

LOREDANNA MELYSSA COSTA DE SOUZA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS  
DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM  
MONTMORILONITA

**Campina Grande-PB**  
**Agosto / 2019**

**LOREDANNA MELYSSA COSTA DE SOUZA**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES  
REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS  
COM MONTMORILONITA**

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, como requisito para obtenção do título de Doutor.

Campina Grande-PB  
Agosto/ 2019

S729c

Souza, Loredanna Melyssa Costa de.

Contribuição ao estudo das propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com montmorilonita / Loredanna Melyssa Costa de Souza. – Campina Grande, 2019.

93 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues".

Referências.

1. Engenharia de Processos - Desenvolvimento. 2. GENAMIN. 3. Praepagen WB. 4. Propriedades Reológicas. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Título.

CDU 620.11(043)

LOREDANNA MELYSSA COSTA DE SOUZA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE  
LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS COM MONTMORILONITA.

Data: 30/08/2019

**BANCA EXAMINADORA**

*Adriano Elísio de F. D. Lucena*

PROF. DR. ADRIANO ELÍSIO DE FIGUEIREDO LOPES LUCENA

**Avaliador**

*Carina Silvani*

PROFA. DRA. CARINA SILVANI

**Avaliadora**

*Mirele Costa da Silva*

PROFA. DRA. MIRELE COSTA DA SILVA

**Avaliadora**

*Suellem Lisboa Dias Beltrão*

PROFA. DRA. SUELLEN LISBOA DIAS BELTRÃO

**Avaliadora**

*John Kennedy Guedes Rodrigues*

PROF. DR. JOHN KENNEDY GUEDES RODRIGUES

**Orientador**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar o meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Aos meus pais, Margarete e João Batista (*in memorian*), as minhas irmãs, Laryssa e Laís por todo amor e incentivo para a realização desse trabalho.

A Wagner, meu esposo, pela paciência e amor.

A meu filho, João Victor, por revigorar as minhas forças.

A minha querida Professora Ana Maria, tenho muito orgulho de citá-la como uma das responsáveis pela minha formação profissional. Agradeço pela confiança, amizade, conselhos e paciência. Você é meu exemplo de simplicidade, compreensão e competência.

A meu orientador Professor John Kennedy, pela oportunidade e orientação na realização deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Engenharia de Pavimentos da UFCG, Jadilson por toda ajuda, colaboração e disponibilidade constantes.

Sem vocês este trabalho não seria realizado. Muito obrigado!

## RESUMO

Pesquisas relacionadas à melhoria do desempenho das misturas asfálticas tem o objetivo de reduzir as deformações permanentes, aumentar a vida de fadiga e principalmente aumentar a durabilidade destas. Assim, tem-se utilizado técnicas de modificação de ligantes asfálticos, polímeros, fíleres, fibras e recentemente os nanomateriais, que têm apresentado viabilidade técnica e econômica para este fim. O objetivo desta pesquisa é estudar a incorporação de montmorilonita pura, modificada com o cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB) e cloreto de cetil trimetil amônio (GENAMIN) ao ligante asfáltico tipo CAP 50/70 e comparar seu comportamento com o ligante 55/75 E. A montmorilonita foi adicionada nos teores de 2%, 3% , 4% e 5%, no estado puro e modificada pelo uso de dois sais (Praepagen WB e GENAMIN). A pesquisa foi dividida em três etapas: na primeira etapa realização dos ensaios de caracterização com penetração, ponto de amolecimento e viscosidade; segunda etapa ensaios reológicos e terceira etapa escolha do melhor teor. A caracterização física do ligante asfáltico, com a adição dos modificadores, apresentou aumento viscosidade e consequentemente maior rigidez. Na reologia obteve-se para a Montmorilonita aumento não tão expressivo da temperatura de usinagem diferente do Genamin aos 5% onde houve aumento expressivo em relação ao CAP 50/70; No PG não houve grandes variações, ou seja, não houve benefícios das adições. Mas houve aumento do desempenho do ligante quanto à oxidação. Os agentes modificadores contribuíram com a resistência ao envelhecimento à curto prazo dos mesmos. 4% de WB e Genamin apresentaram redução de valores de ângulo de fase o que indica um leve ganho de elasticidade se comparado ao cap 50/70. Para o teste de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) houve ganho relativo nas propriedades elásticas. A Montmorilonita, GENAMIN e Praepagen WB podem ser utilizados com grau de desempenho de 64°C para tráfegos de nível padrão. É possível aceitar que o teor de 5% de Genamin pode ser utilizado como agente modificador do CAP e, que o mesmo é capaz de promover ganhos nas Propriedades Reológicas dos Cimentos Asfálticos.

**PALAVRAS-CHAVE:** GENAMIN, Praepagen WB, Propriedades reológicas.

## ABSTRACT

Research related to the improvement of performance in asphaltic mixtures aims to reduce the permanent deformations, increase the fatigue life and increase the durability. Thus, it has been used techniques in order to modify the asphaltic binders using polymers, fillers, fibres and, most recently, nanomaterials, which have presented technical and economic viability for this use. The aim of this research is to study the incorporation of pure montmorillonite and montmorillonite modified with distearyl dimethyl ammonium chloride (Praepagen WB) and cetrimonium chloride (GENAMIN) to the asphaltic binder type PAC 50/70 and compare its behaviour to the binder type 55/75 E. The montmorillonite was added in the percentages of 2%, 3%, 4% and 5%, pure and modified by the two salts (Praepagen WB and GENAMIN). The study was divided into three parts: in the first part it was performed the characterization tests, such as penetration, softening point and viscosity; in the second part, rheological tests were performed and in the third part the best percentage was chosen. The physical characterization of the asphaltic binder with addition of the modifiers presented increase in viscosity and, consequently, higher stiffness. In rheology, it was obtained for montmorillonite a not so expressive increase in machining temperature, opposed to the mix with Genamin at 5%, in which there was expressive increase using PAC 50/70; in PG, there was no major variations, meaning that there was no benefit from the additions. However, there was increase in the performance of the binder regarding oxidation. The modifier agents contributed to the short-term aging resistance. The mixture with 4% of WB and Genamin presented reduction in the phase angle values, indicating a slight increase of elasticity if compared to PAC 50/70. For the fluency and multiple stress creep recovery (MSCR) tests there was increase related to elastic properties. The montmorillonite, GENAMIN e Praepagen WB can be used with a performance grade of 64°C for a standard level of traffic. It is possible to accept that the content of 5% of Genamin can be used as a modifier agent of PAC and that it is capable of promoting improvement in rheological properties of asphalt cements.

**KEYWORDS:** GENAMIN, Praepagen WB, Rheological properties.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Componentes químicos dos ligantes asfálticos.....	19
<b>Figura 2</b> - Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico...27	
<b>Figura 3</b> - Decomposição vetorial do módulo complexo.....	28
<b>Figura 4</b> - Típico ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR.....	33
<b>Figura 5</b> - Estrutura cristalina da bentonita.....	37
<b>Figura 6</b> - Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.....	40
<b>Figura 7</b> - Representação das estruturas de camadas de silicatos do ligante modificado.....	41
<b>Figura 8</b> - Esquema do mecanismo de antienvelhecimento do asfalto com OMMT.....	42
<b>Figura 9</b> - Fluxograma da sequencia de atividades e ensaios.....	45
<b>Figura 10</b> - Agitador utilizado para a incorporação dos aditivos às amostras de CAP.....	49
<b>Figura 11</b> - Penetrômetro.....	52
<b>Figura 12</b> - Estrutura para realização de ensaio de Ponto de Amolecimento.....	53
<b>Figura 13</b> - Viscosímetro Brookfield Modelo DV –III.....	55
<b>Figura 14</b> - Reômetro de cisalhamento direto (DSR).....	55
<b>Figura 15</b> - Tensões e Deformações durante o ensaio de MSCR durante cada ciclo.....	57
<b>Figura 16</b> - Perda de Massa após o envelhecimento dos ligantes.....	59
<b>Figura 17</b> - Penetração.....	61
<b>Figura 18</b> - Penetração Retida.....	64
<b>Figura 19</b> - Ponto de Amolecimento.....	65
<b>Figura 20</b> – Índice de Susceptibilidade Térmica.....	68
<b>Figura 21</b> - Viscosidade Rotacional antes do envelhecimento.....	70
<b>Figura 22</b> - Viscosidade Rotacional após o envelhecimento.....	73
<b>Figura 23</b> - Temperaturas máximas de Performance Grade (PG) para os ligantes asfálticos em estudo.....	74
<b>Figura 24</b> – Grau de Desempenho Contínuo.....	75
<b>Figura 25</b> – Ângulo de fase para as temperaturas de 58 e 64 °C.....	76
<b>Figura 26</b> – Complianca não recuperável (Jnr) a 100Pa e 3200Pa.....	79
<b>Figura 27</b> – Diferenças percentuais em complianças não recuperáveis (Jnr,diff %) dos ligantes asfálticos.....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Parte da especificação SHRP dos Ligantes Asfálticos adequada às temperaturas no Brasil.....	26
<b>Tabela 2 -</b> Temperatura de usinagem e compactação.....	72
<b>Tabela 3-</b> Percentuais de recuperação (%R).....	78
<b>Tabela 4-</b> Complância não recuperável (Jnr) e Jnr, diff.....	79
<b>Tabela 5-</b> Classificação do nível do tráfego dos ligantes asfálticos quanto ao valor do Jnr.....	82

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1-</b> Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA.....	34
<b>Quadro 2-</b> Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pela FHWA.....	34
<b>Quadro 3-</b> Propriedades físicas do CAP 50/70.....	46
<b>Quadro 4-</b> Propriedades físicas do ligante 55/75 E.....	46
<b>Quadro 5-</b> Nomenclatura das amostras.....	47
<b>Quadro 6-</b> Ensaio para caracterização de ligantes asfálticos.....	51
<b>Quadro 7-</b> Critérios para indicação de resultados.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation
Officials	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
AI	Aging Index
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
cm	Centímetro
CNT	Confederação Nacional de Transportes
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic Shear Rheometer
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Análise Termo-Gravimétrica
FHWA	Federal Highway Administration
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Gramas
G*	Módulo Complexo de Cisalhamento
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulo de Dissipação
°C	Graus Celsius
Hz	Hertz
ISC	Índice de Suscetibilidade Térmica
Jnr	Compliance não Recuperável
kPa	Quilopascal
LAS	Linear Amplitude Sweep
log	Logaritmo
min	Minuto
MMT	Montmorilonita
MPa	Megapascal
nm	nanômetros
%R	Percentual de Recuperação

PG	Performance Grade
rpm	Rotações por Minuto
RTFO	Rolling Thin Film Oven
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene
sen	Seno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavement System
t	Tempo
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
MSCR	Multiple Stress Creep Recovery
N	Newton
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	15
2.	OBJETIVOS .....	17
2.1	Objetivo Geral .....	17
2.2	Objetivo Específico .....	17
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	Ligante Asfáltico .....	18
3.2	Química do Ligante .....	20
3.3	Ligantes Asfálticos Modificados .....	21
3.3.1	Ligantes Asfálticos Modificados .....	22
3.4	Reologia dos Ligantes Asfálticos .....	24
3.4.1	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) .....	26
3.4.2	Grau de Desempenho - PG .....	30
3.4.3	Fluência e Recuperação sobre Tensão Múltipla – MSCR.....	32
3.5	Argilas Bentoníticas (Bentonitas) .....	36
3.5.1	Montmorilonita.....	37
3.5.2	Classificação das argilas Bentoníticas .....	39
3.6	Argilas Bentoníticas Organofílicas .....	40
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1	Materiais.....	46
4.1.1	Cimento Asfáltico de Petróleo.....	46
4.1.2	Ligante asfáltico 55/75 E.....	46
4.1.3	Modificadores.....	47
4.2	Metodologia .....	48
4.2.1	Preparação das amostras .....	49
4.2.2	Mistura para Modificação do Ligante .....	49
4.2.3	Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO) .....	50
4.2.4	Determinação das propriedades físicas dos ligantes asfálticos .....	51
4.2.5	Ensaio de Ponto de Amolecimento .....	53
4.2.6	Viscosidade Rotacional .....	54
4.3	Determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos. ....	55
4.3.1	Grau de desempenho – PG .....	56

4.3.2	Fluência e Recuperação sobre tensão múltipla (MSCR).....	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
5.1	Envelhecimento à curto prazo .....	59
5.2	Reologia Empírica .....	60
5.2.1	Ensaio de Penetração .....	60
5.2.2	Ponto de Amolecimento .....	65
5.2.3	Índice de susceptibilidade térmica .....	67
5.2.4	Viscosidade rotacional.....	69
5.3	Ensaio Reológicos.....	73
5.3.1	Grau de desempenho .....	73
5.3.2	Ângulo de fase.....	76
5.3.3	Fluência e recuperação sobre tensão múltipla – MSCR.....	77
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	83
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	84
	REFERÊNCIAS.....	85
	ANEXO .....	91

## 1. INTRODUÇÃO

O Cimento Asfáltico de Petróleo é um ligante betuminoso que provém da destilação do petróleo e que tem a propriedade de ser um adesivo termoviscoelástico, impermeável à água e pouco reativo. A baixa reatividade química a muitos agentes não evita que o material possa sofrer, no entanto, um processo de envelhecimento por oxidação pelo contato com o ar e a água. O produto é semi-sólido a temperaturas baixas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (BERNUCCI. et al, 2007)

Segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), ligante é uma mistura de hidrocarbonetos pesados, obtidos em estado natural ou por diferentes processos físicos ou químicos com seus derivados de consistência variável e com poder aglutinante e impermeabilizante.

Devido à importância que a malha rodoviária apresenta na infraestrutura do país e a sua inevitável deterioração por efeitos ambientais, por aumento da capacidade de carga e do número de veículos em circulação, é necessário o desenvolvimento de novas tecnologias que possam caracterizar e/ou proporcionar o aumento da vida útil do pavimento, começando pelas misturas asfálticas e principalmente pelo ligante asfáltico, elemento que sofre influência direta do clima.

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

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

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

Contudo, para justificar seu uso, os modificadores devem apresentar características adequadas de resistência, compatibilidade, estabilidade e facilidade de mistura com o ligante base durante as etapas de armazenamento e aplicação. Além disso, a modificação deve apresentar uma relação custo-benefício que a viabilize técnica e economicamente ( DE CEZARO JUNIOR, 2008).

Estudos com ligantes asfálticos realizados por Zhang et al., (2011) não envelhecidos e envelhecidos por ultra-violeta (uv), modificados com montmorilonita natural (MMT) e organo-modificada (OMMT) mostraram mudanças nas propriedades físicas dos ligantes. Nas amostras com montmorilonita não envelhecidas foi verificado um aumento no ponto de amolecimento. O aumento foi maior no ligante com OMMT, isso possibilita ao ligante maior resistência à variações térmicas. Além disso, foi verificado um aumento da viscosidade nas amostras com montmorilonita não envelhecidas, que é consequência das estruturas intercalada ou esfoliada da montmorilonita.

Desta forma, esta pesquisa propõe investigar composições contendo montmorilonita pura, montmorilonita organofilizada com o sal PRAEPAGEN WB e organofilizada com GENAMIN, como forma de aperfeiçoar as propriedades do ligante asfáltico modificado com estes materiais a fim de que possam resistir aos principais defeitos dos pavimentos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da adição da Montmorilonita sódica, na melhoria das propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico.

### 2.2 Objetivo Específico

- Investigar o efeito da adição da montmorilonita às propriedades físicas do ligante asfáltico;
- Investigar o efeito da adição da montmorilonita às propriedades reológicas do ligante asfáltico;
- Comparar os resultados obtidos para o CAP 50/70 modificados por montmorilonita pura e organofilizada aos resultados obtidos para o AMP 55/75 SBS.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Ligante Asfáltico

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), também denominado de ligante asfáltico, à temperatura ambiente, é um líquido viscoso, semi-sólido ou sólido, torna-se líquido quando aquecido e retoma seu estado original quando resfriado, ou seja, apresenta comportamento termoplástico. O CAP é o asfalto obtido especialmente para apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de camadas asfálticas de pavimentos. Segundo, ODA (2000) a suscetibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento é uma variável importante no desempenho dos pavimentos devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam as propriedades fundamentais dos materiais.

Os ligantes podem apresentar além de hidrocarbonetos, heteroátomos cujo percentual e presença são função da fonte de petróleo, modificações induzidas, técnicas de processamento e envelhecimento em serviço. Sultana (2014) diz que embora as porcentagens de heteroátomos sejam pequenas, são estas que concedem polaridade aos ligantes.

Para fracionamento do ligante asfáltico o método mais empregado é o de separação dos seus componentes em saturados, aromáticos, resinas, asfaltenos por meio da utilização da cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama e possui a denominação SARA, fazendo referência às letras iniciais de cada componente conseguido no processo. Na cromatografia, o asfalto é diluído em n-heptano e um filtro capta a parte solúvel, genericamente denominada maltenos que é composta pelos saturados, aromáticos e resinas, enquanto a parte insolúvel precipitada são os asfaltenos.

Segundo Bernucci (2007), os quatro principais constituintes do ligante asfáltico extraídos pelo SARA podem ser definidos:

- asfaltenos: constituem entre 5% a 25% do ligante asfáltico, e quanto maior sua quantidade mais rígido e mais viscoso será o ligante. Deve ser levada em consideração a forma do asfaleno, tendo efeito mais considerável os de partícula de forma mais esférica. Em sua constituição, possuem aglomerados de compostos polares e polarizáveis, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas. A coloração do ligante preto ou marrom escuro é conferida por esta parcela.

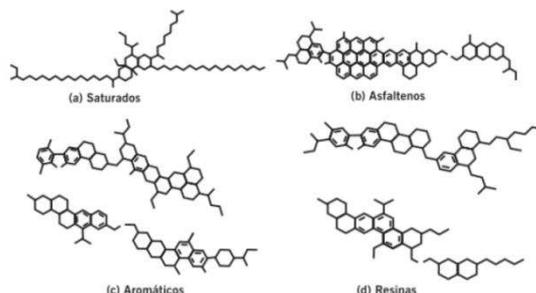
- resinas: sólidos ou semissólidos marrom-escuros, com natureza polar e fortemente adesiva. A constituição apresenta-se principalmente por hidrocarbonetos, com pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Sua proporção no ligante governa o comportamento do mesmo como solução (sol) ou gelatina (gel).
- aromáticos: considerados o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos. Estes componentes aromáticos são de baixa massa molar e têm maior proporção no ligante, variando de 40% a 65% da sua constituição. São caracterizados como um líquido viscoso amarelo polar, com cadeiras não-saturadas de carbono.
- saturados: compõem entre 5% e 20% do ligante e são caracterizados como cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos. A forma física dos saturados é de óleos viscosos não-polares transparentes.

Segundo Corbett (1978 apud LEITE, 1999) os componentes saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, proporcionam as seguintes propriedades:

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

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática dos componentes químicos dos ligantes asfálticos extraídos pelo SARA.

**Figura 1** – Componentes químicos dos ligantes asfálticos



**Fonte:** Bernucci *et al.* (2008)

Sultana (2014) explica que não é possível modelar a composição química exata do ligante asfáltico e sua relação com as propriedades reológicas, devido à complexidade e grande número de estruturas e moléculas individuais. Uma abordagem mais prática para entender a relação entre a composição química e as propriedades dos ligantes asfálticos consiste na classificação da composição química do ligante em diferentes atributos tais quais tamanho molecular, caráter iônico (ácido, básico, etc.), e polaridade. Desses atributos, verificou-se que a polaridade das moléculas é mais útil na compreensão da relação entre a química e a reologia do ligante. O autor ainda afirma que os saturados têm a menor polaridade, enquanto os asfaltenos possuem a maior; Assim, a complexidade, o peso molecular, o conteúdo heteroatômico, a polaridade e o crescimento da aromaticidade estão na ordem do  $S < A < R < A$

### 3.2 Química do Ligante

De acordo com (MELÉNDEZ et al., 2012) o principal mecanismo para análise da composição química de ligantes asfálticos é a separação dos seus constituintes em Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) no entanto, este apresenta-se como um mecanismo complexo e custoso para separação das fases do ligante asfáltico. Sendo assim, Meléndez et al. (2012) e Hao (2017) utilizaram a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) na identificação de frações SARA em diferentes tipos de ligantes asfálticos. A utilização da espectroscopia de infravermelho para identificação dos compostos SARA apresenta-se como uma técnica que envolve pouco manuseio de amostras, de maneira rápida e com custos mínimos. (MELÉNDEZ ET AL., 2012).

Segundo Fernandes (2007), a FTIR é uma ferramenta poderosa na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, que provoca a transição das vibrações normais moleculares.

O FTIR é uma técnica que visa a classificação dos compostos químicos orgânicos encontrados em várias substâncias orgânicas. A tecnologia baseia-se no princípio de que um feixe de luz infravermelha que é composta de múltiplos

comprimentos de onda e, que os compostos químicos orgânicos específicos irão absorver apenas um intervalo de comprimento de onda. Isto permite que o instrumento envie um feixe de luz infravermelha por meio de uma amostra montada sobre um substrato e, usando um detector do outro lado da amostra, leia os comprimentos de onda que passam livremente pela amostra. Esses resultados são calibrados com substâncias puras conhecidas. Os comprimentos de onda são absorvidos e correlacionados com grupos funcionais. Os resultados são fornecidos de forma qualitativa e quantitativa (DEDENE, 2011).

A radiação na região do infravermelho se refere à parte do espectro eletromagnético de comprimento de onda maior que a região do visível e menor que a região das microondas. A região da radiação do infravermelho, entre 4000 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , é muito útil. A energia da radiação nessa região é absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular. A configuração de energia de absorção obtida é chamada de espectro de infravermelho. Em sua forma usual, ele é um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção. A unidade do comprimento de onda é o micron ( $\mu$ ), igual a 10<sup>-3</sup> mm. As frequências geralmente são expressas em termos de número de ondas ( $\_$ ), cuja unidade é o recíproco em ( $\text{cm}^{-1}$ ), (MOTHÉ, 2009).

### 3.3 Ligantes Asfálticos Modificados

Uma mistura asfáltica necessita ser flexível em temperaturas de serviços baixa para prevenir as trincas térmicas nos pavimentos, e suficientemente rígida a temperaturas altas de serviço, para prevenir as deformações permanentes. Nem sempre as misturas asfálticas produzidas com asfalto convencional apresentam as propriedades desejáveis havendo uma busca constante de novos materiais, que melhorem o desempenho dos pavimentos asfálticos. Yao et al., (2012) afirmam que se utilizam diferentes tipos de aditivos para modificar a base de asfalto buscando aumentar a resistência do pavimento. Em geral, os asfaltos são modificados com fibras e polímeros, mas atualmente mesmo alcançando o desempenho esperado com estes materiais também estão sendo empregados outros materiais para melhorar a vida útil do pavimento, You et al. (2010), Tomé (2014), utilizaram como modificadores a

Montmorilonita e todos relataram os benefícios que a adição desse material ocasionou, realizando testes para avaliar as propriedades físicas e reológicas da caracterização.

A Finalidade desses agentes modificadores de ligantes para pavimentação é ampliar a resistência destes ligante à deformações permanentes em alta temperatura, sem causar danos às propriedades dos ligantes em outras faixas de temperaturas. Normalmente isto é conseguido quando na resposta viscoelástica do CAP há um aumento da componente elástica e a componente viscosa é reduzida, (LEWANDOWSKI, (1994)

Fang et. al. (2013) afirmam que a modificação do ligante tem como objetivo beneficiar as propriedades do material como suscetibilidade térmica, adesividade, resistência ao envelhecimento, resistência à oxidação e durabilidade.

De acordo com Azarhoosh (2015) um dos principais defeitos estruturais que ocorrem em misturas asfálticas à temperaturas ambientes são as trincas por fadiga. A utilização de agentes modificadores nos ligantes asfálticos fazem com que estes apresentem maior durabilidade quanto a vida de fadiga.

### 3.3.1 Ligantes Asfálticos Modificados

O asfalto-polímero tem que manter suas propriedades durante a estocagem, aplicação e serviço, deve poder ser processado nos equipamentos convencionais, permanecer estável, física e quimicamente, ao longo de toda as fases e não necessitar de temperaturas muito diferentes para aplicação.

O grupo de polímeros termoplásticos normalmente usados em modificação de CAP consiste de copolímeros em bloco de estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e etileno-acetato de vinila (EVA).

A partir de petróleos brasileiros, os asfaltos modificados por SBS mostram-se compatíveis empregando cimentos asfálticos de baixa penetração (inferior a 30 décimos de milímetro) com diluentes aromáticos convencionais, sendo que o uso de diluente altamente aromático possibilitou a compatibilização de qualquer tipo de cimento asfáltico de petróleo brasileiro com SBS. O uso de diluentes de óleo de xisto no preparo de asfaltos modificados por SBS propiciou a redução da viscosidade a 135° C do produto final.

Estudos relacionados à incorporação do EVA ao cimento asfáltico indicam aumento da viscosidade e melhora no grau do desempenho do material betuminoso, devido em parte à capacidade de solubilização do EVA nas frações saturadas do asfalto. Por outro lado os ensaios de envelhecimento acelerado mostraram que a presença do EVA reduz o processo de decomposição oxidativa do asfalto (D`ANTONA, 2011).

Existem estudos que utilizam o SBS como modificador afim de melhorar as propriedades dos ligantes, o que aumenta o custo total do asfalto (GIERHART 2011; ODOT 2012). Segundo Polacco et al., (2015) os benefícios alcançados com a adição de polímeros como a melhor qualidade dos pavimentos, e maior vida útil e consequentemente aumento de segurança e economia são benefícios que superam o investimento inicial que é mais elevado se comparado a utilização de ligantes convencionais não modificados. Farias et al. (2016) e Castillo et al. (2016) afirmam que as adições poliméricas nos ligantes asfálticos possibilitam menor suscetibilidade térmica, alta resistência a deformações permanentes, trincas térmicas, fadiga e redução de desagregação entre a matéria asfáltica e os agregados.

Contudo, um aspecto limitador ao uso de SBS, na modificação de ligantes asfálticos, é a tendência de separação de fases do ligante modificado durante o processo de estocagem em temperaturas elevadas. Quando o SBS é adicionado ao ligante, a competição entre as cadeias poliméricas e os asfaltenos pela solvatação dos maltenos pode causar uma instabilidade na mistura se a quantidade deste último for insuficiente. A estabilidade da mistura asfalto-polímero pode ser conseguida por meio da adição de óleos e/ou reticulantes ou ainda pela introdução de nanopartículas. (WEN et al., 2001)

Outros materiais também utilizados em pesquisas com o intuito de buscar melhorias para o ligante como é o caso da Montmorilonita. A Montmorilonita é argila e tem sido amplamente utilizada como modificador para melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos polímeros (Ahmet G et al 2001; Yun IT ,2002; Santosh DW,2003; Rehab A. 2005). Pesquisadores indicaram que a adição de Organo Montmorilonite (OMMT) conseguiu aumentar o ponto de amolecimento e a viscosidade do asfalto a alta temperatura, Yu J, (2007). Organo montmorilonite (OMMT) como aditivo também demonstrou aumentar a ductilidade do asfalto e melhorar a resistência ao envelhecimento, Yu J-Y (2009), Grajales (2011) confirmou que a montmorilonita altera as propriedades do ligante, aumentando a sua rigidez e resistência ao envelhecimento (GRAJALES, 2011).

### 3.4 Reologia dos Ligantes Asfálticos

De acordo com MOTHÉ *et al.*, (2006) o termo reologia é originário do grego, *rhéos*, que significa fluxo e *logia*, que significa estudo; ou seja, a reologia é a ciência que estuda o comportamento do fluxo ou a deformação de um corpo sob a ação de uma força ou tensão. Para Gama (2016), a reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo dos materiais em termos de elasticidade e viscosidade. A deformação de um determinado material pode ocorrer de forma reversível, conhecida também como elasticidade; e de forma irreversível, caracterizada pela ocorrência de um escoamento.

Os sólidos elásticos ideais respondem à aplicação de uma tensão por meio de uma deformação linearmente proporcional à tensão aplicada que permanece durante a aplicação da tensão. Quando a tensão é retirada, o material se recupera de toda a deformação sofrida, voltando ao seu estado inicial. Os fluidos viscosos ideais, sob a aplicação de tensões, se deformam contínua e irreversivelmente, onde essa deformação é conhecida por escoamento. Contudo, a maior parte dos corpos reais apresenta um comportamento viscoelástico, apresentando um comportamento que parte da deformação se recupera e a outra parte não (BRINGEL, 2007).

Segundo Gama (2016), o ligante asfáltico por ser um material viscoelástico, pode exibir tanto um comportamento viscoso como elástico, ou ambos, dependendo da temperatura que é submetido. Para Sobreiro (2016), o comportamento reológico do ligante asfáltico está relacionado com a variação extensa de temperatura, carregamento dinâmico do tráfego, exposição a diferentes frequências de carregamento, envelhecimento que causa alterações na estrutura química do material, etc.

Mothé (2009) ressaltou em seu trabalho a importância do conhecimento sobre a reologia dos ligantes asfálticos pelas seguintes razões: relacionar as propriedades reológicas com os defeitos na superfície do pavimento; permitir diferenciar os asfaltos provindos de diferentes petróleos e diferentes processos de refino; orientar na seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas.

Em 1987 nos Estados Unidos, foi criado o programa Strategic Highway Research Program (SHRP) com o propósito de determinar um sistema para especificar materiais asfálticos fundamentado em ensaios reológicos, que pudessem estar melhor relacionados com o desempenho dos materiais em campo. Neste programa, se definiu um novo conjunto de ensaios e uma nova classificação de ligantes asfálticos, conhecida como especificações Superior Performance Pavement (Superpave) AASHTO M-320.

Os principais defeitos dos pavimentos levados em consideração pelo Superpave foram a deformação permanente, as trincas por fadiga, as trincas de origem térmica e o envelhecimento do ligante, este último indispensável para a submissão do ligantes aos ensaios reológicos. A deformação permanente é defeito típico nos pavimentos de regiões com altas temperaturas, como é o caso do Brasil. Essa deformação é causada pelas solicitações do tráfego, que vão gerando acúmulos de pequenas deformações não-recuperáveis ao longo do tempo (SOBREIRO, 2014).

Faxina (2006) destaca as principais propriedades como sendo a rigidez, a elasticidade, a viscosidade e a deformação ao longo do tempo (fluência), no estudo reológico dos ligantes asfálticos.

As especificações de ligantes Superpave se baseiam na rigidez do material virgem e envelhecido, medida numa combinação de propriedades viscoelásticas, influenciadas por temperatura e tempo de carregamento. Este sistema de especificações de ligantes asfálticos altera radicalmente a linha das antigas especificações, baseadas em penetração ou viscosidade, tentando incorporar ensaios que apresentam correlação real com o desempenho do material, com base no clima e no tráfego onde se pretende usar o ligante. (BRINGEL, 2007).

De acordo com Lucena (2005) as especificações brasileiras bem como as americanas, eram baseadas nos ensaios de penetração a 25<sup>0</sup>C e de viscosidade a 60<sup>0</sup>C. Com a metodologia SUERPAVE, estes ensaios passam a ser utilizados para controlar ou eliminar três tipos de falhas em pavimentos: deformação permanente, trincamento por fadiga e trincamento térmico.

As especificações são apropriadas tanto para ligante puro quanto para modificado e estão ilustradas na Tabela 1.

**Tabela 1-** Parte da especificação SHRP dos Ligantes Asfálticos adequada às temperaturas no Brasil.

Grau de desempenho	PG 64	PG 70	PG 76	PG 82
Temperatura, °C	-10 -16 -22	10 -16 -22	10 -16 -22	10 -16 -22
Ligante original:				
Viscosidade Brookfield (< 3000 cP), °C	135			
Ponto de fulgor, °C	230			
Cisalhamento dinâmico: 10 ras/s, G*/senδ (> 1,0 kPa), °C	64	70	76	82
Após o RTFO:				
Varição em massa, %	< 1	< 1	< 1	< 1
Cisalhamento dinâmico: 10 ras/s, G*/senδ (> 2,2 kPa), °C	64	70	76	82
Após o RTFO/PAV:				
Cisalhamento dinâmico: 10 ras/s, G*/senδ (< 5,0 MPa), °C	31 28 25	34 31 28	37 34 31	40 37 34
Fluência (BBR) @ 60 s, °C Coef. Angular, m (> 0,3) Módulo rigidez, S (< 300 MPa)	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12
Alongamento na ruptura, °C >1,0 % @ 1,0mm/min.	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12	0 -6 -12

FONTE: ASTM D6373 (1999).

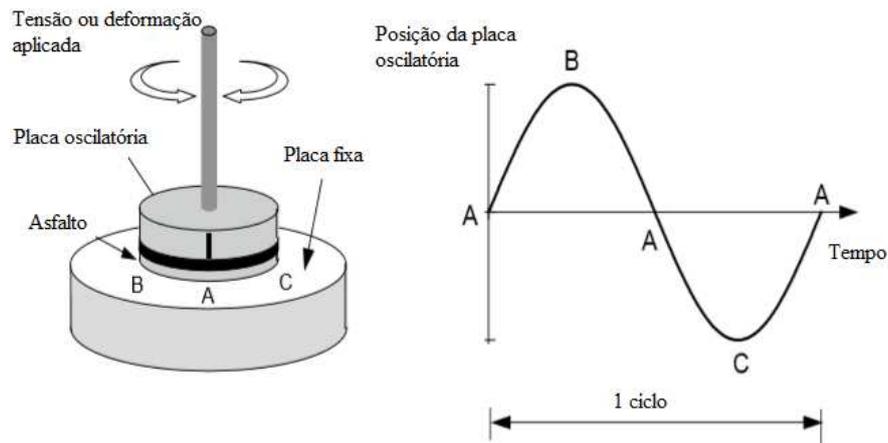
### 3.4.1 Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

O DSR é utilizado para analisar as propriedades de rigidez e elasticidade dos ligantes asfálticos às temperaturas intermediárias e altas, empregando regime oscilatório. Os principais parâmetros viscoelásticos obtidos no DSR sob condições

específicas de frequência de carga e temperatura, são o módulo complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ).

A amostra é colocada no equipamento, entre duas placas paralelas, onde uma gira e a outra se mantém fixa, sendo submetidas a ciclos de tensão ou deformação senoidais, dependendo do tipo de carregamento. Tanto o módulo complexo ( $G^*$ ) quanto o ângulo de fase ( $\delta$ ) são funções da temperatura e do tempo de carregamento. (Figura 2)

**Figura 2** - Esquema de aplicação da tensão de cisalhamento na amostra de ligante asfáltico.



Fonte: Javid (2016).

O módulo complexo é definido como a razão entre a tensão máxima de cisalhamento e a deformação máxima (Equação 1) e está relacionada à resistência a deformação quando o asfalto é submetido a uma carga de cisalhamento. O módulo complexo ( $G^*$ ) também pode ser dividido em uma componente elástica recuperável ( $G'$ ) designado como módulo de armazenamento, e outra componente viscosa não recuperável ( $G''$ ) designado como módulo de perda, de acordo com a Figura 3. Em resumo, o módulo  $G^*$  pode ser relacionado com a resistência do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo  $\delta$  fornece informação sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento (MOTTA et al, 1996, LIMA, 2003).

$$G^* = \frac{\tau_{máx}}{\gamma_{máx}} \quad \text{Equação 1}$$

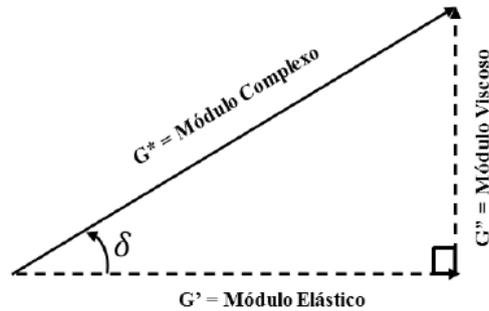
Onde:

$|G^*|$  = módulo dinâmico de cisalhamento, Pa;

$\tau_{\text{máx}}$  = máxima tensão de cisalhamento aplicada, Pa;

$\gamma_{\text{máx}}$  = máxima deformação devido à tensão de cisalhamento aplicada;

**Figura 3** – Decomposição vetorial do módulo complexo.



Segundo Pamplona (2013), O módulo de armazenamento ( $G'$ ) representa a parte de energia oriunda da tensão aplicada, temporariamente armazenada durante o teste, e que pode ser recuperada futuramente. (Equação 2)

$$G' = G^* \cdot \cos \delta = \left( \frac{\tau_{\text{máx}}}{\gamma_{\text{máx}}} \right) \cdot \cos \delta$$

O módulo de perda ( $G''$ ) representa parte da energia utilizada para dar início ao escoamento e que foi transferida de maneira irreversível em forma de calor (Equação 3):

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta = \left( \frac{\tau_{\text{máx}}}{\gamma_{\text{máx}}} \right) \cdot \sin \delta$$

O ângulo de fase ( $\delta$ ) é função da característica viscoelástica do material e representa a defasagem entre a aplicação da tensão e a deformação do material. Se um material é puramente elástico  $\delta = 0^\circ$  e a resposta à deformação é imediata; já para um material puramente viscoso,  $\delta = 90^\circ$ . Geralmente medidas do ângulo de fase são consideradas mais sensíveis à estrutura química do material e, conseqüentemente à modificação de asfaltos (Airey, 2003; Scharamm, 2006), ou seja, Para uma substância é puramente viscosa, seu ângulo de mudança de fase é  $90^\circ$  e, conseqüentemente, seu componente elástico é zero ( $G' = 0$ ), e o módulo complexo é igual ao módulo de perda,  $G^* = G''$ . Por outro lado, se a substância é puramente elástica, seu ângulo de fase é  $0^\circ$ , o

seu componente viscoso é zero ( $G'' = 0$ ) e, conseqüentemente, o módulo complexo é igual ao módulo de armazenamento ( $G^* = G'$ ) (BRINGEL, 2007).

O valor do ângulo de fase ( $\delta$ ) também pode ser registrado sob a forma da tangente,  $\tan \delta$ , indicando o ângulo de perda, também chamada de fricção interna ou amortecimento, que é a razão entre a energia dissipada (componente viscoso) e a energia potencial armazenada por ciclo (componente elástico), Equação 4.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4)$$

$$\delta = \omega \cdot \Delta t \quad (5)$$

Onde:

$G''$  = componente viscoso (não recuperável);

$G'$  = componente elástico (recuperável);

$\delta$  = ângulo de fase;

$\omega$  = frequência angular, 1/s;

$\Delta$  = tempo de defasagem, s.

Segundo (BERNUCCI et al., 2010), a especificação de ligante SHRP usa o parâmetro  $G^*/\sin \delta$  para altas temperaturas ( $> 46^{\circ}\text{C}$ ) e  $G^* \sin \delta$  para temperaturas intermediárias (entre  $7^{\circ}\text{C}$  e  $34^{\circ}\text{C}$ ) como forma de controlar a rigidez do ligante.

De acordo com os estudos de Spetch (2004) o benefício em conduzir uma análise em equipamentos como o Reomêtro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) é a possibilidade de verificar as propriedades de interesse em condições próximas às circunstâncias de utilização do pavimento, apesar da correlação pequena entre os resultados dos parâmetros reológicos determinados pela especificação Superpave. Em relação à temperatura, o uso de um pavimento é normalmente em torno de  $60^{\circ}\text{C}$ , podendo os testes em DSR ser conduzidos próximos a esta temperatura e em relação à frequência aplicada sobre o corpo de prova durante a execução do ensaio pode ser relacionada às condições de tráfego a que o material é submetido.

O viscosímetro rotacional é outro ensaio importante para a medição do comportamento reológico dos ligantes asfálticos. O ensaio é utilizado para mensurar a viscosidade dos ligantes asfálticos quando submetidos a altas temperaturas, usualmente utilizadas nas fases de usinagem e compactação destes materiais.

Determinar a viscosidade dos ligantes asfálticos é importante para o controle das fases de bombeamento e mistura, possibilitando determinar as temperaturas referidas sem comprometimento da trabalhabilidade. Assim sendo, a partir do gráfico temperatura versus viscosidade, obtido neste ensaio, pode-se extrair tais faixas de temperatura, (MARINHO FILHO ,2017).

#### 3.4.2 Grau de Desempenho - PG

Segundo a metodologia SUPERPAVE, o grau de performance (PG) faz parte dos ensaios desenvolvidos para caracterização dos ligantes asfálticos. O ensaio tem como objetivo correlacionar as propriedades das misturas asfálticas com as condições nas quais serão utilizadas, principalmente temperatura do ligante e condições climáticas do ambiente a que serão impostos.

Este método de classificação teve o intuito de substituir os antigos métodos de classificação convencionais (ensaio de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade Saybolt-Furol) até então utilizados visando eliminar a natureza empírica da classificação (KANABAR, 2010).

A variação térmica interfere nas propriedades físicas do ligante, assim o grau de desempenho determina uma faixa de temperatura na qual o ligante atenda a critérios de desempenho como trincamentos térmicos e resistência às deformações permanentes a altas temperaturas, (GAMA, 2016).

A obtenção do grau de desempenho é determinada por meio da execução da norma ASTM D6373/16. O parâmetro utilizado para determinação do limite superior de PG é o  $|G^*|/\text{sen}\delta$ . O PG corresponde à temperatura na qual os valores de  $G^*/\text{sen}\delta$  são superiores a 1,0 kPa para amostras convencionais e 2,2 kPa para amostras envelhecidas, após procedimento de Rolling Thin Film Oven Test (RTFO). Para definição do PG de uma amostra de ligante asfáltico, é feita uma varredura em função da razão entre o módulo complexo ( $G^*$ ) e o seno do ângulo de fase ( $\text{sen}\delta$ ) para temperaturas variando em uma faixa de 6°C entre cada leitura, ( 46, 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C).

Segundo a especificação SUPERPAVE, o valor do parâmetro de avaliação da característica mantém-se fixo e verifica-se para temperatura de uso se aquele material testado satisfaz o valor especificado.

De acordo com Dedene (2011) a classificação do CAP é fundamentada em temperatura elevada, temperatura intermediária e uma temperatura baixa. A temperatura elevada refere-se à média máxima de temperatura em sete dias da sua vida útil. A baixa temperatura é a temperatura mais baixa em um único dia da sua vida útil. A classificação é dada PG XX-YY, onde XX é a temperatura elevada aceitável em °C, e YY é a classificação da temperatura negativa mais baixa, em °C, que o ligante pode ser submetido sem comprometer o seu desempenho. Por exemplo, um ligante com PG 70-10 apresenta propriedades físicas adequadas entre -10 e 70°C. Nesta denominação o primeiro número T<sub>max20mm</sub> é a temperatura de campo, a 20mm de profundidade no revestimento, mais alta durante os sete dias consecutivos mais quentes do ano e o segundo número T<sub>min</sub>, incluindo o sinal negativo, corresponde à mínima temperatura do ar no dia mais frio do ano. Os intervalos entre classes são de 6°C nas temperaturas.

Contudo, esse parâmetro foi questionado quanto à contribuição elástica e quanto à capacidade de detecção proporcionada pela adição de polímero ao ligante, além de se salientar que o ensaio não é suficiente para caracterização quanto à resistência a deformação permanente, uma vez que o ensaio é realizado na faixa de viscoelasticidade linear do ligante asfáltico. Dressen et al. (2009) analisaram ligantes com relação ao desempenho a deformação permanente comparando os resultados reológicos do parâmetro  $G^*/\sin \delta$  a 60° C com um teste em simulador de tráfego em laboratório, seus resultados mostraram uma correlação fraca entre os parâmetros.

Confia-se que a pequena correlação entre os resultados de campo e os resultados encontrados pela especificação Superpave devem estar associados a real condição de tensão de deformação a que o material é submetido, diferentemente das condições do teste, direcionando a baixas deformações e sob pequeno número de ciclos. Em asfaltos modificados, medidas na região de viscoelasticidade linear não representam a verdadeira condição a que a mistura é submetida (FERNANDES, 2009).

Outro parâmetro adotado pela especificação Superpave para avaliar o desempenho do ligante é o  $G^*\sin \delta$ , adotado como critério de fadiga, aplicado em amostras após envelhecimento de curto prazo (RTFO) e de longo prazo (PAV) pelo fato da fadiga tratar-se de um desgaste em longo prazo. No entanto, estudos como o de Chacur e Nascimento (2010) mostraram que os valores deste parâmetro obtidos para ligantes asfálticos não apresentam boa correlação com resultados de fadiga desenvolvidos em laboratório com misturas asfálticas preparadas a partir dos mesmos (JOHNSON E BAHIA, 2010).

Segundo Kanabar, 2010, os métodos de teste para a obtenção do PG mostraram que a especificação Superpave ainda deixa uma quantidade razoável de espaço para melhoria. O PG não protege um pavimento contra o estresse típico e, como resultado, ligantes asfálticos com a mesma classificação podem apresentar variações significativas de desempenho. Evidências recentes mostraram que a classificação dos ligantes por meio de seu PG é melhor empregada quando utilizada para realizar uma especificação baseada em compra (onde o fornecedor e o usuário do ligante concordam que o produto atende aos critérios de especificação), do que como um método de especificação inteiramente baseado em desempenho, como proposto anteriormente .

### 3.4.3 Fluência e Recuperação sobre Tensão Múltipla – MSCR

A contribuição do ligante na resistência da mistura asfáltica à deformação permanente foi avaliada inicialmente por intermédio das especificações Superpave com base no parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$ . Alguns anos depois, este parâmetro foi substituído pela compliança não recuperável  $J_{nr}$ , obtida por meio do ensaio MSCR, devido a várias deficiências e falta de correlação com as medições das deformações permanentes em misturas asfálticas que apresentava (NUÑEZ et al., 2014).

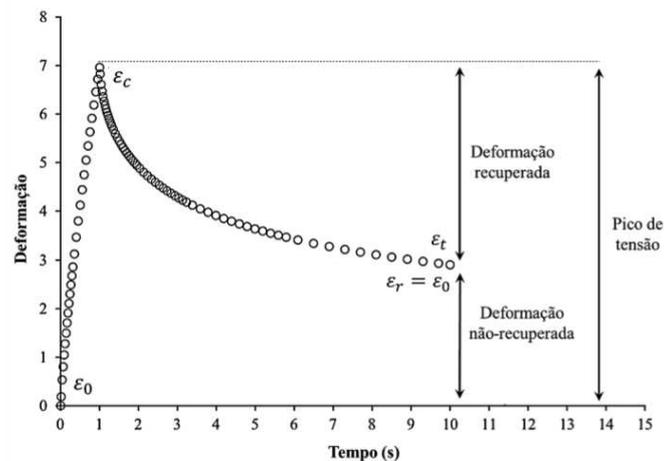
Um estudo laboratorial foi realizado por Zhang et al., (2015) para avaliar a correlação entre os parâmetros  $G^*/\text{sen}\delta$  e  $J_{nr}$  e o ensaio mecânico em mistura asfáltica a quente para avaliação da resistência à deformação permanente, Hamburg Wheel tracking Test (HWTT). Os resultados mostraram maior correlação entre o parâmetro  $J_{nr}$  e o ensaio mecânico ( $R^2 = 0,85$ ), do que o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  ( $R^2 = 0,44$ ).

Domingos e Faxina (2015) salientaram que uma vez que as cargas provenientes do tráfego são aplicadas em ciclos, seguindo de períodos de descanso, para caracterizar a resistência à deformação permanente dos ligantes puros e modificados, testes com aplicação repetida de cargas seriam mais adequados. Então nessa situação, foi sugerido o teste de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas (MSCR) (D' Angelo, 2009).

Procedimento utilizado na identificação da presença de resposta elástica do ligante asfáltico e sob temperatura específica, a alteração dessa resposta sob dois níveis de tensão diferentes, de acordo com a ASTM D 7405-15 \_ a / 2010. Além disso, pode ser observada a compatibilidade da fluência não recuperável, ou compliança não recuperável, sendo um indicativo de resistência do material à deformação permanentes.

Usando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), o teste de MSCR deve ser realizado na temperatura máxima do grau de desempenho (PG) do ligante asfáltico após RTFO. Neste teste, 10 ciclos consecutivos são aplicados, cada um em dois níveis de tensão (100 e 3.200 Pa). Cada ciclo consiste em um período de carregamento de fluência de 1 segundo, seguido por um período de relaxamento de 9 segundos (SINGH et al., 2017). A primeira etapa do teste (100 Pa) é realizada na região de viscoelasticidade linear e simula uma condição de tráfego normal; e a segunda (3200 Pa), é realizada na região de viscoelasticidade não-linear e simula a de tráfego intenso. A Figura 4 ilustra o comportamento da deformação do material com o tempo durante o desenvolvimento do ensaio.

**Figura 4-** Típico ciclo de fluência e recuperação no ensaio de MSCR



Fonte: Marinho (2017).

Extraem-se a partir do gráfico os valores de deformações para o cálculo da compliância não-recuperável  $J_{nr}(\sigma, N)$  e a porcentagem de recuperação  $\%Rec(\sigma, N)$ , segundo as Equações 6 e 7, respectivamente:

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\text{Deformação não-recuperada}}{\text{Tensão aplicada}} \quad (6)$$

$$\% Rec(\sigma, N) = \frac{\text{Pico de Tensão} \times \text{Deformação não recuperada} \times 100}{\text{Pico de Tensão}} \quad (7)$$

Para o cálculo de cada parâmetro temos  $\sigma$  que é a tensão aplicada e N o número do ciclo. Os valores são calculados individualmente para cada ciclo, e então, calculada a média para os 10 ciclos que são aplicados em cada carga.

Segundo Gama (2016) o parâmetro Jnr é apresentado como indicador de resistência à deformação permanente, sendo quanto menor o seu valor, maior a sua resistência à deformação permanente. Enquanto que %Rec indica a resposta elástica do material, de modo que quanto maiores estes valores, mais elástica é a resposta do ligante asfáltico.

Encontra-se no Quadro 1 uma nova classificação de ligantes asfálticos de acordo com a Federal Highway Administration (FHWA), onde o ligante asfáltico é classificado de acordo com o valor de Jnr (3,2kPa) em níveis de carregamento de tráfego.

**Quadro 1** - Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pela FHWA (Tabela 3 da AASHTO M320).

Propriedade	Jnr (1/kPa) máximo	Tipo de Tráfego	Número de passadas em um eixo padrão (ESALs)
Jnr a 3,2 na temperatura máxima de PG	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (H)	>10 milhões
	1,0	Muito Pesado (V)	>30 milhões
	0,5	Extremamente Pesado (E)	>100 milhões

Fonte: AASHTO M320 (2016)

No Quadro 2 , encontram-se os valores mínimos de % Rec recomendados pela AASHTO TP60/13 para o ligante em conformidade com o seu Jnr.

**Quadro 2** - Valores recomendados para o percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA.

Compliance não-recuperável a 3,2kPa (1/kPa)	Percentual de recuperação mínimo (em %)
1,01 a 2,00	30
0,51 a 1,00	35
0,251 a 0,50	45
0,125 a 0,25	50

Fonte: FHWA (2010)

Domingos (2011) afirma que os valores encontrados para %Rec significam o percentual de recuperação elástica do material, valores altos de %Rec significam uma significativa resposta elástica do material. Segundo Nuñez et al., (2014), este parâmetro também pode ser um indicativo de formação de uma rede polimérica entre o ligante asfáltico e o polímero modificador.

Não somente os valores alcançados para Jnr de 3,2 kPa para caracterização da deformação permanente dos ligantes asfálticos são importantes, os valores de Jnr de 0,1 kPa também são representativos para análise da sensibilidade do material à mudança nos níveis de tensão. Assim, deve ser calculada a relação entre as compliâncias não-recuperáveis (Jnr diff) de 3200 Pa e 100 Pa de acordo com a Equação 8, sendo aconselhado que este valor não ultrapasse 75%.

$$Jnr\ diff = \left( \frac{Jnr\ 3200 - Jnr\ 100}{Jnr\ 100} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

A diferença percentual Jnr,diff correspondente aos níveis de tensão padrão, o que dá uma indicação da resposta sob condições de carga variadas (isto é, uma medida para a sensibilidade ao estresse do ligante) (SINGH et al., 2017).

O ensaio MSCR possui vantagens em relação ao parâmetro  $G^*/\sin\delta$  do grau de desempenho, como a oportunidade de avaliação da dependência dos ligantes asfálticos modificados com polímero à tensão, o que não é permitido de ser feito em outros ensaios porque estes são executados na faixa de comportamento viscoelástico linear dos ligantes asfálticos. O conhecimento desta dependência é extremamente importante para a caracterização adequada dos ligantes asfálticos, particularmente daqueles modificados com polímero, uma vez que estes modificadores apresentam um resposta mais complexa às tensões e deformações elevadas (D'ANGELO et. al., 2007; DOMINGOS, 2011).

O benefício deste procedimento de análise está no controle da temperatura e das aplicações de solicitações no sistema, de forma mais próxima ao que ocorre na realidade, ao invés de aproximações e/ou ajustes para a obtenção de propriedades intrínsecas dos ligantes asfálticos (DOMINGOS, 2011).

Embora o ensaio de MSCR retrate como um de seus parâmetros de análise a capacidade de ductilidade e recuperação elástica de um polímero na matriz asfáltica, este ensaio também pode ser usado para análise das propriedades dos ligantes asfálticos não modificados por polímeros. Os parâmetros principais para análise destes ligantes

passam a ser o Jnr e o Jnr diff, como foi realçado no estudo de Soenen et al. (2014), onde foram estudados ligantes não modificados e modificados por polímero, confrontando seu comportamento diante dos resultados do MSCR. Os autores identificaram que, para as tensões aplicadas, os asfaltos convencionais apresentavam baixos valores de recuperação elástica, em torno de 10%, enquanto que os modificados apresentaram altos valores, 90%. Porém, quando analisados os Jnr, além dos ligantes modificados, alguns ligantes convencionais também apresentaram baixos valores deste parâmetro, indicando resistência a deformações permanentes.

### 3.5 Argilas Bentoníticas (Bentonitas)

O nome Bentonita foi usado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Fort Benton em Wyoming (EUA), de onde veio a origem do seu nome. Proporciona propriedade específica de aumentar inúmeras vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2% (SOUZA SANTOS, 1992).

A bentonita é considerada geologicamente um produto de alteração de cinzas vulcânicas sendo definida como: “rocha composta essencialmente por um material cristalino, semelhante a uma argila, formado por uma desvitrificação conseguinte de alteração de um material ígneo, usualmente cinzas vulcânicas, em ambientes alcalinos com circulação restrita de água” (PEREIRA, 2003; SOUZA SANTOS, 1992; SILVA E FERREIRA 2008a). Em seguida, a bentonita foi definida como “uma argila esmectita que tenha ou que nela possam ser desenvolvidas propriedades, que as permita ter usos tecnológicos análogos as bentonita tradicionais estrangeiras ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas” (SOUZA SANTOS, 1992; SILVA E FERREIRA 2008a). Desse modo, modernamente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectita especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (SOUZA SANTOS, 1992; SILVA & FERREIRA 2008a).

As argilas bentoníticas são agregadas em pacotes laminares como cartas de um baralho. Cada lâmina tem espessura de 10 Å, ou seja, cada milímetro comporta 1 milhão de lâminas. Se, espalhadas umas ao lado das outras, as lâminas presentes em cada milímetro da argila ocupariam uma área de 750 m<sup>2</sup> o que reflete sua elevada área

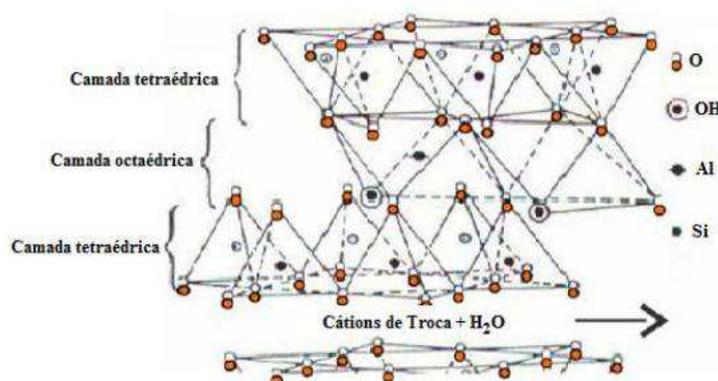
superficial. Ao entrarem em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas. Este efeito é chamado de dispersão - a separação das lâminas aumenta sua superfície exposta com as cargas superficiais e oriundas do desequilíbrio elétrico, atraindo as moléculas de água, criando um sol (DENNIS et al, 2001).

Pesquisas têm mostrado a efetividade da utilização de nanopartículas em ligantes asfálticos. A modificação do ligante asfáltico com polímero e com nanopartículas podem proporcionar a compatibilidade entre polímeros e a matriz asfáltica, resultando numa maior dispersão do sistema e melhorando a estabilidade do ligante, (ZHANG et al 2016).

### 3.5.1 Montmorilonita

A bentonita tem como argilomineral predominante a montmorilonita que pode ser definida como um argilomineral do grupo das esmectitas, hidrofílica (propriedade de ter afinidade por moléculas de água), de granulometria muitíssimo fina (dimensões inferiores a 2 microm ou  $2 \cdot 10^{-6}m$ ) e muito ativo eletroquimicamente. A estrutura cristalina da bentonita (termo comercial para as argilas montmorilonitas) é apresentada na Figura 5.

**Figura 5** – Estrutura cristalina da bentonita.



Fonte: PAIVA, et al., (2008)

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Esta possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a 0,1  $\mu m$ , com tamanho médio de  $\sim 0,5 \mu m$  e

formato de placas ou lâminas, e pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA, et al., 2008).

Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas. As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm ( $100 \cdot 10^{-9}\text{m}$ ), a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, podendo atingir aproximadamente 1000. O empilhamento dessas placas é rígido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais. (PAIVA, et al., 2008).

Se pequenas quantidades desse material forem adicionados ao betume, segundo Jahromi et al., (2009) propriedades físicas tais como rigidez, resistência à tração, módulo de tensão, estabilidade térmica do betume podem ser melhoradas. Geralmente, a elasticidade do betume modificado com nanoargila é muito maior e a dissipação da energia mecânica é muito menor do que no caso do material não modificado.

Goh et al., (2011) estudaram a sinergia dos efeitos da nanoargila e a fibra de micro-carbono sobre a sensibilidade à umidade de misturas asfálticas em termos de razão de resistência à tração (TSR). Os resultados indicaram que os valores de TSR de todas as misturas contendo nano-argila bem como fibras de micro-carbono são maiores que os recomendados. Os mesmos autores também investigaram os efeitos de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$ , como modificadores sobre a resistência à tração da fibra de micro-carbono e nano-argila nas misturas modificadas. Os resultados mostraram que a incorporação de 1,5% de material nano-argila nas misturas aumentou a força tensão, desse ponto as misturas são capazes de suportar os efeitos dos materiais modificadores no pavimento de asfalto.

Os resultados encontrados por Yao et al, 2013 indicaram que a adição de nano argila reduziu o impacto de envelhecimento no asfalto. Esse resultado é consistente com a espectroscopia infra-vermelha de transformação de Fourier (FTIR).

### 3.5.2 Classificação das argilas Bentoníticas

As argilas bentoníticas classificam-se de acordo com seus cátions trocáveis presentes Díaz et al. (1992):

- Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável. Cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

Conforme o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ( $d_{001} > 4,0$  nm), dando a algumas bentonita as capacidade de aumentar de volume quando imersa em água. Assim, de acordo com Díaz et al. (1992) essas argilas podem ser divididas de acordo com o tipo de cátion trocável em:

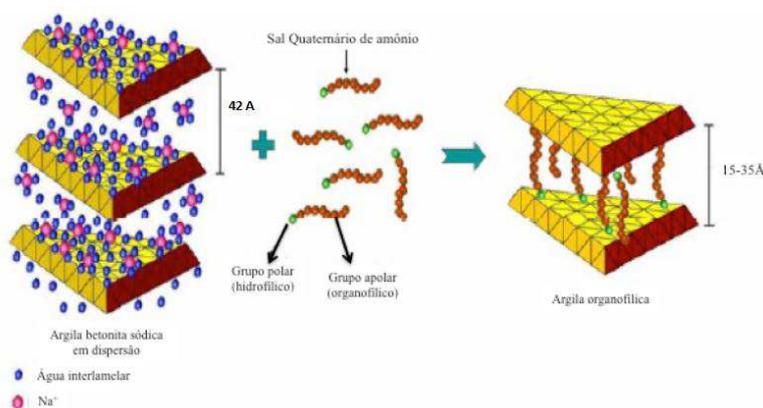
- Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, o mesmo se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outros cátions.
- Bentonitas que não incham: quando o cátion trocável predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume da bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

### 3.6 Argilas Bentoníticas Organofílicas

Bentoníticas Organofílicas são argilas que podem ser preparadas a partir de bentonita sódica, que é extremamente hidrofílica e pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões aquosas as partículas de argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares de argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras ( e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar Organofílicas (Brito et al, 2008; Barbosa et al, 2007); Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio da bentonita, passando-a de hidrofílica para organofílica, segundo Bitinis et al, 2012, como ilustra a Figura 6. Esses cátions diminuem a tensão superficial das bentonitas e melhoram seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, os cátions alquilamônio e alquilfosfônio podem ter grupos funcionais e reagir com a matriz polimérica, ou em alguns casos, iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz polimérica (RAY & BOUSMINA, 2005).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar. (RODRIGUES et al, 2007).

**Figura 6-** Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis na argila.



Fonte: Adaptado de Martins et. al (2007)

Santos (1992) afirma que a preferência quanto ao uso de esmectita nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios-x.

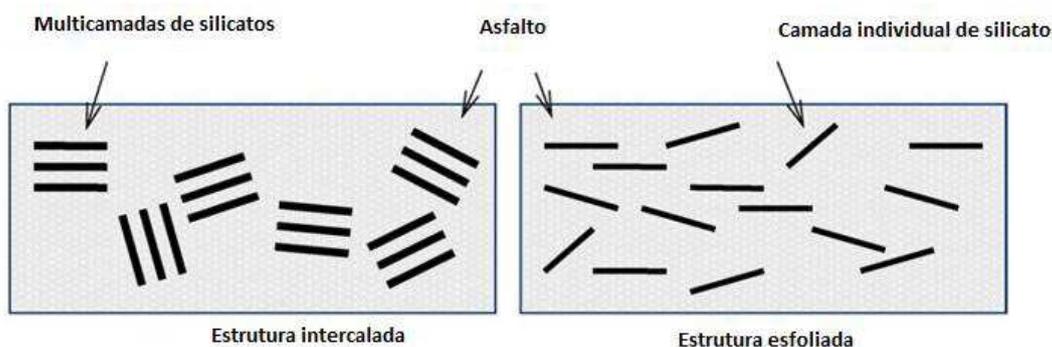
No cátion amônio ( $\text{NH}_4$ ) os hidrogênios podem ser substituídos total ou parcialmente por grupos orgânicos, iguais ou diferentes entre si, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions podem substituir o sódio de esmectita ou bentonitas sódicas produzindo compostos estáveis. O primeiro caso sintetizado a despertar interesse tecnológico foi o cátion tetrametilamônio  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ , cuja sigla é tma. A substituição pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal de 15,4 da montmorilonita (Borges et al, 2009 ).

Quando a montmorilonita torna-se organofílica, modificada ou hidrofóbica, ela se apresenta mais estável e diminui sua degradação, juntamente com o aumento da resistência mecânica quando adicionada a outros materiais orgânicos, Cavalcanti (2010).

Yu et al., (2006) foram os pioneiros no estudo da aplicação da montmorilonita pura e organofílica para modificação do asfalto. A modificação do ligante foi realizada por meio de um agitador mecânico de alto cisalhamento por um período de duas horas com uma rotação de 3000 RPM. A temperatura utilizada para a modificação foi de  $150^\circ\text{C}$  e a argila montmorilonita foi modificada com íons de octadecil amônio.

Foi realizado o ensaio de Difração de Raios – X (DRX) para analisar a estrutura do ligante modificado, o ensaio é utilizado para explorar a mineralogia dos materiais (Figura 7).

**Figura 7** – Representação das estruturas de camadas de silicatos do ligante modificado.

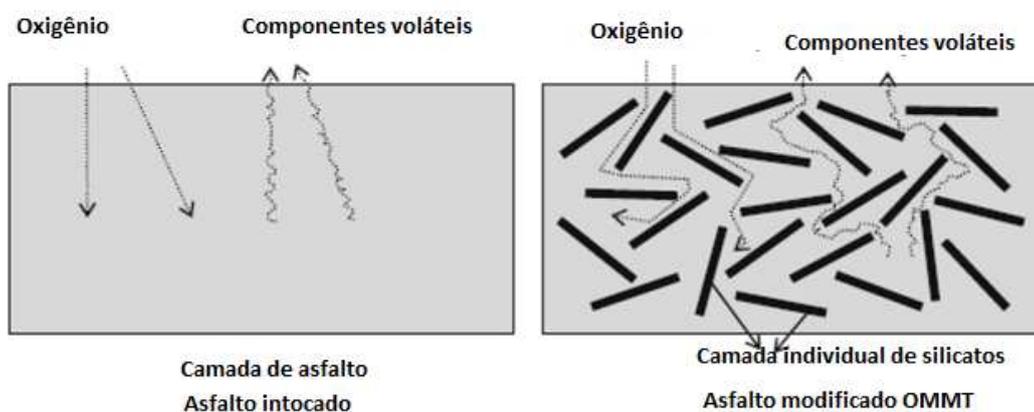


Fonte: (YU et al., 2006).

Yu et al., (2006) puderam concluir com o ensaio que o asfalto adicionado da argila pura (montmorilonita pura) fica intercalado na galeria, formando um estrutura intercalada (Figura 9). A argila modificada (organofilizada) no ensaio DSR (Dynamical Shear Rheometer) apresenta em seus resultados que o asfalto modificado pode formar uma estrutura esfoliada. Isso porque a montmorilonita pura possui camadas hidrofílicas com espaços mínimos entre elas, tornando a intercalação e descamação das camadas mais fácil, enquanto que a argila organofilizada, por ter sofrido a modificação, as camadas já foram ampliadas pelas moléculas orgânicas, onde as camadas podem ser retiradas durante o processo de mistura e formar a estrutura esfoliada. Este tipo de estrutura da argila organofilizada fornece melhores benefícios para a inserção de moléculas de asfalto.

Nos estudos de Yu et al., (2009) concluíram-se que as camadas individuais de silicato da argila organofilizada com alta proporção no asfalto impedem com competência a permeabilidade do oxigênio pelo meio de suas limitações geométricas, tornando satisfatoriamente reduzida a oxidação do asfalto (Figura 8). Desta maneira, as camadas de silicato também podem complicar a perda dos componentes voláteis do asfalto em altas temperaturas. Logo, esses fatores tendem a colaborar com o aumento na resistência ao envelhecimento do asfalto.

**Figura 8** – Esquema do mecanismo de antienvelhecimento do asfalto com OMMT.



**Fonte:** (YU et al., 2009)

Fang et al. (2013) investigaram a adição da nanoargila cloisite 15 A e a nanofil- 15 nos teores de 2%, 4% e 7%. Os resultados expressaram que o Nanofil- 15 quase não alterou suas propriedades, já a Cloisite 15A houve aumento no ponto de amolecimento e um redução na penetração. Para os teores de 7% foram realizados

ensaios reológicos e os resultados indicaram decréscimo no ângulo de fase e aumento da rigidez, que podem traduzir atenuação dos efeitos do envelhecimento ao ligante asfáltico.

Farias et al. (2016) investigaram a adição de Cloisite 20A e montmorilonita no CAP 50/70 e também ao asfalto modificado com SBS. Foram confeccionados os seguintes ligantes para teor de 4%: ligante convencional, ligante modificado com 4% de montmorilonita, ligante modificado com 4% de Cloisite 20A, ligante modificado com 4% de SBS, ligante modificado com 4% de SBS associado a 4% de montmorilonita e ligante modificado com 4% de SBS associado com 4% de Cloisite 20A.

Para todas as amostras houve um acréscimo do ponto de amolecimento, da viscosidade e uma diminuição da penetração, onde as alterações mais significativas foi no ligante modificado com 4% de SBS associado a 4% de montmorilonita. Para os ensaios reológicos os resultados foram positivos para recuperação elástica, acréscimos nos valores do módulo complexo e decréscimo para o ângulo de fase, indicando efeitos de resistência à deformação permanente foi excluída a amostra com 4% de montmorilonita por estar fora do limite máximo proposto em norma.

Alguns estudos mostraram que a utilização de nanopartículas podem incrementar a vida útil de um pavimento quanto a fadiga. Kavussi & Barghabany (2015) apresentam em seu estudo a utilização de nanoargila, cal hidratada e nanopartículas de cal hidratada, onde obtiveram um acréscimo de 40% na vida útil de fadiga do pavimento utilizando 6% de nano argila. As amostras com adição de 10% de nano partículas de cal comparadas às amostras com 10% de cal obtiveram um acréscimo de 49% na vida útil de fadiga.

Nos estudos realizados por You et al., (2011) concluiu-se que a adição de nanopartículas de argila ao ligante proporcionaram aumento da viscosidade e melhorias no módulo dinâmico de cisalhamento ( $IG^*$ ). As argilas utilizadas neste estudo foram denominadas como elemento A e B e adicionados nas proporções de 2% e 4% no ligante asfáltico com PG 64-28. Os resultados indicaram que a adição da nanoargila A gerou resistência à trincas ocasionadas devido a baixas temperaturas quando comparadas aos resultados do ligante puro e ao elemento B. A nanoargila B possibilitou maiores viscosidades e módulo complexo do que o elemento B.

Zhang et al. (2016) apresentam em seus estudos composição de teores diferentes de nanopartículas de nano  $CaCO_3$ , nano  $ZnO$ , nano  $Fe_3O_4$ , nano  $TiO_2$  e nano MMT, em associação à matriz asfáltica, buscando maior interação entre as

partículas e o ligante. Ensaios reológicos como PG e reômetro de flexão de viga (Bending Beam Rheometer – BBR) foram realizados, e ainda o ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), mostrando maior desempenho para situações de baixas e altas temperaturas. Algumas formulações chegaram a atingir deformações de 100 cm antes de sua fratura e acréscimos no ponto de amolecimento de 30°C, enquanto que a análise de FTIR evidenciou que a adição de nanomateriais aos ligantes modificados geraram maior dispersão do polímero na matriz asfáltica.

No estudo de Jahromi & Khodaii (2009) compararam os resultados dos ensaios reológicos de ligantes asfálticos não modificados e modificados com nanoargila. Utilizaram o CAP 60-70 e as nanoargilas nanofil-15 e cloisite-15A. A modificação do ligante foi realizada em agitador mecânico a 150°C e 550 rpm por 30 min, nos teores de 2, 4 e 7% em peso. Os resultados dos ensaios mostraram que a nanoargila modificou as propriedades reológicas do ligante, aumentando sua rigidez, resistência ao envelhecimento e módulo complexo, além de diminuir seu ângulo de fase.

Lui et al., (2011) concluíram em seus estudos que a adição da organo-montmorilonites (montmorilonita organofilizada) contribui para uma melhor resistência à fadiga, sob um modo de estresse controlado, ou seja, a organo-montmorilonita seria uma alternativa quanto aos modificadores para o betume para melhorar a vida útil do asfalto.

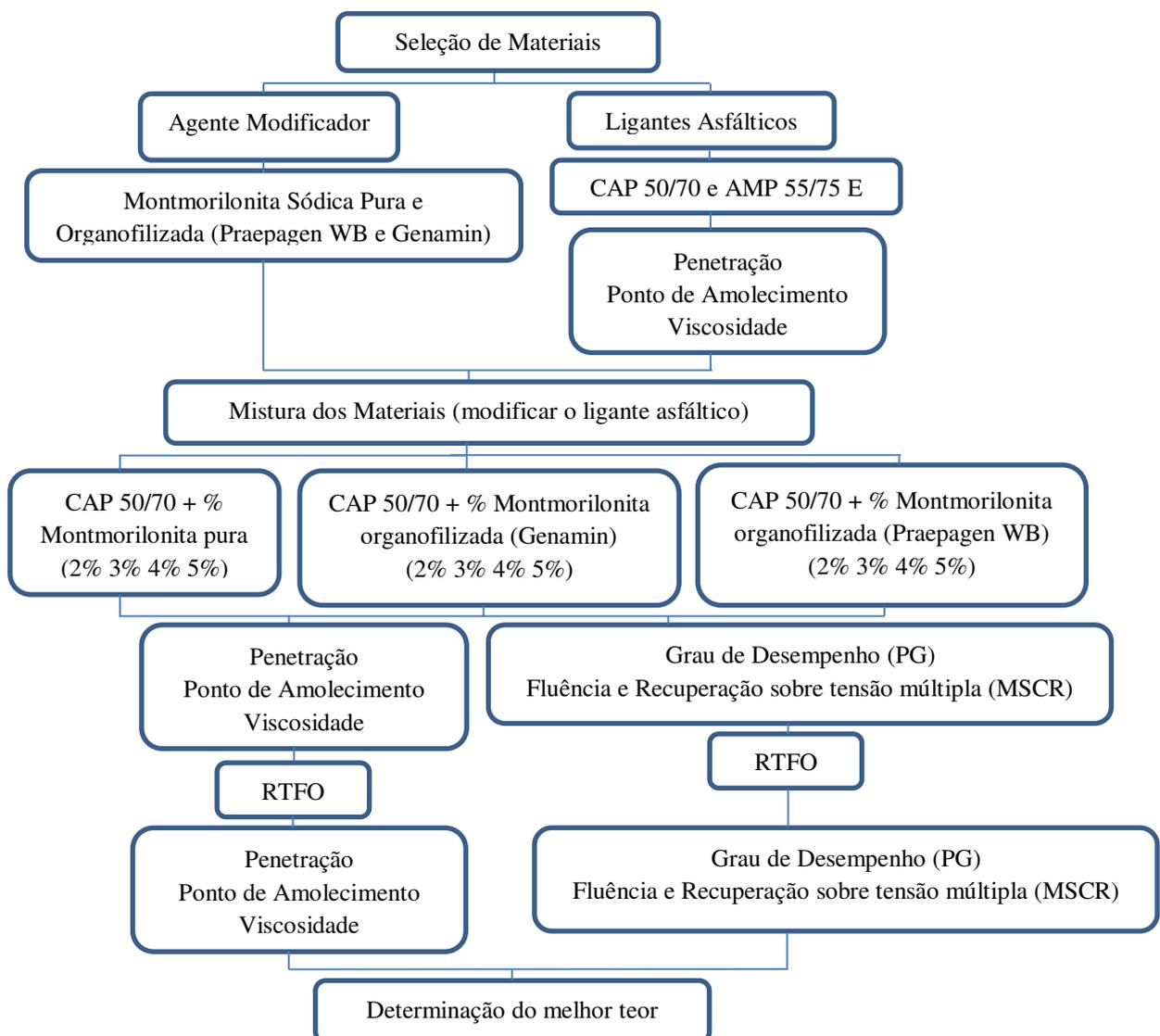
Na China, pesquisadores estudaram desempenho e propriedades reológicas do asfalto modificado com montmorilonite (MMT), Yu J. et al., (2007) e Yu J. et al., (2007). MMT tem sido amplamente utilizado como modificador para melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira dos polímeros (Ahmet G. et al, 2001; Rehab A, 2005; Santosh DW, 2003). Os pesquisadores indicaram que a adição de O MMT conseguiu aumentar o ponto de amolecimento e a viscosidade de o asfalto a alta temperatura (Yu J et al., 2007). Organo-montmorilonite(OMMT) como aditivo também demonstrou aumentar a ductilidade taxas de retenção de asfalto e para melhorar o seu termo-oxidativo resistência ao envelhecimento (Yu J-Y et al., 2011).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os procedimentos utilizados durante a fase experimental da pesquisa, os materiais utilizados e as especificações para a obtenção das propriedades físicas, conforme é apresentado no fluxograma 1. Os métodos de ensaios utilizados serão, em sua grande maioria, propostos pelo Departamento Nacional de Infra-estruturas e de Transportes – DNIT, Normas Brasileiras –NBR , American Society for Testing and Materials –ASTM e American Association of State Highway and Transportation Officials – AASHTO.

A Figura 9 ilustra o fluxograma com a sequência de atividades e ensaios para determinação das propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico.

**Figura 9** – Fluxograma da sequencia de atividades e ensaios



## 4.1 Materiais

Para a realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

### 4.1.1 Cimento Asfáltico de Petróleo

O CAP utilizado é de origem da Empresa de Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste – LUBNOR, uma refinaria de petróleo da Petrobrás, situada no estado do Ceará, sendo uma das principais refinadoras atuantes na produção de ligantes asfálticos de petróleo. No Quadro 3 são apresentadas as informações das propriedades físicas do CAP 50-70.

**Quadro 3** – Propriedades Físicas do CAP 50/70

Ensaio	Metodologia	Unidade	Especificação
Penetração	ABNT 6576	0,1 mm	50-70
Ponto de Amolecimento	NBR 6560	° C	>46
Viscosidade Brookfield 135° C 150° C 177° C	NBR 15184	cP	>274 >112 57 a 285

### 4.1.2 Ligante asfáltico 55/75 E

O ligante asfáltico utilizado foi disponibilizado pela empresa JBR Engenharia.

O Quadro 4 apresenta as informações quanto caracterização das propriedades físicas do ligante.

**Quadro 4** - Propriedades Físicas do ligante 55/75 E

Ensaio	Metodologia	Unidade	Especificação
Penetração	ABNT 6576	0,1 mm	45-70
Ponto de Amolecimento	NBR 6560	° C	>55
Viscosidade Brookfield 135° C 150° C 177° C	NBR 15184	cP	<3000 < 2000 <1000

### 4.1.3 Modificadores

Foram utilizados como modificadores do ligante asfáltico a argila montmorilonita sódica pura (MMT - Montmorillonita ) e a argila montmorilonita organofilizada com o Praepagen WB (cloreto de estearil dimetil amônio- P (OMMT-WB)) e com o GENAMIN (cloreto de cetil trimetil amônio – G – OMMT-G), nomenclatura apresentado no Quadro 5. O processo de organofilização foi realizado no laboratório de caracterização dos materiais da UFCG.

**Quadro 5** - Nomenclatura das amostras

Amostras	Nomenclatura
Ligante puro convencional	CAP 50/70
CAP 50/70 + 2% Montmorilonita	2% MMT
CAP 50/70 + 3% Montmorilonita	3% MMT
CAP 50/70 + 4% Montmorilonita	4% MMT
CAP 50/70 + 5% Montmorilonita	5% MMT
CAP 50/70 + 2% Montmorilonita Organofilizada com GENAMIN	2% OMMT-G
CAP 50/70 + 3% Montmorilonita Organofilizada com GENAMIN	3% OMMT-G
CAP 50/70 + 4% Montmorilonita Organofilizada com GENAMIN	4% OMMT-G
CAP 50/70 + 5% Montmorilonita Organofilizada com GENAMIN	5% OMMT-G
CAP 50/70 + 2% Montmorilonita Organofilizada com PRAEPAGEN WB	2% OMMT -WB
CAP 50/70 + 3% Montmorilonita Organofilizada com PRAEPAGEN WB	3% OMMT -WB
CAP 50/70 + 4% Montmorilonita Organofilizada com PRAEPAGEN WB	4% OMMT -WB
CAP 50/70 + 5% Montmorilonita Organofilizada com PRAEPAGEN WB	5% OMMT -WB

Fonte: Dados da Pesquisa

#### 4.1.3.1 Argila Pura

A argila pura Montmorilonita sódica (MMT) utilizada na pesquisa foi uma argila nacional disponibilizada pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB.

#### 4.1.3.2 Argila Modificada

A argila sódica foi modificada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais – UFCG. O processo de modificação teve como base o estudo de Araújo et al (2006) onde os autores utilizaram para a obtenção das argilas organofílicas quatro tipos de sais quaternários de amônio: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB), cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) e brometo de cetil trimetil amônio (Brometo).

Para tornar as argilas mais compatíveis com o polímero, os íons de sódio foram trocados por íons de amônio. Essa troca foi realizada na presença de dois sais quaternários de amônio distintos: o Praepagen WB (cloreto de estearil dimetil amônio) e o Genamin CTAC-50ET® (cloreto de cetil trimetil amônio), produzidos pela VETEC - São Paulo/SP.

A preparação da argila organofílica tratada com os sais Praepagen WB e Genamin é similar. Portanto, foram preparadas dispersões contendo 768ml de água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o sal quaternário de amônio (Praepagen WB ou Genamin). A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Em seguida, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com aproximadamente 2000ml de água destilada empregando o Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por um período de 48 horas. Finalmente, os aglomerados já secos foram desagregados e passados em peneira ABNT nº 325 ( $D = 0,044\text{mm}$ ) para serem posteriormente caracterizados.

#### 4.2 Metodologia

Nesta seção estão apresentados a sequencia de execução das etapas realizadas na pesquisa.

#### 4.2.1 Preparação das amostras

Na mistura dos materiais para a obtenção da modificação do ligante consistiu em adicionar ao CAP 50/70 os teores de 2%, 3%, 4% e 5% da Montmorilonita pura e da Montmorilonita organofilizada com o sal Praepagen WB e Genamin.

Para cada modificação com seus respectivos teores foram realizados os ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade e na sequência as amostras foram submetidas ao envelhecimento em estufa RTFO e também verificado o comportamento das características de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade pós RTFO.

Em paralelo aos ensaios descritos acima foi realizada uma avaliação do comportamento reológico destes ligantes modificados com seus respectivos teores por meio dos ensaios de grau de desempenho (PG) e recuperação de deformações sob múltiplas tensões (MSCR). Esses ligantes também foram submetidos ao envelhecimento em estufa RTFO e verificado o comportamento reológico (PG e MSCR ) pós RTFO.

Diante dos resultados de antes e após o envelhecimento em estufa RTFO foi comparado com os resultados do AMP 55/75 E .

#### 4.2.2 Mistura para Modificação do Ligante

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

**Figura 10** - Agitador utilizado para a incorporação dos aditivos às amostras de CAP



**Fonte:** Dados da pesquisa

Por meio de testes utilizando o agitador mecânico com amostras de CAP, foi possível conseguir valores relacionados ao tempo de mistura e à rotação que seriam utilizados na pesquisa. A rotação, para todas as modificações ficou por volta de 400 RPM, rotação esta máxima alcançada pelo agitador sem que houvesse perda de material. O tempo foi determinado como aquele em que visivelmente a mistura CAP + montmorilonita apresentasse ausência de grumos e homogeneidade, estabelecendo o tempo de 30 minutos. Jahromi & Khodaii (2009) apontou em seu trabalho que a modificação do ligante foi feita em um agitador mecânico, com velocidade de 550 RPM e durante 30 minutos.

Para que a temperatura da mistura cap e modificador permanecesse constante durante o tempo estabelecido no agitador mecânico, foi colocado sob o Becker uma tampa, para que durante a modificação não houvesse grandes alterações na temperatura, mantendo-a em  $(150 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ . A tampa do agitador mecânico pode ser vista na Figura 10.

#### 4.2.3 Procedimento de envelhecimento a curto prazo (RTFO)

O processo de usinagem ocasiona degradação das misturas asfálticas, quebrando ligações e volatilizando alguns componentes, por isto torna-se importante avaliar a mistura antes e após a simulação de envelhecimento a curto prazo realizada mediante a utilização do Rolling Thin-Film Oven (RTFO).

O envelhecimento a curto prazo em estufa RTFO pode levar o ligante asfáltico a um aumento de sua consistência, influenciando o comportamento físico do material. O aumento dessa consistência resulta em um aumento da resistência do ligante a deformação permanente, mas por outro lado, pode acelerar problemas de trincamento e fratura por fadiga.

A realização dos ensaios obedece ao preconizado pela ASTM D 2872-97 e avalia o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação pelo efeito de calor e ar sobre uma película de material asfáltico em movimento. O procedimento de simulação do envelhecimento dos ligantes dura 85 minutos, sob a temperatura de  $163^{\circ}\text{C}$ , onde as amostras ficam rotacionando e submetidas à aplicação de jatos de ar, conforme a norma preconiza.

O processo possibilita a identificação de mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a  $150^{\circ}\text{C}$ , verificadas por variações nas

propriedades de constância. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto.

Ao final do procedimento as amostras foram pesadas e comparadas com o peso antes e depois do teste, para que fossem determinadas as perdas de massa. (Equação 9). A especificação nº32 da ANP limita essa perda de massa em no máximo 1%.

As amostras após envelhecidas foram novamente caracterizadas por meio dos ensaios empíricos e reológico de viscosidade rotacional.

$$\Delta M = \left( \frac{M_{inicial} - M_{final}}{M_{inicial}} \right) \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$\Delta M$  = variação em massa (%)

$M_{inicial}$  = massa do CAP antes do RTFO (g)

$M_{final}$  = massa do CAP após o RTFO (g)

#### 4.2.4 Determinação das propriedades físicas dos ligantes asfálticos

A determinação das propriedades físicas por meio de ensaios empíricos foi realizada pelo fato de serem ensaios atualmente utilizados pelas normas brasileiras na classificação dos ligantes asfálticos. O Quadro 6 apresenta os ensaios utilizados e a descrição destes está brevemente descritos em seguida.

**Quadro 6** - Ensaios para caracterização de ligantes asfálticos

Ensaio	Norma Técnica
Penetração	DNIT – ME 155/2010
Ponto de amolecimento	DNIT – ME 131/2010
Viscosidade Rotacional	NBR 15184/2004

##### 4.2.4.1 Ensaio de Penetração

O ensaio de penetração é um dos ensaios de consistência para caracterização do ligante o ensaio foi realizado de acordo com o preconizado na norma DNIT-ME 155/2010. No experimento é medida a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra verticalmente uma amostra de ligante com volume padronizado durante 5 segundos, à temperatura de 25°C em um

Penetrômetro (Figura 11). Quanto maior a consistência do ligante menor a penetração da agulha padrão.

**Figura 11** - Penetrômetro



**Fonte:** Dados da pesquisa

Em cada ensaio foram realizadas três medidas individuais de penetração e adotou-se a média entre eles, obedecendo a condição da dispersão entre as três medidas não exceder os critérios estabelecidos em norma, apresentados no Quadro 7.

**Quadro 7** - Critérios para indicação de resultados

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

Fonte: DNIT 155 (2010).

Com o resultado de penetração antes e após o envelhecimento do ligante puro e modificado foi analisada a Penetração Retida, que é calculada pela razão entre o valor de penetração após o envelhecimento e antes do envelhecimento, Equação (10). A finalidade do procedimento é verificar a sensibilidade do material ao envelhecimento à curto prazo.

$$PEN_{\text{retida}} = \frac{PEN_{\text{RTFO}}}{PEN_{\text{Pura}}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

$PEN_{\text{retida}}$  = penetração retida (%);

$PEN_{\text{RTFO}}$  = penetração após o envelhecimento;

$Pen_{Pura}$  = penetração antes o envelhecimento;

#### 4.2.5 Ensaio de Ponto de Amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento, preconizado pela norma DNIT – M 131/2010, foi realizado com as amostras do CAP puro e modificado antes e após o envelhecimento. No ensaio o ligante é submetido a um aquecimento gradual em banho de água a uma taxa de 5°C/minuto. São colocadas duas amostras de ligante em anéis padronizados no béquer sob carga de duas bolas de aço com dimensões e peso também padronizadas. Uma placa de referência é alocada próxima ao fundo do béquer, onde quando o asfalto começa a escoar fazendo com que as esferas toquem esta placa (Figura 12).

**Figura 12-** Estrutura para realização de ensaio de Ponto de Amolecimento



**Fonte:** Dado da pesquisa

Para determinação do ponto de amolecimento são registradas as temperaturas em que o ligante escoar e as esferas tocam essa de placa de referência, atendendo as condições de dispersão entre as duas medidas, que deve ser inferior a 1° C. “Este ensaio e a penetração possuem correlação inversamente proporcionais, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de amolecimento conseqüentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão.” (MARINHO FILHO, 2017).

É muito importante ter um conhecimento antecipado sobre como um determinado tipo de ligante irá se comportar devido à mudança de temperatura, que influencia na qualidade dos serviços da rodovia, Gusmão (2009). Para determinar a

sensibilidade do CAP à determinada temperatura é calculado o índice de susceptibilidade térmica, conforme a Equação (11).

$$IST = \frac{(500)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad (11)$$

Onde:

IST = Índice de Susceptibilidade Térmica;

(T°C) = Ponto de amolecimento;

PEN = Penetração a 25°C, 100g, 5 seg.

#### 4.2.6 Viscosidade Rotacional

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

Na realização do ensaio foi utilizado o viscosímetro Brookfield Modelo DV – III ULTRA, conectado a um controlador de temperatura Thermosel, que apresentou a viscosidade rotacional nas temperaturas de 135 ° C, 150 ° C e 177 °C, por meio da ação de um torque a um cilindro que está dentro de uma cubeta com as amostras de asfalto. Os resultados destes ensaios também foram comparados aos limites de viscosidade estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível – ANP (2010), sendo posteriormente aplicados na determinação da curva viscosidade versus temperatura do ligante asfáltico modificado. A partir desta curva, foram obtidas as temperaturas de usinagem e compactação. A temperatura do ligante asfáltico empregado na mistura deve ser determinada para cada tipo de ligante em função da relação temperatura viscosidade (BERNUCCI et al., 2010). Na Figura 13 é ilustrado o viscosímetro utilizado na pesquisa.

**Figura13-** Viscosímetro Brookfield Modelo DV – III



Fonte: Dado da pesquisa

#### 4.3 Determinação das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos.

Para a determinação das propriedades reológicas dos ligantes puro e modificados foram realizados os ensaios por meio da utilização do DSR da série Discovery Hybrid Rheometer (DHR-1) (Figura 14) do Laboratório de Engenharia de Pavimentos da Universidade Federal de Campina Grande.

**Figura 14 -** Reômetro de cisalhamento direto (DSR)



Fonte: Dado da pesquisa

Os ensaios PG (Performance Grade) e MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) serviram para determinar as características reológicas dos ligantes asfálticos.

#### 4.3.1 Grau de desempenho – PG

O Grau de Desempenho – PG foi realizado utilizando-se o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), modelo Discovery, sendo o fabricante, a empresa TA Instruments.

A obtenção do Grau de Desempenho foi feita por meio da execução da norma da ASTM D6373-15 / 2015. Foram confeccionadas amostras de ligante asfáltico por meio de moldes específicos de silicone possuindo 25 mm de diâmetro com 1 mm de espessura.

O ensaio consistiu na varredura do parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  em função das temperaturas (46, 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88°C). O PG corresponde à temperatura na qual os valores de  $G^*/\text{sen } \delta$  deve possuir valores superiores a 1,00 kPa para ligantes que não passaram pelo processo de simulação do envelhecimento e devem possuir valores superiores a 2,20 kPa para ligantes envelhecidos em estufa RTFO.

As amostras ensaiadas no teste do Grau de Desempenho e envelhecidas em RTFO também podem ser investigadas segundo o índice de envelhecimento (AI) que utiliza o parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  antes e após o procedimento de envelhecimento para avaliação do comportamento do ligante.

De acordo com Azahar et al. (2016), o índice de envelhecimento é significativo porque mostra a suscetibilidade ao envelhecimento do material e descreve o desenvolvimento de rigidez do material em diferentes períodos de vida útil do pavimento. O AI pode ser calculado pela seguinte fórmula da Equação 12:

$$AI = \frac{\frac{G^*}{\text{sen } \delta \text{ pós RTFO}}}{\frac{G^*}{\text{sen } \delta \text{ antes RTFO}}} \quad \text{Equação (12)}$$

O FASTTRACK, desenvolvido pela TA Instruments, foi o software utilizado para a realização do ensaio. Ao término de cada ensaio, o programa fornecia relatórios com os parâmetros medidos para cada degrau de temperatura.

#### 4.3.2 Fluência e Recuperação sobre tensão múltipla (MSCR)

O teste foi realizado utilizando-se o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), modelo Discovery, sendo o fabricante, a empresa TA Instruments, para um ensaio conhecido como Repeated Creep and Recovery Test (RCRT), para a caracterização da resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente e recentemente foi proposto seu aperfeiçoamento e agora é conhecido como ensaio de Fluência e Recuperação Sob Tensão Múltipla (Multiple Stress Creep Recovery-MSCR).

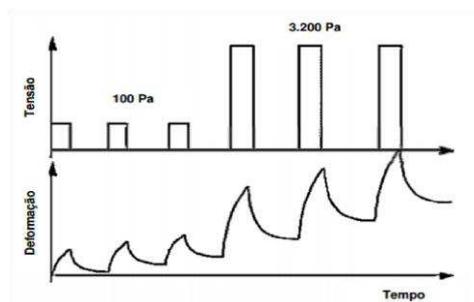
Para o teste foram utilizadas moldes específicos de silicone para a preparação das amostras, de aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro. Para realização deste ensaio, fez-se necessária a realização dos PG para cada ligante e teor, antes e após RTFO.

No teste foram aplicados 20 ciclos de tensão ao ligante asfáltico. Os 10 primeiros ciclos para tensão baixa (100Pa) e os demais sob a tensão de 3200 Pa. O ensaio foi realizado a tensão controlada de acordo com a norma ASTM D7405-10a, onde a amostra foi submetida a tensão constante durante 1 segundo, seguido de repouso sob tensão nula por 9 segundos ou seja, A cada ciclo de fluência e recuperação, são registradas as seguintes informações:

- início do período de fluência de cada ciclo ( $\epsilon_0$ ), no tempo 0 segundo;
- final do período de fluência de cada ciclo ( $\epsilon_c$ ), no tempo 1 segundo;
- final do período de recuperação de cada ciclo ( $\epsilon_r$ ), no tempo 10 segundos;

A Figura 15 ilustra as tensões e deformações durante o ensaio MSCR.

**Figura 15** - Tensões e Deformações durante o ensaio de MSCR durante cada ciclo.



**Fonte:** D'Angelo e Dongré (2009)

Domingos (2011) cita que ao final destes ciclos de tensão controlada são obtidos o percentual de recuperação (R) e a complância não-recuperável ( $J_{nr}$ ) através dos valores das três leituras de deformação de cada ciclo, as quais são a recuperação no início da fluência ( $E_0$ ), após a aplicação da tensão controlada ( $E_c$ ) e após o tempo de recuperação da amostra ( $E_r$ ). Estas leituras ocorrem nos tempos, 0 s, 1 s e 10 s.

De acordo com D'Angelo (2010), o  $J_{nr}$  se trata de um parâmetro para altas temperaturas obtido no MSCR. A partir dele, foi desenvolvida uma tabela baseada nos diferentes níveis de carregamento no tráfego, classificados como: padrão (*Standard*), pesado (*Heavy*), muito pesado (*Very Heavy*) e extremamente pesado (*Extremely Heavy*). Na Tabela 5 está apresentada a classificação quanto ao valor de  $J_{nr}$  segundo a AASHTO M320.

Com os valores foram calculados a porcentagem de recuperação elástica (%R), complância não recuperável ( $J_{nr}$ ) e sensibilidade a níveis de deformações ( $J_{nr}$  diff).

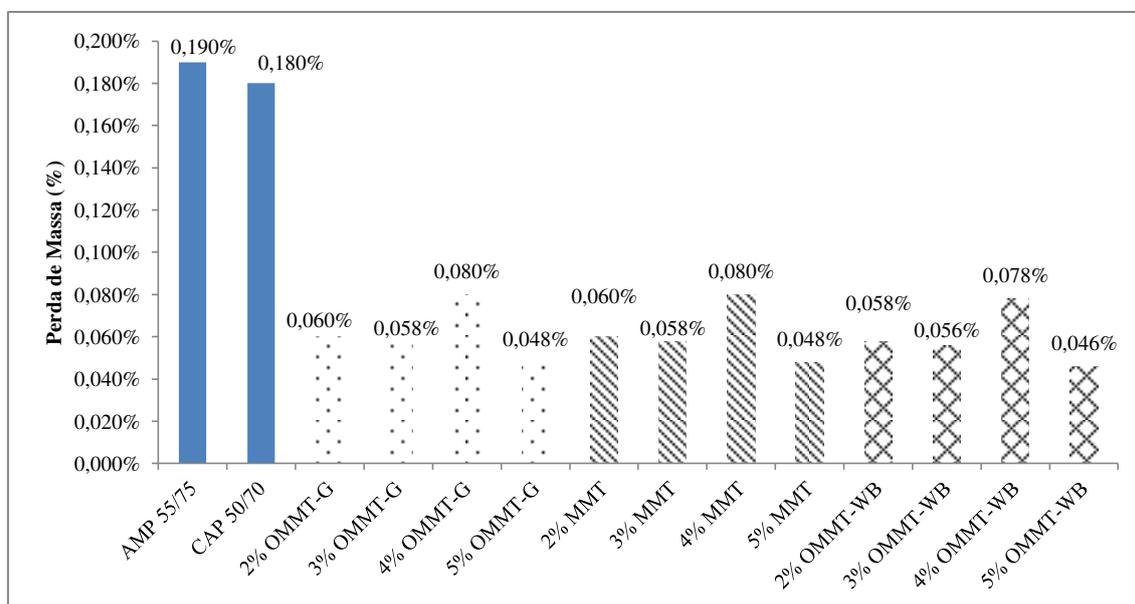
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados para caracterização física e reológica.

### 5.1 Envelhecimento à curto prazo

Na Figura 16, são ilustrados os resultados das perdas de massa após o procedimento de envelhecimento à curto prazo do ligante asfáltico puro e modificado com teores 2%, 3%, 4% e 5% de Montmorilonita modificada com GENAMIN, com a Montmorilonita Pura e com a Montmorilonita modificada com o Praepagen WB respectivamente, assim como do AMP 55/75 que também foi utilizado como referência para comparação.

**Figura 16** - Perda de Massa após o envelhecimento dos ligantes para as três composições



Segundo Silva (2018) a redução da perda de massa de um ligante pode ser justificada pela menor volatilização de seus componentes, ou seja, menor perda das propriedades viscoelásticas, podendo haver uma maior resistência ao enrijecimento a medida que envelhece, aumentando sua durabilidade à fadiga e às deformações permanentes do pavimento.

É possível observar que a variação de massa para o AMP 55/75 está de acordo com o critério definido pela Norma DNIT 129/2011 - EM que limita essa variação a

1%, assim como, para os ligantes asfálticos puros, que atenderam ao limite de 0,5%, de acordo com a Norma DNIT- 095/2006-EM.

É possível verificar também que a perda de massa para o AMP 55/75 e o CAP 50/70 é bem aproximada, além disso, a Figura 15 ilustra a modificação do ligante asfáltico puro pela Montmorilonita organofilizada com GENAMIN que proporcionou uma redução da perda de massa, ou seja, essa modificação contribuiu com a resistência do ligante ao envelhecimento, apresentando como resultados 0,06%, 0,058%, 0,080% e 0,048% para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente. Dentre os teores analisados é visto que o que apresentou menor perda de massa foi o ligante asfáltico modificado com teor de 5% de montmorilonita modificada com GENAMIN. Fato também observado por Jahomi, et. Al (2003) que acompanhou o comportamento dos efeitos da adição da montmorilonita nas propriedades reológicas dos ligantes.

Para os teores modificados com a montmorilonita pura, observamos como resultados 0,057%, 0,055%, 0,077% e 0,045% para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente, Dentre os teores analisados é visto que o que apresentou menor perda de massa foi o ligante asfáltico modificado com teor de 5% de Montmorilonita pura.

Pode-se constatar que houve uma redução na perda de massa por meio dos resultados apresentados, 0,058%, 0,056%, 0,078% e 0,046% para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, observando que o que apresentou mais perda de massa foi o ligante asfáltico modificado com 5% de Praepagen WB.

A perda de massa verificada foi ocasionada pela volatilização dos compostos saturados e aromáticos, presentes no ligante, fato característico do envelhecimento do ligante, que provocou o aumento de sua rigidez, que em excesso deixa o ligante quebradiço, provocando o surgimento de trincas nos pavimentos, consequente do fenômeno da fadiga, Silva (2018).

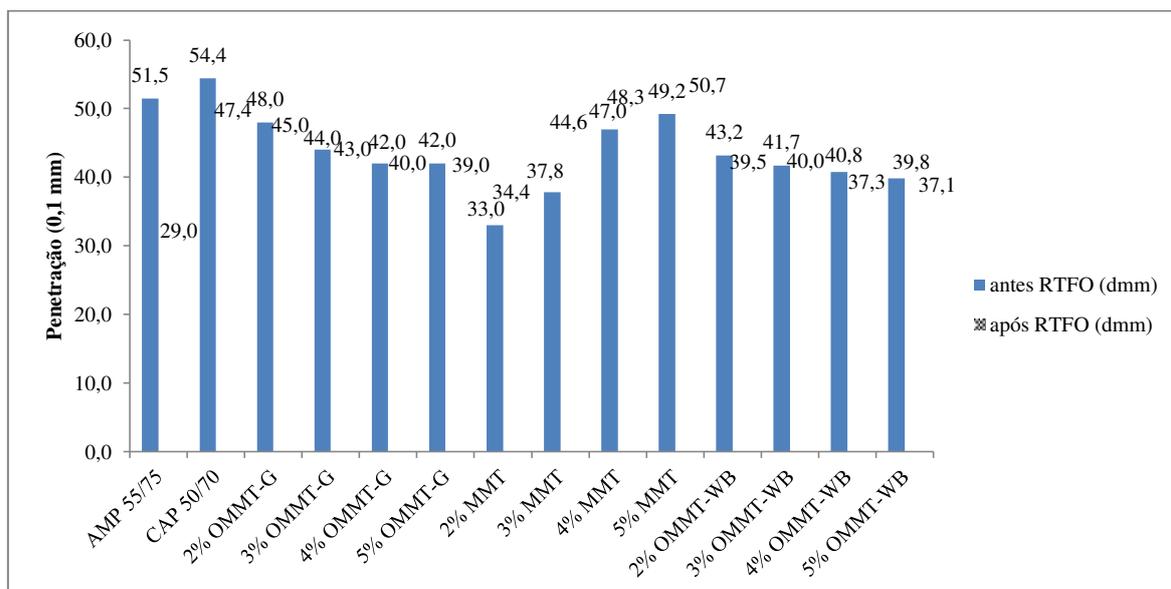
## 5.2 Reologia Empírica

### 5.2.1 Ensaio de Penetração

A Figura 17 ilustra os resultados relacionados às médias dos valores de penetração para as amostras de ligante asfáltico CAP 50/70 e para as amostras modificadas por Montmorilonita organofilizada com Genamin, Montmorilonita

organofilizada com o WB e amostras modificadas com a Montmorilonita antes e após o procedimento de envelhecimento.

**Figura 17** – Penetração para as três composições



Como referência para os resultados dos ensaios de Penetração foi utilizada a Norma DNIT 095/2006-EM que estabelece limites para os resultados desse ensaio, para diferentes tipos de ligantes asfálticos. Para o ligante asfáltico CAP 50/70 as faixas de penetração estão entre 50 e 70 dmm, portanto, foi possível analisar que os resultados do ensaio estão dentro da faixa admissível, assim como para o AMP 55/75 que de acordo com a norma DNIT 29/2011-EM, estabelece limite de 45 a 70 dmm, o mesmo observamos nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

É possível verificar que houve redução da penetração dos ligantes modificados por Montmorilonita organofilizada com Genamin em relação ao ligante puro, tendo como resultados antes do envelhecimento 54,4 dmm para o CAP 50/70, e para os ligantes modificados 48dmm, 44dmm, 42dmm, e 42 dmm para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente e após o envelhecimento foram encontrados os seguintes resultados: 47,4dmm para o ligante puro, 45dmm, 43dmm, 40dmm e 39dmm para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, o que indica que esse modificador proporcionou um aumento da rigidez da mistura, tanto antes do envelhecimento, como após.

Pode-se observar na Figura 17 que ocorreu diminuição da penetração dos ligantes modificados por Montmorilonita pura em relação ao ligante puro, tendo como resultados antes do envelhecimento 54,4 dmm para o CAP 50/70, e para os ligantes

modificados 33,0 dmm, 37,8 dmm, 47,0 dmm e 49,2 dmm para os teores de 2%, 3%, 4% e 5%, respectivamente.

Observou-se que antes do envelhecimento a curto prazo o ligante modificado por montmorilonita apresentou valores menores de penetração em comparação com o CAP 50/70 puro e o AMP 55/75 na temperatura de 25°C. Entretanto, após o envelhecimento, pode-se observar uma nova configuração. O AMP 55/75 passou a ter o menor valor de penetração dentre os ligantes e a penetração do CAP 50/70 puro também diminuiu, porém, ainda foi maior que a dos ligantes modificados por montmorilonita.

Com relação às amostras ensaiadas após o envelhecimento a curto prazo, as penetrações do ligante modificado por Montmorilonita apresentaram tendência semelhante de aumento de valor da penetração, porém, com o envelhecimento sabe-se que o ligante se mostra mais rígido, ocasionando assim uma diminuição dos valores de penetração, o que não ocorreu com os teores de MMT.

O que se pode observar também é que a adição dos teores ocasionou um aumento na penetração quando comparado ao teor anterior, tanto antes quanto após o envelhecimento, fato que demonstra que a adição de uma maior quantidade de montmorilonita proporciona uma menor rigidez ao ligante na mistura.

A maior penetração constatada foi observada no CAP 50/70 puro, em um valor médio de 54,4 dmm que está dentro o limite estabelecido na norma DNIT 095/2006-EM que apresenta valores de 50 a 70 decímetros de milímetros a 25°C.

Este resultado era esperado, pois a modificação trata-se da adição de um material particulado que tem maior dureza que o ligante asfáltico, proporcionando uma mistura mais consistente, propriedade esta que é tão maior quanto menor for a penetração da agulha (BERNUCCI et al, 2010).

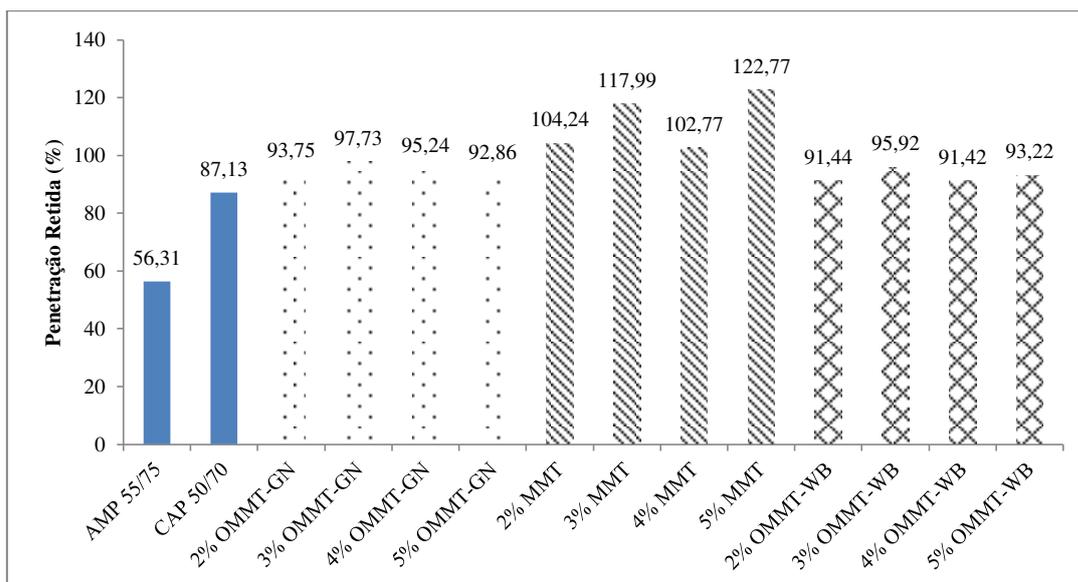
Verificou-se também que asfalto modificado por polímero apresentou resultados de penetração menores se comparada com o ligante puro, com valores de 51,5dmm para o AMP 55/75 e 54,4 para o CAP puro, antes do envelhecimento. Os mesmos apresentando resultados de penetração após envelhecimento de 29dmm para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

Ao comparar os resultados de penetração para o ligante modificado com polímero e o ligante modificado com montmorilonita foi possível observar que antes do envelhecimento há uma redução da penetração para os ligantes modificados com OMMT-G, com o OMMT-WB e o mesmo comportamento com a MMT pura. Alguns autores (Jahromi, 2009, Shafabakhsh & Ani, 2015, Ali et al. 2016, Sun et al., 2016) demonstram que é comum a diminuição da penetração na medida em que são adicionadas partículas fracionadas aos ligantes asfálticos, sendo aceitáveis os valores obtidos para o ensaio.

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

Na Figura 18 são ilustrados os resultados da Penetração Retida, que é um dado utilizado para analisar a sensibilidade do ligante à oxidação, que indica a capacidade que um ligante possui de manter suas características de penetração após o envelhecimento. Segundo a ANP (2005), para um ligante asfáltico CAP 50/70 submetido ao envelhecimento em curto prazo no RTFO, admite-se o mínimo de 55% de penetração retida, portanto, observa-se que os resultados estão de acordo com o especificado.

**Figura 18** - Penetração Retida para as três composições



De acordo com os resultados ilustrados na Figura 18 é possível observar que a modificação do ligante por OMMT-G, MMT e OMMT -WB aumentou o valor de Penetração Retida, evidenciando maior resistência ao envelhecimento.

Os resultados encontrados entre os teores de modificação do ligante apresentaram pequena variação, indicando que há estabilização do material quanto aos teores utilizados. Por outro lado, ao comparar o ligante puro com o ligante AMP 55/75, observa-se que há uma redução considerável na Penetração Retida do AMP 55/75, o que indica uma menor capacidade do ligante submetido ao processo de envelhecimento de manter suas características de penetração (SILVA, 2011).

Com os valores de penetração dos ligantes antes e após o envelhecimento, os resultados da penetração retida se mostraram de 56,31% para o AMP 55/75, de 93,75% para o CAP 50/70 + 2% de OMMT-G e de 97,73% para o CAP 50/70 + 3% de OMMT-G, 95,24% para o CAP 50/70 + 4% de OMMT-G, 92,86 % para o CAP 50/70 + 5% de OMMT-G estando apenas o CAP 55/75 abaixo do limite mínimo preconizado por norma de 60%. Para o CAP 50/70 tivemos uma penetração retida de 87,13%, acima do mínimo previsto pela norma, de 55%.

Ainda na Figura 18 observou-se os resultados da penetração retida de 104,24% para o CAP 50/70 + 2% de MMT, 117,99% para o CAP 50/70 + 3% de MMT, 102,77% para o CAP 50/70 + 4% de MMT e 122,77% o CAP 50/70 + 5% de MMT, 91,44% para o CAP 50/70 + 2% de OMMT-WB, 95,92% para o CAP 50/70 + 3% de OMMT-WB,

91,42% para o CAP 50/70 + 4% de OMMT-WB e 93,22% para o CAP 50/70 + 5% de OMMT-WB.

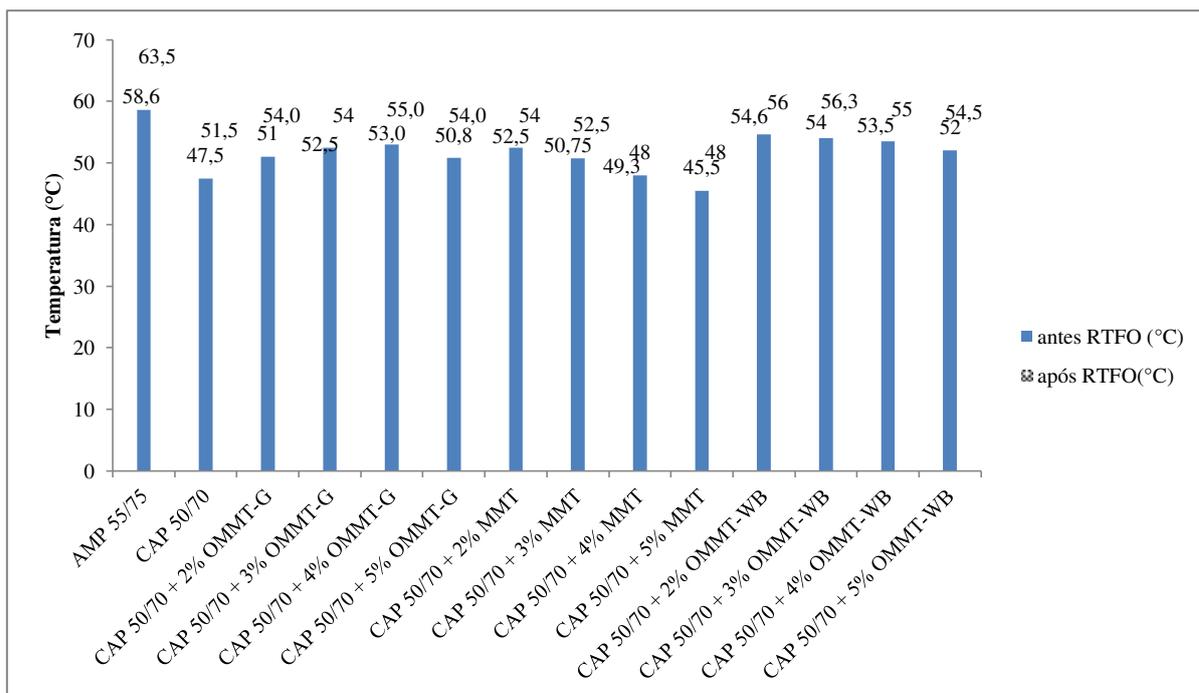
Sabe-se que a penetração retida se mostra como um indicador dos ligantes asfálticos ao RTFOT, indicando assim que o AMP 55/75 é o mais sensível ao envelhecimento por apresentar o menor valor de penetração retida.

Portanto, os resultados demonstraram que com relação à penetração, a adição da montmorilonita em teores crescentes proporciona maiores valores de penetração, tornando o ligante menos sensível ao envelhecimento, expresso em maiores valores de penetração retida.

### 5.2.2 Ponto de Amolecimento

Na Figura 19 são ilustrados os resultados relacionados ao ensaio de Ponto de Amolecimento do ligante puro e modificado com a Montmorilonita organofilizada com Genamin, e do AMP 55/75, antes e após o envelhecimento.

**Figura 19** - Ponto de Amolecimento para as três composições



Os resultados mostraram que houve um acréscimo do ponto de amolecimento no ligante modificado em relação ao ligante puro, antes e após o envelhecimento, conforme esperado. Antes do ensaio de envelhecimento foi encontrado para o CAP

50/70 um ponto de amolecimento de 47°C, e para os ligantes com teores de 2, 3, 4 e 5%, a temperatura de escoamento foi de 51°C, 52,5 °C, 53°C e 50,8 °C, respectivamente, sendo 5,5° C o maior aumento encontrado, para o teor de 4%. Após o envelhecimento, foi encontrada uma temperatura de 51,5°C para o ligante puro e 54°C para os ligantes com teores de 2%, 3% e 5%, e 55°C para o ligante com 4% de Montmorilonita organofilizada com Genamin, sendo esse o ligante o que apresentou maior acréscimo com relação ao ponto de amolecimento do CAP 50/70.

Em relação à incorporação de Montmorilonita organofilizada com Genamin, observou-se que há uma tendência de aumento à medida que há acréscimo no teor, porém, os resultados encontrados foram próximos, com 2,2°C sendo a maior variação verificado. Os resultados também apresentaram a variação do ponto de amolecimento para todos os teores utilizados na pesquisa, mostrando que há um aumento da temperatura após o ensaio de envelhecimento. Em relação ao ligante modificado por polímero, observou-se que há uma redução do ponto de amolecimento em comparação aos outros ligantes, com temperatura de escoamento de 58,6°C, e 63,5 °C, antes e a pós o envelhecimento respectivamente, com maior aumento sendo 9,5°C com relação ao teor de 2% de montmorilonita, indicando que possivelmente há uma melhor interação entre o ligante e o polímero, proporcionando a esse material uma maior rigidez.

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

Os resultados mostram uma tendência de diminuição do AMP 55/75 para o CAP 50/70 quando modificado com a adição da MMT, antes e após RTFO. Este fato corrobora o que foi observado no ensaio de penetração, em que a adição da montmorilonita na composição do ligante o torna menos rígido.

Para o AMP 55/75 a Norma DNIT 129/2011 – EM aponta variações máximas de -5 a + 7° C, e para o CAP 50/70 o aumento máximo permitido é de 8° C, de acordo com a Norma DNIT 095/2006 - EM, portanto as amostras estudadas estão atendendo a essa recomendação.

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

Valores elevados de variação do PA indicam uma sensibilidade maior do ligante ao envelhecimento a curto prazo, logo o AMP 55/75 é o que possui maior variação, corroborando com os resultados que se obteve para a penetração. Um aumento no PA resulta numa menor sensibilidade do ligante à variação de temperatura e numa maior resistência à deformação plástica.

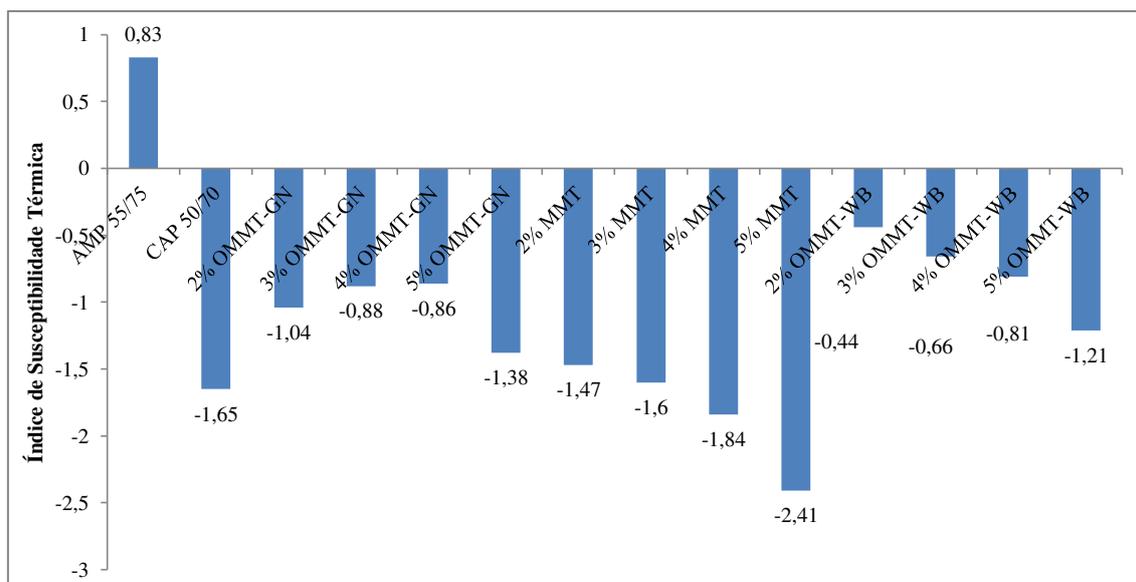
Ainda na Figura 19 acompanha-se o comportamento da adição da Montmorilonita modificada com o Praepagem-WB e observamos que apresentou menor variação de ponto de amolecimento foi a amostra modificada com 2% de OMMT-WB, no entanto com valor muito próximo da amostra modificada com 4% de OMMT-WB.

### 5.2.3 Índice de susceptibilidade térmica

As propriedades de penetração e ponto de amolecimento foram relacionadas no gráfico da Figura 20 por meio do Índice de Susceptibilidade Térmica (IST). De acordo com Ehinola *et al.* (2012) os valores de IST podem variar entre -4 para alto índice de susceptibilidade, e +6 para baixo índice de susceptibilidade térmica, onde quanto maior

o valor de IST, menor é a susceptibilidade térmica do ligante, ou seja, menos sensível à variação de temperatura.

**Figura 20-** Índice de Susceptibilidade Térmica



Observamos que a amostra de AMP 55/75, apresentou comportamento mais rígido e menos suscetível à temperatura. Tal comportamento já era esperado, tendo em vista que uma das características comerciais dos ligantes modificados por polímero é uma baixa sensibilidade térmica. Outro ponto a ser analisado é a proximidade dos resultados para as amostras modificadas com 3 e 4%, e posterior aumento do resultado para teor modificado com 5%. Como mencionado anteriormente, o intervalo de modificação de 3 e 4% indicam uma mudança de comportamento das misturas modificadas indicando uma saturação.

Ainda analisando a Figura 20, observou-se que o ligante modificado pela OMMT-G possui menor susceptibilidade térmica, indicando que a adição da Montmorilonita reduz sua sensibilidade ao envelhecimento, o mesmo é também observado nas outras composições, o que corrobora com os estudos de Melo (2014), em que a adição desse material no ligante puro diminuiu o índice de susceptibilidade térmica (IST).

Os resultados encontrados foram coerente pois, Bernucci *et al.* (2010) diz que se o IST for maior que +1, indica um ligante oxidado, pouco sensível a elevadas temperaturas e em temperaturas mais baixas se torna quebradiço, já para valores maiores que +2 o ligante se caracteriza como muito sensível à temperatura. Assim, tendo em vista que a Montmorilonita é um composto não reativo ao ligante asfáltico ela

mantem boa parte das propriedades originais do ligante de referência. Porém, vale observar que as amostras modificadas com a OMMT-G se mostraram menos suscetível a variação térmica quando comparada a amostra de CAP 50/70.

#### 5.2.4 Viscosidade rotacional

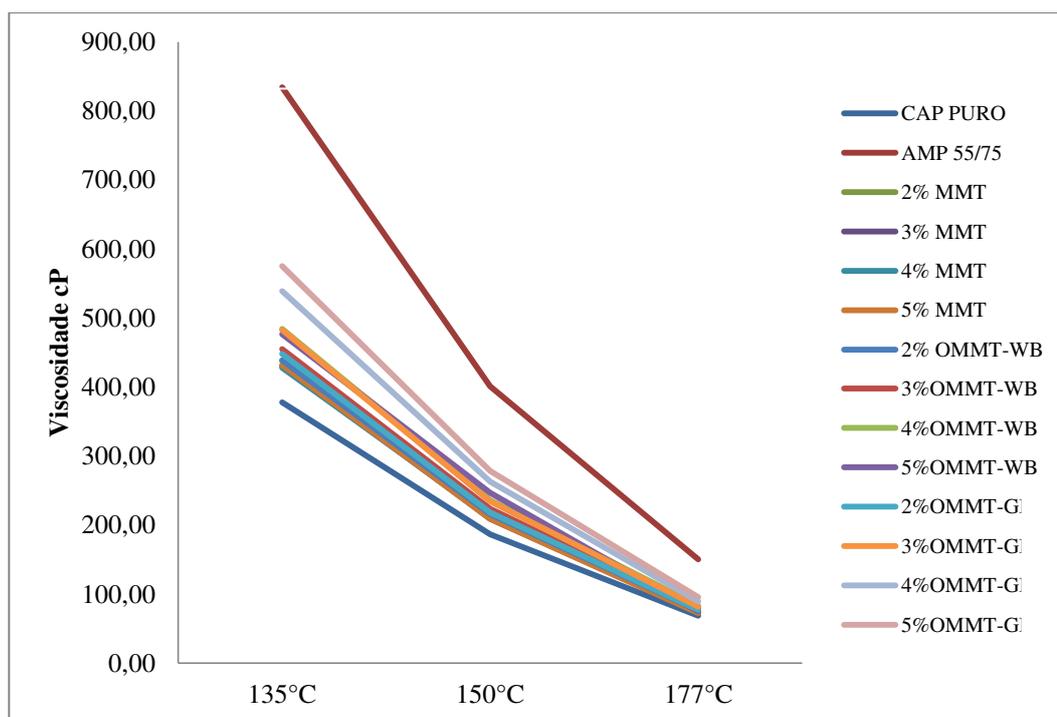
Em geral, a modificação de ligantes asfálticos ocasiona um aumento da viscosidade do ligante, que conseqüentemente está associado com as temperaturas de usinagem e compactação, que sofrem um aumento em seu valor devido ao uso do modificador. Entretanto, o aumento dessa viscosidade está relacionado com o tipo e a proporção do modificador que é incorporado e sua interação com o ligante base.

##### 5.2.4.1 Antes do envelhecimento a curto prazo (RTFO)

É possível observar que o ligante que apresentou maior resultado foi o AMP 55/75, o que já era esperado, devido a característica do ligante. Por outro lado podemos observar que o ligante que apresentou o menor valor de viscosidade foi o CAP 50/70.

Por meio da Figura 21 podemos observar que as amostras ensaiadas se encontraram no intervalo entre os ligantes de referencia.

**Figura 21** - Viscosidade Rotacional antes do envelhecimento.



A adição dos agentes modificadores aumentou o valor da viscosidade das amostras ensaiadas, sendo assim diminuindo a fluidez (ou aumentando a rigidez) das amostras ensaiadas. Também é possível observar através da Figura 21, que o aumento gradual dos agentes modificadores proporcionou aumentos nos valores das viscosidades obtidas, ou seja, um aumento de rigidez ao aumento da proporção do agente modificador. Esses resultados já eram esperados, tendo em vista que está sendo adicionado modificadores não reativos ao ligante asfáltico.

As amostras modificadas com MMT foram as que produziram os menores aumentos de viscosidade. Mesmo com a tendência de aumento de viscosidade já citado, os resultados encontrados para as amostras modificadas com MMT ficaram próximas entre si. Indicando que misturas asfálticas produzidas por esses teores apresentarão temperaturas de usinagem e compactação próximas. Outro ponto a ser observado é que, mesmo o teor mais elevado de adição de MMT, o teor de 4%, apresentou valores de viscosidade inferiores aos valores obtidos para os demais agentes modificadores.

As amostras modificadas com WB seguiram a mesma tendência de aumento da viscosidade com o aumento da proporção do agente modificador. Porém, observa-se um ganho mais significativo nos valores de viscosidade desse material se comparado com as amostras modificadas com MMT. Outro fato a ser observado é a maior variação dos

valores de viscosidade quanto a proporção do WB. Enquanto as amostras adicionadas com MMT apresentaram pouca variação dos valores de viscosidade em relação a proporção de MMT, as amostras modificadas com WB variaram significativamente entre si. Mesmo comportamento observado com as amostras modificadas com GNM, onde nos teores de 3% e 4% existe uma maior variação dos valores de viscosidade, quando comparadas aos resultados das demais amostras. Essa variação, pode ser um indício do teor de saturação de montmorilonita no ligante, mostrando que para teores acima de 4% o ligante começa a apresentar uma descaracterização de suas propriedades.

Gama (2016) explica que o aumento da viscosidade está relacionado com o aumento de asfaltenos no ligante. Como o aumento da rigidez também está associado ao aumento de asfaltenos, é possível afirmar que o aumento da viscosidade está relacionada ao aumento da rigidez do ligante asfáltico.

Yan et al., (2016) também explicam que viscosidades muito elevadas dificultam na trabalhabilidade e bombeamento durante a mistura com os agregados na construção de pavimentos.

A viscosidade ideal para a mistura possibilita que o ligante asfáltico possa envolver todos os agregados, de acordo com o manual de projeto de misturas asfálticas do Superpave (Asphalt Institute, 1995). Segundo Masce et al., (2017) as viscosidades excessivamente elevadas podem causar um revestimento não uniforme do agregado. Viscosidades muito baixas podem gerar escorregamento da mistura asfáltica quando compactada pela ação dos rolos compactadores, Gama (2016). Portanto, é imprescindível determinar as Temperaturas de Usinagem – TU e Temperaturas de Compactação – TC.

Diante dos resultados obtidos com a viscosidade rotacional, foi possível analisar as temperaturas de usinagem e compactação das amostras ensaiadas. Na Tabela 2 estão expressos os resultados obtidos.

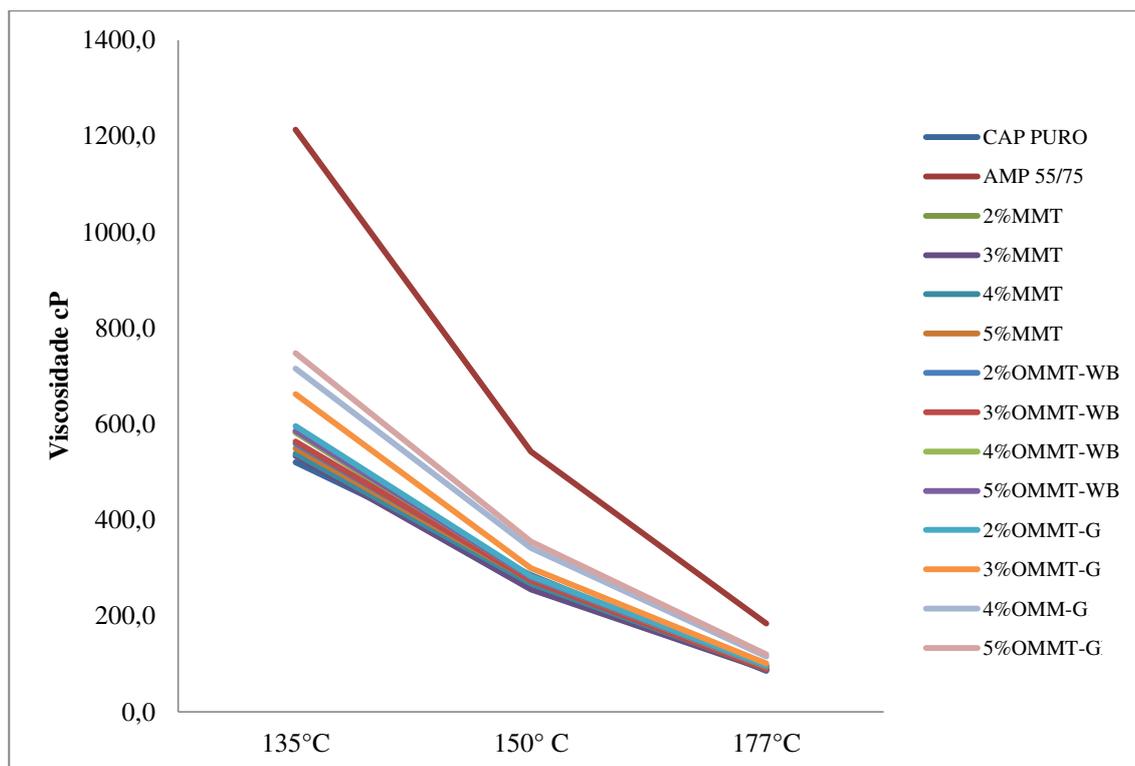
**Tabela 2** – Temperatura de Usinagem e Compactação

AMOSTRA	TEMP. USINAGEM (°C)	TEMP. COMPACTAÇÃO (°C)
CAP 50/70	153 ± 3	139 ± 3
AMP 55/75	173 ± 3	162 ± 3
2% MMT	155 ± 3	141 ± 3
3% MMT	155 ± 3	141 ± 3
4% MMT	156 ± 3	142 ± 3
5% MMT	156 ± 3	142 ± 3
2% OMMT-WB	157 ± 3	143 ± 3
3% OMMT-WB	157 ± 3	144 ± 3
4% OMMT-WB	159 ± 3	145 ± 3
5% OMMT-WB	157 ± 3	143 ± 3
2% OMMT-G	157 ± 3	143 ± 3
3% OMMT-G	159 ± 3	145 ± 3
4% OMMT-G	161 ± 3	148 ± 3
5% OMMT-G	162 ± 3	150 ± 3

É possível observar que o acréscimo de temperatura obtido pelas amostras modificadas com MMT é pequeno, senão irrelevante, tendo em vista que os intervalos de temperatura são muito próximos. Ao analisar as demais amostras observa-se que mesmo estando acima do intervalo de temperaturas para o CAP 50/70, essa variação também não se dá de forma elevada. Onde a maior variação de temperaturas de usinagem e compactação, ocorrida nas amostras de CAP 50/70 e 4% de OMMT-GN, está entre 8 °C e 9 °C, respectivamente. Mesmo não sendo elevada, essa variação deve ser ponderada, pois está diretamente vinculada aos gastos de produção de misturas asfálticas e a emissão de gases nocivos.

Podemos analisar na Figura 22 o mesmo comportamento encontrado para as amostras antes do envelhecimento onde o aumento dos teores de Montmorilonita ocasionou em um aumento da viscosidade, onde os resultados de maior e menor viscosidade foram os dos ligantes de referência, observados na Figura 40. Nos estudos de Santos (2012), Tomé (2014), Barros (2017), Ferreiro (2018), os resultados de viscosidade rotacional obtidos após o envelhecimento a curto prazo também apresentaram o mesmo comportamento encontrado na Figura 21.

**Figura 22** – Viscosidade Rotacional após envelhecimento.



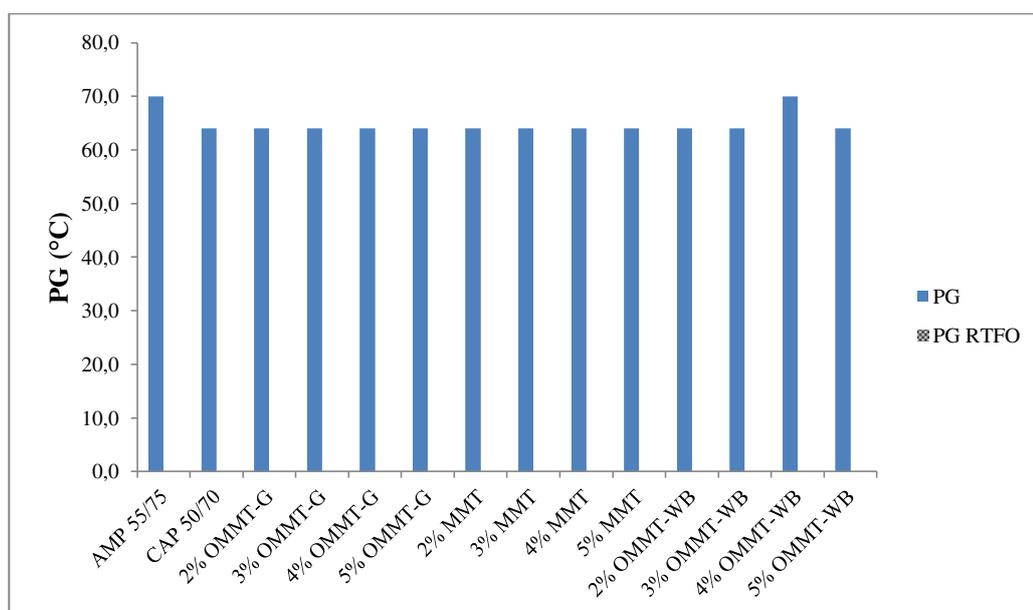
### 5.3 Ensaios Reológicos

Ensaio empíricos como penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, apesar de conceder um indicativo do desempenho do pavimento e serem de baixo custo e rápidos de serem realizados em campo, não quantificam características reológicas de ligantes modificados e são limitados quanto a identificação de diferentes tipos de modificadores. Assim, são necessários ensaios que caracterizem as propriedades de engenharia fundamentais do ligante asfáltico, estas propriedades são possíveis de serem identificadas por meio do reometro de cisalhamento dinâmico (DSR). Testes reológicos podem superar as limitações dos testes tradicionais e mensurar propriedades dos ligantes asfálticos em uma ampla faixa de frequência e temperatura.

#### 5.3.1 Grau de desempenho

A Figura 23 ilustra os resultados do grau de desempenho (PG) das amostras ensaiadas antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFO).

**Figura 23** - Temperaturas máximas de Performance Grade (PG) para os ligantes asfálticos em estudo

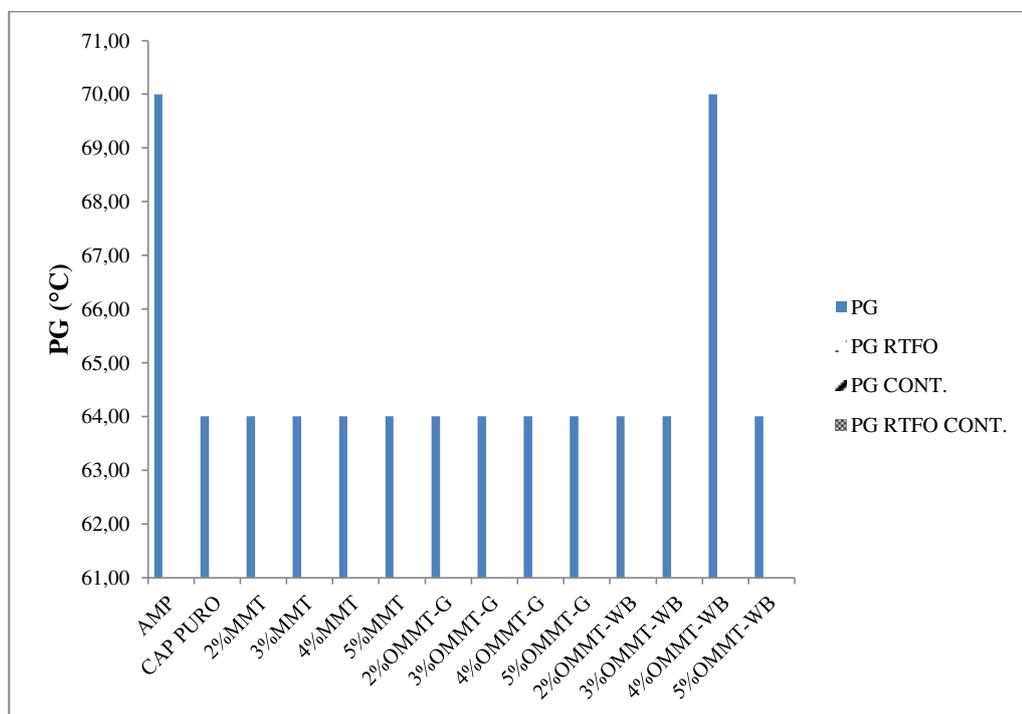


É simples observar que as adições realizadas não resultaram em variação do grau de desempenho do ligante asfáltico. O fato favorável é que, ao analisar os parâmetros  $G^*/\text{sen}\delta$ , não houve degradação da qualidade do ligante asfáltico com os agentes modificadores, ou seja, não sofreram efeito da oxidação diante das elevadas temperaturas de aplicação, porém nenhum benefício foi adicionado ao ligante asfáltico. Nota-se que a adição dos teores não houve alterações nas temperaturas máximas de PG antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFO), concluindo que não há alterações nas propriedades do ligante, ou seja, mantendo a temperatura de PG constante, isto é, resistentes ao efeito oxidativo, mantendo as propriedades de deformabilidade e rigidez diante a elevadas temperaturas, A única variação encontrada é observada na amostra modificada com 4% de WB, mas essa variação não altera o valor final do grau de desempenho da amostra. No entanto, os intervalos presentes na realização de ensaio (a cada 6°C) são relativamente amplos, tornando uma análise mais pontual de interesse para o melhor entendimento desse parâmetro.

O PG do CAP 55/75 sofre uma redução de temperatura, assim, indicando que fica vulnerável ao efeito da oxidação, mas após RTFO, o AMP SBS é igual ao do ligante puro, como também dos ligantes modificados.

Na Figura 24 estão ilustrados os resultados do grau de desempenho contínuo das amostras analisadas antes e após o envelhecimento a curto prazo, sendo também demonstrado em relação com os resultados obtidos para o ensaio convencional de grau de desempenho.

**Figura 24** – Grau de Desempenho Contínuo



Analisando os resultados da Figura 24, observa-se que grau de desempenho da amostra de CAP 50/70 realmente é de 64 °C. No entanto, o grau de desempenho do CAP 50/70 antes do envelhecimento a curto prazo apresenta um resultado de 67 °C. Esse mesmo resultado é observado nas amostras modificadas com MMT, porém essas amostras apresentaram um ganho de 1 °C para o grau de desempenho em amostras que passaram pelo envelhecimento a curto prazo. Assim, as amostras modificadas com MMT apresentaram um grau de desempenho de 65 °C. Embora esse valor seja relativamente pequeno, esse comportamento apresentado pelas amostras modificadas com MMT indicam um ganho de desempenho quanto ao envelhecimento a curto prazo do ligante asfáltico.

Ao analisar as amostras modificadas com WB e GNM observa-se que os valores de grau de desempenho não se alteram, apresentando todas as amostras o grau de desempenho de 64 °C. No entanto, as amostras modificadas com WB apresentaram um ganho significativo no grau de desempenho em amostras não envelhecidas a curto

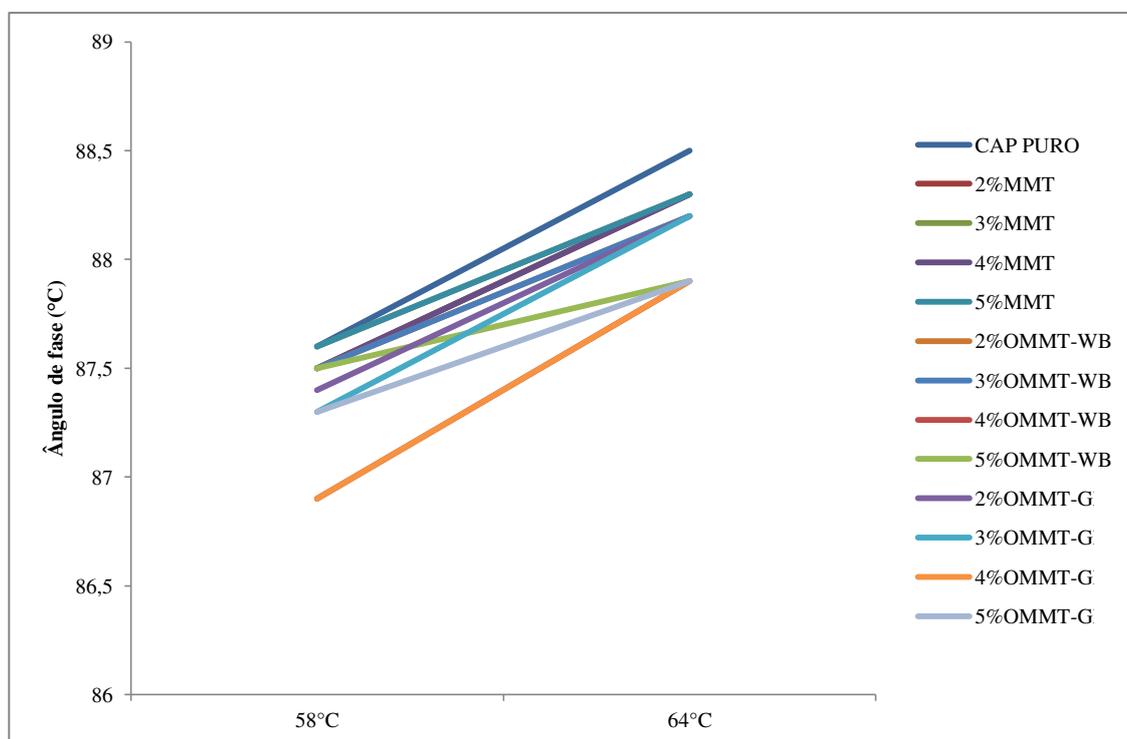
prazo, chegando a atingir um grau de desempenho de 70 °C. Mesmo assim, as amostras modificadas com WB após envelhecimento a curto prazo apresentaram resultados similares ao CAP 50/70. Indicando que as amostras modificadas com WB aumentaram a rigidez do ligante asfáltico, mas não contribuíram com a resistência ao envelhecimento a curto prazo. Esse resultado é semelhante ao encontrado por Butalovic and Marcovic, que obteve uma melhora no desempenho.

### 5.3.2 Ângulo de fase

A Figura 25 ilustra o ângulo de fase.

Outro parâmetro obtido em conjunto com o grau de desempenho dos ligantes asfálticos é o ângulo de fase. Na Figura 25 estão ilustrados os resultados obtidos de ângulo de fase para as amostras analisadas nas temperaturas de ensaio de 58 e 64 °C

**Figura 25** – Ângulo de fase para as temperaturas de 58 e 64 °C.



Analisando a Figura 25, os valores obtidos de ângulo de fase para as amostras modificadas não apresentaram grande variação se comparada a amostra de referencia (CAP 50/70). O resultado corrobora com os resultados até aqui apresentados pelo DSR, onde os acréscimos dos agentes modificadores não comprometeram o ligante asfáltico,

por se tratarem de composto não reativos ao ligante asfáltico. Ainda é possível perceber que as amostras modificadas com 4% de WB e GNM apresentaram os menores valores de ângulo de fase, o que indicaria um leve ganho de elasticidade se comparado ao ligante de referência. Esse comportamento, segundo Airey (2003), ocorre porque em elevada temperatura a viscosidade do ligante é tão baixa que permite a rede elástica do polímero influenciar nas propriedades reológicas do ligante.

### 5.3.3 Fluência e recuperação sobre tensão múltipla – MSCR

O conhecimento desta dependência é extremamente importante para a caracterização adequada dos ligantes asfálticos, especialmente daqueles modificados com polímeros, uma vez que estes modificadores apresentam uma resposta mais complexa às tensões e deformações elevadas. A percentagem e recuperação (%Rec) e compliança não-recuperável (Jnr) podem ser utilizadas para identificar a apropriada quantidade de polímero a ser utilizada na modificação do ligante.

Os ensaios de MSCR foram realizados para as temperaturas máximas do PG, e na Tabela 3 estão apresentados os valores percentuais da recuperação (%R), é a percentagem de recuperação da amostra durante o tempo de nove segundos após a aplicação para os ciclos de tensão de 100Pa e 3200Pa, para as amostras com os ligantes referência e modificações.

**Tabela 3** - Percentuais de recuperação (%R).

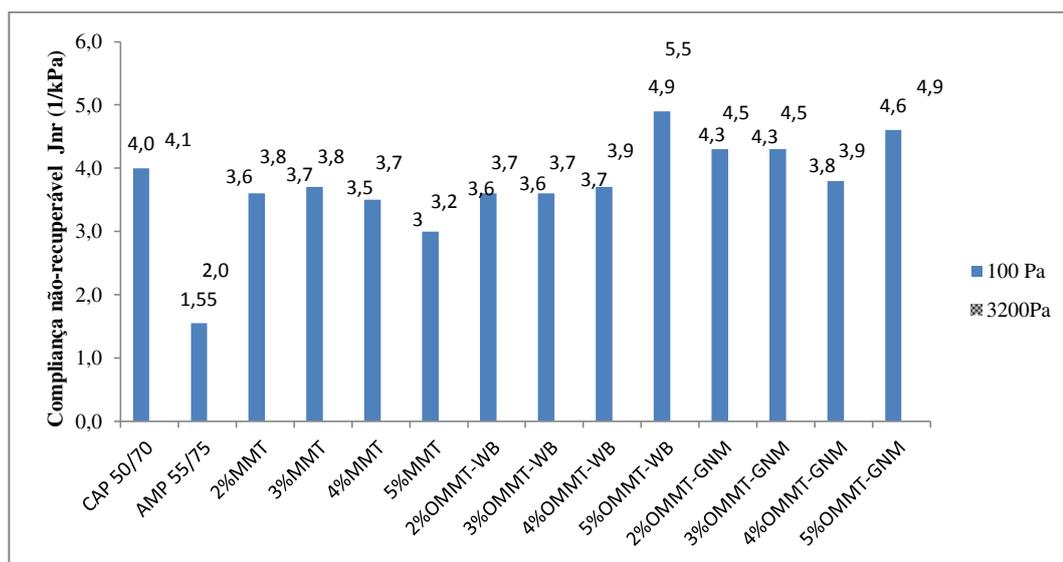
AMOSTRA	PORCENTAGEM DE RECUPERAÇÃO ELÁSTICA (%R)		
	100 Pa	3200 Pa	Rdiff
CAP 50/70	0,2	0,1	34,8
2% MMT	0,5	0,2	54,8
3% MMT	0,5	0,1	78,5
4% MMT	0,8	0,2	72,6
5% MMT	0,7	0,4	44,8
2% OMMT-WB	1,9	0,2	89,4
3% OMMT-WB	0,8	0,1	89,1
4% OMMT-WB	0,2	0,2	9,7
5% OMMT-WB	0,8	0,0	94,8
2% OMMT-G	0,5	0,1	81,3
3% OMMT-G	0,2	0,0	81,3
4% OMMT-G	0,7	0,1	82,2
5% OMMT-G	0,6	0,0	92,4

As amostras modificadas apresentaram um ganho nas propriedades elásticas para a carga de 100 Pa, mesmo assim, esse ganho não pode ser considerado relevante tendo em vista a magnitude deste ganho. Sendo comprovado pela ausência de ganho na carga de 3200 Pa, onde as amostras ensaiadas apresentaram resultado semelhantes entre si. Vale observar uma possível sensibilidade com a variação do carregamento, onde os ligantes modificados apresentaram perdas da propriedade elástica maiores se comparado com as amostras de referência, resultado demonstrado através do Rdiff.

Na Tabela 4 constam os resultados de Compliâncias não-recuperáveis – Jnr que está relacionada com a susceptibilidade do ligante à deformação permanente e na sequencia, a Figura 26 ilustra o comportamento do Jnr par 100Pa e 3200Pa.

**Tabela 4** - Compliância não-recuperável (Jnr ) e Jnr, dif.

AMOSTRA	CONPLIANCIA NÃO RECUPERAVEL (Jnr ) KPa <sup>-1</sup>		Jnr, dif (%)
	100 Pa	3200 Pa	
CAP 50/70	4,0	4,1	3,7
AMP 55/75	1,55	2,00	0,29
2% MMT	3,6	3,8	4,1
3% MMT	3,7	3,8	2,3
4% MMT	3,5	3,7	4,3
5% MMT	3,0	3,2	4,7
2% OMMT-WB	3,6	3,7	5,4
3% OMMT-WB	3,6	3,7	6,7
4% OMMT-WB	3,7	3,9	4,2
5% OMMT-WB	4,9	5,5	12,2
2% OMMT-G	4,3	4,5	3,9
3% OMMT-G	4,3	4,5	3,9
4% OMMT-G	3,8	3,9	5,4
5% OMMT-G	4,6	4,9	7,0

**Figura 26** - Compliância não recuperável (Jnr) a 100Pa e 3200Pa.

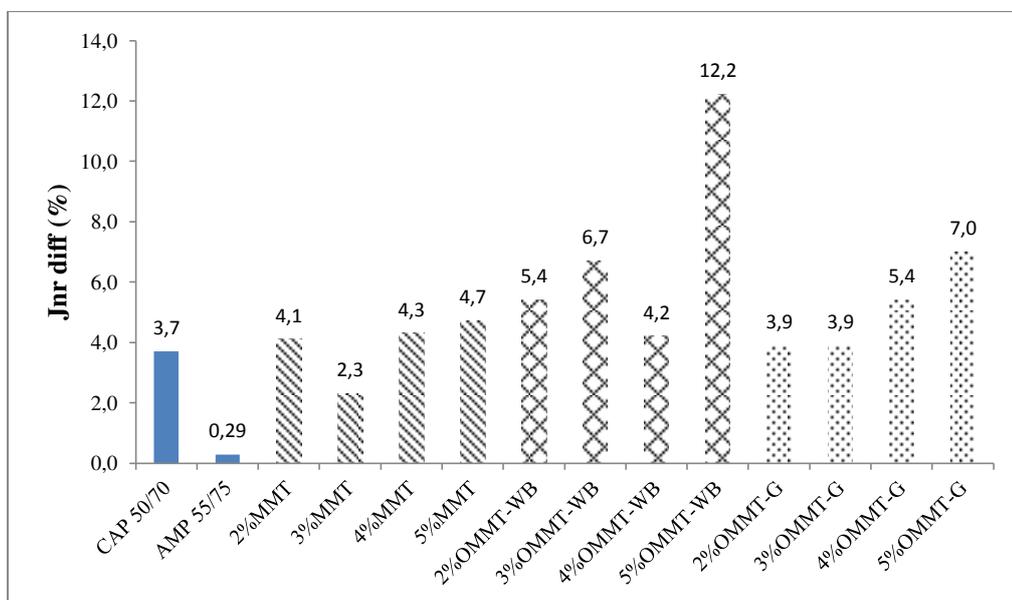
As amostras modificadas apresentaram um ganho nas propriedades elásticas para a carga de 100 Pa, mesmo assim, esse ganho não pode ser considerado relevante tendo em vista a magnitude deste ganho. Sendo comprovado pela ausência de ganho na carga de 3200 Pa, onde as amostras ensaiadas apresentaram resultado semelhantes entre

si. Vale observar uma possível sensibilidade com a variação do carregamento, onde os ligantes modificados apresentaram perdas da propriedade elástica maiores se comparado com as amostras de referência.

D' Angelo et al. (2007) comenta em seu trabalho que medidas de Jnr são usados para avaliar as propriedades dos ligantes modificados a altas temperaturas, correlacionados a resistência à deformação permanente do ligante asfáltico. Elevados valores de Jnr significam elevada susceptibilidade do ligante à deformação permanente, em contrapartida quanto menor o valor de Jnr, maior será a resistência do ligante modificado à deformação permanente.

Em adição aos resultados da complianca não recuperável Jnr a 100Pa e 3200 Pa, a especificação AASHTO MP 19 ainda introduziu a determinação da diferença percentual entre as complianças não recuperáveis (Jnr, diff) com o objetivo de analisar a sensibilidade da diferença de tensões do material sob elevada temperatura. A especificação requer Determina que o valor de Jnr, diff não seja maior que 75%, considerando que, ligantes asfálticos com Jnr, diff maiores que este valor, são considerados excessivamente sensíveis a mudança de tensão quando inesperadas mudanças de tráfego aconteçam no pavimento. A Figura 27 ilustra os valores de Jnr, diff para as composições testadas.

**Figura 27-** Diferenças percentuais em complianças não recuperáveis (Jnr,diff %) dos ligantes asfálticos.



Analisando os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se que todas as amostras apresentaram Jnr Dif abaixo de 10% (exceção 5%WB), comprovando as análises até aqui expostas. Onde os acréscimos dos modificadores não comprometem gravemente as propriedades do ligante asfáltico. Também é possível observar pela Tabela 5 que o CAP 50/70 está fora das especificações de trafego do FHWA. Enquanto que os acréscimos de MMT e WB, proporcionam o ajuste da compliância não-recuperável aos limites de tráfegos sugeridos pelo FHWA. Apenas as amostras modificadas com 2 e 3% de GNM acompanharam a tendência apresentada pelo ligante de referência. Vale observar que o teor de 4% de GNM proporciona o ajuste para dentro da faixa da FHWA, indicando assim e com base nos ensaios até o momento discutido que as adições ideais de GNM podem apresentar valores maiores que os analisados nessa pesquisa.

Ainda analisando os valores de compliância não recuperável Jnr, a especificação AASHTO MP19:2010 designa a determinação da diferença entre as compliâncias não recuperáveis, em percentual (Jnr, diff) com o objetivo de examinar a sensibilidade da diferença de tensões do material sob elevada temperatura. Segundo (Nunez et al., 2014) esse valor não deve ultrapassar 75%, valores maiores que esse limite apontam ligantes excessivamente sensíveis à mudança de tensão e propensos ao surgimento de deformações permanentes.

Baseado no valor de Jnr a 3200Pa, o Federal Highway Administration (FHWA) implementou a caracterização do volume de trafego baseado no numero de passadas em um eixo padrão que pode ser suportado pelo pavimento. Essa classificação divide-se em: trafego padrão, pesado, muito pesado e extremamente pesado. Os valores podem ser observados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Classificação do nível de tráfego dos ligantes asfálticos quanto ao valor do Jnr.

AMOSTRA	Temperatura (°C)	Jnr a 3200 Pa (kPa <sup>-1</sup> )	Jnr range in classification (kPa <sup>-1</sup> )	Criterion FHWA
CAP 50/70	64	4,1	Jnr > 4,0	-
AMP 55/75	64	2,0	Jnr < 4,0	Padrão
2% MMT	64	3,8	Jnr < 4,0	Padrão
3% MMT	64	3,8	Jnr < 4,0	Padrão
4% MMT	64	3,7	Jnr < 4,0	Padrão
5% MMT	64	3,2	Jnr < 4,0	Padrão
2% MMT-WB	64	3,7	Jnr < 4,0	Padrão
3% MMT-WB	64	3,7	Jnr < 4,0	Padrão
4% MMT-WB	64	3,9	Jnr < 4,0	Padrão
5% MMT-WB	64	5,5	Jnr > 4,0	-
2% MMT-GN	64	4,5	Jnr > 4,0	-
3% MMT-GN	64	4,5	Jnr > 4,0	-
4% MMT-GN	64	3,9	Jnr < 4,0	Padrão
5% MMTGN	64	4,9	Jnr > 4,0	-

É possível observar que embora o ligante de referência esteja fora da faixa de tráfego sugerido pelo FHWA, o resultado apresentado pela amostra pode ser utilizado em um tráfego padrão com uma temperatura de grau de desempenho menor. O resultado apresentado do ligante de referência na Tabela 6 não inviabiliza seu uso. Como já foi apontado o ligante modificado com MMT e WB podem ser utilizados em misturas asfálticas com grau de desempenho de 64 °C para tráfegos de nível padrão, com aproximadamente 3 milhões de passagens do eixo padrão. O mesmo pode ser dito para a amostra modificada com 4% de Genamin.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos, pôde-se concluir que:

Os resultados do ensaio de viscosidade demonstraram que os ligantes modificados tiveram aumento de viscosidade, ou seja, aumento da rigidez com aumento dos teores de montmorilonita, tanto pura quanto modificada.

Para a MMT houve aumento de viscosidade muito próximos sendo assim as temperaturas de usinagem e compactação também estão próximos. No WB houve um ganho mas o GNM obteve ganhos de viscosidade mais característico se comparado os três tipos de nanoargila.

A adições não resultaram em variação do grau de desempenho, porém os parâmetros de  $G^*/\text{sem}$  não reduziu a qualidade do ligante ou seja, nenhum benefício foi adicionado.

Para o PG contínuo em relação a MMT houve ganho de desempenho quanto ao envelhecimento a curto prazo. O WB após envelhecimento a curto prazo apresentou resultados similares ao CAP 50/70. Os agentes modificadores contribuíram com a resistência ao envelhecimento a curto prazo dos mesmos.

Os valores do ângulo de fase não apresentaram grande variação quando comparados à amostra de referencia.

As amostras modificadas apresentaram ganhos relativos em relação às propriedades elásticas. Todas as amostras apresentaram Jnr, Dif abaixo de 10% ou seja, acréscimos dos modificadores não comprometeram as propriedades do ligante. Os acréscimos de MMT e WB, proporcionaram o ajuste de compliança não – recuperável aos limites de tráfego sugeridos pelo FHWA. Como já foi apontado o ligante modificado com MMT e WB podem ser utilizados em misturas asfálticas com grau de desempenho de 64 °C para tráfegos de nível padrão, com aproximadamente 3 milhões de passagens do eixo padrão, o mesmo pode ser dito para a amostra modificada com 4% de GNM.

Por meio dos resultados reológicos encontrados observa-se que o teor de 5% de Genamin pode ser utilizado como agente modificador do CAP e, que o mesmo é capaz de promover ganhos nas Propriedades Reológicas dos Cimentos Asfálticos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os resultados encontrados, e com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são feitas as seguintes sugestões de estudo:

- Realizar dosagem de misturas asfálticas com os ligantes modificados com argila a fim de verificar suas propriedades mecânicas.
- Utilizar argila de dimensões menores que a utilizada nesta pesquisa.
- Utilizar ligantes distintos dos utilizados nesta pesquisa buscando avaliar a interação das partículas com ligantes de composição química diferente.

## REFERÊNCIAS

- ALI JAMSHIDI, MOHD ROSLI MOHD HASAN, HUI YAO, ZHANPING YOU , MEOR OTHMAN HAMZAH. Characterization of the rate of change of rheological properties of nano-modified asphalt. *Construction and Building Materials*. V. 98, p 437-446. 2015.
- AHMET G, TURGAY S, YUNUS O, ICDUYGU MG. Preparation and phenol captivating properties of polyvinylpyrrolidone–montmorillonite hybrid materials. *J Appl Polym Sci* 2001;81(2):512–9.
- AZARHOOSH, A. R., NEJAD, F. M., & KHODAII, A. Using the Surface Free Energy Method to Evaluate the Effects of Nanomaterial on the Fatigue Life of Hot Mix Asphalt, 28(10), p. 1–9. 2015
- BAHIA, H.U.; ANDERSON, D.A.(1993). Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders. *Journal of the ssociation of Paving Technologists*, White Bear Lake, v.62, p.93-130.
- BECHARA, M. F., FAXINA, A. L. FABRI, G. T. P., LEITE, F. M., SOARES, J.B., SOARES, S.A. “Avaliação dos Efeitos dos Envelhecimentos a Curto e a Longo Prazos por meio de Curvas – Mestre” In: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP no 19º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, Jun. 2008.
- BRINGEL, R. M. Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos. 2007. 174 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- CAVALCANTI, L. S. Efeito de alguns modificadores de ligante na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas. 2010.
- CORREIA, D.Z. Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Orientação: Profa. Cheila Gonçalves Mothé. 2006.
- D’ ANGELO, J.; DONGRE, R. Practical Use of Multiple Stress Creep and Recovery Test: Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Dispersion and Other Additives in Polymer-Modified Asphalt Binders. *Transportation Research Record*. Washington, n. 2126, p. 73-82, 2009.
- D’ANGELO, J. et al. Revision of the Superpave high-temperature binder specification: the multiple stress creep recovery test. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. White Bear Lake, v. 76, p. 123-162. 2007.
- DEALY, J. M. Rheological Properties of Oil Sand Bitumens. *Canadian Journal of Chemistry Engineering*, v. 37. 1979.
- DEDENE, C. D. Investigation of using waste engine oil blended with reclaimed asphalt materials to improve pavement recyclability. 2011. 83 p. Thesis (Master of Science Civil Engineering) – Michigan Technological University. Michigan, EUA.

DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Rheological analysis of asphalt binders modified with ElvaloyR terpolymer and polyphosphoric acid on the multiple stress creep and recovery test. *Materials and Structures*, v. 48, p. 1405-1416, 2015.

DOMINGOS, M. D. I. Caracterização do Comportamento Fluência-recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE - DNIT. Relatório dos Levantamentos Funcionais das Rodovias Federais. In: DNIT, Sistema Gerencia de Pavimentos – SGP, Brasília, DF, 2011.

DREESSEN, S. et al. (2009). A new performance related test method for rutting prediction: MSCRT. *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*. London, p. 971-980, ISBN 978-0-415-55854-9.

FANG, C.; RUIEN YU, S. L.; LI, Y. “Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review.” *Journal of Materials Science & Technology*, 589-594, 2013.

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

FARUK, ABU NM; CHEN, DAR HAO; MUCHOTA, CHARLES; MUYA, MUNDIA; WALUBITA, LUBINDA F. Application Of Nano-Technology In Pavement Engineering: A Literature Review. *Internacional Conference on Sustainable Civil Infrastructure*. 9-16. 2014.

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

FERNANDES, P. R. N. Caracterização de ligante asfáltico brasileiro e avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará-UFC, Fortaleza-CE, 2007.

FERNANDES, P. R. N. Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

FILHO, P.G. T.M. Avaliação Reológica de Ligantes Asfálticos Modificados com Nanopartículas de Dióxido de Titânio. Dissertação apresentada ao Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande-PB, 2017.

GAMA, D. A. Efeito da Adição de Polímeros Reativo, Não-Reativo e Ácido Polifosfórico e Suas Combinações nas Propriedades de Ligantes Asfálticos. Tese

(Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 167. 2016.

Gang L, Martin van de Ven, Shaopeng Wu, Jianying Yu, Andre Molenaar. Influence of organo-montmorillonites on fatigue properties of bitumen and mortar.v.33, p.1574-1582. 2011.

GOLESTANI, B; NAM, B. H.; NEJAD, F. M.; FALLAH, S. “Nanoclay application to asphalt concrete: Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture.” *Construction and Building Materials*, p. 32-38, 2015.

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

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

JAHROMI, S. G., & KHODAIL, A. Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, v.23,p. 2894–2904. 2009.

JOHNSON, C.; BAHIA, H. Evaluation of an accelerated procedure for fatigue characterization of asphalt binders. *Road Materials and Pavement Design*, 2010.

JOHNSON, C. M. Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method. Dissertation (Doctor of Philosophy) - Civil & Environmental Engineering. University of Wisconsin-Madison, 2010.

KANABAR, N. Comparison of ethylene terpolymer, styrene butadiene, and polyphosphoric acid type modifiers for asphalt cement. Dissertation (Master's degree). Kingston: Queens University, 2010.

KIM, Y.; LEE, H. J.; LITTLE, D. N.; KIM, Y. R. A Simple Testing Method to Evaluate Fatigue Fracture and Damage Performance of Asphalt Mixtures. *Journal Association of Asphalt Paving Technologists*. V. 75, p 755-788. 2006.

K.P. Chong, *Nanotechnology and Information Technology in Civil Engineering*, ASCE, 2004.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science Elsevier B.V.*, 2009.

LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. *Rubber Chemistry and Technology*. vol. 67, p. 447-480, 1994.

LIMA, C.S.; TOMÉ, L.G.A.; SANT'ANA, H.B.; SOARES, J.B.; SOARES, S. A. Estudo do comportamento reológico por meio de curvas mestres dos ligantes asfalto-borracha. 19º Encontro de Asfalto, IBP, 9 a 11 junho, RJ, 2008.

MELLENDEZ, L. V.; LACHE, A.; ORREGO-RUIZ, J. A.; PACHON, Z.; MEJIA-OSPINO, E., Prediction of the SARA Analysis of Colombian Crude Oils Using ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. P. 56-60. 2012.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; PETRI, H.M.; MOTHE, M.G.; CARESTIATO, T., Tradução e Adaptação do livro Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos, Gebhard Schramm, Thermo Electron/USA, Editora Art líber Ltda/ SP, 232p. , 2006.

MOTHE, M. G. Estudo Do Comportamento De Ligantes Asfálticos Por Reologia E Análise Térmica. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química. Rio de Janeiro. 2009.

NUÑEZ, J. Y. M.; DOMINGOS, M. D. I.; FAXINA, A. L. Susceptibility of lowdensity polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. *Construction and Building Materials*, v. 73, p. 509–514, 2014.

PAMPLONA, T.; NUÑEZ, Y. M. J. FAXINA, L. A. Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos. *Revista Transportes*, v. 22, n. 2237–1346, p. 12–25, 2014.

PORTUGAL, A. C. X. Avaliação Reológica de Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados com Óleo de Soja e de Milho. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. F. 127. 2016.

Rehab A, Salahuddin N. Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay. *Mater Sci Eng, A* 2005;399(1–2):368–76.

Santosh DW, Jog JP. Effect of modified layered silicates and compatibilizer on properties of PMP/clay nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2003;90(12): 3233–8.

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

SINGH, D.; ASHISH, P.K.; KATAWARE, A.; HABAL, A. Evaluating performance of PPA-and-Elvaloy-modified binder containing WMA additives and lime using MSCR and LAS tests. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 8. 2017.

SOENEN, H.; BLOMBERG, T.; PELLINENC, T.; LAUKKANENC, O., The Multiple Stress Creep-Recovery Test: A Detailed Analysis of Repeatability and Reproducibility. *Road Materials and Pavement Design*. V. 14, p. 2-11. 2013.

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

SPECHT, L. P. Avaliação de misturas asfálticas com a incorporação de borracha reciclada de pneus. 2004. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

STEFFE, J. F. Rheological Methods in Food Process Engineering, 2ª edição. East Lansing, MI, EUA. Freeman Press, 412p., 1996.

SOBREIRO, F. P. Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS. 2014. 346 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

S.W. Goh, M. Akin, Z. You, X. Shi, Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro-or nano-modified asphalt mixture, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 195–200.

XU, T.; HUANG, X., Investigation into Causes of in-place Rutting in Asphalt Pavement. *Construction and Building Materials*. V. 28, p. 525-530. 2012.

Yu T, Li C, Wu S. Performance of polymer modified asphalt bridge expansion joints in low-temperature regions. *J Perform Construct Facil* 2009;23(4): 227–33.

Yildirim Y. Polymer modified asphalt binders. *Construct Build Mater* 2007;21(1):66–72.

Yu J, Li B, Zeng X, Wang X, Hu H. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *J Wuhan Univ Technol* 2007;29(9): 65–7.

Yu J, Zeng X, Wu S, Wang L, Liu G. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts”. *Mater Sci Eng, A* 2007;447(1–2):233–8.

Yu J, Li B, Zeng X, Wang X, Hu H. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *J Wuhan Univ Technol* 2007;29(9): 65–7.

Yu J-Y, Feng P-C, Zhang H-L, Wu S-P. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt. *Construct Build Mater* 2009;23(7):2636–40.

Yun IT, Kung Hwa W. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane. *J Appl Polym Sci* 2002;86(7):1741–8.

Yu J, Li B, Zeng X, Wang X, Hu H. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *J Wuhan Univ Technol* 2007;29(9): 65–7.

Yu J, Zeng X, Wu S, Wang L, Liu G. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts”. *Mater Sci Eng, A* 2007;447(1–2):233–8.

Yu J, Li B, Zeng X, Wang X, Hu H. Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *J Wuhan Univ Technol* 2007;29(9): 65–7.

Yu J-Y, Feng P-C, Zhang H-L, Wu S-P. Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt. *Construct Build Mater* 2009;23(7):2636–40.

YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. - Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts, Elsevier, *Materials Science and Engineering A*, 447, pp. 233-238, 2006.

YU, J.; FENG, P.; ZHANG, H.; WU, S. - Effects of organo-motmorillonite on aging properties of asphalt, Elsevier, *Construction and Building Materials*, pp. 2636 – 2640, 2009

Yun IT, Kung Hwa W. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane. *J Appl Polym Sci* 2002;86(7):1741–8.

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

ZHANG, J.; WALUBITA, L. F.; FARUK, A. N. M.; KARKI, P.; SIMATE, G. S. Use of the MSCR test to characterize the asphalt binder properties relative to HMA rutting performance: A laboratory study. ***Construction and Building Materials***, v. 94, p. 218–227, 2015.

ZHANG, H., SU, M., ZHAO, S., ZHANG, Y., & ZHANG, Z. High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 114, p. 323–332. 2016.

# **ANEXO**

**Quadro 8:** Ensaio de viscosidade rotacional antes do envelhecimento a curto prazo

ENSAIO DE VISCOSIDADE ROTACIONAL (Poisson)			
TEMPERATURA/TEORES	135°C	150° C	177°C
CAP PURO	377,5	186,5	68,25
AMP 55/75	833,75	400,5	150,0
2%MMT	411,25	203,0	72,3
3%MMT	418,8	206,0	73,5
4%MMT	427,5	211,5	74,25
5%MMT	431,75	211,0	75,0
2%OMMT-WB	438,75	215,5	76,25
3%OMMT-WB	455,0	223,5	78,25
4%OMMT-WB	483,75	236,0	83,0
5%OMMT-WB	485,0	247,0	86,25
2%OMMT-G	447,5	218,5	77,0
3%OMMT-G	482,5	234,0	82,0
4%OMMT-G	538,75	262,5	89,75
5%OMMT-G	575,0	278,0	95,75

**Quadro 9:** Viscosidade Rotacional antes do envelhecimento

ENSAIO DE VISCOSIDADE ROTACIONAL (Poisson)			
TEMPERATURA/TEORES	135°C	150° C	177°C
CAP PURO	520,0	284,5	85,5
AMP 55/75	1213,0	542,0	184,5
2%MMT	582,5	275,0	93,25
3%MMT	533,75	255,0	87,75
4%MMT	537,5	267,5	89,30
5%MMT	548,75	274,25	92,0
2%OMMT-WB	558,75	276,0	89,0
3%OMMT-WB	563,0	273,5	88,25
4%OMMT-WB	583,0	280,75	93,75
5%OMMT-WB	585,25	281,0	95,00
2%OMMT-G	595,0	282,5	96,25
3%OMMT-G	662,5	299,0	100,50
4%OMMT-G	715,0	341,0	115,25
5%OMMT-G	747,5	354,5	119,50

**Quadro 10 – ângulo de fase**

	58°C	64°C
CAP PURO	87,6	88,5
2% MMT	87,5	88,3
3% MMT	87,6	88,3
4% MMT	87,5	88,3
5% MMT	87,6	88,3
2%OMMT-WB	87,5	88,2
3%OMMT-WB	87,5	88,2
4%OMMT-WB	86,9	87,9
5%OMMT-WB	87,5	87,9
2%OMMT-G	87,4	88,2
3%OMMT-G	87,3	88,2
4%OMMT-G	86,9	87,9
5%OMMT-G	87,3	87,9