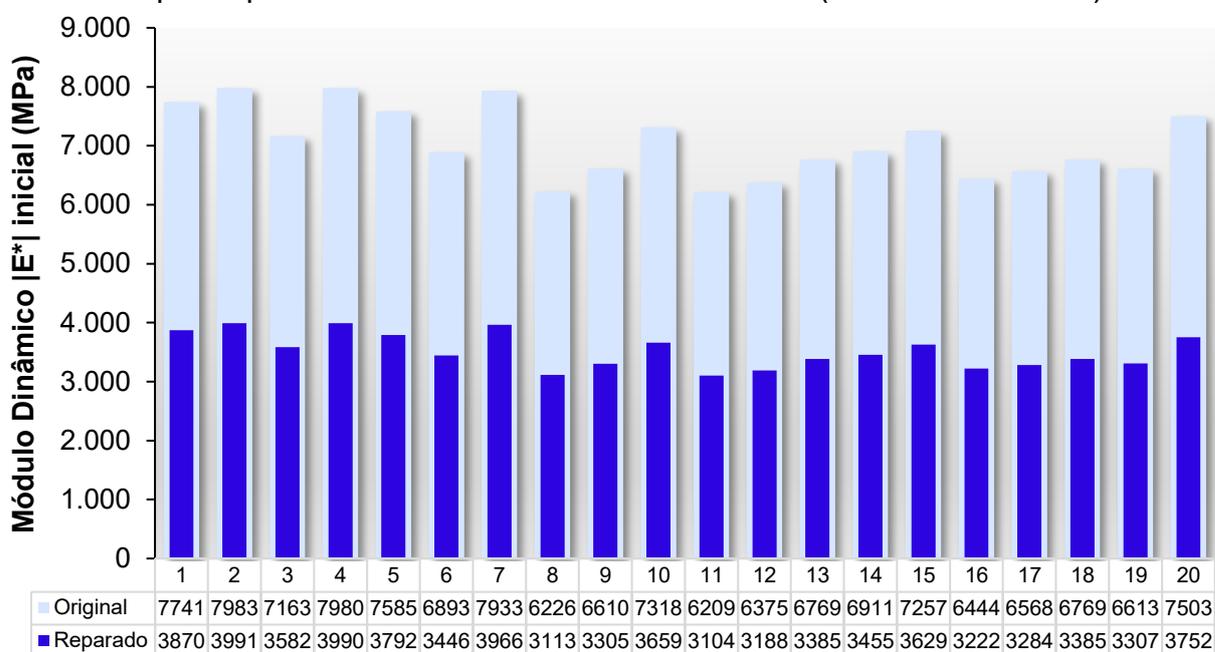
4.5.2 Procedimento de reparação (*healing*) por aquecimento de micro-ondas

Conforme o procedimento descrito no item 3.6.2 deste trabalho, posteriormente ao término do primeiro ensaio de fadiga, o corpo de prova foi deslocado imediatamente para o interior do forno micro-ondas para dar início ao processo de reparação da mistura asfáltica, sendo submetido ao período de

aquecimento (140 s) e ao tempo de descanso de 3 horas. Por conseguinte, deu-se início ao segundo ensaio de fadiga, ensaio pós-reparação. Todo o procedimento descrito foi realizado para ambas as misturas asfálticas desenvolvidas, tanto para a de referência como para a modificada.

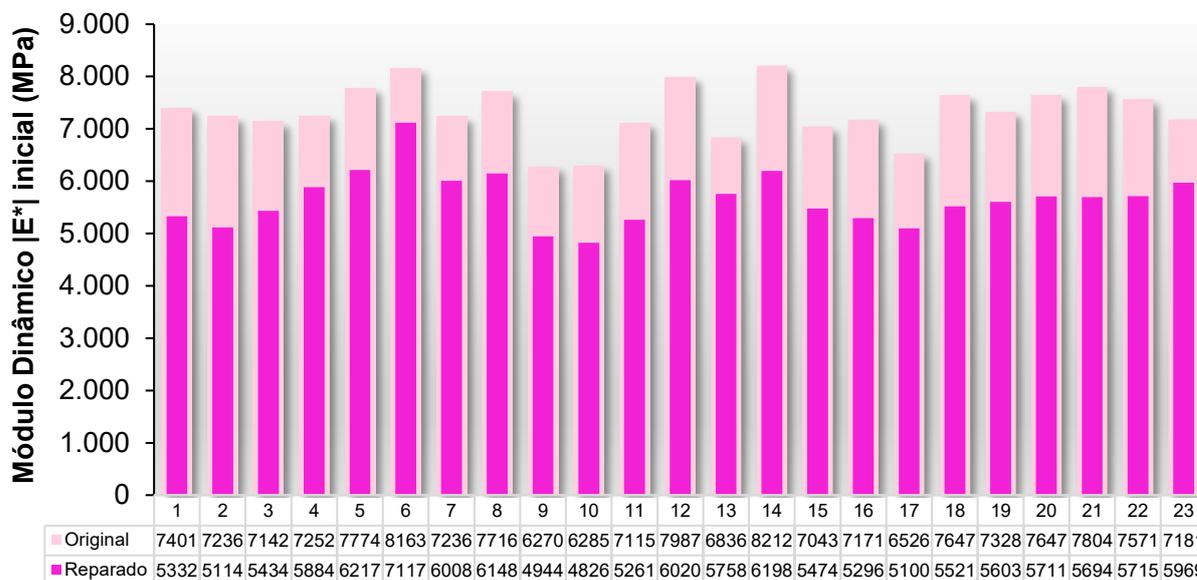
A seguir, Figura 4.43 e Figura 4.44, são apresentados através de gráfico de barras os resultados do módulo dinâmico original (primeiro ensaio de fadiga) e módulo dinâmico reparado (segundo ensaio de fadiga – pós-reparação), para a mistura asfáltica de referência e para a nanomodificada.

Figura 4.43 - Comparativo entre o módulo dinâmico original e pós-reparação de cada corpo de prova da mistura asfáltica de referência (0% de ZnO + TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Figura 4.44 - Comparativo entre o módulo dinâmico original e pós reparação de cada corpo de prova da mistura asfáltica nanomodificada (8,50% de ZnO + TiO₂)



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Mediante os resultados expostos é perceptível a influência dos nanomateriais na recuperação do módulo dinâmico inicial. Uma vez que o percentual de recuperação médio da mistura de referência foi de 50%, o da mistura asfáltica com 8,5% de ZnO + TiO₂ atingiu os 77,35%, representando um aumento percentual de 54,70%. Além do mais, a mistura de referência apresentou um módulo dinâmico médio de 7042,5 MPa, com desvio padrão de 591,08, e a mistura nanomodificada um módulo dinâmico médio de 7334,63 MPa, com desvio padrão de 547,65, o que equivale a uma elevação de 4,15% na rigidez do material.

A seguir, para completar a análise, na Tabela 4.23 e na Tabela 4.24 estão elencados os demais resultados do ensaio de fadiga original e do pós-reparação para cada mistura asfáltica desenvolvida.

Tabela 4.23 - Resultados do ensaio de fadiga original e do ensaio de fadiga pós-reparação para cada corpo de prova da mistura asfáltica de referência

Mistura de referência (0% ZnO + TiO₂)								
Resultados ensaio de fadiga - Original				Resultados ensaio de fadiga – Pós-reparação				
ϵ ($\mu\text{m/m}$)	$ E^* $ (MPa)	$ E^* $ 50% (MPa)	n° ciclos	$ E^* $ (MPa)	IMD (%)	n° ciclos	IAR	%AR
281	7741	3870	145611	5693	73,54	31636	0,22	21,73
288	7983	3991	71034	5703	71,44	12749	0,18	17,95
289	7163	3582	50745	4892	68,30	12627	0,25	24,88
288	7980	3990	109200	5775	72,37	23657	0,22	21,66
289	7585	3792	196106	6186	81,56	50030	0,26	25,51
280	6893	3446	197173	5146	74,66	32651	0,17	16,56
287	7933	3966	79516	6782	85,49	22042	0,28	27,72
251	6226	3113	191576	4512	72,47	18107	0,09	9,45
251	6610	3305	220823	4976	75,28	57319	0,26	25,96
250	7318	3659	290632	5403	73,83	53256	0,18	18,32
250	6209	3104	476063	4425	71,27	69435	0,15	14,59
250	6375	3188	161744	4378	68,67	8323	0,05	5,15
258	6769	3385	199664	4809	71,04	58945	0,30	29,52
259	6911	3455	141592	5123	74,13	25928	0,18	18,31
225	7257	3628,5	641263	5059	69,71	18993	0,03	2,96
225	6444	3222	914578	4464	69,27	11938	0,01	1,31
225	6568	3284	665988	4541	69,14	30185	0,05	4,53
226	6769	3384,5	233245	4532	66,95	16008	0,07	6,86
226	6613	3307	391755	4675	70,69	31750	0,08	8,10
235	7503	3752	455050	5417	72,20	42625	0,09	9,37

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Legenda: IMD - índice de recuperação do módulo dinâmico

IAR - índice de reparação e %AR - percentual de reparação

Tabela 4.24 - Resultados do ensaio de fadiga original e do ensaio de fadiga pós-reparação para cada corpo de prova da mistura asfáltica nanomodificada

(continua)

Mistura nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂)								
Resultados ensaio de fadiga - Original				Resultados ensaio de fadiga – Pós-reparação				
ϵ ($\mu\text{m/m}$)	$ E^* $ (MPa)	$ E^* $ 50% (MPa)	n° ciclos	$ E^* $ (MPa)	IMD (%)	n° ciclos	IAR	% AR
289	7401	3700,0	108932	5332	72,04	20946	0,19	19,23
289	7236	3618,0	70574	5114	70,67	11536	0,16	16,35
292	7142	3571,0	63355	5434	76,09	23495	0,37	37,08
293	7252	3626,0	32980	5884	81,14	8849	0,27	26,83
290	7774	3887,0	80782	6217	79,97	14265	0,18	17,66
290	8163	4081,5	61364	7117	87,19	11400	0,19	18,58
291	7236	3618,0	32584	6008	83,03	10497	0,32	32,22
290	7716	3858,0	59148	6148	79,68	18761	0,32	31,72

Tabela 4.24 - Resultados do ensaio de fadiga original e do ensaio de fadiga pós-reparação para cada corpo de prova da mistura asfáltica nanomodificada (conclusão)

Mistura nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂)								
Resultados ensaio de fadiga - Original				Resultados ensaio de fadiga – Pós-reparação				
251	6270	3135,0	122997	4944	78,85	29199	0,24	23,74
250	6285	3142,0	226283	4826	76,79	52831	0,23	23,35
251	7115	3558,0	88356	5261	73,94	26902	0,30	30,45
258	7987	3994,0	128532	6020	75,37	21427	0,17	16,67
257	6836	3418,0	133059	5758	84,23	43623	0,33	32,78
258	8212	4106,0	115448	6198	75,47	24221	0,21	20,98
259	7043	3521,0	224878	5474	77,72	42732	0,19	19,00
225	7171	3585,5	405659	5296	73,85	97278	0,24	23,98
225	6526	3263,0	134329	5100	78,15	37328	0,28	27,79
226	7647	3823,0	505834	5521	72,20	115000	0,23	22,73
225	7328	3664,0	222345	5603	76,46	44690	0,20	20,10
235	7647	3823,0	206528	5711	74,68	35318	0,17	17,10
225	7804	3902,0	354816	5694	72,96	50815	0,14	14,32
236	7571	3786,0	414825	5715	75,49	103724	0,25	25,00
234	7181	3590,0	149794	5969	83,12	33563	0,22	22,41

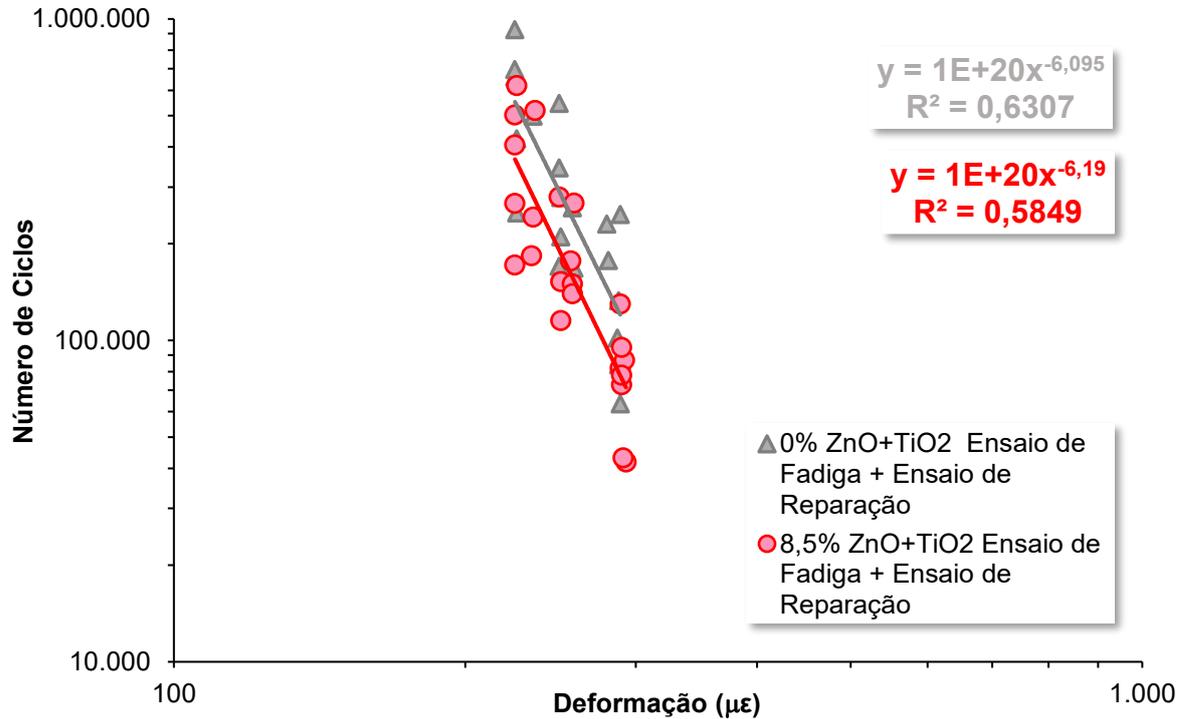
Fonte: elaborado pela autora (2024)

Legenda: IMD - índice de recuperação do módulo dinâmico

IAR - índice de reparação e %AR - percentual de reparação

E na Figura 4.45 tem-se um comparativo entre o número de ciclos total de cada mistura asfáltica, considerando ensaio de fadiga original e pós-reparação, para cada nível de deformação testado.

Figura 4.45 - Comparativo entre curvas de fadiga das misturas asfálticas de referência e nanomodificada após o ensaio de reparação



Fonte: elaborado pela autora (2024)

Referente aos resultados obtidos é notório o efeito do óxido de zinco e do dióxido de titânio na reparação ao dano por fadiga. A média do percentual de reparação da mistura asfáltica de referência foi de 15,52% (IAR = 0,1552) e da mistura nanomodificada de 23,48% (IAR = 0,2348), o que representa um aumento de 51,29% no potencial de reparação com a incorporação dos semicondutores.

Resultados similares foram observados por Rad *et al.* (2022), evidenciando uma maior capacidade de reparação com a adição de nanopartículas de ZnO na mistura asfáltica. Segundo Rad *et al.* (2022), as nanopartículas de ZnO, devido à sua maior área superficial, podem promover uma aceleração no processo de recuperação da mistura asfáltica e, conseqüentemente, contribuir para uma vida útil prolongada em termos de fadiga do pavimento asfáltico.

Ao observar o desempenho da reparação nas microdeformações efetivas com valores entre 225 ($\mu\text{m}/\text{m}$) e 236 ($\mu\text{m}/\text{m}$), a mistura de referência obtém um percentual de reparação ainda menor, na faixa de 5,52%, enquanto que a mistura nanomodificada mantém o seu percentual na faixa de 21,68%, representando um desempenho 292,75% superior. Comprovando, novamente, um melhor desempenho em baixas deformações.

Na pesquisa conduzida por Spínola (2023), foi verificado um comportamento parecido na mistura asfáltica de referência. Para microdeformações efetivas com valores entre 171 ($\mu\text{m/m}$) e 172 ($\mu\text{m/m}$), o percentual médio de recuperação foi de 13,67%, sendo aproximadamente 110,68% menor em comparação com as microdeformações efetivas com valores entre 228 ($\mu\text{m/m}$) e 236 ($\mu\text{m/m}$), que registrou uma recuperação média de 28,8%. Além disso, nas microdeformações compreendidas entre 286 ($\mu\text{m/m}$) e 293 ($\mu\text{m/m}$), a recuperação média foi de 47%, representando um valor 243,82% maior quando comparado com o percentual de recuperação médio (13,67%) obtido nas microdeformações compreendidas entre 171 ($\mu\text{m/m}$) e 172 ($\mu\text{m/m}$).

Por fim, com base na porcentagem média de reparação alcançada durante a vida de fadiga das misturas asfálticas, que foi de 15,52% para a mistura asfáltica de referência e de 23,48% para a mistura asfáltica nanomodificada, foi possível calcular a reparação normalizada ($1/\text{J/m}^3$). Os valores para as misturas asfálticas de referência e nanomodificada foram $15,38 \times 10^{-8} [1/(\text{J/m}^3)]$ e $23,19 \times 10^{-8} [1/(\text{J/m}^3)]$, respectivamente. Para critério de comparação, a seguir na Tabela 4.25 são apresentadas pesquisas que abordam diversas formulações de misturas asfálticas, juntamente com seus valores correspondentes de reparação normalizada.

Tabela 4.25 - Reparação normalizada para diferentes tipos de misturas asfálticas
(continua)

Autor	Material incorporado	Método de aquecimento	Geometria	Reparação Healing (%)	Reparação normalizada (RN) [$1/(\text{J/m}^3)$]
Fan et al. (2021)	3% SBS	Micro-onda	Semicircular	41,70	$7,80 \times 10^{-8}$
Zhu et al. (2020)	3% SBS	Micro-ondas	Semicircular	12%	$14,02 \times 10^{-8}$
Norambuena-Contreras; Gonzalez-Torre (2017)	4% de fibra de aço	Micro-ondas	Semicircular	49	$17,18 \times 10^{-8}$
Norambuena-Contreras; Gonzalez-Torre (2017)	8% de fibra de aço	Micro-ondas	Semicircular	40	$18,70 \times 10^{-8}$
Spínola (2023)	2,64% nanoplacas de grafeno industrial	Micro-ondas	Vigota	40,1	$30,3 \times 10^{-8}$

Tabela 4.25 - Reparação normalizada para diferentes tipos de misturas asfálticas (conclusão)

Autor	Material incorporado	Método de aquecimento	Geometria	Reparação Healing (%)	Reparação normalizada (RN) [1/(J/m ³)]
Gulisano et al. (2020)	1% nanoplaquetas grafeno	Micro-ondas	Cilíndrico	45	35,04 × 10 ⁻⁸
Khiavi; Asadi (2022)	10% nano-grafite	Micro-ondas	Cilíndrico	60,80	35,81 × 10 ⁻⁸
Schuster (2020)	16% lâ de aço e 1% nanotubo de carbono	Micro-ondas	Vigota	45,5	72,2 × 10 ⁻⁸

Fonte: elaborado pela autora (2024)

Com base nos resultados fornecidos, observa-se um comportamento superior da mistura asfáltica de referência (0% ZnO + TiO₂) que foi desenvolvida com ligante asfáltico modificado com SBS, quanto às demais misturas asfálticas que empregaram também ligantes modificados com SBS (FAN *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2020). Sendo 97,18% e 9,70% mais reparadora que a mistura asfáltica desenvolvida por Fan *et al.* (2021) e por Zhu *et al.* (2020), respectivamente.

A mistura asfáltica nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂) demonstrou uma capacidade de reparação normalizada 24,01% e, 34,98% superior, quando comparada às misturas asfálticas produzidas por Norambuena-Contreras e Gonzalez-Torre (2017) com teores de 8% e 4% de fibra de aço, nesta ordem.

Entretanto, quando confrontada com às composições asfálticas desenvolvidas com 2,64% de nanoplaquetas de grafeno industrial (SPÍNOLA, 2023), 1% de nanoplaquetas de grafeno (GULISANO *et al.*, 2020) e 10% de nano-grafite (KHIAVI; ASADI, 2022), a mistura asfáltica com 8,5% ZnO + TiO₂ exibiu uma reparação normalizada 23,47%, 33,82% e 35,24% inferior, na devida ordem. Esse comportamento pode ser atribuído à natureza desses nanomateriais, que são compostos à base de carbono e possuem elevada condução térmica.

Em contraste, o valor mais alto de reparação normalizada é apresentado por Schuster (2020), valor esse 211,34% maior que a mistura asfáltica nanomodificada de 8,5% ZnO + TiO₂. Essa tendência pode ser explicada pela utilização simultânea de materiais em tamanhos micrométricos e nanométricos, facilitando o efeito ponte e melhorando substancialmente a condutividade térmica da mistura asfáltica, contribuindo assim, para a ampliação do seu potencial de reparação.

Em conclusão, a mistura asfáltica nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂) demonstrou uma reparação normalizada 50,78% superior à mistura de referência (0% ZnO + TiO₂). E também, exibiu um comportamento superior às misturas asfálticas desenvolvidas com teores de 4% e 8% de fibra de aço (NORAMBUENA-CONTRERAS; GONZALEZ-TORRE, 2017).

5 CONCLUSÕES

Este estudo teve como objetivo a formulação de nanocompósitos utilizando um ligante asfáltico polimérico e dois óxidos metálicos distintos, nano-ZnO e nano-TiO₂, os quais apresentam notáveis propriedades fotocatalíticas e uma eficiente capacidade de condução térmica. Os nanocompósitos foram formulados a partir da incorporação associada das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) em diferentes teores (2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%), mantendo uma proporção equilibrada de 50% para cada nanomaterial em cada teor de incorporação. Sendo assim, é possível concluir que:

- a) a inclusão de óxidos metálicos de alto desempenho fotocatalítico resultou em um aumento significativo na condutividade térmica do ligante asfáltico polimérico;
- b) as incorporações associadas de ZnO + TiO₂ na matriz asfáltica procederam em uma menor suscetibilidade do ligante asfáltico à deformação permanente pois elevaram a viscosidade aparente, aumentaram o *continuous grade*, reduziram a compliância não recuperável ($J_{nr3,2}$), aumentaram, em pequena proporção, o percentual de recuperação ($\%R_{3,2}$), elevaram o módulo de cisalhamento dinâmico e diminuíram, de forma singela, o ângulo de fase em temperaturas intermediárias;
- c) quanto à tolerância ao dano por fadiga, determinada por meio de varredura de amplitude linear (LAS) e com a utilização de duas planilhas de cálculo distintas (planilha “AASHTO T 391-20 - *version 1.57*” e a planilha “AASHTO TP-101-12- *Modified - version 1.52*”), as adições de ZnO + TiO₂ no ligante asfáltico não forneceram resultados conclusivos. Isso se deve ao fato de que os resultados obtidos por essas planilhas revelaram tendências de comportamento opostas para cada parâmetro analisado, comprovando a falta de consenso na literatura quanto à validação do ensaio de LAS;
- d) o teor de 8,5% de ZnO + TiO₂ evidenciou melhorias nos parâmetros de suscetibilidade à deformação permanente e de condutividade térmica do ligante asfáltico polimérico. E, por se enquadrar na faixa de teores comumente utilizados na fotocatalise heterogênea de matrizes asfálticas, foi definido como porcentagem ideal para a avaliação na mistura asfáltica quanto ao desempenho mecânico e *healing*;

- e) a adição de 8,5% de ZnO + TiO₂ elevou a resistência à deformação permanente da mistura asfáltica em 10,12%;
- f) a incorporação associada de 8,5% de ZnO + TiO₂ na mistura asfáltica resultou em uma sutil diminuição no ângulo de fase e um aumento no módulo de dinâmico, ratificando o encontrado no ensaio reológico a temperaturas intermediárias do ligante asfáltico;
- g) a mistura asfáltica nanomodificada (8,5% ZnO + TiO₂) quando confrontada com a mistura de referência, apresentou menor desempenho à fadiga;
- h) a adição de 8,5% de ZnO + TiO₂ na mistura asfáltica resultou em um aumento de 47,82% na taxa de aquecimento (°C/s), evidenciando, portanto, que as propriedades de condutividade térmica dos nanomateriais foram transferidas para a mistura asfáltica. Como consequência, a taxa de reparação da mistura asfáltica nanomodificada (8,5% de ZnO + TiO₂) apresentou uma reparação normalizada 50,78% superior à mistura de referência.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a constatação dos efeitos das nanopartículas de óxido de zinco e dióxido de titânio nas propriedades químicas e físicas, nas propriedades de condução térmica e no comportamento reológico da matriz asfáltica estudada, além dos efeitos sobre o desempenho mecânico e *healing* da mistura asfáltica, sugere-se para pesquisas futuras:

- a) investigar os impactos da incorporação associada de ZnO e TiO₂ em outras matrizes asfálticas quanto à condução térmica, às propriedades químicas/físicas e às propriedades reológicas/mecânicas/*healing*;
- b) examinar os efeitos da incorporação nanométrica (ZnO e TiO₂) associada a um reforço condutivo micrométrico na capacidade de reparação (*healing*) ao dano por fadiga de misturas asfálticas modificada por polímero;
- c) verificar a eficácia do emprego menores concentrações de ZnO + TiO₂ no desempenho à fadiga e na capacidade de reparação (*healing*) das misturas asfálticas modificada por polímero;
- d) avaliar, por meio da implementação de trechos experimentais, o desempenho em campo da mistura asfáltica contendo 8,5% de ZnO + TiO₂,

com ênfase ao seu potencial de reparação frente aos danos causados por fadiga.

REFERÊNCIAS

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO M 320: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder.** Washington, D. C. 2022a.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO M 323: Standard specification for Superpave volumetric mix design. Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing.** Washington, D. C. 2022b.

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, 2020a.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO R 30: Standard practice for mixture conditioning of hot mix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D. C. 2022c.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO R 35: Standard practice for Superpave volumetric design for hot-mix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D. C. 2022d.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **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, D. C. 2018a.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO T 112: Standard Method of Test for Clay Lumps and Friable Particles in Aggregate.** Washington, DC, 2022e.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **AASHTO T 176: Plastic Fines in Graded Aggregates and Soils by Use of the Sand Equivalent Test.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2022f.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO T 209: Standard method of test for theoretical maximum specific gravity (Gmm) and density of hotmix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, DC, 2022g.

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.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation. **AASHTO T 391: Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders using the Linear Amplitude Sweep.** Washington, DC, 2020b.

AASHTO – American Association of State Highway and Transportation Officials. **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.

ABAZARI, R.; MAHJOUR, A. R.; SANATI, S. A facile and efficient preparation of anatase titania nanoparticles in micelle nanoreactors: morphology, structure, and their high photocatalytic activity under UV light illumination. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, p. 56406-56414, out. 2014. DOI: 10.1039/c4ra10018b.

ABAZOVIĆ, N. D. *et al.* Synthesis and Characterization of Rutile TiO₂ Nanopowders Doped with Iron Ions. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, n. 518, fev. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9274-1>.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 5564: Lastro ferroviário: Requisitos e métodos de ensaio.** 2021a.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 6296: Produtos betuminosos semissólidos - Determinação da massa específica e densidade relativa.** 2012.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 6560: Ligantes asfálticos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola.** 2016.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 6576: Materiais asfálticos - Determinação da penetração.** 2007.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 6954: Lastro-padrão – Determinação da forma do material,** Rio de Janeiro, 1989.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 11341: Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland.** 2015a.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 14855: Ligantes asfálticos - Determinação da solubilidade em tricloroetileno.** 2015b.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **ABNT NBR 15086: Materiais Betuminosos - Determinação da recuperação elástica pelo ductilômetro de**

cimentos asfálticos modificados por polímeros elastoméricos ou borracha. 2022.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 15166: Asfalto modificado - Ensaio de Separação de Fase.** Rio de Janeiro. 2004.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. **NBR 15184: Materiais betuminosos — Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional.** Rio de Janeiro. 2021b.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-6:2020 Bituminous mixtures - Test methods - Part 6: Determination of bulk density of bituminous specimens.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2020a.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-22: Bituminous mixtures. Test methods: Wheel tracking.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2020b.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-24:2018 Bituminous Mixtures, Test Methods - Part 24: Resistance to Fatigue.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2018a.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-26:2018 Bituminous Mixtures, Test Methods - Part 26: Stiffness.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2018b.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-29:2020 Bituminous mixtures - Test methods - Part 29: determination of the dimensions of a bituminous specimen.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2020c.

AFNOR – Association Française de Normalisation. **NF EN 12697-33: Bituminous mixtures - Test method: specimen prepared by roller compactor.** Association Française de Normalisation, AFNOR, 2019.

AHMAD, I. *et al.* ZnO and Ni-doped ZnO photocatalysts: Synthesis, characterization and improved visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue. **Inorganic Chimica Acta**, v. 543, p. 1-9, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121167>.

AHMED, M. A. *et al.* Control synthesis of metallic gold nanoparticles homogeneously distributed on hexagonal ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 12, dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100217>.

AHMED, S. *et al.* Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 3-18, out. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>.

AL-TAWEEL, S.; SAUD, H. New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 2, p. 620-626, jan. 2016.

AMELI, A. *et al.* Experimental investigation of the influence of Nano TiO₂ on rheological properties of binders and performance of stone matrix asphalt mixtures containing steel slag aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 265, dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120750>.

ANDRADE, Viviane Dias. **Influência da Formulação de Esqueletos Minerais na Deformação Permanente de Misturas de Concreto Asfáltico Densas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Ciências Mecânicas. Joinville, 2018.

ANP — AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RANP 897**: Resolução ANP n° 897. Brasília: [s.l.], 2022. 42 p.

ANUPAM, B. R.; SAHOO, U. C.; CHANDRAPPA, A. K. A methodological review on self-healing asphalt pavements. **Construction and Building Materials**, v. 321, fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126395>.

ARCINIEGAS-GRIJALBA, P. A., *et al.* ZnO-based nanofungicidas: Synthesis, characterization and their effect on the coffee fungi *Mycena citricolor* and *Colletotrichum* sp. **Materials Science and Engineering: C**, v.98, p. 808-825, mai. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.031>.

ARIFIN, S. H., *et al.* Heterogeneous photocatalysis of triclocarban and triclosan in greywater: a systematic and bibliometric review analysis, **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 103:4, p. 779-797, jan. 2021. DOI: 10.1080/03067319.2020.1863391.

ASPHALT INSTITUTE. **Superpave Mix Design. Superpave Series n°2 (SP-2)**. Third Edition. United States, 2001.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM C 88-13: Standard Test Method for Soundness of Aggregates by Use of Sodium Sulfate or Magnesium Sulfate**. West Conshohocken, 2018.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM C 131 M: Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine**. West Conshohocken, 2020a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM C 127-15: Standard Test Method for Relative Density (Specific Gravity) and Absorption of Coarse Aggregate**. West Conshohocken, 2016.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM C 1252-17: Standard Test Methods for Uncompacted Void Content of Fine Aggregate (as Influenced by Particle Shape, Surface Texture, and Grading)**. West Conshohocken, 2017a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 1895 -17: Standard test methods for apparent density, bulk factor and pourability of plastic materials.** West Conshohocken, 2017b.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2726: Standard test method for bulk specific gravity and density of non-absorptive compacted bituminous mixtures.** USA. 2021a.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2872 – 22: Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test).** West Conshohocken, 2022.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 5821-13: Standard Test Method for Determining the Percentage of Fractured Particles in Coarse Aggregate.** West Conshohocken, 2017c.

ASTM — American Society for Testing and Materials. **ASTM D 6373 – 21a: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder.** West Conshohocken, 2021b.

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, 2020b.

ASTM — American Society for Testing and Materials **ASTM D 7175- 08: Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer.** West Conshohocken, 2015.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM D 7405-20: 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 E 2550: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry.** West Conshohocken, 2021c.

BABAGOLI, R. *et al.* Rutting and fatigue properties of modified binders with polymer and titanium dioxide nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 345, ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128423>.

BABAGOLI, R.; REZAEI, M. Using Artificial Neural Network Methods for Modeling Moisture Susceptibility of Asphalt Mixture Modified by Nano TiO₂. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 6, mar. 2022. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004255](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004255).

BABU, U. J. R. *et al.* Synthesis and characterization of nitrogen and phosphorus co-doped TiO₂ nanoparticle anchored graphitic carbon nitride nanosheets: Photocatalytic application on dye removal. **Diamond and Related Materials**, v. 139, nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110292>.

BAGHERI, S.; SHAMELI, K.; HAMID, S. B. A. Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method. **Journal of Chemistry**, v. 2013, article ID 848205, p. 1-5, dez. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/848205>.

BARJASTEH-ASKARI, F. *et al.* Photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions: a quantitative systematic review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 26113–26130, jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18743-9>.

BENDAOUED, A. *et al.* Nano-TiO₂ effect on thermal, rheological and structural properties of thermoplastic polypropylene nanocomposites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 17, p. 2313-2325, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.114>.

BENEDETTO, A.; CALVI, A. A pilot study on microwave heating for production and recycling of road pavement materials. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 351-359, jul. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.082>.

BICA, B. O. **Análise da eficiência fotocatalítica e do desempenho mecânico de peças pré-moldadas de concreto para pavimentação nanomodificadas com óxido de zinco e dióxido de titânio**. 2019. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

BICA, B. O.; DE MELO, J.V. S. Concrete blocks nano-modified with zinc oxide (ZnO) for photocatalytic paving: Performance comparison with titanium dioxide (TiO₂). **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119120, ago. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119120>.

BITAR, M. A.; KHALIL, M.; AWAD, R. Pure and lanthanum-doped zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and antibacterial activity. **Applied Physics A**, v. 128, n. 818, ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05942-x>.

BITENCOURT, M. F. *et al.* Estratigrafia do Batólito Florianópolis, Cinturão Dom Feliciano, na Região de Garopaba-Paulo Lopes, SC. **Revista Pesquisas em Geociências**, v. 35, n. 1, p. 109-136, mai. 2008. Disponível em: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/17898>. Acesso em: 06 dez. 2022.

BROERING, W. B. **Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 137 f. 2020.

BROERING, W. B.; MELO, J. V. S.; MANFRO, A. L. Incorporation of nanoalumina into a polymeric asphalt matrix: Reinforcement of the nanostructure, improvement of phase stability, and amplification of rheological parameters. **Construction and Building Materials**, v. 320, fev. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126261>.

CADORIN, N. D. **Avaliação do comportamento reológico e da eficiência fotocatalítica de nanocompósitos asfálticos produzidos com a incorporação de nano-TiO₂ e nano-ZnO**. 2019. 204 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

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

CARNEIRO, J. O. *et al.* Development of photocatalytic asphalt mixtures by the deposition and volumetric incorporation of TiO₂ nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 594-601, jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.005>.

CBB ASFALTOS. **Certificado de análise: Controle de qualidade No 54421**. Brasil. 2022.

CHANG, P. C.; LU, G. J. Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 21, n. 92, mai. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2937847>.

CHENG, X. *et al.* Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 99, n. 106075, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.106075>.

CHEN, Y. *et al.* Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 7, p. 3912- 3918, out. 1998. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.368595>.

CHOI, J. *et al.* Synthesis, characterization and sonocatalytic applications of nano-structured carbon based TiO₂ catalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 43, p. 193-200, mai. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.01.010>

CHOUGALA, L. *et al.* A Simple Approach on Synthesis of TiO₂ Nanoparticles and its Application in dye Sensitized Solar Cells. **Journal of Nano- and Electronic Physics**, v. 9, n.4, p. 04005-1-6, jan. 2017. DOI: 10.21272/jnep.9(4).04005.

CHOUHAN, J.; CHANDRAPPA, A. K. A systematic review on photocatalytic concrete for pavement applications: an innovative solution to reduce air pollution. *Innovative Infrastructure Solutions*, v.8, n.90, fev. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41062-023-01060-6>.

CUNHA, M. C.; ZEGARRA, J. R. E.; FERNANDES JR., J. L. Revisão da seleção do grau de desempenho (PG) de ligantes asfálticos por estados do Brasil. 21º: Congresso Nacional De Pesquisa e Ensino em Transportes, Rio de Janeiro: ANPET, 2007.

CURRI, M.L. *et al.* Colloidal oxide nanoparticles for the photocatalytic degradation of organic dye. **Materials Science and Engineering: C**, v. 23, p. 285-289, jan. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00250-3).

DI BENEDETTO, H. *et al.* Fatigue of bituminous mixtures. **Materials and Structures**, v. 37, pp 202-216, abr. 2004.

DNER. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **DNER-ME 078 – Agregado graúdo – adesividade a ligante betuminoso**. Método de Ensaio. Rio de Janeiro. 1994a.

DNER. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **DNER-ME 084: Agregado miúdo - Determinação da densidade real. Método de Ensaio**. Rio de Janeiro. 1995.

DNER. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **DNER-ME 085: Material finamente pulverizado - Determinação da massa específica real**. Método de Ensaio. Rio de Janeiro. 1994b.

DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. **DNIT 031/2006 - ES: Pavimentos flexíveis - Concreto asfáltico - Especificação de serviço**. Rio de Janeiro. 2006.

DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. **DNIT 439/2022 – ME. Pavimentação – Ligante asfáltico – Avaliação da resistência à fadiga de ligantes asfálticos usando varredura de amplitude linear (LAS – Linear Amplitude Sweep) – Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2022.

DODD, A *et al.* Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, p. 43-51, mar. 2006. DOI: [10.1007/s11051-005-5131-z](https://doi.org/10.1007/s11051-005-5131-z).

DONG, C.; FENG, L.; XU, Y. Performance Zoning of Asphalt Pavement and Performance Grade (PG) of Asphalt Binder in Karamay: A Case Study of Xinjiang, China. **Sustainability**, v. 15, n. 9742, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/su15129742>.

FACCIN, C. *et al.* Mapas de grau de desempenho (PG) de ligantes asfálticos para o Brasil. 35º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da **ANPET**, p. 933-943, nov. 2021.

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

FAN, S. *et al.* Fracture -healing properties of asphalt mixtures and microwave heating thermo-sensitivity analysis of their constituent materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 312, ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127763>.

FANG, C. *et al.* Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 589-594, jul. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.04.008>.

FELEKI, B. *et al.* Rapid and low temperature processing of mesoporous TiO₂ for perovskite solar cells on flexible and rigid substrates. **Materialstoday Communications**, v. 13, p 232-240, dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.09.007>.

FENG, C. *et al.* The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods. **Journal of Material Chemistry C**, n.9, p. 3000-3009, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TC05010H>.

FILHO, P. G. T. M. *et al.* Rheological Evaluation of Asphalt Binder 50/70 Incorporated with Titanium Dioxide Nanoparticles. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 10, jul. 2019. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002885](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002885).

FONSECA, Alexandre F. **Mini curso: introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono**. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Ciências Exatas, p. 28. 2011.

FREITAS, M. R. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO dopado e codopado com metais de transição**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação Engenharia e Ciência dos Materiais 130p. Curitiba, Brasil. 2018.

GALLEGO, J. *et al.* Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing. **Construction and Building Materials**, v. 42, p. 1-4, mai. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.12.007>.

GANCHEVA, M. *et al.* Design and photocatalytic activity of nanosized zinc oxides. **Applied Surface Science**, v. 368, p 258-266, abr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.211>.

GARCÍA, A. Self-healing of open cracks in asphalt mastic. **Fuel**, v. 93, p. 264-272, mar. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.009>.

GHAZALI, M. F. H. M. *et al.* The effect of corrosion on the capability of asphalt mortar to induce healing via microwave heating system. **Construction and Building Materials**, v. 407, dez. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.1334950>.

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

GOUVEA, K.; *et al.* Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution, **Chemosphere**. v.40, n. 4, p. 433-440, fev. 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00313-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00313-6).

GU, S. *et al.* Preparation and characterization of TiO₂ photocatalytic composites supported by blast furnace slag fibres for wastewater degradation. **Ceramics International**, v. 49, n. 3, p. 5180-5188, fev. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.035>.

GULISANO, F. *et al.* Microwave Healing Performance of Asphalt Mixture Containing Electric Arc Furnace (EAF) Slag and Graphene Nanoplatelets (GNPs). **Applied Sciences**, v. 10, n.4, fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10041428>.

GÜNAY, T.; AHMEDZADE, P. Physical and rheological properties of nano-TiO₂ and nanocomposite modified bitumens. **Construction and Building Materials**, V. 243, MAI. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118208>.

GUO, G.; ZHANG, H. The effect of morphology of ZnO particle on properties of asphalt binder and mixture. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 11, n. 3, p. 437-454, set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijst.2021.05.005>.

GUO, Y. *et al.* Amino acids assisted hydrothermal synthesis of hierarchically structured ZnO with enhanced photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 83-91, out. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.036>.

HADEI, M. *et al.* A comprehensive systematic review of photocatalytic degradation of pesticides using nano TiO₂. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 13055-13071, mar. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12576-8>.

HAMEDI, G. H.; NEJAD, M. F.; OVEISI, K. Estimating the moisture damage of asphalt mixture modified with nano zinc oxide. **Materials and Structures**, v. 49, p. 1165-1174, abr. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0566-x>.

HAN, Y. *et al.* Evaluating the storage stability of SBR-modified asphalt binder containing polyphosphoric acid (PPA). **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01214>.

HASSAN, M. *et al.* Laboratory Evaluation of Environmental Performance of Photocatalytic Titanium Dioxide Warm-Mix Asphalt Pavements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 24, n. 5, mai. 2012. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000408](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000408)

HASSAN, M. *et al.* Sustainable Photocatalytic Asphalt Pavements for Mitigation of Nitrogen Oxide and Sulfur Dioxide Vehicle Emissions. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 3, mar. 2013. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000613](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000613).

HE, Z. *et al.* Physical and Antiaging Properties of Rodlike Nano-ZnO-Modified Asphalt. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 33, n. 11, p. 1-10, nov. 2021. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003947](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003947).

HU, J. *et al.* Highly reflective and fluorescent TiO₂ quantum dots modified asphalt coating: Engineering characterizations and microclimatic modelling. **Construction**

and Building Materials, v. 401, out. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132701>.

HU, H.; LIN, Y.; HU, Y. H. Core-shell structured TiO₂ as highly efficient visible light photocatalyst for dye degradation. **Catalysis Today**, v. 341, p. 90-95, fev. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.07>.

INSTITUTO DE PESQUISAS RODOVIÁRIAS, DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **Execução de estudos e pesquisa para elaboração de método mecânico – empírico de dimensionamento de pavimento asfáltico. Manual de Utilização do programa MeDiNa. COPPE/UFRJ.** Agosto 2020. Disponível em < <https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-epesquisa/ipr/medina/medina-1-1-4-manual-de-utilizacao.pdf>>. Acesso em: 16 de dezembro de 2023.

ISO — International Organization for Standardization. **ISO 37:2017: Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties.** 2017.

ISO — International Organization for Standardization. **ISO 868:2003 – Plastics and ebonite — Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).** 2003.

ISO — International Organization for Standardization. **ISO 1133-1:2022: Plastics — Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics — Part 1: Standard method.** 2022.

ISO — International Organization for Standardization. **ISO 2781:2018: Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of density.** 2018.

JANOTTI, A.; WALLE, C. G. V. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 1-29, out. 2009. DOI: [10.1088/0034-4885/72/12/126501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501).

JANUS, M. *et al.* A New Preparation Method of Cement with Photocatalytic Activity. **Materials**, v. 13, n. 23, dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13235540>.

JAYARAMBABU, N. *et al.* Germination and Growth Characteristics of Mungbean Seeds (*Vigna radiata* L.) affected by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v.4, n.5, out. 2014.

JITSANGIAM, P.; CHINDAPRASIRT, P.; NIKRAZ, H. An evaluation of the suitability of SUPERPAVE and Marshall asphalt mix designs as they relate to Thailand's climatic conditions. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 961-970, mar. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.011>.

JOHARI, N. A. *et al.* Effects of Hubbard U correction on the structural and electronic properties of rutile, anatase and brookite TiO₂. **Materialstoday: Proceedings**, v. 66, n. 10, p. 4061-4067, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.192>.

KAMAT, P. V.; HUEHN, R.; NICOLAESCU, R. A “sense and shoot” approach for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, n. 4, p. 788 – 794, jan. 2002. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp013602t>.

KAMBOOZIA, N.; RAD, S. M.; SAED, S. A. Laboratory Investigation of the Effect of Nano-ZnO on the Fracture and Rutting Resistance of Porous Asphalt Mixture under the Aging Condition and Freeze–Thaw Cycle. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 5, mai. 2022 DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004187](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004187).

KHAKSAR, M.; AMINI, M.; BOGHAEI, D. M. Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles ($Zn_{1-x}Mn_xO$). **Journal of Experimental Nanoscience**, 10(16), p.1-13, jan. 2015. DOI:10.1080/17458080.2014.998300.

KHAN, W. Z.; NAJEEB, I.; ISHTIAQUE, S. Photocatalytic Degradation of a Real Textile Wastewater using Titanium Dioxide, Zinc Oxide and Hydrogen Peroxide. **The International Journal of Engineering and Science**, v. 5, n. 7, p. 61-70, jul. 2016.

KHIAVI, A. K.; ASADI, M. Effect of specific heat capacity of aggregates and nano-graphite on self-healing of hot mix asphalt under microwave radiation. **Construction and Building Materials**, v. 328, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127091>.

KOE, W. S. *et al.* An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 2522–2565, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>.

KRATON POLYMERS, **KRATON™ D1101 A Polymer**. Disponível em: <<https://kraton.com/products/kraton-d/>>. Acesso em: 31 de agosto de 2023.

KRZOSA, R. *et al.* Characterization of structures and properties of TiO₂ powders. **Powder Technology**, v. 421, mai. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118437>.

KUMAR, A; CHOUDHARY, R; KUMAR, A. Storage Stability of Waste Tire Pyrolytic Char–Modified Asphalt Binders: Rheological and Chemical Characterization. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n.3, mar. 2022. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004129](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004129).

LAVUDYA, P. *et al.* Mesoporous and phase pure anatase TiO₂ nanospheres for enhanced photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110699>.

LE, A. T. *et al.* Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108505>.

LE PIVERT, M., *et al.* Direct growth of ZnO nanowires on civil engineering materials: smart materials for supported photodegradation. **Microsystems & Nanoengineering**, v. 5, n. 57, nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41378-019-0102-1>.

LI, B. *et al.* Survival and activation behavior of microcapsules in self-healing asphalt mixture. **Construction and Building Materials**, v. 260, nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119719>.

LI, Y. *et al.* Experimental investigation on heat transfer and pressure drop of ZnO/ethylene glycol-water nanofluids in transition flow. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 537-548, jan. 2016a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.020>.

LIANG, Z. H. *et al.* High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 323-332, jul. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.118>.

LITTLE, D.N., BHASIN, A. Exploring Mechanism of Healing in Asphalt Mixtures and Quantifying its Impact. Self-Healing Materials. **Springer Series in Materials Science**, v. 100, 2007. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6250-6_1000000.

LIU, W. *et al.* Photocatalytic degradation of vehicle exhausts on asphalt pavement by TiO₂/rubber composite structure. **Construction and Building Materials**, v. 81, p. 224-232, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.034>.

LIU, Q.; SCHLANGEN, E.; VEM, M. V.; Induction Healing of Porous. **Journal of the Transportation Research Board**, v. 2305, n. 1, jan. 2012. DOI: <https://doi.org/10.3141/2305-10>.

LPC - **Manuel LPC d'aide à la formulation des enrobés**. Groupe de Travail RST "Formulation des enrobés". Laboratoire Central des Ponts et Chaussées - LCPC. Paris, França. 2007.

LV, Q. *et al.* On the investigation of self-healing behavior of bitumen and its influencing factors. **Materials & Design**, v. 117, p. 7-17, mar. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.072>.

MAHAJAN, A.; P. DESHPANDE; P.; BUTEE, S. Synthesis and characterization of NiO/ZnO composite prepared by solid-state reaction method. **Materials Today: Proceedings**, v. 50, p. 1912-1917, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.279>.

MANFRO, A. L. *et al.* Permanent deformation performance under moisture effect of an asphalt mixture modified by calcium carbonate nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 342, part. B, ago. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128087>.

MANFRO, A. L. **Influência da Incorporação de Nanopartículas de Carbonato de Cálcio no Concreto Asfáltico Quanto à Resistência à Deformação Permanente**

e aos Efeitos Deletérios da Ação da Água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis, Brasil. 2022.

MANNAN, U. A. *et al.* Influence of moisture conditioning on healing of asphalt binders. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 360-369, ago. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.087>.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, n.4, p. 272–280, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400009>.

MARDIANA, L., *et al.* Synthesis TiO₂ using sonochemical method and responses the CO₂ gas of the nanoparticle TiO₂ layers on the QCM sensor surfaces. **Journal of Physics: Conference Series**, n. 2165, p. 1-7, 2022. DOI: 10.1088/1742-6596/2165/1/012014.

MEDRANO, M. G. M. *et al.* Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light. **The Journal of Physical Chemistry C**, n. 120, v. 43, p. 25010–25022, out. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06854>.

MEDVECKÁ, V. *et al.* ZnO nanofibers prepared by plasma assisted calcination: **Characterization and photocatalytic properties.** Applied Surface Science, v. 581, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152384>.

MELO, J. V. S. **Desenvolvimento e Estudo do Comportamento Reológico e Desempenho Mecânico de Concretos Asfálticos Modificados com Nanocompósitos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis, Brasil. 2014.

MELO, J. V. S. *et al.* Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 310-319, dez. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.073>.

MELO, J. V. S.; TRICHÊS, G. Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x). **Building and Environment**, v.49, p. 117-123, mar. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.09.016>.

MELO, J. V. S.; *et al.* Evaluation of the Rheological Behavior and the Development of Performance Equations of Asphalt Composites Produced with Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**, v.13, n. 288, p. 117-123, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano13020288>.

MIRZA, S. *et al.* Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized from Lupinus albus and Lupinus pilosus plant extracts via green synthesis approach. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 155, set. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111124>.

MIRZAEI, A. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by zinc oxide photocatalyst in the presence of fluoride ions: Optimization of parameters and toxicological evaluation, **Water Research**, v. 132, p.241-251, abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.016>.

MOHARRAM, A. H., *et al.* Direct Precipitation and Characterization of ZnO Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v.2014, fev. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/716210>.

MOKOENA, R. *et al.* African case studies: Developing pavement temperature maps for performance-graded asphalt bitumen selection. **Sustainability**, v. 14, n. 1048, jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14031048>.

MOURA, F. J. A. *et al.* Estudo de propriedades fotocatalíticas de nanopartículas de ZnO com diferentes dopantes. **Brazilian Journal of Development**, v.7, n.3, p. 21574-21596, mar. 2021. DOI:10.34117/bjdv7n3-054.

NAGARAJU, G. *et al.* Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial. **Materials Research Bulletin**, v. 94, p. 54-63, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.043>.

NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC. Disponível em: <www.nanoamor.com>. Acesso em: 06 de agosto de 2022.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201-2022, mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>.

NETO, V. F. S. *et al.* Rheological evaluation of asphalt binder modified with zinc oxide nanoparticles. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01224>.

NG, K. H.; CHENG, C. K. A novel photomineralization of POME over UV-responsive TiO₂ photocatalyst: kinetics of POME degradation and gaseous product formations. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 53100-53110, jun. 2015. DOI: 10.1039/C5RA06922J.

NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; GONZALEZ-TORRE, I. Influence of the Microwave Heating Time on the Self-Healing Properties of Asphalt Mixtures. **Applied Sciences**, v. 7, n. 10, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/app7101076>.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, part. 1, p. 536-551, jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.

- PARK, S.B.; KANG, Y.C. Photocatalytic activity of nanometer size ZnO particles prepared by spray pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v. 28, p. S473-S474, set. 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)85236-6](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)85236-6).
- PEDDADA, M. L. *et al.* Visible Light Driven Photodegradation of Pathological Effluents and Biological Evaluation of Green ZnO Nanoparticles. **Chemistry Europe**, v. 7, n. 28, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202200146>.
- PERILLO, P. M.; RODRÍGUEZ, D. F. Photocatalysis of Methyl Orange using free standing TiO₂ nanotubes under solar light. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, dez. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100479>.
- PERMANASARI, A. A. *et al.* Convective heat transfer characteristics of TiO₂ -EG nanofluid as coolant fluid in heat exchanger. **International conference on biology and applied science (ICOBAS)**, n. 2120, p. 1-12, jul. 2019. DOI: 10.1063/1.5115691.
- PIDLUZHNA, A. TiO₂ composite electrode materials for lithium batteries **Electrochimica Acta**, v. 367, jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137569>.
- PORTO, R. C. T. *et al.* Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana, **Matéria**, v. 22, ago. 2017, Rio de Janeiro. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620170005.0248>.
- QIAN, G. *et al.* Impact of Nano-TiO₂ on the NO₂ degradation and rheological performance of asphalt pavement. **Construction and Building Materials**, v. 218, p. 53-63, set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.05.075>.
- QUMAR, U. *et al.* Photocatalysis vs adsorption by metal oxide nanoparticles. **Journal of Materials Science & Technology**, v 131, p. 122-166, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.020>.
- RAD, S. M. *et al.* Experimental Evaluation of the Fatigue Performance and Self-Healing Behavior of Nanomodified Porous Asphalt Mixtures Containing RAP Materials under the Aging Condition and Freeze–Thaw Cycle. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 34, n. 12, dez. 2022. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0004488](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004488).
- RADZIMSKA, A. K.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide - From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, n.7, v.4, p. 2833-2881, abr. 2014. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- RAJA, K; RAMESH, P. S.; GEETHA, D. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 183-188, out. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.047>.
- SADEGHNEJAD, M.; SHAFABAKHSH, G. Use of Nano SiO₂ and Nano TiO₂ to improve the mechanical behaviour of stone mastic asphalt mixtures. **Construction**

and Building Materials, v. 157, p. 965-974, dez. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.163>.

SAINI, R.; KUMAR, P. Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using *Tinospora cordifolia* plant extract & its potential application for photocatalysis and antibacterial activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 156, out.2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111221>.

SALEH, A.; TRAD, M. A. Generation of asphalt performance grading map for Egypt based on the SUPERPAVE™ program. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 5, p. 2248-2253, mai. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.009>.

SALHI, R.; DESCHANVRES, J. L. Efficient green and red up-conversion emissions in Er/Yb co-doped TiO₂ nanopowders prepared by hydrothermal-assisted sol-gel process. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 250-259, ago. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.011>.

SALTAN, M.; TERZI, S.; KARAHANCER, S. Mechanical Behavior of Bitumen and Hot-Mix Asphalt Modified with Zinc Oxide Nanoparticle. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n.3, mar. 2019. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002621](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002621).

SANAKOUSAR, F. M. *et al.* Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 140, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106390>.

SAYADI, M. H. *et al.* Biosynthesis of the ZnO/SnO₂ nanoparticles and characterization of their photocatalytic potential for removal of organic water pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 425, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113662>.

SCHUSTER, L. **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**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 213 f. 2020.

SEDEFOGLU, N.; ZALAOGLU, Y.; BOZOK, F. Green synthesized ZnO nanoparticles using *Ganoderma lucidum*: Characterization and In Vitro Nanofertilizer effects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165695>.

SEGUNDO, I. R. *et al.* Assessment of photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties on hot mix asphalts coated with TiO₂ and/or ZnO aqueous solutions. **Construction and Building Materials**, v. 166, p. 500-509, mar. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.106>.

SHAFABAKHSH, G. H.; ANI, O. J.; TALEBSAFA, M. Artificial neural network modeling (ANN) for predicting rutting performance of nano-modified hot-mix asphalt mixtures containing steel slag aggregates. **Construction and Building Materials**, v.85, p. 136-143, jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.060>.

SHAFABAKHSH, G. H.; ANI, O. J. Experimental investigation of effect of Nano TiO₂/SiO₂ modified bitumen on the rutting and fatigue performance of asphalt mixtures containing steel slag aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 692-702, nov. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.083>.

SHAFABAKHSH, G. H.; MIRABDOLAZIMI, S.M; SADEGHNEJAD, M. Evaluation the effect of nano-TiO₂ on the rutting and fatigue behavior of asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 566-571, mar. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.064>.

SHANBEHZADEH, F.; SAEI-DEHKORDI, S. S.; SEMNANI, D. Fabrication and characterization of electrospun nanofibrous mats of polycaprolactone/gelatin containing ZnO nanoparticles and cumin essential oil and their anti-staphylococcal potency in white cheese. **Food Bioscience**, v. 49, out. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.101904>.

SHEN, S. *et al.* Investigation of the influence of crack width on healing properties of asphalt binders at multi-scale levels, **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 197-205, nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.107>.

SINGH, J. *et al.* Biogenic ZnO nanoparticles: a study of blueshift of optical band gap and photocatalytic degradation of reactive yellow 186 dye under direct sunlight. **Journal Green Processing and Synthesis**, v.8, n.1, p. 272-280, ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1515/gps-2018-0084>.

SONG, Y. *et al.* TiO₂/carbon composites from waste sawdust for methylene blue photodegradation. **Diamond and Related Materials**, v. 136, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109918>.

SOUZA, T. P. *et al.* Efeito da condição climática na temperatura de pavimento de concreto asfáltico espesso. 33º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da **ANPET**, p. 1258 – 1268, nov. 2019.

SPÍNOLA, J. R. **Avaliação da influência de grafeno no desempenho mecânico e na reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica com incorporação de polímero**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 218 p. 2023.

SULTANA, S., *et al.* Development of ZnO and ZrO₂ nanoparticles: Their photocatalytic and bactericidal activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 886-891, jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.024> .

SUPIN, K. K.; NAMBOOTHIRI, P. M. P; VASUNDHARA, M. Enhanced photocatalytic activity in ZnO nanoparticles developed using novel *Lepidagathis ananthapuramensis* leaf extract. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 13, n. 3, p. 1497-1515, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2RA06967A>.

TANZADEH, J. *et al.* Laboratory Study on the Effect of Nano TiO₂ on Rutting Performance of Asphalt Pavements. **Advanced Materials Research**, v. 622-623, p. 990-994, dez. 2012. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.622-623.990>.

TIAN, Y. *et al.* Preparation and characterization of self-healing microcapsules of asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 263, dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120174>.

TONIAL, M. **Desenvolvimento de mistura asfáltica modificada com o uso de látex de borracha natural e avaliação do seu comportamento mecânico e reológico**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 137 p. 2023.

TRUONG, T. T., *et al.* Synthesis, characterization of novel ZnO/CuO nanoparticles, and the applications in photocatalytic performance for rhodamine B dye degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 22576–22588, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-17106-0>.

VAIANO, V.; IERVOLINO, G. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 518, p. 192-199, mai. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.033>.

VARMA, R.; BALIEU, R.; KRINGOS, N. A state-of-the-art review on self-healing in asphalt materials: Mechanical testing and analysis approaches. **Construction and Building Materials**, v. 310, dez. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125197>.

VELA, N. *et al.* Photocatalytic oxidation of six pesticides listed as endocrine disruptor chemicals from wastewater using two different TiO₂ samples at pilot plant scale under sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 271-278, fev. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.040>.

VINAYAGAM, R. *et al.* Rapid photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid by ZnO nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Muntingia calabura*. **Journal of Molecular Structure**, v. 1263, set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133127>.

VIOLA, F.; CELAURO, C. Effect of climate change on asphalt binder selection for road construction in Italy. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 37, p. 40-47, jun. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2015.04.012>.

WAN, J. *et al.* Self-Healing Property of Ultra-Thin Wearing Courses by Induction Heating. **Materials**, v. 11, n. 8, ago. 2018. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma11081392>.

WANG, F. *et al.* Microwave heating mechanism and Self-healing performance of scrap tire pyrolysis carbon black modified bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 341, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127873>.

WANG, H *et al.* Characterization of Bitumen Modified with Pyrolytic Carbon Black from Scrap Tires. **Sustainability**, mar. 2019, v. 11, n. 6, 1631. DOI: <https://doi.org/10.3390/su11061631>.

WANG, X. *et al.* Electrodeposition of flexible stainless steel mesh supported ZnO nanorod arrays with enhanced photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6460-6466, jun. 2017a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.061>.

WANG, Z. *et al.* Experimental investigation of physical properties and accelerated sunlight-healing performance of flake graphite and exfoliated graphite nanoplatelet modified asphalt materials. **Construction and Building Materials**, v. 134, p. 412-423, mar. 2017b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.129>.

WEINTRAUB, B. *et al.* Solution synthesis of one-dimensional ZnO nanomaterials and their applications. **Nanoscale**, (2), jun. 2010, p. 1573-1587. DOI: 10.1039/C0NR00047G.

WU, S. *et al.* Investigation of the conductivity of asphalt concrete containing conductive fillers. **Carbon**, v. 43, n. 7, p. 1358-1363, jun. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.033>.

XIANG, H. *et al.* Fatigue–healing performance evaluation of asphalt mixture using four-point bending test. **Materials and Structures**, v. 53, n. 47, abr. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01482-z>.

XIAO, D. State-of-the-art and prospect for self-healing asphalt concrete. **AIP Conference Proceedings**, v. 1864, n.1, ago. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4992891>.

XU, D.; MA, H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 313, set. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127758>.

XU, O. *et al.* Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 841-848, nov. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.221>.

XU, X., *et al.* Physical properties and anti-aging characteristics of asphalt modified with nano-zinc oxide powder. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 732-742, nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.097>.

YANG, C. *et al.* Enhanced induction heating and self-healing performance of recycled asphalt mixtures by incorporating steel slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 366, set. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132999>.

YUNUS, K. N. M. *et al.* Physical and Chemical Properties of Nano Zinc Oxide Modified Asphalt Binder. **International Journal of Integrated Engineering**, v. 14, n. 9, p. 133-139, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.30880/ijie.2022.14.09.017>.

YUNUS, K. N. M. *et al.* Physical and rheological properties of nano zinc oxide modified asphalt binder. **The 12th International Civil Engineering Post Graduate Conference (SEPKA) – The 3rd International Symposium on Expertise of Engineering Design (ISEED)**, v. 250, p. 1-9, dez. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201825002004>.

ZHANG, F. *et al.* Microwave heating moment, thermal characteristics, and structural variations of different steel slag asphalt mixtures suffered from freeze-thaw damage. **Cold Regions Science and Technology**, v. 217, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2023.104028>.

ZHANG, H. *et al.* Effects of ZnO particle size on properties of asphalt and asphalt mixture. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 578-586, jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.016>.

ZHANG, H. *et al.* Study of the high and low-temperature behavior of asphalt based on a performance grading system in Northeast China. **Construction and Building Materials**, v. 254, set. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119046>.

ZHANG, H. L. *et al.* High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 114, p. 323-332, jul. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.118>.

ZHANG, H. *et al.* Influence of surface modification on physical and ultraviolet aging resistance of bitumen containing inorganic nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 98, p. 735-740, nov. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.138>.

ZHANG, Y. *et al.* Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires. **Journal of nanomaterials**, v. 2012, p. 1-22, jul. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1155/2012/624520>.

ZHENG, X. *et al.* Roles of aromatic oil, polyphosphoric acid and sulfur on the storage stability and compatibility of high-viscosity particle modified asphalt, **Construction and Building Materials**, v. 361, dez. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129643>.

ZHOU, J.; XU, N.; WANG, Z. L. Dissolving Behavior and Stability of ZnO Wires in Biofluids: A Study on Biodegradability and Biocompatibility of ZnO Nanostructures. **Advanced Materials**, v. 18, n. 18, p. 2432-2435, set. 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200600200>.

ZHU, H. *et al.* Evaluation of Self-Healing Performance of Asphalt Concrete for Macrocracks via Microwave Heating. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 32, n. 9, set. 2020. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003332.

ZHU, X. *et al.* Self-healing efficiency of ferrite-filled asphalt mixture after microwave irradiation. *Construction and Building Materials*, v. 141, p. 12-22, jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.145>.

ZHU, Y. *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, p. 3906-3924, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.

ZIDI, Z. *et al.* Effect of nano-ZnO on mechanical and thermal properties of geopolymer, **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 8, n.1, p. 1-9, nov. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1693682>.

ZOU, X. *et al.* Evaluation and Analysis of Variance of Storage Stability of Asphalt Binder Modified by Nanotitanium Dioxide. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, ID 6319697, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1155/2017/6319697>.

APÊNDICE A – COMPORTAMENTO DO PARÂMETRO $|G^*|/\text{sen } \delta$ EM FUNÇÃO DO TEOR DE NANOMATERIAL

Figura A.1- Relação entre $|G^*|/\text{sen } \delta$ e o teor de incorporação de ZnO + TiO₂ na matriz asfáltica polimérica virgem em diferentes temperaturas de ensaio

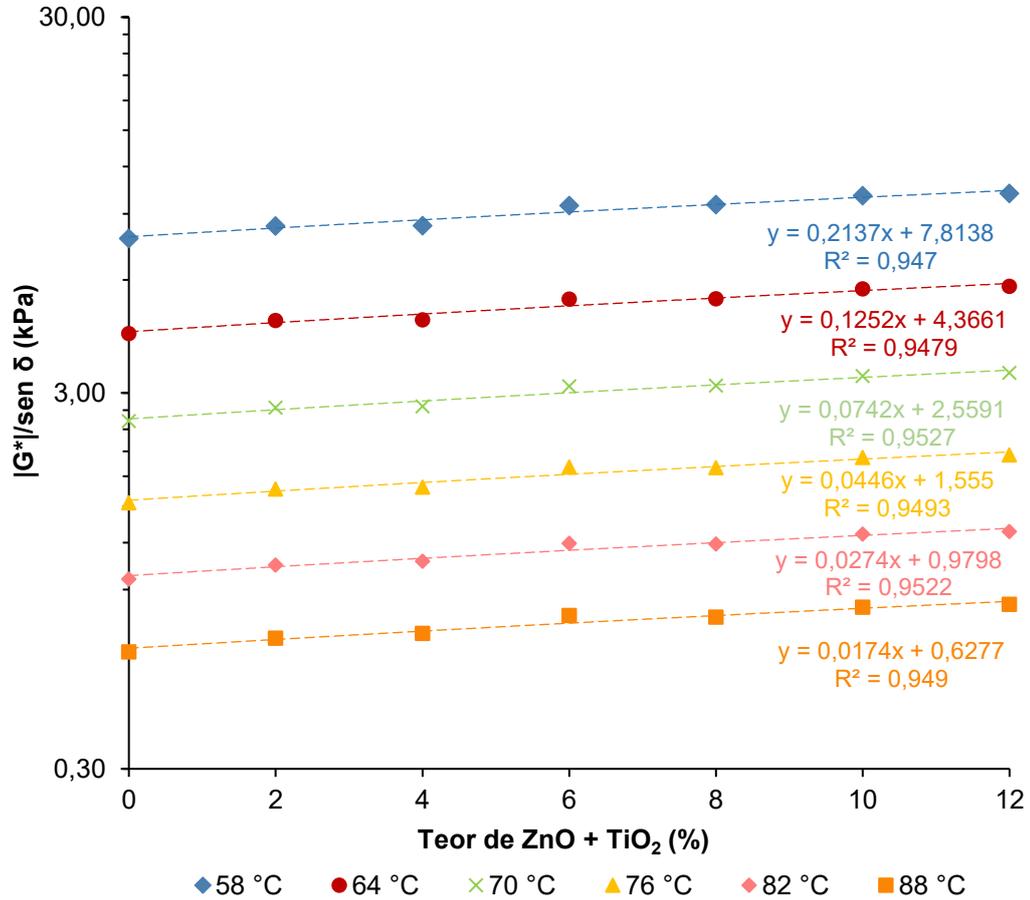
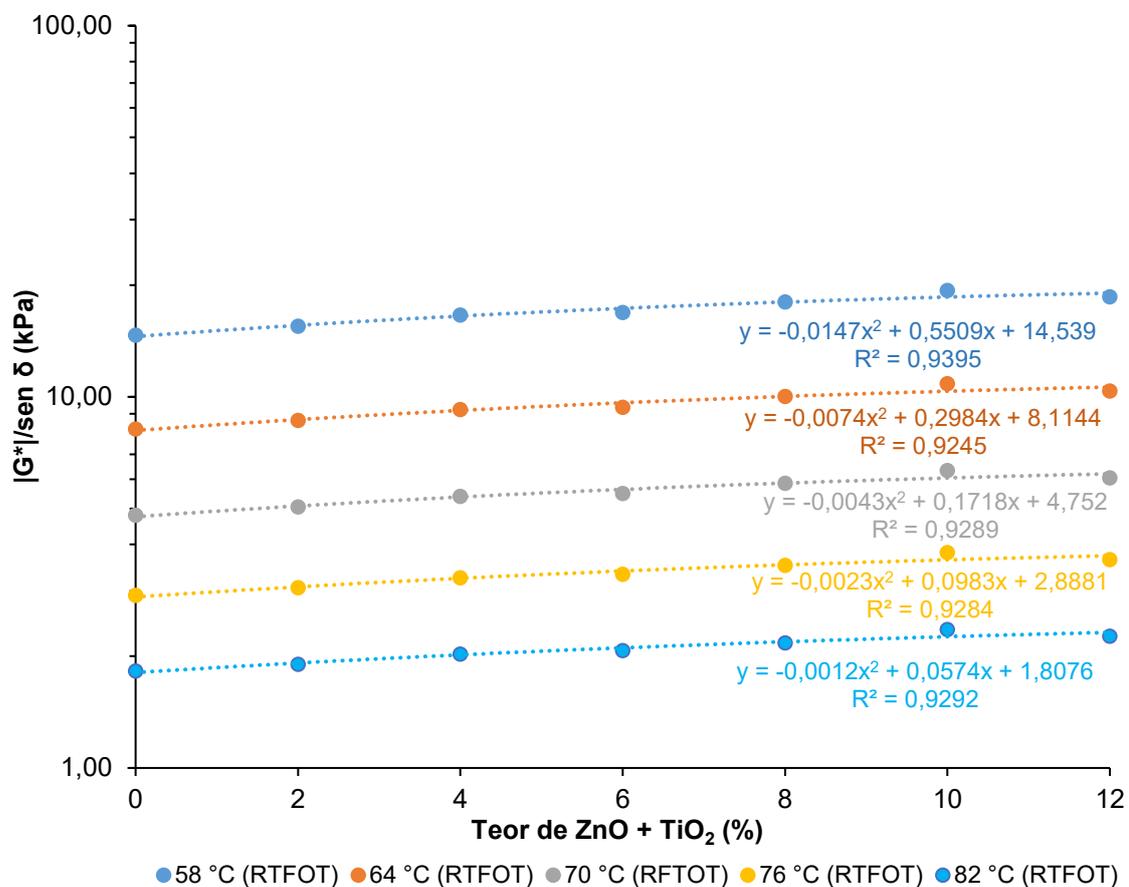


Figura A.2 - Relação entre $|G^*|/\text{sen } \delta$ e o teor de incorporação de ZnO + TiO₂ na matriz asfáltica polimérica envelhecida a curto prazo (RTFOT) em diferentes temperaturas de ensaio



APÊNDICE B – COMPORTAMENTO REOLÓGICO EM TEMPERATURAS INTERMEDIÁRIAS PARA A MISTURA ASFÁLTICA DE REFERÊNCIA E MODIFICADA COM 8,5% DE ÓXIDO DE ZINCO E DIÓXIDO DE TITÂNIO

Figura B.1 - Comparação da mudança no ângulo de fase entre a mistura asfáltica de referência (0% de ZnO + TiO₂) e a modificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ em relação à variação de frequência em diversas temperaturas de ensaio

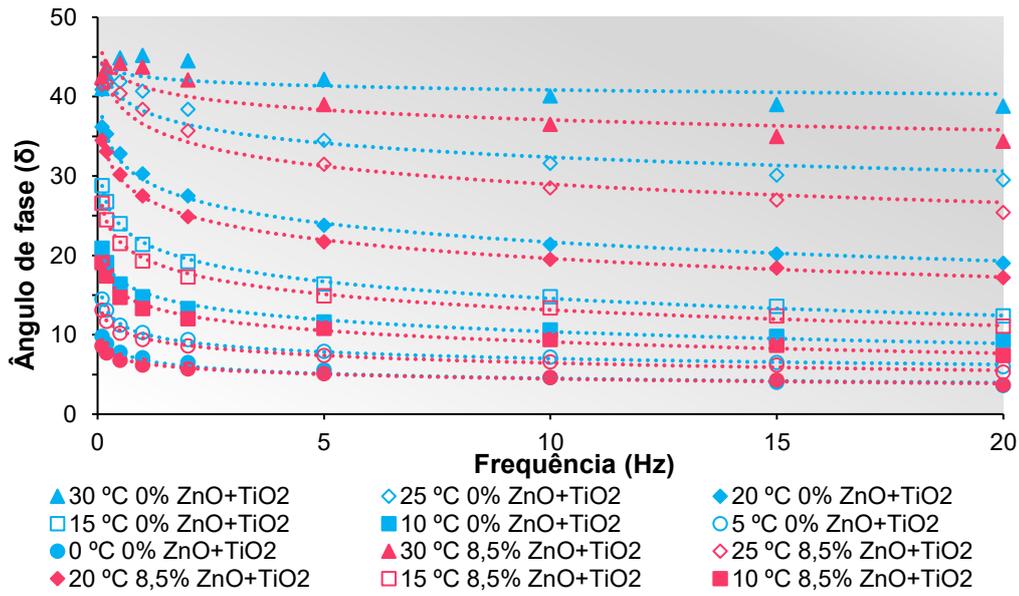


Figura B.2 - Comparação da mudança no módulo dinâmico entre a mistura asfáltica de referência (0% de ZnO + TiO₂) e a modificada com 8,5% de ZnO + TiO₂ em relação à variação de frequência em diversas temperaturas de ensaio

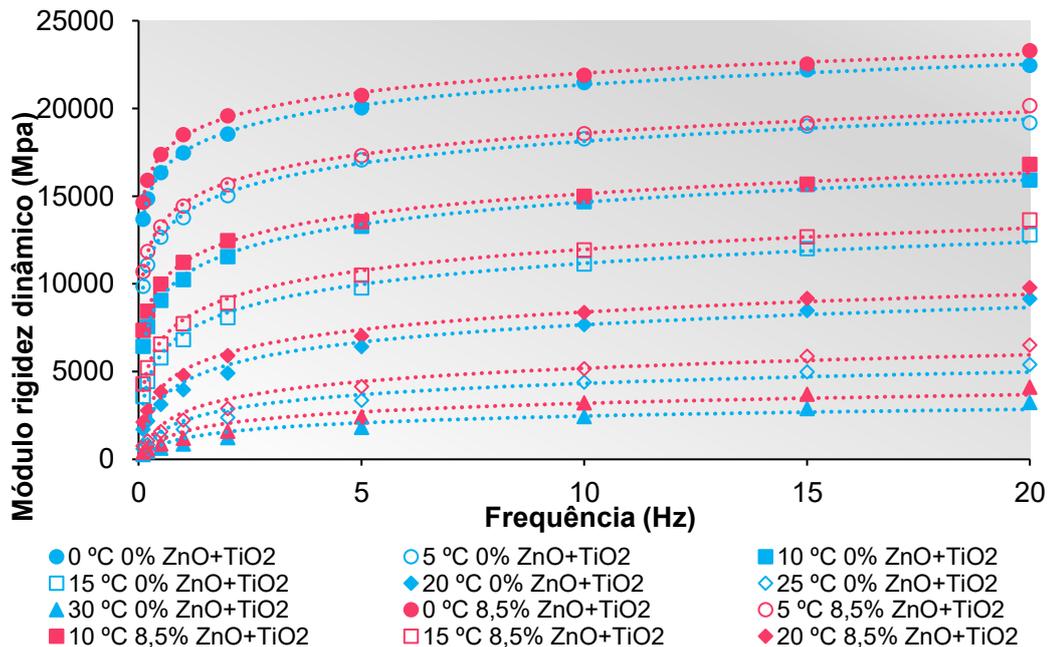


Tabela B.1 – Resultados obtidos através do ensaio de módulo dinâmico da mistura asfáltica de referência

Mistura asfáltica de referência (50 microdeformações)									
F (Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
30 °C									
E* (MPa)	275,0	432,0	640,0	875,0	1231,0	1814,0	2430,0	2898,0	3235,0
δ (°)	41,0	42,9	44,9	45,2	44,5	42,2	40,1	39,0	38,8
E2(MPa)	180,4	294,1	451,8	620,9	862,8	1218,5	1565,2	1823,8	2027,1
E1(MPa)	207,5	316,5	453,3	616,6	878,0	1343,8	1858,8	2252,2	2521,2
25 °C									
E* (MPa)	602,0	843,0	1273,0	1715,0	2388,0	3358,0	4407,0	4980,0	5407,0
δ (°)	40,9	42,0	41,9	40,7	38,4	34,5	31,6	30,1	29,5
E2(MPa)	394,2	564,1	850,2	1118,3	1483,3	1902,0	2309,2	2497,5	2662,5
E1(MPa)	455,0	626,5	947,5	1300,2	1871,5	2767,4	3753,6	4308,5	4706,0
20 °C									
E* (MPa)	1713,0	2191,0	3126,0	3972,0	4907,0	6423,0	7676,0	8481,0	9154,0
δ (°)	36,2	35,3	32,8	30,3	27,5	23,8	21,4	20,2	19,0
E2(MPa)	1011,7	1266,1	1693,4	2004,0	2265,8	2592,0	2800,8	2928,5	2980,3
E1(MPa)	1382,3	1788,2	2627,6	3429,4	4352,6	5876,8	7146,8	7959,4	8655,3
15 °C									
E* (MPa)	3579,0	4443,0	5780,0	6819,0	8083,0	9776,0	11141,0	12008,0	12784,0
δ (°)	28,8	26,8	24,0	21,4	19,2	16,4	14,8	13,6	12,4
E2(MPa)	1724,2	2003,2	2350,9	2488,1	2658,2	2760,2	2845,9	2823,6	2745,2
E1(MPa)	3136,3	3965,8	5280,3	6348,9	7633,4	9378,3	10771,4	11671,3	12485,8
10 °C									
E* (MPa)	6447,0	7576,0	9056,0	10247,0	11552,0	13288,0	14690,0	15661,0	15928,0
δ (°)	20,9	19,1	16,4	14,8	13,3	11,6	10,6	9,8	9,3
E2(MPa)	2299,9	2479,0	2556,9	2617,6	2657,5	2671,9	2702,2	2665,7	2574,0
E1(MPa)	6022,8	7158,9	8687,5	9907,0	11242,2	13016,6	14439,3	15432,5	15718,6
5 °C									
E* (MPa)	9862,0	11088,0	12656,0	13779,0	15036,0	17064,0	18269,0	18998,0	19179,0
δ (°)	14,5	13,1	11,2	10,3	9,4	7,9	7,2	6,5	6,0
E2(MPa)	2469,2	2513,1	2458,2	2463,7	2455,8	2345,4	2289,7	2150,6	2004,8
E1(MPa)	9547,9	10799,4	12415,0	13557,0	14834,1	16902,1	18124,9	18875,9	19073,9
0 °C									
E* (MPa)	13688,0	14851,0	16339,0	17461,0	18536,0	20040,0	21465,0	22208,0	22457,0
δ (°)	9,8	8,9	7,8	7,1	6,5	5,6	4,6	4,0	3,6
E2(MPa)	2329,8	2297,6	2217,5	2158,2	2098,3	1955,6	1721,5	1549,2	1410,1
E1(MPa)	13488,3	14672,2	16187,8	17327,1	18416,8	19944,4	21395,9	22153,9	22412,7

Tabela B.2 - Resultados obtidos através do ensaio de módulo dinâmico da mistura asfáltica com 8,5% ZnO+TiO₂

Mistura asfáltica com 8,5% ZnO + TiO₂ (50 microdeformações)									
F(Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
30 °C									
E* (MPa)	406,0	580,0	871,0	1201,0	1593,0	2416,0	3224,0	3715,0	4110,0
δ (°)	42,5	43,7	44,2	43,7	42,1	39,0	36,5	35,0	34,4
E2(MPa)	274,3	400,7	607,2	829,7	1068,0	1520,4	1917,7	2130,8	2322,0
E1(MPa)	299,3	419,3	624,4	868,3	1182,0	1877,6	2591,6	3043,1	3391,2
25 °C									
E* (MPa)	762,0	1047,0	1584,0	2230,0	2888,0	4149,0	5176,0	5877,0	6521,0
δ (°)	41,6	41,7	40,4	38,4	35,7	31,5	28,5	27,0	25,4
E2 (MPa)	505,9	696,5	1026,6	1385,2	1685,3	2167,8	2469,8	2668,1	2797,1
E1(MPa)	569,8	781,7	1206,3	1747,6	2345,3	3537,6	4548,8	5236,4	5890,6
20 °C									
E* (MPa)	2131,0	2779,0	3834,0	4778,0	5915,0	7018,0	8374,0	9171,0	9782,0
δ (°)	34,5	33,1	30,2	27,5	24,9	21,7	19,5	18,4	17,2
E2(MPa)	1207,0	1517,6	1928,6	2206,2	2490,4	2594,9	2795,3	2894,8	2892,6
E1(MPa)	1756,2	2328,0	3313,6	4238,1	5365,2	6520,7	7893,7	8702,1	9344,5
15 °C									
E* (MPa)	4291,0	5229,0	6560,0	7736,0	8919,0	10495,0	11942,0	12686,0	13653,0
δ (°)	26,6	24,5	21,5	19,3	17,3	14,9	13,4	12,4	11,1
E2(MPa)	1921,3	2168,4	2404,2	2556,9	2652,3	2698,6	2767,5	2724,1	2628,5
E1(MPa)	3836,8	4758,2	6103,5	7301,2	8515,5	10142,1	11616,9	12390,1	13397,6
10 °C									
E* (MPa)	7353,0	8446,0	9998,0	11222,0	12456,0	13553,0	14999,0	15694,0	16811,0
δ (°)	19,1	17,4	14,7	13,3	12,0	10,8	9,4	8,7	7,4
E2(MPa)	2406,0	2525,7	2537,1	2581,6	2589,7	2539,6	2449,7	2373,9	2165,2
E1(MPa)	6948,2	8059,5	9670,7	10921,0	12183,8	13312,9	14797,6	15513,4	16671,0
5 °C									
E* (MPa)	10698,0	11846,0	13243,0	14426,0	15648,0	17297,0	18567,0	19159,0	20171,0
δ (°)	13,1	11,7	10,2	9,4	8,6	7,4	6,6	6,2	5,3
E2(MPa)	2424,7	2402,2	2345,1	2356,1	2339,9	2227,8	2134,0	2069,2	1863,2
E1(MPa)	10419,6	11599,9	13033,7	14232,3	15472,1	17152,9	18444,0	19046,9	20084,8
0 °C									
E* (MPa)	14645,0	15897,0	17387,0	18512,0	19587,0	20751,0	21898,0	22535,0	23288,0
δ (°)	8,6	7,7	6,8	6,2	5,7	5,1	4,6	4,3	3,7
E2(MPa)	2189,9	2130,0	2058,7	1999,3	1945,4	1844,6	1756,2	1689,6	1502,8
E1(MPa)	14480,3	15753,7	17264,7	18403,7	19490,2	20668,8	21827,5	22471,6	23239,5