



UNIVERSIDADE  
E D U A R D O  
MONDLANE

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais

**Dissertação de Mestrado**

**TEMA:**

**Avaliação do efeito da adição da nanoargila Dellite  
43B sobre as propriedades termoreológicas do asfalto  
modificado por polímero**

**Autor:**

Lucas Filipe Tamele Júnior

Maputo, Junho de 2022



UNIVERSIDADE  
E D U A R D O  
MONDLANE

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais

**Dissertação de Mestrado**

**TEMA:**

**Avaliação do efeito da adição da nanoargila Dellite  
43B sobre as propriedades termoreológicas do asfalto  
modificado por polímero**

**Autor:**

Lucas Filipe Tamele Júnior

**Supervisor:**

Prof. Doutor Hermínio Francisco Muiambo

Maputo, Junho de 2022

## **DEDICATÓRIA**

À minha Família...

Aos meus pais Lucas Filipe Tamele (em memória) e Albertina Alfredo Ubisse. Aos meus irmãos Custódio Lucas Tamele, Nelson Lucas Tamele, Albino Lucas Tamele e Ângela Manesa Lucas Tamele. Às minhas tias Cacilda Alfredo Ubisse e Violeta Alfredo Ubisse. A toda a congregação da Igreja Evangélica Sarça Ardente Deus Fala.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar ao Jeová *El-Shadai* – Deus todo-poderoso pelo dom da vida, saúde e sabedoria nos momentos em que mais precisei.

À minha mãe Albertina Alfredo Ubisse por ser a melhor mãe do mundo, aos meus irmãos e toda a família pelo apoio, incentivo, compreensão, inspiração e paciência.

Ao meu supervisor Prof. Doutor Herminio Francisco Muiambo, por ser um bom profissional, pela orientação, ajuda, disponibilidade imediata, apoio, atenção, ensinamentos e pelo contributo no enriquecimento deste trabalho através das suas sugestões e críticas.

Ao FIAM, Fundo para a Investigação Aplicada e Multisectorial, financiadora deste mestrado e da pesquisa em que assenta esta dissertação.

À toda equipa do Laboratório de Engenharia de Moçambique, especialmente o Eng. Carlos Cumbane pela recepção, paciência, ensinamentos que me proporcionou durante a realização dos ensaios no laboratório. Ao *Institute of Applied Materials* (IAM) da Universidade de Pretória e ao Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane por terem disponibilizado as suas instalações para a realização dos ensaios.

Meus agradecimentos são extensivos ainda a todos os docentes do curso de Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais pelo conhecimento transmitido e pelas experiências partilhadas.

A todos os colegas do curso de Mestrado da Edição 2019, em especial, o Lic. Hélder Manguene e Lic. Elisabeth Langa, pela partilha de informação científica e discussão na resolução de diferentes problemas ligados a aprendizagem, pelas vivências e experiências partilhadas ao longo da formação.

Aos meus amigos Paulo Mugadua, Abdul Còndula, Teles Chai-Chai e Edilson Augusto, pela amizade, conselhos, críticas e experiências vividas e partilhadas.

Por fim, a todas as outras pessoas que, directa ou indirectamente, fizeram com que este trabalho fosse possível.

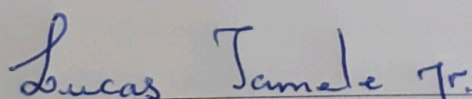
A todos MUITO OBRIGADO.

## DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro que esta dissertação nunca foi apresentada para a obtenção de qualquer grau ou num outro âmbito e que ele constitui o resultado do meu labor individual. Esta dissertação é apresentada em cumprimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química e Processamento de Recursos Locais, da Universidade Eduardo Mondlane.

Maputo, Janeiro de 2021

O autor



(Lucas Filipe Tamele Júnior)

## RESUMO

Os ligantes asfálticos desempenham um papel essencial no desempenho e propriedades das misturas asfálticas. O aumento de cargas pesadas, maior volume de tráfego e alta pressão dos pneus, combinados com uma variação substancial das temperaturas diárias e sazonais, são os principais responsáveis pela falha dos pavimentos asfálticos. Para evitar ou mitigar estas falhas, a presente investigação propõe a utilização de polímeros termoplásticos, o polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e nanoargila *Dellite 43B* para modificação do asfalto, a fim de melhorar as suas propriedades reológicas e térmicas. Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação de soluções num misturador de alto cisalhamento durante um tempo de mistura de 1.5 h, a 180 °C e 5000 rpm. As amostras foram analisadas quanto aos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, ductilidade a 25 °C, viscosidade a 165 °C, envelhecimento a curto prazo em uma estufa de película delgada rotacional (RTFO), análise termogravimétrica (TGA) e cinética de decomposição pelo método de *Coats–Redfern*. Além disso, os ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade a 165 °C, foram usados como respostas para a determinação da fórmula ótima através de desenho ortogonal de Taguchi com 2 factores e 2 níveis de teste. A adição da nanoargila *Dellite 43B* melhorou as propriedades reológicas e térmicas do asfalto puro bem como do asfalto modificado pelos polímeros HDPE ou LLDPE. Os resultados da caracterização física mostraram diminuição da penetração e ductilidade, aumento do ponto de amolecimento, susceptibilidade térmica e viscosidade. Por outro lado, a caracterização da durabilidade dos ligantes asfálticos mostrou que a adição da nanoargila evita a propagação de moléculas e calor na matriz do asfalto puro e asfalto modificado por polímero, pois os nano-ligantes apresentaram menor variação de massa, menor índice de envelhecimento e maior retenção da ductilidade após testes de RTFOT. A análise térmica mostrou que nanocompósitos têm maior estabilidade a temperaturas mais elevadas, ao exibirem maiores quantidades de resíduos e melhorarem as temperaturas de decomposição inicial e final. Neste estudo, a fórmula otimizada possui 3 % em massa do asfalto de LLDPE e nanoargila. Todos os ligantes preparados apresentam-se como uma solução adequada para a pavimentação de estradas em países que experimentam temperaturas elevadas combinadas com longos períodos de chuva intensa.

**Palavras-chave:** Asfalto, Nanoargila *Dellite 43B*, HDPE, LLDPE, Propriedades reológicas; Propriedades térmicas

## ABSTRACT

Asphalt binders play an essential role in the performance and properties of asphalt mixtures. The increase in heavy loads, greater traffic volume, and high tire pressure, combined with a substantial variation in daily and seasonal temperatures, are the main responsible for the failure of asphalt pavements. To avoid or mitigate these failures, the present research proposes the use of thermoplastic polymers, the High-Density Polyethylene (HDPE) and Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) and nanoclay Dellite 43B for modification of asphalt in order to improve its rheological and thermal properties. The nanocomposites were prepared using the solution intercalation method in a high shear mixer for a mixing time of 1.5 h, at 180 °C and 5000 rpm. Several test methods were carried out on the binders, including penetration, softening point, ductility at 25 °C, viscosity at 165 °C, short-term aging in a rotational thin-film oven test (RTFOT), thermogravimetric analysis (TGA), and decomposition kinetics by the Coats-Redfern method. In addition, the penetration, softening point and viscosity at 165 °C results, were used for the determination of the optimal formulation using orthogonal Taguchi design with 2 factors and 2 test levels. The addition of Dellite 43B improved the rheological and thermal properties of neat asphalt and HDPE/LLDPE-modified asphalt. The results of the physical characterization showed decrease in penetration and ductility, increase in softening point, thermal susceptibility and viscosity. On the other hand, the durability characterization of asphalt binders showed that the addition of nanoclay prevents the diffusion of oxygen molecules and heat through neat asphalt and polymer modified asphalt matrix, therefore the triple binders showed lower weight variation, lower viscosity aging index and higher ductility retention after RTFO tests. The thermal analysis showed that nanocomposites have greater stability at higher temperatures by exhibiting higher amounts of residue and improved initial and final decomposition temperatures. In this study, the optimized formulation has 3 wt.% of LLDPE and nanoclay by weight of asphalt. All nanocomposites binders are a suitable solution for paving roads in countries experiencing high temperatures combined with long periods of heavy rain.

**Keywords:** Asphalt; Nanoclay Dellite 43B; HDPE, LLDPE; Rheological properties; Thermal properties

## ÍNDICE DE CONTEÚDOS

DEDICATÓRIA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA .....	iii
RESUMO .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS.....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objectivos .....	3
1.1.1. Objectivo geral.....	3
1.1.2. Objectivos específicos.....	3
1.2. Perguntas de pesquisa .....	3
1.3. Relevância do estudo .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. Ligantes asfálticos.....	5
2.1.1. Definição, terminologia e propriedades físico-químicas .....	5
2.1.2. Estrutura interna do asfalto .....	6
2.1.2.1. Compostos saturados no asfalto.....	9
2.1.2.2. Compostos aromáticos no asfalto .....	9
2.1.2.3. Resinas .....	9
2.1.2.4. Asfaltenos .....	10
2.1.3. Comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos.....	11
2.2. Caracterização dos ligantes asfálticos.....	12
2.2.1. Ensaio convencionais .....	12
2.2.1.1. Penetração .....	12
2.2.2.2. Ponto de amolecimento.....	13
2.2.2.3. Índice de susceptibilidade térmica.....	13
2.2.2.4. Ductilidade.....	14
2.2.2.5. Viscosidade .....	14



2.2.2. Especificação SUPERPAVE .....	15
2.2.3 Caracterização térmica dos materiais asfálticos.....	16
2.2.3.1. Cinética de decomposição térmica por TGA.....	18
2.3. Princípios da modificação do asfalto .....	19
2.3.1. Asfalto modificado por polímeros .....	19
2.3.1.1. Polímeros termoplásticos .....	22
2.3.1.2. Princípios de compatibilidade entre asfalto e polímero.....	24
2.3.1.3. Condições de mistura entre asfalto e polímero.....	25
2.3.2. Asfalto modificado por nanomateriais.....	28
2.3.2.1. Compatibilidade e estabilidade dos nanocompósitos .....	32
2.3.2.2. Resistência ao envelhecimento dos nanocompósitos.....	33
2.4. Otimização das proporções de mistura .....	33
2.4.1. Desenho experimental de Taguchi.....	34
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	36
3.1. Materiais e reagentes.....	37
3.2. Preparação das amostras .....	38
3.3. Procedimentos experimentais .....	39
3.3.1. Ensaios de consistência dos ligantes asfálticos.....	39
3.3.1.1. Ensaio de Ponto de amolecimento .....	39
3.3.1.2. Ensaio de penetração.....	40
3.3.1.3. Ensaio de ductilidade .....	41
3.3.1.4. Ensaio de viscosidade dinâmica.....	42
3.3.2. Ensaios de durabilidade dos ligantes asfálticos .....	43
3.3.3. Análises térmica.....	44
3.4. Formulação da mistura ótima.....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1. Análise reológica .....	46
4.1.1. Penetração e ponto de amolecimento.....	46
4.1.2. Índice de susceptibilidade térmica .....	48
4.1.3. Ductilidade .....	49
4.1.4. Viscosidade .....	51

4.2. Análise da durabilidade dos ligantes asfálticos .....	53
4.3. Análise térmica .....	58
4.3.1. Análise termogravimétrica dos componentes puros .....	58
4.3.1.1. Asfalto puro .....	58
4.3.1.2. HDPE puro.....	59
4.3.1.3. LLDPE puro.....	60
4.3.1.4. Nanoargila pura.....	61
4.3.2. Análise termogravimétrica dos compósitos .....	61
4.3.3. Cinética de decomposição térmica.....	65
4.4. Formulação da mistura ótima.....	67
4.4.1. Influência dos factores .....	67
4.4.2. Escolha do nível ótimo.....	69
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	71
5.1. Conclusões .....	71
5.2. Recomendações.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
ANEXOS .....	A

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Modelo coloidal do asfalto: (a) tipo sol, (b) micelas de asfalto flocoado, (c) tipo de gel.....	8
<b>Figura 2.</b> Estrutura hipotética do asfalto: (a) Estrutura do arquipélago, e (b) Estrutura do continente.....	10
<b>Figura 3.</b> Modelo de asfaltos sólidos. ....	11
<b>Figura 4.</b> Comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos. ....	12
<b>Figura 5.</b> Termograma da análise TGA. ....	17
<b>Figura 6.</b> Ilustração esquemática de dois possíveis tipos de estruturas de minerais de polímero/argila termodinamicamente realizáveis. ....	29
<b>Figura 7.</b> Valores de viscosidade de ligantes asfálticos modificados com MMT e OMMT em função da concentração de argila. ....	30
<b>Figura 8.</b> O esquema dos efeitos dos minerais argilosos no mecanismo antienvhecimento dos PMAs. <b>Fonte:</b> Behnood e Gharehveran (2019).....	31
<b>Figura 9.</b> Fluxograma dos ensaios laboratoriais. ....	36
<b>Figura 10.</b> Aspecto físico dos modificadores. a) HDPE; b) LLDPE; c) Nanoargila Dellite 43B	37
<b>Figura 11.</b> Misturador de alto cisalhamento IKA® EUROSTAR 20 .....	38
<b>Figura 12.</b> Ensaio de ponto de amolecimento. a) anéis com excesso de asfalto; b) anéis após corte do excesso de asfalto; c) fim do ensaio.....	40
<b>Figura 13.</b> Ensaio de penetração. a) provetes em arrefecimento a temperatura ambiente; b) penetrómetro .....	41
<b>Figura 14.</b> Ductilómetro usado nos ensaios. ....	42
<b>Figura 15.</b> Viscosímetro Brookfield .....	43
<b>Figura 16.</b> Resultados dos ensaios de penetração das misturas asfálticas. ....	46
<b>Figura 17.</b> Resultados dos ensaios de ponto de amolecimento das misturas asfálticas .....	47
<b>Figura 18.</b> Resultados do índice de susceptibilidade térmica das misturas preparadas. ....	49
<b>Figura 19.</b> Resultados dos ensaios de ductilidade a 25 °C das misturas asfálticas.....	50
<b>Figura 20.</b> Viscosidade dinâmica a 165 °C dos ligantes asfálticos.....	52
<b>Figura 21.</b> Mudança de massa dos ligantes asfálticos após o envelhecimento de curto prazo....	53

<b>Figura 22.</b> Exemplo de sequência de reacção de oxidação do asfalto. (a) Formação de peróxido de hidrogénio. (b) Formação de sulfóxido. (c) Decomposição de hidroperóxidos em radicais livres. ....	55
<b>Figura 23.</b> Índice de envelhecimento de viscosidade para os ligantes asfálticos. ....	56
<b>Figura 24.</b> Resultados da retenção de ductilidade a 25 °C após ensaios de RTFOT .....	57
<b>Figura 25.</b> Termograma do asfalto puro (controlo). ....	58
<b>Figura 26.</b> Termograma do HDPE puro.....	59
<b>Figura 27.</b> Termograma do LLDPE puro.....	60
<b>Figura 28.</b> Termograma da nanoargila pura.....	61
<b>Figura 29.</b> Resultados da análise termogravimétrica. a) curva TGA para misturas com HDPE; b) curva TGA para misturas com LLDPE; c) curva DTG para misturas com HDPE; d) curva DTG para misturas com LLDPE.....	62
<b>Figura 30.</b> Gráfico do modelo de Coats–Redfern para a decomposição térmica dos nanocompósitos.....	65
<b>Figura 31.</b> Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados viscosidade a 165 °C.	68
<b>Figura 32.</b> Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados de ponto de amolecimento .....	69
<b>Figura 33.</b> Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados de penetração.....	69
<b>Figura 34.</b> Gráfico de efeitos principais em termos de razões S/N para a viscosidade a 165 °C.	70

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Análise elementar de betume de várias fontes .....	6
<b>Tabela 2.</b> Características dos polímeros usados para modificação do asfalto .....	21
<b>Tabela 3.</b> Técnicas ou materiais comumente usados para mitigar as desvantagens dos PMAs ..	28
<b>Tabela 4.</b> Propriedades dos materiais.....	37
<b>Tabela 5.</b> Códigos para amostras de asfalto modificado com polímero/argila. ....	39
<b>Tabela 6:</b> Layout experimental para o desenho ortogonal L4 .....	45
<b>Tabela 7.</b> Temperaturas T <sub>d</sub> i, T <sub>d</sub> f, T <sub>10</sub> %, T <sub>50</sub> %, T <sub>máx</sub> e percentagem de resíduo para o asfalto e os compósitos. ....	63
<b>Tabela 8.</b> Propriedades cinéticas e termodinâmicas da decomposição térmicas de ligantes asfálticos modificados.....	66
<b>Tabela A-1.</b> Resultados do ensaio de penetração.....	A
<b>Tabela A-2.</b> Resultados do Ensaio do ponto de amolecimento.....	A
<b>Tabela A-3.</b> Resultados gerais de caracterização das misturas asfálticas. ....	B
<b>Tabela A-4.</b> Índice de envelhecimento e retenção da ductilidade após o teste de RTFOT .....	B
<b>Tabela B-1.</b> Listas de fórmulas usadas para o tratamento estatístico.....	C
<b>Tabela C-1.</b> Resultados do modelo de Coats–Redfern: dados de $\ln \left[ \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ versus $\frac{1000}{T}$ .....	D
<b>Tabela D-1.</b> Cálculo do intervalo de performance para médias.....	E
<b>Tabela D-2.</b> Cálculo do intervalo de performance para razões S/N.....	F

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

**AH3** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno de Alta Densidade

**AH3N2** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno de Alta Densidade e 2% de Nanoargila

**AH3N2** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno de Alta Densidade e 3% de Nanoargila

**AL3** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno Linear de Baixa Densidade

**AL3N2** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno Linear de Baixa Densidade e 2% de Nanoargila

**AL3N3** – Asfalto Modificado por 3% de Polietileno Linear de Baixa Densidade e 3% de Nanoargila

**AN3** – Asfalto Modificado por 3% de Nanoargila

**ANOVA** – Análise de Variância;

**ASTM** – Sociedade Americana para Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*);

**BBR** – Reómetro de Fluência em Viga;

**CAP** – Cimento Asfáltico de Petróleo

**DDT** – Prensa de Tracção Directa;

**DETA** – Análise Termodielétrica;

**DOE** – Desenho Experimental;

**DOT** – Desenho Ortogonal de Taguchi;

**DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura;

**DSR** – Reómetro de Cisalhamento Dinâmico;

**DTG** – Termogravimetria Derivativa;

**DMTA** – Análise Termodinâmico-Mecânica;

**EBA** – Acrilato de Etileno-Butil;

**EVA** – Acetato de Etileno-Vinil;

- FHA** – Administração Federal de Autoestradas (*Federal Highway Administration*);
- FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*);
- HDPE** – Polietileno de Alta Densidade;
- LEM** – Laboratório de Engenharia de Moçambique;
- LLDPE** – Polietileno Linear de Baixa Densidade;
- MFI** – Índice de Fluidez do Fundido;
- MMT** – Montmorilonite;
- NA** – Nanoargila;
- OMMT** – Montmorilonite Organofílica;
- PAV** – Vaso de Pressão de Envelhecimento;
- PE** – Polietileno;
- PG** – Grau de Desempenho (*Performance Grade*);
- PI** – Índice de Penetração ou de Susceptibilidade Térmica;
- PMA** – Asfalto Modificado por Polímero;
- PP** – Polipropileno;
- PVC** – Policloreto de Vinila;
- RD** – Retenção da ductilidade
- RTFOT** – Teste da Estufa de Película Delgada Rotacional (*Rolling Thin Film Oven Test*);
- rpm** – Rotações por minuto;
- RV** – Viscosímetro Rotacional;
- SARA** – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos;
- SBS** – Estireno-Butadieno-Estireno
- SHRP** – Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária (*Strategic Highway Research Program*);

**SUPERPAVE** – Pavimentos de Desempenho Superior (*Superior Performing Asphalt Pavement*);

**TGA** – Análise Termogravimétrica;

**TMA** – Análise Termomecânica;

**VAI** – Índice de envelhecimento de viscosidade (*Viscosity aging Index*)

**Wt.%** - Percentagem em massa



## 1. INTRODUÇÃO

O asfalto é um betume espesso de material aglutinante amplamente utilizado na pavimentação de estradas e fabrico de membranas de cobertura devido a suas propriedades físicas, reológicas, adesivas e impermeabilidade (Farias *et al.*, 2016).

O asfalto é obtido a partir da destilação de petróleo bruto e contém uma mistura quimicamente complexa. Ele é classificado tipicamente de acordo com a polaridade dos seus constituintes em asfaltenos e maltenos. Os maltenos podem ser ainda separados por técnicas cromatográficas em hidrocarbonetos saturados, aromáticos e resinas, os quais são referidos como SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) (Kosma *et al.*, 2018). O asfalto é o material mais adequado para fornecer um revestimento protector e actuar como aglutinante para agregados. No entanto, devido a cargas mecânicas e ambientais, o asfalto tende a apresentar danos por fadiga e rachaduras térmicas (Farias *et al.*, 2016).

O comportamento mecânico do asfalto é altamente influenciado pela temperatura, de tal forma que, a baixas temperaturas, o asfalto torna-se frágil (craqueamento térmico), enquanto a altas temperaturas, pode sofrer deformação permanente (rachadura). Além disso, o asfalto também pode sofrer envelhecimento provocado pela difusão de oxigénio e radiação UV, o que aumenta sua susceptibilidade térmica e provoca falhas prematuras (Ortega *et al.*, 2017).

Todos os problemas mencionados estão directamente relacionados às complexas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos. Encontra-se bem documentado que os ligantes asfálticos influenciam significativamente o comportamento das rupturas e danos das misturas asfálticas (Benedetto *et al.*, 2012; Isacsson e Zeng, 1997; Khattak e Kyatham, 2008). Portanto, a sua modificação é frequentemente necessária para melhorar as propriedades. Engenheiros e cientistas de materiais fizeram tentativas de modificar as propriedades dos ligantes usando diferentes tipos de modificadores, tais como cargas, fibras, diluentes, plásticos, agentes anti-tiras, oxidantes, antioxidantes, borracha reciclada, polímeros materiais (Behnood e Gharehveran, 2019). Os polímeros fornecem as propriedades necessárias para pavimentos de maior desempenho. Pavimentos de asfalto modificados com polímeros exibem maior resistência a rachaduras, resistência a craqueamento de baixa temperatura, fadiga e diminuição da susceptibilidade térmica (Farias *et al.*, 2016; Ortega *et al.*, 2017).

O asfalto é tradicionalmente modificado pelo uso de diferentes tipos de polímeros, comumente co-polímeros como estireno-butadieno-estireno (SBS) e acetato de etileno-vinil (EVA) que melhoram o seu desempenho mecânico reduzindo a temperatura de transição vítrea efectiva e deslocando a região de fluxo a temperaturas mais altas. No entanto, muitas vezes, a falta de afinidade entre o polímero e o asfalto resulta em uma eventual separação de fases a nível macroscópico que conseqüentemente cria uma diminuição do desempenho esperado (Ortega *et al.*, 2017). No sentido de melhorar a interação asfalto-polímero algumas investigações tem se focado no uso de pré-polímeros de polióis funcionalizados e tamponados com grupos isocianato e o uso de nanomateriais (Ameri *et al.*, 2017).

Entre os diferentes tipos de nanopartículas, as nanoargilas têm efeitos consideráveis no aumento das características de desempenho dos ligantes asfálticos e das misturas. As nanoargilas foram usadas como aditivos em materiais asfálticos modificados com polímeros (PMA). Uma das propriedades mais importantes das partículas de nanoargila é a sua alta relação de comprimento/espessura, isto é, a área específica superficial. A estrutura das nanoargilas aumenta a força e o módulo de polímeros (Ameri *et al.*, 2017).

Muitos investigadores realizaram diversas experiências laboratoriais relacionadas com o efeito de polímeros como HDPE e LLDPE nas características do ligante asfáltico puro. No entanto, um número limitado de estudos experimentais foi conduzido para a avaliar o efeito dos nanocompósitos desses polímeros nas propriedades do asfalto. Neste trabalho, foi investigado o efeito de dois polímeros (HDPE e LLDPE) e nanoargila organofílica nas propriedades reológicas e térmicas do ligante asfáltico. Para alcançar este objectivo, as propriedades físicas e reológicas dos PMAs e nanocompósitos triplos foram avaliadas através dos ensaios fundamentais tais como penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional e módulo de rigidez. Além disso, foram investigadas as propriedades térmicas do asfalto modificado através da análise termogravimétrica (TGA).

## 1.1. Objectivos

### 1.1.1. Objectivo geral

- Avaliar o efeito da adição da nanoargila Dellite 43B sobre as propriedades reológicas e térmicas do asfalto modificado por polímero.

### 1.1.2. Objectivos específicos

- Caracterizar o asfalto puro através de ensaios convencionais, ensaios de envelhecimento a curto prazo (RTFOT) e análise termogravimétrica (TGA);
- Preparar compósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE-Dellite 43B com diferentes composições;
- Caracterizar os nanocompósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE- Dellite 43B através de ensaios convencionais, ensaios de envelhecimento de curto prazo (RTFOT) e análise termogravimétrica (TGA);
- Analisar as propriedades cinéticas e termodinâmicas da decomposição térmica dos nanocompósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE- Dellite 43B;
- Determinar a composição óptima do ligante asfáltico através de um desenho experimental pelo método de Taguchi.

## 1.2. Perguntas de pesquisa

Será que os compósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE- Dellite 43B terão melhores propriedades reológicas que o asfalto puro e o asfalto modificado pelos polímeros HDPE e LLDPE?

Será que os compósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE- Dellite 43B terão maior estabilidade ao craqueamento térmico à altas temperaturas em relação ao asfalto puro e o asfalto modificado pelos polímeros HDPE e LLDPE?

Será que os compósitos ternários de asfalto-HDPE/LLDPE- Dellite 43B terão maior resistência ao envelhecimento durante as fases de mistura e compactação em comparação ao asfalto puro e asfalto modificado pelos polímeros HDPE e LLDPE?

### 1.3. Relevância do estudo

O transporte rodoviário em Moçambique é o principal meio de transporte, quer de pessoas ou de mercadorias. A malha rodoviária de Moçambique possui uma extensão de 30.000 km, porém, apenas 20 % é composta por estradas pavimentadas. Quando as estradas não-pavimentadas são mal projectadas e construídas proporcionam condições superficiais problemáticas, como é o caso da deterioração, podendo iniciar ou agravar processos erosivos, danificar automóveis, reduzir a velocidade de deslocamento dos automóveis, alongando a viagem dos passageiros e colocando em risco as suas actividades.

Por outro lado, Moçambique também enfrenta sérios problemas em termos da qualidade da sua rede rodoviária asfaltada. A maioria das vias de acesso asfaltadas apresentam pavimentos com buracos, ondulações, afundamentos e trechos desgastados e são, assim, intransitáveis, especialmente durante o período de chuvas. O clima local (húmido e extremamente quente no verão) também dificulta a manutenção das poucas vias disponíveis. Aliás, a água (da chuva) é o principal agente da degradação das estradas asfaltadas e responsável pelo seu curto tempo de vida, gerando constantes serviços de manutenção que se mostram bastante onerosos com o tempo.

Uma das alternativas para a pavimentação de estradas é o uso de asfaltos modificados, especialmente por polímeros. Os asfaltos modificados por polímeros conferem às misturas asfálticas menor susceptibilidade térmica, maior resistência a deformação permanente e maior resistência a trincas por fadiga. No entanto, devido a baixa compatibilidade entre o ligante asfáltico e os polímeros, os asfaltos modificados tem sofrido problemas de separação de fases, levando a um baixo desempenho durante a aplicação dos ligantes.

Pelo que o presente trabalho visa propor a adição de um compatibilizante, a nanoargila, como uma solução para os problemas de compatibilidade entre o ligante asfalto e os polímeros. Espera-se que com adição da nanoargila, o desempenho das misturas asfálticas seja superior ao asfáltico tradicional durante o tempo de serviço. E, as estradas asfaltadas com tais ligantes sejam mais adequados ao clima tropical húmido e volume de tráfego actualmente crescente na rede rodoviária moçambicana.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Ligantes asfálticos

#### 2.1.1. Definição, terminologia e propriedades físico-químicas

Muitas definições foram propostas para betume, asfalto e substâncias relacionadas, algumas delas bastante opostas e algumas vezes cientificamente incorrectas. Definições incorrectas são aquelas que apresentam betume como material pastoso ou semi-sólido (Lesueur, 2009). O asfalto, de acordo com *Asphalt Institute* (2019), é um material cimentício, de cor preta ou marrom, cujo constituinte predominante é betume, podendo ocorrer naturalmente ou obtido como produto secundário nos processos de destilação de petróleo natural.

O asfalto é um derivado do petróleo de elevada viscosidade. Apresenta propriedades adesivas e impermeabilizantes. É constituído por asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos de natureza aromática, solúveis em tricloroetileno (Lesueur, 2009). O termo asfalto é, também, utilizado popularmente para denominar o conjunto de materiais aplicados na pavimentação, ou seja, a mistura constituída por um ligante asfáltico para pavimentação (cimento asfáltico de petróleo, asfaltos diluídos, asfalto modificado ou emulsões asfálticas) com agregados compostos por material mineral (Bernucci *et al.*, 2010).

A densidade do asfalto à temperatura ambiente situa-se tipicamente entre 1,01 e 1,04 g cm<sup>-3</sup>, dependendo da fonte de petróleo e grau de pavimentação. O asfalto possui temperatura de transição vítrea em torno de -20 °C, embora varie em uma faixa muito ampla de +5 a -40 °C, dependendo essencialmente da origem do petróleo e um pouco menos do processo de produção (Hunter *et al.*, 2015). O intervalo de transição normalmente vai de 30 a 45 °C e -20 °C corresponde ao valor médio típico. Portanto, do ponto de vista termodinâmico, o asfalto é um líquido muito viscoso à temperatura ambiente (Lesueur, 2009).

A complexidade da química do asfalto reside no facto de que muitos produtos químicos diferentes estão presentes. A natureza química do petróleo bruto é geralmente descrita como parafínica, nafténica ou aromática, se a maioria das estruturas saturadas, cíclicas ou aromáticas, respectivamente, estiverem presentes (Lesueur, 2009). Esta classificação do petróleo é por vezes aplicada ao correspondente betume.

A composição elementar do asfalto depende principalmente de sua fonte bruta, processo de refinaria e pela classe de asfalto e é difícil dar generalização geográfica (Hunter *et al.*, 2015; Lesueur, 2009).

Em relação aos betumes, estes são definidos como misturas de hidrocarbonetos com elevada massa molecular, contendo em sua superfície resinas aromáticas de origem natural ou pirogênica, e completamente solúveis em sulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) (Lesueur, 2009; Rosa *et al.*, 2012). O betume também é composto por espécies heterocíclicas e grupos funcionais contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O betume também contém vestígios de metais como níquel, vanádio, ferro, cálcio e magnésio, que ocorrem na forma de sais metálicos, óxidos ou estruturas porfirinas (Hunter *et al.*, 2015). A Tabela 1 apresenta a composição elementar do betume de várias fontes.

**Tabela 1.** Análise elementar de betume de várias fontes

	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	Ni (ppm)
<b>Intervalo</b>	80,2–84,3	9,8–10,8	0,2–1,2	0,9–6,6	0,4–1,0	10–139
<b>Média</b>	82,8	10,2	0,7	3,8	0,7	83
	Va (ppm)	Ni (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Na (ppm)
<b>Intervalo</b>	7–1590	5–147	0,1–3,7	1–335	1–134	6–159
<b>Média</b>	254	67	1,1	118	26	63

**Fonte:** adaptado de Hunter *et al.* (2015).

O teor de hidrocarbonetos no asfalto é, geralmente superior a 90 wt.% (percentagem em massa), com uma fracção molar entre hidrogênio e carbono em torno de 1,5. Essa relação H/C é, portanto, intermediária entre a de estruturas aromáticas (o benzeno tem H/C = 1) e a de alcanos saturados (H/C ≈ 2) (Hunter *et al.*, 2015; Lesueur, 2009).

### 2.1.2. Estrutura interna do asfalto

Desde o início do século XX, vários métodos têm sido utilizados para estudar a estrutura do asfalto. Os asfaltenos são os principais componentes estruturais do asfalto e desempenham um papel significativo em suas propriedades viscoelásticas e de engenharia (Wei *et al.*, 1996). No entanto, outros constituintes, como a resina, também influenciam nas propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico (Hunter *et al.*, 2015). Geralmente, os ligantes de asfalto contêm duas fases principais: uma fase oleosa e uma fase não oleosa. A fase oleosa no asfalto é composta por hidrocarbonetos saturados (parafínicos e maltenos), compostos cíclicos (naftenos e aromáticos) e

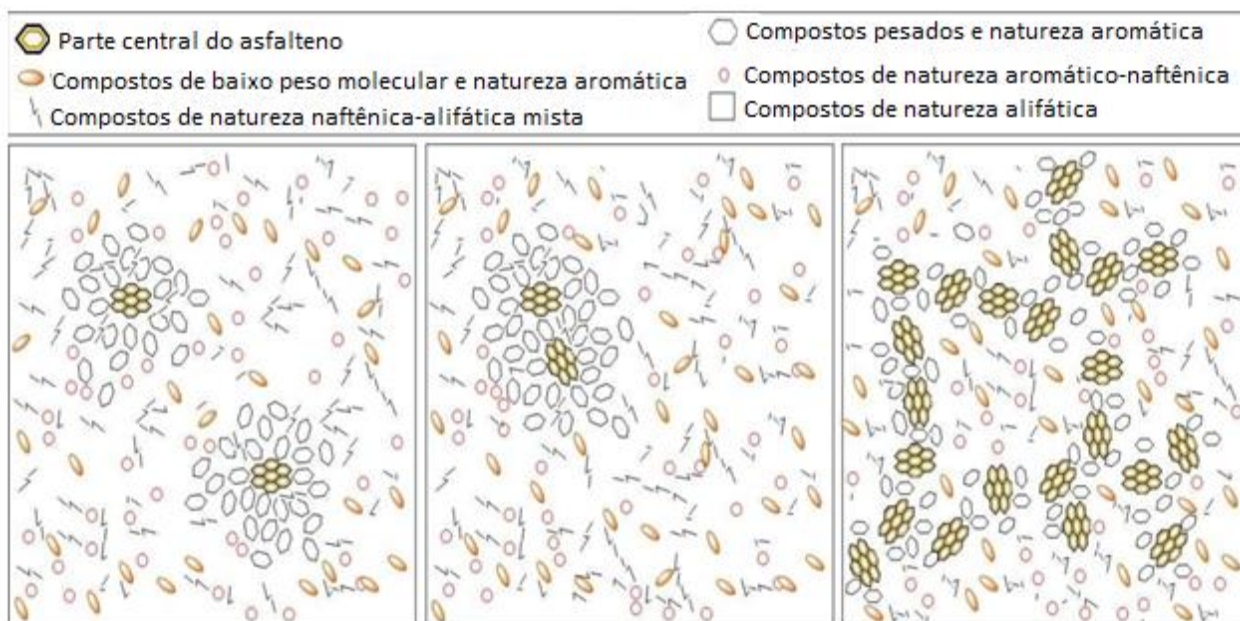
resinas (aromáticas polares), enquanto que a fase não oleosa é composta por asfaltenos, carbenos, etc. (Behnood e Gharehveran, 2019).

Por muitas décadas, o asfalto foi considerado como um colóide com micelas, como mostrado na Figura 1b. Neste sistema coloidal, as partículas de asfalteno são assumidas como o centro de micelas circundadas por uma camada de hidrocarbonetos de baixa massa molecular e dispersas em fase oleosa. A maioria dos compostos com alta massa molecular e natureza aromática estão situados próximos ao núcleo e rodeados pelos compostos com massa molecular mais leve e de menor natureza aromática. Portanto, a estrutura interna e muitas propriedades físicas do asfalto serão governados por asfaltenos (Behnood e Gharehveran, 2019). Na fase oleosa, as resinas estabilizam as partículas instáveis do asfalteno através das interações polares com elas. De acordo com o modelo coloidal, as propriedades reológicas do asfalto são significativamente influenciadas pela capacidade das resinas em manter as partículas do asfalteno dispersas na fase oleosa (Murgich *et al.*, 1996).

O modelo coloidal leva à definição dos chamados asfaltos “tipo-sol” e “tipo-gel” (Figura 1). O baixo teor de asfalteno (5-10 wt.%) proporciona asfalto com alta capacidade de solvatação e boa mobilidade de micelas de asfalteno. Este tipo de asfalto, chamado asfalto tipo sol, comporta-se como fluido newtoniano e possui uma estrutura coloidal com a presença de micelas não-interactivas. O asfalto tipo sol apresenta susceptibilidade a altas temperaturas, alta ductilidade, baixas taxas de endurecimento por idade e pouca tixotropia (Behnood e Gharehveran, 2019; Pauli, 1996).

O asfalto do tipo gel, por outro lado, contém maior teor de asfalteno (20-35 wt.%). No asfalto do tipo gel, as micelas tendem a se agregar até que uma rede contínua se forme, onde os componentes mais leves são restritos para preencher os vazios intermicelares. Esta rede é responsável pelo comportamento não newtoniano do asfalto. Os asfaltos do tipo gel apresentam susceptibilidade a baixas temperaturas, baixa ductilidade, endurecimento rápido da idade e tixotropia significativa (Behnood e Gharehveran, 2019; Pauli, 1996). A maioria dos ligantes asfálticos usados na indústria de pavimentação são do tipo sol-gel, que exibem comportamento elástico apenas nos estágios iniciais de deformação e possuem uma estrutura coloidal com presença de supermicelas e supermicelas gigantes (Bonemazzi e Giavarini, 1999). Uma mistura com um tipo de asfalto em gel é mais resistente a deformações de alta temperatura do que uma mistura com

um asfalto tipo sol; mas à baixas temperaturas, pode ser mais frágil e menos resistente a rachaduras (Scarsella *et al.*, 2002).



**Figura 1.** Modelo coloidal do asfalto: (a) tipo sol, (b) micelas de asfalto floculado, (c) tipo de gel. **Fonte:** Behnood e Gharehveran (2019).

Outro modelo para descrever a estrutura interna do asfalto é o modelo de fluido polar. Em comparação com o modelo coloidal, o comportamento viscoelástico do asfalto é representado de forma mais precisa por este modelo, pois considera o asfalto como um meio com diferentes tamanhos de moléculas e funcionalidades polares continuamente distribuídas em um fluido (Behnood e Gharehveran, 2019).

Algumas pesquisas mostram que não existe estrutura coloidal em materiais asfálticos devido à solubilidade de asfaltenos em maltenos. As distribuições de peso molecular nas moléculas polares são responsáveis pelas propriedades reológicas incomuns de alguns asfaltos. Além disso, alguns pesquisadores acreditam que a polarização elétrica induzida de várias ligações é responsável por interações intermoleculares nos asfaltenos. De acordo com esse modelo, os dipolos de asfaltenos participam de interações de agregação e formam oligômeros de alta massa molecular (Redelius, 2006, 2009).



Para analisar e identificar a composição asfáltica, o chamado método SARA subdivide um grande número de moléculas de asfalto em um número limitado de fracções com base na afinidade em sua composição química. As fracções SARA são definidas como saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) (que são da fracção de maltenos) e asfaltenos (A). A complexidade, a massa molecular, o conteúdo heteroátomo, a polaridade e a aromaticidade aumentam na ordem de  $S < A < R < A$  (Behnood e Gharehveran, 2019).

#### **2.1.2.1. Compostos saturados no asfalto**

Os componentes saturados no asfalto estão tipicamente dentro de 0 a 15 wt.% da fracção geral. Do ponto de vista químico, os saturados são misturas complexas de estruturas de polialquilo nas quais predominam as parafinas de cadeia linear, como demonstrado pelas medidas de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier) (Figura 1) (Porto *et al.*, 2019). As fracções saturadas do asfalto soprado são mais ricas em parafinas de cadeia longa do que as do asfalto de tiragem directa (Polacco *et al.*, 2015). A fracção saturada é uma mistura de alifáticos puros (lineares e cíclicos) (Lesueur, 2009). Como o teor de saturados aumenta, um decréscimo no módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) e um aumento no ângulo de fase ( $\delta$ ) do asfalto é esperado porque a fracção saturada é a parte mais leve dos maltenos, enquanto os últimos são uma parte líquida do asfalto que é complementada com sólidos asfaltenos (Polacco *et al.*, 2015).

#### **2.1.2.2. Compostos aromáticos no asfalto**

Os óleos aromáticos são líquidos viscosos castanho-escuros contendo compostos aromáticos de baixa massa molecular. Eles têm uma cadeia carbónica ligeiramente alifática com anéis aromáticos levemente condensados e uma massa molar variando entre 300 e 2000 g/mol. Os óleos aromáticos produzem a maior fracção (40 a 65 wt.%) do asfalto. Eles têm um alto poder solvente em relação aos hidrocarbonetos de alto peso molecular. Juntamente com óleos saturados, são considerados como agentes plastificantes do asfalto (Porto *et al.*, 2019).

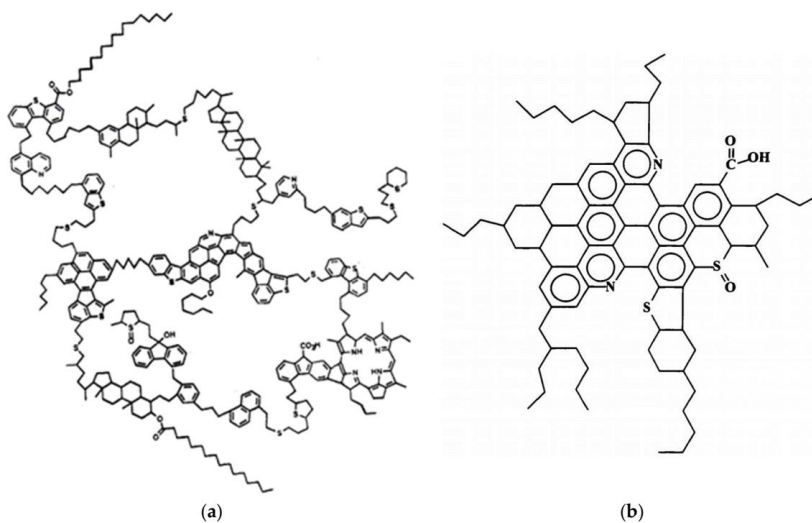
#### **2.1.2.3. Resinas**

As resinas são compostas de um sólido castanho escuro (ou semi-sólido), caracterizadas por partículas de 1 a 5 nm, solúveis em n-heptano e estruturalmente e composicionalmente semelhantes a asfaltenos, exceto por uma massa molar mais baixa. As resinas estão presentes em

uma quantidade que varia de 30 a 45 wt.% e algumas vezes podem ser mais polares do que as de asfaltenos, mas com menos anéis aromáticos condensados. Sua natureza polar aumenta as propriedades adesivas do asfalto, mas seu papel principal é como agentes dispersantes para as estruturas macromoleculares dos asfaltenos e óleos, que são mutuamente insolúveis. Quando o asfalto é oxidado, as resinas ganham moléculas de oxigênio e a similaridade de sua estrutura com asfaltenos é aumentada. As características do asfalto são determinadas em grande parte pelos raios dos asfaltenos das resinas (Porto *et al.*, 2019; Yarranton *et al.*, 2007).

#### 2.1.2.4. Asfaltenos

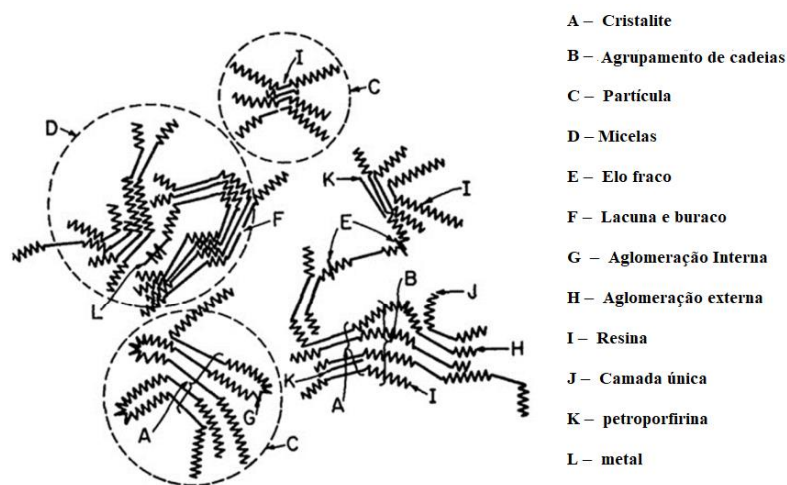
Os asfaltenos, cuja percentagem no asfalto varia de 5 a 25 wt.%, são sólidos amorfos castanhos e/ou pretos à temperatura ambiente com dimensões de partículas entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ , insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno (Lesueur, 2009). Os asfaltenos contêm oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais pesados (V, Ni, etc.) na forma de complexos como metalo-porfirinas com longas cadeias alifáticas (até 30 átomos de carbono) e anéis pirólicos e piridínicos. Conforme demonstrado por medidas de FTIR (Mullins *et al.*, 2006), as moléculas de asfaltenos consistem em anéis aromáticos fundidos, provavelmente entre 4 a 10 unidades, juntamente com algumas cadeias alifáticas como substituintes do anel, como mostrado na Figura 2. Devido à presença de muitos anéis aromáticos condensados, os asfaltenos formam uma estrutura quase plana que pode se associar por ligação  $\pi$ - $\pi$  para formar estruturas semelhantes à grafite (Porto *et al.*, 2019).



**Figura 2.** Estrutura hipotética do asfaleno: (a) Estrutura do arquipélago, e (b) Estrutura do continente.

**Fonte:** Porto *et al.* (2019).

Os espectros de difração de raios-X de asfaltenos sólidos mostraram dois picos principais: um amorfo a  $2\theta = 19^\circ$ , principalmente devido às estruturas alifáticas das moléculas, e um pico de difração muito largo a  $2\theta = 26^\circ$ , correspondente ao espalhamento do ângulo de Bragg dos planos (0,0,2) de grafite, significando que os cristais semelhantes a grafite dos agregados de asfalto são muito pequenos. Com base no pico de difração estima-se que o tamanho da estrutura em pixels esteja na ordem de 2 a 5 nm com uma média de cinco folhas unitárias como mostra a Figura 3 (Lesueur, 2009; Porto *et al.*, 2019).

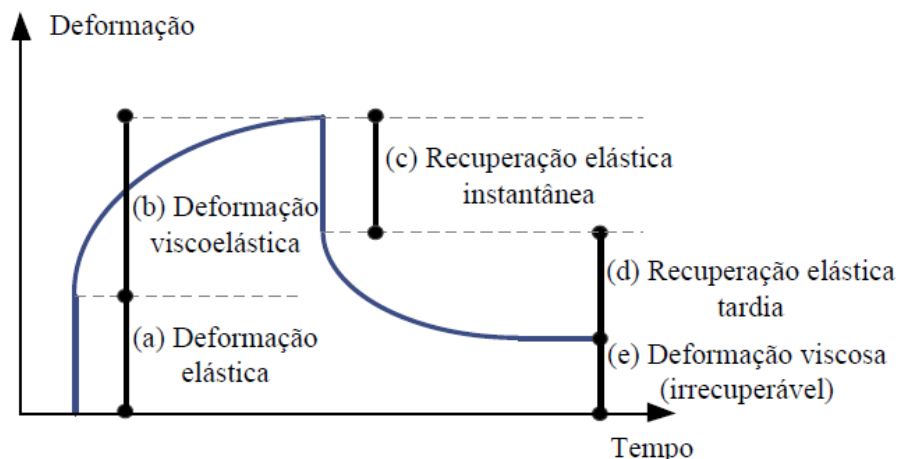


**Figura 3.** Modelo de asfaltenos sólidos. **Fonte:** Porto *et al.* (2019).

### 2.1.3. Comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos

Quando induzido, um material pode apresentar comportamento viscoso, elástico ou viscoelástico. Os materiais elásticos são aqueles que quando submetidos a uma determinada carga retornam à sua conformação inicial depois da retirada da carga. Por outro lado, os materiais viscosos mantêm a conformação gerada pela carga mesmo após a sua retirada. Entre estes extremos, encontra-se a resposta dos materiais viscoelásticos, cujo comportamento é caracterizado pelo retorno parcial das deformações quando a carga é retirada (Radovskiy e Teltayev, 2018).

Quando submetidos a baixas temperaturas ou carregamentos de curta duração, os ligantes asfálticos comportam-se predominantemente como sólidos elásticos. Por outro lado, a altas temperaturas ou carregamentos lentos, apresentam comportamento de líquido viscoso. Em temperaturas de serviço nas rodovias, estes materiais apresentam resposta intermediária, ou seja, viscoelástica (Lesueur, 2009; Porto *et al.*, 2019). Este comportamento é ilustrado na Figura 4.



**Figura 4.** Comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos. **Fonte:** Carlesso (2017).

Conforme se pode observar na Figura 4, ao aplicar-se uma carga sobre um material viscoelástico, este apresenta uma deformação elástica imediata (a). Mantendo-se esta carga, o ligante continua a deformar-se, por ora, gradualmente assim apresentando uma deformação viscoelástica (b). Quando a carga é retirada, ocorre uma recuperação elástica instantânea (c), seguida pelo fenómeno de recuperação elástica tardia (d), sendo este último desenvolvido ao longo do tempo. Após a recuperação elástica tardia, o material apresenta uma deformação viscosa irreversível (e).

## 2.2. Caracterização dos ligantes asfálticos

A caracterização física e reológica dos ligantes asfálticos pode ser feita mediante dois processos a saber: (1) caracterização convencional e (2) caracterização *SUPERPAVE*. Os ensaios convencionais para a caracterização dos ligantes asfálticos consistem basicamente nos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, índice de susceptibilidade térmica e viscosidade. Por outro lado, a especificação *SUPERPAVE*, baseia-se em ensaios que melhor se relacionam com o desempenho do material.

### 2.2.1. Ensaios convencionais

#### 2.2.1.1. Penetração

O teste de penetração (ASTM D5) consiste em medir a profundidade (expressa em décimos de milímetros) na qual uma agulha padrão penetra após 5 s de tempo de carga e com uma carga de

100 g. O teste de penetração permite medir a consistência do material asfáltico (*Federal Highway Administration* [FHA], 1984).

Nestas condições, os valores típicos para o asfalto de pavimentação variam entre 15 a 200 1/10 mm. Para penetração inferior a 30 1/10 mm, o asfalto é geralmente considerado duro. Pelo contrário, valores de penetração superiores a 100 1/10 mm correspondem a asfaltos moles. A penetração continua a ser o teste básico para especificações de classificação de pavimentação, p. ex., o asfalto de grau de penetração 70/100 tem um valor de penetração a 25 °C que varia de 70 a 100 em unidades 1/10 mm (Lesueur, 2009).

#### **2.2.2.2. Ponto de amolecimento**

Outro teste de consistência que está sendo usado nas especificações do asfalto é o teste da temperatura de amolecimento anel e da bola. Este teste visa medir a evolução da consistência do material asfáltico, na medida em que a temperatura é alterada, e indica a que níveis de dureza os asfaltos têm uma certa consistência (Botaro *et al.*, 2006).

O teste da temperatura de amolecimento anel e da bola (ASTM D36) consiste em preparar uma película de asfalto de 8 mm de espessura dentro de um anel metálico (diâmetro médio próximo a 16 mm). A película é colocada dentro de um banho de água a uma temperatura inicial de 5 °C e uma esfera de aço normalizada de 3,5 g (9,5 mm de diâmetro) é colocada no asfalto. A temperatura é então aumentada a uma taxa de 5 °C/min. A temperatura de amolecimento é definida como a temperatura na qual a esfera de aço deforma a película de asfalto de tal modo que entra em contacto com o fundo do recipiente 25 mm abaixo. Nestas condições, os valores típicos para asfalto de pavimentação variam entre 35 e 65 °C. Um asfalto duro geralmente tem uma temperatura de amolecimento próxima a 60 °C, enquanto um grau mais mole terá tipicamente uma temperatura de amolecimento em torno de 40 °C (Lesueur, 2009).

#### **2.2.2.3. Índice de susceptibilidade térmica**

É o ensaio que verifica a influência das variações de temperatura na consistência do asfalto, correlacionando os dados obtidos, para os ensaios de penetração e ponto de amolecimento, isto é, correlaciona as variações de temperatura e a consistência das misturas asfálticas (Botaro *et al.*, 2006). Asfaltos pouco susceptíveis tornam-se duros e quebradiços, em condições de baixas

temperaturas. Asfaltos muito susceptíveis modificam sua consistência para pequenas variações. O índice mais aceite é o de Pfeiffer-van Doormal (Lesueur, 2009) que relaciona os índices de penetração a 25°C e os respectivos pontos de amolecimento, de acordo com a Eq. (1):

$$PI = \frac{500 \log P_{en} + 20T_s(^{\circ}C) - 1951}{120 - 50 \log P_{en} + T_s(^{\circ}C)} \quad (1)$$

Onde  $P_{en}$  é o ponto de penetração e  $T_s$  (°C) é a temperatura de amolecimento em °C. Em geral, o PI varia entre -2,6 e 8 quando se incluem todos os tipos de asfalto (incluindo os queimados), mas, normalmente, o intervalo de PI para asfalto usado para pavimentação é entre -2 e 2 l (Lesueur, 2009).

#### 2.2.2.4. Ductilidade

O ensaio da ductilidade do asfalto (ASTM 113-17) consiste em medir a distância em centímetros até a qual um briquete padrão de asfalto pode ser esticado antes que o fio se quebre. Esse teste deve ser realizado na temperatura de 25 °C e a tracção deve ser aplicada a uma taxa de 50 mm por minuto. O teste da ductilidade é usado para avaliar a coesão e a elasticidade dos ligantes asfáltico a uma determinada temperatura (Hunter *et al.*, 2015). Os valores mínimos de ductilidade podem variar entre 5 a 100 cm. Um valor mínimo de 5 cm é necessário para um asfalto de grau 45 e acima (ASTM, 2017).

Durante o design dos pavimentos flexíveis é necessário que o ligante forme uma fina película dúctil em torno dos agregados para que o intertravamento físico dos agregados seja melhorado. O material com ductilidade insuficiente racha, especialmente em climas frios, quando sujeito a cargas de tráfego repetidas e fornece uma superfície de pavimento permeável (Fang *et al.*, 2013a; Yu *et al.*, 2015).

#### 2.2.2.5. Viscosidade

O ensaio da viscosidade (ASTM D4402) permite avaliar a capacidade de o material asfáltico resistir ao escoamento, devido ao atrito formado entre suas camadas. A medida da viscosidade serve para determinar a consistência (temperatura) adequada para realizar a confecção da mistura (ASTM, 2002).

### 2.2.2. Especificação SUPERPAVE

Os ensaios convencionais, embora fáceis e simples, não descrevem na sua totalidade o desempenho em serviço dos ligantes asfálticos. Assim, foram desenvolvidos pelo Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária *Strategic Highway Research Program* SHRP) novos métodos para descrever o comportamento do asfalto baseados em ensaios reológicos. Esses pavimentos foram chamados de *SUPERPAVE* (pavimentos de desempenho superior) (Hunter *et al.*, 2015).

A especificação SUPERPAVE categoriza os tipos asfaltos de acordo com suas características de desempenho em diferentes condições ambientais. A especificação tem como objectivo limitar a potencial contribuição do ligante betuminoso para o aparecimento de deformações, falhas por fadiga e rachaduras em baixa temperatura nos pavimentos asfálticos. Isso é conseguido controlando várias propriedades físicas. Nesta especificação, as propriedades físicas permanecem constantes para todos os graus, mas a temperatura na qual essas propriedades devem ser alcançadas varia, dependendo do clima em que o ligante será usado (Hunter *et al.*, 2015).

Assim, estabeleceram-se as classes pelo grau de desempenho dos ligantes (PG – *Performance Grade*) ligado à temperatura de campo, p. ex., PG 64-22, onde o primeiro número, 64, é chamado de *grau a alta temperatura*, demonstra que o ligante possui propriedades físicas adequadas até 64 °C (temperatura máxima do pavimento). Por outro lado, o segundo número (-22), é chamado de *grau a baixa temperatura*, significa que o ligante possui propriedades físicas compatíveis com a temperatura do pavimento até -22°C (temperatura mínima do pavimento) (Mello, 2014).

Os ensaios reológicos são realizados através de equipamentos, tais como reómetro de cisalhamento dinâmico (DSR), viscosímetro rotacional (RV), reómetro de fluência em viga (BBR), prensa de tracção directa (DDT), estufa de película delgada rotacional (RTFOT) e vaso de pressão de envelhecimento (PAV) (Carlesso, 2017).

O DSR é usado na determinação de parâmetros viscoelásticos do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias. O módulo  $G^*$  pode ser relacionado com a resistência do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo  $\delta$  fornece informações sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento (Mello, 2014). O RV permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e o armazenamento do ligante asfáltico. Permite ainda obter um gráfico de viscosidade em função da temperatura para o

projecto de mistura asfáltica, por meio da medida do comportamento do fluído a diferentes taxas de cisalhamento e a diferentes tensões de cisalhamento, obtida por rotação de cilindros coaxiais que ficam mergulhados na amostra teste (Hunter *et al.*, 2015).

O BBR é utilizado na verificação da susceptibilidade do ligante asfáltico ao trincamento térmico à baixas temperaturas de serviço, geralmente, temperaturas negativas. Este ensaio consiste em determinar dois parâmetros: rigidez em função do tempo e a taxa da variação da rigidez com o tempo. O ensaio de tração directa serve para avaliar a mesma característica do BBR e é indicado para ligantes asfálticos bastante duros e dúcteis (Mello, 2014).

Os dois últimos ensaios do método *SUPERPAVE* simulam o envelhecimento do ligante asfáltico que corresponde à usinagem (curto prazo) e à vida útil em serviço (longo prazo). O ensaio RTFOT simula o envelhecimento por oxidação e evaporação durante a produção e execução da mistura asfáltica, isto é, envelhecimento a curto prazo. No ensaio RTFOT oito recipientes de vidro cilíndricos, cada um contendo 35 g do ligante, são fixados em uma prateleira giratória verticalmente. Durante o teste, o ligante flui continuamente em torno da superfície interna de cada recipiente em uma película relativamente fina, com ar pré-aquecido soprado periodicamente em cada frasco de vidro. A temperatura do teste é normalmente 163°C por um período de 75 min (Hunter *et al.*, 2015).

O ensaio PAV, por outro lado, simula o envelhecimento do ligante durante a vida em serviço da mistura (5 a 10 anos). Neste ensaio, utiliza-se um resíduo proveniente do ensaio de envelhecimento a curto prazo RTFOT, seguido de envelhecimento por mais de 20 h à temperatura elevada (90, 100 ou 110 °C) e pressão de 2070 kPa em um PAV. Após este processo de envelhecimento o resíduo é utilizado para os testes de DSR, BBR e DDT (Hunter *et al.*, 2015).

### **2.2.3 Caracterização térmica dos materiais asfálticos**

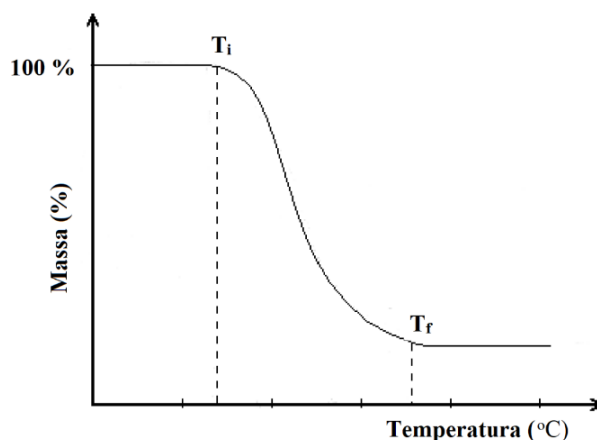
Devido aos efeitos da temperatura, do ar, da luz solar, da chuva e do tempo, o asfalto sofre envelhecimento que tem como consequência o endurecimento da mistura asfáltica. Assim, esse endurecimento das misturas asfálticas afecta a flexibilidade do asfalto, contribuindo para o aparecimento de trincas e a degradação do mesmo. A análise térmica está directamente relacionada ao envelhecimento do ligante asfáltico, fenómeno que tem grande influência no desempenho da



mistura asfáltica. A exposição do ligante às altas temperaturas e às intempéries propicia a perda de voláteis e a oxidação (Godoi, 2011).

As técnicas termoanalíticas empregues com maior frequência na caracterização de materiais asfálticos e poliméricos são: análise termogravimétrica e a sua derivada (TGA/DTG), análise termodiferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termomecânica (TMA), análise termodinâmico-mecânica (DMTA) e análise termodielétrica (DETA) (Lucas *et al.*, 2001). Para este trabalho será foco de discussão a TGA.

Na TGA o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se, utilizando uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo (a T constante). O transdutor ou sensor utilizado na TGA é uma balança registadora. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise de materiais poliméricos é o programa de aquecimento a velocidades na faixa de 5 a 10 °C/min (Lucas *et al.*, 2001). O resultado da análise TGA é ilustrado na Figura 5. Ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor vai registrando essa perda de massa, ilustrada.



**Figura 5.** Termograma da análise TGA. **Fonte:** Lucas *et al.* (2001).

Na figura 5 são notadas duas temperaturas importantes,  $T_i$  e  $T_f$ . A primeira  $T_i$ , é definida como a menor temperatura em que pode ser detectado o início da variação de massa, para um determinado conjunto de condições experimentais (“onset”). A segunda,  $T_f$ , é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído (Menczel e Prime, 2009). Nestes equipamentos é possível determinar-se a derivada, em que a velocidade de variação

de massa em função da temperatura ( $dm/dT$ ) ou tempo ( $dm/dt$ ) é denominada DTG (termogravimetria derivativa). A curva DTG é muito útil nos casos em que o registro TGA apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais.

As medições de TGA são usadas principalmente para determinar a composição dos materiais e prever a sua estabilidade térmica. A técnica pode caracterizar materiais que apresentam perda ou ganho de massa. A perda de massa pode se dar devido à: decomposição (rompimento de ligações químicas), evaporação (perda de compostos voláteis devido a temperaturas elevadas), redução (interação da amostra em uma atmosfera redutora, p. ex., hidrogênio, amônia, etc.) e desadsorção. O ganho de massa pode dar devido à: oxidação (interação da amostra com uma atmosfera oxidante) e absorção (Mohomed, 2016).

### 2.2.3.1. Cinética de decomposição térmica por TGA

Os dados cinéticos são excepcionalmente valiosos para o estudo do desempenho e compreensão do mecanismo de decomposição dos ligantes de asfalto, através de predições matemáticas e modelos numéricos, devido a associação de diversos factores, tais como, a transferência de massa e calor, reacções químicas, bem como a estabilidade térmica (Kok, 2011; Mothé *et al.*, 2008). O estudo de parâmetros cinéticos, como a energia de activação e o factor pré-exponencial facilitam a determinação do mecanismo das reacções em estado sólido, podendo ser de grande importância na definição do tempo de vida útil de um determinado material e sua estabilidade térmica. Esta última pode ser entendida como a capacidade de uma substância manter suas propriedades durante o aquecimento (Mothé *et al.*, 2008).

Diferentes métodos não isotérmicos têm sido empregues para determinar os dados cinéticos de decomposição térmica, como os modelos de *Flynn-Wall-Ozawa*, *Coats Redfern*, *Freeman-Carroll*, *Horowitz-Metzger* entre outros (Vasconcelos *et al.*, 2013). Nestes modelos não isotérmicos, a taxa de conversão ( $d\alpha/dt$ ) de um experimento dinâmico de TGA em uma taxa de aquecimento constante ( $\beta$ ) é expressa pela Eq. (2).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

onde:  $E_a$  é a energia de activação do processo,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $f(\alpha)$  é o tipo de relação funcional,  $T$  é a temperatura absoluta (K) e  $A$  é o factor pré-

exponencial ( $\text{min}^{-1}$ ). A integração da Eq. (2) dentro dos limites de uma temperatura inicial,  $T_0$ , e da temperatura final,  $T_f$ , correspondendo à temperatura de pico,  $T_p$ , obtém-se a Eq. (3) (Vasconcelos et al., 2013).

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} e^{-E_a/RT} dT \quad (3)$$

Neste estudo será utilizado o modelo Coats-Redfern para a determinação da energia de activação e o factor pré-exponencial dos ligantes asfálticos não modificados e modificados. O modelo Coats-Redfern, utiliza uma aproximação assintótica para resolver a Eq. (3), obtendo a Eq. (4):

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta T} \right] - \frac{E}{RT} \text{ para } g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad (4)$$

onde  $(1-\alpha)$  corresponde à fracção da amostra remanescente e  $\alpha$  representa fracção decomposta e é definida de acordo com a Eq. (6):

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (6)$$

onde  $m_o$ ,  $m_t$  e  $m_f$  representam a massa inicial, a massa no tempo  $t$  e a massa final, respectivamente. A energia de activação ( $E_a$ ) pode ser obtida pela inclinação do gráfico  $g(\alpha)$  versus  $1000/T$ , para cada grau de conversão  $\alpha$ . O factor pré-exponencial é determinado directamente a partir da intersecção no eixo  $y$  (Al-Bayaty et al., 2020).

## 2.3. Princípios da modificação do asfalto

### 2.3.1. Asfalto modificado por polímeros

Os asfaltos modificados por polímeros (PMAs) derivam da necessidade de melhorar o desempenho e a durabilidade dos materiais asfálticos, bem como sua adesão a agregados minerais. Os PMAs são produzidos misturando-se o asfalto e o polímero (geralmente 3-7 wt.%) (Becker et al., 2001; Polacco et al., 2015). Os PMAs foram desenvolvidos porque os pavimentos flexíveis convencionais se tornaram inadequados nas últimas décadas devido a um aumento dramático na intensidade e carga de tráfego, o que encurtou sua vida útil, aumentando assim a frequência de manutenção e repavimentação de estradas necessárias (Polacco et al., 2015).

A modificação é normalmente obtida através da simples dispersão mecânica do polímero no asfalto fundido sob alto cisalhamento. Aproximadamente 75% de todos os modificadores são elastoméricos, 15% são plastoméricos e os restantes 10% são de borracha (Polacco *et al.*, 2015).

O asfalto modificado é caracterizado como um sistema de duas fases: matriz asfáltica e matriz polimérica, que tem sido investigada sob dois pontos de vista diferentes: 1) o complexo mecanismo de interação entre o asfalto e o aditivo e 2) a influência dos diferentes tipos de modificadores do ligante asfáltico com o objectivo de estudar as características de desempenho reológico, sensibilidade à temperatura, morfologia, comportamento térmico, estabilidade ao armazenamento e ao envelhecimento dos PMAs resultantes (Porto *et al.*, 2019).

Quando se utiliza abaixo de 4 % do polímero para modificar o asfalto diz-se que o asfalto é a fase contínua do sistema e o polímero a fase dispersa. Devido ao seu teor de óleo reduzido, a fase do asfalto possui maior proporção de asfaltenos. Como resultado, tanto a coesão como a elasticidade do asfalto são aumentadas. Além disso, a fase polimérica é dispersa através da matriz de asfalto. A altas temperaturas de serviço (em torno de 60 °C), o módulo de rigidez da fase de polímero é maior que o da matriz. Estas propriedades de reforço da fase polimérica melhoram o desempenho mecânico do ligante asfáltico. A baixas temperaturas, o módulo de rigidez da fase dispersa é menor que o da matriz e reduz sua fragilidade. Resumidamente, a fase polimérica dispersa aumenta as propriedades do ligante tanto a baixas quanto a altas temperaturas de serviço (Becker *et al.*, 2001).

Quando se utiliza 5 wt.% do polímero modificador, o sistema mostra microestruturas nas quais as duas fases são contínuas e interligadas. Tais sistemas são geralmente difíceis de controlar e apresentam problemas de estabilidade (sua micromorfologia e propriedades frequentemente dependem do histórico de temperatura) (Becker *et al.*, 2001). Na modificação do asfalto com teor de polímero acima de 7 wt.%, em geral, a fase polimérica é a matriz do sistema (fase contínua) e o asfalto é a fase dispersa. Esse sistema não é considerado como ligante asfáltico, mas um polímero plastificado pelos óleos presentes no asfalto nos quais as fracções mais pesadas do asfalto inicial são dispersas. As propriedades de tal sistema são fundamentalmente diferentes das do asfalto, e dependem essencialmente daquelas do polímero. Portanto, não se podendo falar de um asfalto modificado com polímero, mas de um adesivo termoplástico. Estes materiais são geralmente utilizados para coberturas (Becker *et al.*, 2001).

Uma grande variedade de polímeros tem sido usada para produzir PMAs, mas apenas alguns são satisfatórios tanto do ponto de vista de desempenho quanto de custo. Os termoplásticos elastoméricos (copolímeros em bloco), especialmente poli(estireno-butadieno-b-estireno) (SBS), são os polímeros mais vulgarmente utilizados (Becker *et al.*, 2001; Lesueur, 2009; Polacco *et al.*, 2015).

Os copolímeros são classificados em quatro tipos por colocação de monómero: copolímeros randômicos, copolímeros alternados, copolímeros em bloco e copolímeros enxertados. A arquitetura destes copolímeros pode ser demonstrada utilizando duas ou mais unidades monoméricas. Os copolímeros de bloco e enxerto são compostos por vários segmentos e diferem no sítio de ligação intersegmentar (Behnood e Gharehveran, 2019). A Tabela 2 mostra um resumo dos principais polímeros e suas vantagens e desvantagens como modificadores do asfalto.

**Tabela 2.** Características dos polímeros usados para modificação do asfalto

Polímero	Vantagens	Desvantagens	Usos da mistura
Polietileno (PE)	Resistência a altas temperaturas; Resistência ao envelhecimento; Alto módulo e baixo custo	Difícil de dispersar no asfalto; Problemas de instabilidade; São necessários altos teores de polímeros para obter melhores propriedades; Nenhuma recuperação elástica	Usos industriais Poucas aplicações rodoviárias
Polipropileno (PP)	Nenhum aumento importante da viscosidade (facilidade de manuseio e serviço); T <sub>g</sub> alto; Baixa penetração Amplia a faixa de plasticidade e melhora a resistência de carga do ligante asfáltico	Problemas de separação; Nenhuma melhoria na elasticidade ou propriedades mecânicas; Baixa resistência a rachaduras por fadiga térmica	PP atático usado para coberturas PP isotático não é aplicado comercialmente
Borracha de pneu recuperada	Eliminação resíduos de borracha; Baixo custo de material; maior resistência à fadiga; Rachadura reflexiva reduzida; Maior durabilidade Maior resistência ao cisalhamento	Menor resistência física se usada como um extensor. Precisa de alta T e longos tempos de digestão para se dispersar no asfalto	Pavimentação

**Tabela 2. Continuação**

Polímero	Vantagens	Desvantagens	Usos da mistura
Copolímero em bloco de estireno-butadieno (SBS)	<p>Maior flexibilidade a baixas temperaturas</p> <p>Melhor fluxo e resistência à deformação em altas temperaturas</p> <p>Força e muito boa elasticidade</p> <p>Aumento da resistência no cto</p>	<p>Alto custo; Resistência à penetração reduzida; Maior viscosidade em temperaturas de layout</p> <p>A resistência ao calor e à oxidação é menor que a das poliolefinas</p>	Pavimentação e cobertura
Acetato de etileno-vinil (EVA)	<p>Excelente compatibilidade;</p> <p>Mudanças mínimas de viscosidade em comparação com produtos concorrentes.</p> <p>Termicamente estável em temperaturas normais de mistura e manuseio.</p> <p>Baixo custo, comparado aos copolímeros em bloco</p> <p>Aderência aumentada</p>	<p>Nenhuma melhora na recuperação elástica</p>	Pavimentação e cobertura

Fonte: adaptado de [Becker et al. \(2001\)](#)

### 2.3.1.1. Polímeros termoplásticos

Os plastômetros poliolefinicos, também conhecidos como termoplásticos incluem: Polietileno (PE), polipropileno (PP), acetato etileno-vinil (EVA), acrilato de etileno-butil (EBA) e policloreto de vinila (PVC). As poliolefinas e materiais à base de PE têm sido amplamente utilizados na indústria de pavimentação, a fim de melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos ([Behnood e Gharehveran, 2019](#); [García-Morales et al., 2004](#)).

O PE é um plástico cristalino termodinamicamente instável, relativamente barato, que pode aumentar a rigidez do ligante asfáltico e reduzir significativamente as deformações relacionadas à carga ([Behnood e Gharehveran, 2019](#)).

Tanto o PE virgem ([Kim et al., 2013](#)) assim como PE reciclado ([Moghaddam et al., 2014](#); [Ouyang et al., 2011](#)) foram utilizados como modificadores de ligantes asfálticos em vista a melhorar suas propriedades. Devido à sua natureza não polar e não aromática, o PE é quase completamente imiscível com asfalto (polar e aromático). Além disso, a alta tendência de cristalização limita ainda mais as interações entre o asfalto e o PE ([Behnood e Gharehveran, 2019](#)).

Apesar da natureza insolúvel dos polímeros à base de PE no asfalto, o polímero se espalha continuamente na matriz asfáltica e melhora as propriedades do asfalto através de baixa reticulação entre as cadeias poliméricas (Fang *et al.*, 2008; Polacco *et al.*, 2005). A altas temperaturas, à medida que o índice de fluidez (MFI) do PE fundido diminui, o desempenho do asfalto modificado aumenta (Yousefi, 2003). A baixas temperaturas, o desempenho do asfalto modificado por PE diminui devido ao aumento da incompatibilidade e dispersão instável à medida que o MFI do PE diminui (Hussein *et al.*, 2005; Yousefi, 2003).

Estudos da morfologia e a estabilidade ao armazenamento de vários asfaltos modificados à base de PE mostram que esse sistema é bifásico e susceptível a separação em duas fases, uma rica em polímero e a outra em asfalto. Portanto, para a aplicação, os ligantes asfálticos modificados com PE requerem uma agitação antes de serem misturados com o agregado (Polacco *et al.*, 2005).

Em geral, a adição de modificadores à base de PE ao ligante de asfalto é conhecida por melhorar as propriedades em tempo de serviço das misturas asfálticas, tais como, resistência à rachaduras de baixa temperatura, rigidez à flexão, resistência à fadiga e impermeabilidade à água (Ahmadinia *et al.*, 2012; Punith *et al.*, 2011; Yuanyuan *et al.*, 2011). Os modificadores à base de PE, também podem ser considerados como modificadores efectivos para melhorar as propriedades de adesão, a resistência termomecânica e a elasticidade dos ligantes asfálticos (Moghaddam *et al.*, 2012).

Embora a inversão de fase dos ligantes de asfalto modificados com PE tenha sido observada quando utilizadas altas concentrações de polímeros (5-15%), as curvas de fluxo indicam que a concentração de polímero não deve exceder 5% do peso do asfalto para aplicações de pavimentação (Fuentes-Audén *et al.*, 2008). A quantidade apropriada de modificadores baseados em PE foi determinada entre 4 wt.% e 6 wt.% do peso do asfalto (Ahmadinia *et al.*, 2012; Punith e Veeraragavan, 2011).

O PE pode ser encontrado em três formas: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) (Porto *et al.*, 2019). Geralmente, polímeros à base de PE diminuem a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) do asfalto devido à sua baixa T<sub>g</sub> e deslocam a região vítrea para temperaturas mais baixas (Fawcett *et al.*, 2002; Fawcett e McNally, 2000; Polacco *et al.*, 2005). No entanto, deve-se notar que, embora os polímeros baseados em PE reduzam a T<sub>g</sub> do sistema final, isso torna os ligantes asfálticos mais

quebradiços. A adição de algum óleo em um sistema ternário alivia essa desvantagem dos PMAs (Yousefi, 2003).

O uso de 2,5 wt.% de PE reciclado (obtido a partir de sacolas de transporte de LDPE) para modificação de aglutinante de asfalto mostrou melhor estabilidade Marshall, módulo resiliente, fadiga e susceptibilidade à humidade (Porto *et al.*, 2019).

O LLDPE é um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina, por isso, mostra uma maior taxa de eficácia na melhoria das propriedades de ligante asfáltico em comparação com outros PEs (Ahmadinia *et al.*, 2012; Punith e Veeraragavan, 2010). No entanto, as misturas asfálticas modificadas com LLDPE mostram menor resistência à fadiga e resistência à corrosão que as misturas asfálticas modificadas com SBS. A modificação de ligantes de asfalto com HDPE, embora mostre melhores propriedades mecânicas em comparação com polímeros como LDPE e SBS, os ligantes de asfalto modificados com HDPE sofrem sérios problemas de separação de fases (Behnood e Gharehveran, 2019).

### 2.3.1.2. Princípios de compatibilidade entre asfalto e polímero

A eficácia da adição de polímeros para melhorar as propriedades do asfalto depende da fonte de asfalto, do tipo de polímero e da concentração de polímero (Behnood e Olek, 2017b, 2017a; Behnood *et al.*, 2016). O polímero misturado deve ser suficientemente compatível com o aglutinante de asfalto para fazer uma mistura homogênea e minimizar o problema de separação de fases durante o armazenamento, transporte, aplicação e serviço. A compatibilidade do polímero e asfalto é difícil de alcançar devido à grande diferença na massa molecular e estrutura, viscosidade e densidade dos constituintes dos PMAs. A diferença de densidade entre o polímero e o asfalto pode causar a formação de espumas das partículas do polímero e levar à separação de fases (Behnood e Gharehveran, 2019). A modificação ideal é obtida quando o polímero conserva sua estrutura interna após a mistura com asfalto, cujas moléculas determinam apenas um inchaço macroscópico da rede do asfalto (Polacco *et al.*, 2015).

O tamanho das partículas de polímero desempenha um papel significativo na obtenção de uma PMA homogênea e estabilizada. Em condições de mistura eficientes e apropriadas, quando o tamanho das partículas do polímero é mantido pequeno, o movimento browniano das partículas do polímero é capaz de compensar o movimento de separação gravitacional e estabilizá-las dentro da



matriz asfáltica (Pérez-Lepe *et al.*, 2007). Por outro lado, geralmente partículas de polímero maiores que 10 µm são eficazes para aumentar a viscosidade do aglutinante de asfalto (Behnood e Gharehveran, 2019).

Polímeros de alto peso molecular podem melhorar significativamente as propriedades dos ligantes asfálticos, no entanto, à medida que o peso molecular dos polímeros aumenta, a compatibilidade da fase polimérica com a matriz asfáltica diminui consideravelmente (Behnood e Gharehveran, 2019; Pérez-Lepe *et al.*, 2007).

A incompatibilidade da fase polimérica com a fase asfáltica pode levar a uma separação de fases a altas temperaturas (Kosma *et al.*, 2018). Do ponto de vista cinético, um sistema de polímero/asfalto é estável a baixas temperaturas. No entanto, à medida que a temperatura aumenta acima de um ponto crítico, o sistema polímero/asfalto tende a segregar (Masson *et al.*, 2003). O mecanismo dessa segregação pode ser a formação de uma emulsão pura, mas no caso de PMAs a formação da emulsão, geralmente é precedida por fenômenos de coalescência e floculação. Portanto, a dispersão mecânica do polímero nem sempre é um método eficaz para a preparação de PMAs (Behnood e Olek, 2017b, 2017a).

A compatibilidade de um sistema asfáltico polimérico depende de diversos factores tais como: a) quantidade e tamanho dos asfaltenos, b) quantidade e tamanho das moléculas do polímero, e c) aromaticidade da fase de maltenos (Becker *et al.*, 2001). Diferentes componentes do asfalto interagem de forma diferente com o polímero. A solubilidade de diferentes componentes do asfalto com um copolímero, p. ex., o SBS foi investigada por Ho *et al.* (1997) e os resultados revelaram que o asfalteno era imiscível com ambos os blocos do copolímero, enquanto o malteno era miscível. Também foi relatado que a razão entre asfalteno e SBS determina a separação macrofásica no sistema SBS/asfalto, enquanto a concentração de malteno afecta a microestrutura em misturas ricas em polímero.

### 2.3.1.3. Condições de mistura entre asfalto e polímero

O processo de mistura do asfalto com polímeros é influenciado por parâmetros tais como a natureza do polímero, a forma física do polímero, a natureza e grau do asfalto, o tipo de equipamento de mistura e o perfil tempo-temperatura durante a mistura (Becker *et al.*, 2001).

O tempo necessário para se obter uma mistura homogênea do polímero e do asfalto varia com o tipo de polímero, sua massa molecular (para borrachas termoplásticas) e com a composição química do polímero. Uma massa molecular mais alta dará origem a tempos de mistura mais longos e vice-versa (Becker *et al.*, 2001; Hunter *et al.*, 2015).

A forma física do polímero influencia o processo de mistura de duas maneiras. Quanto menor o tamanho do polímero, menor deve ser a sua quantidade para obter uma boa dispersão. Além disso, uma vez que o tamanho de partícula menor significa maior área de superfície por unidade de massa de polímero, a penetração do asfalto e o aumento de volume do polímero são facilitados. Os polímeros em pó irão, portanto, dispersar-se e dissolver-se mais rapidamente que os granulados porosos (Becker *et al.*, 2001; Hunter *et al.*, 2015).

O asfalto desempenha um papel complexo no processo de mistura, uma vez que tanto a sua composição como a sua viscosidade afetam o processo. O modo pelo qual os constituintes afetam o processo de mistura não tem sido estudado extensivamente, como foi mencionado anteriormente. Observações gerais indicam que um asfalto deve conter grandes frações de óleo para dissolver e expandir o polímero, e um alto teor de ingredientes condensados para garantir a resistência das misturas de PMA (Becker *et al.*, 2001).

Por outro lado, o asfalto de baixa viscosidade é benéfico na ajuda à pré-dispersão do polímero no próprio asfalto e, subsequentemente, acelera a penetração e intumescimento das partículas do polímero. Uma baixa viscosidade de asfalto na temperatura de mistura melhorará a desintegração do polímero e resultará em uma redução mais rápida do tamanho das partículas (Becker *et al.*, 2001; Hunter *et al.*, 2015).

Existem dois métodos principais para a dissolução do polímero no asfalto, mistura de alto cisalhamento e mistura de baixo cisalhamento. Para uma mistura de baixo cisalhamento, um tanque de mistura simples com um agitador de pá pode ser usado com modificador em pó, sendo a ação confinada ao inchamento e dissolução pelo asfalto. O misturador serve para manter a homogeneidade da composição e uniformidade da temperatura, provando pouca ou nenhuma entrada de calor em si. Na mistura de alto cisalhamento, o tamanho das partículas de polímero são fisicamente reduzidas por cisalhamento mecânico e hidrodinâmico em uma combinação rotor-estator acompanhada de entrada significativa de energia térmica na mistura (Becker *et al.*, 2001).

O processo de mistura ideal deve ser realizado na menor temperatura possível pelo menor tempo possível, correspondendo à incorporação completa do polímero no asfalto, tanto do ponto de vista económico quanto para minimizar qualquer efeito térmico no polímero. Em termos práticos, no entanto, o perfil de tempo-temperatura é uma função do asfalto escolhido, e a sua exigência para alcançar a mobilidade e intumescimento inicial do polímero. Para o SBS, p. ex., temperaturas superiores a 190 °C devem ser evitadas para minimizar os efeitos térmicos no polímero (Becker *et al.*, 2001).

As condições de mistura têm um impacto importante na estrutura e nas propriedades dos ligantes modificados: quanto maior o tempo de mistura, mais fina será a microestrutura. Há, no entanto, um ponto de partida para além do qual a degradação do polímero leva a uma diminuição nas propriedades mecânicas e, mais precisamente, nas possibilidades de deformação a baixa temperatura. Quanto mais alta a temperatura, mais rapidamente esse limiar é atingido (Becker *et al.*, 2001).

Como foi discutido nas secções anteriores, embora a adição de polímeros melhore significativamente as propriedades reológicas e físicas dos ligantes asfálticos, eles podem ter algumas desvantagens, como problemas de separação de fases e baixa resistência ao envelhecimento. A Tabela 3, mostra uma ampla variedade de técnicas que tem sido empregues para superar e/ou mitigar as questões relacionadas à modificação de ligantes de asfalto com polímeros comumente usados. Algumas destas técnicas são apenas aplicáveis ou eficazes na presença de alguns polímeros particulares.

**Tabela 3.** Técnicas ou materiais comumente usados para mitigar as desvantagens dos PMAs

<b>Técnicas</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Funcionalização</b>	Compatibilidade melhorada	Alto custo; Incompatibilidade em alguns casos;
<b>Polímeros reactivos</b>	Compatibilidade melhorada; Propriedades de alta temperatura melhoradas;	Problemas de gelificação; Não é eficaz para melhorar as propriedades à baixa temperatura;
<b>Saturação</b>	Maior resistência ao calor, oxidação e radiação ultravioleta	Problemas de separação de fase; Alto custo
<b>Antioxidantes</b>	Maior resistência à oxidação	Alto custo
<b>Nanomateriais</b>	Propriedades de alta temperatura melhoradas; Melhoria das propriedades de fadiga; Melhor desempenho à baixa temperatura; Compatibilidade aprimorada; Melhor resistência ao envelhecimento	Alto custo; Redução do desempenho à baixa temperatura; Podem facilmente agregar e causar problemas de segregação pontual
<b>Minerais de argila</b>	Estabilidade de armazenamento aprimorada; Maior resistência ao envelhecimento; Propriedades aprimoradas de alta temperatura; Maior resistência à fadiga; Dano de humidade reduzido	Não é eficaz para melhorar as propriedades de baixa temperatura; Difícil de ser idealmente esfoliado;
<b>Bio-óleos e biopolímeros</b>	Ambientalmente amigável; Melhor desempenho em baixa temperatura; Melhor desempenho de fadiga; Melhor resistência à trinca térmica; Temperaturas de mistura e compactação reduzidas; Melhor resistência ao envelhecimento; Separação de fases reduzida; Baixo custo	Potenciais impactos negativos nas propriedades de alta temperatura, aumento do grau de penetração e redução do ponto de amolecimento

Fonte: Adaptado de [Behnood & Gharehveran \(2019\)](#)

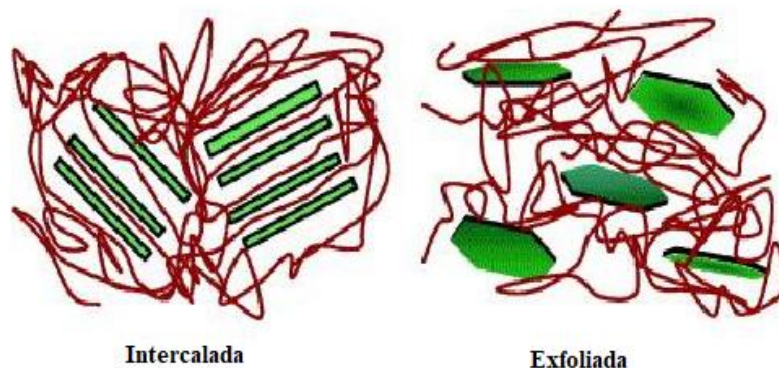
### 2.3.2. Asfalto modificado por nanomateriais

Os minerais de argila têm sido amplamente utilizados como modificadores para ligantes asfálticos puros e PMAs ([Abdullah et al., 2016](#); [Farias et al., 2016](#); [Kosma et al., 2018](#); [Ortega et al., 2017](#)), em ambos os tamanhos macro e nano. No entanto, as nanoargilas são mais preferíveis devido aos seus efeitos superiores nas propriedades do ligante asfáltico ([El-Shafie et al., 2012](#)).

Exemplos de argilominerais que têm sido amplamente utilizados na indústria asfáltica para modificação de ligantes asfálticos incluem montmorilonite (MMT), montmorilonite organofílica (OMMT), caulinite e bentonite. Os minerais de argila comumente usados em PMAs possuem uma estrutura em camadas. Estes minerais argilosos são capazes de se dispersar em camadas individuais após ajustar as suas superfícies hidrofílicas a hidrofóbicas através de reacções de troca iónica (Behnood e Gharehveran, 2019; Kotal e Bhowmick, 2015).

Como mostrado na Figura 6, dois tipos de estruturas podem ser obtidos após misturar os minerais de argila com ligantes asfálticos modificados por polímeros: (a) estrutura intercalada e (b) estrutura exfoliada. A estrutura intercalada ocorre quando o polímero penetra entre as camadas adjacentes da argila e aumenta o espaçamento entre plaquetas. A estrutura exfoliada ocorre quando o polímero penetra completamente entre as plaquetas de argila e as torna extensivamente delaminadas. A estrutura exfoliada é mais eficaz que a estrutura intercalada na modificação das propriedades dos PMAs (Behnood e Gharehveran, 2019; Kotal e Bhowmick, 2015).

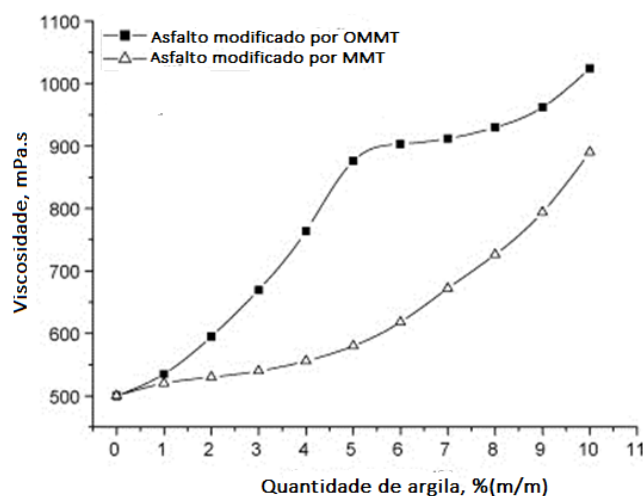
A formação de estruturas exfoliadas é directamente ligada a dispersão e distribuição da nanoargila na matriz do asfalto puro e/ou PMAs. A dispersão adequada das partículas da nanoargila é um componente chave para alcançar melhorias significativas nas propriedades dos ligantes, é alcançada devido alta razão de aspecto que as partículas de nanoargila apresentam (Pacheco-Torgal *et al.*, 2019). Segundo Kotal e Bhowmick (2015), o método de mistura, o tempo e a velocidade desempenham um papel importante para que as nanopartículas sejam dispersas uniformemente na matriz do asfalto.



**Figura 6.** Ilustração esquemática de dois possíveis tipos de estruturas de minerais de polímero/argila termodinamicamente realizáveis. **Fonte:** Adaptado de Behnood e Gharehveran (2019).

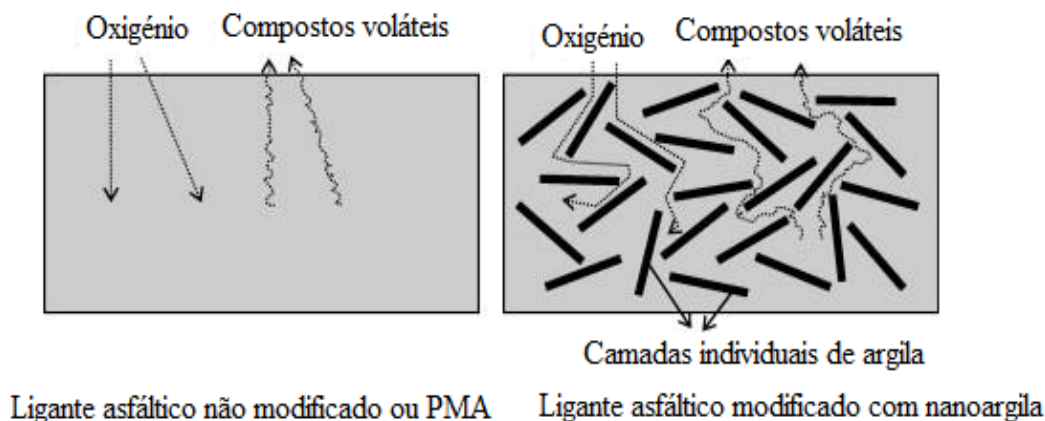
Tanto a MMT quanto a OMMT foram relatados como agentes de sucesso para melhorar as propriedades a temperatura médias e alta dos ligantes de asfalto. No entanto, a OMMT tem mostrado melhores efeitos, uma vez que contribui para a formação da estrutura exfoliada, enquanto a MMT contribui para a formação da estrutura intercalada (Fang *et al.*, 2013b). Embora não tenha sido investigado directamente nos estudos anteriores, a concentração de argila também pode afectar o tipo de estrutura formada (Behnood e Gharehveran, 2019).

A Figura 7 mostra que a viscosidade do ligante asfáltico modificado por OMMT sofre uma mudança de tendência crescente a partir da concentração de argila de 5 wt.%. Isto sugere que concentrações mais altas de nanoargila não permitem uma exfoliação adicional das lamelas, e as propriedades convergem para os valores de asfalto modificados por MMT (Behnood e Gharehveran, 2019).



**Figura 7.** Valores de viscosidade de ligantes asfálticos modificados com MMT e OMMT em função da concentração de argila. **Fonte:** Behnood e Gharehveran (2019).

Por causa de suas restrições geométricas específicas, os minerais de argila podem impedir a penetração de oxigénio no ligante asfáltico e retardar o seu envelhecimento. O mecanismo de aumento da resistência dos ligantes asfálticos modificados por nanoargila é ilustrado na Figura 8. A proporção polímero:argila pode afectar significativamente as propriedades dos asfaltos modificados.



**Figura 8.** O esquema dos efeitos dos minerais argilosos no mecanismo anti-envelhecimento dos PMAs.

**Fonte:** Behnood e Gharehveran (2019).

Estudos confirmam que a adição de nanoargila melhora várias propriedades dos ligantes asfálticos, tais como a resistência à deformação permanente, rigidez e viscosidade. Contudo, as principais funções da nanoargila são aumentar a resistência ao envelhecimento e melhorar a estabilidade durante o armazenamento (Golestani *et al.*, 2012; Liu, *et al.*, 2011). O aumento da resistência ao envelhecimento é resultante da capacidade de criar barreira pelas plaquetas (lamelas) de argila dispersa, enquanto o aumento da estabilidade durante o armazenamento é resultado da redução da diferença de densidade entre o modificador e o ligante asfáltico (Galooyak *et al.*, 2010).

Segundo Kotal e Bhowmick (2015), as tão notáveis melhorias nas propriedades de barreira são atribuídas ao aumento da tortuosidade do caminho de difusão para moléculas penetrantes e redução do teor de borracha amorfa permeável nos nanocompósitos. Este autor apresenta a tortuosidade como a razão entre a distância real  $d'$  que as moléculas penetrantes devem percorrer e a distância que elas percorreriam na ausência das barreiras.

As nanoargilas incorporadas nos ligantes de asfalto modificados com polímero também melhoram várias propriedades tais como resistência à tracção indireta, resistência à fluência e fadiga, e módulo de elasticidade (Kosma *et al.*, 2018; Siddig *et al.*, 2018). Siddig *et al.* (2018) utilizaram misturas de OMMT e EVA para estudar as propriedades físicas e reológicas do ligante de asfalto, sendo que os resultados experimentais indicam que o modificador nanocompósito (OMMT/EVA/asfalto) teve os melhores efeitos nas propriedades reológicas. Além disso este trabalho mostrou que proporções OMMT acima de 5 wt.% conduzem a efeitos de deterioração nas reológicas do ligante asfáltico.

Em outro estudo, realizado por [Golestani et al. \(2015\)](#), os efeitos de três tipos de modificadores nas propriedades físicas e reológicas de ligantes de asfalto e misturas de asfalto foram investigados. Nesse estudo, os modificadores incluíram uma nanoargila, um copolímero SBS e um nanocompósito (SBS e nanoargila). Todos os modificadores aumentaram a resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos e misturas asfálticas. Entre os modificadores estudados, o nanocompósito foi reportado como tendo os melhores efeitos nos resultados dos testes de módulo resiliente, susceptibilidade à humidade.

### 2.3.2.1. Compatibilidade e estabilidade dos nanocompósitos

A compatibilidade do material é o principal factor e a condição necessária para a dispersão uniforme e a estabilidade do compósito ([Kosma et al., 2018](#)). Consequentemente, os pesquisadores estão trabalhando diligentemente e usando meios técnicos apropriados para preparar nanomateriais uniformes e dispersá-los de maneira estável na matriz asfáltica. Infelizmente, os nanomateriais podem agregar-se facilmente, o que causa a segregação local. Isso resulta em uma microestrutura desigual do compósito, levando à distorção do campo de força e, finalmente, afectando os aspectos positivos dos nanomateriais, às vezes resultando em efeitos negativos na propriedade. A falta de dispersão dos nanomateriais adicionados em um estado uniforme por longos períodos (baixa estabilidade) fará com que a microestrutura do compósito mude gradualmente durante o transporte e armazenamento ou na aplicação em um pavimento ([Fang et al., 2013b](#)).

[Fang et al. \(2012\)](#), prepararam nanocompósitos de asfalto/PE (sacos de leite reciclados)/OMMT e obtiveram resultados encorajadores. Neste estudo, as imagens obtidas da micrografia de fluorescência do asfalto modificado com 8 wt% de polímero reciclado e 2 wt% OMMT mostrou que as partículas de PE se dispersaram uniformemente no asfalto de base porque as cadeias moleculares de PE foram adsorvidas pela energia superficial forte do OMMT.

Outro estudo, realizado por [Kosma et al. \(2018\)](#), mostrou que a adição da nanoargila *Cloisite 20A* melhorou a dispersão do SBS e da borracha reciclada. Essa boa dispersão dos modificadores na matriz do asfalto foi relacionada com o módulo  $G^*$ , sendo que maiores valores de módulo nos nanocompósitos podem ser atribuídos à melhor dispersão dos aditivos poliméricos, que é potencializada pelas nanopartículas de argila. Esse estudo mostra que, a nanoargila desempenha um papel duplo: compatibilizante entre os dois polímeros e asfalto e como reforço mecânico.



### 2.3.2.2. Resistência ao envelhecimento dos nanocompósitos

Quando o asfalto envelhece, endurece e torna-se quebradiço e, assim, uma pista de asfalto parecerá estar prematuramente danificada. O envelhecimento do asfalto é uma das principais razões para a destruição do pavimento, que pode ser dividida em duas etapas: o envelhecimento a curto prazo e o envelhecimento a longo prazo. O envelhecimento de curta duração é causado pelo aquecimento do asfalto na pavimentação da estrada, e o envelhecimento a longo prazo é gerado pela acção combinada da oxidação térmica, iluminação, precipitação e as cargas de tráfego na vida útil do pavimento asfáltico. O envelhecimento de um PMA inclui não só o envelhecimento do asfalto, mas também a degradação do polímero (Fang *et al.*, 2013a).

A excelente resistência ao envelhecimento do asfalto modificado deriva da sua boa compatibilidade e estabilidade, pelo que a compatibilidade e estabilidade são a premissa das propriedades antienvelhecimento do asfalto modificado. Além disso, o padrão de distribuição da nanoargila no asfalto modificado também melhora a resistência ao envelhecimento. A OMMT melhora a resistência ao envelhecimento do asfalto modificado e, assim, prolonga a vida útil do pavimento asfáltico modificado (Abdullah *et al.*, 2016; Galooyak *et al.*, 2010; Kosma *et al.*, 2018).

### 2.4. Optimização das proporções de mistura

Um dos estágios mais críticos de um trabalho científico é a metodologia de optimização de parâmetros experimentais relevantes. Para entender melhor os processos que são monitorados em uma pesquisa específica é de extrema importância a observação dos efeitos das variáveis e da interacção entre eles (Smucker *et al.*, 2018). O processo de optimização visa encontrar os níveis óptimos de variáveis de resposta, e pode ser feita passo-a-passo e/ou por desenho experimental (DOE) (Lundstedt *et al.*, 1998; Montgomery e Runger, 2014).

Na optimização passo-a-passo as variáveis são alteradas por vez, mantendo os outros factores constantes, conseqüentemente uma das desvantagens desta técnica de optimização mostra-se ineficaz quando há interacção entre os factores (Montgomery, 2013). Além disso, outra desvantagem a levar em conta é a necessidade de muitas experiências quando o número de factores a examinar é elevado (Lundstedt *et al.*, 1998). O DOE, por outro lado, permite que vários factores de entrada sejam manipulados simultaneamente para determinar seu impacto na resposta desejada (Montgomery, 2013).

Ao processar vários factores de entrada simultaneamente, o DOE pode identificar interacções importantes que podem ser perdidas ao tentar um factor de cada vez (Montgomery, 2013). Este método estatístico é fundamental para implementação e interpretação de dados usados para estabelecer quais variáveis são importantes no processo e em que condições essas variáveis devem operar para alcançar a resposta desejada (Montgomery, 2013; Montgomery e Runger, 2003). No desenho experimental, todas as combinações podem ser investigadas (desenho factorial completo) ou apenas uma parte das combinações possíveis (desenho factorial fraccionário) (Montgomery, 2013).

#### 2.4.1. Desenho experimental de Taguchi

Um desenho experimental de Taguchi ou desenho ortogonal de Taguchi (DOT) é um desenho factorial altamente fraccionado e envolve o estudo de qualquer sistema dado por um conjunto de variáveis independentes (factores) sobre uma região específica de interesse (níveis) (Das Mohapatra *et al.*, 2009). Essa abordagem também facilita a identificação da influência de factores individuais e o estabelecimento da relação entre variáveis e condições operacionais (Lundstedt *et al.*, 1998). Em um DOT reconhece-se que nem todos os factores que causam variabilidade podem ser controlados, e esses factores incontroláveis são chamados de factores de ruído (Montgomery, 2013). Os DOTs procuram identificar factores controláveis (factores de controlo) que minimizam o efeito dos factores de ruído. Durante a experiência, o pesquisador manipula factores para forçar a ocorrência de variabilidade e, em seguida, determina as configurações de factor de controlo ideais que tornam o processo ou produto robusto ou resistente à variação dos factores de ruído (Das Mohapatra *et al.*, 2009).

Os desenhos de Taguchi usam matrizes ortogonais, que estimam os efeitos dos factores na média e variação da resposta. Uma matriz ortogonal significa que o desenho é balanceado de forma que os níveis dos factores sejam ponderados igualmente. Por causa disso, cada factor pode ser avaliado independentemente de todos os outros factores, de forma que o efeito de um factor não afecte a estimativa de outro factor. Isso pode reduzir o tempo e o custo associados ao experimento quando desenhos fraccionados são usados (Montgomery, 2013).

Um DOT concentra-se principalmente nos efeitos principais, e os resultados da análise experimental usando a análise de variância (ANOVA) e os gráficos são usados para determinar

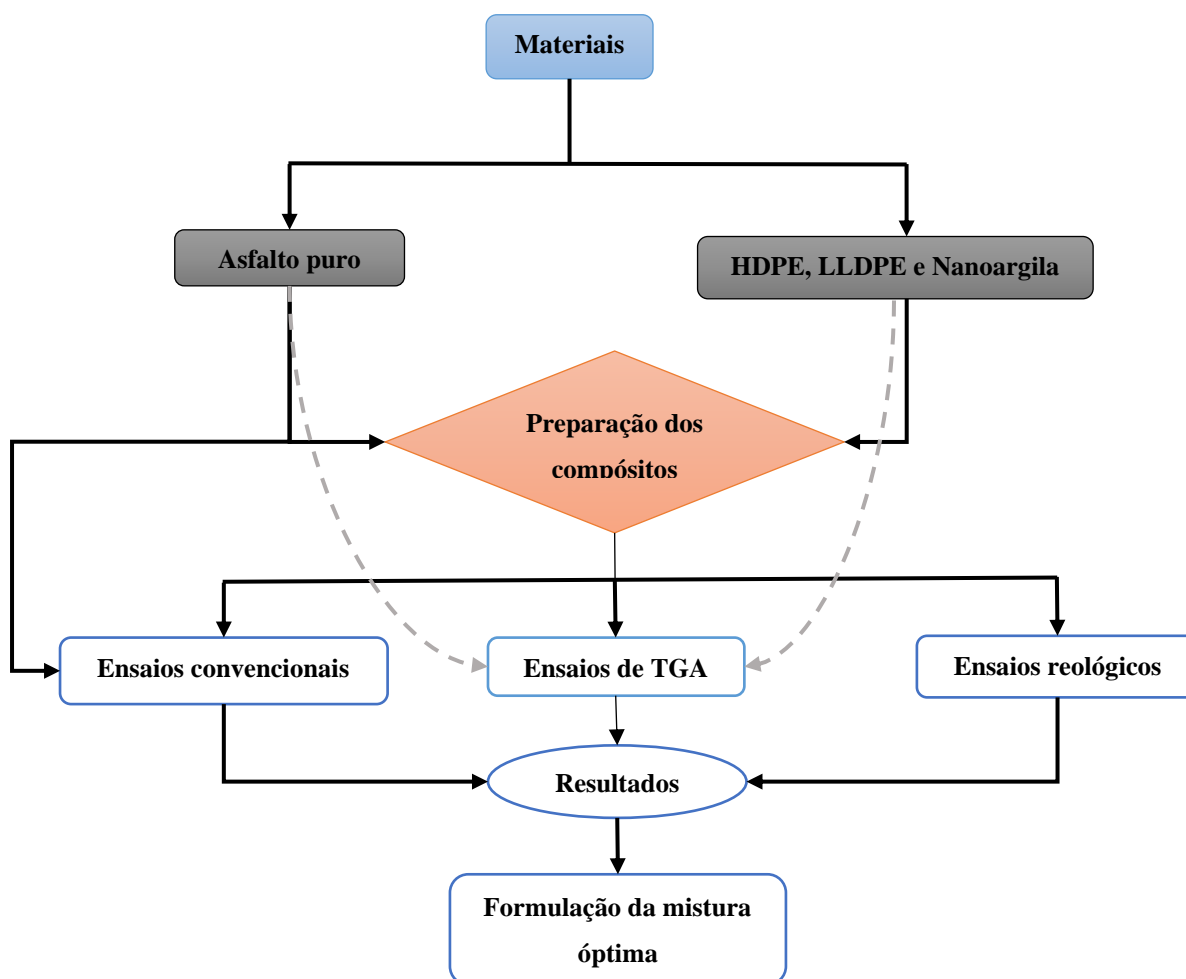
quais factores e interações são importantes e avaliar como eles afectam as respostas. Os DOTs possuem a notação L (número) (número<sup>expoente</sup>), em que L (número) corresponde ao número de experiências; número é a quantidade de níveis de cada factor e expoente é o numero de factores. P. ex., um L27 (3<sup>13</sup>) significa que o DOT tem 27 experiências por se executar e 13 factores com 3 níveis (Montgomery, 2013).

Os desenhos de Taguchi, geralmente utilizam um processo de optimização de 2 etapas. Na etapa 1, usa-se a relação sinal-ruído para identificar os factores de controlo que reduzem a variabilidade. Na etapa 2, identifica-se os factores de controlo que movem a média para o alvo e têm um efeito pequeno ou nenhum efeito na relação sinal-ruído (S/N). Os valores mais altos da relação sinal-ruído (S/N) identificam as configurações do factor de controle que minimizam os efeitos dos fatores de ruído. A relação sinal-ruído mede como a resposta varia em relação ao valor nominal ou de destino sob diferentes condições de ruído (Effertz *et al.*, 2017).

A análise ortogonal pode seguir o processo: (1) os índices de desempenho importantes são determinados; (2) o factor de teste chave para o índice de desempenho importante pode ser seleccionado de acordo com o valor do intervalo; (3) o melhor nível do factor de teste seleccionado pode ser determinado de acordo com as tendências de mudança do factor de teste seleccionado (vide Figura 30); (4) a melhor fórmula pode ser determinada de acordo com o factor-chave de teste e o melhor nível de teste (Montgomery, 2013).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental foi realizada em quatro (4) instituições a saber: Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM), Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, Instituto de Materiais Aplicados da Universidade de Pretória e no laboratório CSIR *Advanced Materials Testing Laboratory* da África do Sul. A Figura 9 apresenta a sequência experimental empregue na execução do presente trabalho. O objecto desta investigação consistiu no estudo da modificação do asfalto por HDPE, LLDPE e nanoargila *Dellite 43B* avaliada a partir do comportamento reológico e térmico dos nanocompósitos produzidos. No desenvolvimento do trabalho experimental foi formulado um desenho de estudo ortogonal L4 ( $2^2$ ) por forma a determinar a melhor composição produzida.



**Figura 9.** Fluxograma dos ensaios laboratoriais.

### 3.1. Materiais e reagentes

O ligante asfáltico convencional empregue como matriz inicial para a formulação dos compósitos corresponde a um ligante grau 50-70, proveniente da *Puma Energy*. Os modificadores usados HDPE, LLDPE e nanoargila *Dellite 43B* (Figura 10) produzidos e distribuidos pela Sasol (Sasolburg, South Africa). As propriedades dos materiais usados para a modificação do asfalto são apresentadas nas Tabela 4.

**Tabela 4.** Propriedades dos materiais

Propriedades	Valores	
<b>Asfalto (50/70)</b>		
Penetração (1/10 mm)	54	
Ponto de amolecimento anel e bola (°C)	47	
Índice de penetração	-1,96	
Viscosidade (Pa.s)		
a 60 °C	166	
a 135 °C	0,248	
Ductilidade a 25°C, cm	>100	
	<b>HDPE</b>	<b>LLDPE</b>
Diâmetro médio das partículas, mm	0,8	0,8
Densidade, 3g/cm <sup>3</sup>	0,956 – 0,963	0,915 – 0,95
Temperatura de deflexão (a 0.46 Mpa), °C	75 – 85	35 – 42
Ponto de fusão, °C	130 – 135	115 – 135°C
Índice de Fluidez, g/10min	0,05 – 0,43	2 – 5
<b>Nanoargila Dellite 43B</b>		
Humidade, %	3	
Conteúdo de impurezas, %	<1	
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	1.6	
Tamanho das partículas, µm	7-9	
Modificador orgânico	Di(Sebo hidrogenado)metil amonio	



**Figura 10.** Aspecto físico dos modificadores. a) HDPE; b) LLDPE; c) Nanoargila *Dellite 43B*.

### 3.2. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas usando um misturador de alto cisalhamento IKA® EUROSTAR 20 (Figura 11) por um tempo de mistura de 1.5 h. Inicialmente, aproximadamente 1000 g de asfalto puro foram aquecidos a 170 °C numa estufa. De seguida, o material foi colocado no misturador e deixou-se estabilizar a temperatura de 180°C e velocidade de 5000 rpm durante 30 min.

Os polímeros (HDPE/LLDPE) foram gradualmente adicionados a uma velocidade de 5 g/min e a mistura agitada durante 30 min nas mesmas condições. Mantendo-se as mesmas condições operacionais, a nanoargila foi adicionada gradualmente a uma taxa de 5 g/min e a mistura foi agitada por mais 30 min. Os teores de modificação do ligante asfáltico foram definidos de acordo com a revisão de literatura (Ameri *et al.*, 2017; Becker *et al.*, 2001; Galooyak *et al.*, 2010; Golestani *et al.*, 2012; Kosma *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2015.). Assim, o teor de modificação com a nanoargila foi fixado em 2 e 3 wt.%.



**Figura 11.** Misturador de alto cisalhamento IKA® EUROSTAR 20\*.

Nesta pesquisa, preparou-se um total de 7 ligantes asfálticos modificados (Tabela 5). Foram conduzidas modificações, de modo isolado, pela nanoargila *Dellite* 43B (AN3) e pelos polímeros HDPE e LLDPE, em teores de 3%, amostras AH3 e AL3, respectivamente. As modificações restantes foram realizadas de modo simultâneo, misturando-se a *Dellite* 43B com cada um dos polímeros, variando-se os teores de modificação de 2 a 3% para *Dellite* 43B e mantendo 3% para os polímeros HDPE (AH3N2 e AH3N3) e LLDPE (AL3N2 e AL3N3).

\*O esquema de preparação das misturas é completado pelo recipiente de aço usados como reactor de preparação.

**Tabela 5.** Códigos para amostras de asfalto modificado com polímero/argila.

Mistura	Código	Massas, g		
		Asfalto	HDPE/LLDPE	Dellite 43B
Asfalto não modificado	Asfalto puro	990,52	0,00	0,00
Asfalto + 3% Nanoargila	AN3	1100,2	0,00	33,01
Asfalto + 3% de HDPE	AH3	1000,3	30,00	0,00
Asfalto + 3% de LLDPE	AL3	980,75	29,42	0,00
Asfalto + 3% HDPE + 2% Nanoargila	AH3N2	1153,45	34,60	23,10
Asfalto + 3% HDPE + 3% Nanoargila	AH3N3	970,53	29,12	29,12
Asfalto + 3% LLDPE + 2% Nanoargila	AL3N2	1130,38	33,91	22,61
Asfalto + 3% LLDPE + 3% Nanoargila	AL3N3	1200,25	36,01	36,01

### 3.3. Procedimentos experimentais

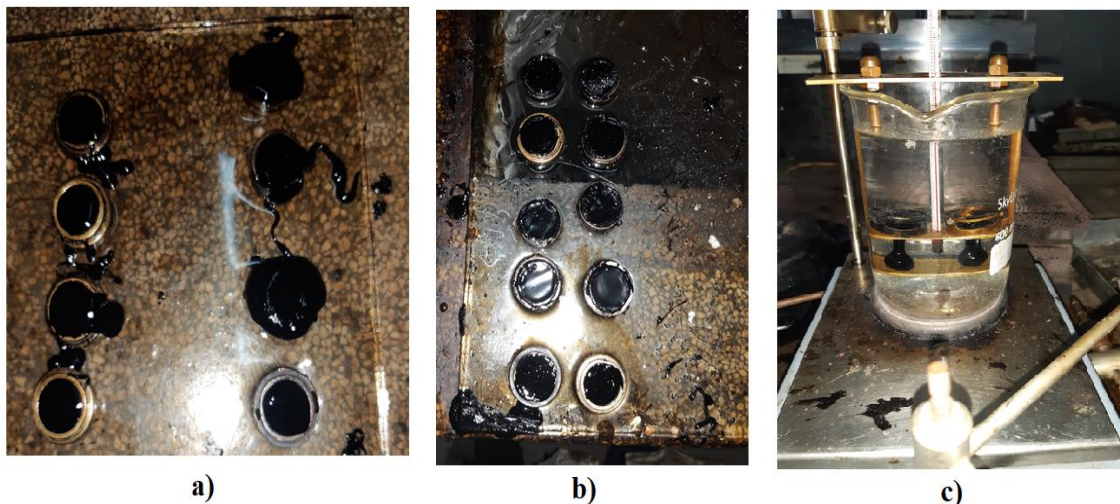
#### 3.3.1. Ensaios de consistência dos ligantes asfálticos

Os testes de consistência usados para caracterizar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos incluem os testes de pontos de amolecimento, penetração, ductilidade e viscosidade.

##### 3.3.1.1. Ensaio de Ponto de amolecimento

O teste do ponto de amolecimento foi conduzido de acordo com a norma ASTM-D36 (*American Society for Testing and Materials [ASTM], 2009a*). Para este ensaio, as amostras foram aquecidas em uma estufa à temperatura de  $102 \pm 3$  °C até tornarem-se fluídas e derramou-se nos anéis de latão sob uma superfície de vidro, previamente limpa com glicerina (Figura 12a). Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente por 30 min e removeu-se o excesso de asfalto nos anéis com ajuda de uma espátula quente (Figura 12b).

Após o preparo dos provetes, levou-se os anéis de latão cheios com os ligantes asfálticos e suspendeu-se num copo cheio de água. Colocou-se uma esfera, de dimensões especificadas na norma, no centro da amostra. Estabilizou-se a temperatura do banho para 5 °C com gelo e o banho foi de seguida aquecido a uma velocidade de 5 °C/min e a amostra amolecida. Quando o asfalto amolecido afundou no anel e tocou na placa inferior do aparato do teste, registou-se nesse momento a temperatura como o ponto de amolecimento, como mostra a Figura 12c.



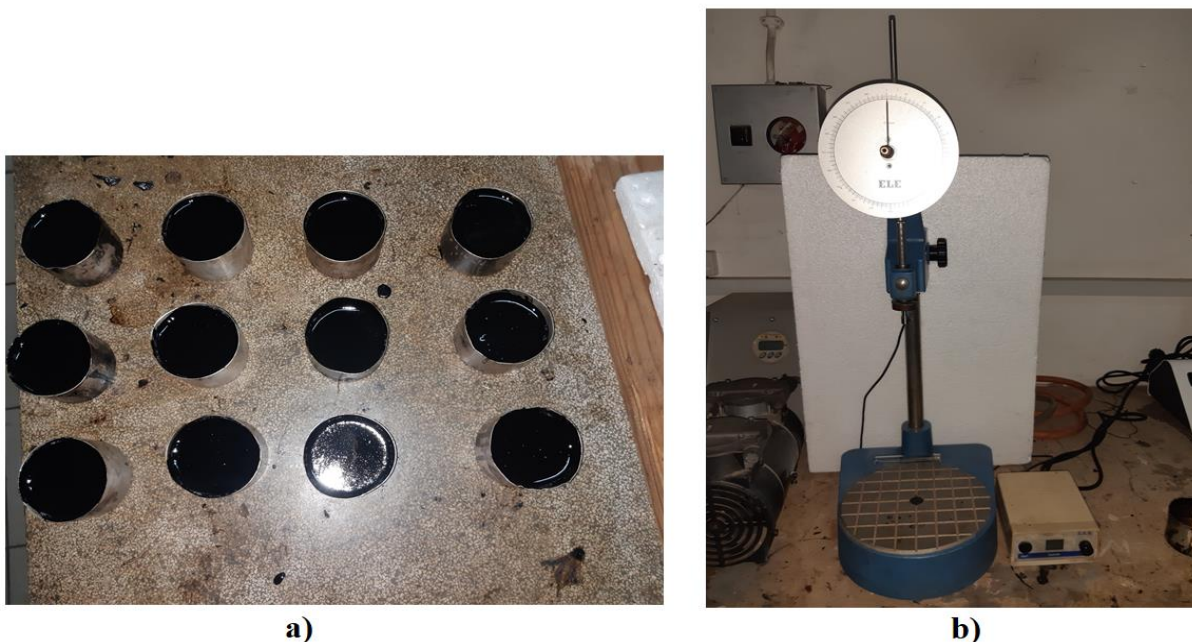
**Figura 12.** Ensaio de ponto de amolecimento. a) anéis com excesso de asfalto; b) anéis após corte do excesso de asfalto; c) fim do ensaio.

### 3.3.1.2. Ensaio de penetração

O teste de penetração foi realizado em conformidade com a norma ASTM-D5 (ASTM, 2009b). Neste ensaio, para a preparação dos provetes, as amostras foram aquecidas na estufa à temperatura de  $102\pm 3$  °C até tornarem-se fluídas e encheu-se os provetes. Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente por 30 min e colocou-se os provetes num banho de água controlado na temperatura de  $25\pm 1$  °C durante 24 h (Figura 13b). Os provetes foram colocados em copo cheio de água onde a temperatura foi mantida a  $25\pm 1$  °C.

A amostra foi, em seguida, colocada debaixo de uma agulha com o tamanho especificado na norma. A agulha foi carregada com um peso de 100 g e penetrou-se a amostra durante 5 s. A profundidade de penetração foi registada como resultado de penetração. A Figura 13a mostra o penetrómetro usado durante a realização do teste.





**Figura 13.** Ensaio de penetração. a) provetes em arrefecimento a temperatura ambiente; b) penetrómetro.

Para cada amostra de ligante asfáltico preparado realizou-se 3 réplicas dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento, sendo que os resultados obtidos foram reportados em termos de intervalo de confiança com nível de confiança 95% (vide Tabelas A-1 e A-2, Anexo A). Os cálculos dos parâmetros estatísticos foram realizados segundo as equações patentes na Tabela B-1 do anexo B.

### 3.3.1.3. Ensaio de ductilidade

O teste de ductilidade a 25 °C foi realizado de acordo com a norma ASTM-D113 (ASTM, 2017). O espécime foi preparado por moldes do tipo "∞" e isolado num banho de água (pia) à temperatura constante. O molde do ensaio foi fixado na máquina de ductilidade e depois iniciada. A distância máxima medida do corpo de prova antes que quebre foi considerada como ductilidade. O ensaio foi executado à temperatura de 25 °C com uma velocidade de estiramento de 50 mm/min. A imagem do ductilómetro usado para a determinação da ductilidade dos ligantes é apresentada na Figura 14.



**Figura 14.** Ductilómetro usado nos ensaios.

#### **3.3.1.4. Ensaio de viscosidade dinâmica**

Os ensaios de viscosidade a 165 °C foram realizados de acordo com ASTM-D4402 (ASTM, 2002), utilizando um viscosímetro rotacional. O tempo decorrido após a saída de 50 mL de amostra foi registrado como viscosidade a 165 °C. A Figura 15 apresenta a imagem do viscosímetro que foi empregado para a realização dos ensaios.



**Figura 15.** Viscosímetro Brookfield.

### 3.3.2. Ensaios de durabilidade dos ligantes asfálticos

As amostras dos ligantes asfálticos foram envelhecidas num forno de película fina rolante (RTFOT) de acordo com o método especificado na norma ASTM-D2872 (ASTM, 1997). Em primeiro lugar, 35 g do asfalto, previamente amolecidos, foram vertidos numa garrafa de vidro aberta de 140 mm de altura e 64 mm de diâmetro. Depois, a garrafa da amostra foi inserida num forno rotativo a uma velocidade de 15 rpm enquanto o ar quente era soprado a um fluxo de 4000 mL/min. Finalmente, após 75 min de envelhecimento, foram testadas variações de massa da amostra, ductilidade a 25 °C, viscosidade a 165 °C.

As propriedades anti-envelhecimento dos ligantes asfálticos foram avaliadas pela percentagem de perda ou ganho de massa, pelo índice de viscosidade (VAI) e retenção da ductilidade determinados através das equações Eq. (7)-(9).

$$M_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (7)$$

onde  $M_m$  é a mudança de massa na amostra, em %;  $m_o$  é a massa da garrafa do teste, em g;  $m_1$  é a massa da garrafa e amostra antes do RTFOT, em g;  $m_2$  é a massa da garrafa e amostra depois do RTFOT, em g.

$$VAI(\%) = \left( \frac{V_{\text{depois}} - V_{\text{antes}}}{V_{\text{antes}}} \right) \times 100\% \quad (8)$$

onde  $V_{\text{depois}}$  e  $V_{\text{antes}}$  representam as viscosidades dinâmicas dos ligantes asfálticos a 165 °C depois e antes do ensaio RTFOT, respectivamente.

$$\text{Retenção de ductilidade } (\%) = \frac{D_{\text{depois}}}{D_{\text{antes}}} \times 100\% \quad (9)$$

onde  $D_{\text{depois}}$  e  $D_{\text{antes}}$  representam as ductilidades a 25 °C dos ligantes asfálticos depois e antes do ensaio RTFOT, respectivamente.

### 3.3.3. Análises térmica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada usando um instrumento TA, modelo STA 6000 TGA/DSC, que possui uma faixa de temperatura de trabalho de 25 a 1500 °C. As amostras foram aquecidas de 25°C até 600°C, como uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera inerte com uma taxa de fluxo de nitrogénio de 100 mL/min. Para cada um dos testes realizados foram utilizadas 15-20 mg de amostra. Como mencionado, os dados cinéticos da decomposição dos ligantes asfálticos preparados, a energia de activação e o factor pré-exponencial foram determinados usando o modelo de *Coats-Redfern* (Eq. (10)).

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E_a} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2,303RT} \quad (10)$$

onde  $T$  denota a temperatura absoluta,  $\beta$  o símbolo da taxa de aquecimento linear (10 °C/min),  $A$  corresponde ao factor pré-exponencial,  $E_a$  representa a energia de activação,  $R$  a constante de gases (8,3145 J/K mol) e  $\alpha$  denota a fracção da amostra decomposta em qualquer instante do tempo [é determinada pela Eq. (6), ver secção 2.2.3.1]. A energia de activação e o factor pré-exponencial são determinados a partir do declive ( $m$ ) e da interceptação ( $b$ ) do gráfico de  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  versus  $\frac{1000}{T}$  (ver Figura 31), respectivamente.

$$E_a = -2.303 \times R \times m \quad (11)$$

$$A = \frac{\beta E_a}{RT^2} \times \exp(b) \quad (12)$$

Adicionalmente com os valores  $E_a$  e de  $A$  foram determinados parâmetros termodinâmicos do processo de decomposição dos ligantes preparados, tais como a variação da entropia, entalpia e energia livre de Gibbs de acordo com as equações Eq. (13), (14) e Eq. (15).

$$\Delta S = R \times \ln\left(\frac{A \times h}{K \times T}\right) \quad (13)$$

$$\Delta H = E_a - RT \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

onde,  $h$  é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J s),  $K$  é a constante de Boltzmann ( $1,37 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>). A Temperatura utilizada para estes cálculos corresponde à temperatura de decomposição final.

### 3.4. Formulação da mistura ótima

A fim de determinar a formulação ótima e reduzir o número de experiências no laboratório, neste estudo, foi realizado um experimento ortogonal L4 (2<sup>2</sup>) usando o software Minitab para estudar os efeitos dos factores polímeros (HDPE e LLDPE) e a nanoargila *Dellite 43B* (2% e 3%) no ponto de amolecimento, penetração, e viscosidade a 165 °C. Cada linha da Tabela 6 representa as condições de ensaios com os níveis dos factores.

**Tabela 6:** Layout experimental para o desenho ortogonal L4

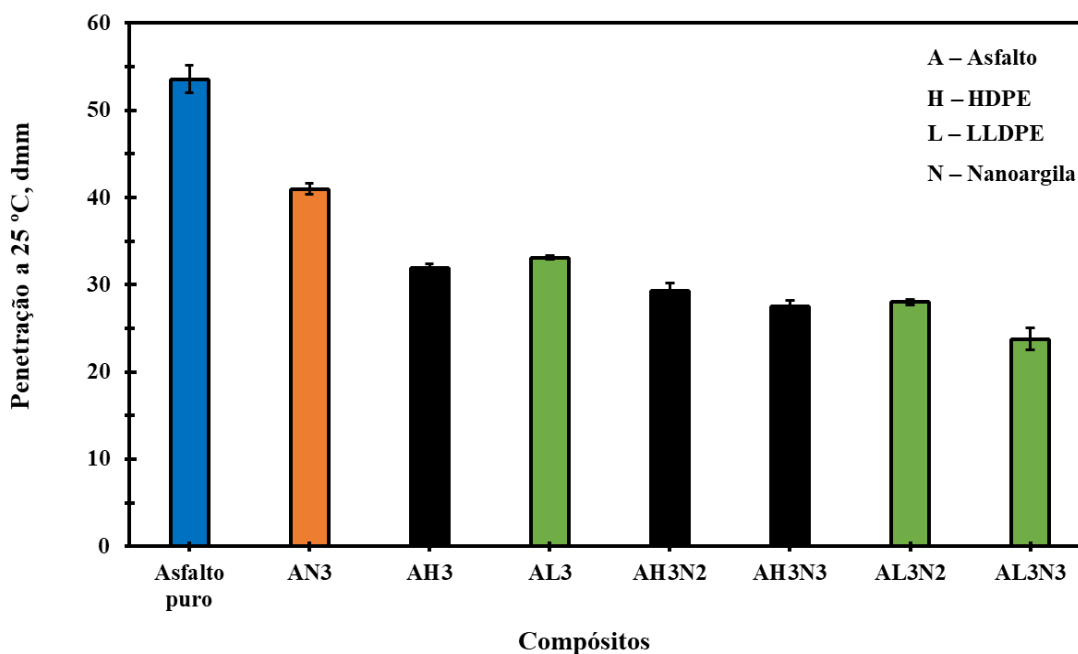
Ensaio	Factores	
	Polímero	%Nanoargila
1	HDPE	2%
2	HDPE	3%
3	LLDPE	2%
4	LLDPE	3%

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Análise reológica

#### 4.1.1. Penetração e ponto de amolecimento

O efeito da adição da nanoargila nas propriedades físicas do asfalto virgem e do asfalto modificado por polímero (PMA) é avaliado em termos de penetração e ponto de amolecimento, e os resultados são apresentados nas Figuras 16 e 17. A penetração é uma representação da consistência do asfalto, reflectindo as propriedades reológicas do asfalto e indicando a viscosidade do asfalto na temperatura de teste. Nota-se que a adição da nanoargila *Dellite 43B* (NA) e dos dois polímeros HDPE e LLDPE diminui a penetração do asfalto puro.

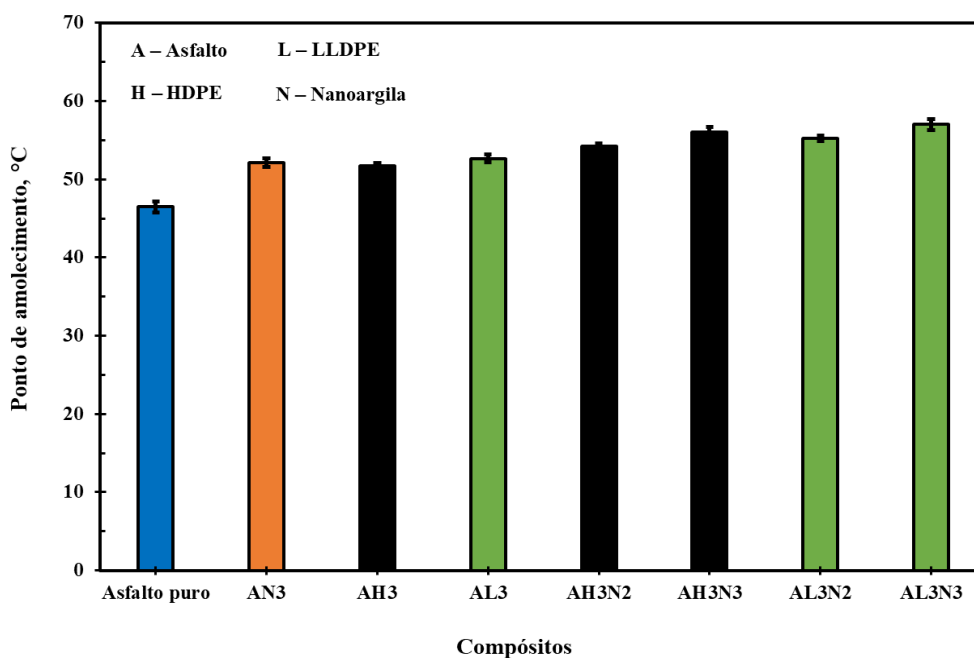


**Figura 16.** Resultados dos ensaios de penetração das misturas asfálticas.

A Figura 16 mostra que a penetração das misturas contendo HDPE diminui de  $31,89 \pm 0,51$  dmm para  $29,67 \pm 1,45$  e  $27,56 \pm 0,69$  dmm com a adição de 2% e 3% de NA, respectivamente. O mesmo efeito é evidenciado nas misturas asfálticas contendo LLDPE, a penetração diminui de  $33,11 \pm 0,19$  para  $28,00 \pm 0,33$  e  $23,78 \pm 1,26$  dmm quando se adiciona 2% e 3% de NA, respectivamente. Assim, independentemente do tipo de polímero usado a NA tende a diminuir a penetração do PMA. O PMA com 3% de HDPE apresentou menor penetração em relação ao PMA

com 3% LLDPE, contudo, com a adição da NA, o compósito ternário (asfalto modificado por polímero e nanoargila) com 3% de LLDPE, apresentou menor penetração ( $23,78 \pm 1,26$  dmm), sendo esta a menor penetração encontrada. De acordo com [Lesueur \(2009\)](#) as misturas são consideradas duras quando apresentam uma penetração abaixo de 30 dmm, assim das as misturas preparadas apenas os compósitos ternários apresentaram essa característica.

O ponto de amolecimento define o comportamento plástico do asfalto e reflecte a estabilidade do asfalto à altas temperaturas. Geralmente, quanto mais alto o ponto de amolecimento mais estável é o asfalto à alta temperatura ([Fang et al., 2013a](#)).



**Figura 17.** Resultados dos ensaios de ponto de amolecimento das misturas asfálticas.

A Figura 17, mostra que o ponto de amolecimento das misturas contendo 3% de HDPE aumentou de  $51,75 \pm 0,35$  °C para  $54,25 \pm 0,35$  e  $56,00 \pm 0,71$  °C quando se adiciona 2 e 3% de NA, respectivamente. Por outro lado, o ponto de amolecimento na mistura contendo 3% de LLDPE aumentou em cerca de 2,57 e 4,32 °C, quando se adiciona 2 e 3% de NA, respectivamente. Assim, os nanocompósitos preparados são mais estáveis à alta temperaturas comparadas ao asfalto não modificado.

Segundo [Lesueur \(2009\)](#), os asfaltos duros apresentam geralmente uma temperatura de amolecimento próxima de 60 °C, enquanto os asfaltos mais moles apresentam tipicamente uma

temperatura de amolecimento em torno de 40 °C. Assim todas misturas preparadas possuem características duras. Estes resultados são considerados positivos pois um aumento na temperatura de amolecimento evidencia uma maior resistência à deformação permanente (Galooyak *et al.*, 2010).

Diversos estudos revelaram resultados similares aos encontrados nesta pesquisa, porquanto a adição da nanoargila diminui a penetração e aumenta o ponto de amolecimento, tanto do asfalto não modificado (El-Shafie *et al.*, 2012, 2015; Jahromi e Rajaei, 2013; Jahromi e Khodaii, 2009), assim como do asfalto modificado por polímeros (Golestani *et al.*, 2012; Jasso *et al.*, 2012, 2013; Polacco *et al.*, 2008).

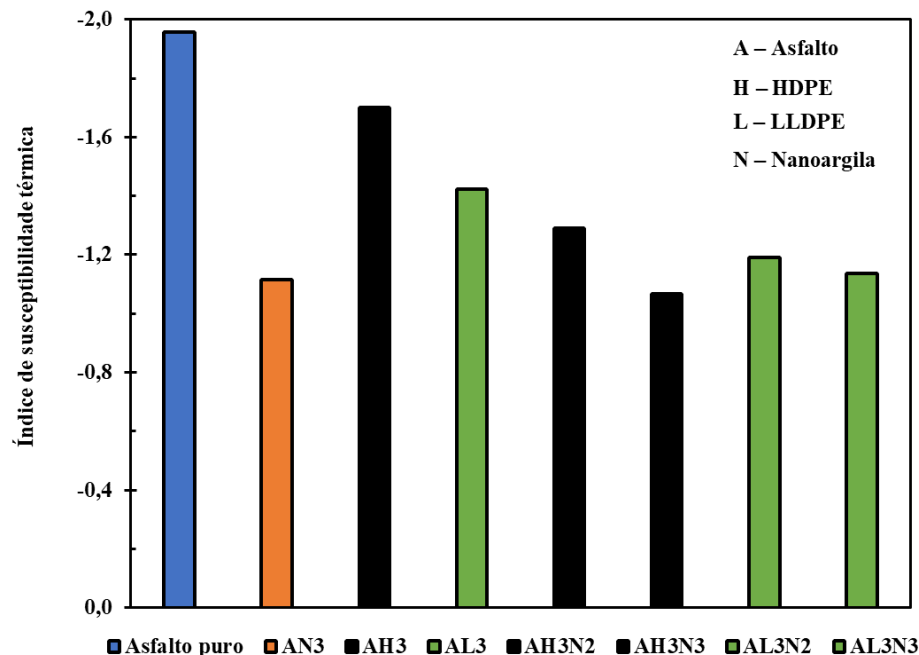
A penetração e o ponto de amolecimento mudaram dependendo do tipo de compósito, provavelmente uma indicação de que HDPE/nanoargila e LLDPE/nanoargila poderiam ser dispersos de forma diferente na matriz do asfalto. Pelos resultados, o LLDPE/nanoargila pareceu apresentar um efeito superior ao HDPE/nanoargila. Isso pode ser devido à uma melhor dispersão no asfalto, mostrando que as cadeias do LLDPE foram mais eficientes na intercalação da argila ou mesmo formando uma estrutura exfoliada. Estes factos são suportados pelas observações feitas Farias *et al.* (2016). Contudo, a diminuição excessiva da penetração (endurecimento do asfalto) pode levar ao aparecimento de trincas ou fissuras em condições severas de temperaturas devido à precipitação e agregação do excesso de nanoargila não exfoliada, levando à destruição da estrutura elástica de ambos, i.e., do asfalto não modificado e PMAs (Galooyak *et al.*, 2010; Golestani *et al.*, 2012).

#### 4.1.2. Índice de susceptibilidade térmica

A Figura 18 apresenta os resultados do PI para as misturas asfálticas preparadas. Nota-se que o PI aumenta quando o ponto de amolecimento aumenta e a penetração diminui, porém é mais sensível ao ponto de amolecimento.

Em geral, o PI varia entre -2,6 e 8 quando se incluem todos os tipos de asfalto (incluindo os queimados). Mas, normalmente, o intervalo de PI para asfalto usado para pavimentação é entre -2 e 2 (Lesueur, 2009). Assim todas as misturas preparadas apresentam valor de PI dentro do intervalo aceitável para a pavimentação. Além disso, valores de PI mais altos indicam susceptibilidade térmica mais baixa (Golestani *et al.*, 2012, 2015).





**Figura 18.** Resultados do índice de susceptibilidade térmica das misturas preparadas.

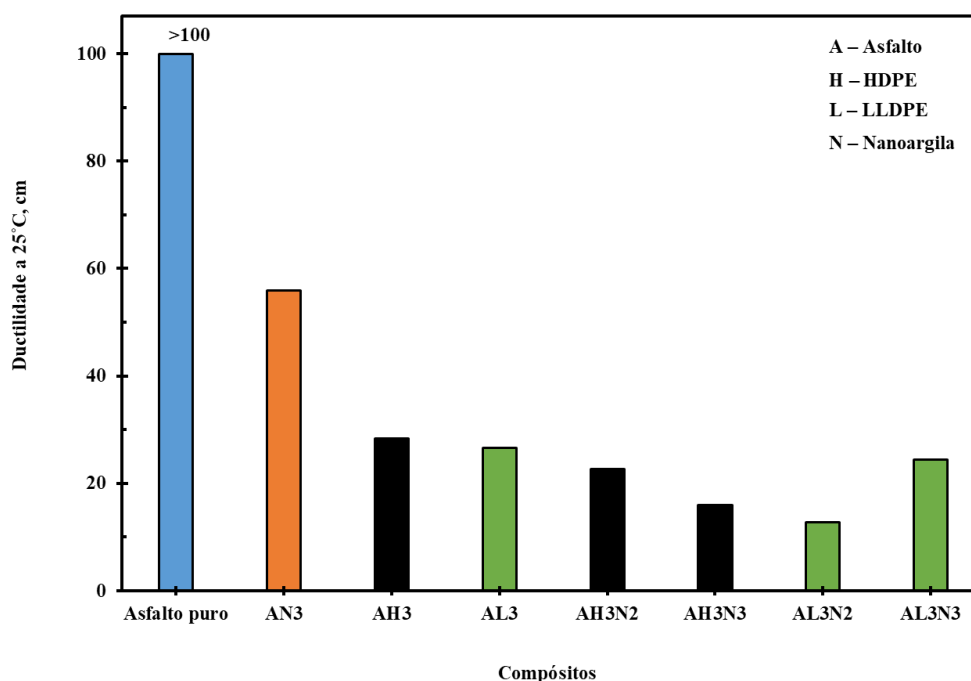
Conforme mostrado na Figura 18, os nanocompósitos ternários exibem maior valor de PI em comparação ao ligante original e aos PMAs correspondentes, o que representa menos susceptibilidade à temperatura. Como resultado, estes nanocompósitos podem ser usados em uma faixa mais ampla de temperatura do pavimento, uma vez que, de acordo com [Lesueur \(2009\)](#), asfaltos pouco susceptíveis tornam-se duros e quebradiços, em condições de baixas temperaturas e, asfaltos muito susceptíveis modificam sua consistência para pequenas variações de temperatura.

O PI é considerado um bom indicador do tipo de estrutura do asfalto que compõe o asfalto, sendo que valores de PI maiores que 2 indicam a presença de uma estrutura do tipo gel e valores de PI menores que 0 indicam uma estrutura tipicamente em sol. Os valores de PI encontrados sugerem estruturas moleculares em sol, evidenciando que o processo de modificação não alterou a estrutura interna do asfalto.

#### 4.1.3. Ductilidade

Os resultados da ductilidade a 25 °C para as amostras preparadas neste estudo são apresentados na Figura 19. Nota-se que a adição de 3% dos polímeros HDPE e LLDPE diminuem a ductilidade do asfalto de >100 cm para cerca de 28,3 e 26,6 cm, respectivamente. Por outro lado,

a nanoargila diminuiu a ductilidade do asfalto para 55,9 cm. A adição de 2% e 3% de nanoargila na mistura de asfalto e HDPE fez com que a ductilidade sofresse uma diminuição mais acentuada. Contudo, o mesmo efeito não se verifica nas misturas com o polímero LLDPE uma vez que a ductilidade da mistura AL3N3 (com 3% de nanoargila) é maior que a ductilidade da mistura AL3N2 (com 2% de nanoargila). Em geral, adição dos modificadores em estudo diminuem a ductilidade a 25 °C do ligante asfáltico em cerca de 73% do valor inicial. [Jahromi e Rajae \(2013\)](#), sugerem que a diminuição da ductilidade do asfalto seja resultado de uma reação química ou mudança na estrutura química.



**Figura 19.** Resultados dos ensaios de ductilidade a 25 °C das misturas asfálticas.

Os resultados apresentados neste estudo são coincidentes com os resultados nos estudos realizados por [Jahromi e Rajae \(2013\)](#), onde a adição de nanoargila closite 15A reduziu acentuadamente a ductilidade do asfalto. Mesmo efeito fora observado em outros diversos estudos ([Ameri et al., 2017](#); [Galooyak et al., 2010](#); [Golestani et al., 2015](#)).

De acordo com [Zhang et al. \(2018\)](#), a norma chinesa JTG E20-2011 define que a ductilidade mínima para um ligante asfáltico é de 20 cm a 25 °C. Pelo que, tendo em conta esta norma, somente as misturas AH3N3 (asfalto + 3% HDPE + 2% de nanoargila) e AL3N2 (asfalto + 3% LLDPE + 2% de nanoargila) não cumprem com este requisito.

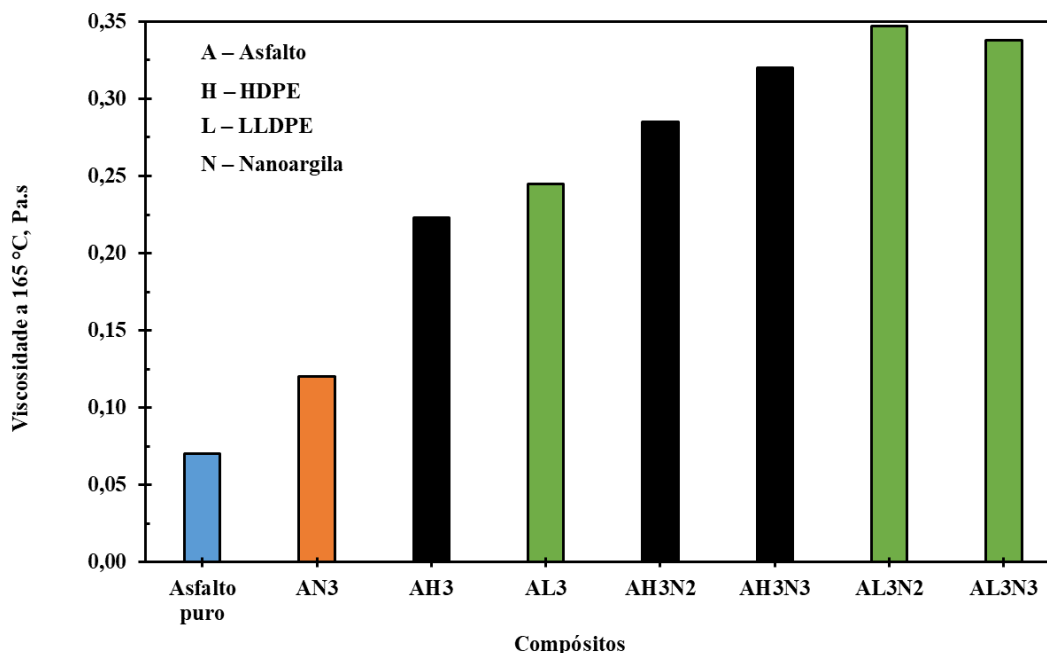
Segundo [Hunter et al. \(2015\)](#), o teste da ductilidade é utilizado para avaliar a coesão e a elasticidade dos ligantes asfáltico a uma determinada temperatura. E, a coesão está associada à quantidade de energia necessária para criar uma fissura no material e juntamente com a adesão ao agregado, define a resistência à fissuração das misturas asfálticas ([Pereira et al., 2018](#)). Assim, o asfalto puro apresenta maior resistência ao aparecimento de fissuras durante o seu tempo de serviço. E de acordo com [Becker et al. \(2001\)](#), os baixos valores da ductilidade e consequentemente da coesão são resultado da baixa compatibilidade entre o polímero e o asfalto, pois o polímero afecta o equilíbrio coloidal do asfalto.

Os estudos de [Kandhal et al. \(1988\)](#), sobre as propriedades de pavimentos de CAP à baixas temperaturas, mostraram que os ligantes asfálticos de mesmo grau de penetração com elevados valores de ductilidade possuíam níveis mais baixos de desgaste do pavimento. Portanto, os ligantes preparados possuem menos resistência em comparação ao asfalto puro. Contudo, estudos realizados por [Pereira et al. \(2018\)](#), mostram que a fissuração das misturas asfálticas não resulta exclusivamente de cargas mecânicas dentro do regime viscoelástico linear, mas, também, do fluxo viscoso e escoamento em altas deformações. Assim, nota-se que os resultados obtidos nos ensaios da ductilidade não determinam na totalidade a performance das misturas asfálticas em serviço, sendo necessário realizar ensaios de DSR.

#### 4.1.4. Viscosidade

Além dos resultados da penetração e do ponto de amolecimento, a viscosidade é outro indicador da consistência do ligante asfáltico. A Figura 20, apresenta os resultados da viscosidade das misturas a 165 °C.

A viscosidade do asfalto puro à temperatura de 165 °C é aumentada consideravelmente quando se adiciona 3% LLDPE, HDPE e *Dellite 43B* de 0,07 Pa.s para 0,245, 0,223 e 0,12 Pa.s, respectivamente. No entanto, a adição de 3% da nanoargila *Dellite 43B*, possui menor incremento na viscosidade do asfalto em comparação com os polímeros, sendo que o LLDPE conduz a uma mistura com maior viscosidade. A adição da nanoargila contribui para o aumento, ainda mais significativo da viscosidade dos ligantes asfálticos previamente modificados com 3% dos polímeros HDPE e LLDPE.



**Figura 20.** Viscosidade dinâmica a 165 °C dos ligantes asfálticos.

Em relação às misturas com HDPE, existe uma relação directa entre a quantidade de nanoargila adicionada e a viscosidade do ligante asfáltico correspondente. Este efeito também foi observado nos estudos realizados por [Ameri et al. \(2017\)](#), utilizando 5 wt.% de SBS e montmorilonite organofílicas cloisite 15 A (de 1 até 4 wt.%) como modificadores do asfalto. Contudo, nas misturas de LLDPE não se verifica nenhuma relação directa, pois a viscosidade aumenta quando se adiciona 2 wt.% de nanoargila à mistura com asfalto e 3 wt.% de LLDPE, mas quando se adiciona 3 wt.% de nanoargila a viscosidade diminui.

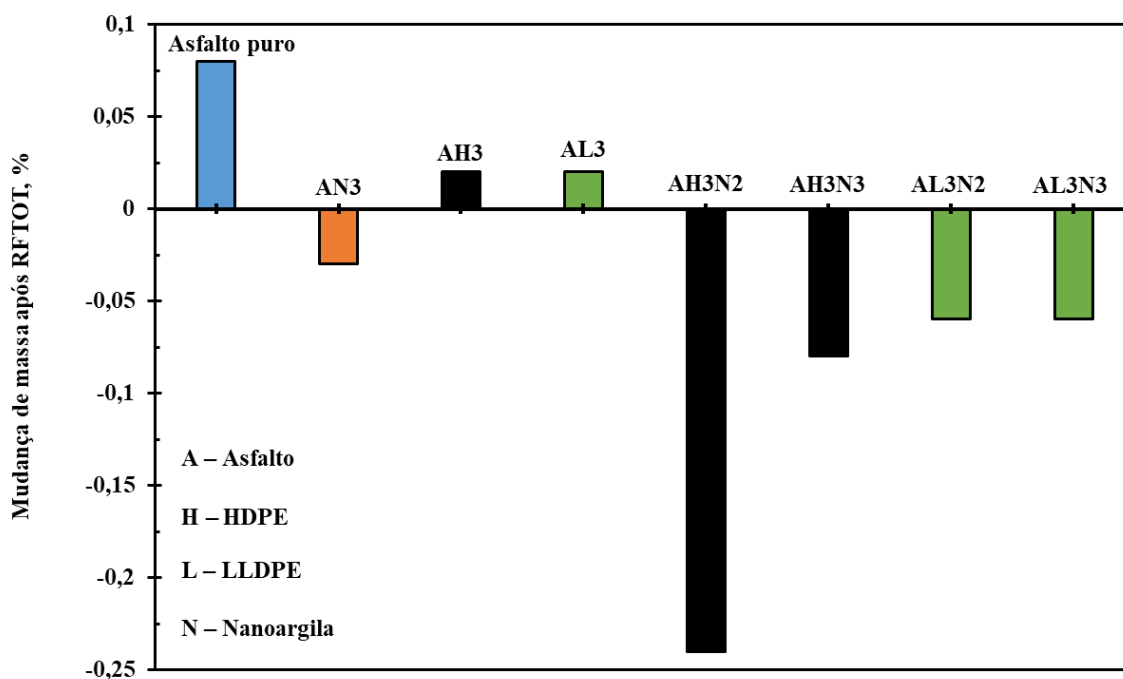
Essa tendência foi observada por [Galooyak et al. \(2010\)](#) utilizando 5 wt.% de SBS e montmorilonite organofílica Nanofil 948 (OMMT). Eles notaram que não há nenhuma relação directa entre o aumento da viscosidade do asfalto e quantidade de OMMT pois a viscosidade está relacionada com a estrutura química e comportamento de fase dos constituintes da mistura.

Todos os ligantes de asfalto modificado preparados possuem maior rigidez (maior endurecimento), em especial, os ligantes ternários devido ao efeito endurecer da nanoargila ([Galooyak et al., 2010](#)). Contudo, o aumento excessivo da viscosidade pode ser evidencia da formação de misturas incompatível ([Farias et al., 2016](#)). Porém, verifica-se que o aumento da viscosidade dos ligantes asfálticos modificados é inferior ao limite aceitável na especificação a

superpave (SHPR), de 3 Pa.s para asfalto modificados, o que não representa qualquer problema de trabalhabilidade nas etapas de mistura e compactação.

#### 4.2. Análise da durabilidade dos ligantes asfálticos

A durabilidade dos ligantes asfálticos foi analisada mediante os ensaios de envelhecimento curto (RTFOT). A resistência ao envelhecimento foi avaliada em termos de mudança de massa (Figura 21), índice de envelhecimento de viscosidade (Figura 23) e retenção da ductilidade (Figura 24) calculadas pelas expressões das Equações (7)-(9). Na aplicação do asfalto como ligante para o fabrico de misturas asfálticas, o envelhecimento de curto prazo ocorre em altas temperaturas durante o processo de mistura, armazenamento, espalhamento e compactação.



**Figura 21.** Mudança de massa dos ligantes asfálticos após o envelhecimento de curto prazo.

A Figura 21 mostra que após o teste de RTFOT, houve ganho de massa pelo o asfalto puro, asfalto modificado por HDPE e LLDPE, contudo todos os nanocompósitos perderam massa. O asfalto puro, AH3 e AL3 aumentaram a sua massa em cerca de 0,08, 0,024 e 0,019% após o ensaio de envelhecimento, isso mostra que adição dos polímeros na matriz do asfalto reduz o ganho de massa do asfalto puro. De acordo com [Southern \(2015\)](#), o ganho de massa observado nos resultados após ensaios de envelhecimento, RTFOT, deve-se à reações com oxigénio atmosférico.

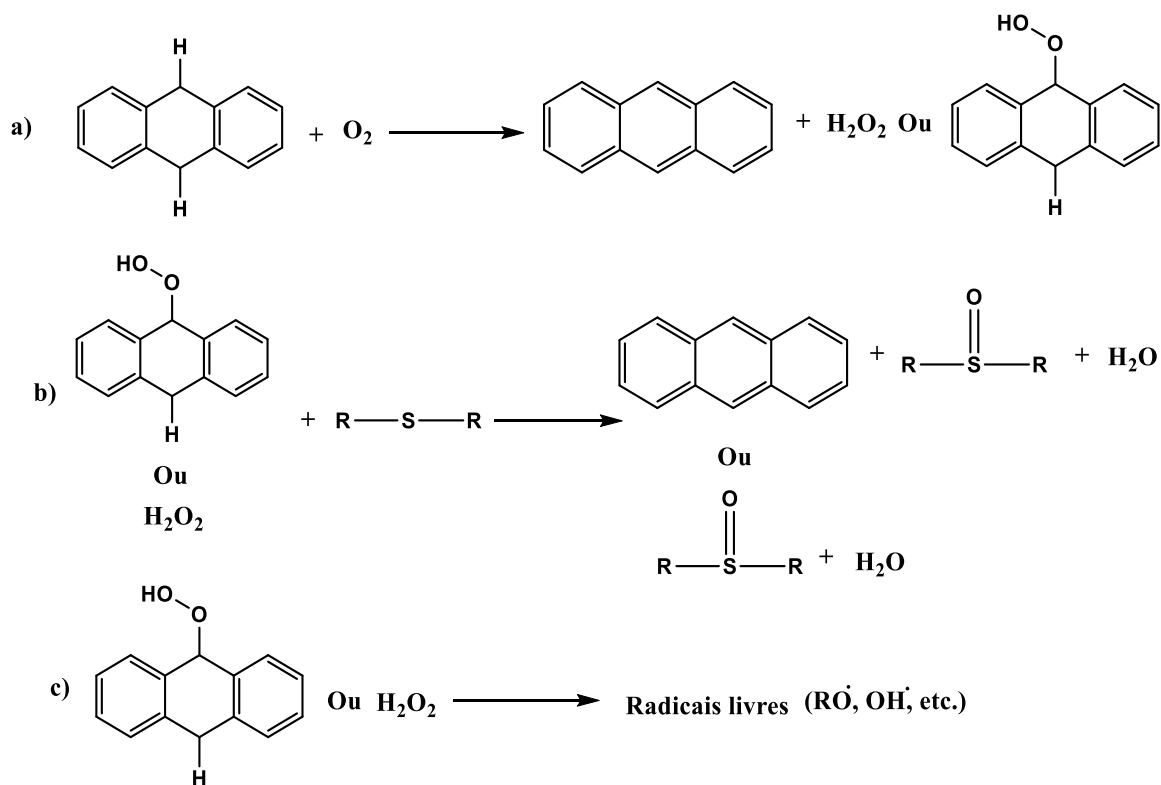
Todos os ligantes preparados com adição da nanoargila, por outro, apresentaram perdas de massa poucos significativas, sendo que o ligante AH3N2 apresentou a maior perda de massa, cerca de 0,285%. Porém, as mudanças das massas dos ligantes preparados estão dentro da faixa aceitável de  $\pm 0,5\%$  segundo a especificação europeia EN 12607-1, para ligantes asfálticos após o ensaio de envelhecimento de curto prazo.

Segundo [Southern \(2015\)](#), a perda de massa dos ligantes asfálticos durante o envelhecimento de curto prazo deve-se à evaporação de componentes voláteis (saturados e aromáticos) do asfalto. Adicionalmente, na maioria dos casos, a volatilização do asfalto não afecta de forma significativa o desempenho do pavimento, contudo se a volatilização for acentuada a perda de componentes voláteis pode resultar no endurecimento do asfalto. Nos casos extremos pode perder-se material volátil suficiente para alterar a quantidade do ligante necessária para a mistura asfáltica ([Zupanick e Baselice, 1997](#)), assim todos os ligantes asfálticos em estudo possuem boa resistência ao envelhecimento.

Segundo [Tauste et al. \(2018\)](#), estudos cinéticos de envelhecimentos de ligantes de asfalto mostram que a evaporação de componentes voláteis depende da temperatura (a maior da parte da evaporação ocorre na temperatura de mistura e se houver um aumento de 10-12 °C na temperatura pode duplicar as emissões dos compostos voláteis) e das condições de exposição (tais como a taxa de difusão e o comprimento ou espessura do percurso de difusão do calor pela matriz do ligante). Este facto mostra que as restrições geométricas específicas da nanoargila impedem a penetração do calor e oxigénio retardando o seu envelhecimento pelo mecanismo mostrado na Figura 8 (vide secção 2.3.2). Como mencionado, a contribuição da evaporação dos compostos voláteis para o envelhecimento é limitada quando comparada com o processo de oxidação ([Zupanick e Baselice, 1997](#)), assim o asfalto puro possui mais tendência ao envelhecimento nas fases de mistura e compactação em comparação aos ligantes modificados.

De acordo com [Tauste et al. \(2018\)](#), os efeitos do envelhecimento oxidativo podem ser resumidos como desidrogenação, oxidação de enxofre alquílico em sulfóxidos, oxidação de carbonos benzílicos em cetonas e oxidação destes últimos com os subsequentes anidridos dicarboxílicos e formação de ácidos carboxílicos. Do ponto de vista químico, o ligante asfáltico reage com oxigénio gerando novos compostos que continuam a reagir com o oxigénio

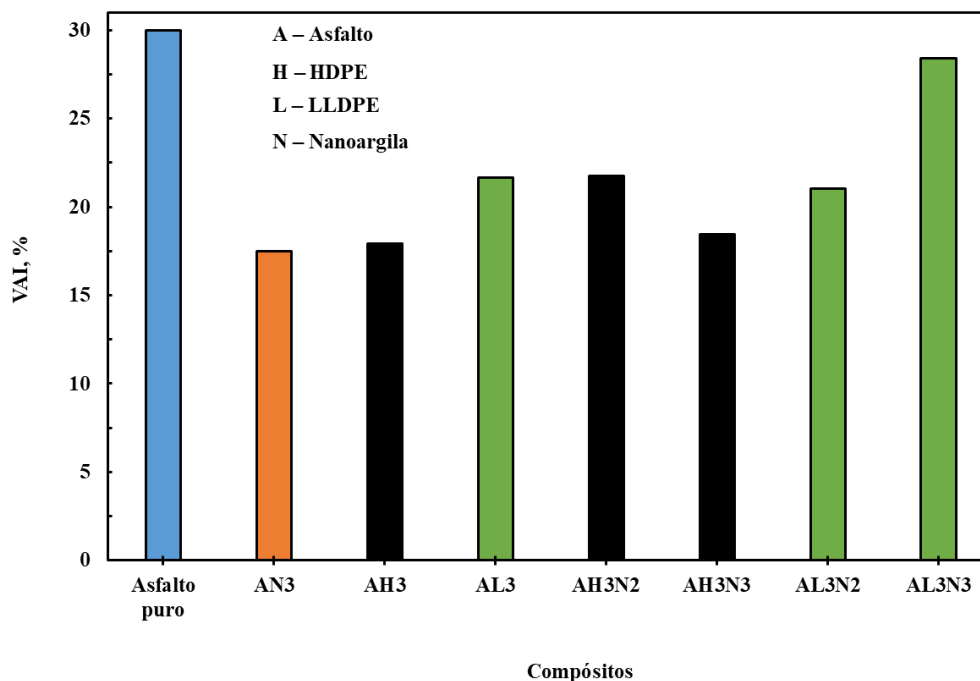
progressivamente até à perda das actividades funcionais dos compostos. A Figura 22 apresenta os mecanismos de envelhecimento por oxidação dos compostos presentes nos ligantes asfálticos.



**Figura 22.** Exemplo de sequência de reacção de oxidação do asfalto. (a) Formação de peróxido de hidrogénio. (b) Formação de sulfóxido. (c) Decomposição de hidroperóxidos em radicais livres. **Fonte:** Tauste *et al.* (2018)

Como pode se ver na Figura 23, os valores de VAI dos ligantes asfálticos modificados são menores em comparação com o ligante asfáltico não modificado. O valor de VAI para o asfalto puro é de 30 %, e diminui para 17,5, 17,9 e 21,6% quando se adiciona 3 wt.% de nanoargila, HDPE e LLDPE, respectivamente. Nas misturas asfalto-HDPE o nanocompósito com 2 wt.% de nanoargila possui valor de VAI de 21,7 %, enquanto que o nanocompósito com 3 wt.% possui um VAI de 18,4 %. Por outro lado, nas misturas asfalto-LLDPE, a adição de 2 e 3 wt.% de nanoargila produzem nanocompósitos com valores de VAI na ordem de 21,0 e 28,4%, respectivamente. O compósito AL3N3 (asfalto + 3%LLDPE + 3% nanoargila) apresentou o maior valor de VAI dentre os nanocompósitos.

De acordo com [Zhang et al. \(2018\)](#), quanto menor for o valor do índice de envelhecimento de viscosidade maior é a resistência ao envelhecimento do material. Assim, os ligantes asfálticos preparados possuem maior resistência ao envelhecimento e a mistura AL3N3 é a que possui menor habilidade de anti-envelhecimento.



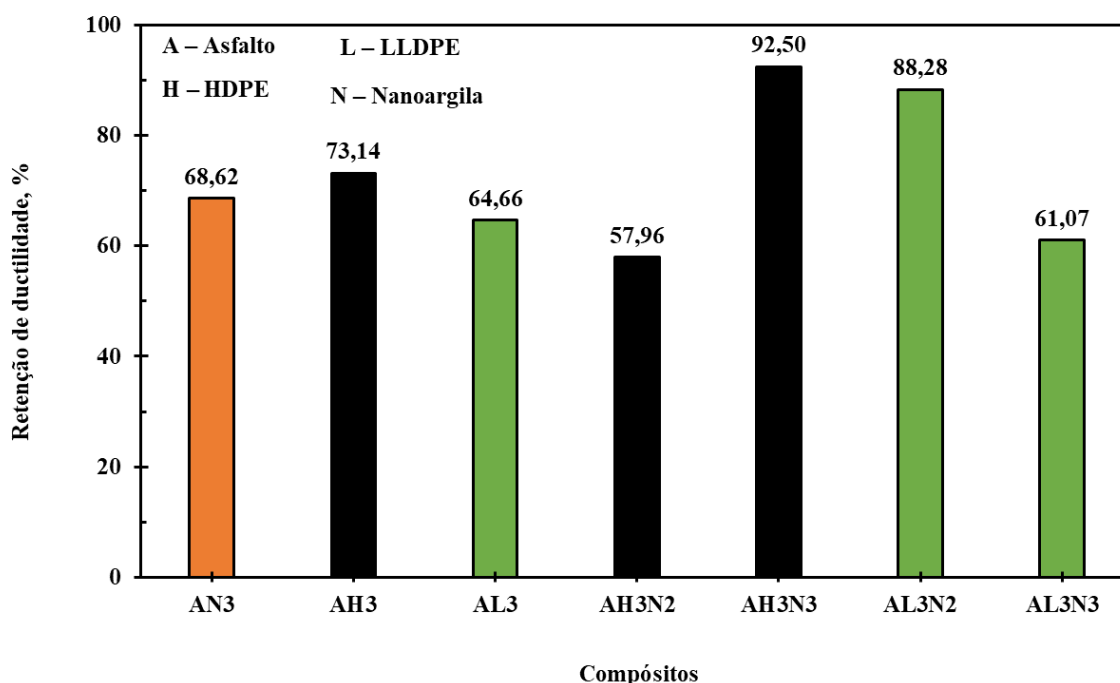
**Figura 23.** Índice de envelhecimento de viscosidade para os ligantes asfálticos.

Os resultados obtidos neste estudo são similares aos obtidos [Galooyak et al. \(2010\)](#), onde a adição da nanoargila levou à prevenção do envelhecimento dos ligantes asfálticos não modificados e os modificados por polímeros. Esse facto foi atribuído ao efeito da incorporação das partículas anisométricas impermeáveis na matriz de asfalto e PMA forçando as moléculas permeantes (oxigénio) a agitarem-se à sua volta numa caminhada aleatória, difundindo-se assim através de um caminho tortuoso (vide Figura 8).

A Figura 24 apresenta os resultados da retenção da ductilidade a 25 °C após o ensaio de RTFO. O ductilómetro usado nos ensaios possui um limite de leitura de 100 cm, assim não foi possível determinar a retenção da ductilidade para o asfalto puro, apesar disso foi possível determinar a retenção de ductilidade para os ligantes preparados. Nota-se que os ligantes asfálticos preparados com a adição de 3 wt.% dos modificadores em estudo possuem elevado valor de retenção de ductilidade a 25 °C após o ensaio de RTFOT.



A nanoargila possui um efeito positivo no aumento da retenção da ductilidade a 25 °C, sendo que o ligante AH3N3, apresentou os melhores resultados, com retenção da ductilidade de 92,50%. Quando maior o valor da percentagem de retenção da ductilidade após o teste de RTFO mais resistente é o ligante ao envelhecimento de curto prazo (Jahromi e Khodaii, 2009; Zhang *et al.*, 2018).



**Figura 24.** Resultados da retenção de ductilidade a 25 °C após ensaios de RTFOT.

O nanocompósito AH3N2 apresentou o melhor valor de retenção da ductilidade. Apesar disso, o valor obtido ainda é aceitável segundo a norma europeia EN 12607-1, onde se afirma que a percentagem de retenção da ductilidade deve ser maior que 50%.

Estudos realizados por Galooyak *et al.* (2010), demonstram que este facto pode ser explicado pela formação de certa quantidade de partículas não exfoliadas que se acumulam e se aderem ao fundo dos copos do teste, fazendo com que o valor da percentagem de retenção da ductilidade seja menor para este ligante.

Em suma, as camadas da nanoargila são responsáveis por impedir a difusão das moléculas de oxigénio e calor através da matriz dos nanocompósitos, uma vez que o caminho de difusão se torna mais tortuoso. Assim, a adição da nanoargila leva à melhorias significativas das propriedades de envelhecimento do asfalto não modificado, bem como dos ligantes asfálticos modificados pelos

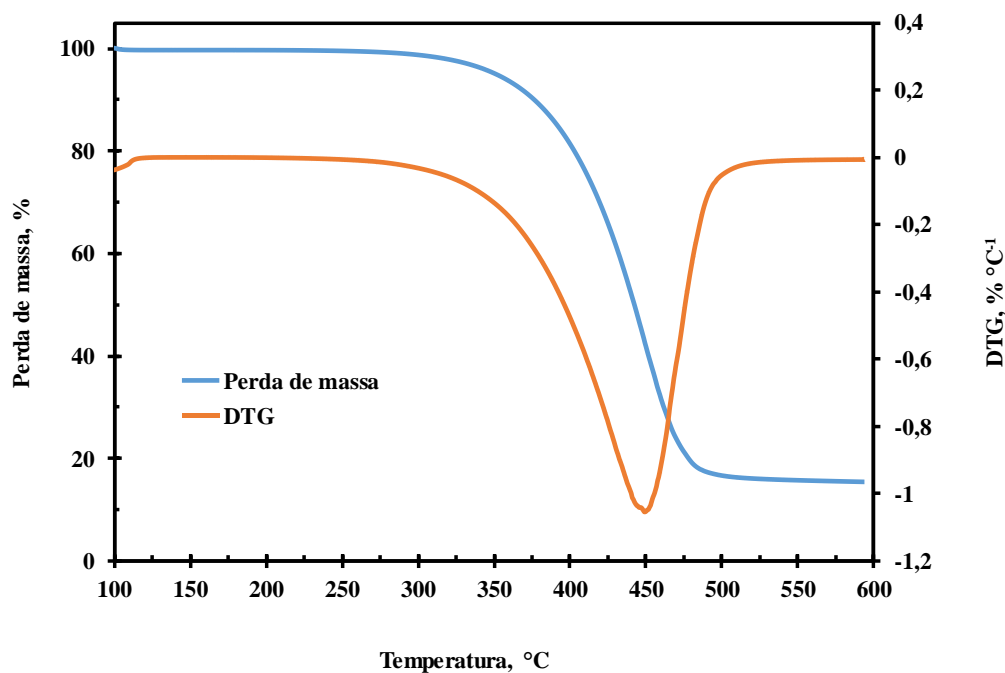
polímeros HDPE e LLDPE, conseqüentemente, elevando a resistência ao craqueamento térmico e por último o desempenho dos ligantes em serviço durante processamento, armazenamento, espalhamento e compactação.

### 4.3. Análise térmica

#### 4.3.1. Análise termogravimétrica dos componentes puros

##### 4.3.1.1. Asfalto puro

As curvas de TGA e DTG para o asfalto puro são apresentadas na Figura 25. De acordo com a Figura, ocorre uma pequena perda de massa por volta de 100 °C que pode ser atribuída principalmente à evaporação dos compostos voláteis a esta temperatura (água de hidratação). O asfalto puro é estável até à faixa de temperatura de 358-515 °C, onde perde um total de 85% do seu peso inicial.



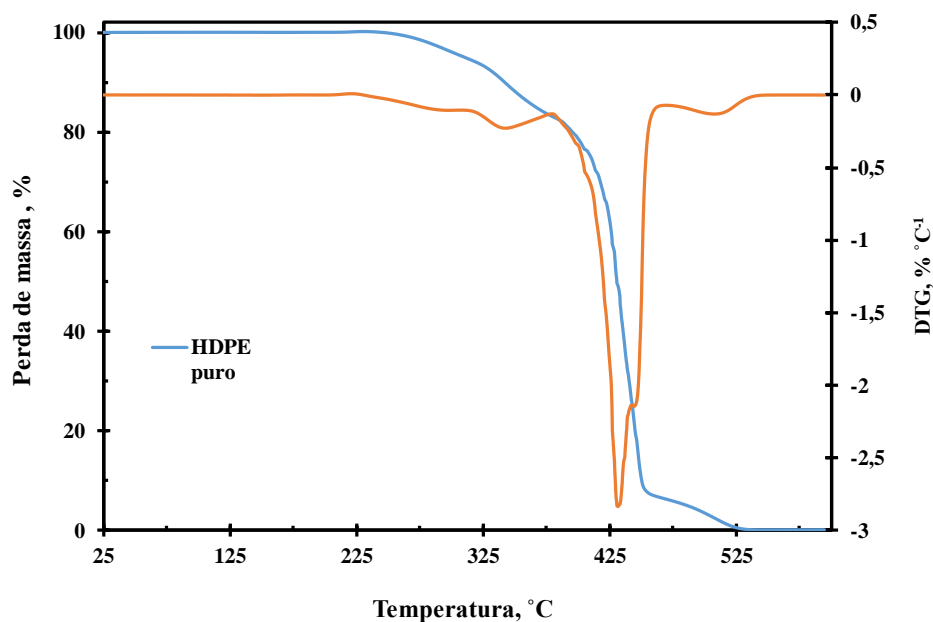
**Figura 25.** Termograma do asfalto puro (controle).

De acordo com a curva de DTG para o asfalto puro, nota-se que o evento de perda de massa mais pronunciado ocorre em etapa única. Segundo [Kok \(2011\)](#), na região de temperaturas até 400 °C observam-se eventos de perda de massa que podem ser atribuídos às frações de maltenos e asfaltenos. De acordo com [Yu et al. \(2016\)](#), a primeira etapa de degradação (abaixo de 400°C)

corresponde às frações de maltenos como compostos saturados e aromáticos que contêm ciclos naftênicos com baixa massa molecular e baixa polaridade, pois as cadeias laterais das estruturas em anel são facilmente quebradas à alta temperatura e depois reconstruídas para heteroátomos mais estáveis com maior massa molecular. Por outro lado, os asfaltenos são mais estáveis termicamente (acima de 400°C) porque a sua estrutura molecular consiste principalmente em longos anéis de carbonos poliaromáticos com vários heteroátomos e quantidades traço de metais pesados como vanádio e níquel (Firoozifar *et al.*, 2011; Yu *et al.*, 2016).

#### 4.3.1.2. HDPE puro

A Figura 26 apresenta as curvas de TGA e DTG para o HDPE puro. Nota-se que a amostra de HDPE apresenta um intervalo de degradação no intervalo de 252-524°C, onde ocorre uma perda de massa total de quase 99 %. A principal zona de perda de massa do HDPE é atribuída à quebra das primeiras ligações e formação dos produtos leves de craqueamento, com energia suficiente para vaporizar (Abbas e Saber, 2016).



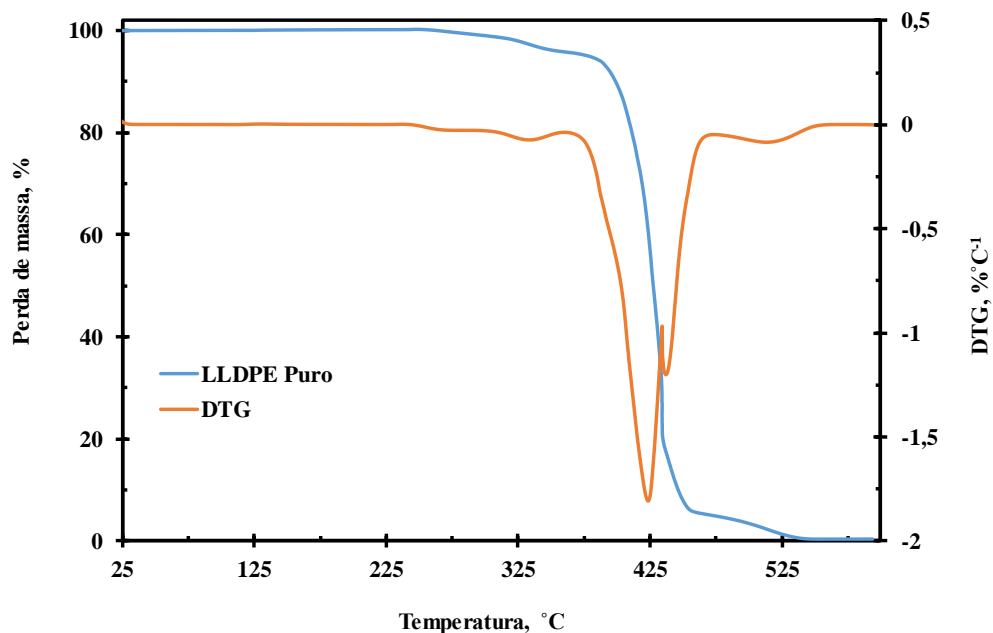
**Figura 26.** Termograma do HDPE puro.

Aboulkas *et al.* (2007) denotaram que a degradação do HDPE começa a 381°C e completa-se a aproximadamente 581°C para diferentes taxas de aquecimento. O termograma de DTG mostra pico em torno de 432 °C. Percebe-se que o asfalto puro e o HDPE analisados possuem faixas de temperatura de perda de massa próximos (aproximadamente 300–500°C), indicando que podem

ocorrer eventos de degradação das fracções do asfalto e do polímeros as cadeias laterias do HDPE simultaneamente, o que dificultaria a interpretação e avaliação das curvas de decomposição dos compósitos.

#### 4.3.1.3. LLDPE puro

A amostra analisada de LLDPE, de acordo com a curva DTG da Figura 27, apresenta 3 zonas de decomposição. A primeira ocorre entre 253-384°C. Nesta faixa o LLDPE perde cerca de 4 % da sua massa inicial. [Gong \*et al.\*, \(2014\)](#), atribui o primeiro pico na curva DTG à degradação oxidativa de ramificações curtas. A segunda zona de decomposição ocorre entre 384 e 458 °C, onde o polímero perde cerca de 89 % da sua massa inicial. Esta perda de massa, segundo [Jin-hua \*et al.\* \(2012\)](#), corresponde à reacção de craqueamento das cadeias do LLDPE, formando produtos de oxidação da estrutura de reticulação com energia suficiente para volatilizar. A terceira zona de decomposição ocorre entre 458 e 548°C, com uma perda de massa de 5 %. No total o LLDPE perde cerca de 98 % da sua massa inicial.

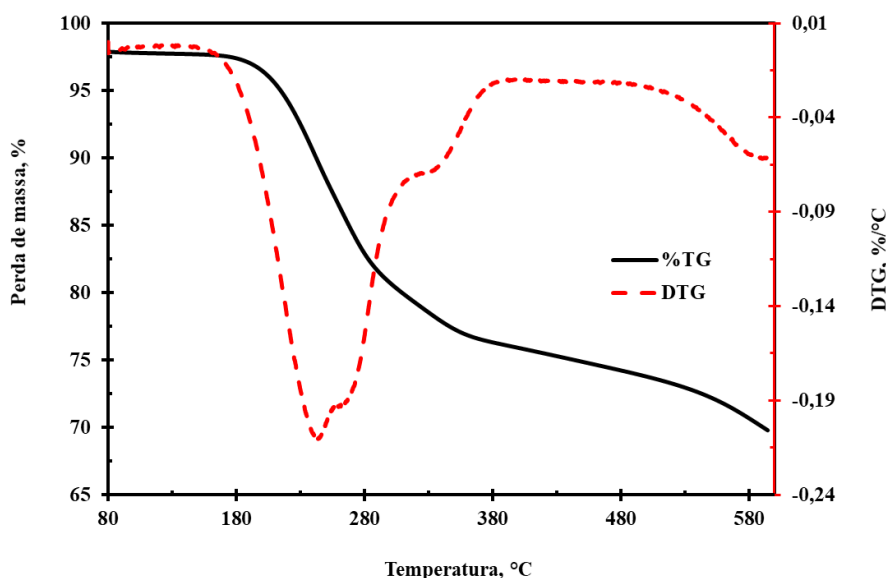


**Figura 27.** Termograma do LLDPE puro.

Espera-se que na mistura do asfalto e o LLDPE possa ocorrer uma sobreposição de eventos térmicos devido à faixa de temperatura semelhante para a decomposição (aproximadamente 300–500°C).

#### 4.3.1.4. Nanoargila pura

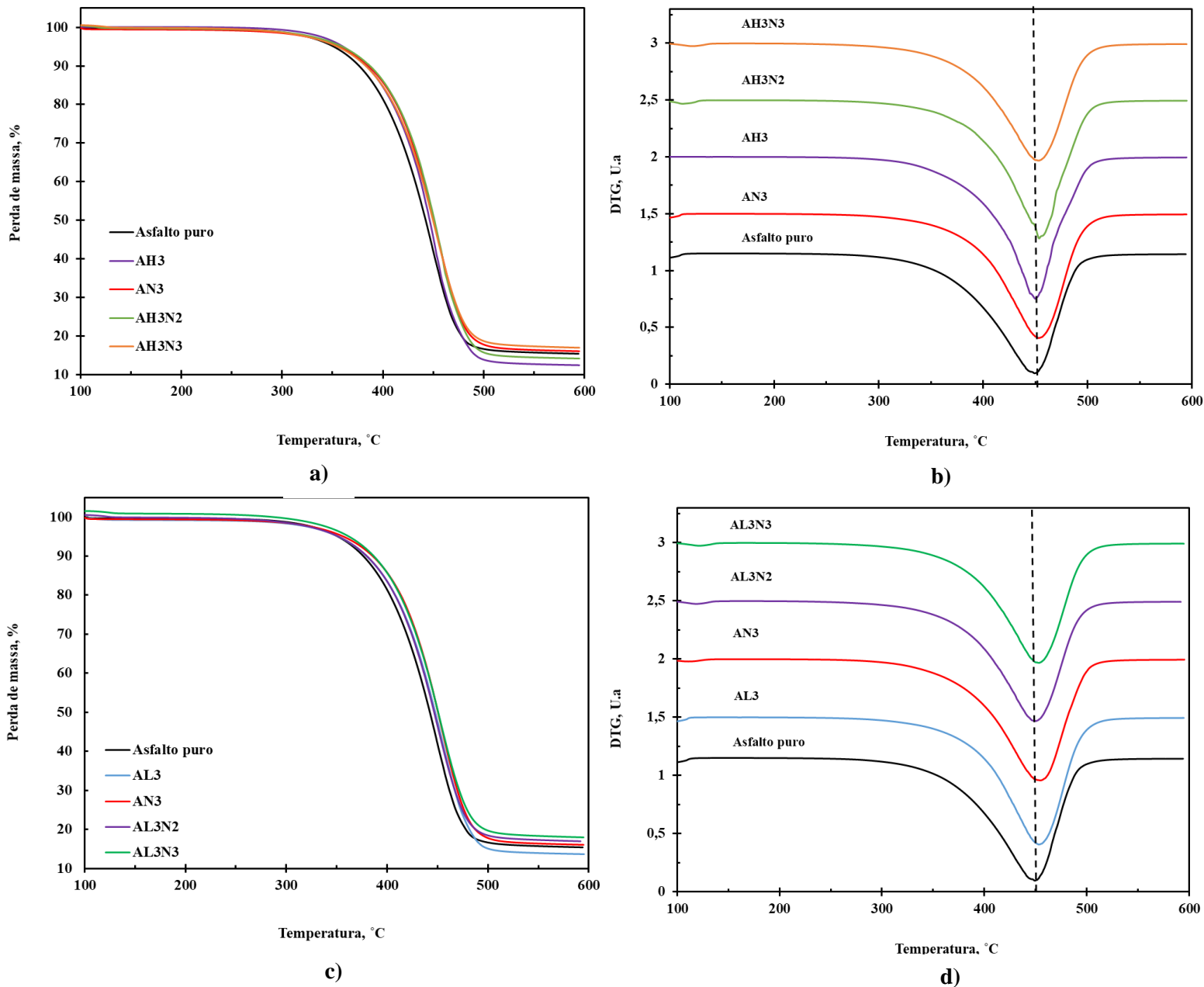
As curvas de TGA e DTG para a nanoargila *Dellite 43B* são apresentadas na Figura 28. A curva TGA de OMMT (*Dellite 43B*) mostra que a nanoargila organo-modificada apresenta um evento térmico. A nanoargila *Dellite 43B*, perde cerca de 30 wt.% de sua massa inicial até 600 °C, que é equivalente a perda na ignição especificada pelo fornecedor. Segundo [Ahmad et al. \(2011\)](#) e [Gaidukov et al. \(2013\)](#) a perda de massa observada no intervalo de 100-600 °C deve-se a reações de decomposição do modificador orgânico (surfactante alifático de cadeia não polar longa). [Gaidukov et al. \(2013\)](#) evidencia que essa perda de massa é especificamente devido à degradação das cadeias de hidrocarbonetos. A curva de DTG mostra que a zona de decomposição da nanoargila foi de 190 a 380 °C com pico em 245 °C, demonstrando que a *Dellite 43* possui alta estabilidade térmica a altas temperaturas, especificamente na zona de decomposição do asfalto puro. Portanto, espera-se que a nanoargila possa melhorar a estabilidade térmica do asfalto não modificado e o modificado por polímeros.



**Figura 28.** Termograma da nanoargila pura.

#### 4.3.2. Análise termogravimétrica dos compósitos

A Figura 29 apresenta os principais eventos das curvas de TGA/DTG para o asfalto puro e dos compósitos preparados. As curvas TGA mostram duas regiões de decomposição, e o segundo evento, de acordo as informações obtidas pelas curvas DTG (Figuras 29c e d) é o mais significativo.



**Figura 29.** Resultados da análise termogravimétrica. a) curva TGA para misturas com HDPE; b) curva TGA para misturas com LLDPE; c) curva DTG para misturas com HDPE; d) curva DTG para misturas com LLDPE.

Todas as misturas analisadas apresentam absorção de água que é rapidamente volatilizada por volta de 100°C. Nesta região a perda de massa também pode ser atribuída à evaporação dos compostos voláteis do asfalto (hidrocarbonetos leves e médios). De forma generalizada a segunda

etapa de decomposição (350-450 °C) pode ser atribuída à degradação devido à reacção de decomposição radicalar das fracções saturadas e aromáticas do asfalto (Nciri *et al.*, 2016).

A temperaturas mais elevadas (450 até 600 °C) ocorre a pirólise das resinas e fragmentação dos asfaltenos e conseqüente formação do resíduo devido à condensação de moléculas de radicais livres. O resíduo formado é comparativamente estável. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os dados de outros trabalhos que confirmam que a decomposição térmica de ligantes asfálticos ocorre apenas um estágio significativo em atmosfera de nitrogénio (Benbouzid e Hafsi, 2008; Mothé *et al.*, 2008).

Nota-se ainda que as adições dos modificadores não alteram a composição química do asfalto, facto considerado positivo, porquanto acredita-se que a estrutura interna do asfalto não é alterada durante o processo de modificação. Facto anteriormente fundamentado pelos valores do índice de susceptibilidade térmica.

A Tabela 7 apresenta os valores das temperaturas de decomposição inicial ( $T_{di}$ ), temperatura de decomposição final ( $T_{df}$ ), temperaturas  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ , nas quais se decompõe, respectivamente, 5%, 10% e 50% do material. Todas essas temperaturas foram calculadas de acordo com a norma ASTM E2550. Além disso, são apresentados na Tabela 7, os valores correspondentes à quantidade das amostras em estudo no intervalo de 25 a 500 °C. De salientar que todos os ligantes preparados possuem comportamento térmico semelhante na temperatura máxima de decomposição, assim como nos primeiros estágios de decomposição.

**Tabela 7.** Temperaturas  $T_{di}$ ,  $T_{df}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ ,  $T_{máx}$  e percentagem de resíduo para o asfalto e os compósitos.

Amostra	T (°C)					Resíduo <sub>25-600°C</sub> (%)
	$T_{di}$	$T_{df}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	$T_{máx}$	
Asfalto puro	358,57	514,66	375,97	442,04	449,38	15,42
AN3	382,35	517,37	385,23	449,38	453,06	16,07
AH3	374,21	515,04	383,31	445,71	450,34	12,45
AL3	378,68	515,23	378,68	447,63	454,01	13,67
AH3N2	383,31	515,62	386,02	452,26	453,69	14,18
AH3N3	371,34	508,28	381,52	449,23	454,01	16,98
AL3N2	379,64	512,74	382,05	446,25	450,34	17,08
AL3N3	382,98	518,33	384,26	450,73	454,32	18,35

O asfalto puro apresenta uma zona de degradação entre 358 a 515 °C, enquanto os compósitos preparados possuem maior temperatura de degradação inicial em relação ao asfalto puro. O mesmo efeito é observado na temperatura de degradação final com a exceção do compósito ternário formado pela mistura de 3 wt.% de HDPE e 3 wt.% de nanoargila *Dellite 43B*.

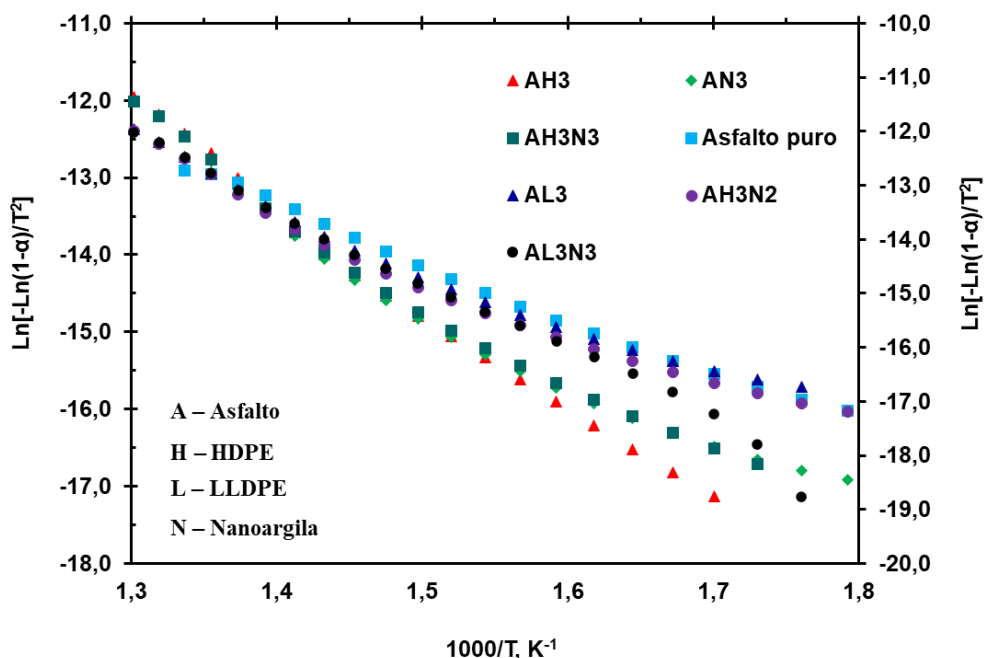
Os compósitos de asfalto modificado por polímeros (amostras AL3 e AH3) e o nanocompósito AH3N2, apresentaram quantidade de resíduo de 12, 14 e 14 wt.%, respectivamente. Assim as amostras AL3, AH3 e AH3N2 possuem menor quantidade de resíduo em comparação com o asfalto não modificado (15 wt.%). Por outro lado, os ligantes AN3 (16 wt.%), AH3N3 (17 wt.%), AL3N2 (17 wt.%) e AL3N3 (18 wt.%) mostraram maior resíduo em relação ao asfalto não modificado e modificado pelos polímeros HDPE e LLDPE. Estes resultados mostram melhorias na estabilidade térmica do asfalto puro quando modificado por polímeros e nanoargila, pois os compósitos perdem menos massa, indicando a menor volatilização e maior estabilidade contra o aquecimento.

Todos os ligantes asfálticos preparados apresentaram maiores temperaturas para a decomposição de 50% do material inicial, mostrando que os compósitos tornam-se mais estáveis a altas temperaturas (450-600 °C) em comparação ao asfalto puro. Além disso, os compósitos ternários apresentaram maior massa residual que os ligantes modificados por polímero. E, de acordo com [Yu et al. \(2016\)](#), a estabilidade térmica pode ser atribuída a maior compatibilidade da mistura, pelo que, a elevada estabilidade térmica observada nos compósitos ternários pode indicar que a nanoargila melhora a dispersão e distribuição dos polímeros LLDPE e HDPE pela matriz do asfalto. O ligante asfáltico preparado com as melhores propriedades térmicas é o ligante AL3N3, com 3 wt.% de LLDPE e 3 wt.% de *Dellite 43B*.



### 4.3.3. Cinética de decomposição térmica

A Figura 30 apresenta o gráfico,  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  versus  $\frac{1000}{T}$ , do modelo *Coats-Redfern* para a decomposição térmica dos ligantes de asfalto modificados e não modificados. Estes resultados apresentam uma relação linear mostrando que o mecanismo de decomposição dos ligantes é de primeira ordem.



**Figura 30.** Gráfico do modelo de Coats-Redfern para a decomposição térmica dos nanocompósitos.

Para todos os ligantes, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ -adj) e o coeficiente de determinação predito ( $R^2$ -pred) para o modelo de *Coats-Redfern* são 0,98, 0,98 e 0,95, respectivamente (ver Tabela C-1, Anexo C).

Estes coeficientes avaliam a qualidade do modelo empírico de regressão múltipla e são determinados através das fórmulas apresentadas no Anexo B. Pelo significado do  $R^2$ , pode-se afirmar, com 95% de confiança, que o modelo aplicado explica até 98,35% dos valores experimentais obtidos.

De acordo com [Montgomery \(2013\)](#), um valor elevado do  $R^2$  não significa necessariamente que o modelo de regressão seja muito bom, pois aumenta sempre que novas variáveis (significativas ou não) são acrescentadas no modelo. Por esta razão é preferível a análise da qualidade do modelo através do  $R^2$ -adj, cujo valor numérico é estritamente dependente da significância dos termos do modelo, ou seja, a expressão do  $R^2$ -adj inclui a fracção  $(n - 1)/(n - p)$  que é tanto menor quanto mais significativos forem os termos do modelo (ou seja, quanto menor for o valor de  $p$ ). O valor de  $R^2$ -pred é aceitável quando for igual 0,5 e excelente quando é superior a 0,8 ([Lundstedt et al., 1998](#)) e capacidade preditiva do modelo ([Frost, 2013](#)), portanto, o modelo de *Coats-Redfern*, pode descrever com exatidão cerca de 95,32% de novas observações experimentais.

Os resultados da aplicação do modelo *Coats-Redfern* para a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicas da decomposição térmica dos ligantes asfálticos preparados são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Propriedades cinéticas e termodinâmicas da decomposição térmicas de ligantes asfálticos modificados

Amostras	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A (s <sup>-1</sup> )	ΔS (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	ΔH (KJ mol <sup>-1</sup> )	ΔG (KJ mol <sup>-1</sup> )
Asfalto puro	67,12	0,98	13595,11	-231,28	60,58	242,75
AN3	70,12	0,98	1364,09	-250,43	63,55	261,48
AH3	70,16	0,98	2005,81	-247,20	63,61	258,41
AL3	70,30	0,98	1428,28	-250,02	63,75	260,82
AH3N2	70,13	0,98	1759,69	-248,29	63,58	259,38
AH3N3	70,20	0,98	657,55	-256,40	63,70	264,02
AL3N2	70,20	0,98	1061,18	-252,46	63,67	262,04
AL3N3	70,43	0,98	1343,84	-250,56	63,85	262,13

Pode se ver que os parâmetros cinéticos, energia de activação, o factor de pré-exponencial e os parâmetros termodinâmicos, variação da entropia, entalpia e energia livre do ligante asfáltico aumentaram com a adição de 3% de HDPE, LLDPE e nanoargila *Dellite 43B*, significando maior estabilidade térmica dos nanocompósitos preparados.

Segundo [Fang et al., \(2013b\)](#), a razão para esta melhoria pode ser a restrição do movimento térmico das cadeias moleculares das fracções malténicas e aromáticas do asfalto através de lamelas esfoliadas da nanoargila e cadeias dos polímeros HDPE e LLDPE. Além disso, os efeitos de

obstrução e blindagem térmica das camadas da *Dellite 43B* podem aumentar a estabilidade térmica dos compósitos.

Estes resultados corroboram com as observações que foram feitas após o envelhecimento curto dos ligantes. Assim, os ligantes de asfalto modificados com polímero e nanoargila possuem boa estabilidade térmica e propriedades óptimas de anti-envelhecimento por accção de calor e difusão de moléculas de oxigénio.

Não se observou uma relação directa entre o aumento do conteúdo da nanoargila *Dellite 43B* e o aumento das propriedades estudadas, uma vez que a energia de activação dos ligantes binários (asfalto/polímero) diminui ligeiramente com a adição de 2% de *Dellite 43B*, no entanto aumenta com a adição de 3% de *Dellite 43B*.

Esse facto pode ser atribuído, segundo [Fang et al. \(2013b\)](#), à distribuição desigual das partículas da nanoargila na matriz do asfalto causando aglomeração das partículas. E, conseqüentemente, aumentar a capacidade de transferência de calor do material, bem como a volatilização e difusão de pequenas substâncias moléculas, diminuindo assim a estabilidade térmica.

Segundo [Nascimento et al. \(2008\)](#), uma energia de activação elevada indica que o ligante asfáltico é menos susceptível a variações de temperatura e vice-versa. Essa constatação reforça os resultados obtidos no estudo do índice de susceptibilidade térmica dos ligantes de asfalto em estudo (ver secção 4.1.2).

Nos estudos realizados por [Farias et al. \(2016\)](#), a adição de OMMT aumentou a energia de activação do ligante previamente modificado com SBS. Assim nota-se que os ligantes de asfalto modificado pelos polímeros HDPE e LLDPE possuem propriedades térmicas melhoradas, e o efeito é mais evidenciado quando se adiciona a nanoargila *Dellite 43B*. Sendo assim tais misturas possuem resistência ao aparecimento de trincas térmicas durante a sua aplicação em pavimentos.

#### **4.4. Formulação da mistura óptima**

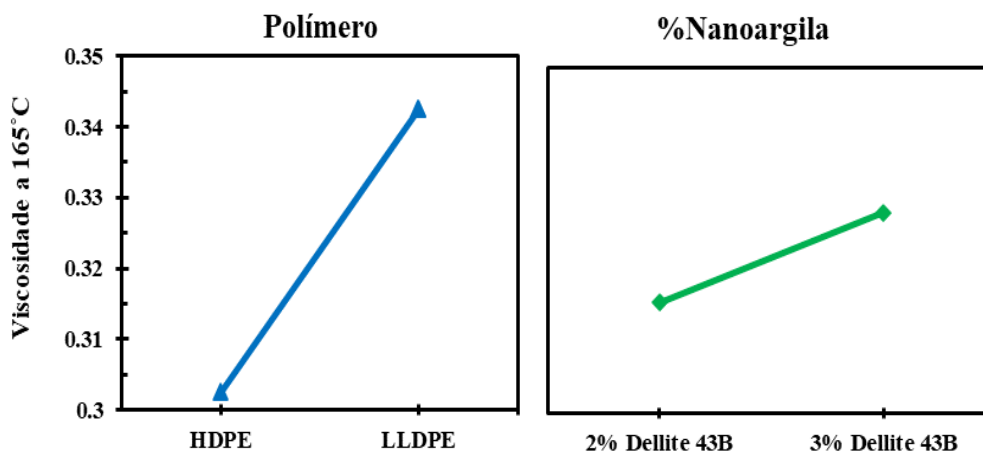
##### **4.4.1. Influência dos factores**

Segundo [Montgomery \(2013\)](#), no método de análise ortogonal existem dois índices principais incluindo o valor médio para cada nível de teste e o intervalo correspondente para cada factor de

teste, conforme apresentado na Tabela D-1 (ver anexo D). O intervalo é usado para avaliar o grau de efeito de diferentes factores sobre os resultados, que é igual à diferença do valor médio de diferentes níveis de teste para o mesmo factor de teste (Li *et al.*, 2014). O valor médio é usado para traçar os gráficos de tendência de cada factor nos resultados do teste, conforme mostrado nas Figuras 31-33.

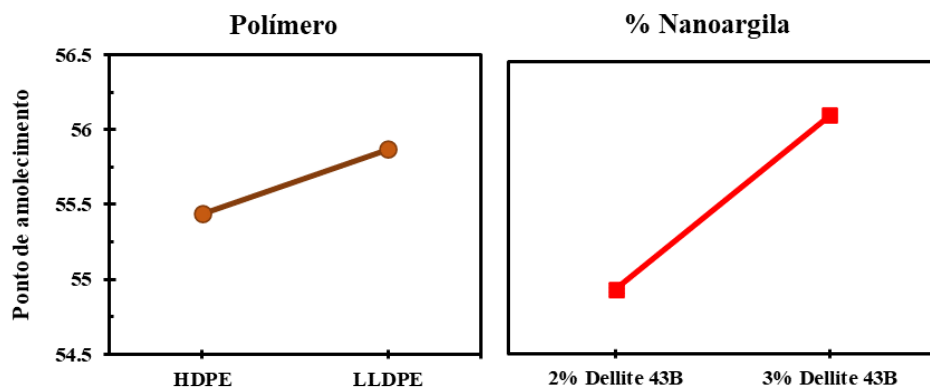
Segundo o gráfico dos efeitos principais para a viscosidade a 165 °C (Figura 31), a variação de um polímero para o outro traz mais alterações na viscosidade em relação ao aumento da nanoargila *Dellite 43B*. Portanto, o factor mais determinante para o aumento da viscosidade dos ligantes asfáltico é o tipo de polímero utilizado.

Os ligantes asfálticos modificados com LLDPE apresentam maior viscosidade devido ao LLDPE ser um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina, por isso, mostra uma maior taxa de eficácia na melhoria das propriedades de ligante asfáltico em comparação com outros PEs (Ahmadinia *et al.*, 2012; Punith e Veeraragavan, 2010).



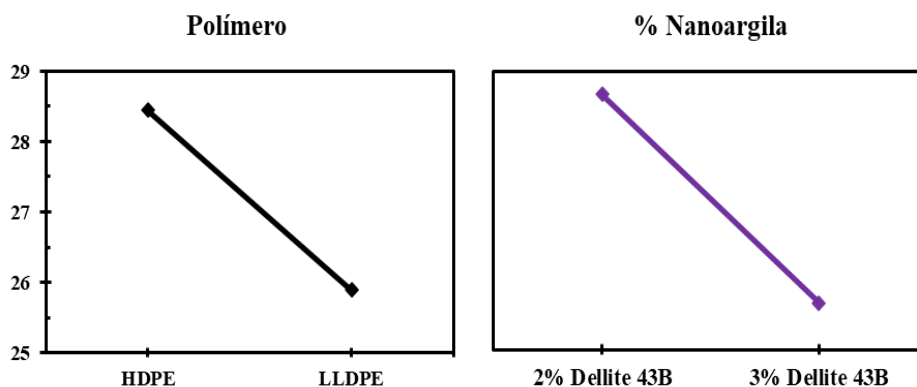
**Figura 31.** Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados viscosidade a 165 °C.

A Figura 32, gráfico dos efeitos principais para o ponto de amolecimento, mostra uma tendência diferente ao gráfico dos efeitos da viscosidade a 165 °C, pois neste caso o aumento da concentração da nanoargila *Dellite 43B* possui um efeito mais significativo no incremento do ponto de amolecimento dos ligantes em relação ao tipo de polímero utilizado na modificação, sendo assim o teor da nanoargila é o factor mais determinante para a resposta ponto de amolecimento. As razões para este facto foram já apresentadas na secção 4.1.



**Figura 32.** Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados de ponto de amolecimento.

Efeito similar é observado para a penetração dos ligantes, uma vez que a Figura 33 mostra que o aumento da concentração da nanoargila de 2 a 3 wt.% diminui mais significativamente a penetração dos ligantes asfálticos face à mudança do polímero de modificação. As razões para o aumento do ponto de amolecimento, diminuição da penetração e aumento da viscosidade foram discutidos na secção 4.1 do presente estudo. Em suma, a quantidade da nanoargila adicionada é mais determinante para o melhor desempenho dos ligantes asfálticos preparados. Contudo, olhando para as etapas de mistura e compactação a escolha da mistura óptima deve levar em conta ao aumento da viscosidade a 165 °C como principal resposta da otimização.

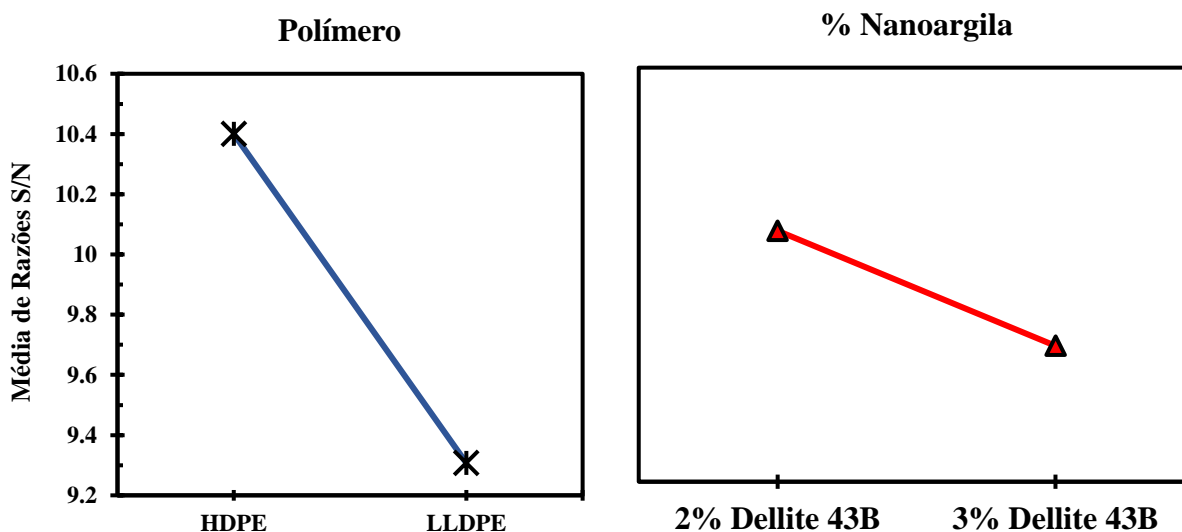


**Figura 33.** Gráfico de efeitos principais em termos de médias dos dados de penetração.

#### 4.4.2. Escolha do nível óptimo

A viscosidade dinâmica do asfalto a altas temperaturas deve ser controlada devido à trabalhabilidade do ligante asfáltico. No método de Taguchi o gráfico dos efeitos principais em

termos de sinal-ruído (S/N) é usado para definir os melhores níveis, neste estudo o tipo de polímero (HDPE ou LLDPE) e % da nanoargila (2 ou 3 wt.%). No caso da viscosidade, o melhor nível é aquele que traduz a menor média da razão S/N. Como mostrado na Figura 34, o uso do HDPE produz um grande aumento da média da razão S/N para a viscosidade dinâmica a 165 °C em comparação ao LLDPE, portanto o melhor nível para este estudo em termos do factor tipo de polímero é o LLDPE.



**Figura 34.** Gráfico de efeitos principais em termos de razões S/N para a viscosidade a 165 °C.

Por outro lado, como mostrado na Figura 34, a tendência do efeito do peso da nanoargila no ligante diminui quanto mais alto for a percentagem da nanoargila, contudo os valores de S/N não são muito significativos em relação ao aumento da viscosidade a 165 °C. Estes resultados corroboram com os estudos realizados por [Yazdani e Pourjafar \(2012\)](#), sobre a otimização de ligantes asfálticos modificados por PP, SBS e nanoargila closite 15A usando o método de Taguchi, onde a nanoargila mostrou ser o factor menos significativo na variável resposta. Portanto, neste estudo a concentração de 3 wt.% da nanoargila e LLDPE a 3 wt.% são definidos como o ligante asfáltico nanocompósito otimizado, isto é, a formula óptima é o ligante AL3N3.

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 5.1. Conclusões

Nesta pesquisa, foi realizado o estudo do comportamento reológico e térmico de ligantes asfálticos após a adição da nanoargila *Dellite 43B* nas matrizes do asfalto não modificado e asfalto modificado pelos polímeros puros, HDPE e LLDPE.

Os resultados mostram que a adição destes materiais ao ligante asfáltico causam uma redução na penetração e na ductilidade a 25 °C, aumento do ponto de amolecimento, índice de susceptibilidade térmica e viscosidade a 165 °C, melhorando assim a resistência ao craqueamento e ao aparecimento de trincas das misturas modificadas. Apesar do aumento da viscosidade que resultaria em aumento das temperaturas de serviços, todas os ligantes possuem viscosidade dentro dos limites aceitáveis para pavimentação flexível.

Após os ensaios de envelhecimento RTFO, os nano-ligantes apresentaram menor variação de massa, menor índice de envelhecimento e maior retenção da ductilidade a 25 °C. Portanto, a adição da nanoargila *Dellite 43B* melhora a resistência ao envelhecimento do ligante asfáltico puro e o modificado por LLDPE/HDPE. Essas melhorias são atribuídas a capacidade das nanoargilas criarem barreiras à propagação de moléculas e calor na matriz dos nano-ligantes. Assim, os nano-ligantes possuem melhor desempenho em serviço durante o processamento, armazenamento, espalhamento e compactação. As propriedades térmicas do asfalto foram melhoradas com a adição de HDPE, LLDPE e *Dellite 43B*. Os compósitos bem como os nanocompósitos apresentaram maiores temperaturas de decomposição inicial e final, entretanto os compósitos poliméricos apresentaram menores quantidades de resíduo. Por outro lado, o nanocompósito formado por 3% de LLDPE e 3% de *Dellite 43B* apresentou a maior quantidade residual, mostrando maior resistência ao aquecimento. O estudo cinético mostrou que o mecanismo de decomposição dos ligantes asfálticos é de 1ª ordem e a adição dos modificadores elevou as características cinéticas, energia de activação e factor pré-exponencial do asfalto não modificado, mostrando mais estabilidade térmica. Por esses resultados, conclui-se que todos os ligantes preparados apresentam-se como uma solução adequada para a pavimentação de estradas em países que experimentam temperaturas elevadas combinadas com longos períodos de chuva intensa. E, Pelo desenho ortogonal de Taguchi, o ligante asfáltico ótimo possui 3% de LLDPE e 3% de nanoargila.

## 5.2. Recomendações

Considerando os resultados obtidos e as limitações enfrentadas durante a realização do presente estudo, recomenda-se:

- ✓ A realização dos ensaios de reologia em reômetro de cisalhamento (DSR), reômetro de fluência em viga (BBR), ensaios de difração de raios-x (XRD) e ensaios de morfologia (SEM);
- ✓ Dar continuidade ao estudo do ligante otimizado em termos da realização do estudo da mistura asfáltica em laboratório através dos testes Marshall, ensaios da resistência a deformação permanente e resistência à fadiga;
- ✓ A realização da pesquisa com o simulador de tráfego do tipo “*Heavy Veicule Simulator*” (HVS) para verificação do comportamento das misturas do ligante otimizado durante o tempo de serviço;
- ✓ Pesquisar a possibilidade do uso de blendas de polímeros reciclados para a modificação do asfalto com vista a redução dos impactos negativos destes materiais no ambiente e melhorar a qualidade das estradas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abbas, A. S. e Saber, M. G. (2016). Thermal and catalytic degradation kinetics of high-density polyethylene over nax nano-zeolite. *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 17(3), 33–43.
2. Abdullah, M. E., Zamhari, K. A., Hainin, M. R., Oluwasola, E. A., Hassan, N. A. e Yusoff, N. I. M. (2016). Engineering properties of asphalt binders containing nanoclay and chemical warm-mix asphalt additives. *Construction and Building Materials*, 112, 232–240.
3. Aboulkas, A. K., Harfi, A., Bouadili, M., Benchanaa, A., Mokhlisse, M. e Outzourit, A. (2007). Kinetics of co-pyrolysis of tarfaya (Morocco) oil shale with high-density polyethylene. *Oil Shale*, 24(1), 15–33.
4. Ahmad, M. Bin, Gharayebi, Y., Salit, M. S., Hussein, M. Z. e Shameli, K. (2011). Comparison of In Situ Polymerization and Solution-Dispersion Techniques in the Preparation of Polyimide/Montmorillonite (MMT) Nanocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, 12.
5. Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M. R., Abdelaziz, M. e Ahmadinia, E. (2012). Performance evaluation of utilization of waste Polyethylene Terephthalate (PET) in stone mastic asphalt. *Construction and Building Materials*, 36, 984–989.
6. Al-Bayaty, S. A., Al-Uqaily, R. A. H. e Jubier, N. J. (2020). Using the Coats-Redfern method during thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry analysis of the thermal stability of epoxy and epoxy/silica nanoparticle nanocomposites. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 55(4).
7. Ameri, M., Mohammadi, R., Vamegh, M. e Molayem, M. (2017). Evaluation the effects of nanoclay on permanent deformation behavior of stone mastic asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 156, 107–113.
8. Asphalt Institute. (2019). *Glossary of terms*. Acedido em 05 de Abril, 2019, de <http://www.asphaltinstitute.org/engineering/glossary-of-terms/>
9. ASTM. (1997). *ASTM-D2872: Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (rolling thinfilm oven test)*. New York.
10. ASTM. (2002). *ASTM-D4402: Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer*. New York.
11. ASTM. (2009a). *ASTM-D36: Standard test method for softening point of bitumen (ring-and-*

- ball apparatus*), New York. New York.
12. ASTM. (2009b). *ASTM-D5: Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. New York.
  13. ASTM. (2017). *ASTM- D113-17: Standard test method for ductility of asphalt materials*. New York.
  14. Awad, A. H., El-wahab, A. A. A., El-gamsy, R. e Abdel-latif, M. H. (2019). A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust. *Ain Shams Engineering Journal*, 10(2), 353–358.
  15. Becker, Y., Méndez, M. P. e Rodríguez, Y. (2001). Polymer modified asphalt. *Vision Tecnológica*, 9(1), 39–50.
  16. Behnood, A. e Modiri Gharehveran, M. (2019). Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *European Polymer Journal*, 112, 766–791.
  17. Behnood, A. e Olek, J. (2017a). Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). *Construction and Building Materials*, 151(September), 464–478.
  18. Behnood, A. e Olek, J. (2017b). Stress-dependent behavior and rutting resistance of modified asphalt binders: An MSCR approach. *Construction and Building Materials*, 157(December), 635–646.
  19. Behnood, A., Shah, A., McDaniel, R. S., Beeson, M. e Olek, J. (2016). High-temperature properties of asphalt binders: comparison of multiple stress creep recovery and performance grading systems. *Journal of the Transportation Research Board*, 2574(1), 131–143.
  20. Benbouzid, M. e Hafsi, S. (2008). Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. *Fuel*, 87, 1585–1590.
  21. Bernucci, L. B., Motta, L. M. G. da, Ceratti, J. A. P. e Soares, J. B. (2010). Pavimentação asfáltica. Tipos de revestimentos asfálticos. *Pavimentação Asfáltica: Formação Básica Para Engenheiros*, 1–7, 157–203, 477–496.
  22. Bonemazzi, F. e Giavarini, C. (1999). Shifting the bitumen structure from sol to gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1–3), 17–24.
  23. Botaro, V. R., Castro, S. R., Rodrigues, F. J. e Cerantola, A. E. (2006). Obtenção e caracterização de blendas de asfalto CAP 20, modificado com poliestireno reciclado, resíduos de pneu e lignina organossolve. *Revista Escola de Minas*, 59(1), 117–122.

24. Carlesso, G. C. (2017). *Estudo do comportamento de mistura asfáltica modificada por nanoargila e polímero SBS*. Dissertação de mestrado em Engenharia Civil. Centro tecnológico. da Universidade Federal de Santa Catarina. 169 pp.
25. Das Mohapatra, P. K., Maity, C., Rao, R. S., Pati, B. R. e Mondal, K. C. (2009). Tannase production by *Bacillus licheniformis* KBR6: Optimization of submerged culture conditions by Taguchi DOE methodology. *Food Research International*, 42(4), 430–435.
26. Di Benedetto, H., Olard, F., Sauzéat, C. e Delaporte, B. (2012). Linear viscoelastic behaviour of bituminous materials: From binders to mixes. *Road Materials and Pavement Design*, 5(sup1), 163–202.
27. Effertz, P. S., Quintino, L. e Infante, L. (2017). The optimization of process parameters for friction spot welded 7050-T76 aluminium alloy using a Taguchi orthogonal array. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 9(9–12), 3683–3695.
28. El-Shafie, M., Ibrahim, I. M. e Abd El Rahman, A. M. M. (2012). The addition effects of macro and nano clay on the performance of asphalt binder. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(2), 149–154.
29. El-Shafie, M., Ibrahim, I. M., Abd El Rahman, A. M. M., Rahman, A. M. M. A. El, Ezzat, H., El-badawy, S. e Vázquez-Torres, H. (2015). The addition effects of macro and nano clay on the performance of asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 21(2), 1–7.
30. Fang, C., Li, T., Zhang, Z. e Wang, X. (2008). Combined modification of asphalt by waste PE and rubber. *Polymers and Polymer Composites*, 16(2), 1183–1187.
31. Fang, C., Yu, R., Liu, S. e Li, Y. (2013a). Nanomaterials applied in asphalt modification: A review. *Journal of Materials Science and Technology*, 29(7), 589–594.
32. Fang, C., Yu, R., Li, Y., Zhang, M., Hu, J. e Zhang, M. (2013b). Preparation and characterization of an asphalt-modifying agent with waste packaging polyethylene and organic montmorillonite. *Polymer Testing*, 32(5), 953–960.
33. Fang, C., Yu, R., Zhang, Y., Hu, J., Zhang, M. e Mi, X. (2012). Combined modification of asphalt with polyethylene packaging waste and organophilic montmorillonite. *Polymer Testing*, 31(2), 276–281.
34. Farias, L. G. A. T., Bastos, J. B. S., Amoni, B. de C., de Sant’Ana, H. B., Leitinho, J. L., Soares, S. de A. e Soares, J. B. (2016). Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. *Construction and Building Materials*, 125, 873–883.

35. Fawcett, A. H. e McNally, T. (2000). Blends of bitumen with various polyolefins. *Polymer*, 41(14), 5315–5326.
36. Fawcett, A. H., McNally, T. e McNally, G. (2002). An attempt at engineering the bulk properties of blends of a bitumen with polymers. *Advances in Polymer Technology*, 21(4), 275–286.
37. Federal Highway Administration. (1984). *State-of-art In asphalt pavement specifications*. Virginia: Turner-Fairbank Highway Research Center.
38. Firoozifar, S. H., Foroutan, S. e Foroutan, S. (2011). Chemical engineering research and design the effect of asphaltene on thermal properties of bitumen. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(10), 2044–2048.
39. Frost, J. (2013). *Multiple regression analysis: Use adjusted r-squared and predicted r-squared to include the correct number of variables*. Acedido em 20 de Março, 2020, de <https://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/multiple-regression-analysis-use-adjusted-r-squared-and-predicted-r-squared-to-include-the-correct-number-of-variables>
40. Fuentes-Audén, C., Sandoval, J. A., Jerez, A., Navarro, F. J., Martínez-Boza, F. J., Partal, P. e Gallegos, C. (2008). Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen. *Polymer Testing*, 27(8), 1005–1012.
41. Gaidukov, S., Cabulis, U., Gromilova, K., Tupureina, V. e Grigalovica, A. (2013). Preparation and structural properties of free films from rapeseed oil-based rigid polyurethane-montmorillonite nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*.
42. Galooyak, S. S., Dabir, B., Nazarbeygi, A. E. e Moeini, A. (2010). Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites. *Construction and Building Materials*, 24(3), 300–307.
43. García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F. J., Martínez-Boza, F., Mackley, M. R. e Gallegos, C. (2004). The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Rheologica Acta*, 43(5), 482–490.
44. Giavarini, C., Mastrofini, D., Scarsella, M., Barré, L. e Espinat, D. (2000). Macrostructure and rheological properties of chemically modified residues and bitumens. *Energy and Fuels*, 14(2), 495–502.
45. Godoi, L. de. (2011). *Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na imprimação asfáltica relacionados à emissão de voc's*. Dissertacao de Mestrado em

- Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná. 167 pp.
46. Golestani, B., Hyun, B., Moghadas, F. e Fallah, S. (2015). Nanoclay application to asphalt concrete : Characterization of polymer and linear nanocomposite-modified asphalt binder and mixture. *Construction & Building Materials*, 91, 32–38.
  47. Golestani, B., Moghadas Nejad, F. e Galooyak, S. S. (2012). Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. *Construction and Building Materials*, 35, 197–203.
  48. Gong, J., Niu, R., Liu, J., Chen, X., Wen, X., Mijowska, E. e Tang, T. (2014). Simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene by the combination of graphene with carbon black. *RSC Advances*, 4, 3776–3784.
  49. Ho, R. M., Adedeji, A., Giles, D. W., Hajduk, D. A., Macosko, C. W. e Bates, F. S. (1997). Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35(17), 2857–2877.
  50. Hunter, R. N., Self, A. e Read, J. (2015). *The Shell bitumen handbook*. 6<sup>th</sup> edition, ICE Publishing. London.
  51. Hussein, I. A., Iqbal, M. H. e Al-Abdul-Wahhab, H. I. (2005). Influence of Mw of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt. *Rheologica Acta*, 45(1), 92–104.
  52. Isacson, U. e Zeng, H. (1997). Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt. *Construction and Building Materials*, 11(2), 83–91.
  53. Jahromi, S. G. e Rajaei, S. (2013). Nanoclay-modified asphalt mixtures for eco-efficient construction. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, 108–126.
  54. Jahromi, S. G. e Khodaii, A. (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2894–2904.
  55. Jasso, M., Bakos, D., MacLeod, D. e Zanzotto, L. (2013). Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay. *Construction and Building Materials*, 38, 759–765.
  56. Jasso, M., Bakos, D., Stastna, J. e Zanzotto, L. (2012). Conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite. *Applied Clay Science*, 70, 37–44.
  57. Jin-hua, T., Guo-qin, L., Huang, C. e Lin-jian, S. (2012). Mechanical properties and thermal

- behaviour of LLDPE/MWNTs nanocomposites. *Materials Research*, 15(6), 1050–1056.
58. Kandhal, P. S., Button, J. W., Davis, R. L., Ensley, E. K., Khosla, N. P. e Puzinauskas, V. P. (1988). *Low-Temperature Properties of Paving Asphalt Cements*. Washington DC.
59. Khattak, M. e Kyatham, V. (2008). Viscoelastic behavior of hydrated lime-modified asphalt matrix and hot-mix asphalt under moisture damage conditions. *Journal of the Transportation Research Board*, 2057, 64–74.
60. Kim, Y., Lim, J., Lee, M., Kown, S., Hwang, S. e Wei, L. (2013). Comprehensive evaluation of polymer-modified sma mixture produced with new polyethylene wax-based WMA additive with adhesion promoter. *Transportation Research Board 92nd Annual Meeting*, Washington DC. 8 pp.
61. Kok, M. V. (2011). Thermo-oxidative reactions of crude oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(2), 411–414.
62. Kosma, V., Hayrapetyan, S., Diamanti, E., Dhawale, A. e Giannelis, E. P. (2018). Bitumen nanocomposites with improved performance. *Construction and Building Materials*, 160, 30–38.
63. Kotal, M. e Bhowmick, A. K. (2015). Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 51, 127–187.
64. Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1–2), 42–82.
65. Li, B., Liu, J., Han, F., Li, X., Li, L., Li, Y. e Duan, X. (2014). Preparation of flame retardant modified with titanate for asphalt binder. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014.
66. Liu, G., Van De Ven, M., Wu, S., Yu, J. e Molenaar, A. (2011). Influence of organo-montmorillonites on fatigue properties of bitumen and mortar. *International Journal of Fatigue*, 33(12), 1574–1582.
67. Lucas, E. F., Soares, B. G. e Monteiro, E. E. C. (2001). Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica. Em *Proceedings of the International Computer Music Conference* (Vol. 2006). Rio de Janeiro: E-PAPERS.
68. Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström, Å., Pettersen, J. e Bergman, R. (1998). Experimental design and optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory*

- Systems*, 42, 3–40.
69. Masson, J. F., Collins, P., Robertson, G., Woods, J. R. e Margeson, J. (2003). Thermodynamics, phase diagrams, and stability of bitumen-polymer blends. *Energy and Fuels*, 17(3), 714–724.
70. Mello, M. S. (2014). *Avaliação das propriedades reológica e mecânica de ligantes e misturas asfálticas irradiadas*. Tese de Doutorado em Engenharia Nuclear. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 151 pp.
71. Menczel, J. D. e Prime, R. B. (2009). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. New Jersey.
72. Moghaddam, B. T., Karim, M. R. e Syammaun, T. (2012). Dynamic properties of stone mastic asphalt mixtures containing waste plastic bottles. *Construction and Building Materials*, 34, 236–242.
73. Moghaddam, B. T., Soltani, M. e Karim, M. R. (2014). Evaluation of permanent deformation characteristics of unmodified and Polyethylene Terephthalate modified asphalt mixtures using dynamic creep test. *Materials and Design*, 53, 317–324.
74. Mohamed, K. (2016). *Thermogravimetric Analysis (TGA): Theory and applications*. TA Instruments. 4–25 pp.
75. Montgomery, D. C. (2013). *Design and Analysis of Experiments*. 8<sup>th</sup> Edition, John Wiley & Sons. Arizona. 89–101 pp.
76. Montgomery, D. C. e Runger, G. C. (2003). *Applied statistics and probability for engineers*. 3<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc. New York.
77. Mothé, M. G., Leite, L. F. M. e Mothé, C. G. (2008). *Thermal characterization of asphalt mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR*. 93, 105–109.
78. Mullins, O. C. (2006). Molecular structure and aggregation of asphaltenes. *ACS National Meeting Book of Abstracts*, 232(March), 9–12.
79. Murgich, J., Jesús Rodríguez, M. e Aray, Y. (1996). Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy and Fuels*, 10(1), 68–76.
80. Nascimento, D., Moraes, R., Pamplona, T., Soares, J. e Soares, S. (2008). Energia de ativação de fluxo e a correlação com as propriedades dos ligantes asfálticos. *19º Encontro de Asfalto*.
81. Nciri, N., Kim, J., Kim, N. e Cho, N. (2016). An in-depth investigation into the physicochemical, thermal, microstructural, and rheological properties of petroleum and natural

- asphalts. *Materials*, 9(10).
82. Ortega, F. J., Navarro, F. J., García-Morales, M. e McNally, T. (2017). Effect of shear processing on the linear viscoelastic behaviour and microstructure of bitumen/montmorillonite/MDI ternary composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 48, 212–223.
83. Ouyang, C., Gao, Q., Shi, Y. e Shan, X. (2011). Compatibilizer in waste tire powder and low-density polyethylene blends and the blends modified asphalt. *Journal of Applied Polymer Science*, 123, 485–492.
84. Pacheco-Torgal, F., Diamanti, M. V., Nazari, A., Granqvist, C. G., Pruna, A., Amirghanian, S. (2019). *Nanotechnology in eco-efficient construction: Materials, process and applications*. 2<sup>nd</sup> Edition, Woodhead Publishing.
85. Pauli, A. T. (1996). Asphalt compatibility testing using the automated heithaus titration test. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 41(4), 1276–1280.
86. Pereira, L., Freire, A. C., Sá, M., Antunes, V., Quaresma, L. e Micaelo, R. (2018). Experimental study of the effect of filler on the ductility of filler-bitumen mastics. *Construction and Building Materials*, 189, 1045–1053.
87. Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F. J. e Gallegos, C. (2007). High temperature stability of different polymer-modified bitumens: A rheological evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(5), 1166–1174.
88. Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J. e Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, 41(12), 2831–2844
89. Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F. e Stastna, G. (2015). A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 224(February), 72–112.
90. Polacco, G., Kříž, P., Filippi, S., Stastna, J., Biondi, D. e Zanzotto, L. (2008). Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends. *European Polymer Journal*, 44(11), 3512–3521.
91. Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B. e Rossi, C. O. (2019). Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(4).
92. Punith, V. S. e Veeraragavan, A. (2011). Behavior of reclaimed polyethylene modified asphalt cement for paving purposes. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23(6), 833–845.
93. Punith, V. S., Veeraragavan, A. e Amirghanian, S. N. (2011). Evaluation of reclaimed



- polyethylene modified asphalt concrete mixtures. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 4(1), 1–10.
94. Radovskiy, B. e Teltayev, B. (2018). *Viscoelastic Properties of Asphalts Based on Penetration and Softening Point* (Electronic). Electronic Edition, Springer International Publishing AG. Switzerland. 29-38 pp.
95. Redelius, P. G. (2009). Asphaltenes in bitumen, what they are and what they are not. *Road Materials and Pavement Design*, 10, 25–43.
96. Redelius, P. G. (2006). The structure of asphaltenes in bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, 7, 143–162.
97. Rosa, A. P. G., Santos, R. A. dos, Crispim, F. A. e Riva, R. D. D. (2012). Análise comparativa entre asfalto modificado com borracha reciclada de pneus e asfalto modificado com polímeros. *Revista TPEC - Editora Dunas*, (20), 31–38.
98. Santos, K. P. dos, Lucena, A. E. de F. L., Lucena, L. C. de F. L., Silva, J. de A. A. E. e Costa, S. C. F. dos E. (2015). Estudo da incorporação de argilas montmorilonitas em cimentos asfálticos de petróleo. *Revista Materia*, 20(2), 501–513.
99. Siddig, E. A. A., Feng, C. P. e Ming, L. Y. (2018). Effects of ethylene vinyl acetate and nanoclay additions on high-temperature performance of asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 169, 276–282.
100. Smucker, B., Krzywinski, M. e Altman, N. (2018). Optimal experimental design. *Nature*, 15(August), 559–560.
101. Southern, M. (2015). A perspective of bituminous binder specifications. In S.-C. Huang and H. D. Benedetto (Eds.), *Advances in Asphalt Materials* (1st Edition). Road and Pavement Construction.
102. Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M. e Rubio-Gámez, M. C. (2018). Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. *Construction and Building Materials*, 192, 593–609.
103. Vasconcelos, G. da C., Mazur, R. L., Ribeiro, B., Botelho, E. C. e Costa, M. L. (2013). Evaluation of decomposition kinetics of poly(ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis. *Materials Research*, 17(1), 227–235.
104. Wei, J. B., Shull, J. C., Lee, Y. J. e Hawley, M. C. (1996). Characterization of asphalt binders based on chemical and physical properties. *International Journal of Polymer Analysis*

- and Characterization*, 3(1), 33–58.
105. Xie, J., Wang, H., Wang, Z., Zhao, Q., Yang, Y. e Geoffrey, I. N. (2018). Innovative linear low density polyethylene nanocomposite films reinforced with organophilic layered double hydroxides : Fabrication , Morphology and Enhanced Multifunctional Properties. *Nature*, 8(3), 1–10.
106. Yazdani, A. e Pourjafar, S. (2012). Optimization of Asphalt Binder Modified with PP / SBS/Nanoclay Nanocomposite using Taguchi Method. *Materials and Metallurgical Engineering*, 6(7), 538–542.
107. Yuanyuan, S. e Zhongda, C. (2011). Application and performance of polyethylene modifying additive in asphalt mixture. Third International Conference on Transportation Engineering (ICTE). Chengdu, China.
108. Yarranton, H. W., Fox, W. A. e Svrcek, W. Y. (2007). Effect of resins on asphaltene self-association and solubility. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(5), 635–642.
109. Yousefi, A. A. (2003). Polyethylene dispersions in bitumen: The effects of the polymer structural parameters. *Journal of Applied Chemistry*, 90, 3183–3190.
110. Yu, R., Fang, C., Liu, P., Liu, X. e Li, Y. (2015). Storage stability and rheological properties of asphalt modified with waste packaging polyethylene and organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, 104, 1–7.
111. Yu, H., Leng, Z. e Gao, Z. (2016). Thermal analysis on the component interaction of asphalt binders modified with crumb rubber and warm mix additives. *Construction and Building Materials*, 125, 168–174.
112. Zhang, H., Bai, Y. e Cheng, F. (2018). Rheological and self-healing properties of asphalt binder containing microcapsules. *Construction and Building Materials*, 187, 138–148.
113. Zupanick, M. e Baselice, V. (1997). Characterizing asphalt volatility. *Transportation Research Record*, (1586), 1–9.

## ANEXOS

### ANEXO A. TABELAS DE RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICAS

Tabela A-1. Resultados do ensaio de penetração.

	Asfalto puro			AN3			AH3			AL3			AH3N2			AH3N3			AL3N2			AH3N3		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R1	R2	R3	R4	R5	R6
<b>d<sub>1</sub></b>	56	54	50	42	40	41	33	34	32	39	30	30	30	30	30	28	28	25	22	25	24	28	27	28
<b>d<sub>2</sub></b>	55	53	53	42	40	42	31	33	31	37	34	36	34	27	30	29	27	28	23	25	24	28	28	28
<b>d<sub>3</sub></b>	55	52	54	41	41	40	30	30	33	33	36	33	30	29	29	28	27	28	22	24	25	29	28	28
<b>Penetração</b>	55	53	52	42	40	41	31	32	32	36	33	33	31	29	29	28	27	27	22	25	24	28	28	28
<b>x</b>	53,56			41,00			31,83			34,22			29,67			27,56			23,78			28,00		
<b>S</b>	1,58			0,67			0,71			1,84			1,45			0,69			1,26			0,33		
<b>%RSD</b>	2,94			1,63			2,22			5,36			4,90			2,52			5,31			1,19		

Tabela 9. Resultados do Ensaio do ponto de amolecimento

	Asfalto puro		AN3		AH3		AL3		AH3N2		AH3N3		AL3N2		AL3N3	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
<b>Anel<sub>1</sub></b>	46	47	52	52	52	53	53	52	55	54	56	55	57	56	55	54
<b>Anel<sub>2</sub></b>	46	47	52	53	51	51	53	53	54	54	57	56	58	57	56	56
<b>PA (°C)</b>	46	47	52	53	52	52	53	52	55	54	57	56	58	57	56	55
<b>X</b>	46,50		52,13		51,75		52,68		54,25		56,00		57,00		55,25	
<b>S</b>	0,71		0,53		0,35		0,46		0,35		0,71		0,71		0,35	
<b>%RSD</b>	1,52		1,02		0,68		0,87		0,65		1,26		1,24		0,64	

**Tabela 10.** Resultados gerais de caracterização das misturas asfálticas.

	Penetração (0,1 mm)	P. amolecimento (°C, min)	PI	Viscosidade a 165 °C (Pa s)		Ductilidade a 25 °C (cm)		Mudança de massa (%) após RTFOT
				Antes de RTFOT	Depois do RTFOT	Antes de RTFOT	Depois do RTFOT	
				<b>Asfalto puro</b>	53,56	46,50	-1,96	
<b>AN3</b>	41,00	52,13	-1,12	0,12	0,14	55,90	38,60	-0,03
<b>AH3</b>	31,89	51,75	-1,70	0,22	0,26	28,30	20,70	0,02
<b>AL3</b>	33,11	52,68	-1,42	0,25	0,30	26,60	17,20	0,02
<b>AH3N2</b>	29,67	54,25	-1,29	0,29	0,35	22,60	13,10	-0,24
<b>AH3N3</b>	27,56	56,00	-1,07	0,32	0,38	16,00	14,80	-0,08
<b>AL3N2</b>	28,00	55,25	-1,19	0,35	0,42	12,80	11,30	-0,06
<b>AL3N3</b>	23,78	57,00	-1,14	0,34	0,43	24,40	14,90	-0,06

**Tabela 11.** Índice de envelhecimento e retenção da ductilidade após o teste de RTFOT

Parâmetros	Índices de envelhecimento							
	Asfalto puro	AN3	AH3	AL3	AH3N2	AH3N3	AL3N2	AL3N3
<b>Índice VAI</b>	30,00	17,50	17,94	21,63	21,75	18,44	21,04	28,40
<b>Índice RD</b>	100,00	69,05	73,14	64,66	57,96	92,50	88,28	61,07

## ANEXO B. FÓRMULAS DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

**Tabela 12.** Listas de fórmulas usadas para o tratamento estatístico.

Parâmetros	Fórmula	Legenda
Desvio padrão (SD) e desvio padrão relativo (RSD)	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$ $\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$	$\bar{x}$ - resultado médio de x $x_i$ - valor individual de x n - Tamanho da amostra
Coefficiente de determinação ( $R^2$ )	$R^2 = 1 - \frac{SS_E}{SS_T}$ $SS_E = \sum_{i=0}^n (y_i - \hat{y})^2; \quad SS_T = \sum_{i=0}^n y_i^2 - \frac{(\sum_{i=0}^n y_i)^2}{n}$	$SS_E$ - soma dos quadrados dos erros $SS_T$ - soma dos quadrados totais
Coefficiente de determinação ajustado ( $R^2$ -adj)	$R^2_{adj} = 1 - \frac{SS_E/(n - p)}{SS_T/(n - p)} = 1 - \left(\frac{n - 1}{1 - p}\right)(1 - R^2)$	P - probabilidade de significância
Coefficiente de determinação predicto ( $R^2$ -pred)	$R^2_{pred} = 1 - \frac{PRESS}{SS_T}$ $PRESS = \sum_{i=0}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$	$PRESS$ - soma dos quadrados dos resíduos preditos $\hat{y}$ - valor de y predito pelo modelo de regressão obtido através de n-1 observações
Teste F para ANOVA	$F = \frac{SS_{Tratamentos}/(I - 1)}{SS_E/(I - 1)}$ $SS_E = \sum_{i=1}^I \left[ \sum_{j=0}^n (y_{ij} - \bar{y}_{i\bullet})^2 \right]$ $SS_{Tratamentos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i\bullet} - \bar{y}_{\bullet\bullet})^2$	$SS_{Tratamentos}$ - Soma dos quadrados devido ao factor I - número de grupos que estão sendo comparados N - número total de dados n - número de réplicas por grupo $y_{ij}$ - somatório de observações sob i tratamentos $\bar{y}_{i\bullet}$ - média das observações sob i tratamentos $\bar{y}_{\bullet\bullet}$ - média de todas as observações

## ANEXO C. TABELAS DE RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS

Tabela 13. Resultados do modelo de Coats–Redfern: dados de  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$  versus  $\frac{1000}{T}$ 

T/1000	Asfalto puro	AN3	AH3	AL3	AH3N2	AH3N3	AL3N2	AL3N3
0,32	-11,41	-11,67	-14,74	-11,62	-11,73	-11,64	-11,52	-11,64
0,33	-11,47	-11,73	-14,80	-11,68	-11,79	-11,70	-11,58	-11,70
0,34	-11,53	-11,79	-14,86	-11,74	-11,85	-11,76	-11,64	-11,76
0,35	-11,58	-11,85	-14,92	-11,80	-11,91	-11,81	-11,70	-11,82
0,36	-11,64	-11,91	-14,97	-11,86	-11,96	-11,87	-11,75	-11,88
0,37	-11,70	-11,96	-15,03	-11,91	-12,02	-11,92	-11,81	-11,93
0,38	-11,75	-12,01	-15,08	-11,96	-12,07	-11,98	-11,86	-11,98
0,39	-11,80	-12,06	-15,13	-12,02	-12,12	-12,03	-11,91	-12,03
0,40	-11,85	-12,11	-15,18	-12,07	-12,17	-12,08	-11,96	-12,08
0,41	-11,90	-12,16	-15,23	-12,12	-12,22	-12,13	-12,01	-12,13
0,42	-11,95	-12,21	-15,28	-12,16	-12,27	-12,18	-12,06	-12,18
0,43	-11,99	-12,26	-15,33	-12,21	-12,32	-12,22	-12,11	-12,23
0,44	-12,04	-12,30	-15,37	-12,26	-12,36	-12,27	-12,15	-12,27
0,45	-12,08	-12,35	-15,42	-12,30	-12,41	-12,31	-12,20	-12,32
0,46	-12,13	-12,39	-15,46	-12,34	-12,45	-12,36	-12,24	-12,36
0,47	-12,17	-12,43	-15,50	-12,39	-12,49	-12,40	-12,28	-12,41
0,48	-12,21	-12,48	-15,54	-12,43	-12,54	-12,44	-12,33	-12,45
0,49	-12,25	-12,52	-15,59	-12,47	-12,58	-12,48	-12,37	-12,49
0,50	-12,29	-12,56	-15,63	-12,51	-12,62	-12,52	-12,41	-12,53
0,51	-12,33	-12,60	-15,67	-12,55	-12,66	-12,56	-12,45	-12,57
0,52	-12,37	-12,64	-15,70	-12,59	-12,69	-12,60	-12,48	-12,61
0,53	-12,41	-12,67	-15,74	-12,63	-12,73	-12,64	-12,52	-12,64
0,54	-12,45	-12,71	-15,78	-12,66	-12,77	-12,68	-12,56	-12,68
0,55	-12,48	-12,75	-15,82	-12,70	-12,81	-12,71	-12,60	-12,72
0,56	-12,52	-12,78	-15,85	-12,73	-12,84	-12,75	-12,63	-12,75
0,57	-12,55	-12,82	-15,89	-12,77	-12,88	-12,78	-12,67	-12,79
0,58	-12,59	-12,85	-15,92	-12,80	-12,91	-12,82	-12,70	-12,82
0,59	-12,62	-12,89	-15,96	-12,84	-12,95	-12,85	-12,74	-12,86
0,60	-12,66	-12,92	-15,99	-12,87	-12,98	-12,88	-12,77	-12,89
0,61	-12,69	-12,95	-16,02	-12,90	-13,01	-12,92	-12,80	-12,92
0,62	-12,72	-12,99	-16,05	-12,94	-13,04	-12,95	-12,83	-12,96
0,63	-12,75	-13,02	-16,09	-12,97	-13,08	-12,98	-12,87	-12,99
0,64	-12,78	-13,05	-16,12	-13,00	-13,11	-13,01	-12,90	-13,02
0,65	-12,81	-13,08	-16,15	-13,03	-13,14	-13,04	-12,93	-13,05
0,66	-12,85	-13,11	-16,18	-13,06	-13,17	-13,07	-12,96	-13,08
0,67	-12,88	-13,14	-16,21	-13,09	-13,20	-13,10	-12,99	-13,11
0,68	-12,90	-13,17	-16,24	-13,12	-13,23	-13,13	-13,02	-13,14
0,69	-12,93	-13,20	-16,27	-13,15	-13,26	-13,16	-13,05	-13,17
0,70	-12,96	-13,23	-16,30	-13,18	-13,29	-13,19	-13,08	-13,20

**Tabela C-1.** Continuação

T/1000	Asfalto puro	AN3	AH3	AL3	AH3N2	AH3N3	AL3N2	AL3N3
0,71	-12,99	-13,26	-16,32	-13,21	-13,31	-13,22	-13,10	-13,23
0,72	-13,02	-13,28	-16,35	-13,23	-13,34	-13,25	-13,13	-13,25
0,73	-13,05	-13,31	-16,38	-13,26	-13,37	-13,28	-13,16	-13,28
0,74	-13,07	-13,34	-16,41	-13,29	-13,40	-13,30	-13,19	-13,31
0,75	-13,10	-13,36	-16,43	-13,32	-13,42	-13,33	-13,21	-13,34
0,76	-13,13	-13,39	-16,46	-13,34	-13,45	-13,36	-13,24	-13,36
0,77	-13,15	-13,42	-16,49	-13,37	-13,48	-13,38	-13,27	-13,39
0,78	-13,18	-13,44	-16,51	-13,39	-13,50	-13,41	-13,29	-13,41
0,79	-13,20	-13,47	-16,54	-13,42	-13,53	-13,43	-13,32	-13,44
0,80	-13,23	-13,49	-16,56	-13,44	-13,55	-13,46	-13,34	-13,46
0,81	-13,25	-13,52	-16,59	-13,47	-13,58	-13,48	-13,37	-13,49
0,82	-13,28	-13,54	-16,61	-13,49	-13,60	-13,51	-13,39	-13,51
0,83	-13,30	-13,57	-16,63	-13,52	-13,63	-13,53	-13,42	-13,54
0,84	-13,33	-13,59	-16,66	-13,54	-13,65	-13,55	-13,44	-13,56
0,85	-13,35	-13,61	-16,68	-13,57	-13,67	-13,58	-13,46	-13,58
0,86	-13,37	-13,64	-16,71	-13,59	-13,70	-13,60	-13,49	-13,61
R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98
R <sup>2</sup> -adj	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98	0,98

**ANEXO D. TABELAS DE RESULTADOS DO DESENHO ORTOGONAL****Tabela 14.** Cálculo do intervalo de performance para médias

Indicador de performance		Tipo de Polímero		% Nanoargila
Ponto de amolecimento	Valor médio	Nível I	55,13	54,75
		Nível II	56,13	56,50
	Intervalo		1,00	1,75
Penetração	Valor médio	Nível I	28,44	28,67
		Nível II	25,89	25,67
	Intervalo		2,56	3,00
Viscosidade a 165 °C	Valor médio	Nível I	0,30	0,32
		Nível II	0,34	0,33
	Intervalo		0,04	0,01

**Tabela 15.** Cálculo do intervalo de performance para razões S/N

Indicador de performance			Tipo de Polímero	% Nanoargila
Ponto de amolecimento	Valor médio	Nível I	34,83	34,77
		Nível II	34,98	35,04
	Intervalo		0,16	0,27
Penetração	Valor médio	Nível I	29,08	29,15
		Nível II	28,23	28,16
	Intervalo		0,84	0,98
Viscosidade a 165 °C	Valor médio	Nível I	10,40	10,05
		Nível II	9,30	9,66
	Intervalo		1,093	0,39