



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

Juliano Rodrigues Spínola

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE GRAFENO NO DESEMPENHO MECÂNICO E
NA REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DE UMA MISTURA ASFÁLTICA
COM INCORPORAÇÃO DE POLÍMERO**

FLORIANÓPOLIS

2023

Juliano Rodrigues Spínola

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE GRAFENO NO DESEMPENHO MECÂNICO E
NA REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DE UMA MISTURA ASFÁLTICA
COM INCORPORAÇÃO DE POLÍMERO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

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

FLORIANÓPOLIS

2023

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

Spínola, Juliano Rodrigues

Avaliação da influência de grafeno no desempenho mecânico e na reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica com incorporação de polímero / Juliano Rodrigues Spínola ; orientador, João Victor Staub de Melo, 2023.

218 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Nanoplacas de grafeno. 3. Compósitos asfálticos. 4. Misturas asfálticas. 5. Matriz polimérica. I. Melo, João Victor Staub de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Juliano Rodrigues Spínola

Avaliação da influência de grafeno no desempenho mecânico e na reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica com incorporação de polímero

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 30 de maio de 2023, por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Adalberto Leandro Faxina - EESC/USP

Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Breno Salgado Barra - PPGEC/UFSC

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize - PPGEC/UFSC

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina

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

Prof.^a Fernanda Fernandes Marchiori, Dr.^a

Coordenadora do Programa

Prof. João Victor Staub de Melo, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos indivíduos que me acompanharam nesta jornada e me ajudaram a perseguir uma vida de estudos, onde os primeiros passos estão sublinhados nos albores desta obra.

Meu coração, ímpeto e vontade Àquele que reina no Reino dos Céus escondido sobre as nuvens. Que sempre me mostra o caminho certo e me faz desviar das armadilhas. Se demoro para vencer algum obstáculo, é porque meu propósito e meu dever nesta vida é o de aprender. E nesta direção, quanto mais eu estudo, mais me aproximo da Providência Divina. Em minha vida inteira de estudos, não consegui encontrar, até hoje, algo que me convencesse de que não exista uma Vontade Suprema, uma Inteligência Superior ou Transcendência Criadora que faz toda cabeça se abaixar, toda língua confessar e todo joelho se curvar. Tal Força, que é soberana e que se impõe a qualquer criatura, é a responsável pela arquitetura impecável deste universo de uma complexidade estupefacente, manifestada em todas as escalas. “Nada é simples. É a ignorância brutal do homem, *fragmento qualquer da criação*, que o faz achar tudo simples.”

Meus mais profundos agradecimentos são destinados à minha família: Naiza Rodrigues de Lima Spinola, minha mãe e Jairo Dias Spinola Neto, meu irmão. São tudo que eu tenho, dados pela graça de Deus. Não ousaria esquecer de reverenciar a pessoa de Jairo Dias Spinola Junior (*in memoriam*) que, por muito pouco, não ficou sabendo da conquista deste segundo título. Vá com Deus, meu pai.

Gostaria de agradecer também ao Prof. João Victor Staub de Melo, pela orientação, pela aquisição dos insumos necessários à realização desta pesquisa, pela confiança creditada e, o mais importante, o conhecimento repassado na jornada. Hei de agradecê-lo também por me ensinar a sempre estar pronto para ouvir, ser tardio para falar e tardio para irar-me.

Menção especial a Rafael Barbosa, Hedelvan Fardin e Alexandre Manfro. Que nunca pouparam o menor esforço em me ajudar desde minha chegada a Florianópolis. Oferecer auxílio em dias de descanso ou sem que seja obrigação, apenas por compaixão e companheirismo, é virtude de indivíduos de extrema nobreza.

Não me arrisco a esquecer de expressar meus agradecimentos aos membros do comitê avaliativo, os professores doutores Breno Salgado Barra, Philippe Jean Paul Gleize e Adalberto Leandro Faxina, por terem generosamente reservado o tempo necessário para revisar e contribuir com o aperfeiçoamento desta peça científica que, como uma criança, engatinha.

Obrigado também aos colegas pela companhia extremamente agradável e pelo auxílio prestado durante a realização do programa experimental, em particular: Madeleing Taborda,

Artur Ruviaro, Igor Ciolin, Gabriel Bordin, Maurício Tonial, Thiago Miguel e Wellington Broering.

Aos ilustres, *Ph.D.* David J. Mensching (*Federal Highway Administration Research and Technology – FHWA*) e o *D.Sc. Eng.* Adosindro Joaquim de Almeida (*Laboratório de Transportes e Logística – LabTrans/UFSC*), pela solicitude interminável e por não furtarem auxílio nas instrumentações gráficas.

Ao Prof. João Batista Rodrigues Neto do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais (PGMAT/UFSC), pelas sugestões mais do que convenientes e pelo convívio frutífero que resultou em esclarecimentos providenciais para que eu entendesse uma parcela infinitesimal da Ciência dos Materiais.

Outros agradecimentos não menos importantes são dedicados:

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFSC pela oportunidade e suporte concedidos.

Ao Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV/UFSC), por toda a estrutura disponível à realização dos ensaios de comportamento reológico e desempenho mecânico com materiais asfálticos que consistem na razão de ser da presente pesquisa.

À CBB Asfaltos, pelo fornecimento do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E.

À Sul Brasileira de Mineração, em especial ao engenheiro Rafael e ao laboratorista Paulo, pelo fornecimento dos agregados minerais, pelo exemplo de educação, boa vontade e pelo tratamento extremamente respeitoso.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC (LCME/UFSC), pela realização das micrografias e análise de EDS nas nanoplacas de grafeno.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC/UFSC), pela realização dos ensaios de difratometria de raios-X, condutividade térmica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e ensaio de área superficial (Método B.E.T.) nas nanoplacas de grafeno e nos compósitos asfálticos.

Ao Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da UFRN (LAMMEN/UFRN), pela realização do ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier nos compósitos asfálticos.

Ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC/UFSC), especialmente aos técnicos Renato e Luís, pelo suporte durante a serragem das placas asfálticas.

Ao Laboratório Valores da UFSC, em especial à professora Dr.^a Janaíde Cavalcante Rocha, pela realização dos ensaios de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia.

Ao Laboratório de Pavimentação Armando Martins Pereira (LAMP/UFPR), na pessoa do Prof. Joe Arnaldo Villena Del Carpio, pelo estudo de dosagem mineral.

Ao Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia da UFSC (LAMEB/UFSC), pela realização dos ensaios de microscopia óptica.

Ao Laboratório de Controle e Processos de Polimerização da UFSC (LCP/UFSC), pelos ensaios de termogravimetria e de determinação do teor de cinzas.

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa sob a forma de aprovação da Chamada CNPq nº 09/2020.

Este trabalho foi amparado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) – Código de Financiamento 001, por meio da bolsa de mestrado concedida durante o período de realização do curso.

“Não pense, portanto, que tudo lhe é possível. Meça-se, meça sua tarefa; depois de algumas tentativas inevitáveis, saiba limitar-se sem rigidez; mantenha, em meio às leituras e à necessidade de pequenos trabalhos, o benefício dos primeiros cultivos, o contato com a amplidão, mas quanto ao essencial de seu tempo e de suas forças, concentre-se. O semicientista não é o que só sabe a metade das coisas, mas o que só as sabe pela metade. Saiba aquilo que decidiu saber, lance apenas um olhar para o resto. O que não faz parte da sua própria vocação, abandone-o a Deus – Ele cuidará disso. Não seja um desertor de si mesmo, por ter querido substituir a todos.”

A Vida Intelectual: Seu espírito, suas condições, seus métodos.

Sertillanges, Antonin-Dalmace.

“Quando introduzirem vocês diante das sinagogas, magistrados e autoridades, não fiquem preocupados como ou com que vocês se defenderão, ou o que dirão. Pois, nessa hora o Espírito Santo ensinará o que vocês devem dizer.”

Bíblia Sagrada.

Lucas, 12:11-12.

RESUMO

As misturas asfálticas são materiais que conseguem reparar microdanos estruturais provocados pelo fenômeno de trincamento por fadiga. Entretanto, esta habilidade consiste de um processo insuficiente, por si só, para restabelecer a capacidade estrutural exigida a nível de serviço. As nanoplaquetas de grafeno (GNPs) prestam-se bem à potencialização da propriedade reparadora de misturas asfálticas, em virtude do aumento que podem proporcionar à condutividade térmica dos ligantes partícipes das formulações. A presente pesquisa tem por objetivo verificar a hipótese de que nanoplaquetas de grafeno industrial podem aumentar a capacidade de reparação (*healing*) de uma mistura asfáltica densa com matriz polimérica por incremento da condutividade térmica, sem perder de vista o desempenho mecânico. A tentativa de verificação de tais hipóteses foi efetuada por meio de uma programação laboratorial que iniciou pela incorporação dos teores de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de GNPs ao ligante Poliflex 60/85-E, em massa de ligante asfáltico. O ligante Poliflex 60/85-E é um ligante asfáltico comercial modificado por 4% de copolímeros SBS, variação D1101 AT. A partir das incorporações, os compósitos foram avaliados principalmente por ensaios reológicos e termocondutivos. Em que pese os resultados de reometria e de condutividade térmica, definiu-se um teor de projeto de 2,64%GNPs para a produção da mistura asfáltica modificada. À luz da metodologia SUPERPAVE (anterior ao programa SUPERPAVE 5) foram confeccionadas duas misturas asfálticas: referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs). Avaliou-se o desempenho mecânico por meio de ensaios de resistência à deformação permanente no equipamento francês *Orniéurer* e resistência à fadiga no aparato de flexão alternada em quatro pontos. A capacidade de reparação aos danos por fadiga foi avaliada via protocolo desenvolvido por Schuster (2020). Os resultados confirmaram melhor comportamento reológico dos compósitos, melhor classificados em termos de grau PG e rigidez superior (maior módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$) em comparação com o ligante original. Além disso, obteve-se uma maior capacidade de condução térmica, frente ao ligante de referência. Muito embora os achados reométricos atinentes à tolerância ao dano por fadiga (LAS) tenham repercutido nas misturas asfálticas, não foi possível consolidá-los como parâmetros de seleção para o teor de projeto das GNPs em virtude de ainda não se ter um protocolo consagrado na comunidade científica. Quanto às misturas asfálticas, a resistência à deformação permanente da mistura alternativa superou a da mistura de referência em 19%, no que diz respeito ao afundamento na trilha de roda para 30.000 ciclos. Por outro lado, a vida de fadiga obtida para a mistura de referência foi maior que a da mistura modificada. No entanto, as adições ocasionaram a melhora de cerca de 28,5% da porcentagem de reparação aos danos por fadiga e da reparação normalizada da mistura modificada. Há evidências da possibilidade de não se ter conseguido nanocompósitos com estruturas perfeitamente intercaladas devido ao grau de pureza das GNPs (nanomaterial industrial), condição que, associada à elevada rigidez e ao aumento da parcela viscosa da mistura asfáltica modificada, responsabilizou-se pela redução da vida de fadiga. Contudo, a seleção da concentração de 2,64%GNPs implicou, em geral, melhorias consistentes ao desempenho mecânico (deformação permanente) e à capacidade de reparação aos danos da mistura asfáltica usinada com o ligante Poliflex 60/85-E, sobretudo para o campo de aplicações em regiões geográficas de clima equatorial e/ou tropical, sendo de realçar que, nas comparações estabelecidas, a associação das GNPs com agentes condutivos de outras escalas geométricas enseja desfecho promissor no que diz respeito a aspectos vinculados ao desempenho mecânico e à capacidade de reparação aos danos das misturas investigadas.

Palavras-chave: Nanoplaquetas de grafeno. Compósitos asfálticos. Misturas asfálticas. Matriz polimérica. Fadiga. Reparação aos danos.

ABSTRACT

Asphalt mixtures are materials that can repair structural microdamage caused by fatigue cracking phenomena. However, this ability consists of an insufficient process to restore the required structural capacity at service level by itself. Graphene nanoplatelets (GNPs) are well suited to enhance the healing properties of asphalt mixtures, due to the increase that can be provided to the thermal conductivity of binders involved in the formulations. This research aims to verify the hypothesis that industrial graphene nanoplatelets can increase the healing capacity of a dense asphalt mixture with polymeric matrix by elevating thermal conductivity, without losing the mechanical performance out of sight. The attempt to verify this hypothesis was made by means of a laboratory schedule that initiated by incorporating 2%, 4%, 6%, 8% and 10% of GNPs to the Poliflex 60/85-E binder, in mass of asphalt binder. Poliflex 60/85-E is a commercial asphalt binder modified by 4% of SBS copolymers, D1101 AT variant. After the incorporations, the composites were evaluated mainly by rheological and thermal conductivity tests. Regarding to the rheometry and thermal conductivity results, a content of 2.64%GNPs was defined for the production of the modified asphalt mixture. Two asphalt mixtures were produced using the SUPERPAVE methodology (prior to the SUPERPAVE 5 program): reference (0%GNPs) and modified (2.64%GNPs). The mechanical performance was evaluated by means of rutting resistance tests in the *Orniéurer* (French equipment) and fatigue resistance in the four-point bending apparatus. The ability to repair fatigue damage (healing capacity) was evaluated by applying a protocol developed by Schuster (2020). Results have shown better rheological behavior of the composites, with better PG rating and higher stiffness (higher dynamic shear modulus $|G^*|$) when compared to the original binder. In addition, a higher thermal conduction capacity was obtained, compared to the reference binder. Although the rheometric results with regards to the fatigue damage tolerance (LAS) had a wide repercussion on the mechanical performance of the asphalt mixtures, it was not possible to consolidate them as part of the selection criteria for defining the project content of GNPs because there is not yet an consecrated protocol in the scientific community. As for the asphalt mixtures, the rutting resistance of the alternative mixture exceeded that of the reference mixture by 19% with respect to rutting for 30,000 cycles. On the other hand, the fatigue life of the reference mixture was higher than that of the modified mixture. Nevertheless, the nanometric additions improved the fatigue damage repair percentage and normalized repair of the modified mixture about 28.5%. There are evidences that nanocomposites with perfectly intercalated structures were not achieved due to the degree of purity of the GNPs (industrial nanomaterial), a condition that allied with the high stiffness and the increased viscous fraction of the modified asphalt mixture reduced the fatigue cracking resistance. In spite of these findings, the content of 2.64%GNPs implied, in general, consistent improvements to the mechanical performance (rutting resistance) and the healing capacity of the asphalt mixture produced with Poliflex 60/85-E binder, especially for applications in geographic regions characterized by equatorial and/or tropical climate conditions. Moreover, it is noteworthy that the consolidated comparisons highlighted that the association of GNPs with conductive agents of other geometric scales suggests a promising outcome to the mechanical performance and healing capacity of the investigated mixtures.

Keywords: Graphene nanoplatelets. Asphalt composites. Asphalt mixtures. Asphalt polymer matrix. Fatigue. Healing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de corpo livre durante o processo de reparação aos danos.	30
Figura 2.2 - Comportamento do módulo $ G^* $ nas fases de carga e repouso.	34
Figura 2.3 - Curva típica obtida a partir dos testes de reometria de cisalhamento dinâmico. ...	36
Figura 2.4 - Estrutura de grafeno: rede única (GNP) e nanoplacas empilhadas (GNPs).	42
Figura 2.5 - Avaliação da capacidade de aquecimento das formulações pura e modificadas por nanoplacas de grafeno: (a) Primeira rodada; e, (b) Segunda rodada de testes.	45
Figura 2.6 - Espectro de DRX das matrizes asfálticas original e modificada analisadas por Zhang et al. (2019).....	46
Figura 2.7 - Resultados dos testes de MSCR para o ligante SBS puro e os compósitos com nanoplacas de grafeno sob o nível de tensão de 3,2 kPa.	48
Figura 2.8 - Variação da temperatura em função do tempo de aquecimento.	49
Figura 2.9 - Acréscimo da condutividade térmica investigada para o ligante VG30.....	50
Figura 2.10 - Afundamento médio das misturas referência e modificada por 1% de GNPs....	54
Figura 2.11 - Efeito das nanoplacas de grafeno na taxa de reparo das misturas investigadas.	56
Figura 3.1 - Fluxograma da primeira etapa do programa experimental.	62
Figura 3.2 - Composição granulométrica da mistura de agregados.	65
Figura 3.3 - Nanoplacas de grafeno industrial XFQ021: (a) Aspecto comercial; (b) Micrografia com nível de ampliação de 100 vezes.	66
Figura 3.4 - Fluxograma da segunda etapa do programa experimental.....	70
Figura 3.5 - Processo de incorporação por alto cisalhamento.	71
Figura 3.6 - (a) Condutímetro C-Therm TCI e amostra; (b) Posicionamento da amostra no sensor; (c) Ensaio de condutividade térmica em andamento.....	73
Figura 3.7 - Estrutura da terceira etapa do programa experimental.	81
Figura 3.8 - (a) Compactação das placas com dimensões de 50 x 18 x 5 cm (deformação permanente); (b) Término da compactação; (c) Placas desmoldadas; (d) Compactação das placas com dimensões de 60 x 40 x 9 cm (comportamento reológico e fadiga); (e) Término da compactação; (f) Corpos de prova prismáticos com dimensões próximas a 38,1 x 6,35 x 5,08 cm.	84
Figura 3.9 - Projeção dos prismas sobre a placa asfáltica (dimensões em cm).	85
Figura 3.10 - Estrutura da quarta etapa do programa experimental.	89
Figura 3.11 - Diagrama termográfico para uma amostra aquecida por 90 segundos no interior do forno de micro-ondas.....	91

Figura 3.12 - Protocolo de avaliação da capacidade de reparação aos danos das misturas asfálticas de referência e modificada pelas GNPs: (a) Primeira rodada dos ensaios de fadiga; (b) Resumo gráfico do protocolo; (c) Configuração pós-ruptura; (d) Reparo por indução de micro-ondas; (e) Condição de repouso; (f) Condicionamento preliminar 15 minutos antes da segunda rodada dos testes de fadiga.	93
Figura 4.1 - Micrografia das nanoplacas de grafeno em diferentes níveis de ampliação (300, 350, 400 e 1.000 vezes).	96
Figura 4.2 - Micrografia e EDS das nanoplacas de grafeno [magnificação de 300x].	97
Figura 4.3 - Micrografia e EDS das nanoplacas de grafeno [magnificação de 1.000x].	97
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X das nanoplacas de grafeno.	99
Figura 4.5 - Espectro de FTIR das nanoplacas de grafeno.	100
Figura 4.6 - Termogravimetria (TGA/DTG) das nanoplacas de grafeno.	102
Figura 4.7 - Resultados dos testes de microscopia óptica para o ligante de referência e compósitos.	104
Figura 4.8 - Comparativo do difratograma de raios-X das GNPs com o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E e demais composições.	105
Figura 4.9 - Espectro de infravermelho das nanoplacas de grafeno e dos compósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.	107
Figura 4.10 - Evolução absoluta e percentual da condutividade térmica com o teor de GNPs.	108
Figura 4.11 - Comparativo entre a condutividade térmica dos compósitos com Poliflex 60/85-E e nanoplacas de grafeno e outros materiais obtidos na literatura especializada.	110
Figura 4.12 - Resultados de variação de massa após o ensaio RTFOT.	112
Figura 4.13 - Viscosidade aparente do ligante Poliflex 60/85-E em função do teor de GNPs.	113
Figura 4.14 - Evolução do Continuous Grade do ligante de referência e dos compósitos com enquadramento nas zonas de classificação PG.	115
Figura 4.15 - Variação do (a) percentual de recuperação (%R) e da (b) compliância não-recuperável (J_{nr}) em função do teor de GNPs, a 3,2kPa.	116
Figura 4.16 - Curvas de desempenho do ligante Poliflex 60/85-E e dos compósitos enquadradas na classificação quanto ao nível de tráfego.	118
Figura 4.17 - Compliância não-recuperável (J_{nr}) versus percentual de recuperação (%R) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação das GNPs, a 3,2 kPa.	119

Figura 4.18 - Parâmetros A e B dos ligantes asfálticos analisados via ensaios LAS.....	121
Figura 4.19 - Modelos de fadiga das composições avaliadas segundo ensaio LAS, a 20 °C.	124
Figura 4.20 - Parâmetro G-R médio do ligante de referência e compósitos.	125
Figura 4.21 - Representações gráficas do comportamento reológico do Poliflex 60/85-E e do compósito 10%GNPs em temperaturas intermediárias: (a) curva mestra segundo modelo de Christensen-Anderson; (b) curvas isotérmicas; (c) espaço de Black; (d) curvas isócronas. ..	127
Figura 4.22 - Índice reológico em função do teor de GNPs para as temperaturas de referência.	129
Figura 4.23 - Índice de envelhecimento em função da temperatura e do teor de GNPs.	130
Figura 4.24 - Viscosidade aparente do ligante de referência e do compósito 2,64%GNPs. ...	134
Figura 4.25 - Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas produzidas....	136
Figura 4.26 - Comparativo da adesividade do (a) ligante de referência (0%GNPs) e do (b) ligante modificado (2,64%GNPs) aos granulares.....	137
Figura 4.27 - Comparativo entre o desempenho à deformação permanente de diferentes misturas asfálticas testificadas no equipamento Orniéreur.	138
Figura 4.28 - Desempenho de misturas asfálticas 0%GNPs e 2,64%GNPs face ao (a) limite da especificação técnica francesa e à (b) classificação adaptada por Barra et al. (2010) e Andrade (2018).	140
Figura 4.29 - Correlação entre o volume de vazios das placas e o afundamento para 30.000 ciclos (equipamento francês).	141
Figura 4.30 - Comparação entre as curvas isotérmicas da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.	145
Figura 4.31 - Comparação entre as curvas mestras ($\theta_{REF} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) das misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs).	146
Figura 4.32 - Comparação entre as curvas isócronas da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.	148
Figura 4.33 - Comparação entre os espaços de Black da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.	149
Figura 4.34 - Planos Cole-Cole: (a) 0%GNPs; (b) 2,64%GNPs; (c) Comparativo.....	151
Figura 4.35 - Componentes elásticas (E_1) e viscosas (E_2) de diferentes misturas asfálticas (frequência de 10 Hz e temperatura de 20 °C).	153
Figura 4.36 - Curva de fadiga da mistura asfáltica de referência (0%GNPs), a 20 °C e 10 Hz.	155

Figura 4.37 - Curva de fadiga da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs), a 20 °C e 10 Hz.	155
Figura 4.38 - Comparação entre as curvas de fadiga das misturas asfálticas.....	156
Figura 4.39 - Modelos de fadiga de diferentes misturas asfálticas ensaiadas sob flexão alternada em quatro pontos, a 20 °C e 10 Hz.	160
Figura 4.40 - Medida da amplitude térmica para a mistura de referência capturada no terço central de uma viga de amostragem após 60 segundos de aquecimento.	162
Figura 4.41 - Temperatura interna das amostras das misturas asfálticas de referência e modificada para diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas.	163
Figura 4.42 - Recuperação do módulo dinâmico dos corpos de prova da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) após o processo de reparação.	168
Figura 4.43 - Recuperação do módulo dinâmico dos corpos de prova da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs) após o processo de reparação.	169
Figura 4.44 - Comparativo entre as curvas de fadiga da mistura de referência, antes (original) e depois (reparada) do processo de reparação, com dados de Schuster (2020).....	171
Figura 4.45 - Comparativo entre as curvas de fadiga da mistura modificada, antes (original) e depois (reparada) do processo de reparação, com dados de Schuster (2020).....	171

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Avaliação da eficiência de reparação aos danos segundo os indicadores citados na seção.	40
Tabela 2.2 - Propriedades físicas e mecânicas do grafeno (GNP).....	44
Tabela 2.3 - Resumo dos protocolos de compatibilização e resultados por incorporação de nanoplaquetas de grafeno em ligantes asfálticos.	51
Tabela 2.4 - Levantamento da configuração geral de reparo por micro-ondas constante da literatura técnica.	57
Tabela 3.1 - Caracterização do ligante asfáltico de referência Poliflex 60/85-E.	63
Tabela 3.2 - Propriedades do copolímero SBS D1101 AT.	63
Tabela 3.3 - Caracterização dos agregados minerais.....	64
Tabela 3.4 - Percentual de material passante para a série de peneiras ASTM.	65
Tabela 3.5 - Propriedades das nanoplaquetas de grafeno industrial XFQ021.....	67
Tabela 3.6 - Parâmetros volumétricos obtidos para o concreto asfáltico produzido a partir do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E.	83
Tabela 3.7 - Resultados do estudo de dosagem para o teor de projeto de ligante de 4,44%. ...	83
Tabela 4.1 - Espectro de EDS das nanoplaquetas de grafeno (zonas da Figura 4.2).....	97
Tabela 4.2 - Espectro de EDS das nanoplaquetas de grafeno (zonas da Figura 4.3).....	97
Tabela 4.3 - Comparativo com os resultados de EDS obtidos para GNPs de diversos autores.	98
Tabela 4.4 - Resultados da espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX).	98
Tabela 4.5 - Características das facetas cristalinas das GNPs puras e compósitos.	106
Tabela 4.6 - Temperaturas de trabalho para o ligante de referência e compósitos.....	114
Tabela 4.7 - Estimativa do número de ciclos em função do teor de GNPs, da amplitude de deformação aplicada e da temperatura de teste.	122
Tabela 4.8 - Fator de fadiga dos ligantes asfálticos.....	124
Tabela 4.9 - Variação percentual média dos principais parâmetros referentes aos compósitos pesquisados em relação ao ligante Poliflex 60/85-E.	131
Tabela 4.10 - Temperaturas de usinagem e compactação da mistura asfáltica.	134
Tabela 4.11 - Porcentagem de volume de vazios e grau de compactação das 8 (oito) placas de asfálticas.	135
Tabela 4.12 - Resultados das dosagens de várias misturas asfálticas.....	139

Tabela 4.13 - Parâmetros de comportamento reológico da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) nas diversas frequências e temperaturas de teste.	143
Tabela 4.14 - Parâmetros de comportamento reológico da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs) nas diversas frequências e temperaturas de teste.	144
Tabela 4.15 - Aumento percentual do módulo dinâmico da mistura asfáltica com o compósito 2,64%GNPs em relação à mistura asfáltica de referência 0%GNPs.	147
Tabela 4.16 - Redução percentual do ângulo de fase da mistura asfáltica com o compósito 2,64%GNPs em relação à mistura asfáltica de referência 0%GNPs.	150
Tabela 4.17 - Resultados de fadiga da mistura asfáltica de referência, 0%GNPs (20 °C, 10 Hz).	157
Tabela 4.18 - Resultados de fadiga da mistura modificada, 2,64%GNPs (20 °C, 10 Hz).	157
Tabela 4.19 - Evolução dos valores médios da temperatura de projeto para os diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas.	162
Tabela 4.20 - Comportamento da mistura referência: antes e depois do processo de reparação.	166
Tabela 4.21 - Comportamento da mistura modificada: antes e depois do processo de reparação.	167
Tabela 4.22 - Resultados da reparação expressos em termos da recuperação do módulo dinâmico $ E^* $ em valores decimais e percentuais.	168
Tabela 4.23 - Percentual de reparação (healing) obtido para as misturas asfálticas investigadas.	170
Tabela 4.24 - Degradação do módulo dinâmico $ E^* $ recuperado a cada 100 ciclos na sobrevida.	173
Tabela 4.25 - Comparativo entre pesquisas: reparação normalizada de várias misturas asfálticas.	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
AFNOR	<i>Association Française de Normalisation</i>
AI	<i>Aging Index</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i>
BBR	<i>Bending Beam Rheometer</i>
BBS	<i>Binder Bond Strength</i>
BBSG	<i>Béton Bitumineux Semi-Grenus</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller Method</i>
C	Carbono
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CNT	Confederação Nacional de Transporte
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DRX	Difratometria de Raios X
DSR	<i>Dynamic Shear Rheometer</i>
DTG	Derivada da Termogravimetria
EDS/EDX	<i>Energy Dispersive X-ray Spectrometry</i>
EN	<i>Europäische Norm</i>
FA	Fibra de Aço
FFL	Fator de Fadiga do Ligante
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GNP	<i>Graphene Nanoplatelet</i>
GNPs	<i>Graphene Nanoplatelets</i>
GO	<i>Graphene Oxide</i>
H	Hidrogênio
HDPE	<i>High Density Polyethylen</i>
HE	<i>Healing Efficiency</i>
HI	<i>Healing Index</i>
HMA	<i>Hot-Mix Asphalt</i>
HR	<i>Healing Ratio</i>
IIT	<i>Instrumented Indentation Testing</i>
ITS	<i>Indirect Tensile Strength</i>
J	Joule
K	Potássio, Kelvin
LA	Lã de Aço
LABPAV	Laboratório de Pavimentação

LAMEB	Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia
LAMMEN	Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica
LAMP	Laboratório de Pavimentação Professor Armando Martins Pereira
LAS	<i>Linear Amplitude Sweep</i>
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LCP	Laboratório de Controle e Processos de Polimerização
LCPC	<i>Laboratoire Central des Ponts et Chaussées</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MSCR	<i>Multiple Stress Creep and Recovery Test</i>
MTPS	<i>Modified Transient Plane Source</i>
N	Nitrogênio
NA	Nanoargila
NANOTEC	Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
NBR	Norma Técnica Brasileira
NTC	Nanotubo de carbono
O	Oxigênio
ODA	<i>Octadecylamine</i>
PA	Ponto de Amolecimento
PAV	<i>Pressure Aging Vassel</i>
PE	Poliétileno de Baixa Densidade
PEN	Penetração
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S/A
PG	<i>Performance Grade</i>
PS	<i>Polysterene</i>
PVP	Polivinilpirrolidona
RBV	Relação Betume/Vazios
RI	<i>Rheologic Index</i>
RPB	Relação Pó-Betume
RT	Resistência à Tração
RTFOT	<i>Rolling Thin-Film Oven Test</i>
S	Enxofre
SBM	Sul Brasileira de Mineração
SBS	<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i>
SC	Santa Catarina
SCB	<i>Semi-Circular Bending</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SGC	<i>SUPERPAVE Gyrotory Compaction</i>
SMA	<i>Stone Matrix Asphalt</i>
SRR	<i>Stiffness Ratio Recovery</i>
SUPERPAVE	<i>Superior Performing Asphalt Pavements</i>
S-VECD	<i>Simplified Viscoelastic Continuum Damage</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TMN	Tamanho Máximo Nominal
UFPR	Universidade Federal do Paraná

UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UGE	<i>Université Gustave Eiffel</i>
VAM	Vazios do Agregado Mineral
VG	<i>Viscosity Graded</i>
W	Watts
WLF	Williams-Landel-Ferry

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	25
1.2	OBJETIVOS	26
1.2.1	Objetivo Geral	26
1.2.2	Objetivos Específicos	27
1.3	ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DA PESQUISA	27
2	REFERENCIAL TEÓRICO	28
2.1	ASPECTOS CONCEITUAIS: TERMINOLOGIAS	28
2.2	REPARAÇÃO AOS DANOS DE MATERIAIS ASFÁLTICOS	29
2.3	FATORES QUE AFETAM A HABILIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS	31
2.4	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REPARAÇÃO AOS DANOS DE MATERIAIS ASFÁLTICOS.....	32
2.4.1	Avaliação da Capacidade de Reparação aos Danos pelo Comportamento Mecânico e pela Vida de Fadiga	33
2.4.1.1	Síntese dos Principais Pontos da Seção	39
2.5	APRIMORAMENTO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS DE MISTURAS ASFÁLTICAS POR NANOMATERIAIS	41
2.5.1	Nanoplacas de Grafeno (<i>Graphene Nanoplatelets</i> – <i>GNPs</i>)	42
2.5.2	Compósitos Asfálticos com Nanoplacas de Grafeno: Resultados de Estudos Contemplados na Literatura Técnica	44
2.5.3	Misturas Usinadas com Ligantes Modificados por Nanoplacas de Grafeno: Resultados de Desempenho Mecânico e Reparação aos Danos	54
2.6	SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO	59
3	MATERIAIS E MÉTODO DA PESQUISA	61
3.1	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	62
3.1.1	Propriedades do Ligante Asfáltico de Referência: Poliflex 60/85-E	62
3.1.2	Propriedades dos Agregados Minerais	63
3.1.2.1	Composição Granulométrica	64
3.1.3	Nanoplacas de Grafeno (<i>Graphene Nanoplatelets</i> – <i>GNPs</i>)	65
3.1.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)	67
3.1.3.2	Determinação e Análise do Teor de Cinzas	67

3.1.3.3	Difratometria de Raios-X.....	68
3.1.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	69
3.1.3.5	Análise Termogravimétrica	69
3.2	ETAPA 2 – DEFINIÇÃO DO TEOR DE PROJETO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO.....	70
3.2.1	Modificação do Ligante Asfáltico de Referência Poliflex 60/85-E.....	71
3.2.2	Caracterização dos Compósitos Produzidos.....	72
3.2.2.1	Microscopia Óptica	72
3.2.2.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	72
3.2.2.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR–ATR)	72
3.2.3	Determinação da Condutividade Térmica dos Compósitos Asfálticos	73
3.2.4	Avaliação das Propriedades Reológicas dos Compósitos Asfálticos	74
3.2.4.1	Variação de Massa (Propriedade Empírica).....	74
3.2.4.2	Viscosidade Aparente	75
3.2.4.3	Avaliação do Desempenho em Altas Temperaturas: Classificação PG (<i>Performance Grade – PG</i>).....	75
3.2.4.4	Suscetibilidade à Deformação Permanente.....	76
3.2.4.5	Tolerância ao Dano por Fadiga.....	77
3.2.4.5.1	<i>Fator de Fadiga dos Ligantes Asfálticos</i>	77
3.2.4.6	Análise do Parâmetro Glover-Rowe (G-R).....	78
3.2.4.7	Comportamento Reológico dos Compósitos em Temperaturas Intermediárias	79
3.2.4.8	Resistência ao Envelhecimento.....	79
3.3	ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	80
3.3.1	Considerações sobre o Projeto de Dosagem da Mistura Asfáltica	81
3.3.1.1	Síntese dos Resultados do Estudo de Dosagem.....	82
3.3.2	Compactação das Placas Asfálticas e Obtenção dos Corpos de Prova Prismáticos para os Ensaios de Fadiga	83
3.3.3	Desempenho à Deformação Permanente das Misturas Asfálticas	86
3.3.4	Avaliação do Comportamento Reológico das Misturas Asfálticas.....	87
3.3.5	Avaliação da Resistência à Fadiga das Misturas Asfálticas.....	88
3.4	ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	89
3.4.1	Definição do Tempo de Aquecimento em Micro-ondas.....	89

3.4.2	Protocolo de Reparação aos Danos via Aquecimento por Micro-ondas	91
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	95
4.1	ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	95
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)	95
4.1.2	Determinação e Análise do Teor de Cinzas	98
4.1.3	Difratometria de Raios-X (DRX)	99
4.1.4	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	100
4.1.5	Análise Termogravimétrica	101
4.2	ETAPA 2 – DEFINIÇÃO DO TEOR DE PROJETO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO.....	103
4.2.1	Caracterização dos Compósitos Produzidos	103
4.2.1.1	Microscopia Óptica	103
4.2.1.2	Difratometria de Raios-X (DRX).....	105
4.2.1.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	106
4.2.2	Determinação da Condutividade Térmica dos Compósitos Asfálticos	108
4.2.3	Avaliação das Propriedades Reológicas dos Compósitos Asfálticos	111
4.2.3.1	Variação de Massa (Propriedade Empírica).....	111
4.2.3.2	Viscosidade Aparente	112
4.2.3.3	Avaliação do Desempenho em Altas Temperaturas (<i>Performance Grade – PG</i>) e Suscetibilidade à Deformação Permanente.....	114
4.2.3.4	Tolerância ao Dano por Fadiga	120
4.2.3.4.1	<i>Fator de Fadiga dos Compósitos Asfálticos</i>	124
4.2.3.5	Análise do Parâmetro Glover-Rowe	125
4.2.3.6	Comportamento Reológico dos Compósitos em Temperaturas Intermediárias	126
4.2.3.7	Resistência ao Envelhecimento.....	128
4.2.4	Síntese dos Efeitos Provocados pelas GNPs e Definição do Teor de Projeto .	131
4.3	ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	133
4.3.1	Definição das Temperaturas de Usinagem e Compactação das Misturas Asfálticas	133
4.3.2	Avaliação do Desempenho à Deformação Permanente das Misturas Asfálticas	134
4.3.3	Comportamento Reológico das Misturas Asfálticas	142

4.3.4	Resistência à Fadiga das Misturas Asfálticas	154
4.4	ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS	161
4.4.1	Definição do Tempo de Aquecimento em Micro-ondas.....	161
4.4.2	Capacidade de Reparação aos Danos por Fadiga das Misturas Asfálticas	166
5	CONCLUSÕES	178
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	180
	REFERÊNCIAS	181
	APÊNDICE A	214
	APÊNDICE B	215
	APÊNDICE C	218

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Devido ao caráter viscoelástico, as misturas asfálticas são materiais que conseguem reparar microdanos estruturais provocados pelo fenômeno de trincamento por fadiga. Em outras palavras, estes materiais são capazes de reestruturar fisicamente sua matriz, em função das suas características reológicas, recuperando parcial ou totalmente suas propriedades mecânicas (GARCÍA, 2012; GULISANO *et al.*, 2020; LIANG *et al.*, 2021).

Contudo, a habilidade de reparação aos danos de misturas asfálticas consiste de um processo lento, microscópico e que, por si só, não é suficiente para restabelecer a capacidade estrutural exigida a nível de serviço (LU, 2013; LI, HAO & ZHANG, 2021). Nesta direção, potencializar a propriedade reparadora de misturas asfálticas significa incrementar a durabilidade destes materiais ao longo do seu horizonte de projeto, reduzindo a periodicidade de intervenções de manutenção e restauração, medida que traria notáveis economias no quesito orçamentário e ambiental (QIU, 2012; ANUPAM, SAHOO & CHANDRAPPA, 2022).

As principais alternativas cotejadas para engatilhar, de forma mais acelerada, o potencial de reparação aos danos de misturas asfálticas são as nanopartículas, métodos de indução de calor e agentes de rejuvenescimento (TABAKOVIC & SCHLANGEN, 2015). Dentre estas opções, os nanomateriais ocupam posição de destaque, pois contribuem para uma reação termocondutiva em cadeia no interior da matriz asfáltica por meio de baixos teores de incorporação, em virtude da grande área de superfície específica que detêm (HAFEEZ *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). Com isso, também possibilitariam maior aproveitamento da energia oriunda de fontes naturais de calor, como a radiação solar (JAHANBAKHSI *et al.*, 2018; MORTEZAEI *et al.*, 2020).

Por apresentar uma forte afinidade com as estruturas asfálticas do ligante asfáltico e um intenso efeito de adsorção física (HAFEEZ *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; TOHIDI *et al.*, 2020; YANG, ZHOU & KANG, 2020), as nanoplacas de grafeno (ainda que em versão industrial) têm demonstrado efeitos positivos quando incorporadas em matrizes asfálticas, notadamente pelo incremento da capacidade de condução de calor para fins de reparação aos danos por fadiga (NASKI *et al.*, 2020; DONG *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2020; MORETTI *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021b; ZHOU, DOU & CHEN, 2021).

Hafeez *et al.* (2019) e Yang *et al.* (2020) verificaram maior estabilidade térmica para os ligantes asfálticos nanomodificados e redução das suscetibilidades ao acúmulo de deformação

permanente e ao dano por umidade induzida. Li *et al.* (2021b) testemunharam notável acréscimo de rigidez em altas temperaturas. Li, Ren & Huang (2021) perceberam ganhos significativos na condutividade térmica e na vida de fadiga de ligantes aditivados com nanoplaquetas de grafeno (*Graphene Nanoplatelets – GNPs*). Wu *et al.* (2022) perceberam melhora da recuperação elástica e redução da compliância não-recuperável de compósitos produzidos com GNPs incorporadas a um ligante polimérico.

Apesar da vasta gama de resultados com ligantes modificados por GNPs, o retrospecto histórico de publicações científicas tem registrado certa escassez de pesquisas com caráter avaliativo do desempenho mecânico e da capacidade de reparação aos danos por fadiga de misturas asfálticas, sobretudo aquelas com matriz polimérica. Nesta linha de pesquisa, Moretti *et al.* (2021) verificaram incrementos na resistência à tração e na resistência à fadiga de misturas asfálticas modificadas por GNPs industriais, testadas sob tração indireta. Em outro estudo, Le *et al.* (2019) assinalaram a melhora da resistência à flexão de uma mistura asfáltica confeccionada com um ligante PG 64-34+SBS (*Styrene-Butadiene-Styrene – SBS*). Li *et al.* (2018b), por sua vez, produziram três tipos de misturas asfálticas poliméricas. A referência empregou apenas o ligante polimérico puro. As outras duas misturas foram modificadas por GNPs, diferenciando-se apenas na dopagem do nanomaterial, sendo uma com poliestireno (PS-GNPs) e outra com octadecilamina (ODA-GNPs). A mistura PS-GNPs apresentou as melhores resistências ao dano por umidade induzida e à deformação permanente frente às demais.

Diante da pequena amplitude de resultados atinentes às misturas asfálticas poliméricas e do grande potencial das nanoplaquetas de grafeno para fins de reparação aos danos por fadiga, investigações mais profundas se fazem necessárias. Sendo assim, este trabalho buscou avaliar a influência de nanoplaquetas de grafeno no desempenho mecânico (fadiga via flexão a quatro pontos e deformação permanente) e na capacidade de reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica densa com matriz polimérica. Definiu-se um teor de incorporação que leva em consideração melhorias no comportamento reológico e termocondutivo dos compósitos, sem perder de vista o potencial de usinagem e trabalhabilidade da formulação resultante.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar o impacto das nanoplaquetas de grafeno no comportamento reológico, desempenho mecânico e na capacidade de reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica densa com matriz polimérica.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Quantificar o teor de projeto das nanoplacas de grafeno como modificadores do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E, com base nas propriedades reológicas e de condutividade térmica dos compósitos produzidos;
- Verificar o impacto da modificação no comportamento reológico e no desempenho mecânico da mistura asfáltica original;
- Determinar a capacidade de reparação aos danos da mistura asfáltica modificada em comparação à referência, usando protocolo desenvolvido por Schuster (2020).

1.3 ORGANIZAÇÃO E ESTRUTURA DA PESQUISA

Com a finalidade de expor de maneira ordenada e transparente todo o caminho percorrido até a conclusão do trabalho, esta dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos:

Capítulo 1 – Introdução

Introduz o tópico científico da pesquisa, define o objetivo geral proposto e escalona os objetivos específicos delimitados.

Capítulo 2 – Referencial Teórico

Capítulo destinado a apresentar, de forma concisa, o estado da arte que circunscreve o assunto da pesquisa. Propõe-se a formalizar a fundamentação teórica atrelada à aplicação de nanoplacas de grafeno como modificadores de ligantes asfálticos, ressaltando-se, sempre que possível, o que concerne o desempenho mecânico e a capacidade de reparação aos danos.

Capítulo 3 – Método da Pesquisa

Este capítulo descreve os protocolos de caracterização e avaliação reológica e mecânica dos materiais utilizados na pesquisa e define o programa experimental desenvolvido para atingir os objetivos propostos.

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados

O Capítulo 4, por sua vez, apresenta, analisa e discute detalhadamente os resultados obtidos por meio dos exames laboratoriais realizados, levantando comparações com dados publicados na literatura técnica.

Capítulo 5 – Conclusões e Recomendações

Finalmente, o Capítulo 5 engloba as conclusões gerais obtidas e a interpretação das observações registradas após os experimentos, bem como se expõem as recomendações e sugestões de trabalhos futuros. Ao término desta dissertação, encontram-se listadas as referências consultadas que nortearam o desenvolvimento da pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ASPECTOS CONCEITUAIS: TERMINOLOGIAS

Nas últimas décadas, uma série de pesquisas tem revelado o grande potencial de reparação aos danos de materiais asfálticos. Referente a este tópico, as peças disponíveis nas bases de dados científicos fazem uso de vários termos para designar o fenômeno de reparação aos danos, seja por intermédio de vocábulos constantes da língua portuguesa ou, o que é mais comum, de expressões da língua inglesa. Quanto aos documentos inseridos nas bases nacionais, observa-se o emprego de diversas terminologias para se referir a tal fenômeno. Autorreparação, reparação, regeneração e cicatrização são alguns dos termos mais utilizados.

No entendimento deste autor, “autorreparação” se refere à uma habilidade estrutural de natureza autógena, ou seja, produzida sem influência externa, que os materiais asfálticos possuem de restabelecer suas propriedades mecânicas em virtude de mecanismos próprios, após o surgimento de danos provocados por solicitações mecânicas. O termo “reparação”, por sua vez, diz respeito à mesma habilidade, todavia utilizado para caracterizar algo que não acontece naturalmente, mas que precisa ser ativado mediante a aplicação de estímulos externos, que podem variar desde fontes artificiais de aquecimento até agentes condutivos (ou mesmo a combinação dos dois).

As demais expressões, portanto, caracterizam apenas uma serventia semântica (sinonímia), de sorte a produzir redações sem repetições exaustivas de vocabulário, mas que devem ser evitadas para não causar mal-entendidos e/ou interpretações errôneas acerca da exata conceituação do fenômeno físico. Tratando-se da língua inglesa, consagra-se uma analogia. Na maioria dos casos, o termo “autorreparação” satisfaz com exatidão a tradução literal da expressão “*self-healing*” e o termo “reparação”, também o faz para a expressão “*healing*”. Ocorre que, na transcrição de textos alheios, sobretudo em seções de fundamentação teórica, deve-se respeitar as terminologias utilizadas, na dependência de repassar fielmente as informações levantadas à luz da interpretação de quem escreve.

Sendo assim, para fins deste trabalho, utiliza-se com critério apenas a expressão “reparação aos danos” para descrever os resultados conclamados única e exclusivamente por este documento científico, que avalia a influência da incorporação de agentes condutivos (nanoplaças de grafeno) no desempenho reológico, mecânico e na capacidade de reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica densa com matriz polimérica, embora neste referencial teórico possam ser encontradas outras expressões ora citadas.

2.2 REPARAÇÃO AOS DANOS DE MATERIAIS ASFÁLTICOS

Além da característica viscoelástica, o ligante asfáltico também se enquadra na categoria dos materiais com comportamento reparador (BHASIN, PAVALDI & LITTLE, 2011; LIANG *et al.*, 2021). Na verdade, o fenômeno de reparação em materiais asfálticos (ligantes puros, mástiques e misturas) se deve à capacidade transitória que o ligante asfáltico possui de se comportar como um fluido, sob certas condições de serviço, apresentando, portanto, plenas condições de coalescência.

Por consequência da sua termosensibilidade, quando o ligante é submetido a um certo nível de temperatura, ele pode se comportar como um fluido newtoniano (UKWUOMA & ADEMEDI, 1999; BAZYLEVA *et al.*, 2010; GARCÍA, 2012) e, a partir desta configuração térmica, iniciar um processo de reparo físico ao dano estrutural sob o qual foi submetido. Após a restauração, quando o material retorna para as condições normais de serviço e reassume seu caráter elástico, nota-se também o restabelecimento das suas propriedades originais, que pode ocorrer parcial ou integralmente (SHEN & CARPENTER, 2007; CANESTRARI *et al.*, 2015).

Em virtude do potencial de extensão de vida útil que a dinâmica de reparação aos danos pode proporcionar aos revestimentos asfálticos, Phillips (1998), Little & Bhasin (2007) e, mais recentemente, Moreno-Navarro *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2020a) estudaram a sequência de mecanismos alusivos ao processo de reparação aos danos por fadiga dos materiais asfálticos, que pode ser resumida em três etapas:

- (1) Aproximação superficial, devido à consolidação de tensões e o fluxo de ligante proporcionado pela flutuação do gradiente térmico;
- (2) Umedecimento, promovendo a adesão e coesão das interfaces separadas pela nanofissura, que são atraídas entre si por energia superficial; e,
- (3) Recuperação parcial ou completa das propriedades mecânicas, devido à difusão e a aleatorização das estruturas asfálticas.

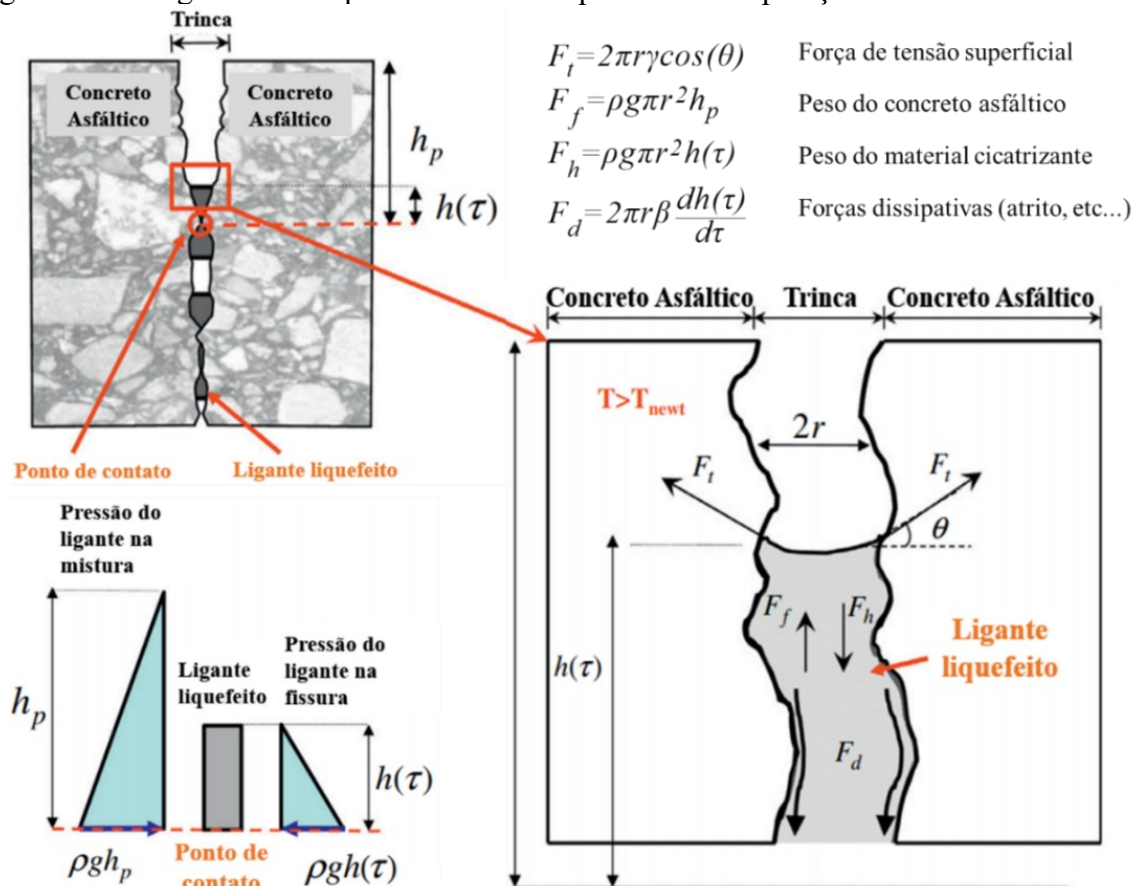
Destas 3 fases, a primeira é a que ocorre mais rapidamente, enquanto as outras duas sucedem de forma mais lenta, pois requisitam um tempo maior para que o retorno das propriedades mecânicas do material aconteça de forma apropriada (CHOWDARY & KRISHNAN, 2010; AYAR, MORENO-NAVARRO & RUBIO-GÁMEZ, 2016).

Na íntegra, resume-se o processo da seguinte forma. Durante o fenômeno de fadiga, observa-se a ocorrência de microfissuras na matriz asfáltica. No vazio formado, é possível distinguir uma zona de fratura, que se propaga ao longo da estrutura do material. Até certo

limite, essa zona pode transferir forças mecânicas motivadas pelo princípio de tensão superficial. Se a temperatura estiver acima da temperatura-limite de transformação newtoniana ($30\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) (SHEN & LU, 2014; GARCÍA *et al.*, 2015), o ligante asfáltico consegue escoar através dos vazios provocados pelo dano.

Então, uma diferença de pressão é observada nos pontos periféricos de contato e as forças capilares mobilizadas no escoamento do ligante podem orientá-lo a preencher os vazios por coalescência, sendo mais intensa nas áreas com maior pressão estática (Figura 2.1), onde o ligante flui com maior naturalidade (GARCÍA, 2012; GARCÍA *et al.*, 2013; TRIPATHI *et al.*, 2018; LIANG *et al.*, 2021). Nesta situação, é muito importante que a porção em processo de reparo esteja em repouso. Caso contrário, o processo é interrompido.

Figura 2.1 - Diagrama de corpo livre durante o processo de reparação aos danos.



Fonte: Adaptado de García *et al.* (2013).

Legenda:

r = raio de capilaridade; γ = tensão superficial do asfalto liquefeito; θ = ângulo de contato na frente umedecida; ρ = densidade do ligante; g = gravidade; h_p = distância da superfície do corpo de prova em processo de reparo até um plano de referência arbitrariamente definido; $h(\tau)$ = altura da pressão hidrostática do ligante no interior da zona trincada.

Ressalta-se que a temperatura-alvo de reparação pode ocorrer naturalmente nas horas mais quentes de uma temporada de verão, por exemplo, ou pode ser resultado de uma intervenção artificial, como aquecimento por indução elétrica (LIU *et al.*, 2012; GARCÍA *et al.*, 2012) ou por micro-ondas (XU *et al.*, 2021; GULISANO & GALLEGO, 2021; KHIAMI & ASADI, 2022).

Neste sentido, alguns pesquisadores (NORAMBUENA-CONTRERAS *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2019) têm se debruçado na tarefa de encontrar uma temperatura ótima para maximizar o efeito de reparação na matriz asfáltica. O entendimento atual é de que, se o estado térmico for insuficiente, o ligante não consegue atingir a consistência adequada para preencher as microtrincas. Se a temperatura estiver muito elevada, por outro lado, o nível de reparo é reduzido, provavelmente devido à expansão da mistura asfáltica, o que pode causar defeitos estruturais na camada de revestimento (NORAMBUENA-CONTRERAS *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017).

Outro fator externo que influencia consideravelmente a habilidade de reparação, em particular misturas que atuam como revestimentos, é o grau do dano provocado pela frota de veículos. Cargas robustas são mais nocivas à estrutura do pavimento, demandando um maior tempo de repouso para a evolução do reparo (ZHU *et al.*, 2017; XIANG *et al.*, 2019). A seguir, tem-se de modo resumido, quais os principais fatores que influenciam a capacidade de reparação aos danos de materiais asfálticos.

2.3 FATORES QUE AFETAM A HABILIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS

Uma lista de fatores que afetam o potencial de reparação aos danos de misturas e ligantes asfálticos encontra-se a seguir (QIU, 2012; ASHOURI, 2014; SUN *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018; SCHUSTER, 2020; LIANG *et al.*, 2021):

- **Temperatura:** Um dos fatores mais importantes. O aumento da temperatura facilita a capacidade de escoamento/fluxo do ligante através dos microdanos estruturais e, por consequência, incrementa o potencial de reparação aos danos das misturas asfálticas;
- **Período de repouso:** O tempo no qual se permite que um corpo-de-prova descanse é outro fator efetivo para a dinâmica de reparo ao dano por fadiga. Quanto mais longo é o tempo de repouso, maior é a probabilidade de o material retornar ao estado original com razoável recuperação de suas propriedades mecânicas;

- **Propriedades físicas e químicas do ligante asfáltico:** O ligante asfáltico usinado com os agregados minerais é provavelmente o componente mais importante no quesito reparação aos danos. Teor de projeto, viscosidade do ligante, nível de envelhecimento, energia livre de superfície, condutividade térmica e demais propriedades do ligante asfáltico afetam diretamente as propriedades de reparação aos danos da mistura;
- **Nível de dano:** É mais difícil para o material recuperar suas propriedades mecânicas originais quando é submetido a um nível de dano severo. Para níveis de danos muito menores que a capacidade estrutural do material, as microfissuras são limitadas. Assim, a reversão dos danos é bem mais provável;
- **Envelhecimento:** as mudanças reológicas provocadas pelo envelhecimento oxidativo e pela perda dos componentes voláteis do ligante asfáltico com o tempo reduzem a capacidade de reparação aos danos da mistura asfáltica. Em outras palavras, o envelhecimento prejudica o pleno retorno do material ao seu estado original de rigidez.

2.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE REPARAÇÃO AOS DANOS DE MATERIAIS ASFÁLTICOS

Na tentativa de avaliar a eficiência de reparação aos danos de materiais asfálticos, utilizam-se parâmetros relacionados à vida de fadiga e/ou às propriedades de fratura do material ensaiado (PHILLIPS, 1998; QIU, 2012; LIANG *et al.*, 2021). Tanto nos ensaios baseados na recuperação da vida de fadiga ou da zona de fratura, a principal abordagem é avaliar a capacidade de reparo com carregamento alternado com períodos de descanso e seções de aquecimento induzido. De modo geral, procura-se comparar a resposta da amostra de teste ao carregamento antes e depois da aplicação dos períodos programados de reparo, seja na avaliação da habilidade reparadora do ligante puro, na forma de mástique ou como partícipe de misturas asfálticas (SHEN & CARPENTER, 2007; QIU, 2012; ROQUE *et al.*, 2012; AYAR, MORENO-NAVARRO & RUBIO-GÁMEZ, 2016).

Cada método de avaliação é pautado na análise de diferentes parâmetros, sendo mais comuns aqueles que levam em consideração a resistência mecânica e a vida de fadiga do material. Para balizar o protocolo de reparo a ser utilizado na metodologia desta pesquisa, a seguinte subseção levanta os métodos de avaliação mais difundidos no acervo literário corrente.

2.4.1 Avaliação da Capacidade de Reparação aos Danos pelo Comportamento Mecânico e pela Vida de Fadiga

Módulo e resistência são duas das principais propriedades de materiais asfálticos (LI *et al.*, 2014; LV *et al.*, 2018). Por conta desta importância, a capacidade de reparação do material pode ser associada à sua caracterização mecânica. Dessa forma, a relação entre performance mecânica e capacidade de reparação aos danos é feita através da medição dos parâmetros mecânicos antes e depois da aplicação de períodos de repouso (LIANG *et al.*, 2021).

A maioria dos estudos que se propõem a investigar o potencial reparador de ligantes faz uso da reometria por cisalhamento dinâmico (QIU, 2012). Os ensaios são geralmente conduzidos em temperaturas que variam na faixa de 5 °C a 25 °C e frequências de 1,59 Hz a 41 Hz. Além disso, níveis de tensão da ordem de 60 MPa a 400 MPa e níveis de deformação de 0,3% a 20% são aplicáveis nos domínios de tensão e deformação controladas, respectivamente (QIU *et al.*, 2012; TAN *et al.*, 2012; AYAR *et al.*, 2016).

Neste contexto, Lv, Huang & Xiao (2017) avaliaram um ligante PG 64-22 na condição pura e modificada por combinações de polímero SBS, gilsonita, polietileno de alta densidade (*High Density Polyethylen – HDPE*) e/ou resíduos de borracha de pneus inservíveis, por meio de testes de adesão (*Binder Bonder Strength Test – BBS*), conforme a norma AASHTO TP-91 (2011). Para o cálculo do *Healing Index – HI*, os autores utilizaram a Equação 2.1 (LV, HUANG & XIAO, 2017):

$$HI_i = \frac{POTS_{Ai}}{POTS_I} \quad (2.1)$$

Onde:

HI_i = índice de reparo após os ciclos definidos de ruptura-reparo;

$POTS_{Ai}$ = resistência à tração recuperável após o i -ésimo ciclo de ruptura-reparo;

$POTS_I$ = resistência à tração inicial antes da fase de reparo.

A título complementar, os autores validaram um protocolo auxiliar de determinação da habilidade reparadora de ligantes asfálticos por meio de testes de flexão alternada em 4 pontos. Quanto à configuração do ensaio, definiu-se a frequência de 10 Hz para um regime de deformação controlada em 1.000 $\mu\epsilon$ (microdeformações). O cálculo da taxa de reparo (*Healing Ratio – HR*) foi efetuado conforme a equação 2.2 (LV, HUANG & XIAO, 2017):

$$HR = \frac{N_{fNM-terminal}}{N_{fNM-inicial}} \quad (2.2)$$

Onde:

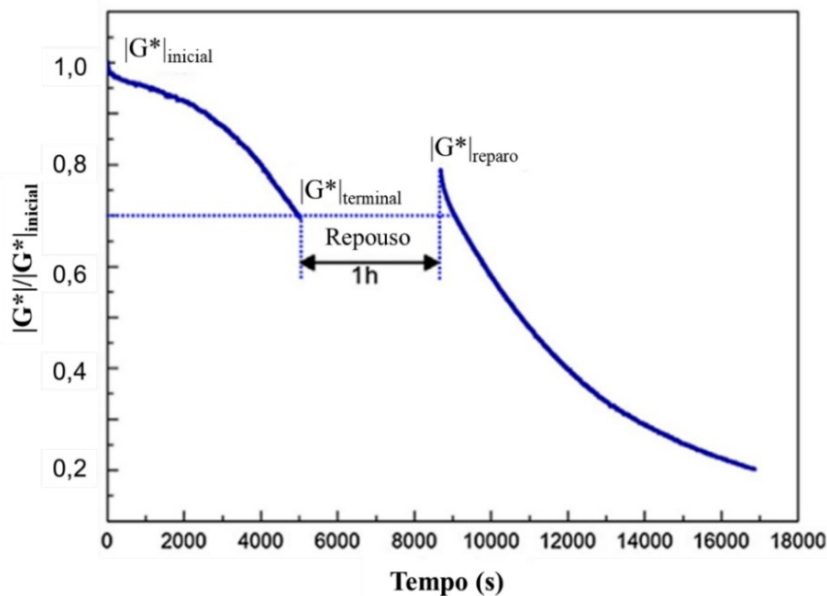
HR = taxa de reparo;

$N_{fNM-terminal}$ = recuperação da vida de fadiga após a fase de reparo;

$N_{fNM-inicial}$ = vida de fadiga antes do reparo.

Em outro estudo, Sun *et al.* (2016) conduziram ensaios trifásicos fadiga-reparo-fadiga em dois tipos de ligantes (PG 64-22 e PG 76-22) para caracterizar a habilidade de reparação de cada um deles. No plano experimental, utilizou-se um reômetro de cisalhamento dinâmico com amplitudes de deformação sinusoidal controladas em até 3,0%. O critério de ruptura foi lançado como 30% do nível de dano. Ou seja, ao ocorrer a redução do módulo $|G^*|$ a 70% do seu valor inicial, interrompe-se o carregamento e a amostra repousa por 1 hora, como mostra a Figura 2.2. Para calcular o índice de reparo, empregou-se a equação 2.3 (SUN *et al.*, 2016).

Figura 2.2 - Comportamento do módulo $|G^*|$ nas fases de carga e repouso.



Fonte: Sun *et al.* (2016).

$$HI = \frac{|G^*|_{reparo} - |G^*|_{terminal}}{|G^*|_{inicial} - |G^*|_{terminal}} \quad (2.3)$$

Onde:

$|G^*|_{inicial}$ = módulo de cisalhamento dinâmico antes do primeiro ciclo de carga;

$|G^*|_{terminal}$ = módulo de cisalhamento dinâmico imediatamente após a remoção da carga;

$|G^*|_{reparo}$ = módulo de cisalhamento dinâmico imediatamente após a fase de repouso.

Metodologia semelhante foi utilizada por Zhang, Bai & Cheng (2018), porém usando outras duas matrizes: uma com ligante PG 58-16 puro e outra com o mesmo ligante aditivado com cápsulas rejuvenescedoras constituídas de ZS-1 (núcleo) e resina de ureia formaldeído (revestimento externo). Na análise da capacidade de reparação, os autores realizaram testes de fadiga-reparo-fadiga por reometria de cisalhamento dinâmico, seguindo as diretrizes da norma ASTM D 4402. Optou-se pela modalidade de tensão controlada, variando as tensões de fadiga em 0,1 MPa, 0,2 MPa, 0,3 MPa e 0,4 MPa. A frequência escolhida foi de 10 Hz e os testes foram reproduzidos a 25 °C. Para o protocolo de reparo, seguiu-se método similar ao de Sun *et al.* (2016), deixando-se as amostras repousarem por 1 hora, a 25 °C, após cada ciclo de carga.

Com base no trabalho de Sun *et al.* (2017), Zhang, Bai & Cheng (2018) utilizaram 3 índices de reparo (*Healing Index – HI*) para avaliar a capacidade de autorreparação das formulações perquiridas. Os índices estão listados a seguir. Em adição, a Figura 2.3 objetiva facilitar a identificação gráfica dos parâmetros exarados nas Equações 2.4 e 2.5, correspondentes aos índices HI^1 e HI^2 , respectivamente.

- HI^1 , definido como a taxa de crescimento do módulo de cisalhamento dinâmico durante o intervalo de reparo, dado pela Equação 2.4:

$$HI^1 = \frac{|G^*|_{após} - |G^*|_{antes}}{|G^*|_{antes}} \quad (2.4)$$

Onde:

$|G^*|_{antes}$ = ponto de controle da ruptura por fadiga da primeira prova de carga;

$|G^*|_{após}$ = módulo de cisalhamento dinâmico após o protocolo de reparo;

- HI^2 , definido como a taxa de correção dos períodos de carga durante o intervalo de reparo, dado pela Equação 2.5:

$$HI^2 = \frac{N_{após} - N_{antes}}{N_{antes}} \times \frac{|G^*|_{terminal}}{|G^*|_{inicial}} \quad (2.5)$$

Onde:

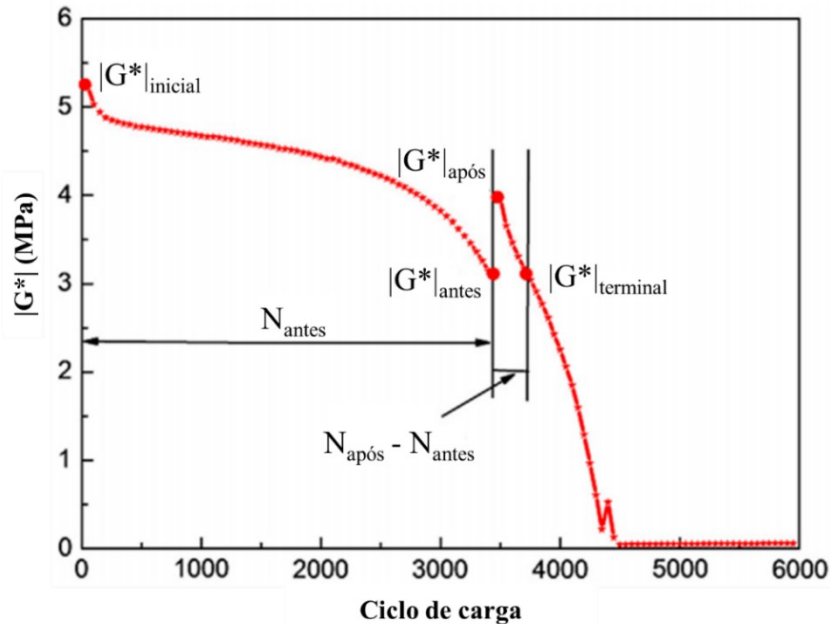
$|G^*|_{inicial}$ = módulo de cisalhamento dinâmico antes do primeiro ciclo de carga;

$|G^*|_{terminal}$ = módulo de cisalhamento dinâmico após o protocolo de reparo;

N_{antes} = número de fadiga imediatamente após a primeira prova de carga. É obtido quando o módulo atinge o valor de $|G^*|_{antes}$;

$N_{após}$ = número de fadiga obtido quando o módulo atinge o valor de $|G^*|_{terminal}$;

Figura 2.3 - Curva típica obtida a partir dos testes de reometria de cisalhamento dinâmico.



Fonte: Zhang, Bai & Cheng (2018).

- HI^3 , definido como a taxa de energia dissipada antes e após o intervalo de reparo, dado pela Equação 2.6. Na Equação 2.6, a taxa de energia dissipada pode ser calculada pela equação 2.7

$$HI^3 = \frac{\sum DE_{após}}{\sum DE_{antes}} \quad (2.6)$$

$$DE_i = \text{sen}(\delta_i) \times \pi \varepsilon_i^2 \times G_i^* \quad (2.7)$$

Onde:

$DE_{após}$ = energia dissipada acumulável após protocolo de reparo;

DE_{antes} = energia dissipada acumulável antes do protocolo de reparo;

DE_i = energia dissipada, no i-ésimo ciclo de carga;

δ_i = ângulo de fase, no i-ésimo ciclo de carga;

ε_i = grau de deformação no i-ésimo ciclo de carga, em %;

G_i^* = módulo de cisalhamento dinâmico no i-ésimo ciclo de carga, em MPa.

Alusivo às misturas asfálticas, Kakar *et al.* (2015) e Jiang *et al.* (2019) afirmam que o trincamento por fadiga ocorre devido aos mecanismos de fratura das misturas que engatilham falhas na atividade coesiva do ligante, ou da fase emulsificante, e também se deve à ruptura dos mecanismos de adesão do ligante asfáltico na interface com os agregados minerais.

Com o intuito de avaliar a performance reparadora de misturas asfálticas na reversão destes mecanismos, Shirzad *et al.* (2017) mediram a recuperação da rigidez à flexão de misturas asfálticas seguindo a metodologia característica dos ensaios de flexão alternada em três pontos (3PB). Os autores compararam misturas confeccionadas com o ligante de controle (PG 70-22M) e aditivado com microcápsulas contendo bio-óleo de girassol como agente rejuvenescedor. Na configuração dos ensaios 3PB, adotou-se taxa de deformação controlada em 0,25 mm/min. No cômputo dos efeitos de reparação, Shirzad *et al.* (2017) estabeleceram três condições de referência para a rigidez dos corpos de prova prismáticos. A rigidez inicial foi calculada no efeito de pico, via diagrama tensão-deformação.

Em seguida, os autores submeteram as amostras a outra rodada de solicitações, com o objetivo de provocar danos estruturais e medir a nova rigidez, que recebeu a designação de “rigidez medida no dia 0”. Após esta rodada adicional de ensaios, as amostras foram separadas em dois subgrupos, dos quais a rigidez foi medida novamente depois de seis dias de reparo. Durante os seis dias, um subgrupo foi condicionado a 25 ± 2 °C e o outro a 50 ± 2 °C. Após o protocolo de reparo, procedeu-se com nova medida de rigidez. O progresso de reparo foi avaliado com base na taxa de recuperação da rigidez (*Stiffness Ratio Recovery – SRR*). As equações 2.8 e 2.9 foram utilizadas no cálculo da eficiência de reparo (SHIRZAD *et al.*, 2017):

Recuperação da Taxa de Rigidez (*Stiffness Ratio Recovery – SRR*) e Eficiência de Reparo (*Healing Efficiency – HE*):

$$SRR = \frac{R_{dia0ou6}}{R_{inicial}} \quad (2.8)$$

$$HE = \frac{Esp_{inicial} - Esp_{reparo}}{Esp_{inicial}} \times 100 \quad (2.9)$$

Onde:

$R_{dia0ou6}$ = rigidez medida no dia 0 ou dia 6, em MPa;

$R_{inicial}$ = rigidez inicial medida no comportamento de pico, em MPa.

HE = eficiência de reparo, em %;

$Esp_{inicial}$ = espessura da microfissura após o efeito de pico, em unidades de comprimento;

$E_{sp_{reparo}}$ = espessura da microfissura após o protocolo de reparo, em unidades de comprimento.

Schuster (2020) adaptou as equações propostas por Xiao (2017) e sugeriu uma versão análoga à da abordagem da reometria de cisalhamento dinâmico para medir a capacidade de reparação aos danos por fadiga de misturas asfálticas densas modificadas por lã de aço e nanotubos de carbono. No programa experimental, estabeleceu-se uma metodologia avaliativa fundamentada na medida de recuperação do módulo dinâmico e da extensão do número de ciclos de fadiga conduzida no equipamento de flexão alternada em quatro pontos. A configuração dos testes admitiu frequência de 10 Hz e pulsos de carga sinusoidais definidos em 100 ciclos (redução da rigidez para 50% do seu valor inicial).

O protocolo de reparo submeteu os corpos de prova ao aquecimento por micro-ondas, até se atingir a temperatura interna máxima de 60 °C. Em seguida, adotou-se períodos de repouso de 3 horas, a 20 °C. Calculou-se o índice de recuperação do módulo dinâmico (I_{MD}) e o índice de reparação (I_{AR}), conforme as equações 2.10 e 2.11, respectivamente (SCHUSTER, 2020). Xiang *et al.* (2020) desenvolveram abordagem símil.

Índice de Reparação (I_{AR}) e Índice de Recuperação do Módulo Dinâmico (I_{MD}):

$$I_{MD} = \frac{|E^*|_{reparado}}{|E^*|_{original}} \quad (2.10)$$

$$I_{AR} = \frac{N_{ciclos-reparado}}{N_{ciclos-original}} \quad (2.11)$$

Onde:

$|E^*|_{original}$ = módulo dinâmico obtido no 100º ciclo, sem reparação;

$|E^*|_{reparado}$ = módulo dinâmico obtido no 100º ciclo do segundo ensaio de fadiga, após reparo;

$N_{ciclos-reparado}$ = número de ciclos obtido após o procedimento de reparação, até atingir o critério de ruptura, adimensional;

$N_{ciclos-original}$ = número de ciclos obtido até atingir 50% do $|E^*|_{original}$, adimensional.

Norambuena-Contreras & Gonzalez-Torre (2017) usaram testes de flexão em três pontos para estudar misturas asfálticas confeccionadas com um ligante PEN 80-100 e agregados com 12,5 mm de tamanho nominal máximo. O indicador avaliativo da eficiência de autorreparação preconizou a relação entre as forças máximas resistidas pela amostragem representativa antes e após o protocolo de reparo via micro-ondas. Para as condições de

repouso, acondicionou-se as amostras em ambiente com temperatura controlada a 20 °C, por 2 horas. Yıldız & Atakan (2020), Lou *et al.* (2020) e Xu *et al.* (2021) adotaram metodologia de avaliação de reparo semelhante, porém fazendo uso de testes mecânicos diferentes.

García, Salih & Gómez-Meijide (2020) também optaram por testes de flexão em três pontos, porém para avaliar a capacidade de reparação de uma mistura porosa modificada por fibras de aço, observando a vida de fadiga depois de um protocolo de reparo feito com auxílio de um indutor eletromagnético com frequência de trabalho de 348 kHz.

Wang *et al.* (2018) estudaram a capacidade de reparação aos danos de misturas asfálticas convencionais produzidas com um ligante Shell-70 modificado por fibra de aço e grafite e agregados de basalto, por meio de testes de fadiga-reparo-fadiga no aparato de flexão alternada em 4 pontos. Os autores configuraram o equipamento para o modo de deformação controlada (600 $\mu\epsilon$), com frequência de 10 Hz e critério de ruptura para a redução de 50% da rigidez inicial. Na fase de reparo, as amostras foram aquecidas em micro-ondas por 30, 60, 90 e 120 segundos e, em seguida, colocadas em câmara climatizada para repousar por 24 horas, a 20 °C. Na análise dos resultados, calculou-se os índices de reparo segundo a Equação 2.12 (WANG *et al.*, 2018):

$$HI = \frac{\Delta N_f}{N_f} \quad (2.12)$$

Onde:

ΔN_f = taxa de extensão da vida de fadiga, correspondente ao número de ciclos resistidos pelas amostras cicatrizadas ao atingir 50% da rigidez inicial das amostras originais (sem reparo);

N_f = vida de fadiga das amostras antes do procedimento de reparação.

2.4.1.1 Síntese dos Principais Pontos da Seção

A efetividade do índice avaliativo da habilidade de reparação aos danos de materiais asfálticos depende de fatores relacionados ao método de ensaio (equipamento, configuração e princípios físicos) e do protocolo de reparo (temperatura e tempo de repouso) aos quais as amostras são submetidas. Ao nível de conhecimento atual, parametrizar a capacidade de reparação das mais diversas formulações asfálticas, empregando-se diferentes metodologias ainda consiste de difícil tarefa (LIANG *et al.*, 2021), retratando, por vezes, condições muito particulares, o que explica a atual inexistência de normas técnicas consolidadas para práticas globais. A Tabela 2.1 sintetiza os índices de eficiência tratados anteriormente.

Tabela 2.1 - Avaliação da eficiência de reparação aos danos segundo os indicadores citados na seção.

Fatores	Fórmula	Nota descritiva	Referências
Resistência à tração ($POTS$)	$HI = \frac{POTS_A}{POTS_f}$	Índice aplicável a ligantes e mástiques. É obtido por meio de testes de <i>Binder Bonder Strength-BBS</i> .	Lv, Huang & Xiao (2017)
Vida de fadiga (N_f)	$HI = \frac{\Delta N_f}{N_f}$	Indicador que relaciona os ciclos de fadiga resistidos antes e após reparo. A parametrização pode ser feita por testes de tração indireta ou flexão alternada em 2, 3 ou 4 pontos.	Zhang <i>et al.</i> (2018); Wang <i>et al.</i> (2018); Schuster (2020); García <i>et al.</i> (2020); Xiang <i>et al.</i> (2020)
Módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $	$HI = \frac{ G^* _{após} - G^* _{antes}}{ G^* _{antes}}$	Índice baseado no módulo $ G^* $ obtido em diferentes estágios das curvas típicas de reometria (antes ou após o protocolo de reparo). Aplica-se a ligantes puros ou modificados.	Sun <i>et al.</i> (2016); Xiao (2017); Zhang, Bai & Cheng (2018)
Módulo de rigidez dinâmico $ E^* $	$I_{MD} = \frac{ E^* _{reparado}}{ E^* _{original}}$	O parâmetro é implementado como uma versão análoga do módulo de cisalhamento $ G^* $, no entanto, para misturas asfálticas. Empregam-se testes de flexão em 4 pontos.	Schuster (2020); Xiang <i>et al.</i> (2020)
Energia dissipada (DE)	$HI = \frac{\sum DE_{após}}{\sum DE_{antes}}$ $DE = sen(\delta) \times \pi \varepsilon^2 \times G^*$	A proporção de mudança da energia dissipada pode ser calculada com base nos ciclos de carga aplicados antes e após o protocolo de reparo. A taxa de dissipação de energia depende do modo de carregamento. Usam-se ensaios de flexão de viga e testes de tensão uniaxial.	Shen <i>et al.</i> (2010); Xiao (2017); Zhang, Bai & Cheng (2018)
Rigidez (R)	$SRR = \frac{R_{dia0oudia6}}{R_{inicial}}$	Índice que traça uma relação entre a rigidez do material em condições específicas antes e após protocolo de reparo. Pode ser obtido via aparato de flexão em 3 pontos.	Zhu <i>et al.</i> (2017); Shirzad <i>et al.</i> (2017)
Força (F)	$HI = \frac{F_{reparo}}{F_{inicial}}$	Indicador relativo das forças resistidas pelas amostras nas condições originais e reparadas. Alternativas de ensaios são tração por compressão diametral, 3PB ou 4PB.	Norambuena-Contreras & Gonzalez-Torre (2017); Yıldız & Atakan (2020); Lou <i>et al.</i> (2020); Xu <i>et al.</i> (2021)
Espessura da microfissura (Esp)	$HE = \frac{Esp_{inicial} - Esp_{reparo}}{Esp_{inicial}} \times 100$	Avaliadores geométricos de dano. Podem ser calculados com auxílio de microscopia ótica simples e/ou mapeamento gráfico por microtomografia de raios-X.	Shirzad <i>et al.</i> (2017)

Legenda: HI = Índice de reparo; I_{MD} = Índice de recuperação do módulo $|E^*|$; SRR = Recuperação da taxa de rigidez; HE = Eficiência de reparo. Fonte: Autor (2023).

À luz do exposto, nota-se que, por conta do poder energético transferível por fontes externas, seja por suplementos de energia ou agentes modificadores, a capacidade de reparação aos danos de materiais asfálticos pode ser substancialmente melhorada e a opção por criar indicadores de reparo é uma boa alternativa para proceder com uma análise quantitativa do mecanismo. Com foco nas técnicas capazes de aperfeiçoar a habilidade de *self-healing* de insumos betuminosos convencionais, destacam-se as tecnologias de encapsulamento, os instrumentos de aquecimento por indução e, notadamente, os nanomateriais. À esta altura, é conveniente restringir a redação ao uso dos nanomateriais, devido à forte aderência que possuem com o escopo desta dissertação.

2.5 APRIMORAMENTO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS DE MISTURAS ASFÁLTICAS POR NANOMATERIAIS

Para aperfeiçoar o comportamento reológico e o desempenho mecânico de misturas asfálticas, nanomateriais como nanoargilas (MELO & TRICHÊS, 2017; FACKHRI & MOTTAHED, 2021; BARGESAD & ALI, 2021; AMINI *et al.*, 2021), nanometais (ZnO, Al₂O₃, e Fe₂O₃) (ZHANG *et al.*, 2018; PIRMOHAMMAD, MAJD-SHOKORLOU & AMANI, 2019; BROERING, 2020), nanosílica (ENIEB & DIAB, 2017; BALA, NAPIAH & KAMARUDDIN *et al.*, 2018; AL-OMARI *et al.*, 2019), nanofibras (KHATTAK *et al.*, 2012; RIZVI *et al.*, 2016; NIKOOKAR *et al.*, 2021) e os nanotubos de carbono (TSANTILIS *et al.*, 2018; LATIFI e HAYATI, 2018; SCHUSTER, 2020) são alguns exemplos correntes exaustivamente utilizados no desenvolvimento de compósitos asfálticos, com boa parte dos seus efeitos já investigados (WU & TAHRI, 2019; CHEN *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2021b).

Ocorre que esta vasta gama de possibilidades passa a apresentar restrições, pois algumas alternativas não oferecem a possibilidade de aprimoramento da principal propriedade que estimula os mecanismos de reparação aos danos por fadiga dos materiais asfálticos, isto é, a condutividade térmica (WANG *et al.*, 2018; ASHISH & SINGH, 2018).

Na prática, a modificação por nanomateriais supercondutores pode trazer vários efeitos benéficos, sobretudo pelo grande aproveitamento da energia emitida pelo Sol, que é transmitida sob a forma de radiação eletromagnética e atinge os revestimentos asfálticos ao longo de sua vida de projeto. Além da economia no consumo energético, fazer uso de uma fonte natural de energia, dispensaria intervenções artificiais que, pela mobilização de maquinário e de pessoal, aumentariam interrupções no tráfego, congestionamentos e emissões de poluentes para a atmosfera (XU *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018; NALBANDIAN, CARPIO & GONZÁLEZ,

2021). Por esta razão e pelo protagonismo recente, alguns nanomateriais ainda necessitam de investigação mais profunda para consolidar seu emprego na engenharia rodoviária. É o caso das nanoplacas de grafeno. Sendo assim, enfatizar-se-á nesta seção, o uso de nanomateriais de carbono, em particular as nanoplacas de grafeno, como agentes melhoradores das propriedades de reparação aos danos de misturas asfálticas, sobretudo pelo seu forte potencial termocondutivo, mesmo que na versão industrial (600 a 900 W/m.K) (MAHANTA & ABRAMSON, 2012), superior a de outros nanomateriais como a nanoalumina (30 a 35 W/m.K) (SENTHILRAJA, VIJAYAKUMAR & GANGADEVI, 2016; GUAN *et al.*, 2016) e o nanóxido de zinco na forma wurtzita, *w*-ZnO (cerca de 50 W/m.K) (WU *et al.*, 2016).

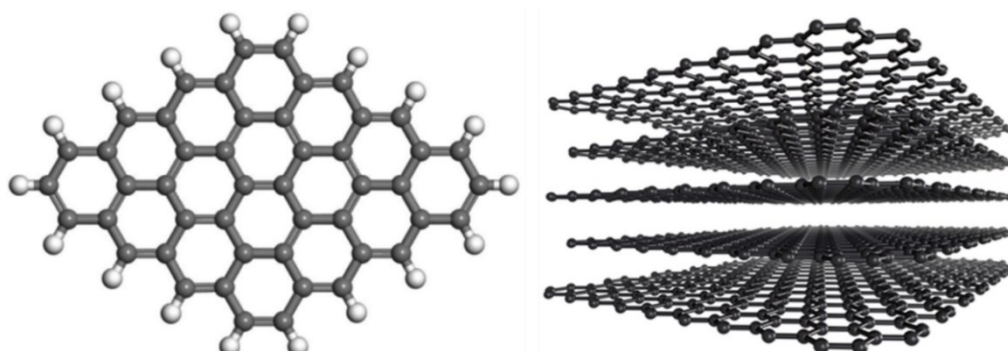
Ao longo da peça descritiva, serão relatados aspectos concernentes à morfologia nanométrica das partículas, as propriedades físico-químicas, bem como alguns resultados obtidos em pesquisas desenvolvidas com compósitos asfálticos.

2.5.1 Nanoplacas de Grafeno (*Graphene Nanoplatelets – GNPs*)

Com base na espessura e na composição química, Han *et al.* (2021) dividem os materiais à base de grafeno em 4 categorias, levando em conta o número de camadas. São eles: grafeno (GNP), óxido de grafeno (GO), nanoplacas de grafeno em multicamadas (GNPs) e óxido de grafeno em multicamadas (GOs). O que diferencia as versões com multicamadas é, essencialmente, apenas o fato de que são construídas pela sobreposição de várias camadas da forma isolada, pois suas propriedades são quase idênticas (HAN *et al.*, 2021).

O grafeno típico (GNP), fabricado em unidades industriais especializadas, é uma folha bidimensional (2D) formada por átomos de carbono firmemente empacotados em uma estrutura planificada de anéis hexagonais, com geometria semelhante a um favo de mel, com uma única ou algumas poucas camadas sobrepostas (geralmente, menos que 10) (GEIM & NOVOSELOV, 2007; NIETO *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2021), como mostra a Figura 2.4.

Figura 2.4 - Estrutura de grafeno: rede única (GNP) e nanoplacas empilhadas (GNPs).



Fonte: Qu *et al.* (2019); Graphite-Corp (2021).

Na rede cristalina do grafeno, os átomos de carbono são sp^2 -hibridizados e cada um se liga aos outros três em ligações planares de caráter covalente, razão pela qual o nanomaterial responde por excelente resistência mecânica, bem como um comportamento altamente estável, do ponto de vista químico e estrutural (NOVOSELOV *et al.*, 2004; GEIM & NOVOSELOV, 2007; HAN *et al.*, 2021). No caso do grafeno com várias camadas, as folhas encontram-se empilhadas e interconectadas por ligações- π . Os elétrons dessas ligações estão em um estado onde a banda permanece semipreenchida, o que contribui para a mobilização da rede eletrônica na região interplanar e confere ao nanomaterial as suas características semicondutoras (ZHANG *et al.*, 2005; KIM *et al.*, 2010; GEIM & NOVOSELOV, 2007; HUANG *et al.*, 2011).

De posse de uma estrutura singular, as nanoplaquetas de grafeno apresentam boa capacidade de compatibilização em compósitos e algumas propriedades intrigantes que o ranqueiam bem à frente de outros nanomateriais inorgânicos convencionais (LI *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2017; ANTINK *et al.*, 2017; DONG *et al.*, 2020), como os nanometais e as nanofibras metálicas. Na tônica das suas propriedades físicas, uma camada singular ideal de grafeno possui uma área superficial estimada em 2.600 m²/g, espessura de 0,7-1,2 nm, condutividade térmica na faixa de 4.840 a 5.300 W/(m.K), densidade aparente variando entre 0,03 e 0,1 g/cm³, com teor de carbono da ordem de 99,5% (ZHU *et al.*, 2010b; HUANG & YE, 2018; LIU, ZHANG & SHI, 2018; WU & TAHRI, 2019; GÜLER & BAĞCI, 2020).

Quanto à morfologia, as GNPs apresentam algumas corrugações nanoscópicas, consideradas intrínsecas, cotadas na faixa de 0,7 a 1,0 nm com dimensões laterais estimadas na ordem de 8 a 10 nm. No espaço 3D, pode apresentar defeitos topológicos, vacâncias, adátomos ou impurezas adsorvidas e outras deficiências que podem afetar seu desempenho em certas configurações experimentais (ZHU *et al.*, 2010b). Dependendo do processo de síntese e da presença de defeitos, as GNPs podem apresentar resistências que superam as dos aços de alta resistência em até 300 vezes (GÜLER & BAĞCI, 2020).

No estudo de Lee, Wei & Kyzar (2008), as propriedades elásticas e a resistência intrínseca à ruptura de uma monocamada de grafeno livremente suspensa foram medidas por nanoindentação (*Instrumented Indentation Testing – IIT*), utilizando-se a sonda de um microscópio de força atômica. Os resultados mostraram que o grafeno livre de defeitos apresenta um módulo de Young de 1,0 TPa e uma resistência à fratura de até 130 GPa.

Por outro lado, Liu *et al.* (2019) salientam que as GNPs possuem melhor estabilidade térmica do que aqueles de camada única. Para uma atmosfera inertizada com argônio, o nanomaterial começa a apresentar defeitos estruturais significativos somente quando a

temperatura ultrapassa 800 °C. A seguir, a Tabela 2.2 resume algumas das principais propriedades de uma monocamada de grafeno.

Tabela 2.2 - Propriedades físicas e mecânicas do grafeno (GNP).

Propriedade	Valor
Número de camadas	Camada única
Estrutura cristalina	Hexagonal
Dimensão	2D
Grau de pureza, %	99
Densidade aparente, g/cm^3	$\sim 0,03 - 1,0$
Densidade real, g/cm^3	2,25
Espessura, nm	$\sim 0,7 - 2$
Área superficial, m^2/g	2.600
Condutividade térmica, $W/(K.m)$	4.840 – 5300
Mobilidade eletrônica, $cm^2/(V.s)$	$\sim 2,5 \times 10^5$
Transmissão ótica, %	$\sim 97,7$
Módulo de Elasticidade, TPa	~ 1

Fonte: Zhu *et al.* (2010b), Wu & Tahri (2019) e Güler & Bağci (2020).

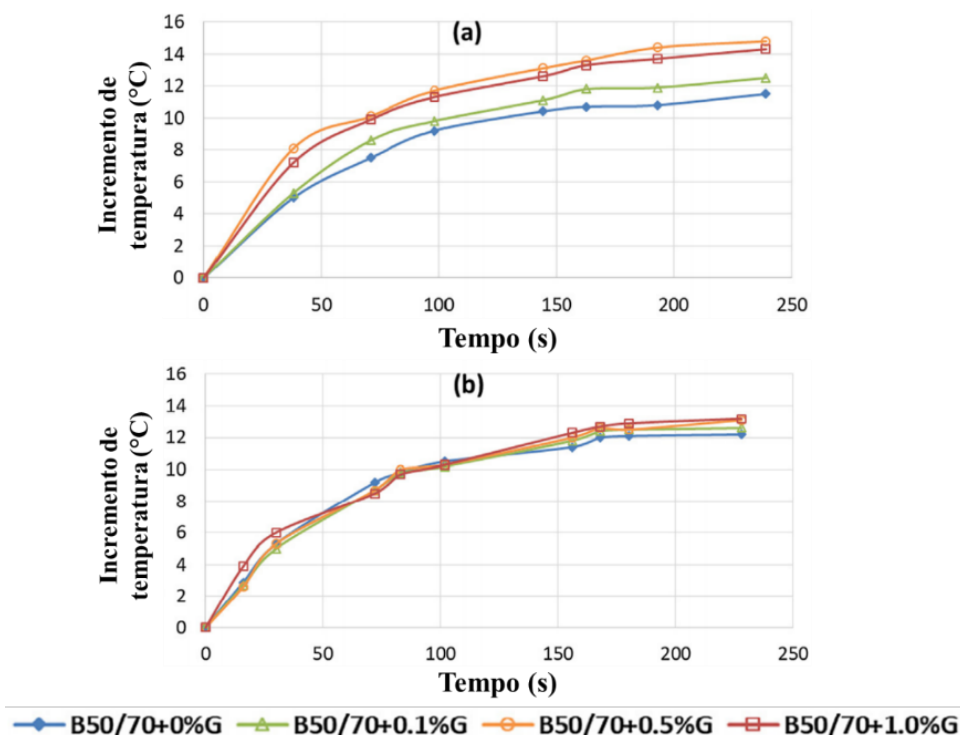
2.5.2 Compósitos Asfálticos com Nanoplasmas de Grafeno: Resultados de Estudos Contemplados na Literatura Técnica

Ao longo dos últimos anos, tem-se notado o crescimento do interesse em investigar o efeito da incorporação de nanoplasmas de grafeno em ligantes asfálticos.

Moreno-Navarro *et al.* (2018) utilizaram nanoplasmas de grafeno produzidas por decomposição térmica do óxido de grafeno em atmosfera de hidrogênio (H_2) na modificação do ligante B50/70. Aplicou-se os teores de 0,1%, 0,5% e 1% do nanomaterial, em massa de ligante. O compósito asfáltico foi produzido utilizando-se um agitador mecânico sob 150 °C, durante 10 minutos. Foram conduzidos ensaios reológicos no reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer – DSR*) com ampla varredura de frequências (0,1 Hz a 20 Hz) e temperaturas (10 °C a 80 °C), bem como testes de condutividade térmica.

Os resultados evidenciaram um aumento do módulo dinâmico com boa redução do ângulo de fase. Percebeu-se um aprimoramento da parcela elástica do compósito no domínio viscoelástico linear de deformações sob altas temperaturas, atentando-se, todavia, para uma tendência de fragilidade para os percentuais mais altos de incorporação, devido ao acréscimo exagerado de rigidez. Na análise térmica, demonstrou-se que as nanoplasmas de grafeno acresceram a taxa de aquecimento interno dos ligantes, de acordo com a Figura 2.5, obtendo-se melhor desempenho para o teor de 0,5%, em virtude da estabilidade alcançada.

Figura 2.5 - Avaliação da capacidade de aquecimento das formulações pura e modificadas por nanoplacas de grafeno: (a) Primeira rodada; e, (b) Segunda rodada de testes.



Fonte: Adaptado de Moreno-Navarro *et al.* (2018).

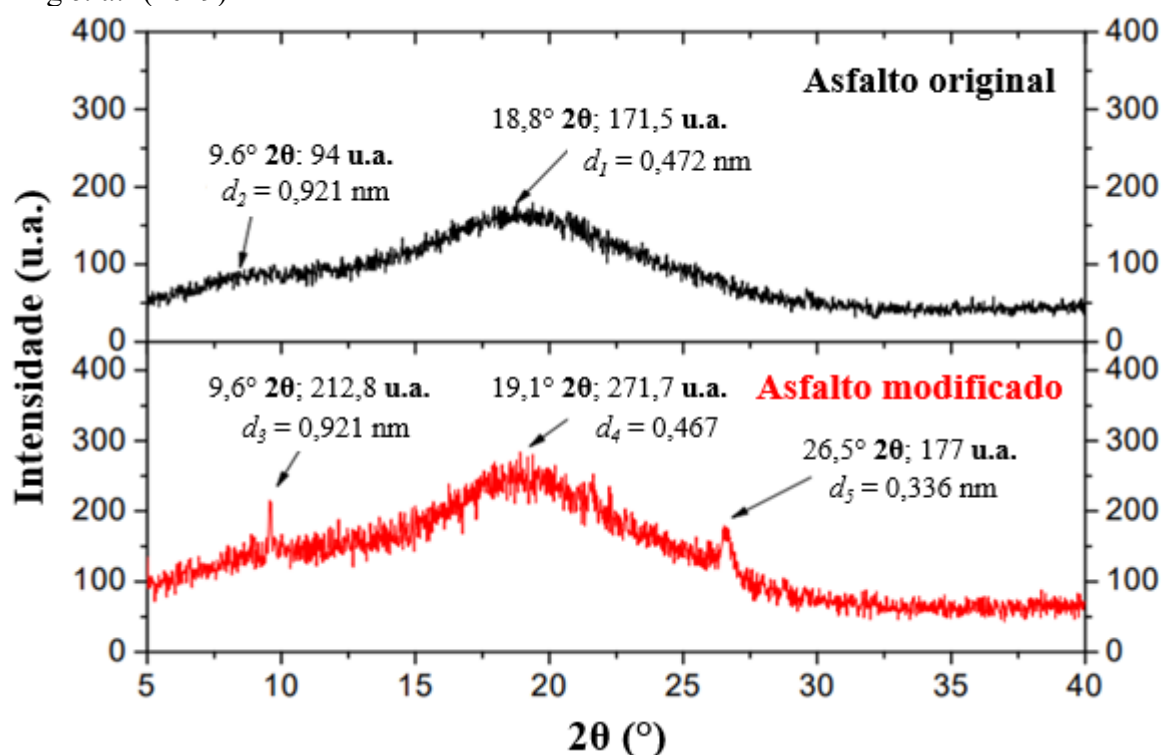
Le, Marasteanu & Turos (2019) avaliaram o módulo de cisalhamento dinâmico de ligantes asfálticos (PG 52-34 e PG 64-34) com incorporação de 3% e 6% de grafeno em massa de ligante. Três tipos comerciais de grafeno foram utilizados: M750 (teor de carbono de 96,22%), M850 (teor de carbono de 99,54%) e 4827 (teor de carbono de 99,66%). Para adição das nanopartículas, os asfaltos PG 52-34 e PG 64-34 foram aquecidos em estufa convencional a 150 °C e 160 °C, respectivamente, e a mistura foi realizada com auxílio de um bastão de vidro por um período de 30 minutos. Na reometria, os resultados apontaram pouca influência no módulo de cisalhamento dinâmico e no ângulo de fase para ambos os teores. Quanto ao comportamento em baixas temperaturas, testes conduzidos em versão modificada do *Bending Beam Rheometer – BBR* mostraram que as GNPs aumentaram a resistência à flexão dos ligantes. Para a compatibilização com teor de 6%, facultou-se fraca dispersão do nanomaterial.

Chen *et al.* (2020) publicaram resultados sobre a modificação de ligantes asfálticos (PEN 60-80) com nanoplacas do grafeno comercial kng-180 e pó de borracha. Os asfaltos modificados foram preparados em um misturador de alto cisalhamento durante 45 minutos, a 185 °C, com incorporação de 18% de pó de borracha e 0,05% de nanografeno, calculados com base na massa de ligante asfáltico. Os resultados indicaram boa estabilidade térmica dos compósitos com uma alta energia de recuperação e baixa compliância não-recuperável (J_{nr}) para

os diferentes níveis de tensão aplicados (0,1 kPa e 3,2 kPa). Além disso, a dopagem conjunta com o grafeno melhorou a segregação do pó de borracha no asfalto nanomodificado.

Em estudo divulgado por Zhang *et al.* (2019), realizou-se experimento comparativo entre o ligante SK-70# (PG 64-22) na condição pura e modificada pelo grafeno comercial NK-1. A modificação do ligante foi realizada em alto cisalhamento, testando-se teores de 0,2% até 2% do nanomaterial, em massa de ligante. Os resultados da investigação definiram um protocolo ideal de compatibilização, preconizando uma proporção de 2% de grafeno, velocidade de 6.000 rpm, tempo de compatibilização de 180 minutos e temperatura constante de condicionamento de 140 °C. Os resultados de DRX (Figura 2.6) revelaram uma variação marginal no intervalo 2θ e um espaçamento entre as nanocamadas, indicando que as GNPs mantiveram sua estrutura original após serem incorporadas ao asfalto, com melhor distribuição das camadas soltas.

Figura 2.6 - Espectro de DRX das matrizes asfálticas original e modificada analisadas por Zhang *et al.* (2019).



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2019).

Zhou, Dou & Chen (2021) buscaram melhorar o comportamento a altas temperaturas do ligante asfáltico PEN-70 aditivado com três modificadores: nanoplaquetas de grafeno (GNPs), polietileno de baixa densidade (PE) e compósitos de masterbatches pré-misturados com PE/GNPs, que receberam a designação Pre_PE/GNPs. As propriedades do ligante puro foram comparadas com as dos compósitos modificados com 4% PE; 3,6% PE+0,4% GNPs; e, 4%

Pre_PE/GNPs, em massa de ligante. As amostras foram preparadas a 170 °C, com velocidade fixa de 5.000 rpm durante 30 minutos.

Neste programa experimental, os testes reológicos mostraram que o módulo dinâmico e o ângulo de fase da formulação 3,6%PE+0,4%GNPs medidos sob elevadas temperaturas exibiram melhores resultados, superando inclusive aqueles obtidos para o composto híbrido (Pre_PE/GNPs). No entanto, os resultados de microscopia por emissão de campo revelaram que a composição híbrida apresentou melhor capacidade de dispersão na matriz, exibindo uma estrutura mais homogênea. Concernente aos ensaios MSCR e LAS, Zhou, Dou & Chen (2021) observaram que a incorporação paralela de 3,6% de polietileno com 0,4% de GNPs melhorou a taxa de recuperação elástica do ligante puro em até 766%. Alusivo à resistência à fadiga medida a 25 °C, a melhora também foi massiva, com aumento de 110% do número de ciclos resistidos após a inserção do compósito pré-misturado.

Resultados semelhantes foram obtidos por Huang *et al.* (2021), que nanomodificaram o ligante asfáltico SK-70# com nanoplaquetas de grafeno e dois agentes surfactantes com poder de dispersão. Os teores de GNPs que apresentaram melhor tendência foram de 0,26% e 0,53%, a depender da concentração de dispersante.

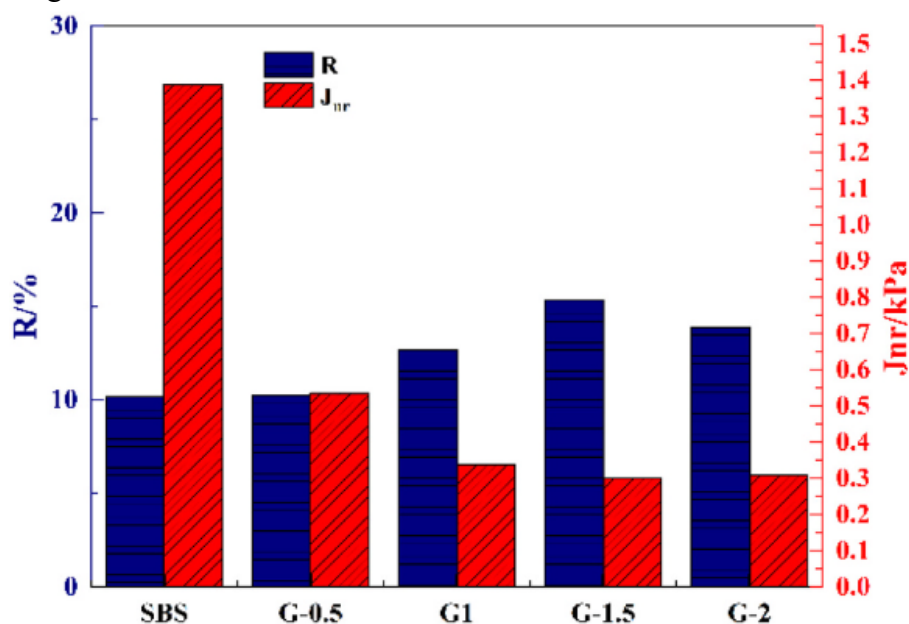
Na pesquisa de Wang *et al.* (2022), estudou-se os efeitos provocados pela incorporação de 0,3%, 0,65%, 1%, 1,5%, 2,5%, 5% e 7% de nanoplaquetas de grafeno, em massa, em um ligante modificado por SBS, PG 76-22. Os compósitos foram preparados a 180 °C, em alto cisalhamento (15.000 rpm), durante 60 minutos. O nanomaterial se mostrou eficiente na redução da suscetibilidade à deformação permanente e no aumento da recuperação elástica do ligante. Por outro lado, observou-se que, quanto maior o percentual de incorporação, maior a tendência de redução da resistência à fadiga dos compósitos. Em geral, testificou-se que o teor de 0,65% providenciou a melhor opção para nanomodificar o ligante pesquisado, com melhoria notável das propriedades reológicas e redução mínima da resistência à fadiga. O trincamento térmico prontificado pelo ensaio de *Bending Beam Rheometer – BBR* mostrou que teores menores que 1% comprometem levemente a suscetibilidade ao trincamento térmico.

Hafeez *et al.* (2019) modificaram um ligante PG 58-22 com nanoplaquetas de grafeno comercial nos teores de 2% e 4%, com base na massa de ligante. No programa experimental, abordou-se o estudo reológico dos ligantes convencional e nanomodificado, assim como ensaios de dano por umidade induzida e suscetibilidade térmica. Nos testes reométricos, melhor aproveitamento foi obtido para o teor de modificação de 4%. Nos ensaios de umidade induzida, constatou-se aumento da resistência à ação deletéria da água e, coroando a caracterização mecânica, a resistência à tração dos compósitos superou a do ligante original em cerca de 60%.

Efeitos semelhantes foram testemunhados por Yang *et al.* (2020), que empregaram teores de 2% a 10% de nanoplaquetas de grafeno. Obteve-se também boa capacidade de armazenamento a longo prazo, com decantação quase inexpressiva das nanopartículas nos ligantes modificados.

Na investigação feita por Wu *et al.* (2022), percebeu-se uma tendência de teor ótimo contornando o percentual de 1,5% de nanoplaquetas de grafeno. A pesquisa ponderou os efeitos do nanomaterial no ligante asfáltico SBS-SRC 90#A, com penetração na faixa de 80-100 (1/10 mm). A compatibilização adotou um misturador de alto cisalhamento com velocidade de rotação de 5.000 rpm, a 175 °C, durante 60 minutos. Os resultados apontaram melhora da recuperação elástica e redução da compliância não-recuperável dos compósitos para ambos os níveis de tensão 0,1 kPa e 3,2 kPa, conforme Figura 2.7. Observou-se igualmente um acréscimo da capacidade de calor específico das formulações, resultando em maior estabilidade térmica dos asfaltos modificados.

Figura 2.7 - Resultados dos testes de MSCR para o ligante SBS puro e os compósitos com nanoplaquetas de grafeno sob o nível de tensão de 3,2 kPa.



Fonte: Wu *et al.* (2022).

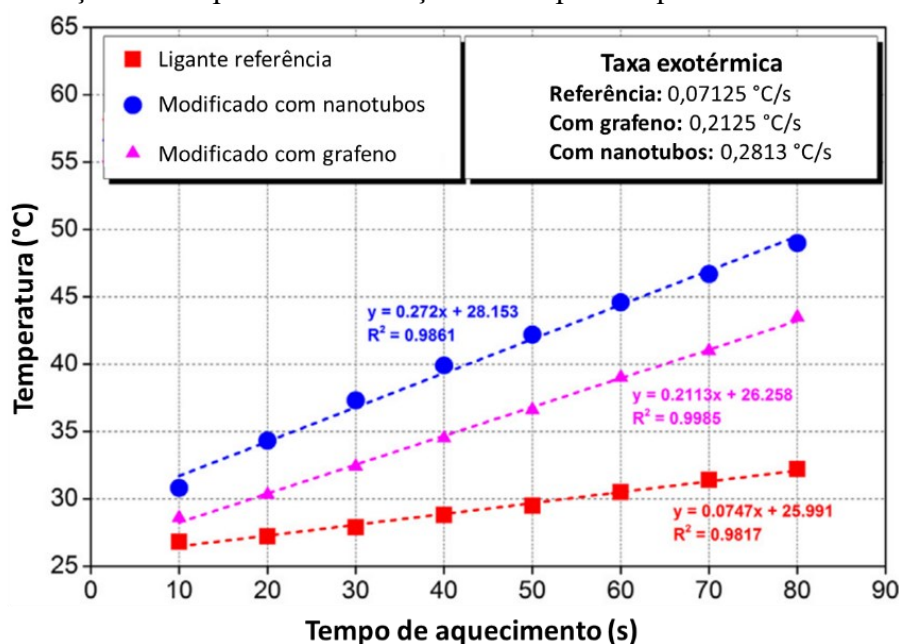
Na pesquisa de Han *et al.* (2018), relata-se o bom desempenho da modificação do ligante asfáltico ESSO-AH-70[#] por SBS do tipo YH791 com adição paralela de nanoplaquetas de grafeno. A incorporação de SBS foi realizada com 5% de polímero através de alto cisalhamento a 170 °C, com velocidade de rotação de 5.000 rpm, sob um período de 40min. Nos compósitos, o grafeno foi inserido nos percentuais de 0,03% a 0,07% (incrementos de 0,01%), nas mesmas condições de compatibilização que o SBS. As propriedades dos compósitos foram comparadas com as do ligante modificado apenas por SBS. Foi verificado que o desempenho global das

formulações aditivadas com GNPs melhorou substancialmente em termos de plasticidade e viscoelasticidade. Os autores também concluíram que os ganhos nessas propriedades corresponderam à melhora na resistência à deformação permanente, bem como nas propriedades de fadiga dos compósitos. É ressaltado ainda, que a maior parte dos benefícios foi obtida com o percentual de 0,05% de grafeno.

Ensaio de microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*) conduzidos por Li *et al.* (2021a) mostraram que a participação de um grafeno comercial em 1% no ligante A-70 age como um fator de dispersão dos núcleos de corrugação topográfica do asfalto, suavizando a microestrutura do ligante, além de reduzir os efeitos ocasionados pelo envelhecimento a curto (RTFOT) e longo prazos (PAV).

Li *et al.* (2018a) apontaram melhoria na taxa exotérmica de um ligante PEN 60-80 modificado por 10% de um grafeno comercial. Segundo os autores, o ligante original levou 80s para alcançar a temperatura de 32,2 °C. Após a adição das nanocargas, o compósito levou o mesmo tempo para atingir a marca de 43,5 °C, como mostra a Figura 2.8.

Figura 2.8 - Variação da temperatura em função do tempo de aquecimento.

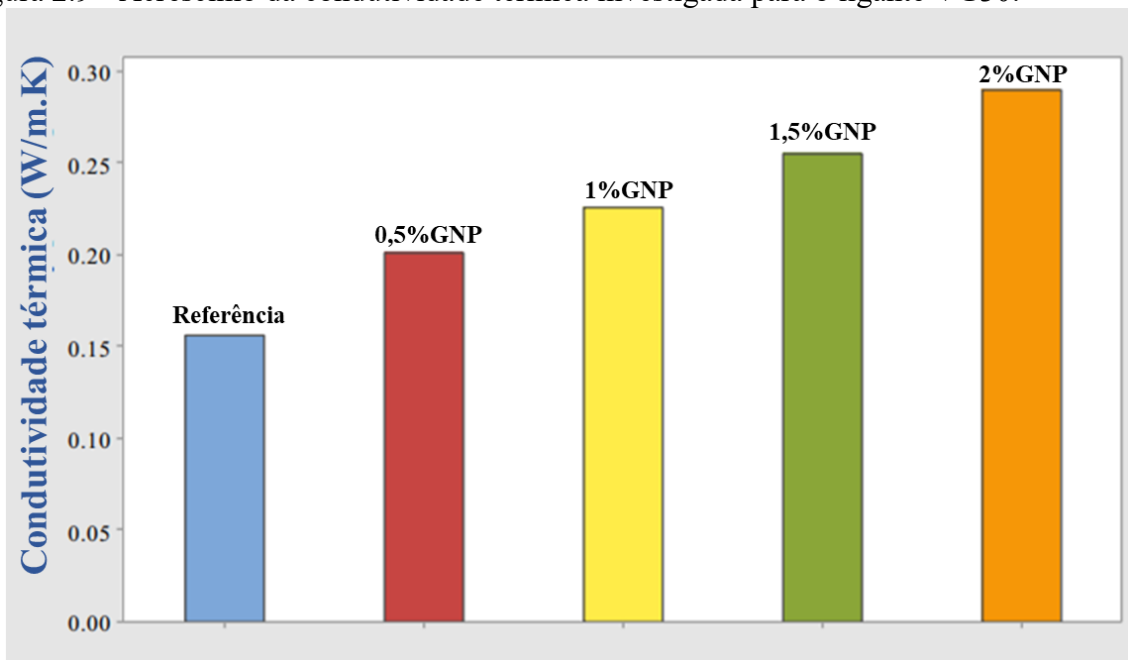


Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2018a).

Naski, Chopra & Chandrappa (2020) pesquisaram o efeito da incorporação de nanoplaquetas de grafeno nas concentrações de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em dois ligantes asfálticos (VG30 e VG40). Os asfaltos nanomodificados foram preparados a 1.270 rpm, sob 140 °C, durante 1 hora. A reometria evidenciou boa resposta dos parâmetros reológicos. Máxima resistência à deformação permanente foi obtida para o percentual de 1%, fato também testemunhado por

Eisa *et al.* (2021), que incorporaram 1% de nanoplaquetas de grafeno no ligante SK-70 com protocolo de compatibilização distinguindo-se somente na velocidade de rotação (3.000 rpm). Em relação aos ensaios de condutividade térmica, a inserção de grafeno melhorou a capacidade de transferência de calor do ligante original em até 80%, como ilustra a Figura 2.9.

Figura 2.9 - Acréscimo da condutividade térmica investigada para o ligante VG30.



Fonte: Naski, Chopra & Chandrappa (2020).

Jia & Peng (2020) também notaram melhor condutividade térmica dos compósitos de grafeno, bem como o comportamento reológico em altas temperaturas. Entretanto, verificou-se que a predisposição das nanoplaquetas para se aglomerarem na matriz asfáltica do ligante SK-70 (concentração local de tensões) comprometeu as propriedades reológicas em baixas temperaturas.

Li, Ren & Huang (2021) comprovaram, por meio de ensaios com o reômetro de cisalhamento dinâmico, que a incorporação de 0,35% de nanografeno comercial em um ligante PEN 60-80 melhora significativamente a vida de fadiga e a condutividade térmica do ligante puro. O processo de compatibilização foi feito sob 4.500 rpm, com temperatura controlada na faixa de 135 °C e 145 °C, durante 30 minutos.

Na tentativa de revisar todas as informações anteriormente descritas, a Tabela 2.3 apresenta o resumo dos protocolos de compatibilização e uma síntese dos resultados por incorporação de nanoplaquetas de grafeno nos ligantes asfálticos avaliados.

Tabela 2.3 - Resumo dos protocolos de compatibilização e resultados por incorporação de nanoplaças de grafeno em ligantes asfálticos.

Autor	Ligante	Tipo de grafeno ¹	Teor de adição	Protocolo de compatibilização			Resultados
				Velocidade de rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
Li, Ren & Huang (2021)	PEN 60-80	Comercial	0,35%	4.500	135 – 145	30	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento da vida de fadiga; ▲ Aumento da condutividade térmica.
Wu <i>et al.</i> (2022)	SBS-SRC 90#A	Comercial	0,5%; 1%; 1,5% e 2%	5.000	175	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento da recuperação elástica; ▲ Redução da compliância não-recuperável; ▲ Aumento da estabilidade térmica.
Le <i>et al.</i> (2019)	PG 52-34, PG 64-34	M750, M850 e 4827	3% e 6%	Mistura manual	150 (PG 52-34) e 160 (PG 64-34)	30	<ul style="list-style-type: none"> ▼ Sem efeito significativo nas propriedades de relaxação; ▲ Aumento da resistência à flexão em baixas temperaturas.
Zou <i>et al.</i> (2021)	PEN-70	Comercial	0,4%	5.000	170	30	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento de G^*; ▲ Redução do ângulo de fase; ▲ Boa compatibilidade com o ligante; ▲ Aumento do ponto de amolecimento; ▲ Acréscimo de ductilidade; ▲ Aumento da taxa de recuperação elástica.
Han <i>et al.</i> (2018)	SBS ESSO-AH-70 [#]	Comercial	0,03% – 0,07%	5.000	170	40	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento do fator $G^*/\sin \delta$; ▲ Elevação da resistência à fadiga.
Moreno-Navarro <i>et al.</i> (2018)	B50/70	Sintético	0,1%, 0,5% e 1%	Alto cisalhamento	150	10	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento de G^*; ▲ Melhor comportamento elástico; ▲ Melhor desempenho a altas temperaturas; ▲ Melhor condutividade térmica; ▼ Dificuldade de compatibilização.

¹Os grafenos sintéticos foram produzidos em laboratório pelos próprios autores. Já os comerciais, foram adquiridos junto a fabricantes especializados. Fonte: Autor (2023).

Tabela 2.3 - Resumo dos protocolos de compatibilização e resultados por incorporação de nanoplaquetas de grafeno em ligantes asfálticos (*cont.*).

Autor	Ligante	Tipo de grafeno	Teor de adição	Protocolo de compatibilização			Resultados
				Velocidade de rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
Li <i>et al.</i> (2021a)	A-70	Comercial	0,5%, 1% e 1,5%	3.000	135	120	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento de viscosidade; ▲ Dispersão dos núcleos de corrugação topográfica do ligante virgem e envelhecido.
Li <i>et al.</i> (2018a)	PEN 60-80	Comercial	10%	4.500	160	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Maior resistência ao trincamento; ▲ Melhor qualidade na relaxação de tensões; ▲ Melhor desempenho à altas temperaturas; ▲ Aumento da taxa de reparação; ▲ Melhor capacidade de absorção microondular.
Zhang <i>et al.</i> (2019)	SK-70# (PG 64-22)	NK-1	0,2% – 2%	6.000	140	180	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento da taxa de relaxação; ▲ Acréscimo da energia de fratura a baixas temperaturas; ▲ Aumento do fator $G^*/\sin \delta$.
Hafeez <i>et al.</i> (2019)	PG 58-22	Comercial	2% e 4%	Mistura manual	158 ± 5	10	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Boa estabilidade à estocagem; ▲ Aumento da rigidez; ▲ Melhor resistência à tração.
Wang <i>et al.</i> (2022)	PG 76-22	Comercial	0,3%, 0,65%, 1%, 1,5%, 2,5%, 5% e 7%	15.000	180	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Menor deformação permanente; ▲ Maior resistência ao envelhecimento; ▼ Pequena redução da resistência à fadiga; ▼ Pequeno aumento da suscetibilidade ao trincamento térmico.
Chen <i>et al.</i> (2020)	PEN 60-80	kng-180	0,05%	Alto cisalhamento	185	45	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Boa estabilidade térmica; ▲ Alta energia de recuperação; ▲ Baixa compliância não-recuperável J_{nr};

Fonte: Autor (2023).

Tabela 2.3 - Resumo dos protocolos de compatibilização e resultados por incorporação de nanoplaquetas de grafeno em ligantes asfálticos (*cont.*).

Autor	Ligante	Tipo de grafeno	Teor de adição	Protocolo de compatibilização			Resultados
				Velocidade de rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	
Naski <i>et al.</i> (2020)	VG30, VG40	Sintético	0,5%, 1%, 1,5% e 2%	1.270	140	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento de G^*; ▲ Redução do ângulo de fase; ▼ Diminuição da taxa de recuperação para níveis de tensão superiores.
Huang <i>et al.</i> (2021)	SK-70#	QM-1	0,1% – 0,7%	4.700	110	120	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento da recuperação elástica; ▲ Redução da compliância não-recuperável; ▲ Aumento da estabilidade térmica; ▲ Acréscimo da energia de fratura e ductilidade.
Jia & Peng (2020)	SK-70	Comercial	0,5%, 1%, 1,5% e 2%	3.000	–	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Melhor recuperação elástica; ▲ Aumento do fator do fator $G^*/\sin \delta$; ▲ Acréscimo da difusividade e condutividade térmicas; ▼ Redução de performance em baixas temperaturas.
Eisa <i>et al.</i> (2021)	PEN 60/70	Sintético	0,5%, 1% e 1,5%	3.000	150	60	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Aumento da viscosidade cinemática; ▲ Aumento do ponto de amolecimento; ▲ Menor suscetibilidade à deformação permanente.
Yang <i>et al.</i> (2020)	70#	Comercial	2%, 4%, 6%, 8% e 10%	300 – 2.500	145 e 150	120	<ul style="list-style-type: none"> ▲ Boa estabilidade térmica a 100 °C para formulações com teores maiores que 8%; ▲ Maior resposta elástica; ▲ Redução do consumo energético na usinagem e compactação.

Fonte: Autor (2023).

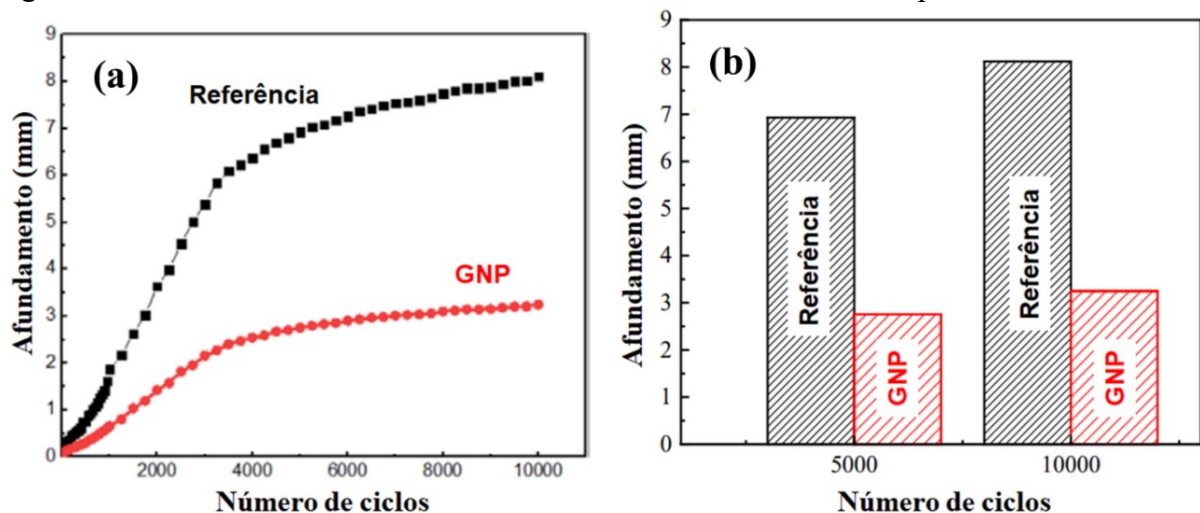
Pela via de síntese, é possível notar na Tabela 2.3 uma convergência de resultados no sentido de um melhoramento do desempenho de ligantes asfálticos modificados por GNPs, especialmente em temperaturas altas e intermediárias. Descreve-se um grande potencial de redução da suscetibilidade à deformação permanente (retratada pelo aumento do fator $|G^*|/\text{sen } \delta$ e redução do parâmetro J_{nr}) e aumentos na rigidez e na condutividade térmica para teores de incorporação entre 0,5% e 6% (HAFEEZ *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019; JIA & PENG, 2020; WU *et al.*, 2022). Além disso, houve notável aumento da viscosidade aparente com a elevação da concentração do nanomaterial (LI *et al.*, 2021; EISA *et al.*, 2021), bem como dificuldade de homogeneização para altos teores (MORENO-NAVARRO *et al.*, 2018).

2.5.3 Misturas Usinadas com Ligantes Modificados por Nanoplaquetas de Grafeno: Resultados de Desempenho Mecânico e Reparação aos Danos

No contexto das misturas asfálticas, ainda se verifica uma carência de resultados na literatura respeitante ao efeito de nanoplaquetas de grafeno nas propriedades mecânicas de misturas asfálticas. Apesar desta conjuntura, alguns resultados são abordados a seguir.

Em estudo recente, Eisa *et al.* (2021) avaliaram o comportamento de uma mistura asfáltica convencional produzida com ligante modificado por nanoplaquetas de grafeno sintetizadas a partir da ultrasonicação de um grafite expandido. Com 1% do nanomaterial, conseguiu-se uma redução de 60% no afundamento médio provocado pela atuação de 5.000 ciclos conduzidos no ensaio de deformação permanente (AASHTO T-324), conforme mostrado na Figura 2.10. Somado a isso, o mesmo percentual de incorporação foi capaz de render 40% de incremento na resistência à tração indireta da formulação perquirida.

Figura 2.10 - Afundamento médio das misturas referência e modificada por 1% de GNPs.



Fonte: Adaptado de Eisa *et al.* (2021).

Le, Marasteanu & Turos (2016) investigaram as propriedades de compactação de misturas asfálticas densas nanoreforçadas pelos grafenos M850 e 4827, com concentrações de 3% e 6% nos ligantes PG 52-35, PG 64-34 e PG 58-28. Além de testes de trabalhabilidade, foram realizados ensaios de resistência à deformação permanente, *creep* por tração indireta (AASHTO T 322) e testes de energia de fratura (AASHTO TP-105). Os resultados concernentes à trabalhabilidade mostraram que, para um determinado índice de vazios, o grafeno implica uma redução de 20% a 40% do número de giros requerido para compactação. Algumas formulações também evidenciaram uma perda de dependência com a temperatura de compactação, contribuindo para uma economia apreciável de energia.

Quanto aos testes de deformação permanente, obteve-se uma melhora de comportamento para as formulações modificadas ensaiadas a 58 °C. No entanto, as misturas compactadas na temperatura mais baixa (90 °C), sofreram maior dano no regime viscoelástico. Em relação aos ensaios de *creep*, a rigidez se mostrou fortemente influenciada pelas temperaturas de compactação e pela temperatura de condicionamento durante o ensaio.

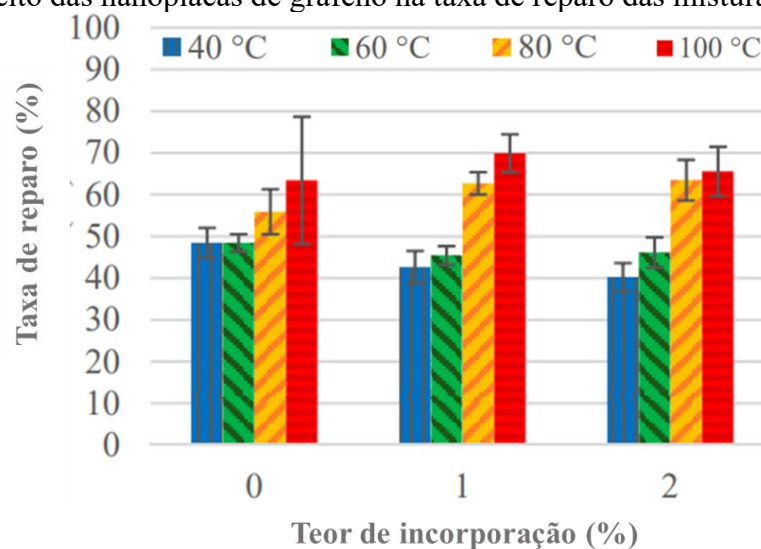
Gallego *et al.* (2019) verificaram a eficiência de reparo e a resistividade elétrica de misturas asfálticas com nanoplaquetas de grafeno comercial (GRAPHENIT-XL) em teores de 0,5%, 1%, 1,5% e 2%. Escolheu-se uma mistura do tipo concreto asfáltico AC20 35/50 para realização dos testes. O protocolo de reparo empregou um forno de micro-ondas com frequência de trabalho de 2,45 GHz e potência média ajustada para 350 W.

Naquele programa experimental, os corpos de prova foram bipartidos e submetidos aos tempos de aquecimento de 30, 60, 90, 120 e 150 segundos. Pelos resultados da eficiência de aquecimento via micro-ondas, os autores concluíram que, para uma energia total de 0,03 kWh/kg, correspondente ao tempo de 150 segundos, a mistura com 2% de nanoplaquetas de grafeno alcançou a temperatura de 95 °C, enquanto que a mistura de referência chegou a 60 °C, denotando um aumento de transporte calorífico de 58,33% por ocasião da nanomodificação. Os resultados de resistividade elétrica não responderam a contento, com uma leve queda para todos os percentuais de incorporação aplicados. Le, Marasteanu & Turos (2016) atribuem esta deficiência elétrica à pobre dispersão das nanoplaquetas na matriz, destacando a incapacidade do nanomaterial de criar uma rede eletrônica no meio viscoso.

Estudo complementar ao de Gallego *et al.* (2019) foi conduzido por Gulisano *et al.* (2020). Na nova pesquisa, os autores utilizaram os mesmos tipos de materiais para produção de misturas asfálticas densas, em condições idênticas de dosagem e compactação. A novidade foi estudar o efeito da contribuição do grafeno em teores de incorporação de 1% e 2% na eficiência de reparo por micro-ondas usando o ensaio de tração indireta (*Indirect Tensile Strength - ITS*).

De forma geral, verificou-se que todas as formulações tiveram a capacidade de reparação aos danos melhorada para as temperaturas acima de 60 °C, como mostra a Figura 2.11. Contudo, o maior aproveitamento ocorreu para a concentração de 1%, que foi superou o desempenho das demais composições, na temperatura de 100 °C. Não obstante, os autores enfatizaram que a compactação das misturas nanoaditivadas apresentou-se menos efetiva, com uma tendência decrescente de densificação, à medida em que se aumentava o teor de incorporação.

Figura 2.11 - Efeito das nanoplacas de grafeno na taxa de reparo das misturas investigadas.



Fonte: Adaptado de Gulisano *et al.* (2020).

No tocante à eficiência energética, Gulisano *et al.* (2020) perceberam que, apesar da mistura asfáltica sem aditivos poder ser aquecida razoavelmente com o uso de micro-ondas, a inserção das nanoplacas de grafeno na matriz permitiu uma economia aproximada de 50% no consumo de energia. Para efeito de campo, estima-se uma economia energética substancial nas operações de manutenção rodoviária pelo uso racional de até 2% da nanotecnologia. Para uma comparação quantitativa com outros materiais, verificou-se que este foi o mesmo efeito produzido pela inserção de 9% de escória de alto forno.

Um aspecto digno de ressalva nos estudos que empregam reparo via micro-ondas é que a grande preocupação reside no estabelecimento de um tempo de aquecimento adequado para as misturas, na tentativa de correlacioná-lo com uma temperatura crítica de reparo. A nível de laboratório, esta medida é imprescindível para que não ocorra o superaquecimento das misturas, o que as deixariam suscetíveis ao excesso de deformação e a triagem laboratorial impraticável (GARCÍA *et al.*, 2014; MENOZZI *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2017; GULISANO *et al.*, 2020; SCHUSTER, 2020). A seguir, a Tabela 2.4 sintetiza as principais configurações utilizadas em protocolos de reparo via micro-ondas exarados na literatura e seus resultados.

Tabela 2.4 - Levantamento da configuração geral de reparo por micro-ondas constante da literatura técnica.

Autor	Aditivo condutor	Teor de incorporação (%)	Tempo de aquecimento¹ (s)	Temperatura de reparo² (°C)	Eficiência do reparo
Norambuena-Contreras & Garcia (2016)	Lã de aço	2%vol.	40	44	Recuperação de 95% da resistência à carga aplicada em testes de <i>semi-circular bending</i> (SCB)
Zhu <i>et al.</i> (2017)	Pó de ferrita	80%vol. filer mineral	30, 60, 120, 240	55	Taxa de extensão da vida de fadiga de 1,33 em testes de <i>four-point bending</i> (4PB)
Sun <i>et al.</i> (2017)	Fibra de aço	6%vol.	180	80	Recuperação de 88% da resistência à flexão
Wang <i>et al.</i> (2018)	Fibra de aço e grafite	1,14vol.% (fibra) 4,86vol.% (grafite)	30 a 120, com $\Delta t = 30s$	90	Extensão de 48% da vida de fadiga em testes 4PB
Jahanbakhsh <i>et al.</i> (2018)	Negro de fumo	10%wt.	5 a 20, com $\Delta t = 5s$	90 – 100	Recuperação de 60% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Phan <i>et al.</i> (2018)	Lã de aço	2%wt.	35, 45	90	Recuperação de 90% da resistência à força aplicada em testes de <i>three-point bending</i> (3PB)
Li <i>et al.</i> (2018)	Fíler de escória de aço	20%vol.	80	45,2	Recuperação de 39,99% do módulo dinâmico
González <i>et al.</i> (2018)	Cavacos metálicos	2%vol.	40	71,7	Recuperação de 53,74% da resistência à flexão
González <i>et al.</i> (2019)	Cavacos metálicos	4%vol.	30, 40	80 – 100	Efeitos inexpressivos no índice de reparo em testes de SCB

¹O valor Δt corresponde a um incremento consecutivo de tempo somado a partir do valor inicial do intervalo até o valor final. ²Os intervalos indicam uma faixa de valores de temperatura nos quais foram observados ganhos nos parâmetros de resistência e/ou rigidez segundo o protocolo de reparo estabelecido pelo pesquisador. Fora desta faixa, tem-se o prejuízo de tais propriedades.

Fonte: Autor (2023).

Tabela 2.4 - Levantamento da configuração geral de reparo por micro-ondas constante da literatura técnica (*cont.*).

Autor	Aditivo condutor	Teor de incorporação (%)	Tempo de aquecimento¹ (s)	Temperatura de reparo² (°C)	Eficiência do reparo
Yıldız & Atakan (2020)	Cinza volante	100% filer	40 a 120, com $\Delta t = 20s$	75 – 100	Recuperação de 80% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Gulisano <i>et al.</i> (2020)	Nanoplasas de grafeno	2%wt.	30 a 150, com $\Delta t = 30s$	100	Recuperação de 70% da resistência à tração indireta medida por compressão diametral
Baowen <i>et al.</i> (2020)	Escória de aço de alto forno	60% vol. agregados	30	> 90	Recuperação de 96,4% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Fakhri <i>et al.</i> (2020)	Fibra de aço com filer de escória de cobre	2%vol.	20	70	Recuperação de 80% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Fakhri <i>et al.</i> (2020)	Cavaco metálico com filer de escória de cobre	4%vol.	20	68,57	Recuperação de 60% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Lou <i>et al.</i> (2021)	Escória de aço	100%wt. agregados	40	50,08	Recuperação de 76,82% das cargas de pico em testes de SCB
Shu <i>et al.</i> (2021)	Óxido de grafeno	1,5%wt.	36	80	Recuperação de 76% da resistência à força aplicada em testes 3PB
Xu <i>et al.</i> (2021)	Fibra de aço	6%vol.	75	84	Recuperação de 60% da resistência à carga aplicada em testes de SCB
Yang <i>et al.</i> (2023)	Fibra de aço, fibra de carbono e lã de aço	3%vol. (fibra de aço) 1%vol. (f. carbono) 4%vol. (lã de aço)	100	60 – 70	Recuperação de 80,91% da resistência à carga aplicada em testes de SCB

Fonte: Autor (2023).

2.6 SÍNTESE DO REFERENCIAL TEÓRICO

A partir da fundamentação teórica construída, acerca dos mecanismos de reparação aos danos por fadiga e da modificação de ligantes asfálticos por nanografeno, são elencados, a seguir, os pontos mais importantes apreciados no referencial teórico, destacando-se as principais orientações que balizaram o desenvolvimento do método:

- Na grande maioria dos estudos levantados, os métodos de avaliação da eficiência de reparo de materiais asfálticos fazem alusão ao desempenho mecânico e à vida de fadiga das formulações. Em ambos os casos, utilizam-se ensaios de reometria por cisalhamento dinâmico (ligantes) ou ensaios mecânicos com aplicação de carga dinâmica (misturas), como o Ensaio de Flexão Alternada em 4 Pontos, antes e após protocolos de reparo;
- É consentânea a utilização de índices de reparação que fazem o balanço da vida de fadiga de misturas asfálticas virgens e reparadas. Como parte dos planos experimentais citados, o índice de reparação aos danos por fadiga (I_{AR}) e o índice de recuperação do módulo dinâmico (I_{MD}) são propostas de boa aderência à esta pesquisa;
- As nanoplacas de grafeno (GNPs) apresentam propriedades muito interessantes para aplicação em compósitos asfálticos. Dentre elas, tem-se: elevada rigidez, alta estabilidade e condutividade térmicas e boa resistência mecânica;
- Boa parte das pesquisas aponta que a incorporação de nanoplacas de grafeno na matriz asfáltica tem sido realizada com concentrações que podem variar de 0,03% a 10%, com base na massa de ligante, onde os melhores resultados parecem estar associados aos teores de 0,5%, 1%, 2% e 4%;
- Elevadas concentrações de nanoplacas de grafeno (acima de 6%) podem implicar no detrimento mecânico dos compósitos, ficando em alguns casos com características inferiores à matriz pura;
- Quanto ao método de compatibilização, observa-se um forte apelo à mistura mecânica por alto cisalhamento, com a temperatura do ligante asfáltico em torno de 170 °C, sob velocidade de rotação entre 1.000 rpm e 6.000 rpm;

- Investigações reológicas têm demonstrado efeitos promissores referentes à incorporação de nanoplaças de grafeno em ligantes asfálticos. Os principais dizem respeito ao aumento de rigidez e redução do ângulo de fase, ganho de desempenho em altas temperaturas, maior resistência à fadiga, redução da suscetibilidade térmica, melhor condutividade térmica e aumento da taxa de reparo mecânico;
- Nas misturas asfálticas, observou-se melhorias na resistência à deformação permanente, boa recuperação das propriedades mecânicas em temperaturas intermediárias, aumento da capacidade de reparação aos danos devido ao incremento da condutividade térmica do ligante e, em alguns casos, melhor trabalhabilidade de compactação;
- Na maioria dos estudos que empregam protocolos de reparo via micro-ondas, faz-se uso de tempos de aquecimento que podem variar entre 30 segundos e 150 segundos e potência de operação na faixa de 700 W a 1.000 W;
- Os protocolos de reparação citados na literatura assinalam resultados de recuperação na faixa de 40% a 96,4%, sob diferentes abordagens de ensaios mecânicos (resistência à tração indireta, resistência à fadiga por flexão alternada em três ou quatro pontos, resistência à flexão, etc...).

3 MATERIAIS E MÉTODO DA PESQUISA

Visando alcançar os objetivos definidos no presente estudo, o método desta pesquisa foi estruturado dentro de um programa experimental desenvolvido em quatro etapas, conforme detalhado na sequência.

Etapa 1 – Caracterização dos materiais: Esta etapa inicial comprometeu-se com a tipificação química e estrutural das nanoplacas de grafeno industrial e a caracterização física dos materiais partícipes nas misturas asfálticas estudadas, quais sejam o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E e os agregados minerais.

Etapa 2 – Definição do teor de projeto das nanoplacas de grafeno: Nesta fase da investigação conduziu-se a modificação do ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E) por meio da incorporação de diferentes porcentagens do nanomaterial escolhido. O processo de compatibilização foi realizado por alto cisalhamento mecânico, nos teores de 2%, 4%, 6%, 8% e 10%, com base na massa de ligante asfáltico. Buscou-se definir o teor de nanoplacas de grafeno contemplativo do aperfeiçoamento simultâneo das propriedades reológicas e de condutividade térmica do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E, sem perder de vista o potencial de usinagem, trabalhabilidade e o desempenho mecânico da composição resultante.

Etapa 3 – Avaliação do comportamento reológico e do desempenho mecânico das misturas asfálticas: Verificou-se a capacidade de suporte mecânico das misturas asfálticas de referência e modificada pelas GNPs, em particular as resistências à fadiga e à deformação permanente de cada composição, no aparato de flexão alternada em 4 pontos e no equipamento francês *Orniéreur*, respectivamente. O estudo de dosagem decisivo ao teor de ligante foi realizado por Manfro (2022), antecessor ao estudo em curso, que seguiu o protocolo SUPERPAVE (anterior ao SUPERPAVE 5).

Etapa 4 – Avaliação da capacidade de reparação aos danos por fadiga das misturas asfálticas: Para coroar o estudo, o último passo da pesquisa destinou-se à averiguação da influência das nanoplacas de grafeno na capacidade de reparação aos danos por fadiga das misturas asfálticas de referência e modificada. Empregou-se o protocolo de reparação desenvolvido por Schuster (2020), visando estabelecer uma classificação hierárquica por meio da avaliação do Índice de Reparação à Fadiga e o Índice de Recuperação do Módulo Dinâmico.

Na tentativa de facilitar a compreensão e o acompanhamento das etapas anteriormente descritas, o método é explicado a seguir, diferenciando-se cada procedimento laboratorial efetuado para o pleno cumprimento dos objetivos pontuados na seção introdutória.

3.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Na primeira fase deste estudo, caracterizou-se os materiais constituintes dos compósitos a serem investigados nas etapas seguintes. O ligante asfáltico de referência, os agregados minerais e as nanoplaquetas de grafeno foram classificados segundo suas propriedades físicas e químicas. A Figura 3.1 apresenta o fatorial de ensaios realizados.

Figura 3.1 - Fluxograma da primeira etapa do programa experimental.



Fonte: Autor (2023).

3.1.1 Propriedades do Ligante Asfáltico de Referência: Poliflex 60/85-E

Para condições de tráfego que comportam veículos comerciais com peso por eixo crescente e grandes variações térmicas entre as temporadas de inverno e verão, ano a ano, tem sido cada vez mais necessário o uso de modificadores das propriedades dos asfaltos, seja para aplicação em corredores de tráfego pesado de rodovias especiais ou em aeroportos (BERNUCCI *et al.*, 2006; CNT, 2019).

À luz deste entendimento, o candidato escolhido para atuar como aglutinante betuminoso das misturas asfálticas desta pesquisa foi o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E. O material é um ligante comercial reforçado em escala micrométrica por 4% de copolímeros tipo SBS (do inglês

Styrene-Butadiene-Styrene), variação D1101 AT (KRATON POLYMERS, 2023). É comumente direcionado para aplicações em tráfego pesado, condição de maior notoriedade nos principais troncos rodoviários.

As características físicas e empíricas do ligante Poliflex 60/85-E e do copolímero SBS utilizado na produção deste ligante foram obtidas junto às empresas CBB Asfaltos (CBB ASFALTOS, 2022) e *Kraton Polymers Company* (KRATON POLYMERS, 2023), dispostas nas Tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente. Além da caracterização reológica, demais propriedades como variação de massa (propriedade empírica), viscosidade aparente e condutividade térmica foram determinadas em conjunto com os compósitos, cujos registros encontram-se na seção de resultados.

Tabela 3.1 - Caracterização do ligante asfáltico de referência Poliflex 60/85-E.

Propriedade	Unidade	Método de ensaio	Limites	Resultado
Ponto de amolecimento	°C	NBR 6560	≥ 60	68,1
Penetração 100g, 5s, 25 °C	0,1 mm	NBR 6576	40 – 70	47
Recuperação elástica, 20 cm, 25 °C	%	NBR 15086	≥ 85	91,0
Ponto de fulgor	°C	NBR 11341	≥ 235	254
Separação de fase	ΔP.A. (°C)	NBR 15166	≤ 5	0,3
Solubilidade em tricloroetileno	% (em massa)	NBR 14855	-	99,9
Massa específica, 25 °C	kg/m ³	NBR 6296	-	1,009

Fonte: CBB Asfaltos (2022).

Tabela 3.2 - Propriedades do copolímero SBS D1101 AT.

Propriedade	Unidade	Método de ensaio	Resultado
Módulo 300%*	MPa	ISO 37	2,9
Densidade aparente	kg/cm ³	ASTM D 1895, método B	0,4
Elongação na ruptura	%	ISO 37	880
Dureza, <i>shore A</i>	30s	ISO 868	72
Índice de fluidez	g/10 min	ISO 1133	< 1
Densidade relativa	-	ISO 2781	0,94
Resistência à tração	MPa	ISO 37	33

*Leitura do módulo feita ao se atingir 300% da elongação inicial.

Fonte: *Kraton Polymers* (2023).

3.1.2 Propriedades dos Agregados Minerai

O esqueleto pétreo das misturas asfálticas usinadas durante a pesquisa foi estruturado por agregados minerais fornecidos pela empresa parceira Sul Brasileira de Mineração – SBM, situada no município de Paulo Lopes/SC. A procedência geológica do material advém de rochas

graníticas cinzas. Por terem sido utilizados igualmente em estudo antecedente conduzido por Schuster (2020), toda a caracterização granular foi herdada dali consoante Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Caracterização dos agregados minerais.

Ensaio	Norma	Critério	Resultado
Abrasão Los Angeles	ASTM C 131	35-45% máx.	18,64%
Absorção do agregado graúdo	ASTM C 127	-	1,43%
Angularidade do agregado graúdo	ASTM D 5821	100%/100%	100%
Angularidade do agregado miúdo	ASTM C 1252	45% mín.	52,36%
Equivalente de areia	AASHTO T 176	50% mín.	71,95%
Índice de forma	NBR 6954	-	Cúbica
Massa específica aparente do agregado graúdo	ASTM C 127	-	2,592 g/cm ³
Massa específica real do agregado graúdo	ASTM C 127	-	2,648 g/cm ³
Massa específica real do agregado miúdo	DNER ME 084	-	2,674 g/cm ³
Massa específica real do material pulverulento	DNER ME 085	-	2,803 g/cm ³
Materiais deletérios	AASHTO T 112	0,2-10% máx.	0%
Sanidade	ASTM C 88	10-20% máx.	1,59%

Fonte: Schuster (2020).

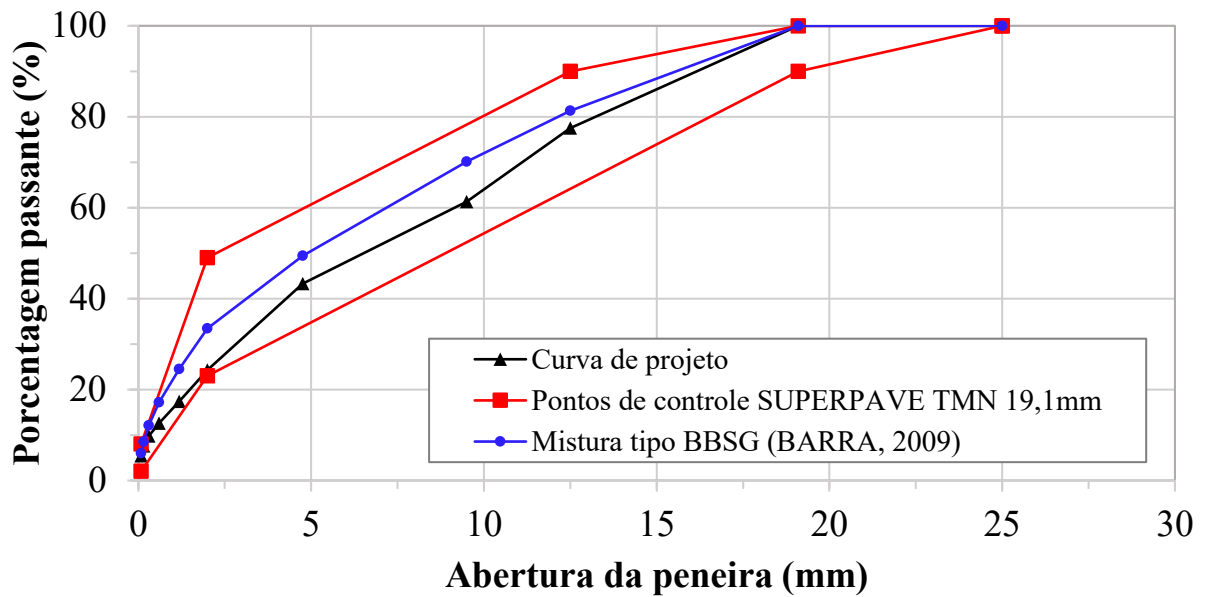
3.1.2.1 Composição Granulométrica

O balanço de cada fração granulométrica utilizada na produção das misturas asfálticas seguiu os percentuais de 43% de brita ¾”, 15,5% de pedrisco e 41,5% de pó de pedra. A opção granulométrica é por uma formulação em consonância com aquela desenvolvida pelo CENPES/Petrobras¹ para o segmento experimental da BR 101-Sul (trecho entre os quilômetros 409 e 437, em Araranguá/SC), utilizada por Melo (2014) em sua Tese de Doutorado e por Schuster (2020) e Manfro (2022) em suas Dissertações de Mestrado.

Assim como nestes trabalhos, que também seguiram a metodologia SUPERPAVE, a curva granulométrica encontra-se em sintonia com as restrições de controle para um tamanho máximo nominal de 19,1 mm. A curva granulométrica encontra-se ilustrada na Figura 3.2, comparativamente a uma curva granulométrica do tipo *Béton Bitumineux Semi-Grenus* – BBSG também para o tamanho máximo nominal de 19,1 mm. Essa comparação será oportuna quando da análise do desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas avaliadas face às classes de desempenho do antigo LCPC com adaptação proposta por Barra *et al.* (2010) e Andrade (2018) na seção 4.3.2. As proporções de cada agregado descreveram a série de peneiras apresentada na Tabela 3.4.

¹ Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, Petróleo Brasileiro S/A, Rio de Janeiro – RJ.

Figura 3.2 - Composição granulométrica da mistura de agregados.



Fonte: Adaptado de Melo (2014).

Tabela 3.4 - Percentual de material passante para a série de peneiras ASTM.

Peneiras (Série ASTM)	Abertura (mm)	% Passante
3/4"	19,1	100
1/2"	12,5	77,5
3/8"	9,5	61,3
nº 4	4,76	43,3
nº 10	2,0	24,3
nº 16	1,18	17,4
nº 30	0,6	12,6
nº 50	0,3	9,8
nº 100	0,15	7,6
nº 200	0,076	5,4

Fonte: Melo (2014).

3.1.3 Nanoplacas de Grafeno (*Graphene Nanoplatelets – GNPs*)

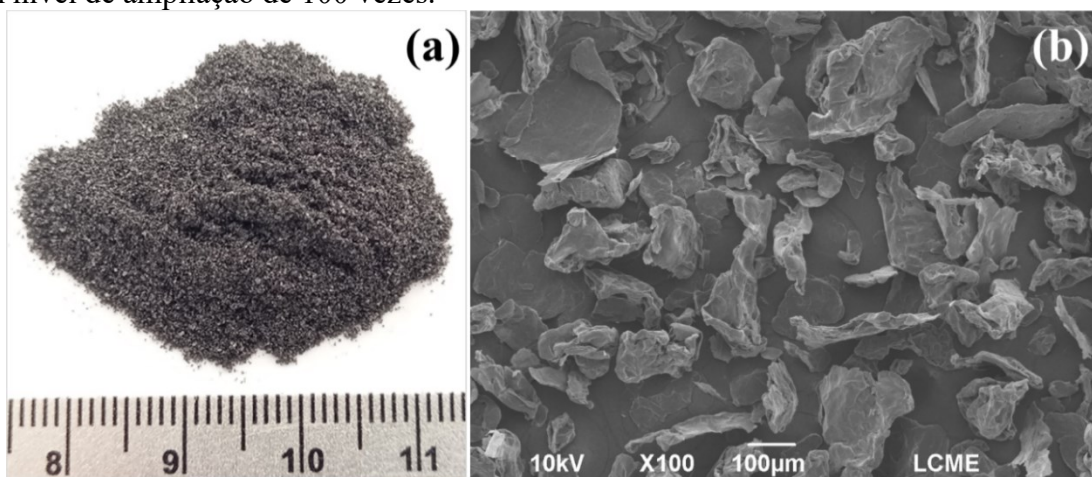
As nanoplacas de grafeno industrial XFQ021 foram adquiridas frente à companhia Jiangsu XFNANO Materials Tech Co., Ltd. O método industrial aplicado para produção foi o de esfoliação em fase líquida. A seleção das nanopartículas de grafeno em multicamadas como agente modificador levou em consideração todo o potencial de aperfeiçoamento reológico e mecânico já exposto no referencial teórico, seja pela capacidade de reforço em escala nanométrica ou pela capacidade de incremento de condutividade térmica de compósitos asfálticos para fins de reparação aos danos por fadiga.

Sublinha-se, além dos benefícios já citados, o custo-benefício do nanomaterial escolhido (LE, MARASTEANU & TUROS, 2016; HAFEEZ *et al.*, 2019; XIAO *et al.*, 2021; EISA *et al.*, 2021). A produção de uma monocamada de grafeno livre de defeitos custa em torno de US\$ 1.000,00. Em contrapartida, um quilograma de nanoplacas de grafeno industrial (GNPs) pode perfazer a monta de US\$ 10,00 a US\$ 30,00 (XIAO *et al.*, 2021; SU *et al.*, 2022), preço final que reflete muito bem a facilidade de processamento/síntese do nanomaterial.

Embora alguns autores relatem que as GNPs industriais apresentam propriedades mecânicas e funcionais satisfatórias ao nível de aplicações de engenharia, há uma certa carência de comprovação científica no que tange à eficiência destes materiais na modificação de matrizes poliméricas, se são comparáveis ou não às monocamadas de grafeno com elevada pureza, notadamente devido a deficiências na capacidade de orientação/dispersão, que podem resultar no comprometimento das propriedades do compósito produzido (SU *et al.*, 2022).

Pormenores, análises complementares do nanoproduto, mostrado na Figura 3.3, foram desenvolvidas com o auxílio de ensaios de Difratoimetria de Raio-X (DRX), Termogravimetria (TGA/DTG), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS) e Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), cujas especificações estão detalhadas a seguir. Características como espessura e tamanho das nanopartículas, densidade aparente, composição química e condutividade elétrica foram obtidas junto ao fabricante. A quantificação da área superficial específica foi realizada via análise de adsorção de nitrogênio (B.E.T. - Brunauer, Emmett, Teller) por meio de um Analisador de Superfície Quantachrome NOVA Touch 2LX. Na Tabela 3.5, encontram-se as propriedades das nanoplacas de grafeno industrial XFQ021.

Figura 3.3 - Nanoplacas de grafeno industrial XFQ021: (a) Aspecto comercial; (b) Micrografia com nível de ampliação de 100 vezes.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 3.5 - Propriedades das nanoplacas de grafeno industrial Xfq021.

Propriedade	Resultado
Cor	Preto acinzentado
Estrutura	10 – 15 nanocamadas
Teor de carbono (wt.%) ¹	98,8
Teor de cinzas (wt.%) ¹	1,2
Tamanho lamelar (µm)	1 – 10
Área de superfície específica ² (m ² /g)	16,619
Espessura (nm)	3 – 9
Condutividade elétrica (S/cm)	800 – 1.100
Tamanho médio de partícula (µm)	~ 160,4
Densidade aparente (g/cm ³)	0,06 – 0,10

Notas: ¹Obtido por decomposição térmica no LCP/UFSC; ²Obtido por adsorção de nitrogênio (método B.E.T.) no Nanotec/UFSC.

Fonte: *Jiangsu XFNANO Materials Tech Co., Ltd.*

3.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A morfologia das nanoplacas de grafeno industrial foi testificada no microscópio de eletrônico de varredura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME/UFSC, modelo JEOL JSM-6390LV com filamento de tungstênio e voltagem de aceleração de 15 kV. Com a amostra em pó aderida à fita de carbono no *stub* amostrador e recoberta com uma fina camada de ouro, adquiriu-se imagens de alta resolução nos níveis de ampliação de 300, 350, 400 e 1.000 vezes. Adicionalmente, conduziu-se análise espectral por energia dispersiva (EDS) cujos resultados balizaram-se numa média calculada para as diferentes regiões de enfoque, onde o objetivo foi detectar os principais elementos químicos do nanomaterial, bem como outros associados a possíveis impurezas.

3.1.3.2 Determinação e Análise do Teor de Cinzas

Segundo He *et al.* (2022), a utilização de grafeno na modificação de materiais asfálticos tem potencial para superar outros tipos de modificadores, em virtude das suas propriedades únicas. Entretanto, diferentemente das indústrias eletrônica e médica, o montante de materiais empregados na indústria da pavimentação é enorme e, por isso, a aplicação de grafeno e seus derivados remete à produção em larga escala. Fica claro que, na escala industrial, consegue-se

gerar um montante muito superior do material, capaz de satisfazer altas demandas, contudo sob pena de uma qualidade inferior (impurezas).

De acordo com Pumera, Ambrosi e Chng (2012), grafenos com multicamadas podem constituir produtos de uma esfoliação não-ideal do grafite, trazendo na sua composição impurezas de origem carbonácea ou metálica. Carbono amorfo e grupos químicos contendo oxigênio originados durante a fabricação de grafeno também são considerados impurezas. Estas impurezas ficam tipicamente intercaladas entre as camadas de grafeno onde, durante a fase de esfoliação/redução do nanomaterial, persistem e permanecem ligadas à estrutura, alterando algumas das propriedades do nanoproduto. Ressalta-se que as impurezas metálicas não estão presentes apenas na forma de partículas metálicas, mas também como associações químicas de carbonetos e óxidos (PUMERA, AMBROSI & CHNG, 2012).

Neste sentido, uma das técnicas utilizadas para determinação indireta da pureza de materiais grafiticos disponíveis comercialmente é estimar de forma prática o teor de resíduos não-inflamáveis do material analisado. O teor de cinzas, assim chamado, é determinado por métodos simplificados baseados em reações de decomposição térmica (ASTM, 2016).

Sendo assim, a determinação e análise do teor de cinzas das nanoplacas de grafeno objetivaram quantificar a pureza relativa do nanomaterial com base no teor de carbono. O procedimento laboratorial foi conduzido no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP/UFSC), em um forno mufla microprocessado da marca Quimis, modelo Q318M, com capacidade máxima de aquecimento de 1.200 °C. Protocolou-se a técnica por meio da norma *ASTM C 561 – Standard Test Method for Ash in a Graphite Sample* (ASTM, 2016). Registrou-se, como resultado, a média de uma duplicata.

Em caráter complementar, obteve-se a composição química em teor de óxidos das nanoplacas de grafeno via espectroscopia de raios-X por dispersão em energia. Para tanto, empregou-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X Shimadzu, modelo 700 HS, pertencente ao Laboratório ValoRes da UFSC. Com os resultados do espectro de EDX, distinguiu-se as impurezas existentes nas nanoplacas de grafeno associadas ao teor de cinzas.

3.1.3.3 Difratomia de Raios-X

A técnica de Difratomia de Raios X (DRX) utilizada perante as amostras das nanoplacas de grafeno industrial teve por objetivo distinguir a estrutura e os planos cristalinos do nanomaterial. O teste foi conduzido no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC/UFSC que porta um difratômetro de raios-X, modelo Rigaku

Miniflex II, com potência de 35 kV e corrente de 15 mA. O aparato possui um dispositivo de detecção de iodato sódico acoplado, com radiação Cu-K α (1,5418 Å). A investigação foi conduzida na amostra em pó. Empregou-se varreduras de 5° a 80° (2 θ), ao passo de 0,025°/s. Por fim, os resultados foram interpretados à luz da lei de Bragg. Em adição, com auxílio do software *Origin® Graphing and Analysis*, calculou-se o grau de cristalinidade do nanomaterial, dado pela relação entre a área dos picos cristalinos e a área total do difratograma, esta última levando em consideração os picos cristalinos mais as fases amorfas.

3.1.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A tipificação físico-química das nanoplacas de grafeno foi definida via Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se o número de onda (cm⁻¹) dos picos de transmitância para a verificação de padrões físicos e químicos na estrutura nanométrica. O teste investigativo foi conduzido no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC/UFSC, por meio de um espectrômetro da marca Jasco®, modelo FT/IR 4200, operante no espectro de 400 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹, para a amostra de nanoplacas de grafeno na forma de pó.

3.1.3.5 Análise Termogravimétrica

A incorporação das nanoplacas de grafeno no ligante asfáltico foi realizada em altas temperaturas, assim como os processos de usinagem e compactação da mistura asfáltica (145 °C ~ 173 °C). Por isso, antes de efetuar tais procedimentos, verificou-se quais os efeitos que o aquecimento pode provocar no nanomaterial, procurando-se identificar em que temperatura as nanopartículas começam a se decompor e perder suas propriedades.

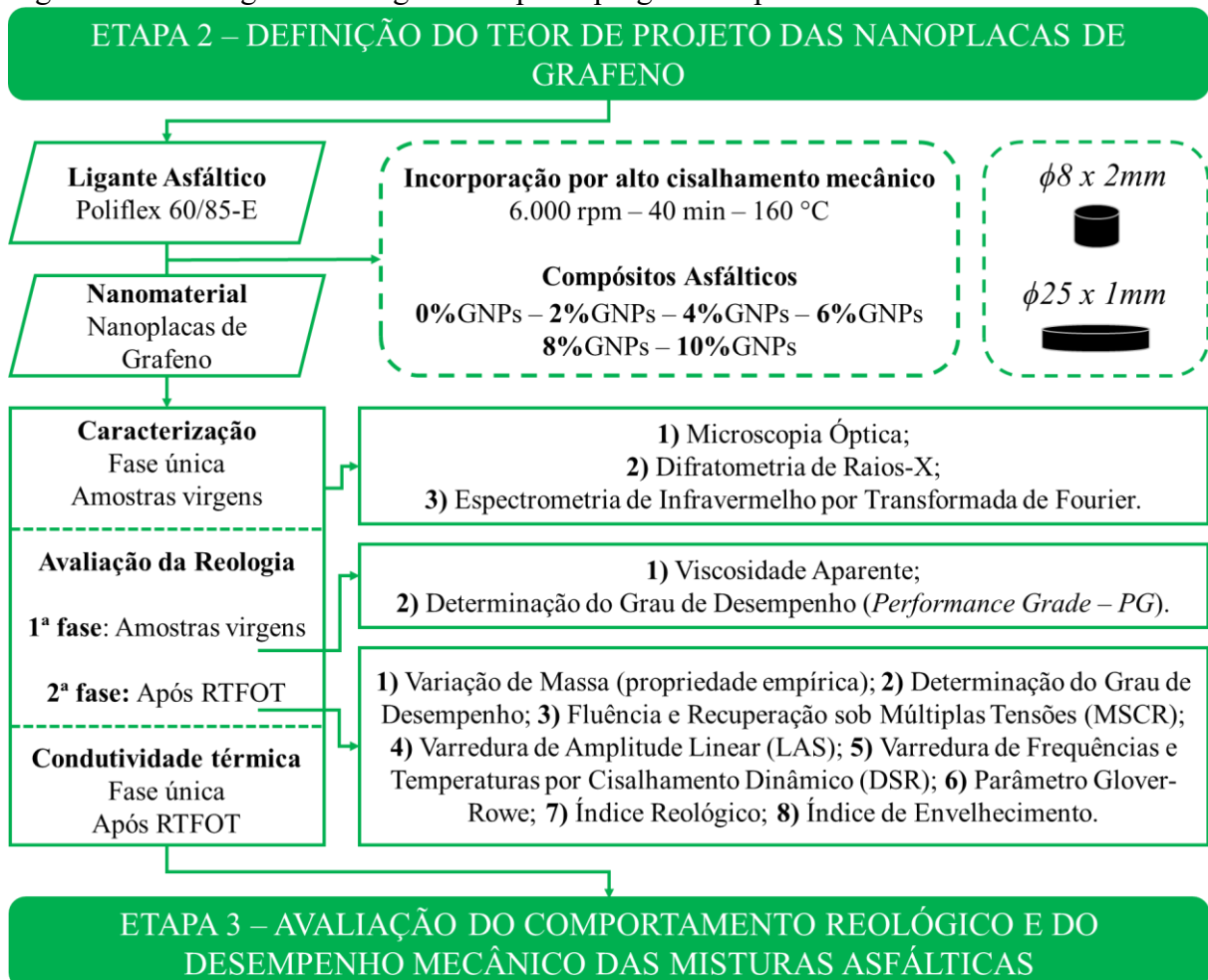
Sendo assim, a análise térmica foi conduzida nas dependências do Laboratório de Controle e Processos de Polimerização – LCP/UFSC, no equipamento termogravimétrico modelo Netzsch STA 449 F3, sendo de realçar a obediência ao método de ensaio do protocolo norte-americano corrente *ASTM E 2550 (2021) – Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry*. Analisou-se, na faixa de 25 °C a 1.000 °C, a variação de massa de uma amostra de 10 mg de nanoplacas de grafeno em função do aumento controlado da temperatura (10 °C/min), em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com vazão a 100 ml/min.

Finalmente, o cálculo da derivada de massa (DTG) respeitou a taxa de variação da massa em função da temperatura (%/°C), possibilitando a determinação dos picos de perda de material (em °C) a partir das reações térmicas.

3.2 ETAPA 2 – DEFINIÇÃO DO TEOR DE PROJETO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO

Os compósitos asfálticos foram produzidos por meio da incorporação das nanoplacas de grafeno industrial ao ligante asfáltico de referência Poliflex 60/85-E, nos teores de 2%, 4%, 6%, 8% e 10%, em massa de ligante, salientando-se que tais percentuais foram definidos com base em estudos precursores que empregaram nanomaterial semelhante (LE *et al.*, 2016; YAO *et al.*, 2016; WANG, DAI & GUO, 2017; LI *et al.*, 2018a; ZHANG *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019; DUAN *et al.*, 2019; HAFEEZ *et al.*, 2019; LE *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020a; YANG *et al.*, 2020; GULISANO *et al.*, 2020; JIA & PENG, 2020; EISA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022). A Figura 3.4 discrimina o fatorial de ensaios selecionado para definição do teor do nanomaterial em pauta para produção das placas de mistura asfáltica.

Figura 3.4 - Fluxograma da segunda etapa do programa experimental.



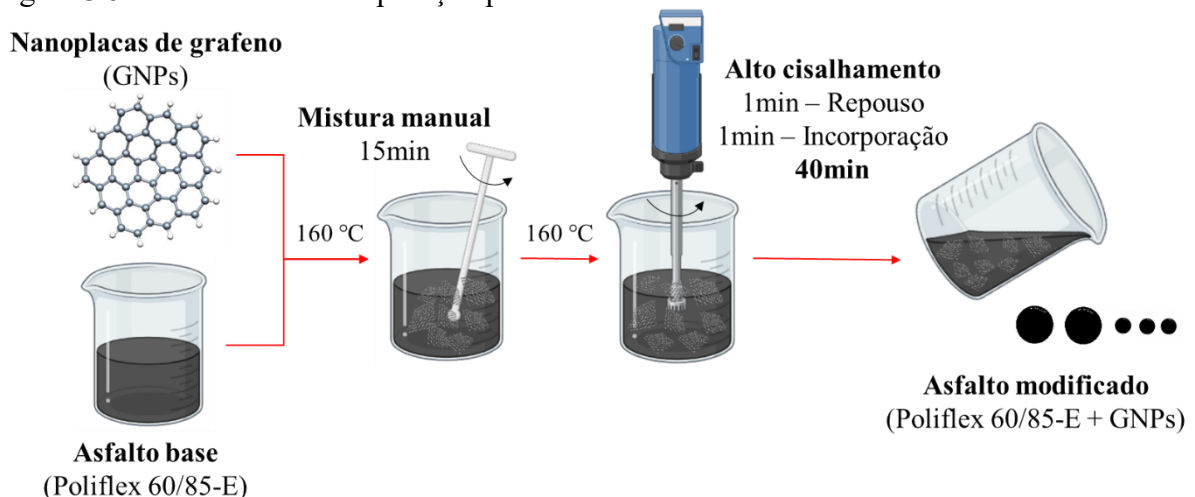
Fonte: Autor (2023).

3.2.1 Modificação do Ligante Asfáltico de Referência Poliflex 60/85-E

O protocolo de compatibilização empregado acompanhou procedimento desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Nanotecnologia Aplicada à Pavimentação da UFSC. Primeiro, o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E foi acondicionado no interior de pequenos recipientes metálicos, em volume aproximado de 150 ml, e depois aquecido a $160\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (viscosidade aparente aproximada entre 495 cP e 743 cP).

Nesta mesma faixa de temperatura, as nanoplacas de grafeno foram inseridas gradativamente nos recipientes de forma manual. Em seguida, objetivando-se o mínimo de perdas de nanomaterial por suspensão no ar, foi conduzida uma pré-mistura manual, com bastão de vidro, durante 13 ± 2 minutos. Após a inserção da nanocarga na matriz asfáltica, a compatibilização por alto cisalhamento contou com a ação de um misturador com hélice dispersora, modelo Mixer 700 da marca *Philco*, potência comercial de 700 W, sob uma velocidade de cisalhamento de 6.000 rpm. Quanto ao tempo de incorporação, preconizou-se um período de compatibilização de 40 minutos, alternando-se entre 1 minuto de repouso e 1 minuto de alto cisalhamento, até se obter a totalidade de 20 minutos de mescla, respeitando-se igualmente a densidade de energia total aplicada de $404,5\text{ J/m}^3$ (CADORIN *et al.*, 2021; BROERING, MELO & MANFRO 2022; MANFRO *et al.*, 2022). A Figura 3.5 resume visualmente o protocolo de compatibilização.

Figura 3.5 - Processo de incorporação por alto cisalhamento.



Fonte: Autor (2023) (*Biorender.com*).

Posteriormente à compatibilização, a etapa de definição do teor de projeto das nanoplacas de grafeno no ligante asfáltico Poliflex 60/85-E descreveu três subestágios de investigação, iniciando-se pela (a) caracterização do ligante de referência e dos compósitos asfálticos

produzidos. Em seguida, (b) determinou-se a condutividade térmica dos mesmos, finalizando-se com a (c) avaliação das propriedades reológicas de cada formulação.

3.2.2 Caracterização dos Compósitos Produzidos

Para a formulação de referência (0%GNPs) e matrizes com 2%GNPs, 4%GNPs, 6%GNPs, 8%GNPs e 10%GNPs, conduziu-se ensaios de Microscopia Óptica, Difratomia de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR). As amostras foram ensaiadas no estado virgem.

3.2.2.1 Microscopia Óptica

O teste de microscopia óptica foi realizado para se obter um indicativo da dispersão das GNPs na matriz do ligante asfáltico de referência. Depois da compatibilização por alto cisalhamento, uma pequena quantidade dos ligantes foi espalhada suavemente em uma lâmina de vidro convencional e protegida com uma lamínula de cobertura. As imagens da microestrutura dos materiais foram capturadas no Laboratório Multiusuário de Estudos em Biologia – LAMEB/UFSC, com um microscópio vertical BX41 da marca Olympus® em iluminação diascópica de campo claro, na objetiva de 40 vezes. Arrematou-se a análise com processamento 2D das imagens no software livre GIMP®.

3.2.2.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

Qualificou-se o aspecto estrutural da rede cristalina obtida após a incorporação de cada percentual de GNPs ao ligante de referência por meio de difratometria de raios-X. Assim como na caracterização isolada do nanomodificador, conduziu-se os testes no difratômetro de raios-X do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC/UFSC. As varreduras foram aplicadas no intervalo de 5° a 80° 2θ e passo de $0,025^\circ/s$. As amostras foram preparadas com 1 mm de espessura e, posteriormente, compatibilizadas em um porta-amostra com geometria quadrangular de 2 x 2 cm.

3.2.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR–ATR)

A identificação de bandas químicas funcionais do ligante de referência e dos compósitos produzidos foi realizada por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com módulo ATR (*Attenuated Total Reflection*), utilizando-se o

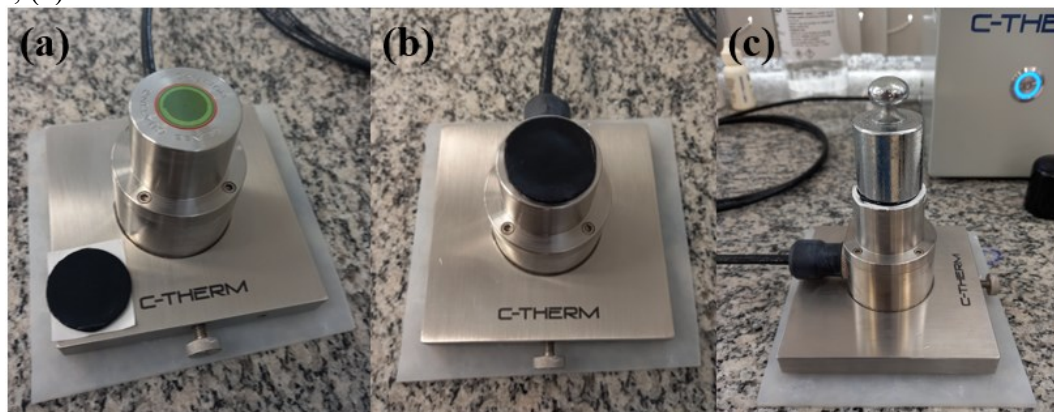
número de onda dos picos de transmitância para verificar as possíveis alterações físicas (ou químicas) das matrizes de Poliflex 60/85-E após a incorporação das GNPs. Utilizou-se um espectrômetro Bruker, modelo FT-IR VERTEX 70, operante na faixa de números de onda de 500 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e com média de 16 varreduras por faixa. As amostras foram confeccionadas com geometria aproximada de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – LAMMEN/UFRN.

3.2.3 Determinação da Condutividade Térmica dos Compósitos Asfálticos

Os ensaios de condutividade térmica pretenderam confirmar se o potencial supercondutor das nanoplacas de grafeno pôde ser repassado de modo eficiente à matriz asfáltica de origem, uma vez que é a capacidade de conduzir energia térmica que influencia diretamente nas propriedades de reparação aos danos de misturas asfálticas. Em outras palavras, entende-se que existe uma correlação entre a capacidade do material em conduzir calor com o índice de reparação aos danos (GARCÍA *et al.*, 2013; WEN *et al.*, 2020; BROERING, 2020).

Para realização dos testes, utilizou-se o condutivímetro do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil – NANOTEC/UFSC, modelo *C-Therm TCI*, ilustrado na Figura 3.6. Na base do equipamento, encontra-se acoplado um sensor modelo MTPS (*Modified Transient Plane Source*) de alta precisão. Fez-se uso de graxa térmica *Wakefield 120* para garantir adequado contato entre as amostras e o sensor do equipamento. As amostras dos ligantes de referência e modificados foram confeccionadas com geometria de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, todas na condição de envelhecimento a curto prazo.

Figura 3.6 - (a) Condutivímetro *C-Therm TCI* e amostra; (b) Posicionamento da amostra no sensor; (c) Ensaio de condutividade térmica em andamento.



Fonte: Autor (2023).

A espessura escolhida respeitou dois critérios, quais sejam (a) o valor mínimo solicitado pelo equipamento para realização da leitura considerando determinada classe de material e (b) tentativa de classificar uma espessura representativa da película de ligante que se forma entre os granulares durante o processo de usinagem, sem preocupação rigorosa com variáveis como tamanho e área superficial dos agregados minerais, volume efetivo de ligante e arranjo do esqueleto pétreo após a compactação.

Para cada amostra, foram realizadas 5 medidas em sequência. Registrou-se a média dos resultados. Após a rodada de ensaios, construiu-se uma curva representativa do comportamento da condutividade térmica dos compósitos concebidos em função do teor de GNPs. Nesta ocasião, também se realizou um paralelo entre as condutividades térmicas ora determinadas com aquelas apresentadas em outros trabalhos publicados na literatura especializada.

3.2.4 Avaliação das Propriedades Reológicas dos Compósitos Asfálticos

As propriedades dos compósitos foram investigadas mediante os ensaios de variação de massa (propriedade empírica), viscosidade aparente, determinação do grau de desempenho em altas temperaturas, fluência e recuperação sob múltiplas tensões (susceptibilidade do material à deformação permanente) e varredura de amplitude linear (susceptibilidade ao dano e determinação do fator de fadiga dos ligantes). Por avidez de uma análise complementar de dados, também se determinou o parâmetro Glover-Rowe respeitante às formulações pesquisadas.

Adicionalmente, com as curvas representativas do comportamento reológico em temperaturas intermediárias, comparou-se a variação do módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ e do ângulo de fase ora determinados para as diversas nanocomposições à luz de uma ampla varredura de frequências de carregamento e temperaturas. Para determinação da resistência ao envelhecimento, prosseguiu-se com a avaliação do índice de envelhecimento (*Aging Index – AI*) e do índice reológico (*Rheological Index – RI*).

3.2.4.1 Variação de Massa (Propriedade Empírica)

O procedimento adotado para cômputo do balanço de massa após o envelhecimento a curto prazo seguiu as diretrizes técnicas da *AASHTO T 240 – Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt Binder (Rolling Thin-Film Oven Test)* (AASHTO, 2021). Conduziu-se os ensaios no Laboratório de Pavimentação da UFSC – LABPAV/UFSC, detentor de uma estufa de filme fino rotativo modelo *James Cox and Sons CS 325-B*.

Empregou-se amostras do ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E) e dos compósitos produzidos a partir da inserção das GNPs nos teores selecionados (2%, 4%, 6%, 8% e 10%). A variação de massa foi calculada consoante a Equação 3.1, de sorte que os resultados foram comparados ao limite máximo de 1,0%, comum à normativa AASHTO T 240 (AASHTO, 2021) e à Resolução nº 897 da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2022), para cimentos asfálticos de petróleo modificados por polímeros elastoméricos.

$$\Delta M = \left[\frac{(M_{inicial} - M_{final})}{M_{inicial}} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

ΔM = variação de massa (%);

$M_{inicial}$ = massa antes do ensaio RTFOT (g), em estado virgem;

M_{final} = massa após o ensaio RTFOT (g), em estado envelhecido.

3.2.4.2 Viscosidade Aparente

Para determinação da viscosidade aparente, empregou-se o viscosímetro rotacional *Brookfield*, com *spindle* 21, nas temperaturas de 135 °C, 150 °C e 177 °C. O experimento recorreu aos protocolos da ASTM D 4402/D 4402M (ASTM, 2015), porquanto fez-se necessária a compatibilização entre a velocidade de rotação do *spindle* e a taxa de resistência do torque aplicado para uma leitura apropriada das viscosidades. As amostras do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E e dos compósitos, em estado virgem, foram testificadas no Laboratório de Pavimentação da UFSC – LABPAV/UFSC.

3.2.4.3 Avaliação do Desempenho em Altas Temperaturas: Classificação PG (*Performance Grade – PG*)

Foram classificadas quanto ao grau de desempenho as amostras de ligante puro e modificadas nos teores selecionados, para as condições virgem e de envelhecimento a curto prazo (RTFOT). Os procedimentos técnicos acompanharam a norma *ASTM D 7175 – Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer* (ASTM, 2015). Conduziu-se os testes no reômetro híbrido da *TA Instruments*, modelo *Discovery HR-2*, posse do Laboratório de Pavimentação (LABPAV/UFSC), em regime de deformação controlada a 10 rad/s (1,59 Hz). Para as amostras no estado virgem, aplicou-se

amplitude de deformação de 12% e, para os resíduos de RTFOT, 10%. Confeccionou-se amostras em duplicata, com 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura (*gap*, distância entre as placas do reômetro).

Os testes foram iniciados a partir de 58 °C com aumento gradual de 1 grau PG (6 °C) até se atingir a temperatura de falha, orientando-se pela *ASTM D 6373 – Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder* (ASTM, 2021). Os critérios utilizados para aceitabilidade dos resultados seguiram os dígitos de referência constantes da Tabela 3 da norma ASTM D 7175 (ASTM, 2015b).

3.2.4.4 Suscetibilidade à Deformação Permanente

O desempenho à deformação permanente do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E face aos compósitos com nanoplaças de grafeno industrial foi avaliado por Fluência e Recuperação sob Múltiplas Tensões (*Multiple Stress Creep Recovery – MSCR*). Os testes foram fundamentados à luz dos critérios da norma *ASTM D 7405 – Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer* (ASTM, 2020). As amostras foram analisadas em duplicata, com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, na condição de envelhecimento a curto prazo, ensaiadas no reômetro do LABPAV/UFSC.

Determinou-se a compliância não-recuperável (J_{nr}) e o percentual de recuperação (%R) de todas as composições para os níveis de tensão de 0,1 kPa e 3,2 kPa, nas temperaturas fixadas de acordo com a classificação PG obtida para as matrizes envelhecidas a curto prazo, quais sejam 76 °C (PG 76-YY), 82 °C (PG 82-YY) e 88 °C (PG 88-YY). Ressalta-se que os valores de J_{nr} referentes ao nível de tensão de 3,2 kPa foram utilizados para enquadramento na classificação de tráfego constante da *AASHTO M 332 – Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test* (AASHTO, 2020). Para este ensaio, a aceitabilidade dos resultados acompanhou a Tabela 1 da normativa ASTM D 7405 (ASTM, 2020).

Finalmente, os pares ($J_{nr3,2}$, %R_{3,2}), alusivos à cada formulação pesquisada, foram alinhavados junto à curva MSCR típica das normas AASHTO R 92 (2018) e AASHTO T 350 (2019), indicativos da influência das GNPs no grau de elasticidade das matrizes asfálticas investigadas.

3.2.4.5 Tolerância ao Dano por Fadiga

A tolerância ao dano por fadiga do ligante Poliflex 60/85-E e dos compósitos foi determinada segundo ensaios de varredura amplitude linear (*Linear Amplitude Sweep – LAS*), especificados conforme as protocolos da *AASHTO TP 101-12 – Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep* (AASHTO, 2018)². Preparou-se amostras com geometria de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, envelhecidas a curto prazo. As investigações foram conduzidas no reômetro híbrido do LABPAV/UFSC.

Determinou-se, nas temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, a integridade dos compósitos ao acúmulo de dano (parâmetro A) e a sensibilidade ao aumento do nível de deformação (parâmetro B), em função do teor de GNPs. Sobre a escolha das temperaturas de ensaio, denota-se, sobretudo, a grande incidência destes valores no balanço das parcelas elástica e viscosa do módulo dinâmico de misturas asfálticas durante a manifestação do fenômeno de fadiga.

Os resultados foram calculados e interpretados com base nas premissas do princípio do dano contínuo viscoelástico (*Simplified Viscoelastic Continuum Damage – S-VECD*)³. Estimou-se a tolerância dos materiais ao dano por fadiga, tomando por base o critério de falha correspondente à redução de 35% do fator $|G^*|\sin \delta$ (CHEN, ZHANG & BAHIA, 2021), indicativo de boa correlação com resultados de fadiga em misturas asfálticas. Na tentativa de obtenção de boa representatividade, com baixos desvios estatísticos, as análises foram realizadas para o mínimo de 4 amostras, considerando-se cada formulação (0%GNPs, 2%GNPs, 4%GNPs; 6%GNPs, 8%GNPs e 10%GNPs).

3.2.4.5.1 Fator de Fadiga dos Ligantes Asfálticos

Analisou-se o fator de fadiga do ligante asfáltico (FFL) de referência e dos compósitos confeccionados por meio da contabilização da área sob as curvas de fadiga obtidas nos ensaios LAS. Nesta ocasião, definiu-se as amplitudes de deformação entre 1,25% e 2,5%, para o cálculo do FFL. Estas amplitudes vêm sendo utilizadas por diversos estudos e normas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; MARTINS, 2014; CADORIN *et al.*, 2021; DNIT, 2022) e relacionam uma faixa

² Esta norma foi utilizada para execução do teste. Entretanto, foi realizada uma adaptação: aplicação de deformação em rampa linear.

³ O método de cálculo e a interpretação dos resultados foram realizados seguindo o procedimento da planilha “Linear Amplitude Sweep Analysis Template (AASHTO TP-101-12-Modified) Version 1.52”, desenvolvida pelo MARC (Modified Asphalt Research Center at University of Wisconsin – Madison, USA, <https://uwmarc.wisc.edu/>).

de 100 a 200 microdeformações em superfícies asfálticas no campo (UNDERWOOD, 2011). A Equação 3.2 define o cálculo para a determinação do Fator de Fadiga do Ligante (FFL).

$$FFL = \frac{\log(N_{f1,25} \times N_{f2,5})}{2} \times \log\left(\frac{0,0250}{0,0125}\right) \quad (3.2)$$

Onde:

FFL = Fator de Fadiga do Ligante;

$N_{f1,25}$ = número de ciclos suportados até a falha para a amplitude de deformação de 1,25%;

$N_{f2,5}$ = número de ciclos suportados até a falha para a amplitude de deformação de 2,5%.

3.2.4.6 Análise do Parâmetro Glover-Rowe (G-R)

Inicialmente, o parâmetro Glover-Rowe foi proposto para avaliar a resistência ao trincamento de ligantes asfálticos, sugerindo abordagem correlata à uma função reológica generalizada juntamente com a ductilidade do material, patenteada no modelo de Maxwell para materiais viscoelásticos e, posteriormente, validada com dados de trincamento coletados em seções de campo (GLOVER *et al.*, 2005; ZHANG, SIAS & DAVE, 2022). Mais tarde, Rowe (2011) reformulou o critério de Glover, simplificando-o, sugerindo nova forma de avaliação da suscetibilidade ao trincamento de ligantes asfálticos.

O parâmetro Glover-Rowe captura o módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ e o ângulo de fase δ das formulações pesquisadas, conforme a Equação 3.3, numa combinação de frequência e temperatura de 0,005 rad/s e 15 °C, respectivamente, para uma amplitude de deformação de 0,1% (MENSCHING, JACQUES & DANIEL, 2016; MORENO-NAVARRO *et al.*, 2018; KLEIZIENE, PANASENKIEN & VAITKUS, 2019; LIU *et al.*, 2021a; CHEN & BAHIA, 2022; ZHANG, SIAS & DAVE, 2022). Os resultados são enquadrados no Espaço de Black.

$$G - R = \frac{|G^*| \times \cos^2 \delta}{\text{sen } \delta} \quad (3.3)$$

Onde:

$|G^*|$ = módulo de cisalhamento dinâmico (MPa);

δ = ângulo de fase.

Nesta ocasião em específico, com metodologia inspirada no trabalho de Liu *et al.* (2021), os pares (δ , $|G^*|$) alusivos às formulações de referência e modificadas foram obtidos por varredura de temperaturas (*Temperature Sweep Test*), iniciando-se por 10 °C até 20 °C, intervalada em 1 °C/min. As amostras foram preparadas com resíduos de RTFOT, na geometria de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. Selecionou-se o módulo $|G^*|$ e a defasagem δ das amostras atinentes à temperatura de 15 °C para plotagem no Espaço de Black, tendo sido registrada a média de duas leituras em paralelo.

Os resultados foram consolidados junto aos limites de risco ao trincamento registrados nos valores de 180 kPa e 600 kPa, que correspondem a valores de ductilidade de 5 cm e 3 cm, respectivamente (ROWE, 2011; ROWE, KING & ANDERSON, 2014; KLEIZIENE, PANASENKIEN & VAITKUS, 2019).

3.2.4.7 Comportamento Reológico dos Compósitos em Temperaturas Intermediárias

Analisou-se o comportamento reológico das formulações de referência e modificadas em temperaturas intermediárias segundo varreduras de frequências e temperaturas conduzidas no reômetro híbrido modelo *Discovery HR-2*, do Laboratório de Pavimentação da UFSC – LABPAV/UFSC. Para cada formulação, utilizou-se amostra única com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, envelhecida a curto prazo (RTFOT). A faixa frequencial variou de 0,1 Hz a 30 Hz, a partir de 35 °C, diminuindo-se gradualmente em 5 °C, até alcançar o valor de 5 °C. Nas temperaturas acima de 15 °C, configurou-se amplitude de deformação de 1%, enquanto que nas temperaturas de 5 °C e 10 °C, este valor foi alterado para 0,1%, de modo a garantir que as amostras não sofressem danos estruturais.

Cada amostra analisada facultou a geração de curvas mestras segundo o modelo de Christensen-Anderson, amparadas pelo princípio de superposição tempo-temperatura, plotando-se os dados de $|G^*|$ pela frequência reduzida nas temperaturas de referência de 15 °C, 20 °C e 25 °C, analogamente às avaliações da tolerância do material ao dano por fadiga. Ainda, os resultados para os ligantes asfálticos nanomodificados, comparados ao ligante tradicional, sobrepujaram-se da construção de curvas isotérmicas e isócronas, bem como do espaço de Black e do plano Cole-Cole dos compósitos perquiridos.

3.2.4.8 Resistência ao Envelhecimento

No tocante à avaliação da resistência ao envelhecimento dos ligantes asfálticos, realizou-se análise do índice reológico (*Rheological Index – RI*) e do índice de envelhecimento (*Aging*

Index – AI relativo aos ligantes Poliflex 60/85-E em sua condição pura e modificada pelos teores de 2%, 4%, 6%, 8% e 10% de GNPs. Determinou-se o índice reológico (*Rheological Index – RI*) das composições segundo o logaritmo do coeficiente linear da curva $\log G_g/|G^*|$ versus $\log \tan \delta$, para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, onde G_g é módulo vítreo e $|G^*|$ é o módulo de cisalhamento dinâmico, ambos obtidos na análise do comportamento reológico dos compósitos em temperaturas intermediárias consoante abordagem do modelo de Christensen-Anderson.

Por outro lado, o índice de envelhecimento foi calculado pela relação do fator de deformação permanente $|G^*|/\text{sen } \delta$, obtido durante o ensaio de determinação do grau de desempenho (*Performance Grade – PG*), respeitante às amostras nas condições virgem e envelhecida, fornecida na Equação 3.4.

$$AI = \frac{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pós-RTFOT}}}{|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pré-RTFOT}}} \quad (3.4)$$

Onde:

AI = índice de envelhecimento (adimensional);

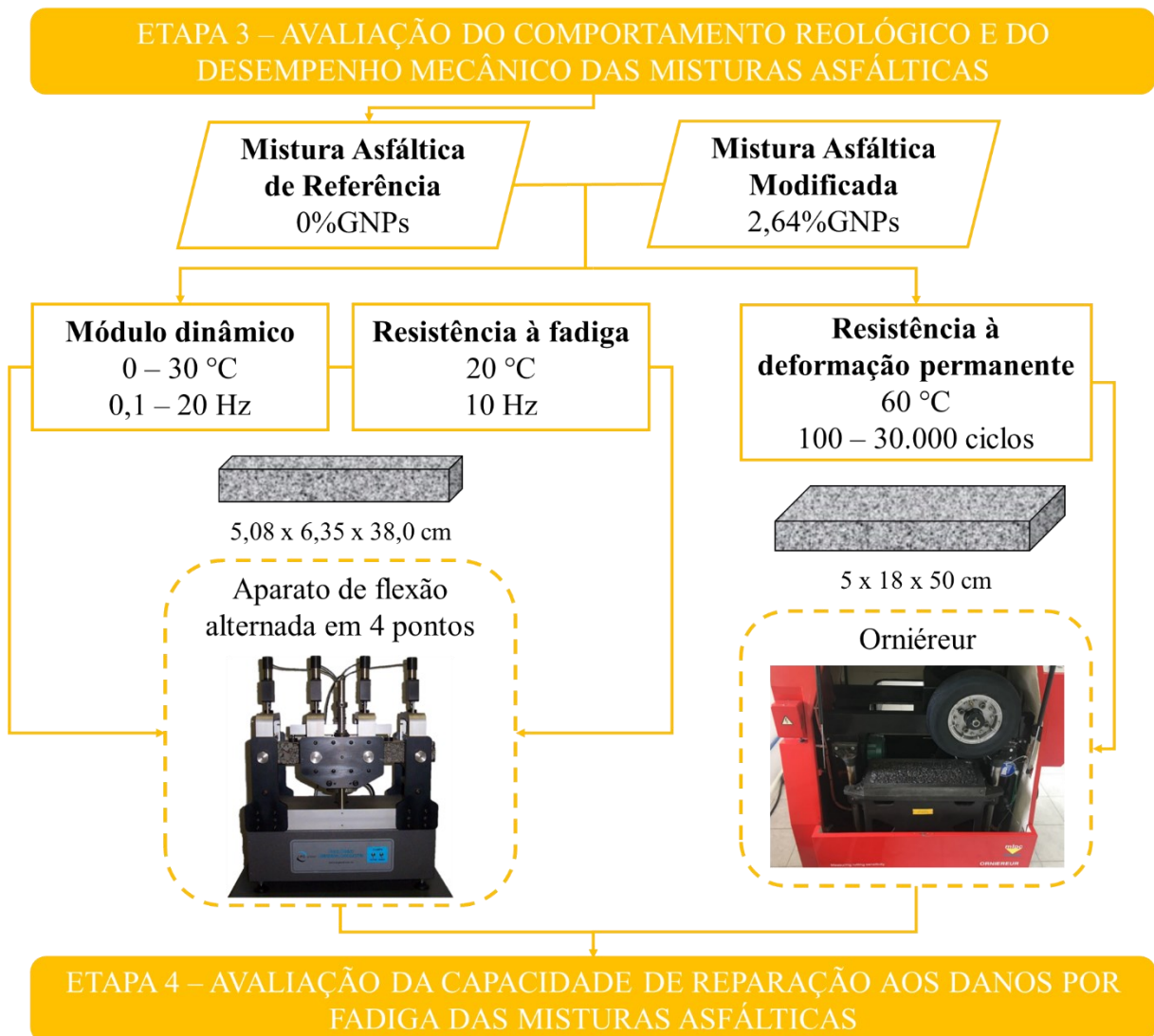
$|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pós-RTFOT}}$ = parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ após o envelhecimento a curto prazo (kPa);

$|G^*|/\text{sen } \delta_{\text{pré-RTFOT}}$ = parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ na condição virgem (kPa).

3.3 ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

Na Etapa 3, comparou-se o desempenho mecânico da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) com o da mistura asfáltica usinada com o compósito selecionado (2,64%GNPs). Confrontaram-se os materiais original e modificado por testes de módulo dinâmico, desempenho à fadiga e à deformação permanente, conforme esquematizado na Figura 3.7.

Figura 3.7 - Estrutura da terceira etapa do programa experimental.



Fonte: Autor (2023).

3.3.1 Considerações sobre o Projeto de Dosagem da Mistura Asfáltica

O estudo de dosagem foi conduzido por Manfro (2022) em sua dissertação de mestrado intitulada “Influência da Incorporação de Nanopartículas de Carbonato de Cálcio no Concreto Asfáltico Quanto à Resistência à Deformação Permanente e aos Efeitos Deletérios da Ação da Água”. O procedimento obedeceu à metodologia SUPERPAVE e foi realizado no Laboratório de Pavimentação Professor Armando Martins Pereira da Universidade Federal do Paraná – LAMP/UFPR. Ressalta-se que o pesquisador utilizou os mesmos materiais do trabalho em pauta (agregados minerais e ligante asfáltico de referência, com exceção do nanomaterial), por isso o aproveitamento dos resultados para aplicação direta nesta pesquisa, isto é, do teor de

ligante asfáltico de projeto para formulação das misturas asfálticas. O projeto da mistura asfáltica acompanhou as seguintes normas (MANFRO, 2022):

- *AASHTO R 30 (2019) – Mixture Conditioning of Hot-Mix Asphalt;*
- *AASHTO M 323 (2017) – Standard Practice for SUPERPAVE Volumetric Mix Design;*
- *AASHTO R 35 (2017) – Standard Practice for SUPERPAVE Volumetric Design for Hot-Mix Asphalt (HMA);*
- *ASTM D 2726 / D 2726 M (2021) – Standard Test Method for Bulk Specific Gravity and Density of Non-Absorptive Compacted Bituminous Mixtures;*
- *ASTM D 2726 / D 2726 M (2021) – Standard Test Method for Bulk Specific Gravity and Density of Non-Absorptive Compacted Bituminous Mixtures;*
- *AASHTO T 209 (2020) – Standard Method of Test for Theoretical Maximum Specific Gravity (G_{mm}) and Density of Hot-Mix Asphalt (HMA);*
- *AASHTO T 283 (2021) – Standard Method of Test for Resistance of Compacted Asphalt Mixtures to Moisture-Induced Damage.*

Na ocasião do estudo de dosagem, Manfro (2022) adotou $N_{inicial}$ de 9 giros, $N_{projeto}$ de 125 giros e $N_{máximo}$ de 205 giros, indicativos de um alto volume de tráfego, observando os parâmetros volumétricos pré-definidos para diâmetro máximo nominal de 19,1 mm, em consonância com a metodologia SUPERPAVE. No compactador giratório da marca *IPC Global® Servopac (SUPERPAVE Giratory Compaction – SGC)*, foram configurados pressão de compactação de 0,6 MPa, ângulo de compactação de 1,25° e velocidade de giro de 30 rpm.

3.3.1.1 Síntese dos Resultados do Estudo de Dosagem

De acordo com o método estabelecido por Manfro (2022), a dosagem da mistura asfáltica foi conduzida à luz dos critérios da metodologia SUPERPAVE para os teores de 4,0%, 4,5%, 5,0% e 5,5% de ligante asfáltico Poliflex 60/85-E (referência). Na sequência, a Tabela 3.6 apresenta os resultados dos parâmetros volumétricos obtidos pelo pesquisador para cada teor de ligante asfáltico. Estão dispostos os valores médios de massa específica máxima medida (G_{mm}) para a mistura asfáltica não compactada via método Rice (AASHTO T 209, 2020), realizado em duplicatas, em função dos diferentes teores de ligante (MANFRO, 2022). Com base nos resultados de massa específica máxima medida (G_{mm}), massa específica aparente (G_{mb}) e curvas de compactação, o pesquisador estabeleceu a relação entre a porcentagem do volume de vazios dos corpos de prova relativo ao $N_{projeto} = 125$ giros e os teores de ligante avaliados.

Tabela 3.6 - Parâmetros volumétricos obtidos para o concreto asfáltico produzido a partir do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E.

Teor de ligante (%)	G _{mm} (g/cm ³)	V _v (%)	VAM (%)	RBV (%)	G _{mm@N_{proj}} (%)
4,0	2,47	4,91	14,17	65,38	95,09
4,5	2,44	3,75	14,42	74,02	96,25
5,0	2,43	3,07	14,8	79,26	96,93
5,5	2,41	1,89	14,92	87,33	98,11

¹ V_v = Volume de vazios; ² VAM = Vazios agregado mineral; ³ RBV = Relação betume-vazios.

Fonte: Manfro (2022).

Com efeito, atendendo-se ao requisito da metodologia SUPERPAVE, que estabelece $V_v@N_{projeto} = 4\%$ (AASHTO M 323, 2017), e a adequação simultânea dos demais parâmetros de projeto conforme a Tabela 3.7, Manfro (2022) selecionou o teor de 4,44% como teor ótimo de projeto para a produção de misturas asfálticas.

Tabela 3.7 - Resultados do estudo de dosagem para o teor de projeto de ligante de 4,44%.

Parâmetro / Propriedade	Critério SUPERPAVE	Resultado
V _v @N _{proj} (%)	= 4	4,0
VAM @N _{proj} (%)	≥ 13	14,42
RBV @N _{proj} (%)	65 – 75	72,09
G _{mm} @N _{proj} (%)	96	95,99
RPB @ N _{proj} (%)	0,8 – 1,6	1,22
RTu/RT	≥ 70%	87,5%

¹RT = Resistência à tração do grupo de controle; ²RTu = Resistência à tração do grupo condicionado.

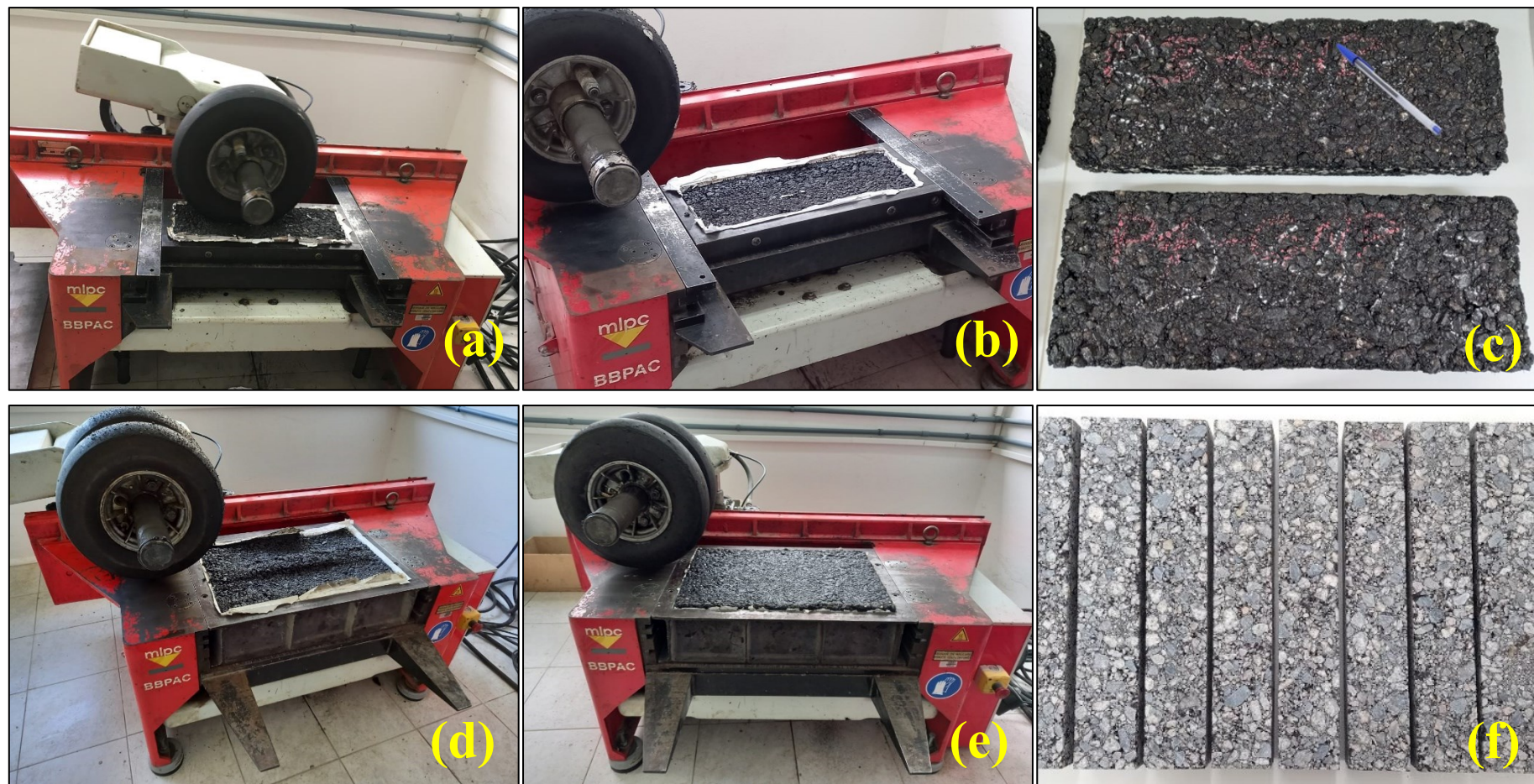
Fonte: Manfro (2022).

Dessa forma, com base nos resultados de Manfro (2022), adotou-se para esta pesquisa o teor ótimo de ligante asfáltico de 4,44%, tanto para produção da mistura de referência (0%GNPs) quanto para a mistura modificada com o teor selecionado de nanoplaças de grafeno (2,64%GNPs).

3.3.2 Compactação das Placas Asfálticas e Obtenção dos Corpos de Prova Prismáticos para os Ensaios de Fadiga

Foram moldadas oito placas com dimensões de 50 x 18 x 5 cm para os ensaios de deformação permanente, sendo quatro de referência (0%GNPs) e quatro modificadas com o teor de projeto de nanoplaças de grafeno (2,64%GNPs). Para os ensaios de módulo dinâmico e de fadiga, compactou-se igualmente oito placas de ambas formulações, porém nas dimensões de 60 × 40 × 9 cm, como mostra a Figura 3.8.

Figura 3.8 - (a) Compactação das placas com dimensões de 50 x 18 x 5 cm (deformação permanente); (b) Término da compactação; (c) Placas desmoldadas; (d) Compactação das placas com dimensões de 60 x 40 x 9 cm (comportamento reológico e fadiga); (e) Término da compactação; (f) Corpos de prova prismáticos com dimensões próximas a 38,1 x 6,35 x 5,08 cm.



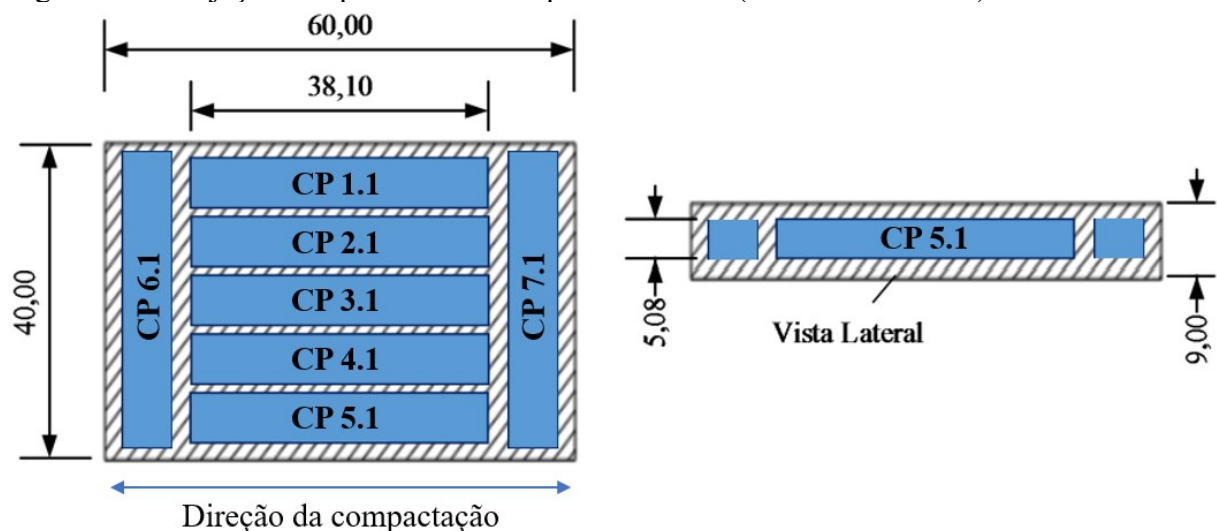
Fonte: Autor (2023).

O procedimento de compactação foi conduzido no Laboratório de Pavimentação da UFSC (LABPAV/UFSC), com auxílio da mesa compactadora LCPC, desenvolvida pelo antigo *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (atual *Université Gustave Eiffel – UGE*). Seguiu-se as recomendações da norma francesa *AFNOR NF EN 12697-33: Bituminous mixtures – Test Method: Specimen prepared by roller compactor* (AFNOR, 2019).

Adotou-se procedimento de compactação forte “tipo 2 bis” para as placas maiores (fadiga) e o procedimento forte “tipo 2” para as menores (deformação permanente), porquanto o projeto das misturas direciona-se a rodovias de tráfego pesado. Visou-se um volume de vazios %Vv de 4%. Com esse dado, determinou-se a massa asfáltica compatível com a volumetria correspondente ao molde de cada placa (fadiga ou deformação permanente) a ser compactada. Após a compactação, para as placas de deformação permanente, foram determinados os percentuais de volume de vazios via pesagem hidrostática. Nesta etapa, a massa específica aparente da placa foi obtida segundo as recomendações da norma *NBR 15573: Misturas asfálticas – Determinação da densidade aparente e da massa específica aparente de corpos de prova compactados* (ABNT, 2012), com vistas ao cálculo do grau de compactação.

No que diz respeito à obtenção dos corpos de prova prismáticos para os ensaios de módulo dinâmico e fadiga, as placas compactadas com dimensões de 60 x 40 x 9 cm foram desmoldadas e colocadas em superfície rígida para repouso mínimo de 15 dias. Em seguida, foram serradas consoante o plano de corte da Figura 3.9.

Figura 3.9 - Projeção dos prismas sobre a placa asfáltica (dimensões em cm).



Fonte: Adaptado de Melo (2014).

O plano de serragem das placas definiu corpos de prova prismáticos com dimensões próximas aos valores de 5,08 x 6,35 x 38,1 cm. Pela figura em tela, cada placa moldada deu

origem a um conjunto de sete corpos de prova prismáticos, cinco serrados na direção de rolamento das rodas de compactação e dois na direção perpendicular, obtendo-se assim cinquenta e seis corpos de prova para cada mistura asfáltica pesquisada. As vigotas serradas no sentido perpendicular à compactação participaram somente da etapa de definição do tempo de aquecimento no forno de micro-ondas (seção 3.4.1).

Após o corte, para a caracterização geométrica, mediu-se seis valores em cada uma das dimensões dos corpos de prova (serrados na direção da compactação), conforme preconiza a norma europeia *EN 12697-29 – Bituminous Mixtures, Test methods for Hot Mix Asphalt - Part 29: Determination of the Dimensions of a Bituminous Specimen* (CEN, 2020). Para as massas específicas, o procedimento acompanhou a norma *EN 12697-6 – Bituminous Mixtures, Test Methods for Hot Mix Asphalt – Part 6: Determination of Bulk Density of Bituminous Specimens* (CEN, 2020).

3.3.3 Desempenho à Deformação Permanente das Misturas Asfálticas

Avaliou-se o desempenho à deformação permanente no equipamento francês *Orniéreur*. O ensaio é especificado pela norma europeia *AFNOR NF EN 12697-22: Bituminous mixtures. Test methods: Wheel tracking* (AFNOR, 2020), tendo sido conduzido no Laboratório de Pavimentação da UFSC – LABPAV/UFSC. Para atendimento da norma no tocante às preliminares do teste mecânico, necessitou-se submeter as placas a 1.000 ciclos de carga entre 15 °C e 25 °C. Em seguida, realizou-se condicionamento térmico por 12 horas, a 60 °C.

O ensaio de deformação permanente ocorreu simultaneamente para duas placas de 50 x 18 x 5 cm, submetidas ao carregamento de um eixo simples de roda simples, com intensidade de 5 kN, pneus com pressão de insuflagem de 0,6 MPa e frequência de 1 Hz, na temperatura de 60 °C. Testificou-se as oito placas moldadas, um par por rodada, de sorte que os resultados escolhidos para o cálculo da média do conjunto amostral constituíssem valores representativos do desempenho global das placas, tanto para as de referência (0%GNPs) quanto para as modificadas (2,64%GNPs).

Ao longo do ensaio, a evolução da trilha de roda foi analisada em quinze pontos distintos, simetricamente distribuídos em toda a extensão de cada placa, como protocola a norma regente (AFNOR NF EN 12697-22). Os registros repetiram-se nos ciclos 100, 300, 1.000, 3.000, 10.000 e 30.000. A profundidade da trilha de roda foi calculada após cada ciclo pré-definido, pela média dos quinze pontos em relação ao ciclo zero (leitura registrada após os 1.000 ciclos de acomodação estrutural), por meio da Equação 3.5.

$$P_i(\%) = 100 \times \frac{\sum_j m_{ij} - m_{0j}}{15 \times ES} \quad (3.5)$$

Onde:

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

j = ponto de leitura da deformação permanente na placa, conforme a Figura 3.10;

m_{ij} = medida da profundidade no ciclo i e no ponto j ;

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

ES = espessura da placa.

De posse dos percentuais de afundamento médio obtidos ao término dos ciclos pré-determinados, traçou-se a curva de evolução do afundamento médio *versus* o número de ciclos, em escala logarítmica. Por fim, estabeleceu-se uma hierarquia entre a resistência à deformação permanente das misturas asfálticas desenvolvidas no trabalho em pauta e em outros consolidados na literatura técnica. Além disso, os valores médios de profundidade de afundamento de cada formulação aos 30.000 ciclos foram comparados aos limites sublinhados nas diretrizes técnicas francesas (LCPC, 2007) e enquadrados nas classes de desempenho avaliadas pelo antigo *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées – LCPC* com adaptação proposta por Barra *et al.* (2010) e Andrade (2018), para misturas do tipo BBSG. Nestas últimas condições de análise, comparou-se os resultados desta pesquisa com aqueles publicados na literatura especializada.

3.3.4 Avaliação do Comportamento Reológico das Misturas Asfálticas

Após as triagens geométrica e física, o comportamento reológico das misturas asfálticas (0%GNPs e 2,64%GNPs) foi determinado segundo uma varredura de frequências e temperaturas conduzida no aparato de flexão a quatro pontos (*Standalone Pneumatic Four-Point Bending Apparatus*) fabricado pela empresa *IPC Global®*, posse do LABPAV/UFSC. O ensaio é especificado pela norma *EN 12697-26 – Bituminous Mixtures, Test Methods for Hot Mix Asphalt - Part 26: Stiffness* (CEN, 2018). Do agrupamento dos corpos de prova serrados à linha de compactação, participaram da verificação do comportamento reológico duas vigotas, para cada tipo de mistura asfáltica (0%GNPs e 2,64%GNPs). Cada amostra avaliada também foi submetida aos ensaios de fadiga, em virtude da baixa amplitude de deformação utilizada nas varreduras, que não acarreta danos ao material.

A rigidez das amostras asfálticas foi determinada em carregamento sinusoidal alternado, nas frequências de 0,1 Hz, 0,2 Hz, 0,5 Hz, 1 Hz, 2 Hz, 5 Hz, 10 Hz, 15 Hz e 20 Hz. Quanto às temperaturas de teste, os ensaios foram repetidos para 0 °C, 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C e 30 °C. Com relação ao modo de carregamento, optou-se pela deformação controlada, com amplitude máxima de deformação de 50 µm/m, pois necessitou-se preservar as amostras para a sequência de ensaios de fadiga. Para cada mistura asfáltica, foram testados dois corpos de prova, tendo o resultado sido exprimido como a média dos valores obtidos. A partir da caracterização reológica, construiu-se as curvas isócronas, isotérmicas, o espaço de Black e o plano Cole-Cole atinente à cada formulação.

3.3.5 Avaliação da Resistência à Fadiga das Misturas Asfálticas

Em seguida aos ensaios de módulo dinâmico (comportamento reológico), conduziu-se os ensaios de resistência à fadiga das misturas asfálticas (0%GNPs e 2,64%GNPs), seguindo-se as diretrizes da norma europeia *EN 12697-24 – Bituminous Mixtures, Test Methods for Hot Mix Asphalt - Part 24: Resistance to Fatigue* (CEN, 2018). Os testes de fadiga foram alinhavados à semelhança dos testes reológicos, sob aplicação de carga sinusoidal contínua e modo de carregamento sob deformação controlada.

Para construção das curvas de fadiga, realizou-se os ensaios dentro do intervalo de microdeformações de 170 µε a 295 µε. Com relação à temperatura dos testes (20 °C), definiu-se com base na possibilidade de comparação direta com os resultados de reparação aos danos por fadiga obtidos por Schuster, Melo & Del Carpio (2023). Quanto à frequência de carregamento, adotou-se o valor de 10 Hz. Além disso, estabeleceu-se como critério de ruptura a redução de 50% do módulo dinâmico inicial relativo à cada corpo de prova ensaiado, lido no 100º ciclo de carregamento (ABOJARADEH *et al.*, 2007).

Após esta fase da investigação, delineou-se duas curvas de fadiga originais (sem reparação), sendo uma para a mistura asfáltica de referência e outra para a modificada, conforme a abordagem fenomenológica tradicional representada pela Equação 3.6.

$$N = a \times (\varepsilon_t)^b \quad (3.6)$$

Onde:

N = número de aplicações de carregamento até se atingir o critério de ruptura estabelecido;

ε_t = deformação específica máxima de tração verificada no material; e,

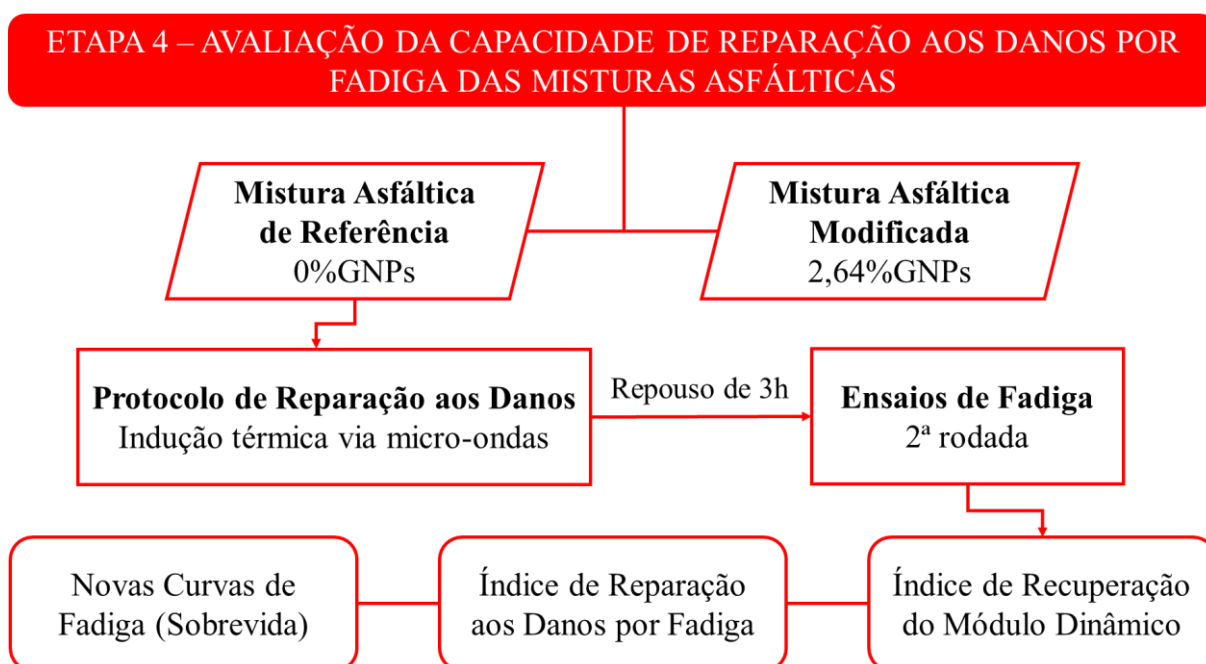
a e b = constantes numéricas associadas à rigidez e ao teor de asfalto da mistura determinadas por regressão linear.

Ainda, determinou-se a deformação relativa a um milhão de ciclos (ϵ_6) para o intervalo estatístico de confiança de 95%. Por conta da dispersão de resultados, enquadrou-se os pontos experimentais às hipérbolas de confiança, traçadas consoante o Anexo A, subitem A.5, da norma EN 12697-24 (CEN, 2018), que indicam o risco (probabilidade) do valor esperado.

3.4 ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

A determinação da capacidade de reparação aos danos por fadiga das misturas asfálticas formuladas inspirou-se no programa experimental traçado por Schuster (2020), que engloba o aquecimento das amostras e a inserção de períodos de repouso entre as rodadas de ensaios de fadiga. A estrutura desta fase da investigação seguiu o fluxograma da Figura 3.10.

Figura 3.10 - Estrutura da quarta etapa do programa experimental.



Fonte: Autor (2023).

3.4.1 Definição do Tempo de Aquecimento em Micro-ondas

O primeiro passo do protocolo de reparação aos danos foi definir o tempo de aquecimento necessário para se atingir a temperatura-alvo de reparação relativa às misturas asfálticas

usinadas (0%GNPs e 2,64%GNPs), isto é, por quanto tempo os corpos de prova, após a primeira rodada dos ensaios de fadiga, deveriam ser aquecidos no micro-ondas para terem suas propriedades mecânicas parcialmente restabelecidas.

Dependendo dos materiais constituintes da mistura asfáltica, a faixa de temperatura que consegue explorar o mecanismo de reparação aos danos por fluxo capilar, com um bom aproveitamento, compreende valores de 58 °C a 110 °C (GARCÍA, 2012; MENOZZI *et al.*, 2014; PAMUPALATI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2018; SCHUSTER, 2020). Para fins deste estudo, definiu-se uma temperatura-alvo de projeto de 50 °C. O critério de escolha desta temperatura-alvo observou condições meteorológicas de regiões geográficas de clima equatorial e/ou tropical, onde a temperatura média da superfície de camadas asfálticas alcança valores até 60 °C por várias horas ao longo de um típico dia de calor regional, nos meses mais quentes do ano (PICANÇO *et al.*, 2011; DAIBERT, 2015; SILVA, FROTA & FROTA, 2015; KUNA & KELLY, 2019; SOUZA *et al.*, 2019; MOKOENA *et al.*, 2022).

Antes do aquecimento, as amostras foram condicionadas a 20 °C no interior de uma câmara climática, por 24 horas. Em seguida, foram transferidas para o interior de um forno de micro-ondas da marca *Midea*, modelo MTRS42 com capacidade de 31 litros, potência de 900 W e frequência de operação de 60 Hz. Anteriormente ao aquecimento no interior do forno de micro-ondas, as amostras foram apoiadas sobre uma base rígida. Uma vez acomodadas, as amostras foram submetidas individualmente aos tempos de aquecimento de 30, 60, 90, 120, 150, 180 e 210 segundos no forno de micro-ondas.

Após cada tempo de aquecimento, a amostra correspondente foi rompida e a medida da temperatura interna foi registrada com auxílio de uma câmera termográfica de infravermelho, modelo B400 da marca *Flir*. O monitoramento da temperatura foi conduzido no terço médio das amostras, posição onde ocorrem as maiores deformações de tração sob flexão alternada em 4 pontos. Por causa desta configuração, espera-se que nesta região ocorra o maior nível de reparação aos danos (SCHUSTER, 2020).

De posse dos dados, estabeleceu-se uma linha de tendência ajustável aos pontos experimentais para ambas as composições, correlacionando o tempo de aquecimento à temperatura interna de projeto. Por interpolação, conseguiu-se definir o tempo de aquecimento (t_{50}) vinculado à temperatura-alvo de reparo ou temperatura de projeto (50 °C). O cálculo da temperatura de reparação foi realizado com base na escala do dispositivo termográfico, empregando a Equação 3.7. Em seguida, o digrama da Figura 3.11 facilita a compreensão do método de cálculo definitivo à temperatura de projeto, tomando-se como exemplo um corpo de prova aquecido durante 90 segundos no interior do forno de micro-ondas.

$$\theta_{PROJ} = \theta_{MAX} - \frac{2}{3}(\theta_{MAX} - \theta_{MIN}) \quad (3.7)$$

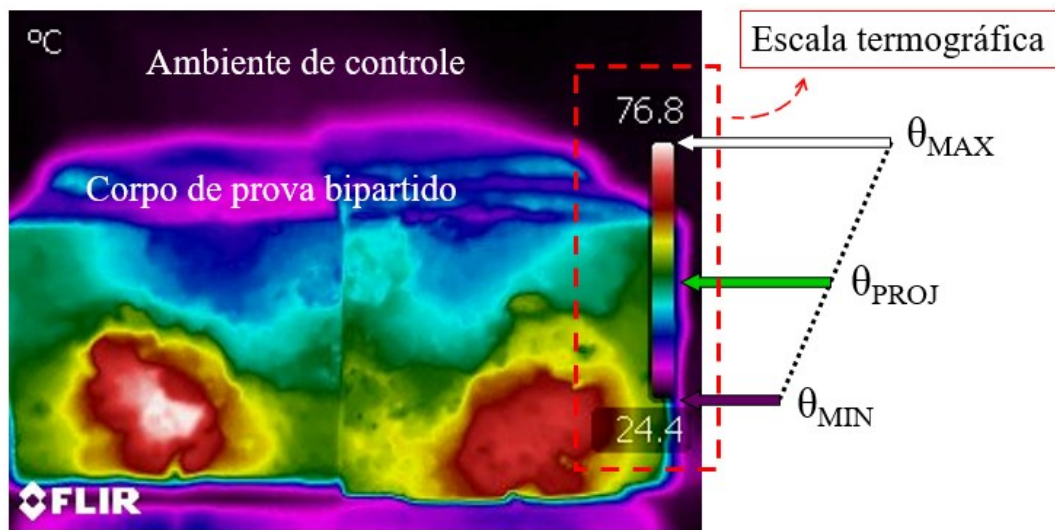
Onde:

θ_{PROJ} = Temperatura de projeto (temperatura-alvo de reparação);

θ_{MAX} = Temperatura máxima registrada pela câmera termográfica;

θ_{MIN} = Temperatura mínima registrada pela câmera termográfica.

Figura 3.11 - Diagrama termográfico para uma amostra aquecida por 90 segundos no interior do forno de micro-ondas.



Fonte: Autor (2023).

Ressalta-se que, uma vez que o objetivo da incorporação das nanoplacas de grafeno é potencializar a condutividade térmica do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E e, por conseguinte, a capacidade de reparação aos danos por fadiga, o tempo de aquecimento t_{50} foi assumido tanto para a composição de referência quanto para a modificada. Neste sentido, a fixação do tempo de aquecimento para as diferentes composições permitiu a avaliação exclusiva da influência do nanomaterial na velocidade de aquecimento da mistura asfáltica e seus efeitos.

3.4.2 Protocolo de Reparação aos Danos via Aquecimento por Micro-ondas

O protocolo desenvolvido por Schuster (2020) visa estabelecer uma classificação hierárquica na capacidade reparadora de misturas asfálticas, sem o intuito de computar o efeito de fatores característicos de campo como frequência de carregamento, tempo de repouso, condições climáticas, entre outros.

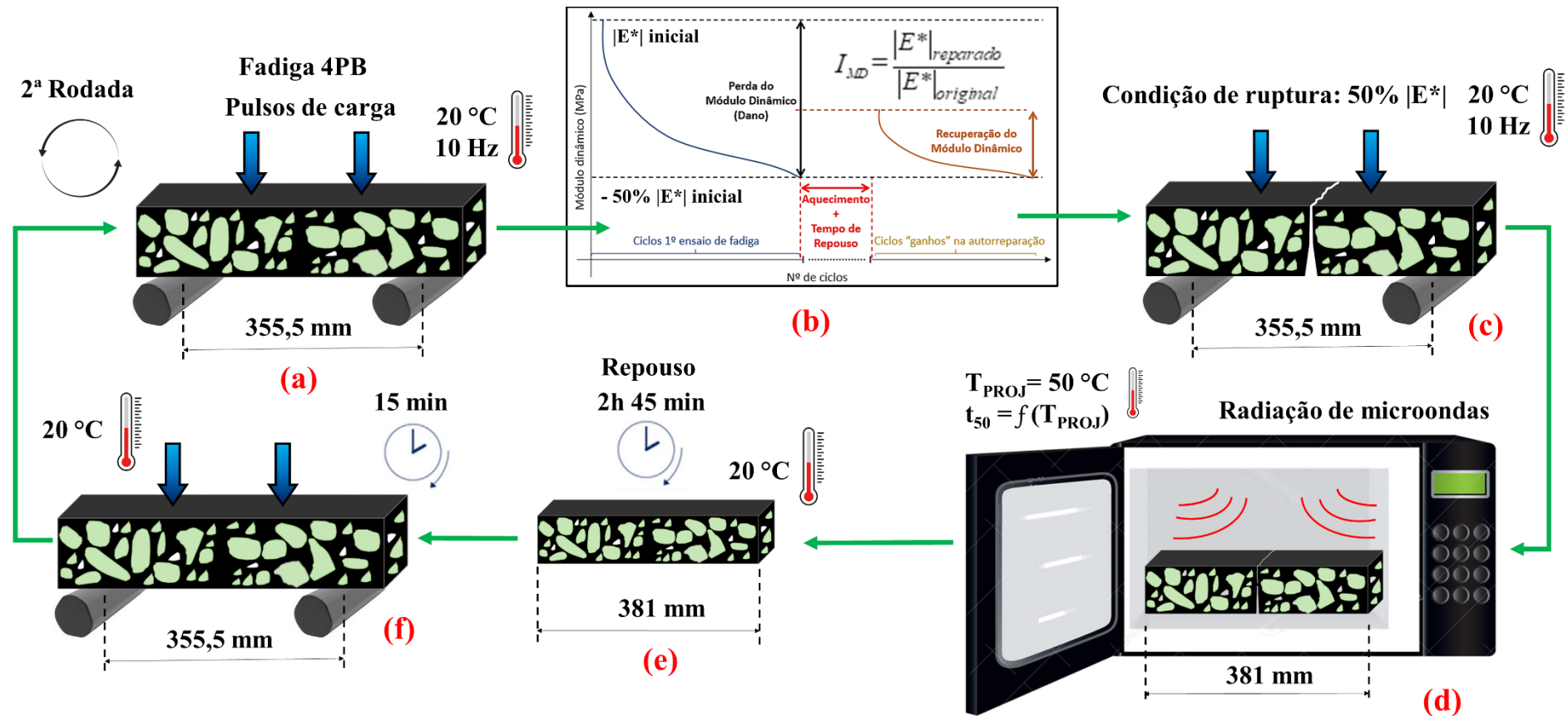
Contudo, a partir do procedimento, pode-se verificar o efeito de aditivos no

comportamento do material, de modo a comprovar se as adições estão estimulando e/ou potencializando a reparação dos danos já sofridos. De forma clara e concisa, o procedimento é dividido em seis passos, executados imediatamente ao final do primeiro ensaio de fadiga, em sequência, para cada corpo de prova, evitando a influência de períodos de repouso não previstos:

- 1) Transferência imediata do corpo de prova do berço do aparato de flexão a quatro pontos para o forno de micro-ondas, após a consumação do critério de falha no primeiro teste de fadiga (50% do módulo dinâmico inicial $|E^*|$, lido no 100º ciclo);
- 2) Aquecimento do corpo de prova em micro-ondas durante o tempo de t_{50} segundos, definido na seção 3.4.1;
- 3) Transferência do corpo de prova do forno de micro-ondas para a câmara de climatização do aparato de flexão a 4 pontos (20 °C), mantendo-o apoiado sobre uma base plana e rígida;
- 4) Acondicionamento térmico, a 20 °C, durante o período de repouso de 3 horas;
- 5) Após 2 horas e 45 minutos de acondicionamento, transferência do corpo de prova da base rígida para o berço do equipamento de flexão a quatro pontos;
- 6) Finalizadas as 3 horas de repouso, início do segundo ensaio de fadiga sob as mesmas condições de teste do primeiro (temperatura, frequência e nível de deformação).

A seguir, a Figura 3.12 resume os passos protocolares supramencionados, ilustrando, no subgráfico concebido por Schuster (2020), a previsão do comportamento do módulo de rigidez dinâmico $|E^*|$ após o aquecimento mais o período de descanso programado. Em que pese a escolha do tempo de repouso, além de permitir a reparação, o tempo de 3 horas também é suficiente para o resfriamento da amostra, conforme apontado por Liu *et al.* (2017), Dihn *et al.* (2018) e Schuster, Melo & Del Carpio (2023).

Figura 3.12 - Protocolo de avaliação da capacidade de reparação aos danos das misturas asfálticas de referência e modificada pelas GNPs: (a) Primeira rodada dos ensaios de fadiga; (b) Resumo gráfico do protocolo; (c) Configuração pós-ruptura; (d) Reparo por indução de micro-ondas; (e) Condição de repouso; (f) Condicionamento preliminar 15 minutos antes da segunda rodada dos testes de fadiga.



Fonte: Autor (2023).

A capacidade de reparação aos danos por fadiga das misturas asfálticas foi evidenciada pelo número de ciclos recuperados e pela recuperação do módulo dinâmico $|E^*|$ após o protocolo de reparação. A análise procedeu com o cálculo do índice de reparação aos danos por fadiga, nas formas decimal (I_{AR}) e percentual ($\%_{AR}$), bem como o índice de recuperação do módulo dinâmico $|E^*|$ (I_{MD}), conforme as equações 3.8, 3.9 e 3.10, respectivamente (XIAO, 2017; SCHUSTER, 2020):

Índices de Reparação aos Danos por Fadiga (I_{AR} , $\%_{AR}$) e Índice de Recuperação do Módulo de Rigidez Dinâmico $|E^*|$ (I_{MD}):

$$I_{AR} = \frac{N_{\text{ciclos-reparado}}}{N_{\text{ciclos-original}}} \quad (3.8)$$

$$\%_{AR} = \frac{N_{\text{ciclos-reparado}}}{N_{\text{ciclos-original}}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$I_{MD} = \frac{|E^*|_{\text{reparado}}}{|E^*|_{\text{original}}} \quad (3.10)$$

Onde:

$N_{\text{ciclos-reparado}}$ = número de ciclos resistidos até 50% do valor de módulo dinâmico inicial, após o procedimento de reparação;

$N_{\text{ciclos-original}}$ = número de ciclos resistidos até 50% do valor de módulo dinâmico inicial;

$|E^*|_{\text{original}}$ = módulo dinâmico obtido no 100º ciclo, referente ao ensaio sem reparação;

$|E^*|_{\text{reparado}}$ = módulo dinâmico obtido no 100º ciclo do segundo ensaio de fadiga, após reparo.

Por fim, calculou-se a energia total [J] e a densidade de energia [J/m^3] resultantes, por meio do tempo de aquecimento t_{50} [s], da potência do forno de micro-ondas [W] e do volume dos corpos de prova prismáticos [m^3]. A partir da percentagem média de reparação obtida na fadiga, foi possível calcular a reparação normalizada [$1/(J/m^3)$], definida pela razão entre a percentagem de reparação atingida e a densidade de energia utilizada no procedimento de aquecimento. Ao final desta etapa, foram geradas duas curvas de fadiga adicionais, uma para cada formulação perquirida, considerando os efeitos da reparação, cujo propósito compreendeu determinar a sobrevida (taxa de prolongação) dos ciclos de fadiga após o procedimento de reparo por micro-ondas.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os dados empíricos de caracterização do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E foram fornecidos pela empresa CBB Asfaltos e previamente dispostos na Tabela 3.1 da seção 3.1.1. As propriedades reológicas complementares foram determinadas em conjunto com os compósitos, apresentadas adiante. Quanto à caracterização dos agregados minerais utilizados nas formulações, já se encontrava disponível por Schuster (2020) e fora disposta na Tabela 3.2 da seção 3.1.2. Resta, portanto, acrescentar a caracterização das nanoplacas de grafeno, doravante chamadas GNPs, às subseções que seguem.

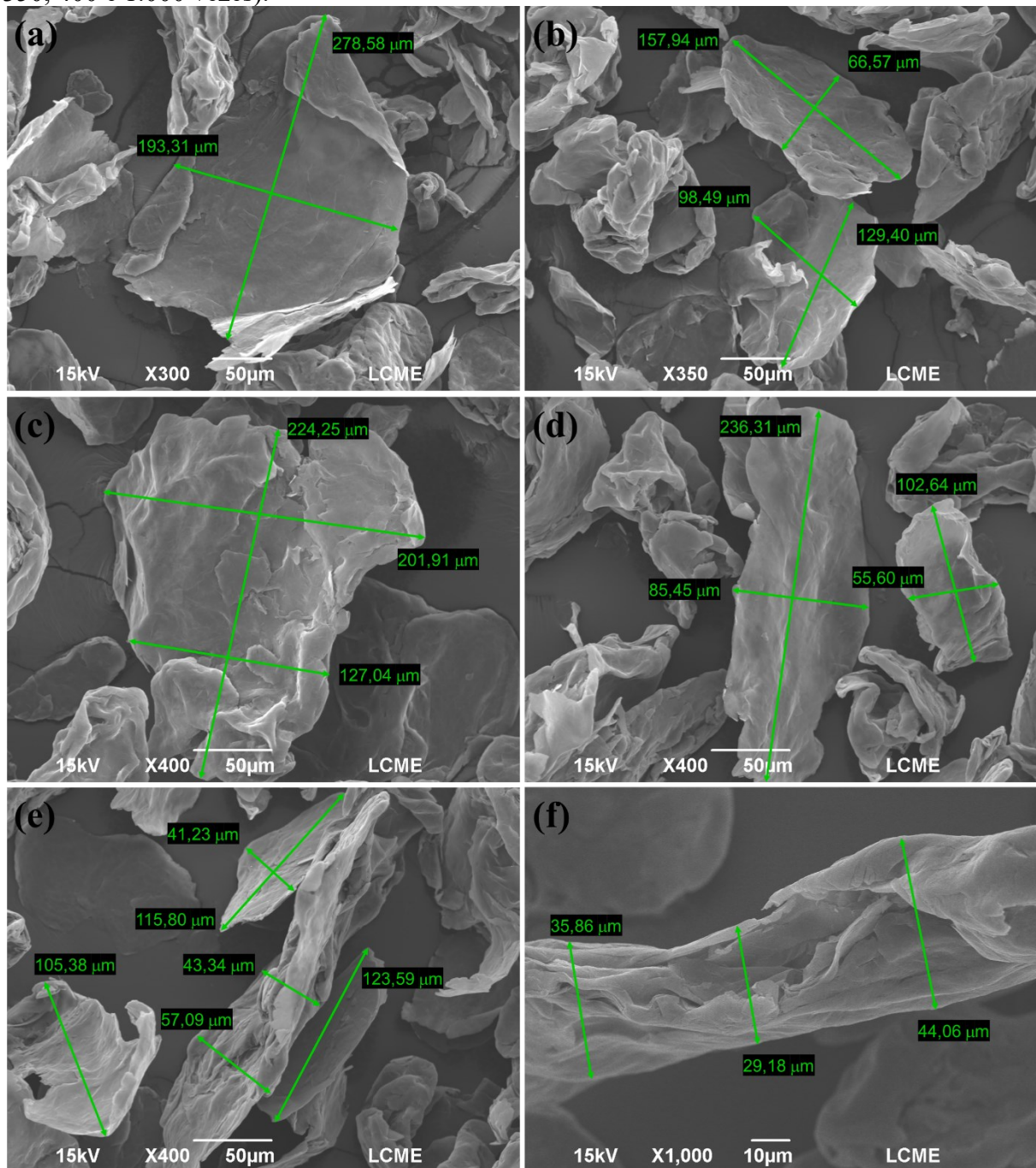
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

A Figura 4.1 apresenta o aspecto morfológico das GNPs. A cotagem foi feita por processamento digital com auxílio do software livre GIMP®. Pelas imagens capturadas nos níveis de ampliação de 300, 350, 400 e 1.000 vezes, é possível constatar que as nanoplacas apresentam folhas relativamente lisas e planas, comprovando a estrutura lamelar do nanomaterial e sua grande área de superfície específica, o que estimula a afinidade com as moléculas de ligantes asfálticos (YANG *et al.*, 2019; XIE *et al.*, 2022).

Nota-se também a ocorrência de dobras na superfície de certas lamelas (Figura 4.1a). Algumas nanoplacas evidenciam uma textura rugosa com arestas suavizadas (Figura 4.1b e 4.1c) e outras com protusões decorrentes do empacotamento característico desse tipo de nanoestruturas (Figura 4.1b e 4.1d). As dimensões cotadas na superfície das lamelas, que variaram de 41,23 μm a 278,58 μm , vão ao encontro do diâmetro médio de nanopartícula divulgado no laudo da fabricante ($\sim 160,4 \mu\text{m}$).

Além disso, nas imagens com maior nível de ampliação (Figura 4.1e e 4.1f), percebe-se o agrupamento de várias lamelas juntas e sobrepostas, totalizando um conjunto com espessura variando em alguns micrômetros. Destaca-se a semelhança da micrografia apresentada pelo nanomaterial utilizado nesta pesquisa com outros trabalhos publicados na literatura técnica especializada, identificados igualmente como nanoplacas de grafeno (MORENO-NAVARRO *et al.*, 2018; HAN *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2020; FARIVAR *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2022; HU *et al.*, 2022).

Figura 4.1 - Micrografia das nanoplacas de grafeno em diferentes níveis de ampliação (300, 350, 400 e 1.000 vezes).



Fonte: Autor (2023).

No que diz respeito aos resultados de EDS, mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2, observou-se que as nanoplacas são constituídas predominantemente por carbono (>97%wt.), em percentual médio de composição em massa, considerando as zonas em destaque nas Figuras 4.2 e 4.3, conforme esperado. Destaca-se que o ouro (Au) identificado no espectro é proveniente do recobrimento das amostras. Contudo, a tabela de quantitativo exclui a presença deste metal dentre os elementos químicos encontrados.

Figura 4.2 - Micrografia e EDS das nanoplacas de grafeno [magnificação de 300x].

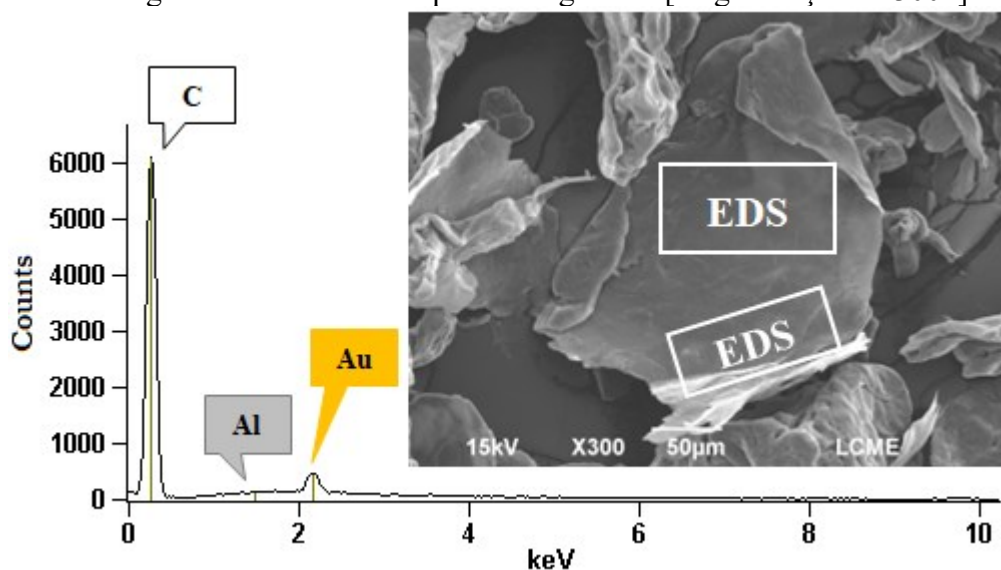


Tabela 4.1 - Espectro de EDS das nanoplacas de grafeno (zonas da Figura 4.2).

Elemento	%wt. ¹	Desvio padrão	%at. ²	Desvio padrão
Carbono (C)	99,43	0,483	99,74	0,483
Alumínio (Al)	0,57	0,042	0,26	0,020

¹%wt. = *Weight percent* (percentual em massa); ²%at. = *Atomic percent* (percentual atômico).
 Fonte: Autor (2023).

Figura 4.3 - Micrografia e EDS das nanoplacas de grafeno [magnificação de 1.000x].

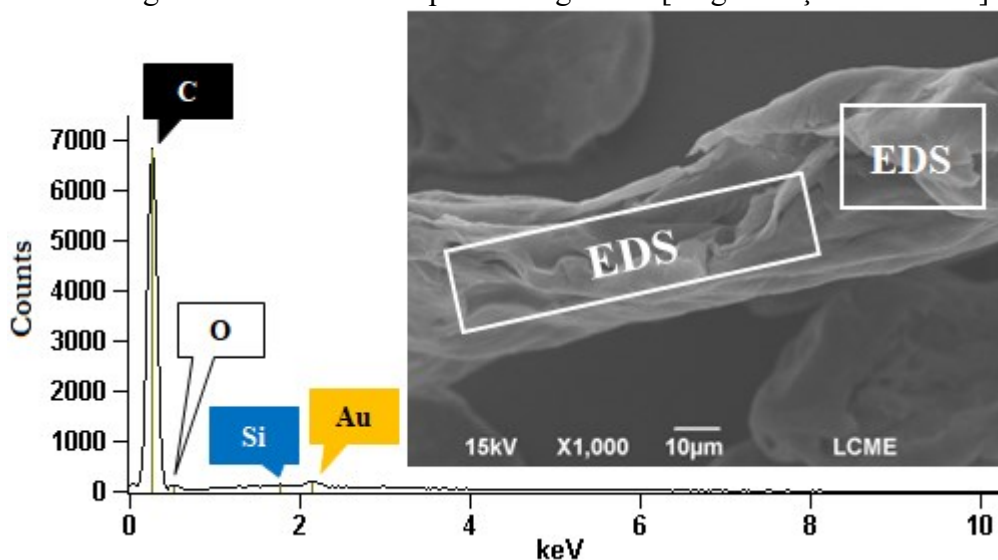


Tabela 4.2 - Espectro de EDS das nanoplacas de grafeno (zonas da Figura 4.3).

Elemento	%wt.	Desvio padrão	%at.	Desvio padrão
Carbono (C)	97,58	0,50	98,25	0,54
Oxigênio (O)	2,13	0,36	1,63	0,29
Silício (Si)	0,29	0,05	0,12	0,02

Fonte: Autor (2023).

Resultados semelhantes foram reportados por Hadi *et al.* (2018), Simanjuntak *et al.* (2020), Adamu *et al.* (2022) e Kumar, Sharma & Singh (2023), conforme a Tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3 - Comparativo com os resultados de EDS obtidos para GNP's de diversos autores.

Elemento	Percentual em massa (%wt.)				
	Autor (2023)	Hadi <i>et al.</i> (2018)	Simanjuntak <i>et al.</i> (2020)	Adamu <i>et al.</i> (2022)	Kumar, Sharma & Singh (2023)
Carbono (C)	97,01	77,52	48,84	95,93	88,89
Oxigênio (O)	2,13	2,01	32,88	3,17	11,11
Alumínio (Al)	0,57	9,71	5,59	-	-
Silício (Si)	0,29	-	6,95	0,59	-
Cálcio (Ca)	-	-	0,89	0,31	-
Outros	-	10,76	4,85	-	-

Fonte: Autor (2023).

4.1.2 Determinação e Análise do Teor de Cinzas

O teor médio de cinzas descrito pela duplicata analisada foi de 1,18% com um desvio padrão amostral de $\pm 0,38$. Este resultado está de acordo com o laudo da fabricante do nanomaterial ($\sim 1\%$) e vai ao encontro de estudos como o de Yang *et al.* (2019), Zhang *et al.* (2019) e Adamu *et al.* (2022). Dessa forma, pode-se inferir que as nanoplaquetas utilizadas nesta pesquisa descrevem um elevado teor de carbono (98,82%), medida que pode fornecer uma ideia relativa da pureza do nanomaterial em questão. A fim de identificar as impurezas metálicas, a Tabela 4.4 organiza os resultados da espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

Tabela 4.4 - Resultados da espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX).

Óxido	Teor (%)
Óxido de Manganês (MnO)	42,12%
Trióxido de Enxofre (SO ₃)	16,03%
Óxido de Ferro III (Fe ₂ O ₃)	11,27%
Dióxido de Silício (SiO ₂)	10,19%
Outros	20,39%

Fonte: Autor (2023).

Como já foi mencionado em seção anterior, é comum as impurezas metálicas aparecerem na composição de alguns materiais na forma de óxidos (PUMERA, AMBROSI & CHNG, 2012). Assim, analisando-se os resultados da Tabela 4.4, verifica-se que os contaminantes se manifestaram principalmente na forma dos óxidos de manganês, enxofre, ferro e silício. Os resíduos de composição manganésica e sulfúrica, por exemplo, são possivelmente decorrentes

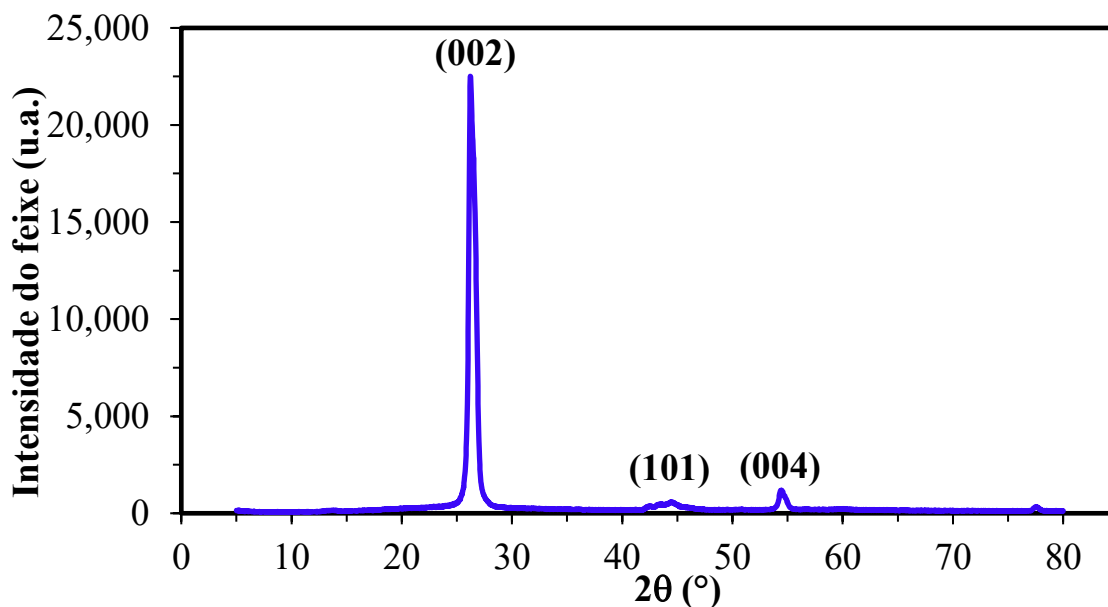
de reagentes (ácido sulfúrico, H_2SO_4 e permanganato de potássio, $KMnO_4$, por exemplo), catalisadores e/ou surfactantes utilizados durante o processo de síntese das GNPs (SHENGTAO, *et al.*, 2011; TKALYA *et al.*, 2012; LUPINA *et al.*, 2015; SIMANJUNTAK *et al.*, 2020). Quanto aos resíduos ferrosos, em certas ocasiões, as nanoplacas de grafeno podem ser sintetizadas por esfoliação em fase líquida assistida por epitaxia (*Liquid Penetrant Examination – LPE*), técnica que faz uso de nanopartículas de óxido de ferro II ou III para acelerar a esfoliação do grafite por mecanismos cisalhantes estimulados por cavitação induzida em energia ultrassônica. No processo, as nanopartículas magnéticas colidem com os flocos de grafite levando à produção de grafeno com multicamadas e, por vezes, ficam alojadas em pequenos sítios localizados entre as nanoestruturas (HADI *et al.*, 2018).

Neste contexto, é digno destacar que a dificuldade de estabelecer um valor absoluto de pureza reside na existência de uma grande quantidade de materiais carbonáceos que são constituídos quase que exclusivamente de carbono, mas que na verdade devem ser tratados como impurezas. Como exemplo, têm-se nanopartículas de grafite não-esfoliado, óxidos de grafeno e até carbono amorfo (CATALDI, ATHANASSIOU & BAYER, 2018; FARIVAR *et al.*, 2021). A diferenciação entre tais materiais sugere técnicas ou combinações de métodos mais sofisticados, não aplicáveis à esta pesquisa.

4.1.3 Difratometria de Raios-X (DRX)

A Figura 4.4 ilustra o difratograma de raios-X das nanoplacas de grafeno.

Figura 4.4 - Difrátograma de raios-X das nanoplacas de grafeno.



Fonte: Autor (2023).

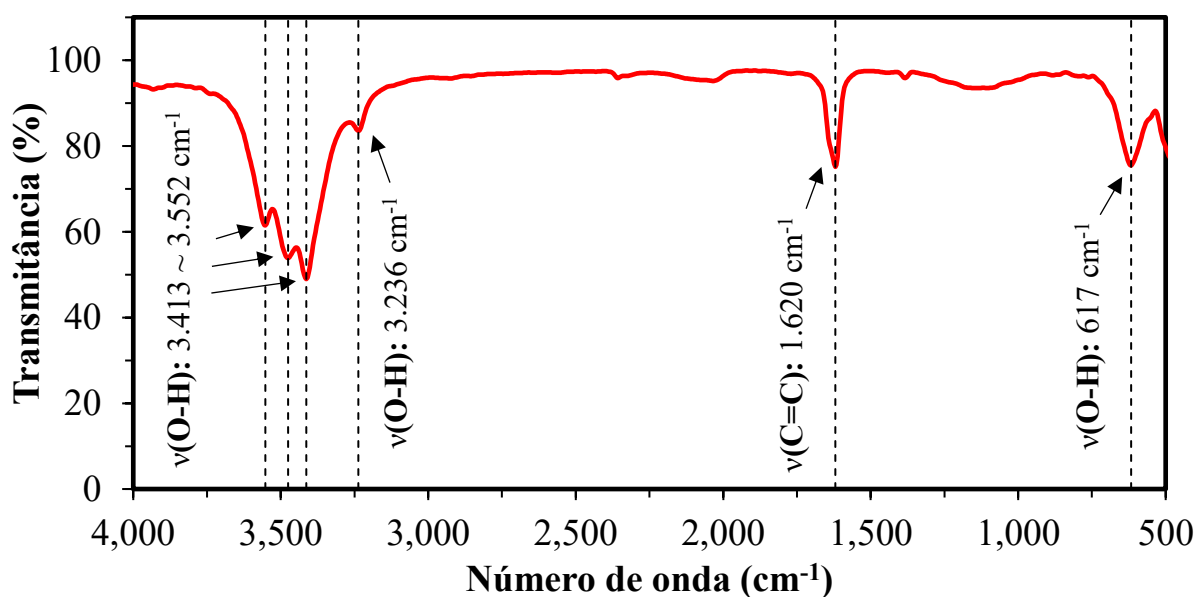
Pelo gráfico, observam-se picos de difração em $26,2^\circ$, $44,5^\circ$ e $54,4^\circ$ 2θ , que correspondem aos padrões cristalográficos de reflexão (002), (101) e (004), respectivamente, conferidos no catálogo ICDD nº 75-1621 e nº 75-2078 (SHALABY *et al.*, 2015). O valor de 2θ relativo ao plano cristalino (002) descreve um espaçamento interfoliar (*d-spacing*) de 0,349 nm, calculado pela lei de Bragg. Nota-se que este valor se aproxima ao do grafite puro, confirmando a ocorrência do empilhamento de camadas de grafeno (ZHAO, ZHANG & CHEN, 2010; ZHU *et al.*, 2010a). Este padrão difraccional está de acordo com aqueles divulgados nos trabalhos de Prolongo *et al.* (2014), Han *et al.* (2018), Hadi *et al.* (2018), Salvo *et al.* (2019), Nagaraju *et al.* (2020), Liu *et al.* (2021b), Li *et al.* (2021b), Zhang *et al.* (2021) e Wu *et al.* (2022).

Aprofundando a análise, obteve-se um grau de cristalinidade de 81%, aproximadamente, com baixa ocorrência de interstícios desordenados (19%). Com um enfoque preciso na região de base dos picos e do *background*, comprova-se que o nanomaterial possui relativa boa cristalinidade, haja vista a ausência de halos amorfos, fato em consonância com os resultados de Han *et al.* (2018). As cinzas, que possuem estrutura amorfa, caracterizariam os halos na base do padrão e, por estarem presente em quantidade mínima, deixam as fases amorfas quase imperceptíveis na figuração. Estas considerações acompanham o teor de cinzas determinado na seção anterior.

4.1.4 Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Visualiza-se, na Figura 4.5, o espectro de FTIR das nanoplacas de grafeno.

Figura 4.5 - Espectro de FTIR das nanoplacas de grafeno.



Fonte: Autor (2023).

Pela imagem, nota-se que as bandas projetadas na região de números de onda entre 3.236 cm^{-1} e 3.552 cm^{-1} sugerem vibrações de alongamento O-H de hidroxilas resultantes da presença de umidade atmosférica (HAN *et al.*, 2018; HADI *et al.*, 2018; SHAH, JAN & RAHMAN, 2020; LIU *et al.*, 2021a; FARIVAR *et al.*, 2021; KUMAR, SHARMA & SINGH, 2023).

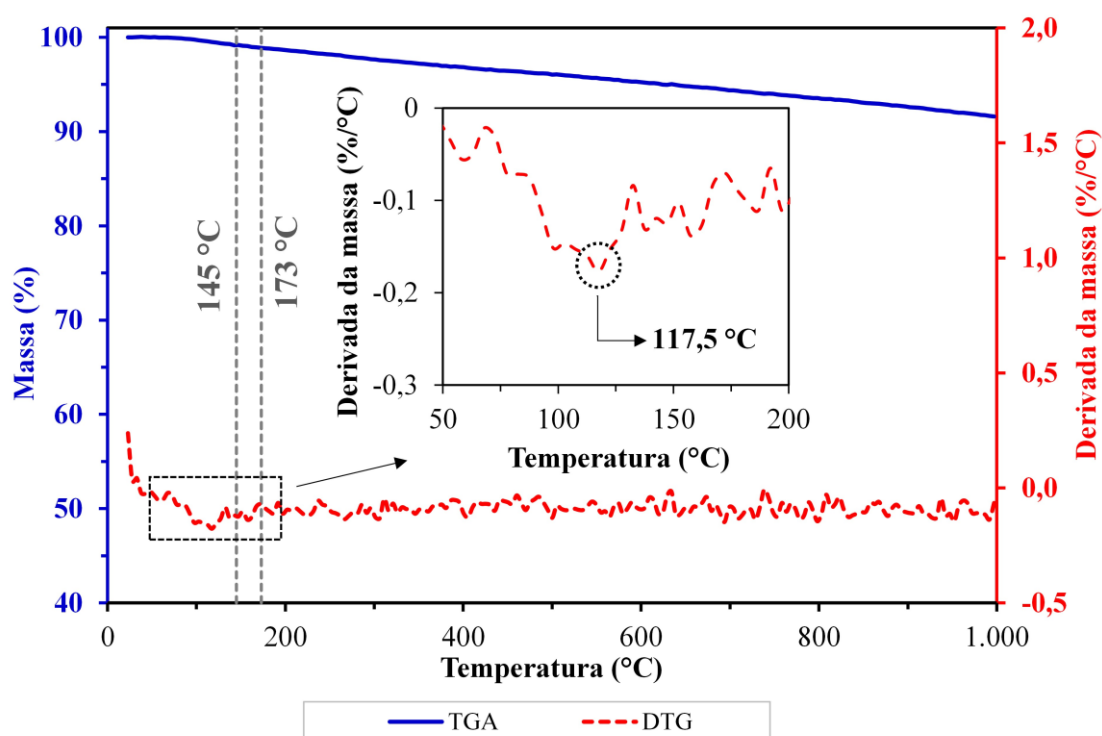
A banda localizada em 1.620 cm^{-1} , por sua vez, corresponde à ligação C=C associada ao modo de estiramento da rede esquelética de hibridizações sp^2 do carbono (DISSANAYAKE, *et al.*, 2014; ȚUCUREANU, MATEI & AVRAM, 2016; HADI *et al.*, 2018; RUIZ *et al.*, 2019; NAGARAJU *et al.*, 2020; HOSSEINI, MALEKIE & EBRAHIMI, 2020; BOUDJELLAL *et al.*, 2021). Na posição de 617 cm^{-1} , observa-se uma banda razoavelmente acentuada que faz alusão a uma possível excitação fora de plano do funcional hidroxílico O-H (WANG, SHI & YIN, 2011; FANIYI *et al.*, 2019).

Em síntese, apesar da origem industrial, pressupõe-se que a nanocarga em teste é amparada por razoável pureza, com parcela majoritária dos grupos funcionais semelhante àqueles encontrados em estudos que aplicam GNPs com graus de pureza de 90% (HAN *et al.*, 2018), maior que 95% (LI *et al.*, 2021a), 99,8% (SUREKHA *et al.*, 2020) e 99,99% (NAGARAJU *et al.*, 2020).

4.1.5 Análise Termogravimétrica

A Figura 4.6 apresenta os resultados da análise termogravimétrica e termogravimetria derivada das GNPs. Como pode ser visualizado, o nanomaterial não apresentou picos significativos de variação de massa até a temperatura final de análise (1.000 °C). Com a evolução do aquecimento, evidenciou-se uma redução de massa contínua, gradativa, na qual o material perde 8,4% da sua massa inicial, onde o pico de variação, indicado pela curva DTG (tracejada em vermelho, no subgráfico), ocorre a $117,5\text{ °C}$. Este baixo decréscimo de massa está relacionado à evaporação da água adsorvida na superfície do nanomaterial, identificada no espectro de infravermelho (FTIR). Comportamento similar foi descrito nos estudos de Zhu *et al.* (2010a) e Liu *et al.* (2021b).

Figura 4.6 - Termogravimetria (TGA/DTG) das nanoplacas de grafeno.



Fonte: Autor (2023).

Ressalta-se que esta dificuldade de atingir a temperatura de decomposição das nanoplacas de grafeno concerne à boa estabilidade termodinâmica do material, que necessita de uma grande quantidade de energia na forma de calor para dismantelar os arranjos atômicos de carbono estruturados em hibridizações sp^2 acorrentadas por ligações covalentes (GADIPELLI & GUO, 2015; FARIVAR *et al.*, 2021).

No contexto técnico voltado à prática de pavimentação, mais precisamente referindo-se às etapas de incorporação do nanomaterial ao ligante asfáltico e de usinagem e compactação da mistura asfáltica, o binário ligante + modificador experimenta temperaturas muito inferiores a 1.000 °C. Distingue-se uma faixa que compreende valores em torno de 145 °C a 173 °C, notadamente quando se emprega o ligante Poliflex 60/85-E. Para esta última temperatura, as GNPs em pauta apresentam uma redução de massa de cerca de 1,15%, que, mais uma vez, deve-se simplesmente à evaporação de água residual.

Dessa forma, atina-se que os efeitos da temperatura são negligenciáveis, longe de provocarem quaisquer danos à estrutura cristalina do material na posição de modificador do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E, muito menos alterarem suas propriedades quando submetidos às condições térmicas elencadas.

4.2 ETAPA 2 – DEFINIÇÃO DO TEOR DE PROJETO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO

Para definição do teor de projeto das nanoplacas de grafeno, produziram-se os compósitos asfálticos a partir da incorporação das nanoplacas de grafeno ao ligante asfáltico Poliflex 60/85-E nos teores de 2%, 4%, 6% 8% e 10% em relação à massa de ligante. Totalizou-se, além da formulação de referência (sem adição de nanomaterial, 0%GNPs), cinco compósitos identificados como 2%GNPs, 4%GNPs, 6%GNPs, 8%GNPs e 10%GNPs. Nas seções seguintes, caracteriza-se cada formulação via microscopia óptica, difratometria de raios-X (DRX) e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.2.1 Caracterização dos Compósitos Produzidos

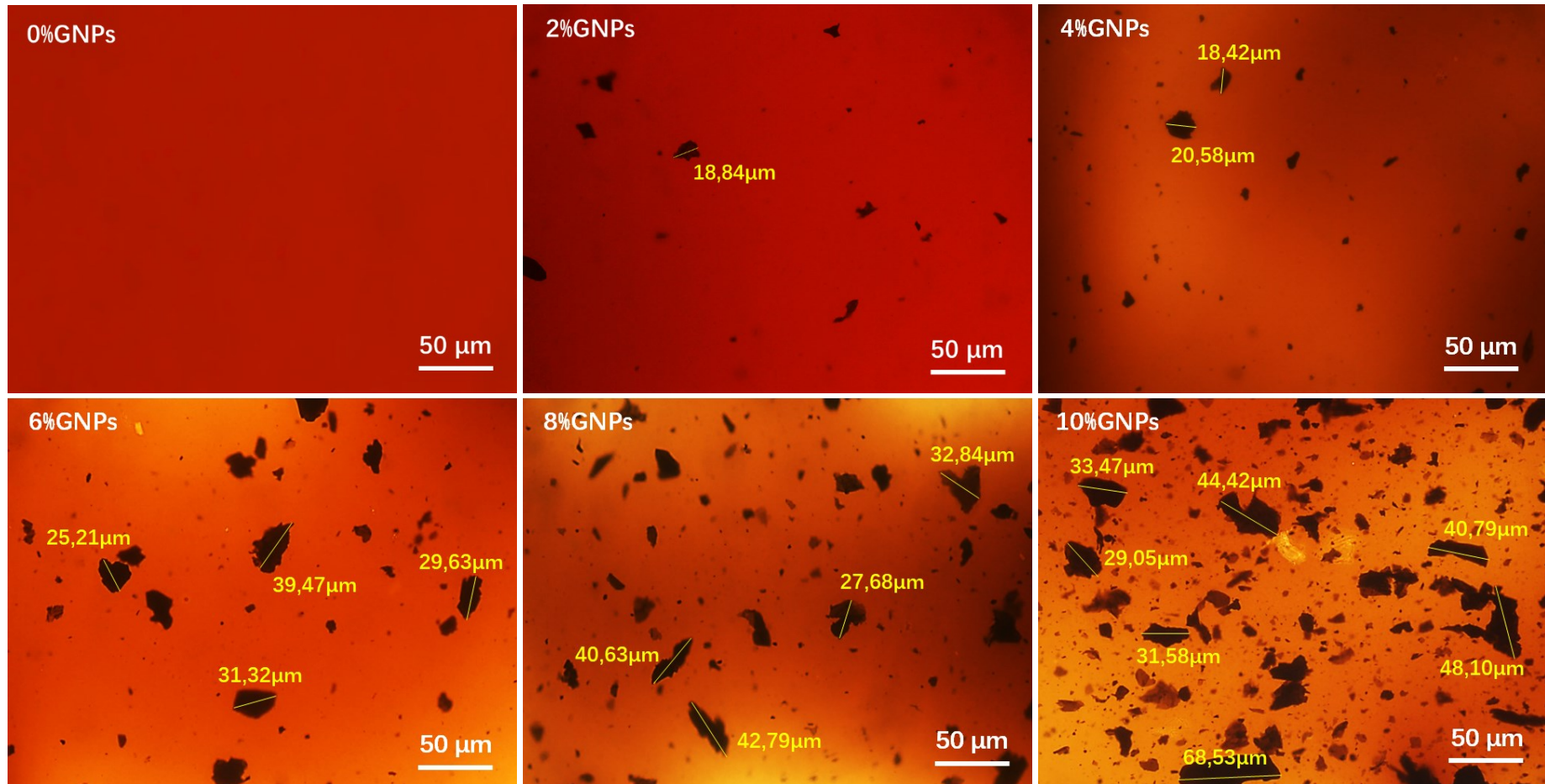
4.2.1.1 Microscopia Óptica

A Figura 4.7 apresenta os resultados da micromorfologia dos compósitos para as diferentes concentrações de GNPs na matriz do ligante Poliflex 60/85-E, considerando magnificação de 400 vezes realizada no microscópio BX41® em campo claro. Como a estrutura translúcida do polímero SBS não o permite ser distinguido à luz natural, a identificação das nanopartículas de grafeno na matriz asfáltica torna-se facilitada e, portanto, tanto mais fácil é obter um indicativo da dispersão do nanomaterial.

Observa-se uma distribuição relativamente homogênea das nanoplacas até o teor de 4%. A partir do teor de 6%, constata-se a crescente formação de aglomerados na matriz, com padrões de associação variando entre 25 μm e 69 μm . Por causa da sua grande área de superfície específica, é muito difícil distribuir GNPs em completa uniformidade (POORSARGOL *et al.*, 2019), sobretudo em meios viscosos como os ligantes asfálticos a 160 °C.

Segundo ficha técnica disponibilizada pela empresa *Jiangsu XFANO Materials Tech Company Ltd.*, as GNPs empregues nesta pesquisa possuem um tamanho lamelar médio da ordem de 5 μm , sugerindo que nos grupos verificados nos quadros da Figura 4.7 existe uma associação de cerca de 5 a 14 nanopartículas. Esta configuração indica que não foi possível atingir alta dispersão do nanomaterial nos compósitos com 4%, 6% e, principalmente, 8% e 10%GNPs. Resultados de expressiva semelhança foram relatados por Zhang *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2022), tendo estes últimos utilizado ferramenta similar de microscopia para análise da dispersão das GNPs em ligante também modificado por SBS. Pormenores, os autores identificaram maior incidência de aglomerados para os teores de 2,5%, 5% e 7% de GNPs.

Figura 4.7 - Resultados dos testes de microscopia óptica para o ligante de referência e compósitos.

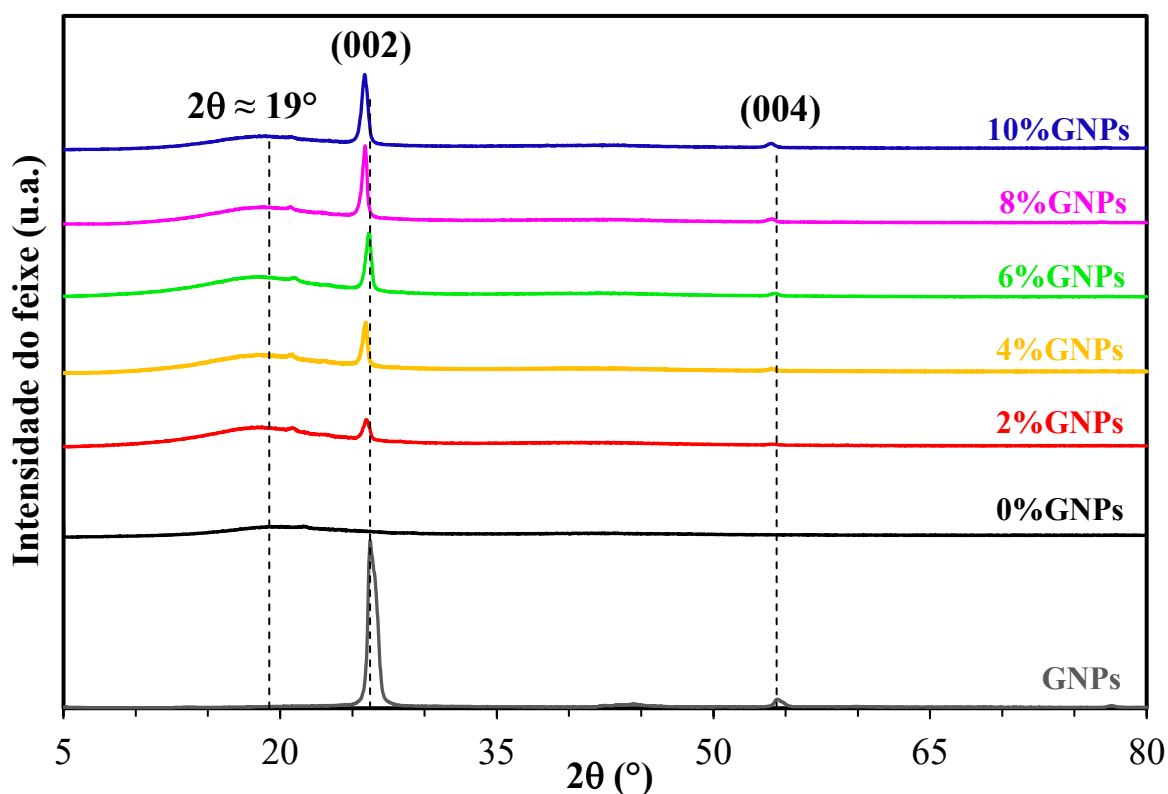


Fonte: Autor (2023).

4.2.1.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

A Figura 4.8 apresenta os espectros de raios-X concernentes às nanoplacas isoladas, bem como para as diferentes concentrações de GNPs na matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.

Figura 4.8 - Comparativo do difratograma de raios-X das GNPs com o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E e demais composições.



Fonte: Autor (2023).

A partir dos difratogramas da Figura 4.8, constata-se que o ligante Poliflex 60/85-E (0%GNPs) apresentou apenas um pico de considerável largura na posição 19° 2θ , o que identifica a estrutura amorfa padrão de hidrocarbonetos saturados (WANG *et al.*, 2020a; WANG *et al.*, 2021; MENG *et al.*, 2022; BROERING, MELO & MANFRO, 2022). Com o aumento progressivo do teor de GNPs, visualiza-se a acentuação da intensidade dos picos típicos de materiais gráfiticos próximos à região dos planos cristalinos de ordem difracional (002) e (004), este último bem mais discreto, relativos aos ângulos de difração $26,23^\circ$ e $54,38^\circ$ 2θ , respectivamente. Neste sentido, os espectros dos compósitos descrevem o surgimento de fases cristalinas atreladas às GNPs indicativas da notável estabilidade do nanomaterial, corroborando com os resultados encontrados por Zhang *et al.* (2019), Liu *et al.* (2021a) e Wu *et al.* (2022). Observa-se também o estreitamento dos picos na região hkl (002), notadamente

para os compósitos 4%GNPs, 6%GNPs e 8%GNPs. Na sequência, a Tabela 4.5 organiza os espaçamentos interplanares calculados de acordo com a lei de Bragg.

Tabela 4.5 - Características das facetas cristalinas das GNPs puras e compósitos.

Identificação do material	2θ (°)	Espaçamento interfoliar <i>d-spacing</i> (nm)
GNPs	26,23	0,3489
2%GNPs	25,95	0,3523
4%GNPs	25,93	0,3526
6%GNPs	26,15	0,3498
8%GNPs	25,90	0,3530
10%GNPs	25,85	0,3536

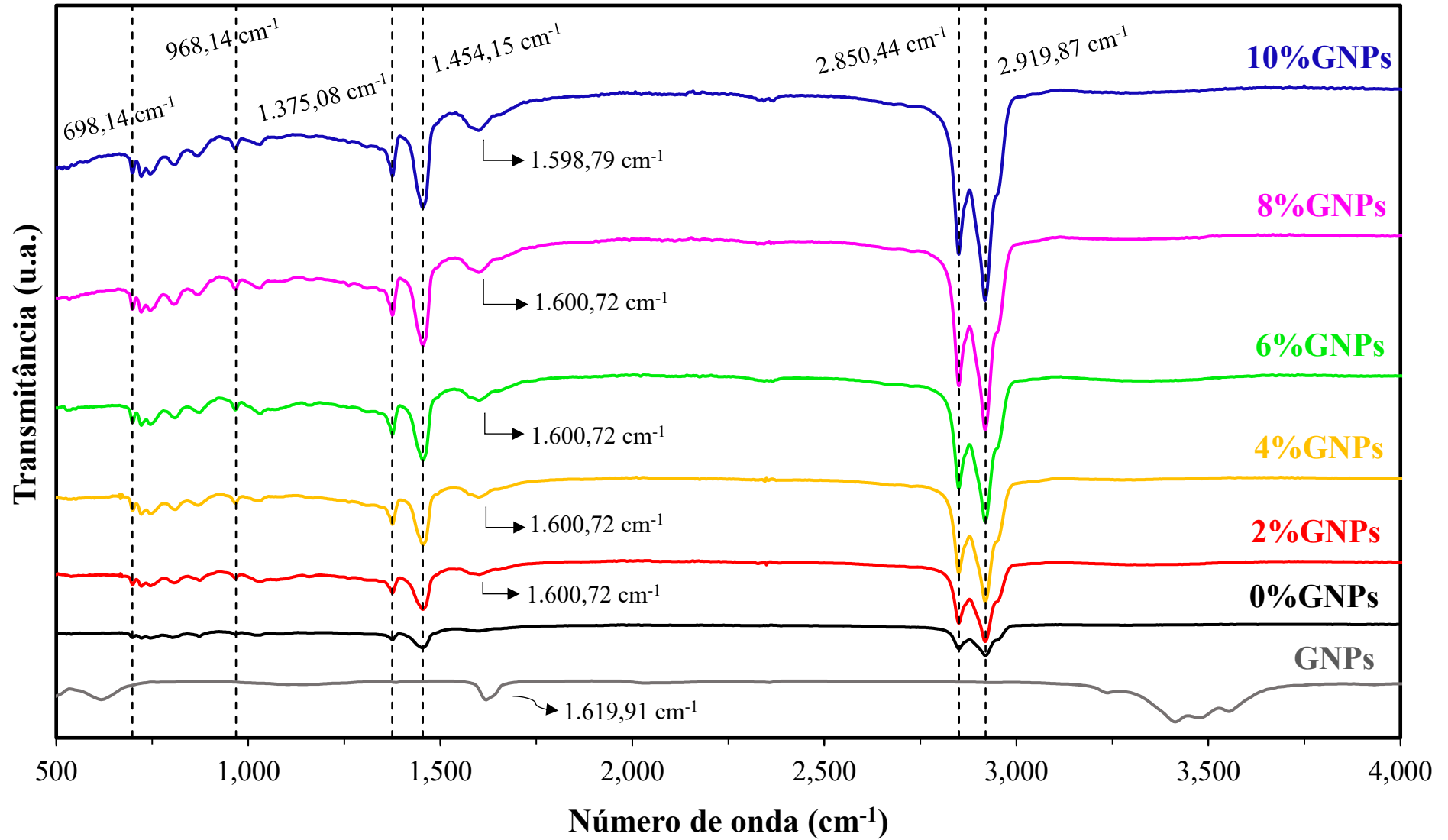
Fonte: Autor (2023).

Análise comparativa da Tabela 4.5 permite concluir que o espaçamento interplanar dos compósitos aumentou após a incorporação das GNPs. Para o maior teor (10%), verificou-se também o maior espaçamento em comparação com o valor original do parâmetro correspondente às GNPs isoladas, evoluindo de 0,3489nm para 0,3536nm. Especula-se, portanto, que as moléculas de asfalto não conseguiram ingressar satisfatoriamente por entre as nanolamelas adjacentes de grafeno, para todos os compósitos analisados. Estes resultados acompanharam aqueles apresentados por Zhang *et al.* (2019), Liu *et al.*, (2021) e Wu *et al.* (2022). À luz do exposto, encerra-se sublinhando o fato de que, apesar do surgimento das fases cristalinas, as GNPs mantêm a estrutura polimérica predominante na matriz asfáltica original.

4.2.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção de infravermelho das GNPs, do ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E) e dos compósitos temperados com as GNPs estão dispostos na Figura 4.9. Em todas as matrizes asfálticas, verificam-se duas bandas de absorção nas posições de números de onda de, aproximadamente, 2.850 cm^{-1} e 2.920 cm^{-1} , que podem ser atribuídos à vibração de alongamento dos funcionais C-H dos grupos metil ($-\text{CH}_3$) e metileno ($-\text{CH}_2$). As bandas de menor intensidade em 1.375 cm^{-1} e 1.454 cm^{-1} aludem à flexão dos grupos C-H, indicativas dos hidrocarbonetos saturados (alcanos) presentes em materiais de composição asfáltica (WANG *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021; BROERING, MELO & MANFRO, 2022).

Figura 4.9 - Espectro de infravermelho das nanoplaquetas de grafeno e dos compósitos da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E.



Fonte: Autor (2023).

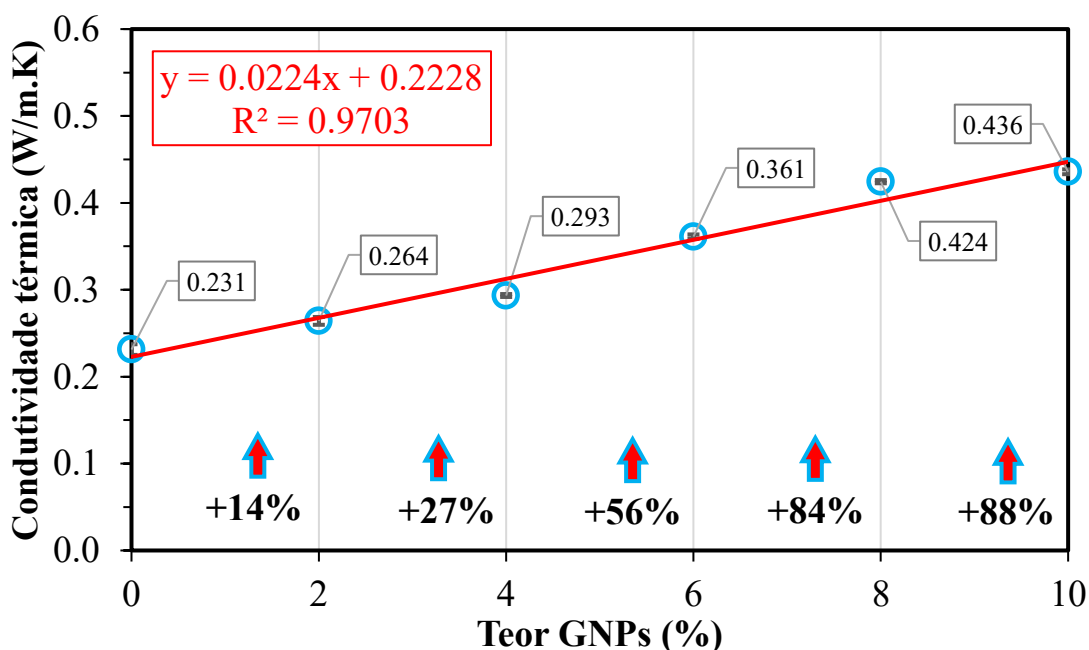
A banda mais larga com intensidade crescente ao teor de GNPs em torno de 1.600 cm^{-1} , com ligeiros desvios de número de onda, ratifica o alargamento conjugado da banda $\text{C}=\text{C}$ devido à incorporação das nanoplacas de grafeno. Destaca-se que, após a incorporação do nanomaterial no ligante aquecido, as bandas características das ligações $\text{O}-\text{H}$ em torno de 3.500 cm^{-1} foram completamente removidas devido à evaporação da umidade adsorvida.

Por fim, as bandas distribuídas de 698 cm^{-1} a 968 cm^{-1} descrevem vibrações de corrugação dos grupos $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$ e substitutos, normalmente oriundos de anéis benzênicos, componentes associados a hidrocarbonetos aromáticos que integram os quatro grandes grupos moleculares do asfalto (HAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2021a). Em síntese, não houve qualquer aparição de novas bandas de absorção nos compósitos, conquanto observou-se apenas a diferença na intensidade de algumas delas. Sendo assim, a matriz do ligante Poliflex 60/85-E foi amparada por modificações de caráter puramente físico, sem a introdução de novos funcionais químicos por parte das nanoplacas de grafeno. Estes resultados são respaldados por Broering, Melo & Manfro (2022), que aplicaram matriz idêntica, e Chen *et al.* (2020), Li *et al.* (2021a), Liu *et al.* (2021b), que utilizaram GNPs industriais na modificação de ligantes asfálticos com SBS.

4.2.2 Determinação da Condutividade Térmica dos Compósitos Asfálticos

A Figura 4.10 apresenta os resultados dos testes de condutividade térmica para o ligante de referência e os compósitos em estudo.

Figura 4.10 - Evolução absoluta e percentual da condutividade térmica com o teor de GNPs.



Fonte: Autor (2023).

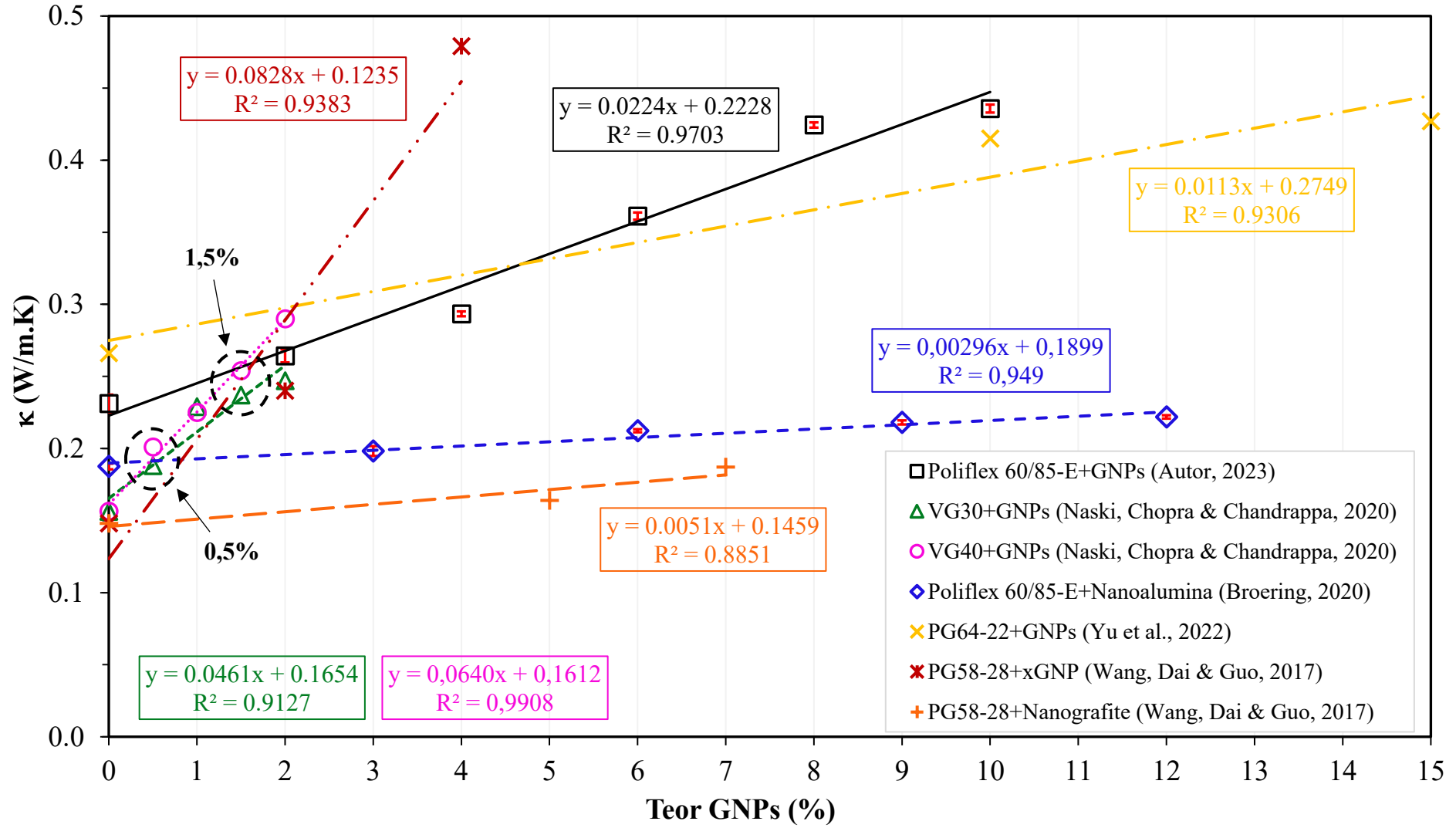
Inspeção visual da Figura 4.10 indica que o incremento das GNPs no ligante asfáltico Poliflex 60/85-E provoca uma tendência de elevação da condutividade térmica. A título de exemplo, o comparativo entre a condutividade térmica da matriz de referência e do compósito 4%GNPs descreve uma evolução da ordem de 27%, passando de 0,231 W/m.K para 0,293 W/m.K. Já para o teor máximo (10%GNPs), esse aumento fica próximo de 88%, atingindo 0,436 W/m.K. Apontou-se o mesmo comportamento geral nos trabalhos desenvolvidos por Wang, Dai & Guo (2017), Naski, Chopra & Chandrappa (2020) e Yu *et al.* (2022). O maior desvio padrão registrado entre as medidas foi de $\pm 0,006$ W/m.K, para o conjunto amostral de referência. Todas as amostras foram ensaiadas a uma temperatura ambiente média de 22,3 °C, com desvio padrão de $\pm 0,2$ °C.

A fim de situar os presentes resultados, obtidos para tipos alternativos de nanoplaças de grafeno e ligantes asfálticos disponíveis, selecionaram-se resultados apresentados na dissertação de Broering (2020) e nos trabalhos de Wang, Dai & Guo (2017), Naski, Chopra & Chandrappa (2020) e Yu *et al.* (2022). O primeiro, além de realizar trabalho com o mesmo ligante comercial e protocolo de compatibilização, também o fez para compósitos produzidos com nanoalumina (nano- Al_2O_3). Os demais utilizaram nanomateriais com características relativamente semelhantes ao desta pesquisa, com exceção de uma das formulações de Wang, Dai & Guo (2017) que se serviu de grafite em vez de nanoplaças de grafeno. Também há diferença no tipo de ligante, nos teores de incorporação das GNPs, nos métodos de compatibilização do nanomaterial ao ligante e no equipamento utilizado para determinação da condutividade térmica. Os resultados apresentam-se no gráfico da Figura 4.11.

Comparou-se as taxas de condução térmica relativas às matrizes de Poliflex 60/85-E contempladas em Broering (2020) e no estudo em curso. Notadamente, o ligante analisado demonstrou haver maior sensibilidade às GNPs do que à nano- Al_2O_3 , visto que a taxa de condução térmica registrada para os compósitos com GNPs foi de 0,0224 W/mK/%nano, enquanto que para aqueles produzidos com nano- Al_2O_3 , fez-se 0,00296 W/mK/%nano.

Observou-se também que as condutividades dos ligantes puros reproduziram valores diferentes entre si, mesmo sendo da mesma designação. Oriundos de remessas diferentes, este comportamento pode ser atribuído à conformação desigual da malha polimérica de SBS distribuída ao longo da microestrutura dos asfaltos e/ou à temperatura ambiente registrada durante as medições feitas por Broering (2020). Segundo o autor, os resultados são sensíveis à temperatura ambiente que, naquela oportunidade, marcou 28 °C em média, quase 6 °C a mais do que a registrada nas leituras deste estudo.

Figura 4.11 - Comparativo entre a condutividade térmica dos compósitos com Poliflex 60/85-E e nanoplaquetas de grafeno e outros materiais obtidos na literatura especializada.



Fonte: Autor (2023).

Construindo um ranqueamento das curvas publicadas nos trabalhos selecionados, com base na inclinação das retas do gráfico da Figura 4.11, constata-se que a taxa de condução térmica desta pesquisa fica em 4º lugar, perdendo para os compósitos com xGNP produzidos por Wang, Dai & Guo (2017) (0,0828 W/mK/%nano) e aqueles fabricados por Naski, Chopra e Chandrappa (2020) (0,0640 e 0,0461 W/mK/%nano).

Além das diferentes configurações de incorporação dos nanomateriais na matriz, as melhores tendências conseguidas pelos autores citados se devem a fatores como, características físicas e reológicas do ligante asfáltico (os autores usaram ligantes sem SBS) e dimensões do nanomaterial (comparando-se o diâmetro médio das nanopartículas deste estudo com as GNPs de Wang, Dai & Guo (2017), por exemplo, tem-se respectivamente, 160,4 μm e 25 μm), que ensejam uma melhor dispersão da nanocarga na matriz, uma vez que os autores partiram de condutividades térmicas menores que a do ligante Poliflex 60/85-E e os teores de incorporação investigados foram significativamente menores.

Não obstante, fica claro que o nanomodificador alternativo testificado neste estudo consegue potencializar os mecanismos de transferência de calor do ligante comercial pesquisado, comprovando a eficácia na estruturação de caminhos condutivos na matriz, extensivo às misturas asfálticas, em particular no apuramento da habilidade de reparação aos danos microestruturais provocados pelo fenômeno de fadiga.

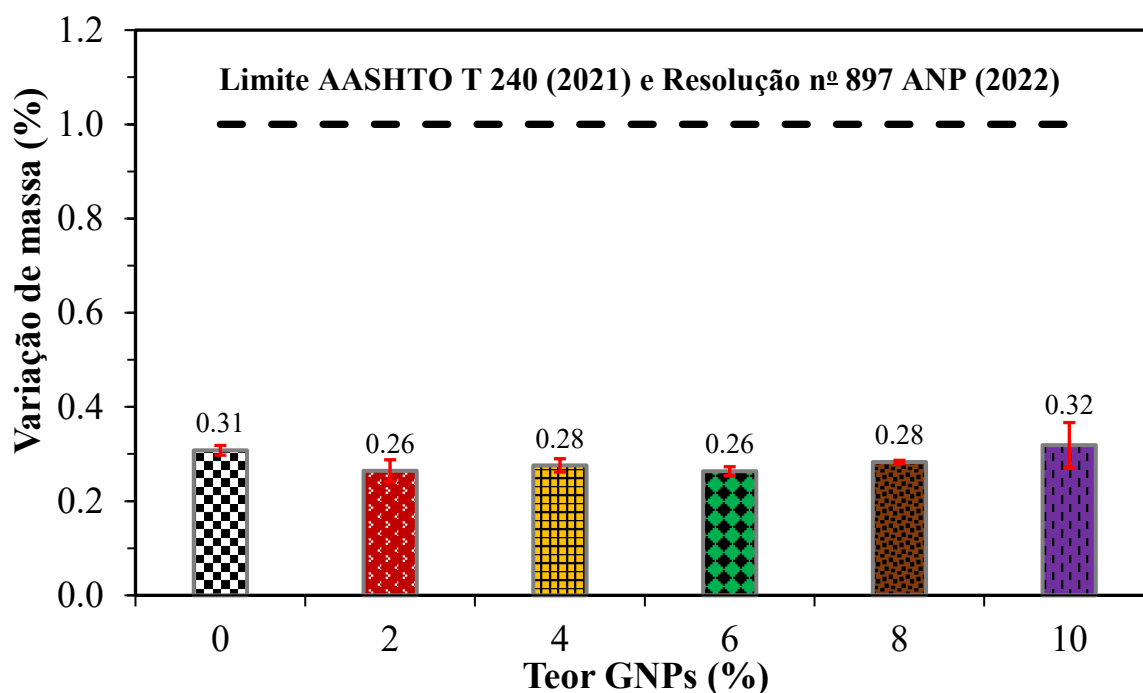
4.2.3 Avaliação das Propriedades Reológicas dos Compósitos Asfálticos

Após a caracterização dos compósitos, determinou-se o efeito das GNPs nas propriedades reológicas do ligante Poliflex 60/85-E. Esta etapa foi decisiva na definição do teor de projeto do nanomaterial, detalhando o desempenho de cada composição nas condições de serviço programadas.

4.2.3.1 Variação de Massa (Propriedade Empírica)

Os resultados da variação de massa atinentes ao ligante asfáltico de referência e aos compósitos asfálticos após o ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT) são apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Resultados de variação de massa após o ensaio RTFOT.



*Barras de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

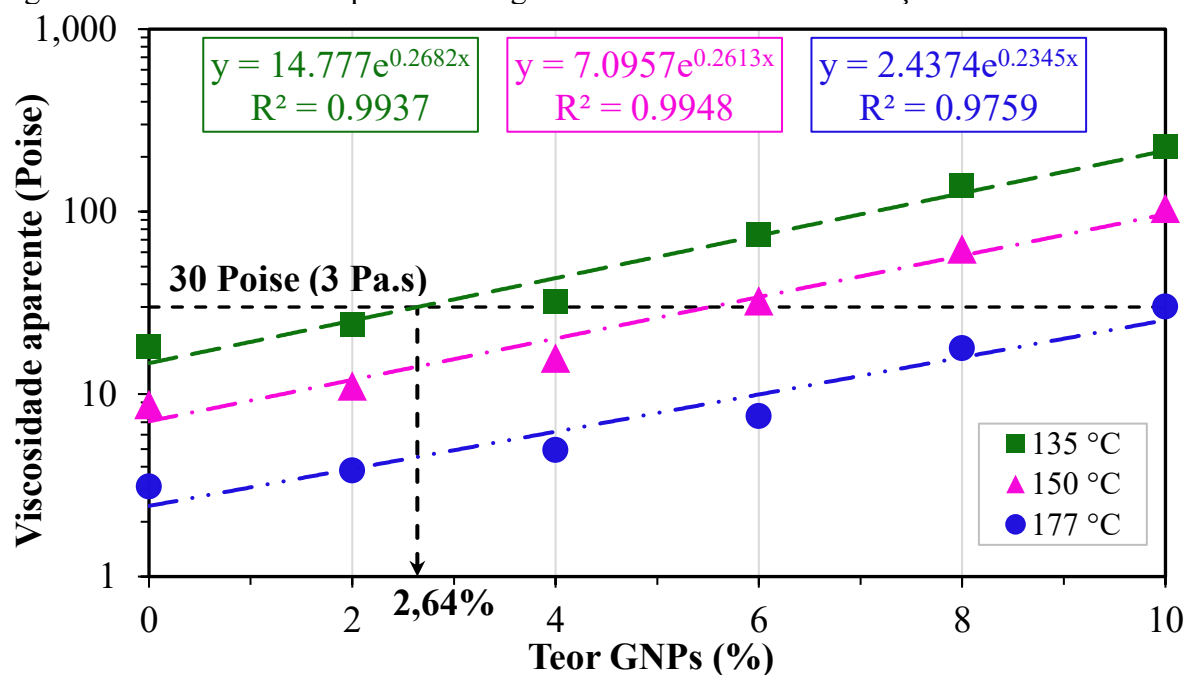
Pelos resultados obtidos, todos os ligantes asfálticos liquidaram valores muito reduzidos de variação de massa face ao limite de 1,0% definido pela norma AASHTO T 240 (AASHTO, 2021) e pela Resolução nº 897 da Agência Nacional de Petróleo (ANP, 2022). A maior variação foi apresentada pelo compósito 10%GNPs, totalizando 0,32%. Em suma, a incorporação das GNPs não se responsabilizou por alterações significativas de massa durante o processo de envelhecimento a curto prazo do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E.

4.2.3.2 Viscosidade Aparente

Exibe-se na Figura 4.13 o comportamento da viscosidade aparente do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E em função dos teores de incorporação das nanopartículas de grafeno, nas temperaturas de 135 °C, 150 °C e 177 °C.

De acordo com a Figura 4.13, observa-se que a incorporação das GNPs resulta no acréscimo da viscosidade aparente em todas as temperaturas investigadas, mais expressivo quanto menor a temperatura de ensaio. Ao se comparar o compósito 4%GNPs, por exemplo, com o ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E), os aumentos percentuais foram de aproximadamente 76%, 79% e 58% para as temperaturas de 135 °C, 150 °C e 177 °C, respectivamente.

Figura 4.13 - Viscosidade aparente do ligante Poliflex 60/85-E em função do teor de GNPs.



Fonte: Autor (2023).

A alteração reológica provocada pela incorporação das nanopartículas ratifica a maior resistência ao fluxo dos compósitos produzidos, devido sobretudo a duas características das GNPs, quais sejam sua grande área de superfície específica, atingindo 16,619 m²/g, comparáveis a de estudos como os de Han *et al.* (2018), Yang *et al.* (2019), Liu *et al.* (2021) e Adamu *et al.* (2022), e a alta capacidade de absorção das frações de menor massa molecular do asfalto, o que, segundo Wang *et al.* (2018), leva à citada resistência ao escoamento.

No estudo de Wu *et al.* (2022), que nanomodificaram com GNPs um ligante PG 76-22 já modificado por SBS, comenta-se que a estrutura de reticulação da fase polimérica consegue ser melhor desenvolvida nos asfaltos modificados pelas GNPs, aumentando assim a viscosidade e inibindo a migração livre das nanopartículas, sobretudo em altas temperaturas. Os autores ainda chamam atenção para a formação de uma estrutura intercalada, responsável pela redução de mobilidade das cadeias moleculares do ligante, condição que reforça os resultados de microscopia óptica e de difratometria de raios-X discutidos anteriormente.

Sob o ponto de vista de usinagem e compactação, uma das restrições impostas para quem segue os protocolos do programa SUPERPAVE consiste no limite de 3,0 Pa.s (30 Poise), a 135 °C, especificado com o intuito de propiciar ao material produzido um nível adequado de bombeamento e trabalhabilidade (ASPHALT INSTITUTE, 2012; WAHHAB & HABIB, 2016). Preconizando este critério, observa-se na Figura 4.13 a consolidação do teor de 2,64%GNPs, de sorte que teores superiores a este implicariam em elevados dispêndios,

sobretudo do ponto de vista energético, necessários para atingir as temperaturas de usinagem e compactação de possíveis misturas asfálticas, devido à exagerada viscosidade do material resultante. No trabalho de Wu *et al.* (2022), o teor-limite concernente à esta restrição de 3,0 Pa.s correspondeu a 1,5%GNPs. A seguir, a Tabela 4.6 distingue as temperaturas de trabalho (usinagem e compactação) face aos teores de GNPs investigados, em conjunto com o teor-limite de 2,64%GNPs, adicionado com base na linha de tendência.

Tabela 4.6 - Temperaturas de trabalho para o ligante de referência e compósitos.

Teor GNPs (%)	Mínima de compactação (°C)	Faixa de mistura (°C)	Mistura ideal (°C)
0%	145,0	160 – 165	162,5
2%	150,5	165,5 – 170	168
2,64%	155,5	170 – 175	173
4%	157	172,5 – 177	175
6%	169	177 – 177	177
8%	177	177 – 177	177
10%	177	177 – 177	177

Fonte: Autor (2023).

Balizando-se pelo teor de 2,64%GNPs, comprova-se, pela Tabela 4.6, que ambas as temperaturas de usinagem ideal e mínima de compactação acresceram de 10,5 °C em relação às temperaturas de trabalho do ligante de referência. Os casos onde a temperatura de 177 °C foi fixada obedecem às indicações do certificado de análises da CBB Asfaltos (CBB Asfaltos, 2022) e da norma DNIT 031/2006 – ES (DNIT, 2006), que advertem a exceção da citada temperatura por degradação e envelhecimento acelerados do material.

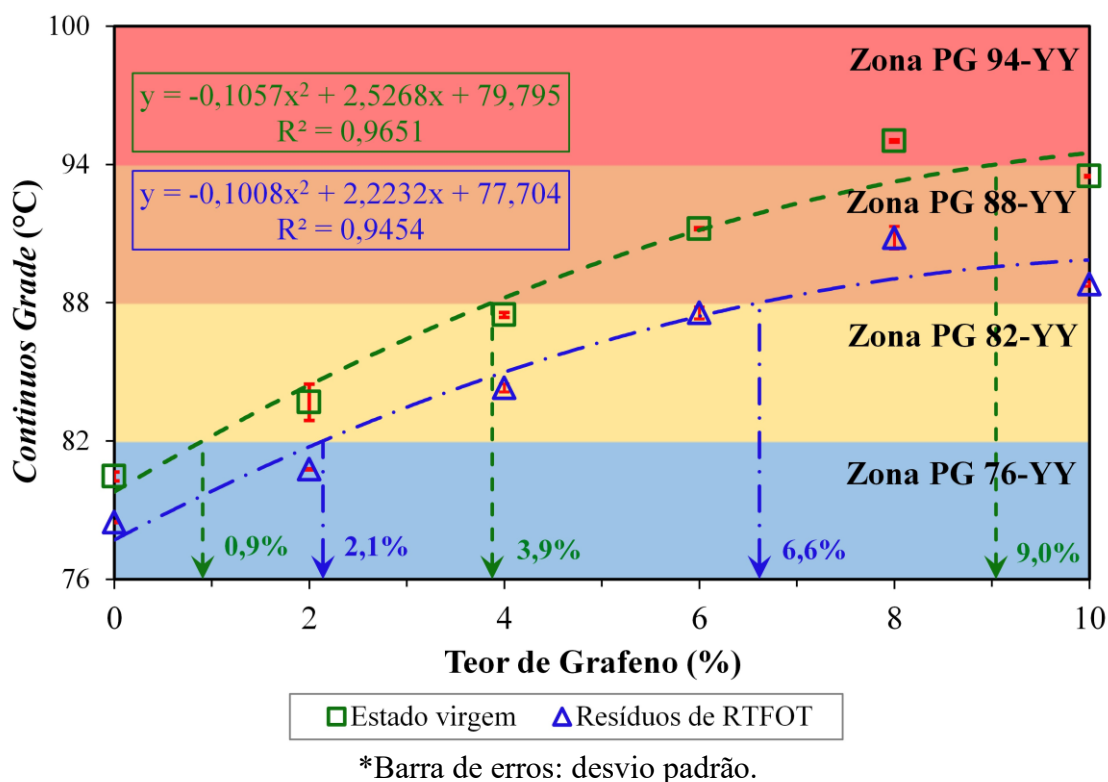
Sob esse ponto de vista, verifica-se a impossibilidade de se trabalhar com teores elevados de GNPs (acima de 4%), uma vez que as temperaturas de trabalho requeridas seriam muito elevadas, esbarrando por um lado, na restrição técnica e, por outro, na provável impraticabilidade dos procedimentos de usinagem e compactação. Outros autores como Yang, Zhou & Kang (2020) relataram situação de notável semelhança. Pelo caráter decisivo, em particular no que diz respeito aos critérios SUPERPAVE, a viscosidade aparente ponderou forte influência na definição do teor de projeto das GNPs para produção das misturas asfálticas.

4.2.3.3 Avaliação do Desempenho em Altas Temperaturas (*Performance Grade – PG*) e Suscetibilidade à Deformação Permanente

Classificou-se o ligante Poliflex 60/85-E e os compósitos com GNPs com base no desempenho em altas temperaturas nas condições virgem e envelhecida a curto prazo (RTFOT).

Os resultados são exibidos na Figura 4.14. No Apêndice A, apresenta-se o comportamento do parâmetro $|G^*|/\text{sen } \delta$ para as diferentes temperaturas de ensaio.

Figura 4.14 - Evolução do *Continuous Grade* do ligante de referência e dos compostos com enquadramento nas zonas de classificação PG.



Fonte: Autor (2023).

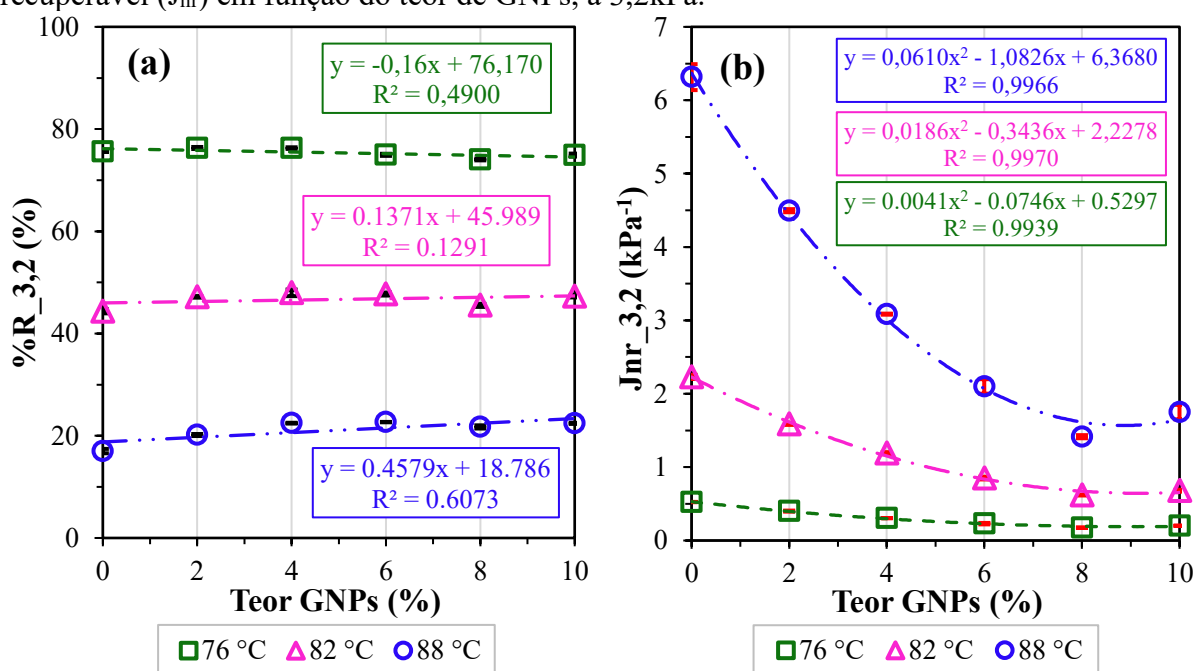
Segundo a análise dos dados apresentados na Figura 4.14, as curvas de evolução da temperatura estimada de falha (*continuous grade*) dos compostos virgens e envelhecidos descrevem comportamentos similares, com um pico de desempenho alcançado pelo composto 8%GNPs, aproximando-se da tendência esboçada nos resultados de Liu *et al.* (2021) e Wang *et al.* (2022), que avaliaram a incorporação de GNP em ligantes com matriz SBS-polimérica. Confrontando este teor com o ligante de referência, na condição virgem, o *continuous grade* acresceu de 14,5 °C, elevando-se de 80,5 °C para 95,0 °C. Em termos de grau PG, o ligante Poliflex 60/85-E e o composto com 8% de GNP classificam-se como ligantes PG 76-YY e PG 94-YY, respectivamente.

Situação semelhante ocorre para os resíduos de RTFOT das formulações citadas, porém com um acréscimo de 12,3 °C (evolução de 78,5 °C para 90,8 °C) da temperatura estimada de falha. Quanto ao grau PG, os efeitos do envelhecimento a curto prazo mantiveram os resíduos RTFOT do ligante de referência na classificação PG 76-YY, embora tenham rebaixado o composto 8%GNPs à classe PG 88-YY.

A fim de situar novas projeções, as curvas de tendência apontam que, para o estado virgem, as classificações PG 82-YY, 88-YY e 94-YY correspondem aos teores de incorporação de 0,9%, 3,9% e 9,0%, ao passo que para os resíduos de RTFOT, as classificações PG 82-YY e 88-YY são representativas dos teores 2,1% e 6,6%. Para se ter ideia do grau PG alusivo ao teor de 2,64%, suscitado na análise de viscosidade aparente, pode-se projetá-lo nas curvas de tendência da Figura 4.14. O resultado indica a classificação PG 82-YY em ambas as condições de análise (virgem e envelhecida).

Após a determinação do grau de desempenho dos compósitos em teste, avaliou-se também a suscetibilidade à deformação permanente destes. As temperaturas programadas no ensaio de Fluência e Recuperação sob Múltiplas Tensões (*Multiple Stress Creep Recovery – MSCR*) acompanharam as temperaturas altas do grau PG definidas anteriormente. Nas Figuras 4.15(a) e 4.15(b), encontram-se os resultados brutos de percentual de recuperação (%R) e compliância não-recuperável (J_{nr}) consolidados para os compósitos avaliados nas temperaturas de 76 °C, 82 °C e 88 °C, sob o nível de tensão de 3,2 kPa.

Figura 4.15 - Variação do (a) percentual de recuperação (%R) e da (b) compliância não-recuperável (J_{nr}) em função do teor de GNPs, a 3,2kPa.



*Barra de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

De acordo com a Figura 4.15(a), a adição das GNPs ao ligante Poliflex 60/85-E não conseguiu promover, de forma significativa, a ascensão da resposta elástica denotada pelo parâmetro $\%R_{3,2}$ no maior nível de tensão. Os melhores desempenhos frente ao ligante de

referência foram apresentados pelo compósito 4%GNPs, com um aumento de 0,9% e 8,2%, a 76 °C e 82 °C, respectivamente, e pelo compósito 6%GNPs, elevando em 33,3% o parâmetro %R do ligante Poliflex 60/85-E, a 88 °C.

Atestou-se comportamento equivalente em estudos desenvolvidos por Moreno-Navarro *et al.* (2018), Yang *et al.* (2019), Liu *et al.* (2021) e Wu *et al.* (2022), onde os dois últimos trabalharam com nanomodificações de ligantes com SBS por GNPs. Chen *et al.* (2020), em contrapartida, obtiveram uma melhora de 91,2% do percentual de recuperação elástica no nível de tensão de 3,2 kPa. Esse aprimoramento marcante pode ser claramente atribuído aos efeitos provocados pela atuação combinada de 0,05% de GNPs e 18% de pó de borracha no ligante PEN 60/80 utilizado pelos pesquisadores.

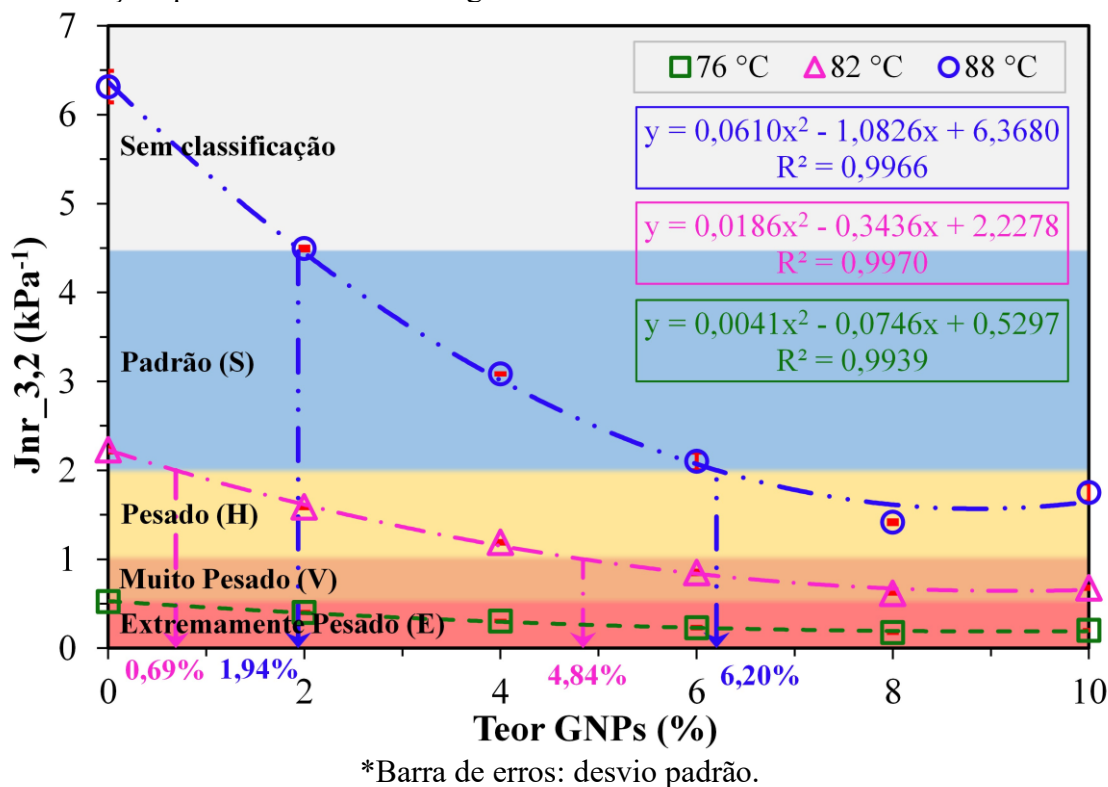
Em contrapartida, as GNPs reduzem a suscetibilidade à deformação permanente do ligante Poliflex 60/85-E à medida em que se acresce o teor de incorporação, haja vista a evolução do parâmetro $J_{nr,3,2}$ ilustrada na Figura 4.15(b). O efeito é mais drástico ao se acrescer a temperatura de ensaio. A nanocarga também contribui para a redução das deformações não-recuperáveis acumuladas na matriz asfáltica, consoante as curvas de *creep-recovery* apresentadas no Apêndice B, para os níveis de tensão e temperaturas de teste programados.

No comparativo entre o ligante de referência e o compósito com menor valor de $J_{nr,3,2}$, qual seja o 8%GNPs, verifica-se uma redução de 66,5%, 72,3% e 77,6% relativo às temperaturas de 76 °C, 82 °C e 88 °C, respectivamente, valores comparáveis àqueles apresentados por Yang *et al.* (2019), Naski, Chopra & Chandrappa (2020), Liu *et al.* (2021) e Hu *et al.* (2022). Para teores superiores a 10%, a tendência de comportamento evidenciada nas curvas do gráfico especula um retorno ao aumento da suscetibilidade à deformação permanente motivado por uma resistência estérica do asfalto que pode ser justificada pelo estado de dispersão não homogêneo das GNPs (WU *et al.*, 2022), condição adversa tonificada inclusive pelos testes de microscopia óptica (seção 4.2.1.1).

Com relação à sensibilidade dos materiais ao nível de tensão, representada pelo parâmetro $J_{nr,diff}$, verificou-se em unanimidade a transposição do limite de 75%. Entretanto, observou-se que os teores de 2% e 4% foram capazes de diminuir a sensibilidade do ligante Poliflex 60/85-E à passagem do nível de tensão de 0,1 kPa para 3,2 kPa, em todas as temperaturas de análise. Caso semelhante ocorreu nas pesquisas de Broering (2020) e Manfro (2022), que investigaram o mesmo ligante, todavia com nanomateriais diferentes (nanoalumina e nanocarbonato de cálcio, respectivamente). Wu *et al.* (2022) apresentaram tendência contrária, a favor do limite.

A partir dos valores de $J_{nr3,2}$, enquadrou-se o ligante de referência e os compósitos na classificação de tráfego alinhavada pela AASHTO M 332 (2020). Tais resultados estão dispostos na Figura 4.16.

Figura 4.16 - Curvas de desempenho do ligante Poliflex 60/85-E e dos compósitos enquadradas na classificação quanto ao nível de tráfego.

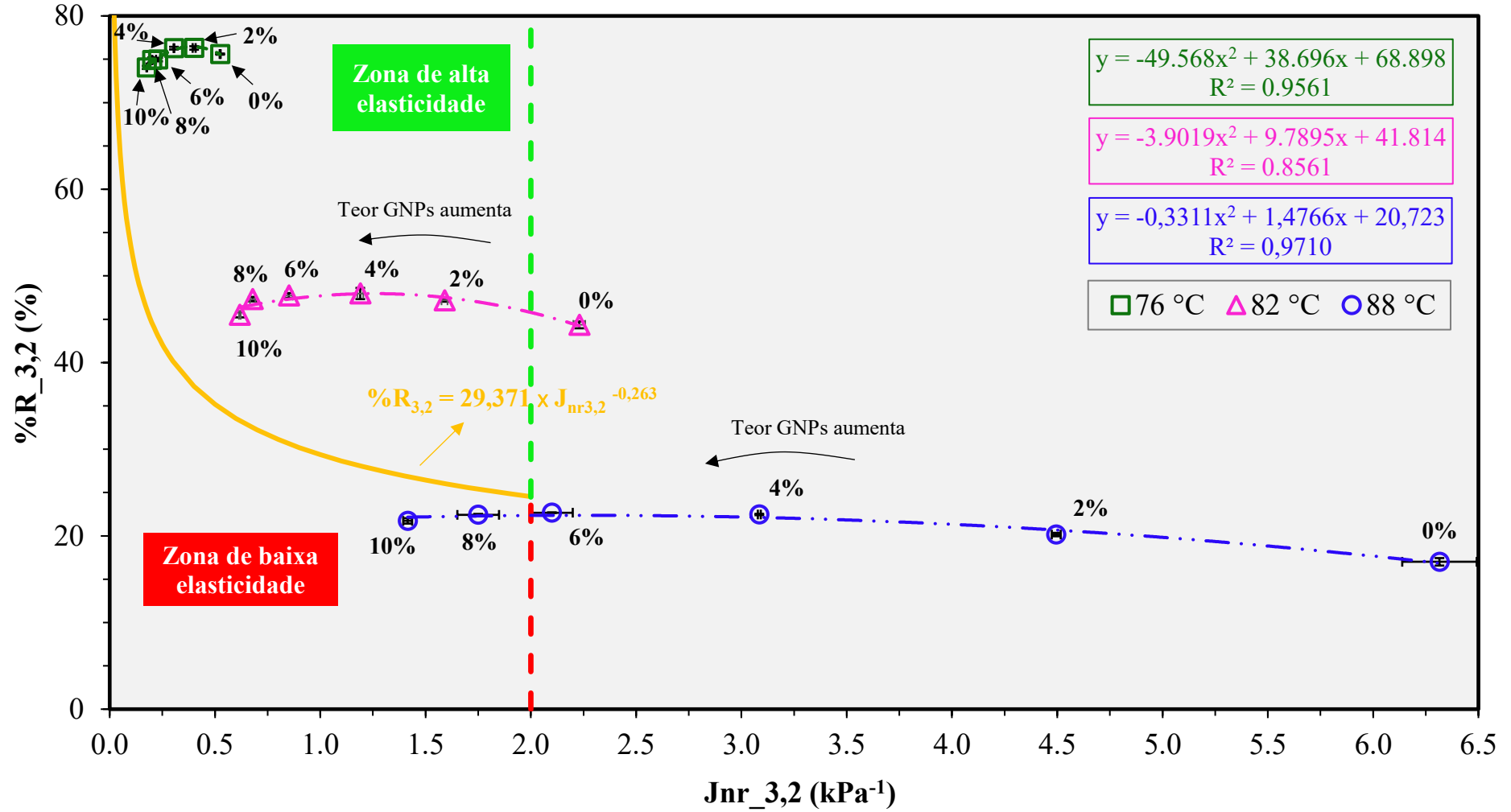


Fonte: Autor (2023).

Em geral, as curvas indicam uma tendência de maior resistência ao tráfego, notadamente para as temperaturas de 82 °C e 88 °C. Em teste a 76 °C, os compósitos mantiveram ótimo desempenho, praticamente todos enquadrados na classificação de tráfego “extremamente pesado” (*Extremely Heavy – E*). Para a temperatura de 82 °C, as amostras progrediram da classificação “padrão” (*Standard – S*) para “pesado” (*Heavy – H*) a partir do teor de incorporação de 0,69%, e para “muito pesado” (*Very Heavy – V*) doravante o teor de 4,84%, mantendo-se ali até o compósito 10%GNPs. Em se tratando da temperatura de 88 °C, os compósitos evoluem em performance saindo da zona sem classificação para “padrão” (S), a partir do teor de 1,94%, e para “pesado” (H), a contar do teor de 6,2%, sem mais progressões.

Comparou-se também o posicionamento dos pares ordenados ($J_{nr3,2}$, $\%R_{3,2}$) frente às zonas de alta e baixa elasticidade sublinhadas nas normas AASHTO R 92 (2018) e AASHTO T 350 (2019). A Figura 4.17 apresenta os resultados para o ligante asfáltico de referência e compósitos.

Figura 4.17 - Compliância não-recuperável (J_{nr}) versus percentual de recuperação (%R) da matriz asfáltica de Poliflex 60/85-E em função do teor de incorporação das GNPs, a 3,2 kPa.



*Barra de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

Primeira vista da Figura 4.17 permite verificar que todas as curvas apresentam comportamento parabólico, sugerindo um pico de desempenho quanto ao percentual de recuperação elástica. Em detalhe, a coincidência entre máxima recuperação elástica (%R) e depreciação considerável do parâmetro J_{nr} ocorre no intervalo de 2% a 4% de GNPs, alusivo à temperatura de 76 °C, e 2% a 6% para as temperaturas de 82 °C e 88 °C, faixas compreensivas inclusive do teor-limite evidenciado na análise de viscosidade aparente (2,64%GNPs).

Concernente à temperatura de 76 °C, todos os compósitos locaram-se na zona de alta elasticidade. Para 82 °C, situação semelhante, com exceção do ligante de referência que fica isento de classificação, pois dispensa, segundo a norma AASHTO R 92 (2018), um valor mínimo de %R para J_{nr} superior a 2 kPa⁻¹. Quanto à temperatura de 88 °C, somente os compósitos 8%GNPs e 10%GNPs apassivaram-se de classificação em zona de baixa elasticidade. Os demais (0%GNPs a 6%GNPs) superaram o limite de $J_{nr} = 2$ kPa⁻¹. Em suma, pelos resultados de grau de desempenho, percentual de recuperação e compliância não-recuperável ora apresentados, é possível comprovar que a incorporação criteriosa de nanoplacas de grafeno contribui para a melhoria do desempenho reológico do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E, sobretudo em condições de serviço que preveem a ocorrência de altas temperaturas.

4.2.3.4 Tolerância ao Dano por Fadiga

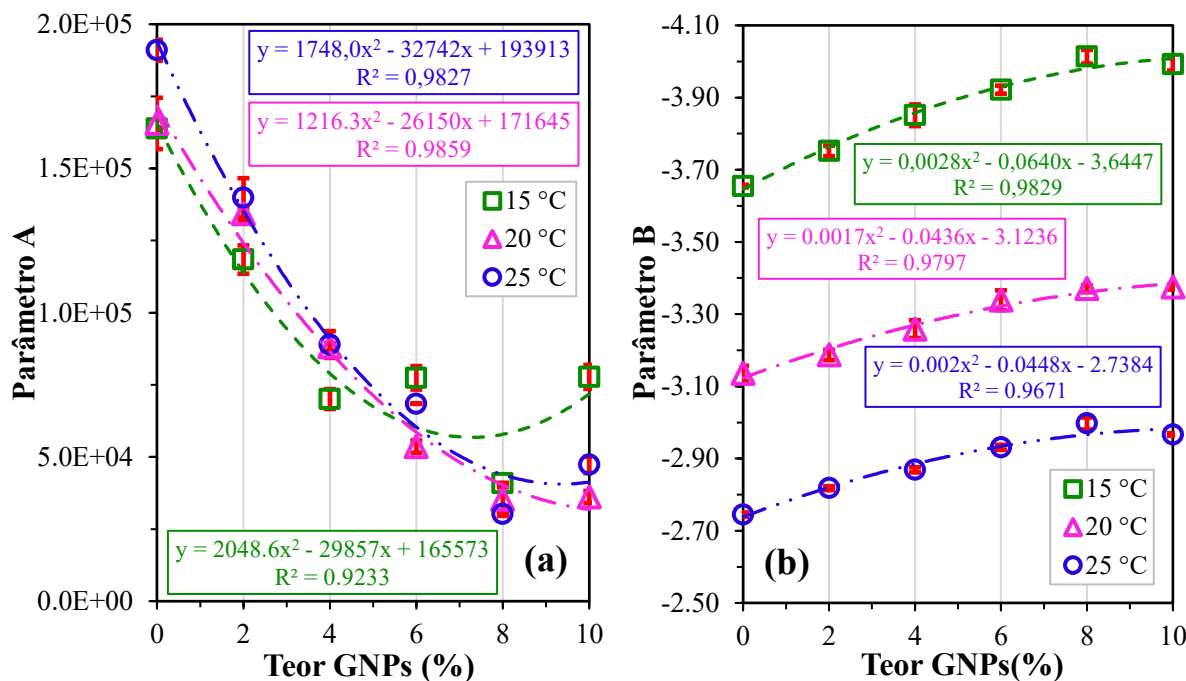
Apresenta-se, na Figura 4.18, os resultados dos parâmetros A e B obtidos via testes de varredura de amplitude linear (LAS) para as amostras do ligante Poliflex 60/85-E e dos compósitos com teor crescente de GNPs, nas temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C.

Ante ao exposto na Figura 4.18(a), a análise global do comportamento do parâmetro A descreve uma redução progressiva da integridade do material até o acréscimo de 8% de GNPs, com uma tendência de recomposição a partir do teor de 10%, para todas as temperaturas de análise. Contudo, qualquer teor de incorporação debilita a integridade do ligante de referência, perfazendo reduções de 75%, 79% e 84%, nas temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente, ao se estabelecer o comparativo entre a amostra de referência e o compósito 8%GNPs, que atingiu o valor mínimo do parâmetro A. Tendência similar de comportamento foi experimentada por Broering (2020).

No caso do parâmetro B, verifica-se nas curvas da Figura 4.18(b), que as GNPs elevam discretamente a sensibilidade do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E ao nível de deformação, mais uma vez com o teor de 8% aparecendo como percentual de maior representatividade no

acréscimo da tendência, totalizando um aumento de aproximadamente 9,8%, 7,5% e 9,2%, respeitante às temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, nesta ordem.

Figura 4.18 - Parâmetros A e B dos ligantes asfálticos analisados via ensaios LAS.



*Barra de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

Quanto ao efeito do estado térmico, percebe-se, de maneira geral, que o acréscimo da temperatura impele maiores valores do parâmetro A e menores valores do parâmetro B, o que implica, por um lado, em maior preservação da integridade dos compósitos e, por outro, menor sensibilidade dos materiais ao nível de deformação. De posse destes resultados, a Tabela 4.7 traz as estimativas dos números de ciclos suportados pelas formulações perquiridas face aos níveis de deformação de 1%, 2,5%, 5%, 10% e 15%, nas temperaturas de ensaio de 15 °C, 20 °C e 25 °C, tendo sido adicionado o teor de 2,64%GNPs segundo a linha de tendência geral.

Consoante os dados apresentados na Tabela 4.7, atesta-se que a tolerância ao dano de todos os ligantes asfálticos pesquisados é reduzida tanto com o aumento do teor de GNPs quanto com a amplitude de deformação, condição salientada por Han *et al.* (2018), Broering (2020) e Manfro (2022). Nota-se, todavia, uma restauração da resistência ao dano quando da passagem do teor de 8%GNPs para 10%GNPs, como era de se esperar, acompanhando a tendência apresentada no comportamento do parâmetro A. Na tentativa de compreender esta inversão de comportamento, pressupõe-se uma certa dispersão do nanomaterial até o teor de 8%GNPs, onde a partir daí, os aglomerados de nanopartículas sobrecarregam a matriz polimérica, notadamente

Tabela 4.7 - Estimativa do número de ciclos em função do teor de GNPs, da amplitude de deformação aplicada e da temperatura de teste.

Ligante Asfáltico	15 °C				
	1%	2,5%	5%	10%	15%
0%GNPs	163.881	5.757	457	36	8
2%GNPs	118.426	3.806	283	21	5
2,64%GNPs	101.029	3.123	225	16	3
4%GNPs	70.072	2.058	143	10	2
6%GNPs	77.418	2.129	141	10	2
8%GNPs	40.882	1.034	64	4	1
10%GNPs	77.752	2.004	126	8	2
Ligante Asfáltico	20 °C				
	1%	2,5%	5%	10%	15%
0%GNPs	165.617	9.357	1.064	121	34
2%GNPs	134.290	7.242	795	87	24
2,64%GNPs	111.087	5.775	617	66	18
4%GNPs	88.095	4.449	465	49	13
6%GNPs	53.576	2.516	249	25	6
8%GNPs	35.271	1.609	156	15	4
10%GNPs	36.124	1.640	158	15	4
Ligante Asfáltico	25 °C				
	1%	2,5%	5%	10%	15%
0%GNPs	190.999	15.446	2.304	344	113
2%GNPs	139.904	10.582	1.501	213	68
2,64%GNPs	119.657	8.848	1.234	172	54
4%GNPs	88.978	6.421	879	120	38
6%GNPs	68.438	4.666	612	80	24
8%GNPs	30.196	1.938	243	30	9
10%GNPs	47.266	3.119	399	51	15

Fonte: Autor (2023).

para o compósito 10%GNPs, de tal maneira a ponto de fazê-lo apresentar um comportamento próximo ao de uma matriz com teor efetivamente inferior. Para altos teores de incorporação, Su *et al.* (2022) argumentam que, ao serem compatibilizadas em matrizes poliméricas, as GNPs passam a apresentar uma tendência totalmente proclive à aglomeração. Na condição de agrupamento, as nanopartículas podem se comportar de modo semelhante ao grafite, que é conhecido por ter efeito lubrificante. É possível verificar esta inversão também nos resultados dos ensaios de determinação do grau de desempenho (classificação PG, seção 4.2.3.3, Figura 4.14 e fator $|G^*|/\sin \delta$, Apêndice A) e MSCR (J_{nr} , seção 4.2.3.3, Figura 4.15(b) e curvas de compliância, Apêndice B).

Ao prosseguir com a análise, tomando-se como exemplo comparativo a amplitude de deformação de 15% que, segundo Chen, Zhang & Bahia (2021) evidencia boa correlação com o desempenho à fadiga de misturas asfálticas não-modificadas, os compósitos 2,64%GNPs e

8%GNPs demonstraram reduções percentuais da tolerância ao dano da ordem de 47% e 88%, respectivamente, relativo ao ligante de referência, a 20 °C.

Na contramão dos resultados ora discutidos, Adnan *et al.* (2021) observaram tendência inversa utilizando nanomaterial e ligante asfáltico diferentes, isto é, com aumento da tolerância ao dano para os teores de incorporação de 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de óxido de grafeno (GO) na matriz de um ligante PEN 60/70. Destaca-se que o compósito 2%GO denotou maior valor de vida de fadiga, registrando um acréscimo de 128% e 36,5%, para os níveis de deformação de 2,5% e 5%, respectivamente. Na passagem para o último teor analisado (2,5%GO), houve queda do número de ciclos resistidos, mas ainda assim maior que o número de ciclos resistido pelo ligante de referência.

Em estudo reológico de ligante modificado por SBS e GNPs estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP), Liu *et al.* (2021a) testemunharam que o teor de máximo aproveitamento aproximou-se de 1%, devido a maior vida de fadiga obtida. Para os teores de 1,5% e 2%PVP_GNPs, acirrou-se uma queda da resistência ao dano, levando a um valor inferior inclusive àquele testificado pelo ligante de referência. Como justificativa, alertou-se para o fato de que asfaltos altamente rígidos não conseguem resistir efetivamente ao dano imposto pelas solicitações cíclicas, resultando na atenuação da vida de fadiga (LIU *et al.*, 2021; BHAT & MIR, 2021). Caso similar foi abordado em trabalho posterior levado a cabo por Liu *et al.* (2021b), desta vez com um ligante PG 64-22 modificado com teores de 0,5%, 1,0% e 2% de um composto híbrido constituído por GNPs e negro de fumo.

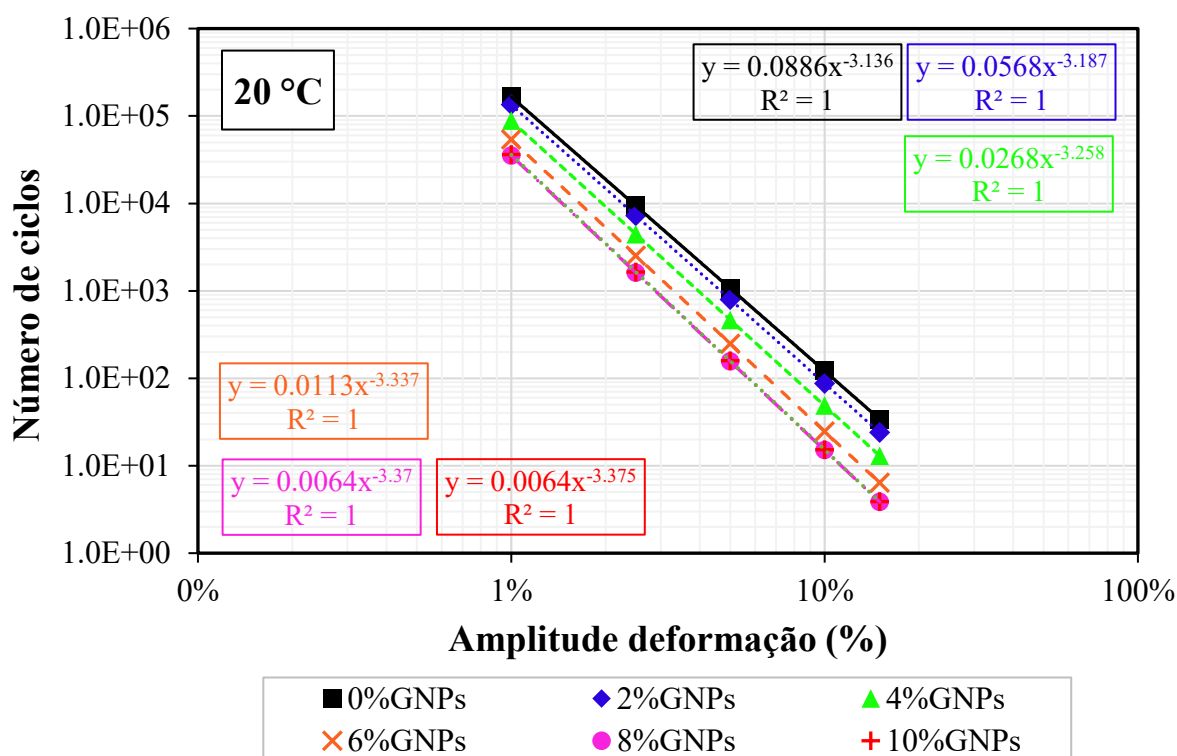
Em síntese, os compósitos indicaram que qualquer porcentagem de GNPs deprecia a tolerância ao dano do ligante Poliflex 60/85-E, não sendo possível observar teores que pudessem acusar um aproveitamento positivo, pelo menos não na faixa pesquisada (2% a 10%GNPs). Tais resultados anseiam pela confirmação da tendência discutida, em particular no que diz respeito aos ensaios de fadiga sob flexão alternada em 4 pontos, abordados em seção futura, que podem fomentar discussões quanto à capacidade do ensaio LAS em predizer o desempenho relacionado à fadiga de misturas asfálticas modificadas.

Nesta direção, ressalta-se que, atualmente, a comunidade científica ainda não entrou em consenso para sentenciar a correta predição do LAS quanto à contribuição do ligante asfáltico para o desempenho à fadiga de misturas asfálticas, principalmente as nanomodificadas. Além disso, diferentes métodos de cálculo e procedimentos técnicos estão sendo utilizados para a realização do citado ensaio.

4.2.3.4.1 Fator de Fadiga dos Compósitos Asfálticos

Considerando a tolerância ao dano por fadiga dos ligantes asfálticos, discutida na seção anterior, a Figura 4.19 mostra os modelos de fadiga ($N_f = A(\gamma_{max})^B$) em função da amplitude de deformação, a 20 °C. Ainda, a Tabela 4.8 apresenta o fator de fadiga do ligante asfáltico (FFL) de referência e dos compósitos produzidos com os diferentes teores de GNPs, onde maiores valores indicam uma maior tolerância ao dano por fadiga.

Figura 4.19 - Modelos de fadiga das composições avaliadas segundo ensaio LAS, a 20 °C.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 4.8 - Fator de fadiga dos ligantes asfálticos.

Ligante Asfáltico	Fator de fadiga (FFL)
0%GNPs	1,334
2%GNPs	1,296
2,64%GNPs	1,278
4%GNPs	1,245
6%GNPs	1,175
8%GNPs	1,099
10%GNPs	1,127

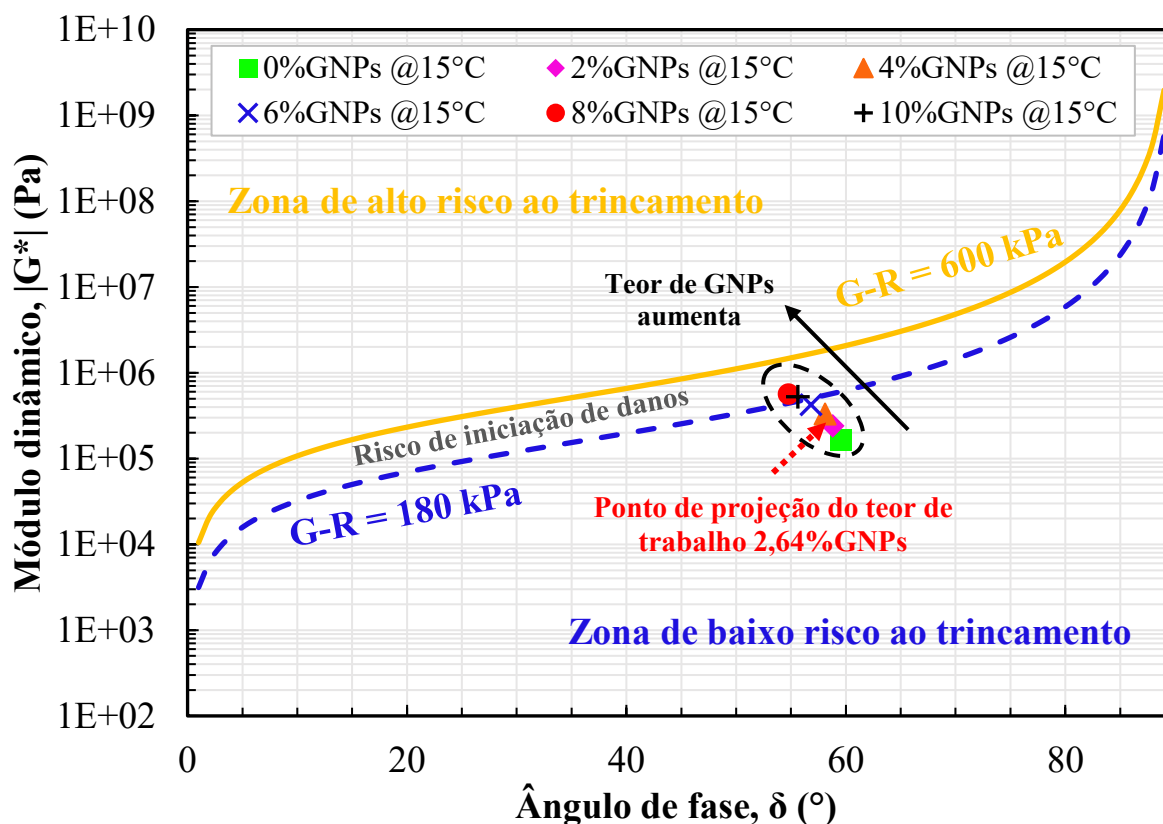
Fonte: Autor (2023).

Em geral, a tendência obtida para o fator de fadiga dos ligantes avaliados acompanhou aquela apresentada pela tolerância ao dano determinada à luz da teoria S-VECD, com a depreciação do fator à medida em que se acresce o teor de GNPs. No comparativo com a matriz polimérica não modificada (0%GNPs), o compósito 8%GNPs apresentou o menor valor de FFL, apontando uma redução da ordem de 17,62%. Em adição, a passagem do FFL do compósito 8%GNPs para o 10%GNPs assinalou a mesma inversão de comportamento exibida na tolerância ao dano discutida anteriormente na seção 4.2.3.4.

4.2.3.5 Análise do Parâmetro Glover-Rowe

A Figura 4.20 ilustra a predisposição do ligante Poliflex 60/85-E e dos compósitos ao risco de trincamento. Pelo gráfico, a formulação de referência e os compósitos 2%GNPs, 4%GNPs e 6%GNPs inserem-se na zona de baixo risco de trincamento, avançando paulatinamente à região de iniciação de danos.

Figura 4.20 - Parâmetro G-R médio do ligante de referência e compósitos.



Fonte: Autor (2023).

O compósito 6%GNPs, por sua vez, encontra-se bem próximo do limite inferior que separa a zona de baixo risco ao trincamento e a região de iniciação de danos ($G-R = 180 \text{ kPa}$) e

as formulações 8%GNPs e 10%GNPs ultrapassam o limite da zona de baixo risco ao trincamento, ficando completamente inseridos em tal região. Ressalta-se que o compósito 2,64%GNPs, projetado com base na tendência observada, ainda fica na zona de baixo risco ao trincamento. Nenhum dos compósitos ultrapassou o limite superior que inicia a zona de alto risco ao trincamento ($G-R = 600$ kPa).

A plotagem no espaço de Black facilita visualizar que, à medida em que se aumenta o percentual de incorporação das GNPs, menor é o ângulo de fase e maior o módulo dinâmico $|G^*|$ do compósito produzido. Esta condição é representativa do bloqueio da propagação de tensões internas na estrutura interna do asfalto, devido ao incremento da rigidez, aumentando o risco de formação de trincas (YANG *et al.*, 2019).

Liu *et al.* (2021b) presenciaram reação parecida ao investigar o efeito da incorporação paralela entre grafeno e negro de fumo na probabilidade de risco ao trincamento de um ligante PG 64-22 via parâmetro Glover-Rowe. Em suma, conclamou-se que a adição coibida dos modificadores (0,5%) provocou ganhos moderados na resistência ao trincamento do ligante avaliado e os teores superiores (1% e 2%) comprometeram, em certo nível, tal propriedade.

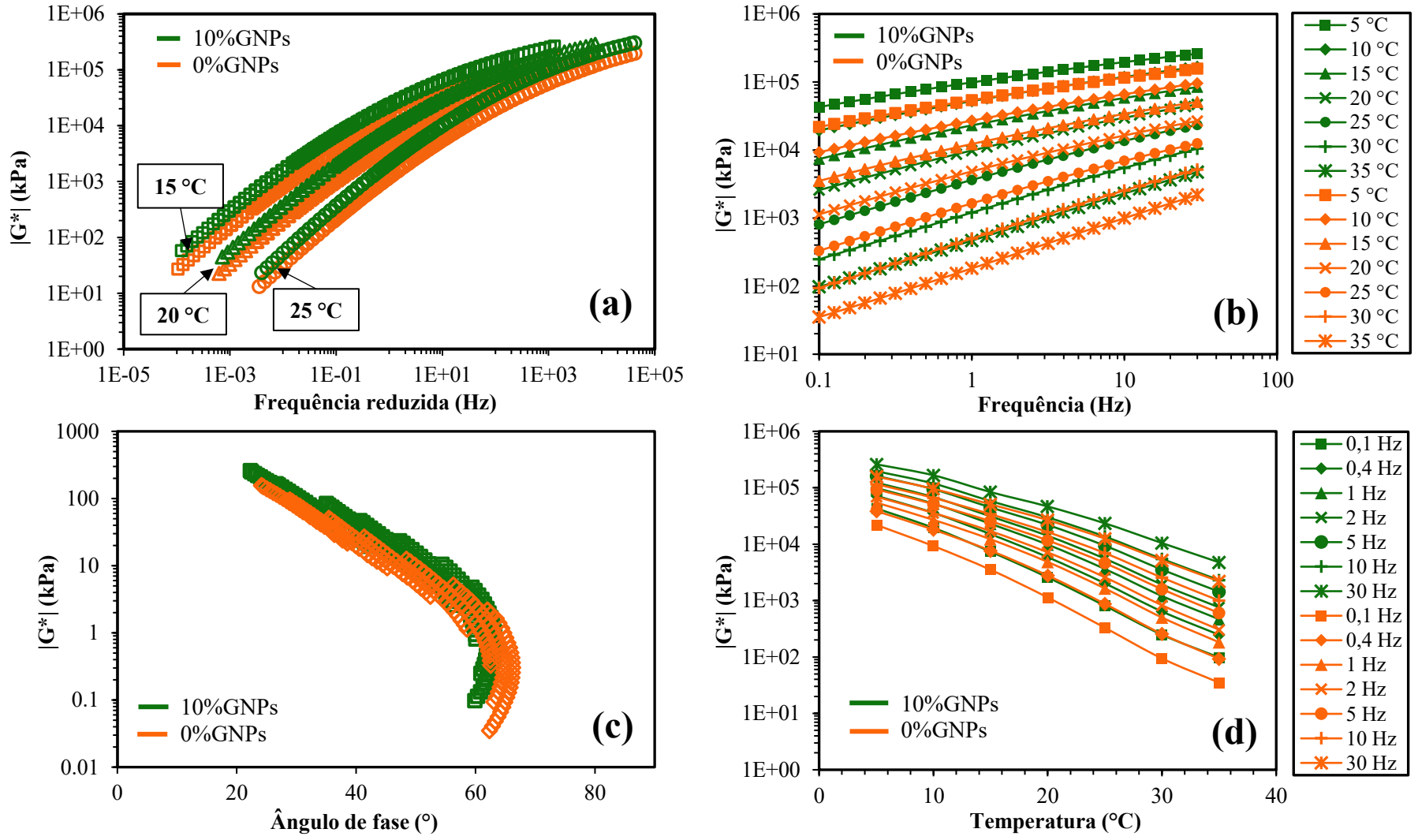
De certa forma, os resultados dos parâmetros G-R apresentados pelos compósitos em teste convergem aos resultados dos ensaios de varredura de amplitude linear (LAS), insinuando desempenho inferior da resistência ao trincamento à medida em que se aumenta o teor de incorporação. Chen & Bahia (2022) apontam para uma possível correlação entre o parâmetro Glover-Rowe obtido a 15 °C e 0,005 rad/s e a vida de fadiga auferida em ensaios LAS para 15% de nível de deformação, mas que não é objeto de análise da pesquisa em pauta.

4.2.3.6 Comportamento Reológico dos Compósitos em Temperaturas Intermediárias

As alterações provocadas pelas GNPs na reologia do ligante Poliflex 60/85-E em temperaturas intermediárias foram investigadas a partir das representações gráficas típicas do comportamento reológico. Com estas ferramentas, compara-se na Figura 4.21 os resultados adquiridos para o Poliflex 60/85-E em estado puro e para o compósito 10%GNPs. Demonstra-se, a translação vertical das curvas mestras (Figura 4.21a), das isotérmicas (Figura 4.21b), do espaço de Black (Figura 4.21c) e das isócronas (Figura 4.21d) responsabilizada pelo acréscimo de rigidez para todas as frequências e temperaturas analisadas.

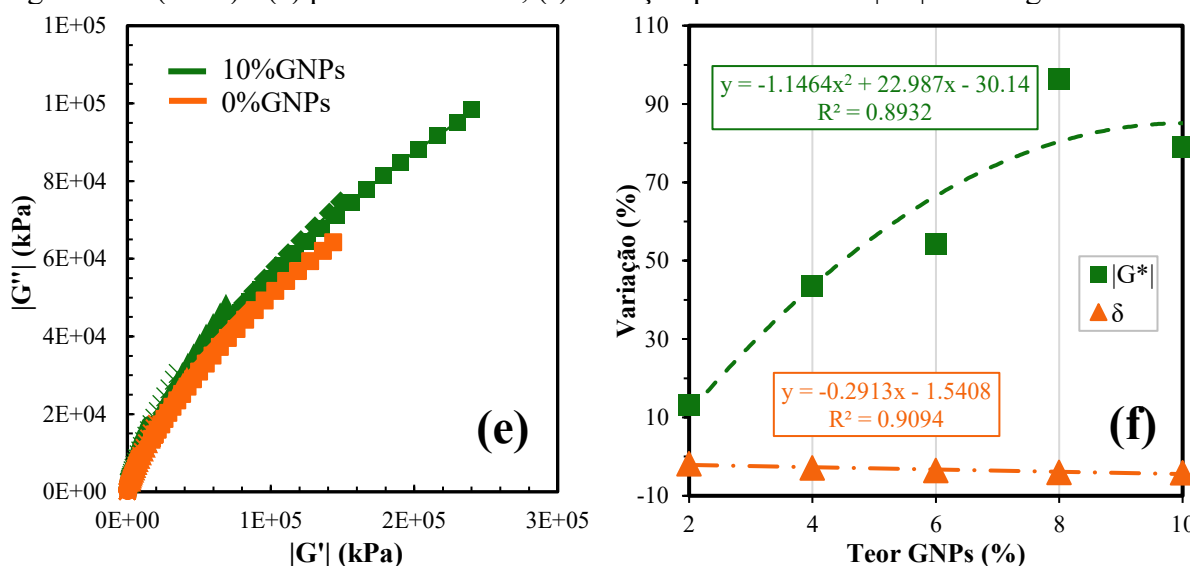
A curva de variação de $|G^*|$, registrada na Figura 4.21(f), descreve seu ponto máximo de rigidez alcançado pelo compósito 8%GNPs, superior ao ligante puro em 96,4%. O efeito das

Figura 4.21 - Representações gráficas do comportamento reológico do Poliflex 60/85-E e do compósito 10%GNPs em temperaturas intermediárias: (a) curva mestra segundo modelo de Christensen-Anderson; (b) curvas isotérmicas; (c) espaço de Black; (d) curvas isócronas.



Fonte: Autor (2023).

Figura 4.21 (cont.) - (e) plano Cole-Cole; (f) variação percentual do $|G^*|$ e do ângulo de fase δ .



Fonte: Autor (2023).

GNPs na defasagem de resposta dos compósitos pode ser verificado na translação horizontal dos pontos constatada no espaço de Black (Figura 4.21c), em conjunto com a curva de variação do parâmetro δ ilustrada na Figura 4.21(f). Nesta última, comprova-se uma redução comedida do ângulo de fase, somente 4,1%, no comparativo entre o ligante de referência e o compósito 10%GNPs. Quanto as frações representadas no plano Cole-Cole (Figura 4.21e), a incorporação de 10% de GNPs define um aumento tanto da componente viscosa (G'') quanto da componente elástica (G') do módulo $|G^*|$, consolidando uma tendência proporcional ao acréscimo de GNPs.

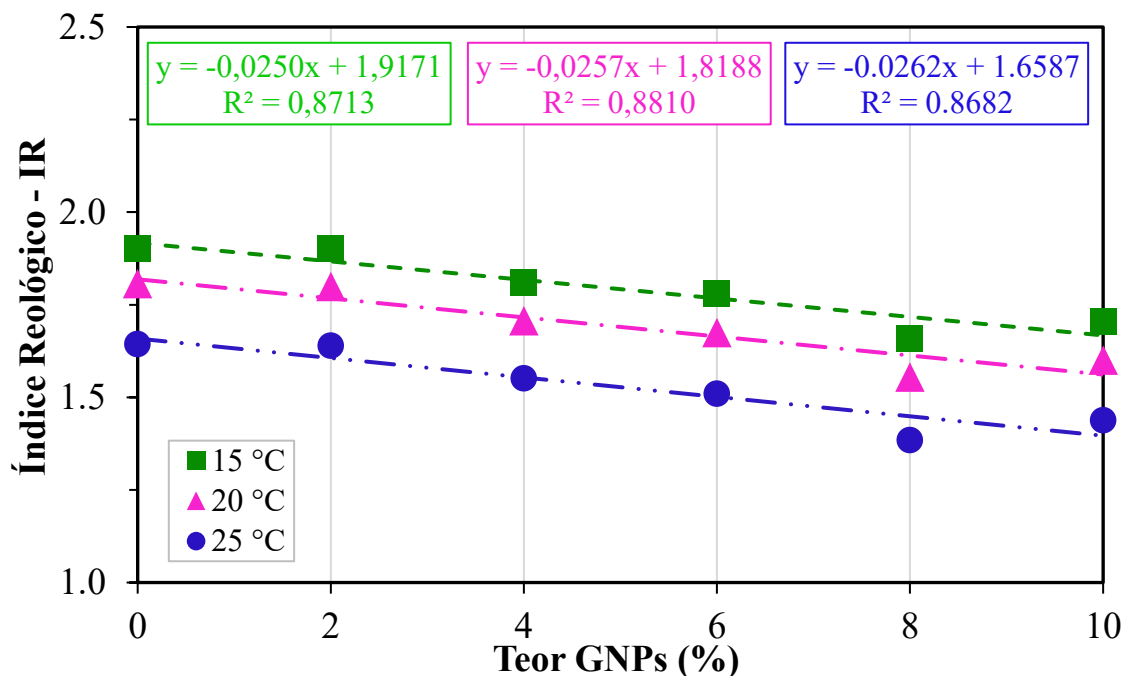
O diagnóstico ora discutido face às representações gráficas em questão não é exclusivo desta pesquisa. Avaliações anteriores enfatizam efeitos notadamente semelhantes, seja por uso de menores teores de GNPs (YANG *et al.*, 2019, CHEN *et al.*, 2020, NASKI, CHOPRA & CHANDRAPPA, 2020; LIU *et al.*, 2021a) ou pela coincidência dos teores averiguados nesta ocasião (YANG, ZHOU & KANG, 2020). Defronte de todos os cenários apresentados, conclui-se que o efeito mais incisivo se deu na ordem de grandeza do módulo $|G^*|$, traduzido no acréscimo incontestável da rigidez dos compósitos. Verificou-se ainda uma sutil atenuação da defasagem de resposta dos materiais investigados, consentânea com o desenvolvimento da tendência ensaiada nos testes de MSCR, em particular nos percentuais de recuperação elástica, a despeito do regime aplicado em temperaturas intermediárias.

4.2.3.7 Resistência ao Envelhecimento

A resistência ao envelhecimento dos ligantes experimentados foi avaliada via os índices reológico (IR) e de envelhecimento (*Aging Index – AI*).

São expostos na Figura 4.22 os valores de índice reológico obtidos para cada teor de incorporação de GNPs e temperatura de referência.

Figura 4.22 - Índice reológico em função do teor de GNPs para as temperaturas de referência.



Fonte: Autor (2023).

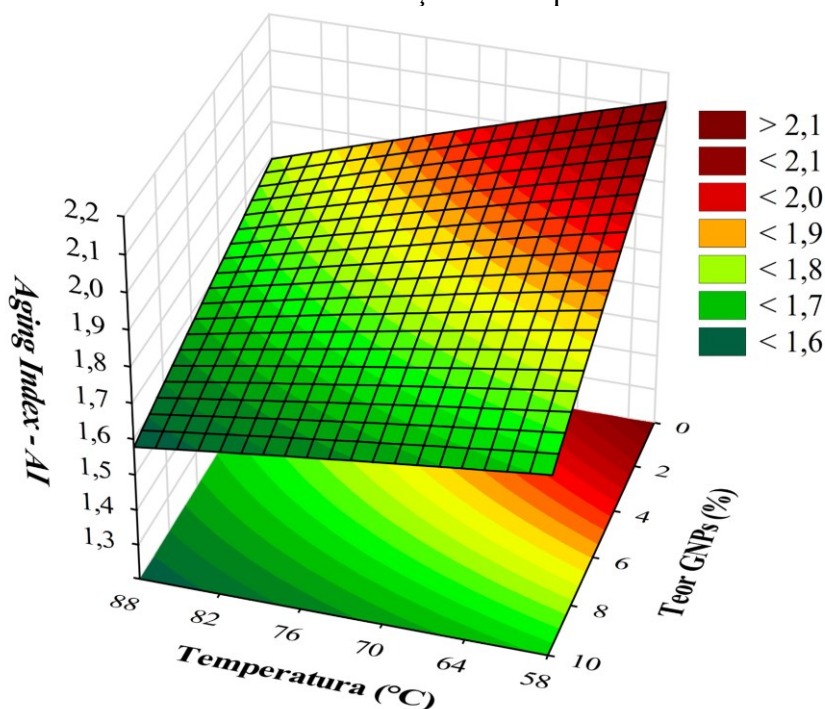
Exame objetivo da Figura 4.22 permite inferir que a incorporação das GNPs proporciona uma orientação decrescente do índice reológico conforme se aumenta o teor. Na comparação entre o ligante asfáltico de referência e o compósito 8%GNPs, que apresentou menor IR, tem-se uma redução de 13%, 14% e 16%, relativo às temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente. Quanto ao índice de envelhecimento, a Figura 4.23 apresenta um gráfico tridimensional que combina o comportamento do parâmetro em função da temperatura aplicada durante a varredura e do teor de incorporação das GNPs. Com auxílio da ferramenta gráfica, pôde-se desenvolver uma expressão matemática representativa do comportamento do AI , a saber pela Equação 4.1. Seguem os parâmetros estatísticos associados ao modelo: $R^2 = 0,88096$, R^2 ajustado = 0,86112 e desvio padrão amostral = 0,1464.

$$AI = 2,692455 + 0,000677(\theta \cdot \%_{\text{NANO}}) - 0,009051(\theta) - 0,000013(\theta^2) - 0,079116(\%_{\text{NANO}}) - 0,0002(\%_{\text{NANO}})^2 \quad (4.1)$$

Onde:

AI : índice de envelhecimento (adimensional); θ : temperatura de ensaio (°C); $\%_{\text{NANO}}$: teor de nanomaterial (em massa de ligante asfáltico).

Figura 4.23 - Índice de envelhecimento em função da temperatura e do teor de GNPs.



Fonte: Autor (2023).

Notifica-se, por meio da Figura 4.23, que a incorporação das GNPs ao ligante Poliflex 60/85-E é de veras positiva à resistência do material aos processos oxidativos, mais aparente quanto maior o teor. Para as temperaturas de 76 °C, 82 °C e 88 °C, a redução do *AI* foi de 15%, 13%, 12%, no confronto entre o ligante asfáltico de referência e o composto 10%GNPs. Exploração conduzida por Wang *et al.* (2022) assinalou resultados em forte concordância, onde o teor de 0,65%GNPs (em massa de ligante) legitimou o melhor desempenho com o aumento da temperatura.

Lado a lado com outros autores, os percentuais supramencionados ficam abaixo daqueles publicados por Manfro *et al.* (2022), por exemplo, aos quais para as temperaturas de 76 °C e 82 °C os autores encerram reduções do *AI* da ordem de 29% e 36%, respectivamente, muito por conta do tamanho das nanopartículas de carbonato de cálcio aplicadas (15 nm a 40 nm), que embora em mesmo percentual de incorporação, podem agir de forma mais eficiente como agentes de restrição geométrica à infiltração de oxigênio, por estarem presentes em maior número. Recordar-se que a faixa de tamanho lamelar das GNPs deste estudo é de 1 µm a 15 µm.

Na tentativa de compreensão detalhada do efeito, atribui-se às GNPs o papel de mecanismos de antienvelhecimento, capazes de preencher os nanoporos da matriz asfáltica e reduzir a permeabilidade do oxigênio e a perda de voláteis. Em complemento, a grande área superficial do nanomaterial age como preventivo à exsudação das frações de menor peso

molecular do ligante, que são adsorvidas pelas nanoestruturas (CADORIN *et al.*, 2021; BROERING, MELO & MANFRO, 2022; MANFRO *et al.*, 2022).

4.2.4 Síntese dos Efeitos Provocados pelas GNPs e Definição do Teor de Projeto

Ante ao exposto nas discussões alavancadas ao longo da seção 4.2, comprovou-se que a incorporação das nanoplacas de grafeno é capaz de causar diferentes efeitos no comportamento reológico do ligante asfáltico Poliflex 60/85-E. Com os resultados consolidados, cumpre registrar a escolha de um teor de GNPs para produção da mistura asfáltica modificada. Desta forma, a Tabela 4.9 proporciona os subsídios necessários para tal escolha, sintetizando as alterações mais relevantes apresentadas pelas formulações avaliadas, com destaque para os resultados considerados positivos no tocante à melhoria conjunta do desempenho reológico e termocondutivo.

Tabela 4.9 - Variação percentual média dos principais parâmetros referentes aos compósitos pesquisados em relação ao ligante Poliflex 60/85-E.

Parâmetro	Compósito Asfáltico					
	2% GNPs	2,64% GNPs ¹	4% GNPs	6% GNPs	8% GNPs	10% GNPs
Estado virgem						
Viscosidade aparente – 145 °C	+28,6%	+61,5%	+75,0%	+271,7%	+621,8%	+1.089,6%
Viscosidade aparente – 162,5 °C	+24,6%	+52,6%	+66,6%	+195,6%	+535,7%	+964,8%
Classificação PG	82-YY	82-YY	82-YY	88-YY	94-YY	88-YY
Resíduos de RTFOT						
Classificação PG	76-YY	82-YY	82-YY	82-YY	88-YY	88-YY
%R _{3,2} – 76 °C	+0,9%	+0,2%	+0,9%	-0,8%	-2,0%	-0,9%
J _{nr3,2} – 76 °C	-23,5%	-31,1%	-41,8%	-56,1%	-66,5%	-61,6%
%R _{3,2} – 82 °C	+6,4%	+4,5%	+8,2%	+7,6%	+2,6%	+6,7%
J _{nr3,2} – 82 °C	-28,7%	-35,0%	-46,6%	-61,8%	-72,3%	-69,6%
%R _{3,2} – 88 °C	+18,5%	+17,6%	+32,1%	+33,3%	+27,8%	+31,9%
J _{nr3,2} – 88 °C	-28,8%	-37,7%	-51,1%	-66,7%	-77,6%	-72,3%
G* - 5 °C a 35 °C ($\theta_{REF} = 20$ °C)	+13,2%	-	+43,6%	+54,4%	+96,4%	+79,1%
δ - 5 °C a 35 °C ($\theta_{REF} = 20$ °C)	-1,8%	-	-2,9%	-3,6%	-4,0%	-4,1%
Condutividade térmica	+14,3%	+21,9%	+26,9%	+56,2%	+83,6%	+88,5%

¹Calculado a partir da linha de tendência do parâmetro correspondente.

Fonte: Autor (2023).

Pela Tabela 4.9, é possível constatar a rápida mudança de patamar alusiva aos ganhos percentuais de viscosidade aparente nas temperaturas de usinagem (162,5 °C) e compactação mínima (145 °C) indicadas pela fabricante, após a incorporação das GNPs no ligante Poliflex

60/85-E. Também se observa um avanço na classificação PG dos compósitos, já a partir do teor 2,64%GNPs, notadamente para os resíduos de RTFOT.

Quanto à compliância não-recuperável $J_{nr3,2}$ e o percentual de recuperação $\%R_{3,2}$, tem-se um melhoramento contínuo com aumento do teor de GNPs, com exceção do $\%R_{3,2}$ para 76 °C. Nesta temperatura, a partir do teor de 4%, houve depreciação do potencial de recuperação elástica dos compósitos. Considerando o módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ e a condutividade térmica, todos os compósitos perfizeram valores superiores à referência.

Embora os resultados de difratometria de raios-X dos compósitos tenham comprovado que as moléculas de asfalto conseguiram ingressar razoavelmente por entre as nanoplacas de grafeno, supõe-se que esta intercalação não se demonstrou satisfatória, em particular devido à pureza das GNPs e, principalmente, devido à ausência de um agente surfactante para estimular a intercalação lamelar. Apesar do alto teor de carbono que constitui o nanomaterial em pauta (99%, aproximadamente), esta pesquisa não distinguiu outros materiais de composição carbonácea, não associados ao grafeno, que podem ter atrapalhado a esfoliação das nanopartículas na matriz asfáltica polimérica e, por conseguinte, privado a divulgação de resultados à altura de nanocompósitos. Na perspectiva ideal, poderia ter sido alinhavada uma maior contribuição às propriedades reológicas do ligante modificado por SBS, sugerindo até um maior aproveitamento da carga para menores teores de incorporação.

A análise da Tabela 4.9 também permite constatar a ausência da tolerância ao dano por fadiga determinada pelo ensaio LAS como um dos critérios de escolha do compósito modificado, haja vista a falta de uma norma técnica definitiva que consagre esta propriedade perante a comunidade científica. Neste sentido, constitui atual desafio estabelecer uma configuração padrão para as funções de vários tipos de reômetro de cisalhamento dinâmico disponíveis (diferentes marcas e modelos), para atender tanto aos esquemas de carregamento utilizados nas varreduras de amplitude quanto ao método de cálculo do acúmulo de danos registrados nas normas técnicas. Diante da ausência de um protocolo consagrado, a predição do ensaio LAS quanto à contribuição do ligante asfáltico para o desempenho à fadiga de misturas asfálticas, principalmente aquelas produzidas com ligantes modificados, ainda consiste de difícil tarefa, em particular pela dependência dos resultados obtidos.

Diante deste panorama, o critério de seleção do teor de GNPs a ser utilizado na produção da mistura asfáltica modificada preconizou uma visão holística dos resultados envolvendo as propriedades de desempenho reológico em temperaturas altas e intermediárias, bem como o potencial termocondutivo dos compósitos asfálticos. Sendo assim, a concatenação das discussões até aqui proferidas permitiu consagrar o teor de 2,64%GNPs para a produção da

mistura asfáltica modificada. Este percentual se traduz no aperfeiçoamento do ligante de referência sob os seguintes aspectos:

- Atende ao limite de viscosidade de 3 Pa.s preconizado pelo programa SUPERPAVE, conservando a trabalhabilidade do material sob o ponto de vista prático;
- Supõe razoável dispersão na matriz asfáltica polimérica;
- Oportuniza o aumento de 1 grau na temperatura alta da classificação PG do ligante de referência na condição envelhecida;
- Considerando-se a temperatura de serviço de 76 °C, promove o ligante de referência da classe de tráfego “muito pesado (V)” para classe “extremamente pesado (E)”;
- Mantém o percentual de recuperação elástica %R_{3,2} do ligante já modificado por SBS;
- Reduz substancialmente a suscetibilidade à deformação permanente;
- Aumenta a condutividade térmica para os fins de reparação aos danos por fadiga.

À luz de convergência dos resultados pontuados e tendo-se por satisfeitos os critérios estabelecidos, prosseguiu-se com os testes de desempenho mecânico das misturas asfálticas.

4.3 ETAPA 3 – AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO DESEMPENHO MECÂNICO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

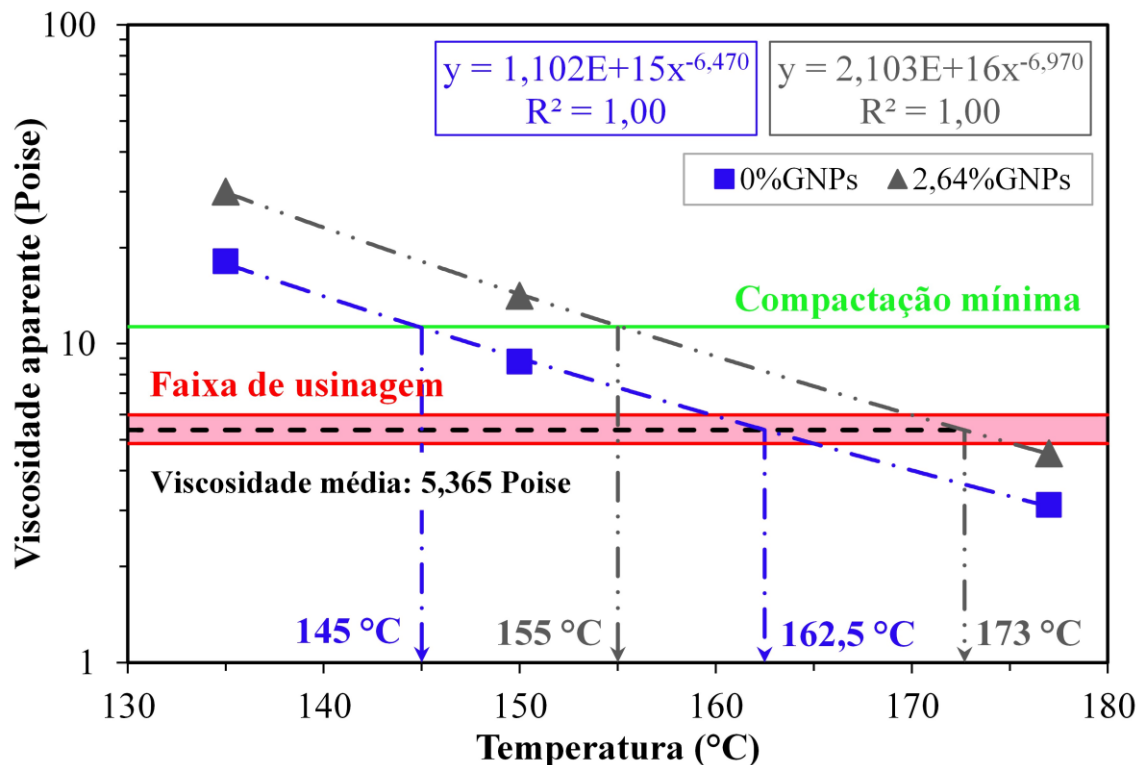
4.3.1 Definição das Temperaturas de Usinagem e Compactação das Misturas Asfálticas

Para o ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E), as temperaturas de trabalho adotadas foram aquelas recomendadas pela fabricante, sendo 162,5 °C a temperatura de usinagem e 145 °C a temperatura mínima de compactação. Considerando a temperatura de usinagem, as curvas de viscosidade aparente do ligante de referência acusaram um nível médio de viscosidade de 5,365 Poise. Logo, tomou-se como base o mesmo valor de viscosidade para definição das temperaturas de trabalho do ligante modificado com 2,64%GNPs. A Figura 4.24 apresenta as curvas de viscosidade aparente do ligante asfáltico de referência e do composto com o teor de projeto escolhido, conforme discutido na seção 4.2.4.

Pressupondo o mesmo nível de viscosidade aparente para o ligante de ambas as misturas asfálticas quando do processo de usinagem e compactação, a plotagem da Figura 4.24 demonstra que a temperatura de usinagem da mistura asfáltica com 2,64%GNPs é de 173 °C e a temperatura mínima de compactação de 155 °C. A temperatura dos agregados foi obtida pelo

acréscimo de 10 °C na temperatura do ligante asfáltico. Abaixo da Figura 4.24, a Tabela 4.10 sintetiza os resultados obtidos.

Figura 4.24 - Viscosidade aparente do ligante de referência e do compósito 2,64%GNPs.



Fonte: Autor (2023).

Tabela 4.10 - Temperaturas de usinagem e compactação da mistura asfáltica.

Ligantes Asfálticos	Temperatura (°C)		
	Ligante Asfáltico	Agregados	Compactação da mistura asfáltica
0%GNPs	162,5	172,5	145
2,64%GNPs	173	183	155

Fonte: Autor (2023).

4.3.2 Avaliação do Desempenho à Deformação Permanente das Misturas Asfálticas

Após a compactação, as placas produzidas em laboratório com dimensões de 50 x 18 x 5 cm foram submetidas à pesagem hidrostática para determinação do volume de vazios. Os resultados são apresentados na Tabela 4.11. Observando-se na Tabela 4.11 os valores da porcentagem do volume de vazios das placas, verifica-se uma variação de 6,02% até 7,58%, entre as placas das misturas asfálticas de referência e modificada, quando o objetivo inicial a ser atingido era de 4,0%. Além disso, têm-se volumes de vazios médios de 6,71% e 6,40% para

as amostras de referência e modificadas, respectivamente. A Tabela 4.11 também consigna os valores de grau de compactação de cada placa de prova.

Tabela 4.11 - Porcentagem de volume de vazios e grau de compactação das 8 (oito) placas de asfálticas.

Mistura Asfáltica	Placas	%Vv	%Vv médio	Grau de compactação (%)
0%GNPs	PR-1	6,72	6,71	97,2
	PR-2	6,43		97,5
	PR-3	7,58		96,3
	PR-4	6,10		97,8
2,64%GNPs	PM-1	6,06	6,40	97,9
	PM-2	6,92		97,1
	PM-3	6,02		97,9
	PM-4	6,59		97,3

Fonte: Autor (2023).

Melo (2014), Marcon (2016), Carlesso (2017) e Manfro (2022) chamam atenção para o difícil controle da espessura da placa em escala de milímetros durante o processo de compactação na mesa francesa. A justificativa decorre de que variações milimétricas na espessura final da placa resultam em consideráveis alterações no volume de vazios da mistura compactada, dificultando a manutenção do %Vv final no entorno de 4%.

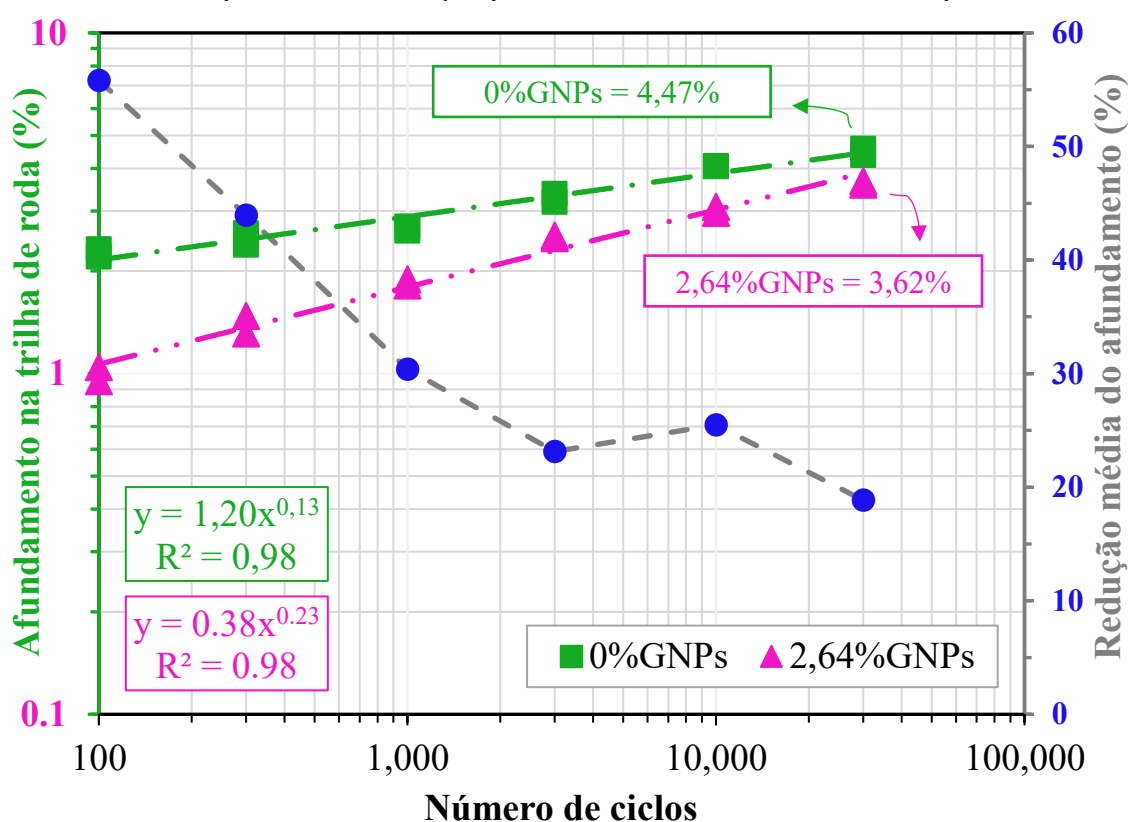
Ocorre que o comportamento à deformação permanente de misturas asfálticas densas é melhor interpretado quando se observa a distribuição do volume de vazios na estrutura interna dos corpos de prova e não os parâmetros volumétricos de forma isolada, sobretudo quando objetiva-se definir uma variável selecionadora de amostras. Neste contexto, os modos de ruptura são dominados por zonas onde a rigidez é enfraquecida com maior facilidade, o que poderia ser identificado por testes de imagem como os de tomografia computadorizada para melhor arremate de previsões (WANG *et al.*, 2018).

Na tônica da discussão, sublinha-se que, com exceção da placa de referência nº 3, todas as demais placas evidenciaram grau de compactação superior a 97%, condição observada pelas especificações de serviço vigentes. Destaca-se que as placas modificadas apresentaram menor %Vv médio (redução de 4,6%) e maior grau de compactação em comparação com as placas de referência, ratificando a melhor trabalhabilidade do ligante nanomodificado, percebida desde a etapa de usinagem. Ainda, Manfro (2022) e Manfro *et al.* (2022) sinalizam que existem procedimentos de ensaios determinativos da resistência à deformação permanente que utilizam corpos de prova com volume de vazios superior ao de projeto. A título de exemplo, o ensaio uniaxial de carga repetida (*Flow Number*), protocolado pelas normas ABNT NBR 16505

(ABNT, 2016) e DNIT 184/2018 – ME (DNIT, 2018), utiliza corpos de prova com um grau de compactação de $97\% \pm 0,5\%$ da densidade aparente de projeto da mistura asfáltica compactada determinada durante a dosagem. Assim, conclui-se com a adequabilidade e representatividade das placas de prova produzidas para avaliação da suscetibilidade à deformação permanente frente à inclusão dos graus de compactação obtidos dentro do intervalo de 97% a 101% admitido em campo pela especificação de serviço DNIT-ES 031/2006 (DNIT, 2006).

Das quatro placas compactadas e ensaiadas no equipamento de deformação permanente francês *Orniéreur*, selecionou-se como valores representativos do comportamento global os dois resultados com maior proximidade numérica, quais sejam as placas PR-1 e PR-2, para a mistura de referência, e PM-1 e PM-4, para a mistura modificada. Os valores brutos de afundamento obtidos em cada ciclo para ambas formulações podem ser vistos no Apêndice C. Na sequência, a Figura 4.25 retrata os efeitos das GNPs na resistência à formação de trilha de roda da mistura asfáltica, com indicação da variação percentual. Também é apresentada a porcentagem média de afundamento para 30.000 ciclos relativa à cada formulação.

Figura 4.25 - Desempenho à deformação permanente das misturas asfálticas produzidas.



Fonte: Autor (2023).

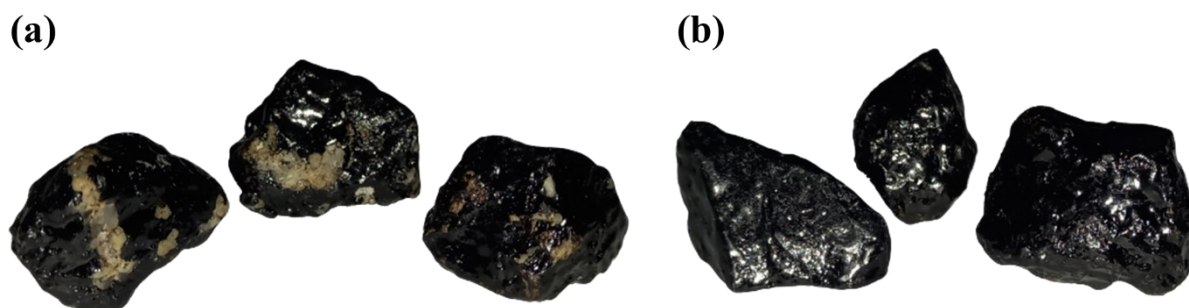
Em linhas gerais, a mistura asfáltica produzida com o compósito 2,64%GNPs demonstrou melhor desempenho quando confrontado com a mistura asfáltica de referência,

sendo mais eficiente na redução do afundamento da trilha de roda para os ciclos de menor magnitude, conforme apontam a inclinação das curvas de regressão e a curva de redução média percentual. Considerando a faixa de 30.000 ciclos, as misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs) apresentaram afundamentos médios da ordem de 4,47% e 3,62%, respectivamente, conforme indicado na Figura 4.25, traduzindo uma redução percentual de aproximados 19%. Com estes resultados, infere-se a superioridade da mistura asfáltica alternativa, em termos de resistência à deformação permanente.

Tais achados encontram-se em concordância com a previsão de desempenho em altas temperaturas realizada a partir dos resultados obtidos nos ensaios reológicos de MSCR (menor compliância não-recuperável, J_{nr}) e nas varreduras com diversas frequências de carregamento e temperaturas (maior rigidez representada pelo aumento de $|G^*|$, que implica no menor acúmulo de deformações permanentes, e menores ângulos de fase, que remetem ao aumento da resposta elástica do material). Os resultados ventilados na classificação de grau de desempenho em conjunto com os de MSCR também se mostraram contundentes na previsão de desempenho à deformação permanente. No caso da mistura modificada, os fatores de deformação permanente $|G^*|/\text{sen } \delta$ aumentaram em valor absoluto para todos os compósitos.

Outro aspecto da análise que poderia justificar a melhoria de desempenho consiste nos mecanismos de adesão ligante asfáltico-granular. Melo (2014) explica que para teores de ligante e composição granulométrica compartilhados entre misturas asfálticas, as diferenças de comportamento associam-se à interação do ligante com os agregados minerais. A Figura 4.26 ilustra os resultados dos ensaios de adesividade.

Figura 4.26 - Comparativo da adesividade do (a) ligante de referência (0%GNPs) e do (b) ligante modificado (2,64%GNPs) aos granulares.

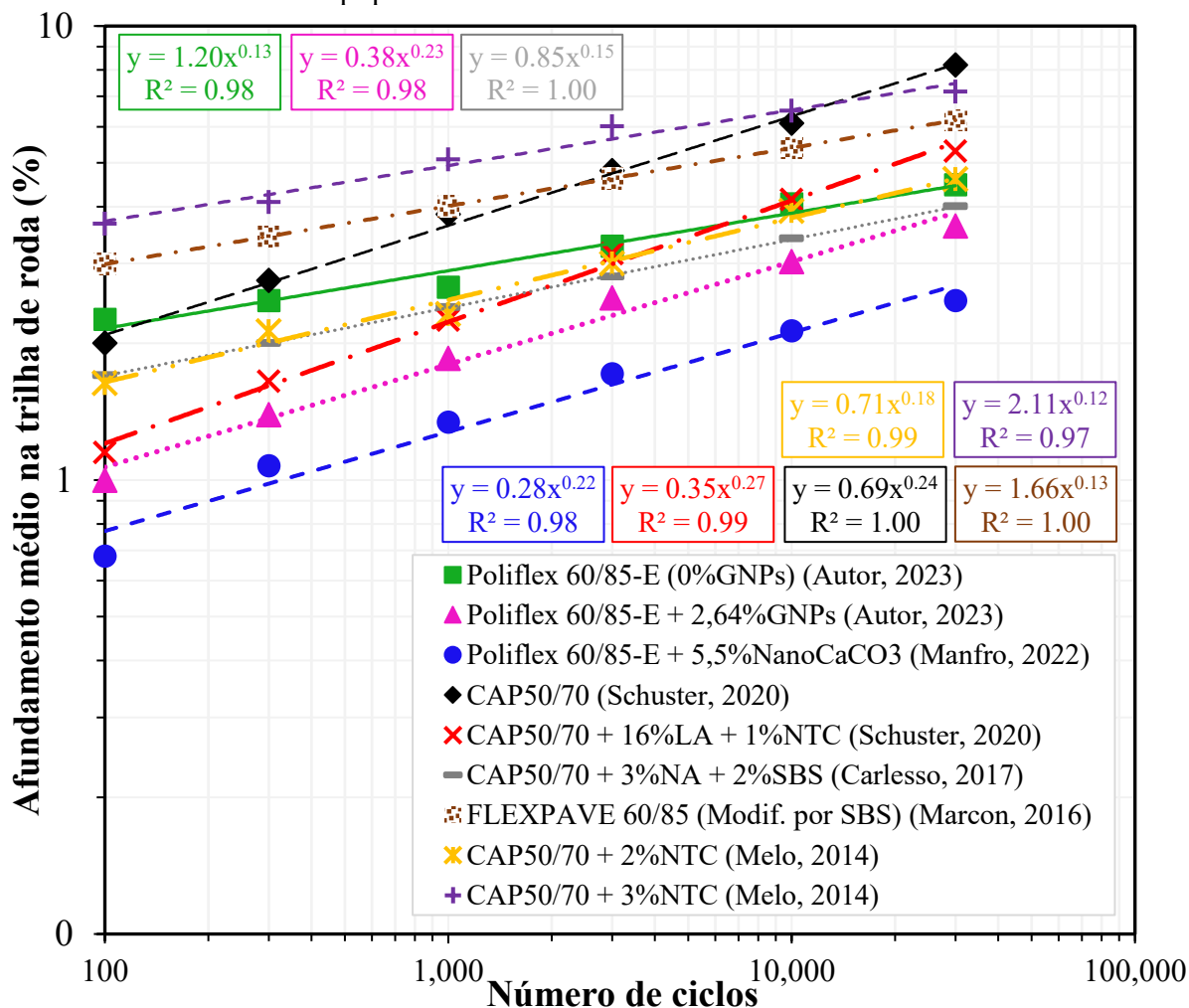


Fonte: Autor (2023).

É possível observar que o ligante asfáltico Poliflex 60/85-E (Figura 4.25a) apresentou perda de adesão. O compósito asfáltico 2,64%GNPs, em contrapartida, descreveu uma

adesividade satisfatória consoante a norma DNER-ME 078 - Agregado graúdo: Adesividade ao ligante betuminoso (DNER, 1994). Em resposta à melhora, argumenta-se que as GNPs patrocinam ao ligante modificado uma boa mobilização de mecanismos de ancoragem à microtextura dos agregados minerais (INGRASSIA *et al.*, 2019; YAN *et al.*, 2020; HE *et al.*, 2022). Os autores também entendem que a grande área de superfície específica da nanocarga impele melhor adesão interfacial entre o asfalto e o granular, contribuindo para a redução do afundamento na trilha de roda. A título de comparação, os resultados dos testes em discussão foram colocados lado a lado com outros materiais analisados pelo mesmo polo acadêmico. Fora o tipo de ligante, teor de projeto e modificador, todas as formulações em tela aplicaram a mesma granulometria. Os resultados estão dispostos na Figura 4.27.

Figura 4.27 - Comparativo entre o desempenho à deformação permanente de diferentes misturas asfálticas testificadas no equipamento *Orniéreur*.



Fonte: Autor (2023).

Com vistas à uma análise sucinta e direta dentre as misturas asfálticas avaliadas, a formulação 2,64%GNPs apresentou o segundo melhor desempenho geral, perdendo apenas

para a mistura asfáltica explorada por Manfro (2022), que descreveu o menor percentual de afundamento médio na trilha de roda para todos os ciclos de carregamento. As diferenças nos ganhos podem ser atribuídas exclusivamente aos benefícios proporcionados pelo nanocarbonato de cálcio presente em 5,5% em massa de ligante naquela composição, uma vez que a matriz-base para modificação (Poliflex 60/85-E), teor de ligante (4,44%), tipos de granulares (granito cinza) e composição granulométrica empregados foram idênticos.

Em que pese as diferenças observadas nas tendências gerais das demais curvas de regressão apresentadas no comparativo, pode-se atribuí-las, em grande parte, aos tipos de ligantes e modificadores utilizados. Também é decisivo no desempenho à deformação permanente o teor de ligante das misturas asfálticas. Entretanto, quanto a este aspecto, os resultados das dosagens alheias não apresentaram disparates com o valor herdado por este estudo, conforme mostrado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Resultados das dosagens de várias misturas asfálticas.

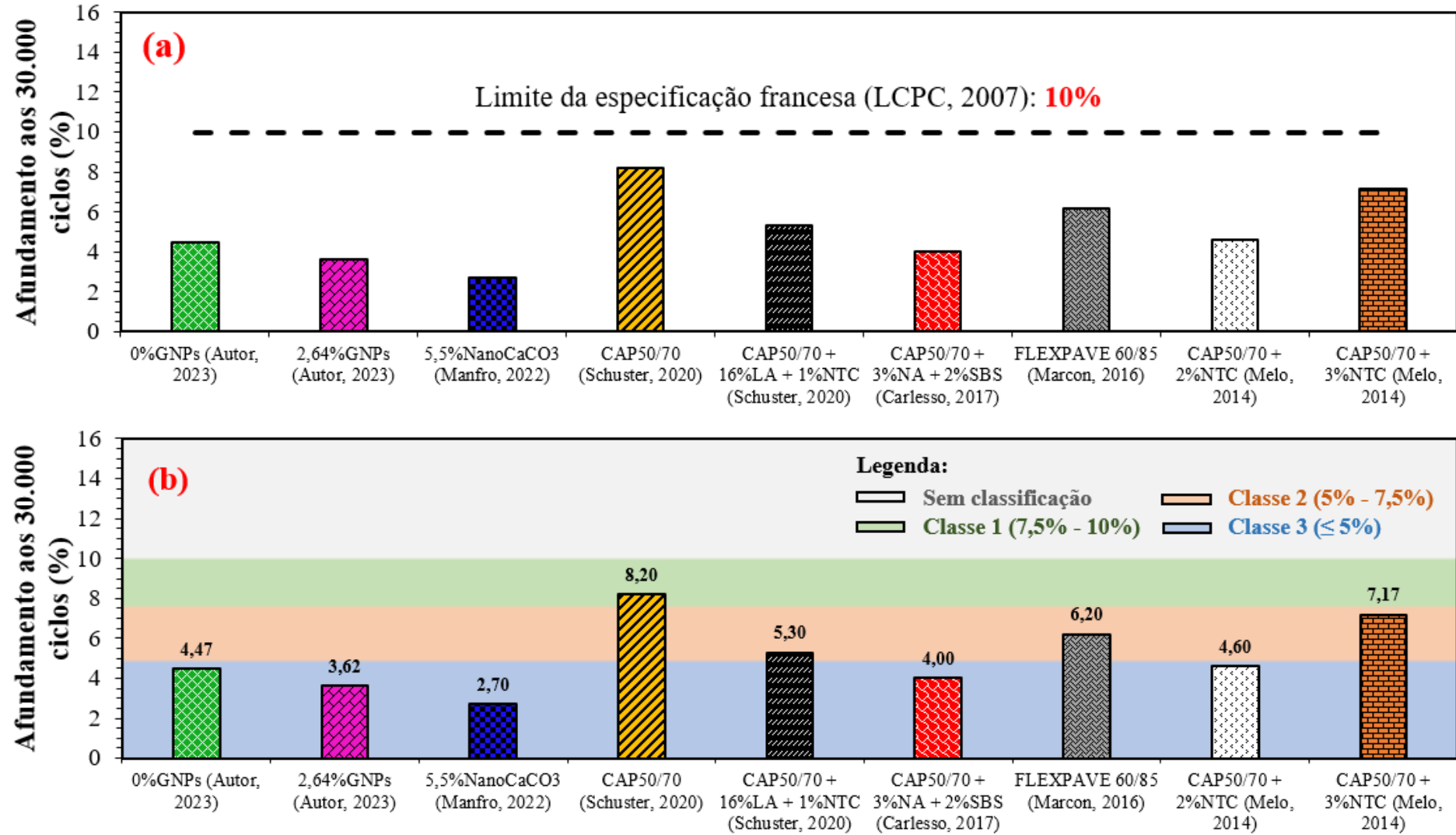
Ligante	Teor de projeto (%)	Referência
Poliflex 60/85-E (0%GNPs)	4,44	Autor (2023)
Poliflex 60/85-E + 2,64%GNPs		Manfro (2022)
Poliflex 60/85-E + 5,5%NanoCaCO ₃	4,65	Schuster (2020)
CAP 50/70		
CAP 50/70 + 16%LA ¹ + 1%NTC ²	4,30	Carlesso (2017)
CAP 50/70 + 3%NA ³ + 2%SBS		
FLEXPAVE 60/85	4,50	Marcon (2016)
CAP 50/70 + 2%NTC ²	4,35	Melo (2014)
CAP 50/70 + 3%NTC ³		

¹LA = lâ de aço; ²NTC = nanotubos de carbono; ³NA = nanoargila.

Fonte: Autor (2023), com dados de Melo (2014), Marcon (2016), Carlesso (2017), Schuster (2020), Manfro (2022) e de autoria própria.

Ademais, o afundamento na trilha de roda correspondente aos totais acumulados de 4,47% (0%GNPs) e 3,62% (2,64%GNPs) encontram-se abaixo do limite de 10% estabelecido pela especificação francesa (LCPC, 2007). Quanto à classificação adaptada por Barra *et al.* (2010) e Andrade (2018) para a climatologia nacional, que pleiteia curvas granulométricas de partida relativas a misturas do tipo BBSG (LCPC, 2007), ambas as misturas asfálticas se enquadraram na Classe 3, com afundamento inferior a 5%, resistentes a tráfego severo em regiões com temperaturas constantemente elevadas. Destaca-se que o enquadramento nestas classes de desempenho é autorizado pela compatibilidade entre a granulometria selecionada nesta pesquisa com os requisitos de controle granulométrico do manual francês (LCPC, 2007) (Figura 3.2, seção 3.1.2.1). A Figura 4.28 mostra os resultados de afundamento (30.000 ciclos).

Figura 4.28 - Desempenho de misturas asfálticas 0%GNPs e 2,64%GNPs face ao (a) limite da especificação técnica francesa e à (b) classificação adaptada por Barra *et al.* (2010) e Andrade (2018).

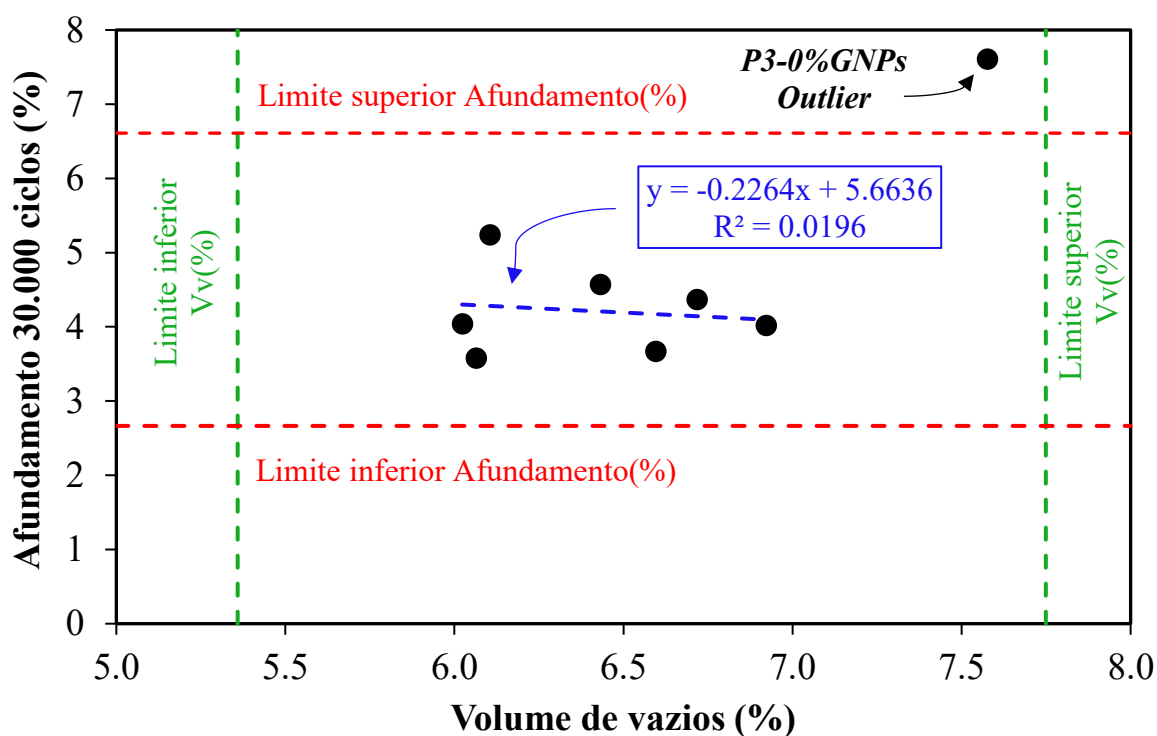


Fonte: Autor (2023).

Em conjunto, maior módulo de cisalhamento dinâmico e menor ângulo de fase (reometria em altas temperaturas), menor compliância não-recuperável e melhor afinidade estrutural entre ligante asfáltico-agregado corroboram com os resultados obtidos nos ensaios de deformação permanente das misturas asfálticas. Embora tenham lançado mão de metodologia distinta, Eisa *et al.* (2021) obtiveram resultados semelhantes ao avaliarem o desempenho à deformação permanente de misturas asfálticas modificadas por GNPs.

Enfim, verificou-se a influência do volume de vazios no desempenho à deformação permanente. Paralelamente, os pares ordenados (%Vv, %afundamento) foram amparados por análise estatística de pontos espúrios (*outliers*) executada à luz do método dos quartis. A Figura 4.29 apresenta a correlação obtida entre o afundamento de trilha de roda para 30.000 ciclos e o volume de vazios das placas produzidas.

Figura 4.29 - Correlação entre o volume de vazios das placas e o afundamento para 30.000 ciclos (equipamento francês).



Fonte: Autor (2023).

Pela Figura 4.29, assinala-se a inexistência de correlação entre as duas variáveis, não sendo possível afirmar que o volume de vazios influenciou no desempenho à deformação permanente das placas ensaiadas. Tal fato vai ao encontro das considerações articuladas por Melo (2014) e Wang *et al.* (2018), anteriormente mencionadas. Nota-se igualmente que a placa de referência nº 3 (PR-3) foi a única consagrada como ponto espúrio, decidindo-se por descartá-la da análise, conquanto já havia assinalado grau de compactação inferior a 97%.

4.3.3 Comportamento Reológico das Misturas Asfálticas

Para cada mistura asfáltica, foram ensaiados dois corpos de prova prismáticos, tendo sido os corpos de prova 1.3 e 3.4 (Tabela 4.17) para a mistura de referência (0%GNPs) e os CPs 3.2 e 4.4 (Tabela 4.18) para a mistura com 2,64%GNPs. As médias dos resultados obtidos para cada mistura asfáltica no tocante ao módulo de rigidez dinâmico ($|E^*|$), ângulo de fase (δ) e as componentes viscosa (E_2) e elástica (E_1) de $|E^*|$ são apresentadas nas Tabelas 4.13 e 4.14, respectivamente, em função das temperaturas e frequências de carregamento definidas no método da pesquisa.

Para avaliar de forma clara o comportamento reológico das misturas, foram plotados em gráficos comparativos as curvas isotérmicas, curvas de equivalência frequência-temperatura (curvas mestras), curvas isócronas, espaços de Black e planos Cole-Cole relativos às misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs). Tais representações são exibidas na sequência, após as tabelas.

Com base no posicionamento das curvas isotérmicas, ilustradas na Figura 4.30, verifica-se que a rigidez da mistura modificada sobrepujou aquela da mistura de referência. A expectativa criada em torno deste acréscimo sugere uma melhor resistência à deformação permanente sob tráfego lento e pesado, que foi comprovada nos resultados outrora discutidos. Ocorre que, na perspectiva antagônica, misturas de elevada rigidez podem ter seu desempenho prejudicado no que se refere aos defeitos que surgem por ocasião da fadiga do material, uma vez que tendem a apresentar um comportamento que se aproxima de materiais frágeis.

Em relação à suscetibilidade cinética, testificada pela inclinação das curvas isotérmicas, observou-se alguns ganhos de modo geral, porém pouco significativos, por parte da mistura 2,64%GNPs em relação à de referência. Excepcionalmente para a temperatura de 30 °C, que registrou melhor comportamento cinético (menor inclinação) para a mistura tradicional, todas as demais descreveram uma menor suscetibilidade cinética para a mistura modificada, contudo em baixa proporção. A maior redução de sensibilidade ocorreu para a temperatura de 5 °C, perfazendo a marca de 11%, aproximadamente. Estas reduções são indicativas da menor sensibilidade da rigidez às variações de velocidade do tráfego em campo. Constata-se ainda que, quanto maior a temperatura, maior a sensibilidade cinética para ambas as composições.

No tocante ao módulo dinâmico $|E^*|$, percebe-se um aumento no seu valor absoluto com a incorporação das GNPs, conforme delineou-se nas tendências reométricas. O aumento é caracterizado pela translação na direção vertical das curvas isotérmicas da mistura modificada (curvas tracejadas) em relação à mistura tradicional (curvas em linha cheia) na Figura 4.30.

Tabela 4.13 - Parâmetros de comportamento reológico da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) nas diversas frequências e temperaturas de teste.

f (Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
θ (°C)	30								
E* (MPa)	249	376	556	743	1061	1615	2169	2557	2847
δ (°)	41,4	43,3	45,0	45,5	44,8	42,9	41,1	40,3	39,5
E ₂ (MPa)	164,7	257,5	392,5	529,6	747,3	1098,3	1424,4	1652,1	1810,6
E ₁ (MPa)	186,8	273,3	393,1	520,4	752,5	1184,0	1635,7	1951,6	2196,4
θ (°C)	25								
E* (MPa)	588	824	1262	1739	2269	3339	4216	4824	5271
δ (°)	42,1	42,7	42,1	40,5	38,2	34,5	31,8	30,3	29,2
E ₂ (MPa)	393,8	558,3	844,9	1128,2	1403,2	1890,9	2218,5	2430,0	2571,3
E ₁ (MPa)	436,6	606,1	936,7	1323,3	1783,1	2751,3	3585,1	4166,7	4600,7
θ (°C)	20								
E* (MPa)	1398	1857	2676	3438	4371	5740	6984	7665	8077
δ (°)	38,5	37,3	34,7	31,9	29,1	25,3	22,9	21,7	21,0
E ₂ (MPa)	869,3	1125,0	1523,1	1814,0	2122,4	2448,5	2711,8	2833,9	2894,4
E ₁ (MPa)	1094,8	1476,8	2199,6	2919,9	3821,1	5191,6	6435,5	7121,3	7540,1
θ (°C)	15								
E* (MPa)	3039	3760	5018	6047	7182	8826	10184	10956	11485
δ (°)	31,3	29,3	26,0	23,5	21,2	18,5	16,7	15,7	15,0
E ₂ (MPa)	1578,6	1839,8	2199,5	2411,0	2597,2	2793,2	2926,3	2964,6	2972,5
E ₁ (MPa)	2596,3	3278,5	4509,7	5545,0	6695,9	8372,3	9754,0	10546,8	11093,7
θ (°C)	10								
E* (MPa)	5494	6474	8045	9199	10456	12230	13671	14498	15067
δ (°)	23,7	21,6	18,9	17,0	15,4	13,4	11,9	11,1	10,5
E ₂ (MPa)	2203,9	2377,8	2605,9	2689,5	2776,7	2834,3	2818,9	2791,1	2744,9
E ₁ (MPa)	5032,6	6021,0	7611,3	8797,0	10080,6	11897,0	13376,7	14226,3	14814,9
θ (°C)	5								
E* (MPa)	8627	9796	11460	12686	13932	15663	17083	17970	18581
δ (°)	17,0	15,3	13,5	12,3	11,1	9,7	8,7	8,1	7,6
E ₂ (MPa)	2522,1	2576,7	2675,2	2702,4	2682,2	2639,0	2583,9	2532,0	2468,5
E ₁ (MPa)	8249,6	9451,1	11142,9	12394,3	13671,4	15438,6	16885,9	17790,7	18415,8
θ (°C)	0								
E* (MPa)	12668	13913	15502	16681	17894	19744	21095	21760	21995
δ (°)	11,3	10,4	9,2	8,4	7,6	6,5	5,7	5,3	5,1
E ₂ (MPa)	2482,2	2511,5	2478,5	2436,7	2366,6	2217,9	2095,2	2009,9	1955,2
E ₁ (MPa)	12422,4	13683,9	15302,6	16501,6	17736,8	19618,5	20990,7	21666,5	21907,4

Fonte: Autor (2023).

Onde: f = frequência de carregamento; θ = temperatura de ensaio; |E*| = módulo de rigidez dinâmico; δ = ângulo de fase; E₂ = módulo de perda; E₁ = módulo de armazenamento.

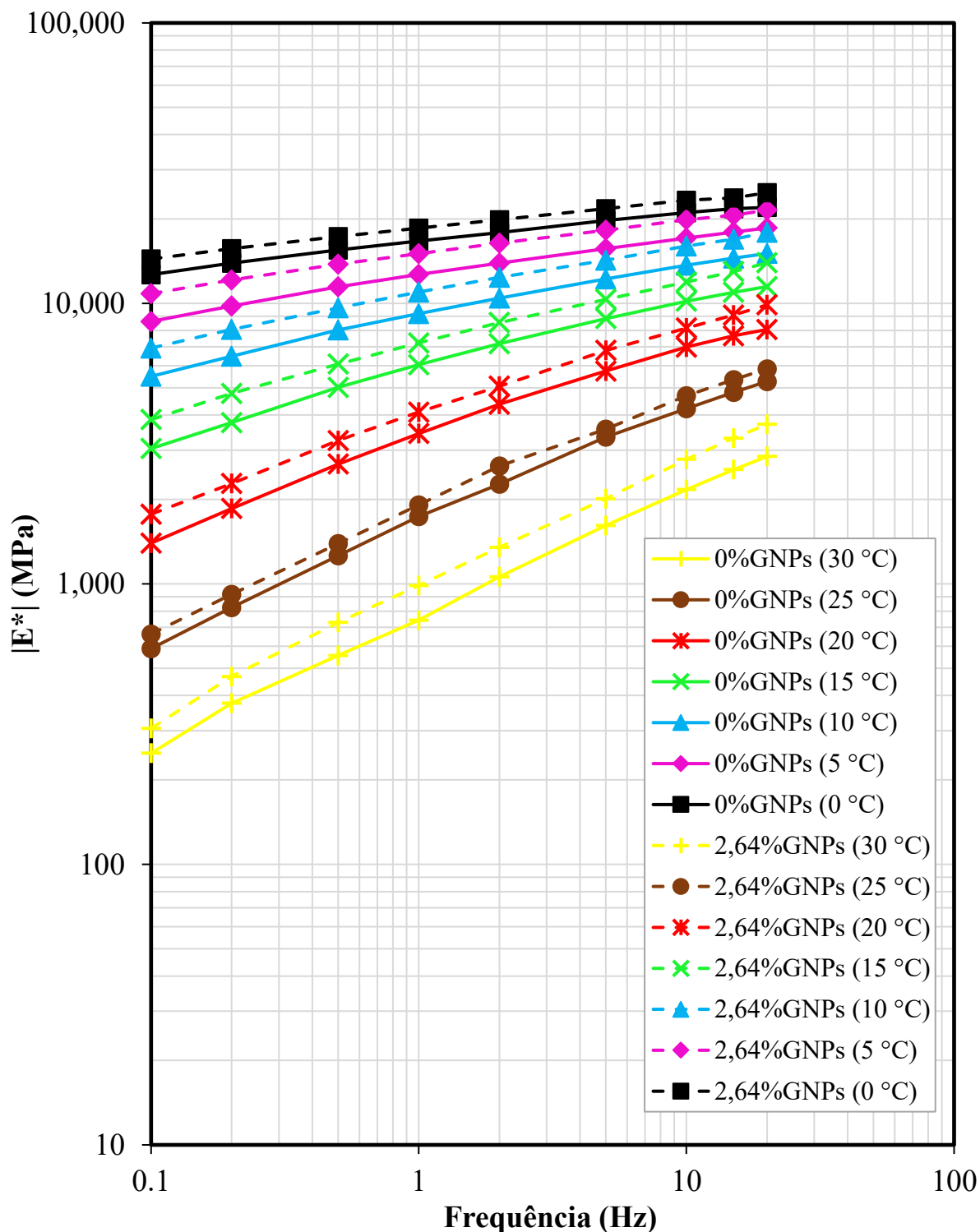
Tabela 4.14 - Parâmetros de comportamento reológico da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs) nas diversas frequências e temperaturas de teste.

f (Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
θ (°C)	30								
E* (MPa)	306	468	729	988	1350	2014	2782	3309	3704
δ (°)	40,7	42,6	44,1	44,3	43,3	41,3	39,3	38,2	36,8
E ₂ (MPa)	199,2	316,4	507,0	689,1	925,5	1327,9	1759,9	2046,3	2218,8
E ₁ (MPa)	231,6	344,1	523,2	707,3	982,1	1514,2	2154,0	2600,4	2965,9
θ (°C)	25								
E* (MPa)	663	918	1393	1914	2631	3561	4688	5346	5848
δ (°)	40,7	41,7	41,5	40,1	37,9	34,4	31,7	30,2	28,4
E ₂ (MPa)	432,3	610,3	922,7	1231,3	1614,4	2009,0	2459,9	2688,9	2781,2
E ₁ (MPa)	502,6	685,0	1042,9	1464,8	2077,5	2939,6	3990,8	4620,0	5143,7
θ (°C)	20								
E* (MPa)	1773	2281	3246	4097	5071	6797	8169	9090	9878
δ (°)	35,6	34,7	32,4	30,0	27,5	24,5	21,9	20,3	18,9
E ₂ (MPa)	1031,8	1296,6	1736,9	2048,5	2341,3	2818,7	3046,8	3153,6	3199,7
E ₁ (MPa)	1441,2	1876,0	2742,2	3548,1	4497,6	6185,0	7579,0	8525,4	9345,4
θ (°C)	15								
E* (MPa)	3851	4776	6079	7232	8550	10334	11919	12992	13954
δ (°)	27,7	26,0	23,5	21,1	19,1	16,6	14,9	13,8	12,8
E ₂ (MPa)	1787,1	2089,9	2418,9	2603,3	2790,5	2952,2	3064,6	3098,9	3091,5
E ₁ (MPa)	3411,2	4294,5	5576,5	6746,7	8081,3	9902,8	11517,8	12616,5	13607,2
θ (°C)	10								
E* (MPa)	6930	8081	9650	10965	12398	14243	16027	16944	17916
δ (°)	20,1	18,4	16,3	14,7	13,3	11,5	10,1	9,3	8,6
E ₂ (MPa)	2381,6	2550,8	2700,3	2782,5	2852,0	2839,5	2796,7	2738,2	2663,6
E ₁ (MPa)	6507,9	7667,9	9264,5	10606,1	12065,0	13956,6	15780,6	16721,3	17716,9
θ (°C)	5								
E* (MPa)	10836	12134	13795	15055	16397	18241	19891	20646	21524
δ (°)	14,0	12,7	11,1	10,1	9,1	7,9	7,0	6,5	6,0
E ₂ (MPa)	2621,5	2657,2	2655,7	2640,1	2579,2	2507,1	2424,1	2337,1	2249,9
E ₁ (MPa)	10514,1	11839,0	13536,4	14821,2	16192,9	18067,4	19742,7	20512,8	21406,1
θ (°C)	0								
E* (MPa)	14399	15663	17333	18561	19882	21764	23328	23809	24814
δ (°)	9,8	8,8	7,8	7,1	6,4	5,5	4,8	4,5	4,0
E ₂ (MPa)	2438,5	2396,1	2352,3	2294,2	2216,2	2085,9	1952,0	1886,0	1730,9
E ₁ (MPa)	14191,0	15478,1	17172,1	18418,7	19757,6	21663,3	23246,2	23734,2	24753,1

Fonte: Autor (2023).

Onde: f = frequência de carregamento; θ = temperatura de ensaio; |E*| = módulo de rigidez dinâmica; δ = ângulo de fase; E₂ = módulo de perda; E₁ = módulo de armazenamento.

Figura 4.30 - Comparação entre as curvas isotérmicas da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.



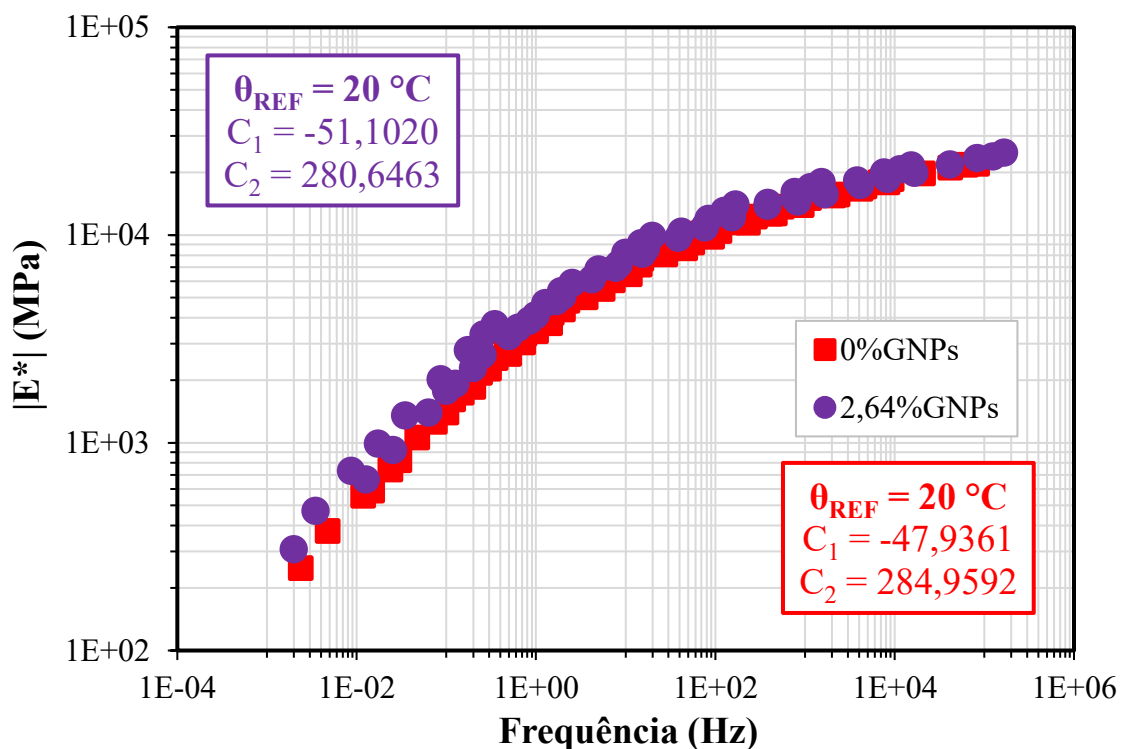
Fonte: Autor (2023).

A apuração de valores crescentes de módulo encontra-se em conformidade com os resultados obtidos por Moretti *et al.* (2021), que averiguaram a performance mecânica de misturas asfálticas produzidas com ligantes não-modificados, modificados por 5% de polímeros

SBS e 5% de GNPs. Todas as adições foram feitas em massa de ligante asfáltico. O método adotado prescreveu modo de carregamento haversenoidal na configuração uniaxial utilizada sob tração indireta.

Para salientar os aumentos no módulo $|E^*|$ ocasionado pelas GNPs em uma faixa de maior amplitude no domínio frequencial, a Figura 4.31 contrapõe as curvas mestras da mistura de referência à mistura produzida com o compósito 2,64%GNPs. As constantes C_1 e C_2 da equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) foram obtidas via software *Viscoanalyse* para a temperatura de referência (θ_{REF}) de 20 °C e são expostas em tela.

Figura 4.31 - Comparação entre as curvas mestras ($\theta_{REF} = 20$ °C) das misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs).



Fonte: Autor (2023).

Comparando-se as curvas mestras das diferentes misturas asfálticas, na temperatura de referência de 20 °C, confirma-se a maior rigidez da formulação modificada em relação à convencional, em todo o domínio de frequências. Visualiza-se, em linhas gerais, uma tendência de maiores ganhos com a redução da frequência de carregamento. Nesta condição, a mistura modificada apresenta menor sensibilidade do módulo dinâmico à alteração da frequência de carregamento frente à mistura de referência. Esse comportamento é sublinhado na Tabela 4.15, que expressa o aumento percentual do módulo dinâmico da mistura modificada em contraste com a mistura de referência, frente à variação de frequência e temperatura.

Tabela 4.15 - Aumento percentual do módulo dinâmico da mistura asfáltica com o compósito 2,64%GNPs em relação à mistura asfáltica de referência 0%GNPs.

f (Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
θ (°C)	Mistura Asfáltica com 2,64%GNPs								
30	22,69	24,50	31,14	33,00	27,25	24,71	28,24	29,41	30,12
25	12,76	11,35	10,38	10,03	15,95	6,65	11,20	10,82	10,95
20	26,79	22,84	21,32	19,19	16,00	18,41	16,97	18,60	22,31
15	26,74	27,04	21,15	19,60	19,04	17,08	17,04	18,58	21,50
10	26,14	24,83	19,95	19,20	18,57	16,46	17,23	16,88	18,91
5	25,61	23,86	20,38	18,67	17,69	16,46	16,44	14,89	15,84
0	13,66	12,58	11,81	11,27	11,11	10,23	10,59	9,42	12,82

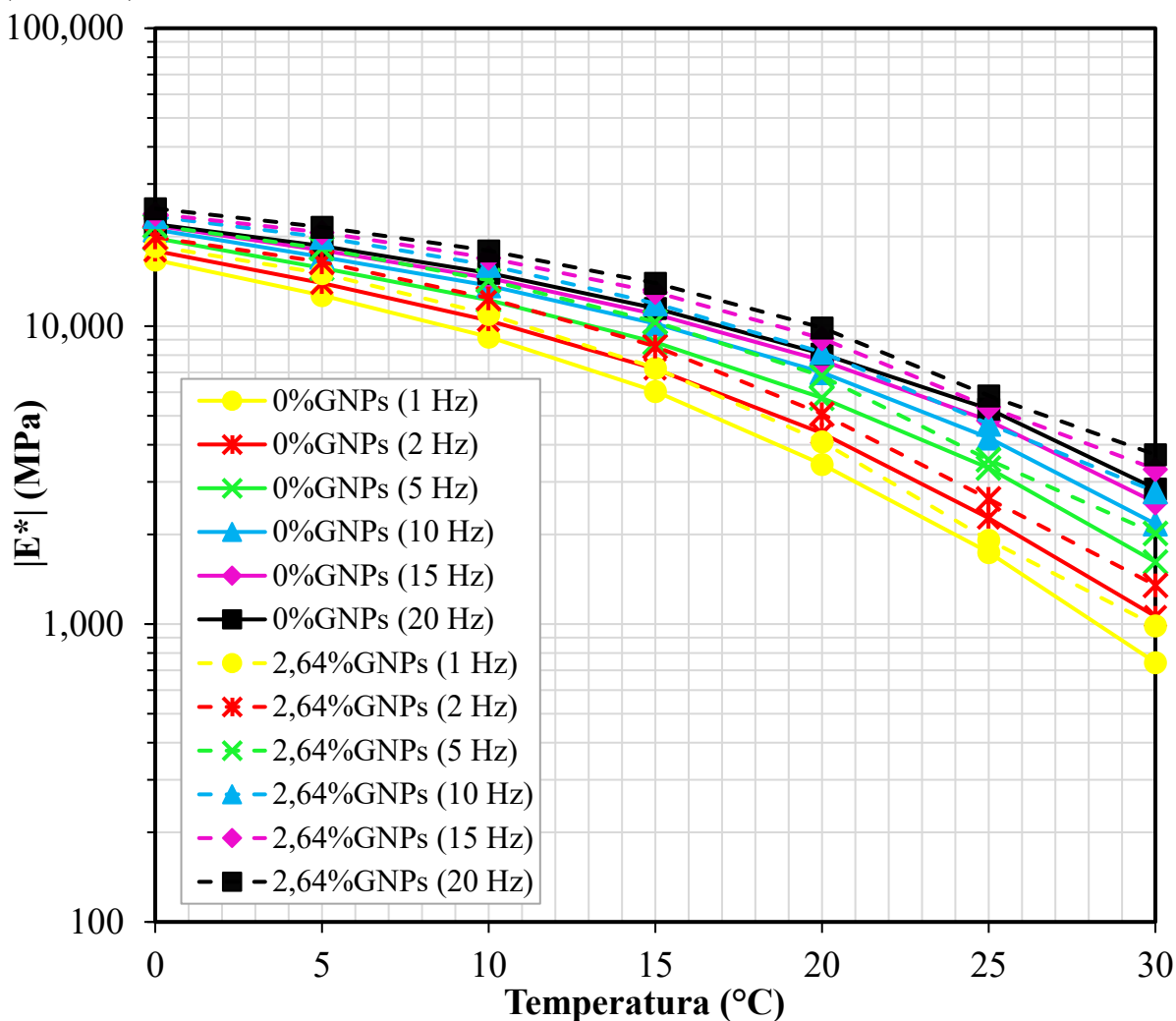
Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 4.15, é possível verificar ganhos no valor de módulo dinâmico com a adição das GNPs no ligante asfáltico e, por conseguinte, na mistura asfáltica. Por exemplo, na frequência de 10 Hz, representativa de uma velocidade de tráfego em torno de 72 km/h (a depender do tipo de estrutura do pavimento em campo), o incremento no módulo dinâmico da mistura asfáltica 2,64%GNPs em relação à referência é da ordem de 17,04%, 16,97% e 11,20%, para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente.

Na prática, a elevada rigidez retratada pelo acréscimo do $|E^*|$ reflete uma menor deformabilidade do material para o mesmo estado de tensões operante na fibra inferior da camada de revestimento asfáltico. Em suma, este acréscimo de rigidez proferido pela mistura asfáltica modificada deve-se à grande área de superfície específica e às propriedades mecânicas das GNPs, transmitidas ao compósito (LEE *et al.*, 2008; NAZARI *et al.*, 2018; MORETTI *et al.*, 2021).

A seguir, na Figura 4.32 são comparadas as curvas isócronas da mistura de referência com a modificada pelas GNPs (2,64%GNPs). As curvas isócronas, por sua vez, objetivam caracterizar a suscetibilidade térmica de misturas asfálticas. Conforme é possível observar na Figura 4.32, as isócronas demonstram o melhor desempenho térmico da mistura asfáltica alternativa em relação à mistura asfáltica convencional, tendo esta última demonstrado haver maior sensibilidade à variação do estado térmico.

Figura 4.32 - Comparação entre as curvas isócronas da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.



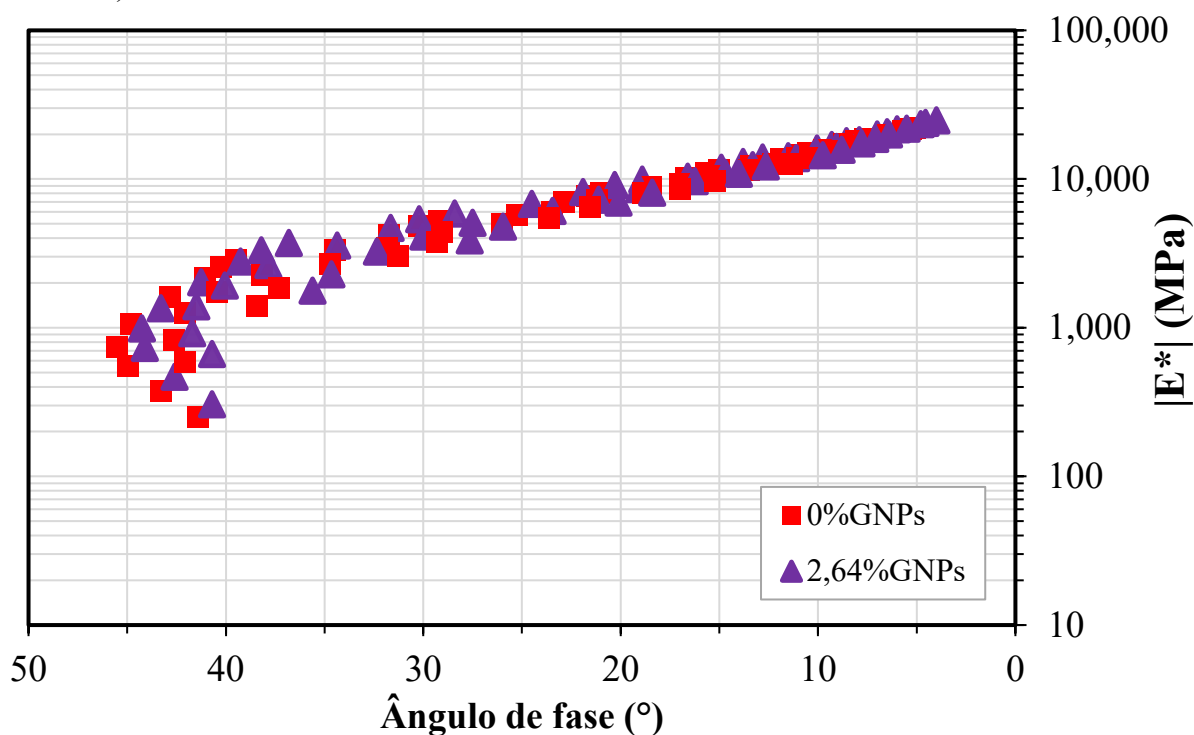
Fonte: Autor (2023).

Analisando as curvas em conjunto, percebe-se, em certo grau, uma tendência de paralelismo entre as delineações, o que caracteriza o comportamento análogo das mesmas em termos de suscetibilidade térmica, porém com uma leve suavização da inclinação das curvas da mistura modificada, quando da passagem de 25 °C para 30 °C. Também é possível observar em ambos os agrupamentos de curvas uma certa compactação das linhas gráficas, sobretudo na faixa de 0 °C a 10 °C, onde a partir daí começam a ficar mais esparsas. Extensivo ao campo, estes efeitos podem ser indicativos de que as mudanças no estado de temperatura exerceriam pouca influência na rigidez dos materiais quando estes ocupassem a eventual posição de camada de revestimento.

Sobre os efeitos da modificação, as curvas isócronas também enfatizam os maiores valores de módulo dinâmico para a mistura modificada. Exemplificando, na isocrônica de 10 Hz, a redução no módulo $|E^*|$ da mistura de referência com o aumento da temperatura de 10 °C

para 25 °C foi de 69,16%, enquanto que para a mistura modificada foi de 70,75%. A esta altura, análise conjunta dos resultados obtidos quanto às curvas isotérmicas, curvas mestras e isócronas indicam a potencialização de desempenho à deformação permanente da mistura modificada nas temperaturas superiores (25 °C e 30 °C), a contento com os resultados de deformação permanente outrora discutidos (seção 4.3.2). Na sequência, a Figura 4.33 compara os espaços de Black das misturas asfálticas convencional e modificada. Nesta representação, relaciona-se os valores de módulo dinâmico com os respectivos ângulos de fase, para todas as temperaturas e frequências de carregamento programadas.

Figura 4.33 - Comparação entre os espaços de Black da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) e da mistura asfáltica com 2,64%GNPs.



Fonte: Autor (2023).

De acordo com os resultados ora apresentados, nota-se um discreto encurtamento no segmento relativo aos maiores ângulos de fase da mistura modificada comparado à convencional. Contudo, a tendência geral perpetuada na distribuição corrida dos pontos permite verificar uma forte sobreposição dos dados, principalmente no ramo intermediário da projeção dos pontos, equivalente às temperaturas intermediárias. Este baixo potencial de redução remete aos resultados obtidos no espaço de Black da avaliação reológica individualizada para o ligante e compósitos, que evidenciou poucas alterações no comparativo entre as defasagens de resposta do ligante puro e do compósito 10%GNPs.

Em síntese, não houve uma manifestação destacada de um comportamento com maior predominância elástica por parte da mistura asfáltica 2,64%GNPs, corroborando com as respostas de defasagem (variação do ângulo de fase) obtidas nos ensaios de determinação do comportamento reológico dos compósitos em patamares intermediários de temperatura (Figura 4.21), contemplados nas discussões da seção 4.2.3.6. Esse aspecto pode ser confirmado na Tabela 4.16, disposta abaixo, que expressa a redução do ângulo de fase (em porcentagem) da mistura asfáltica usinada com o compósito 2,64%GNPs face à mistura asfáltica de referência.

Tabela 4.16 - Redução percentual do ângulo de fase da mistura asfáltica com o compósito 2,64%GNPs em relação à mistura asfáltica de referência 0%GNPs.

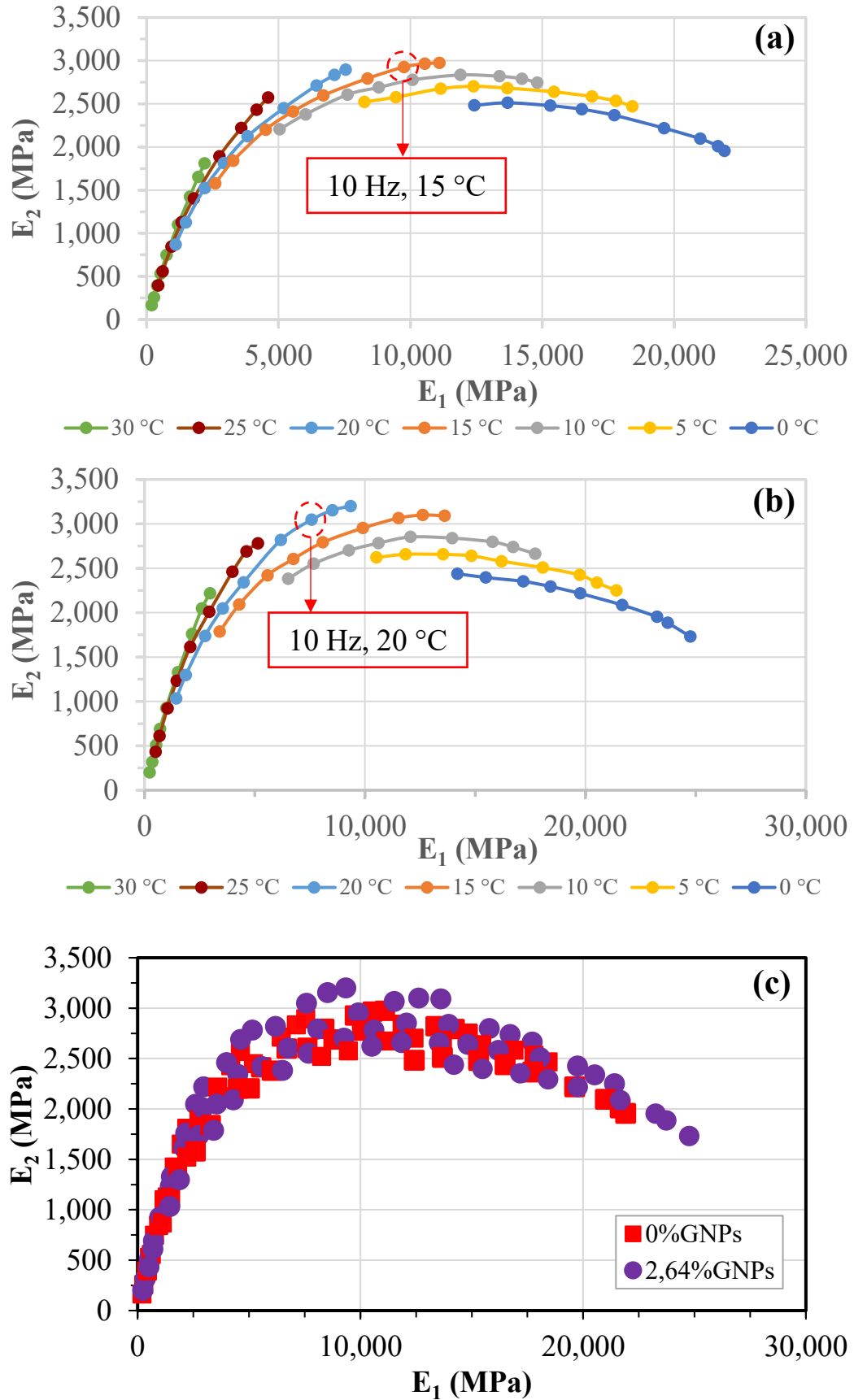
f (Hz)	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	15	20
θ (°C)	Mistura Asfáltica com 2,64%GNPs								
30	1,69	1,62	1,89	2,75	3,35	3,73	4,38	5,09	6,84
25	3,21	2,23	1,31	0,99	0,92	0,43	0,31	0,17	2,74
20	7,41	7,10	6,77	5,81	5,34	2,97	4,16	6,45	10,00
15	11,66	11,43	9,81	10,21	10,14	10,03	10,78	12,10	14,67
10	15,01	14,62	14,02	13,53	13,64	14,18	15,55	16,22	18,55
5	17,65	17,05	17,78	17,89	18,47	18,56	19,54	19,75	21,41
0	13,72	15,38	15,22	15,48	15,79	14,73	15,79	14,28	21,57

Fonte: Autor (2023).

A Tabela 4.16 mostra que na faixa de temperatura de 30 °C a 20 °C, as reduções no ângulo de fase foram quase imperceptíveis. Por exemplo, no caso da frequência de 10 Hz, a redução do ângulo de fase da mistura modificada frente ao de referência é da ordem de 10,78%, 4,16% e 0,31%, para as temperaturas de 15 °C, 20 °C e 25 °C, respectivamente. Em contrapartida, evidenciou-se as maiores reduções de defasagem nas temperaturas de 10 °C a 0 °C. Fixando-se novamente a frequência de 10 Hz, as reduções foram de 15,79%, 19,54% e 15,55%, para as temperaturas de 0 °C, 5 °C e 10 °C. De maneira geral, essa tendência comedida de redução do ângulo de fase juntamente com o acréscimo expressivo de rigidez pode não ser tão favorável ao comportamento à fadiga da mistura asfáltica modificada. Nestas condições, mesmo com os benefícios de uma matriz modificada por polímeros SBS, o material se encontra sob pena da aquisição de um comportamento de razoável fragilidade.

A última representação do comportamento reológico das misturas asfálticas pesquisadas consiste no plano Cole-Cole. Estes gráficos relacionam a componente elástica ($E_1 = |E^*| \cos \delta$) e a componente viscosa ($E_2 = |E^*| \sin \delta$) do módulo dinâmico $|E^*|$ das misturas. A Figura 4.34 ilustra os resultados obtidos para as duas formulações (0%GNPs e 2,64%GNPs).

Figura 4.34 - Planos Cole-Cole: (a) 0%GNPs; (b) 2,64%GNPs; (c) Comparativo.



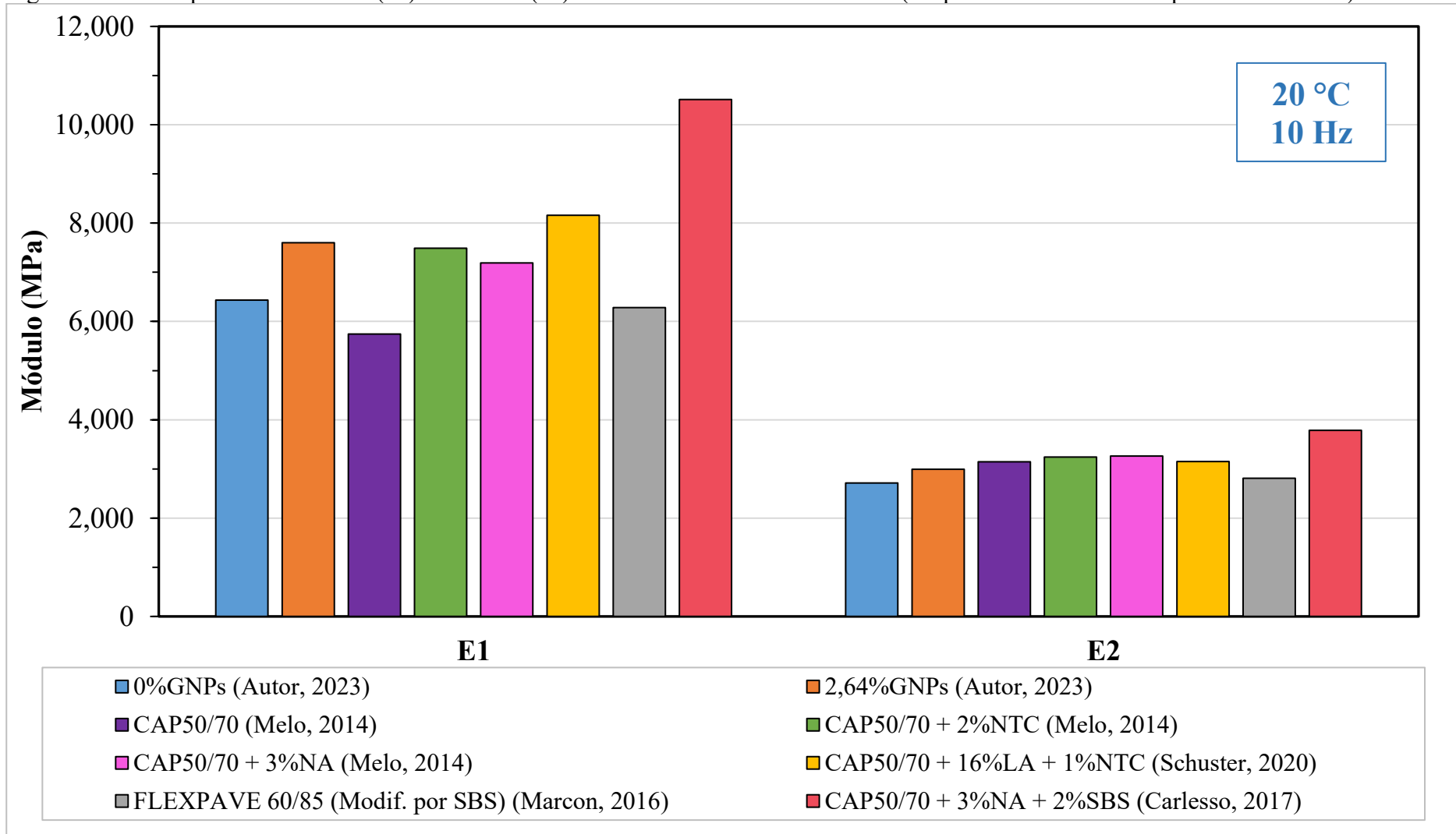
Fonte: Autor (2023).

Consoante se observa nas imagens, a mistura modificada apresenta valores razoavelmente mais expressivos, tanto das componentes elásticas quanto das componentes viscosas. Visitando o comparativo ilustrado na Figura 4.34(c), facilita-se a visualização do deslocamento dos pontos da formulação alternativa (marcadores lilases) face aos da formulação de referência (marcadores vermelhos). O acréscimo no valor absoluto das componentes se deve aos altos módulos obtidos.

Se por um lado, o acréscimo na resposta elástica é considerado como um aspecto positivo tanto em relação à deformação permanente quanto à fadiga, por outro, o aumento da parcela viscosa vislumbra um indicativo negativo à fadiga. Isso porque, segundo a abordagem da energia dissipada, a crescente da componente viscosa sugere maior dissipação de energia por ciclo de carregamento na estrutura interna do material, comprometendo seus mecanismos de resistência à fadiga (SHEN & CARPENTER, 2007; KIM, 2009; MORENO-NAVARRO, SOL-SÁNCHEZ & RUBIO-GÁMEZ, 2015).

Na Figura 4.35, a seguir, as componentes E_1 e E_2 das duas misturas asfálticas em avaliação foram posicionadas ao lado de outras correspondentes a misturas pesquisadas em dissertações anteriores, que fizeram uso do aparato de flexão a quatro pontos, na temperatura de 20 °C e sob frequência de 10 Hz. Ressalta-se que continuam em comparação misturas com a mesma composição granulométrica, porém divergindo em aspectos relacionados à origem mineralógica dos agregados, tipo e teor de ligante e tipo e percentual de incorporação dos modificadores.

Figura 4.35 - Componentes elásticas (E_1) e viscosas (E_2) de diferentes misturas asfálticas (frequência de 10 Hz e temperatura de 20 °C).



Legenda: GNPs = nanoplaças de grafeno; NTC = nanotubos de carbono; NA = nanoargila; LA = lâ de aço.

Fonte: Autor (2023).

Em síntese, frente a todas as componentes em tela, salta aos olhos o desempenho hegemônico da fração elástica da mistura investigada por Carlesso (2017), produzida com o ligante CAP 50/70 mais a adição simultânea de 2% de polímero SBS e 3% de nanoargila. A fração elástica E_1 da mistura de referência avaliado nesta pesquisa ocupa o quinto lugar, enquanto aquela correspondente à mistura 2,64%GNPs fica em terceiro, perdendo apenas para as formulações exploradas por Carlesso (2017) e Schuster (2020), esta última tendo preparado mistura com CAP 50/70 modificado por 16% de lã de aço e 1% de nanotubos de carbono, em peso de ligante. Por fim, o aumento percentual da componente elástica da mistura 2,64%GNPs em relação à mistura 0%GNPs foi de 18%, aproximadamente.

Tratando-se da fração viscosa E_2 , lidera também a mistura avaliada por Carlesso (2017). A componente E_2 da mistura 0%GNPs apresentou o menor valor dentre todas as analisadas. Além disso, a fração viscosa E_2 da mistura 2,64%GNPs aumentou em 10,4% relativo à mistura 0%GNPs, o que pode ser um indicativo de melhor desempenho à fadiga da mistura de referência. Este aumento pressupõe maiores valores de $|E^*|$ obtidos para a mistura alternativa, que repercutiram na progressão de ambas as componentes. Nesta perspectiva, Zhang *et al.* (2016) argumentam que misturas produzidas com ligantes com alta capacidade de recuperação elástica, apresentam, de maneira geral, menor rigidez, porém melhor desempenho à fadiga.

Revisitando-se as Figuras 4.34(a) e 4.34(b), verifica-se que as temperaturas associadas aos máximos valores das componentes viscosas dos módulos dinâmicos são de 15 °C e 20 °C, no domínio de atuação da frequência de 10 Hz. Em teoria, estas temperaturas seriam consideradas críticas para a realização dos ensaios, uma vez que representam os maiores níveis de dissipação de energia por ciclo de aplicação de carga. No entanto, como já foi mencionado na seção correspondente ao método (seção 3.3.5), a opção por conduzir os ensaios de fadiga a 20 °C assinala a possibilidade de comparação direta com os resultados de reparação aos danos por fadiga obtidos por Schuster, Melo & Del Carpio (2023).

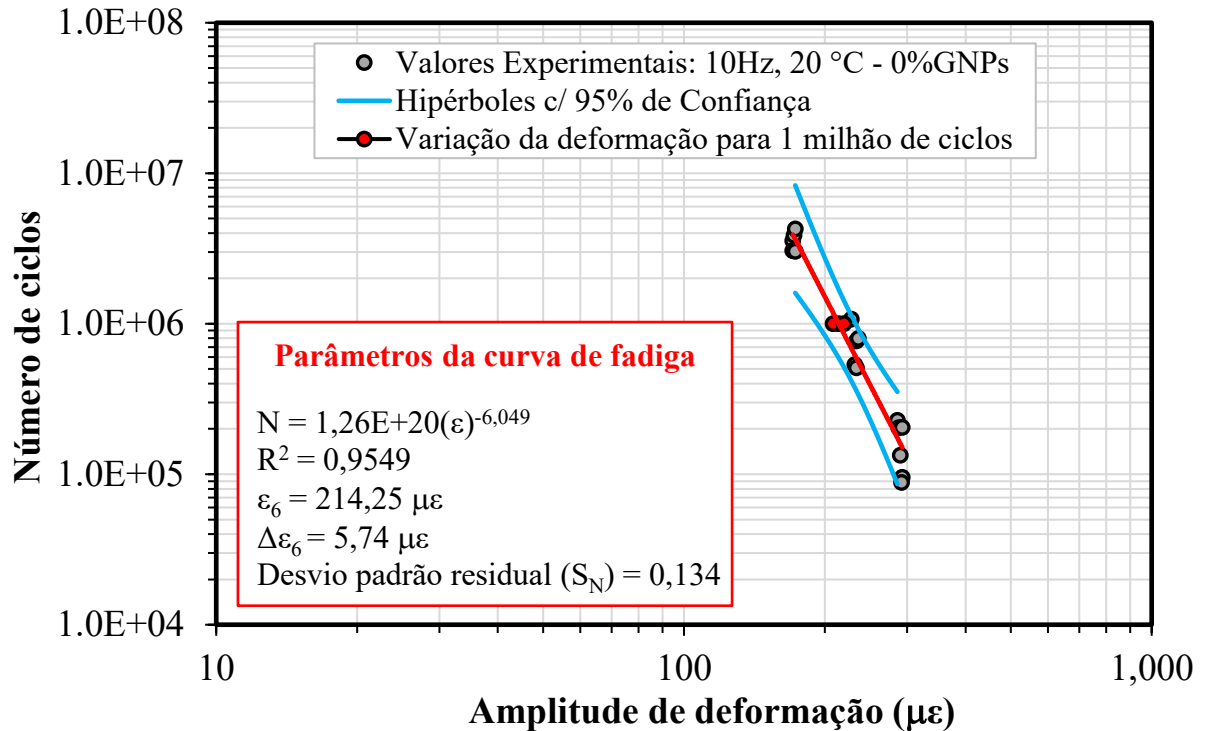
4.3.4 Resistência à Fadiga das Misturas Asfálticas

Nas Figuras 4.36 e 4.37 são apresentadas as curvas de fadiga das misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs), respectivamente, obtidas na frequência de 10 Hz, a 20 °C. Em seguida, a Figura 4.38 estabelece o comparativo entre os dois modelos.

Na exposição individualizada dos modelos de regressão de resistência à fadiga atinentes a cada mistura asfáltica avaliada (Figuras 4.36 e 4.37), são apresentados ainda as hipérbolas de confiança para nível de confiança de 95% ($\alpha=0,05$), o desvio padrão dos resíduos (S_N), o

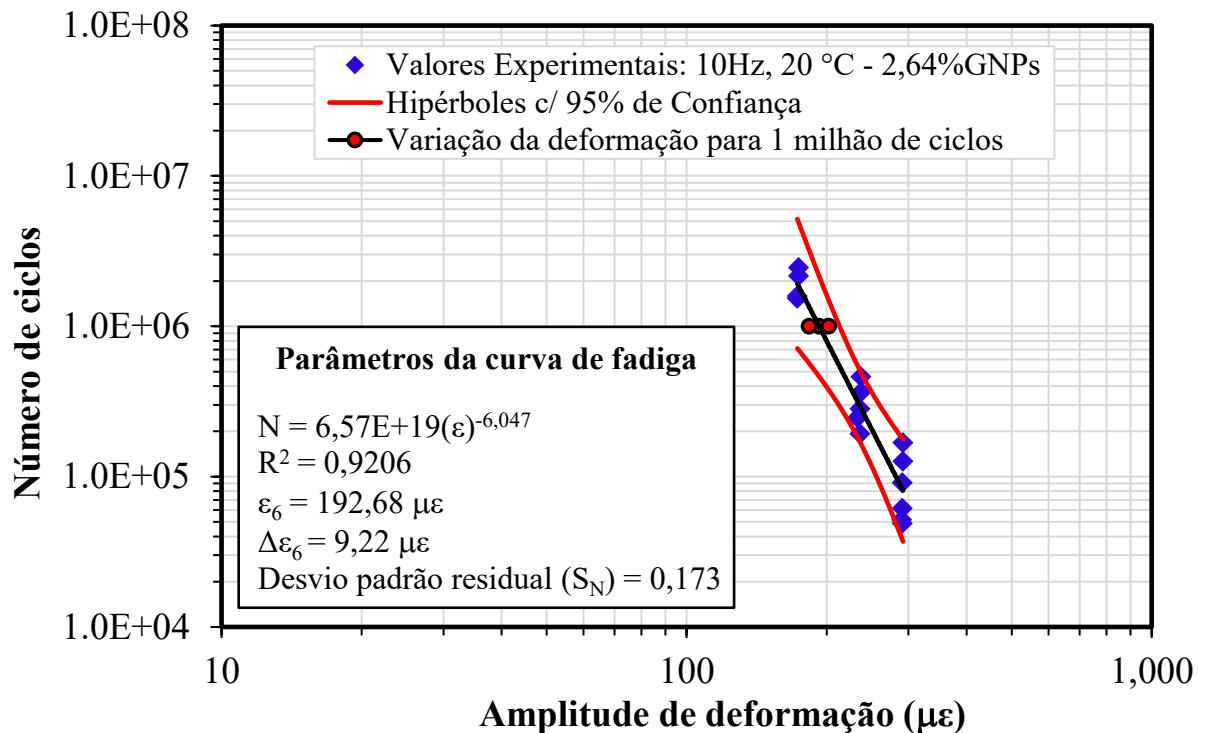
coeficiente estatístico de correlação (R^2), a deformação de tração específica para um milhão de ciclos (ϵ_6) e o intervalo de variação de ϵ_6 para o nível de confiança de 95% ($\Delta\epsilon_6$).

Figura 4.36 - Curva de fadiga da mistura asfáltica de referência (0%GNPs), a 20 °C e 10 Hz.



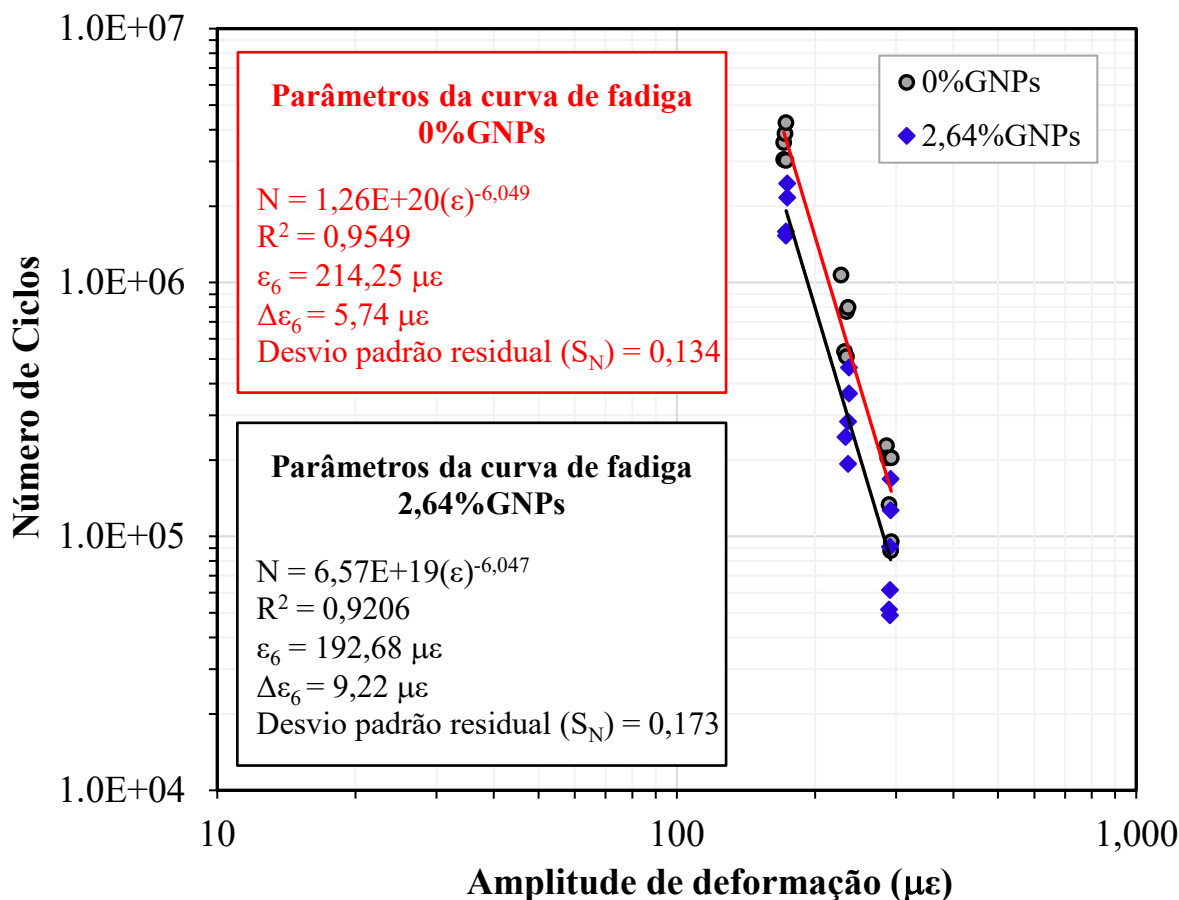
Fonte: Autor (2023).

Figura 4.37 - Curva de fadiga da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs), a 20 °C e 10 Hz.



Fonte: Autor (2023).

Figura 4.38 - Comparação entre as curvas de fadiga das misturas asfálticas.



Fonte: Autor (2023).

Na sequência, as Tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os resultados brutos referente a cada corpo de prova ensaiado, em termos de módulo dinâmico inicial (centésimo ciclo), volume de vazios, nível de deformação e número de ciclos de carregamento suportados até a instauração do critério de ruptura (50% do $|E^*|$ inicial, obtido no centésimo ciclo de carregamento).

A falta de correspondência entre o número de corpos de prova obtidos (total de 40, sendo 20 para a formulação de referência e 20 para a modificada) e os pontos consolidados nos modelos deve-se à remoção de resultados espúrios, associados à heterogeneidade característica de misturas asfálticas, cujos valores rebelaram-se à tendência apresentada. Tal medida justifica-se em prol do refinamento dos modelos de regressão, tendo em vista uma representação mais fidedigna do comportamento global à fadiga dos materiais em análise.

Tabela 4.17 - Resultados de fadiga da mistura asfáltica de referência, 0%GNPs (20 °C, 10 Hz).

Corpo de prova	Microdeformação (µε)	Vv (%)	Módulo inicial (MPa)	Número de ciclos
4.2	171	5,04	6.734	3.561.277
4.3	171	5,33	6.202	3.050.581
2.4	172	5,45	6.151	3.858.205
2.2	173	4,02	6.395	4.265.958
5.3	173	5,33	5.940	3.022.300
3.3	228	5,53	5.670	1.069.570
3.1	232	5,25	5.989	533.823
5.2	234	4,63	5.754	767.794
3.4	234	4,84	5.672	509.568
3.2	236	4,06	5.426	797.502
1.3	286	5,04	5.975	227.881
4.4	288	5,21	5.033	203.600
5.1	290	5,21	5.472	133.402
2.3	293	6,31	5.745	95.148
1.2	292	4,47	6.047	87.929
4.1	293	5,00	5.762	204.002
Média	-	5,05	5.873	-
Desvio padrão	-	0,57	404	-

Fonte: Autor (2023).

Tabela 4.18 - Resultados de fadiga da mistura modificada, 2,64%GNPs (20 °C, 10 Hz).

Corpo de prova	Microdeformação (µε)	Vv (%)	Módulo inicial (MPa)	Número de ciclos
3.2	174	3,41	8.239	2.453.896
3.1	174	3,29	7.969	2.159.862
4.3	173	3,82	7.632	1.589.945
2.3	173	3,45	6.702	1.530.914
3.4	237	4,80	6.287	365.257
5.2	233	3,24	7.106	246.356
5.4	237	4,27	7.339	461.979
1.1	236	4,27	7.314	283.051
2.2	236	3,45	7.527	193.016
4.1	292	3,16	7.037	168.092
4.4	292	4,14	6.727	126.572
5.3	290	3,73	7.519	51.561
2.1	291	3,57	7.217	91.076
1.3	291	4,06	7.139	61.379
1.2	291	4,23	6.502	48.935
Média	-	3,79	7.217	-
Desvio padrão	-	0,48	530	-

Fonte: Autor (2023).

Pelo comparativo gráfico ilustrado na Figura 4.38 e pelos valores de números de ciclos resistidos por cada formulação constantes das Tabelas 4.17 e 4.18, observa-se uma menor resistência à fadiga da mistura asfáltica modificada em relação à mistura asfáltica de referência, para todos os níveis de deformação aplicados. Também há que se destacar que a sensibilidade à amplitude de deformação da mistura asfáltica modificada equiparou-se à da mistura tradicional. Esta constatação é evidenciada pela inclinação do modelo de fadiga, caracterizada pelo parâmetro “b”. Conforme os quadros informativos inseridos na Figura 4.38, as misturas asfálticas 0%GNPs e 2,64%GNPs mostraram inclinação de -6,049 e -6,047, respectivamente, representado pelo paralelismo quase perfeito das curvas entre si.

Quanto às previsões do comportamento à fadiga realizadas a partir do comportamento reológico dos compósitos e das misturas asfálticas investigadas, pode-se dizer que foram parcialmente concretizadas. Isto porque, por um lado, houve elevação considerável da rigidez nas condições analisadas (20 °C e 10 Hz) após a incorporação das GNP, embora na ocasião dos testes reométricos, notadamente os ensaios de varredura de amplitude linear (LAS), as GNP prontificaram uma tendência de acréscimo da sensibilidade ao nível de deformação com o aumento do teor, para a temperatura de 20 °C, o que não ocorreu na prática (manutenção do parâmetro “b”, Figura 4.38).

Na tentativa de compreensão da tendência obtida, é provável que a mistura alternativa tenha sido prejudicada, em termos de resistência à fadiga, devido ao considerável aumento na rigidez do material, o que foi verificado tanto na avaliação do comportamento reológico dos compósitos quanto das misturas asfálticas via curvas isotérmicas, isócronas e espaços de Black. Ao analisarem matrizes asfálticas de SBS modificadas por GNP, Wang *et al.* (2022) verificaram que os núcleos de nanocargas aglomeradas dificultam a mobilidade das moléculas asfálticas em regimes de temperaturas mais baixas, podendo causar concentração local de tensão, o que facilita a propagação das microtrincas, mesmo com baixos teores de incorporação.

Ademais, sob a abordagem da energia dissipada, pode-se retomar o plano complexo da Figura 4.34(c) e lembrar que a mistura asfáltica 2,64%GNPs anotou maior componente viscosa E_2 que a mistura asfáltica 0%GNPs, resultando em maior energia dissipada em cada ciclo de carregamento e, conseqüentemente, menor resistência à fadiga.

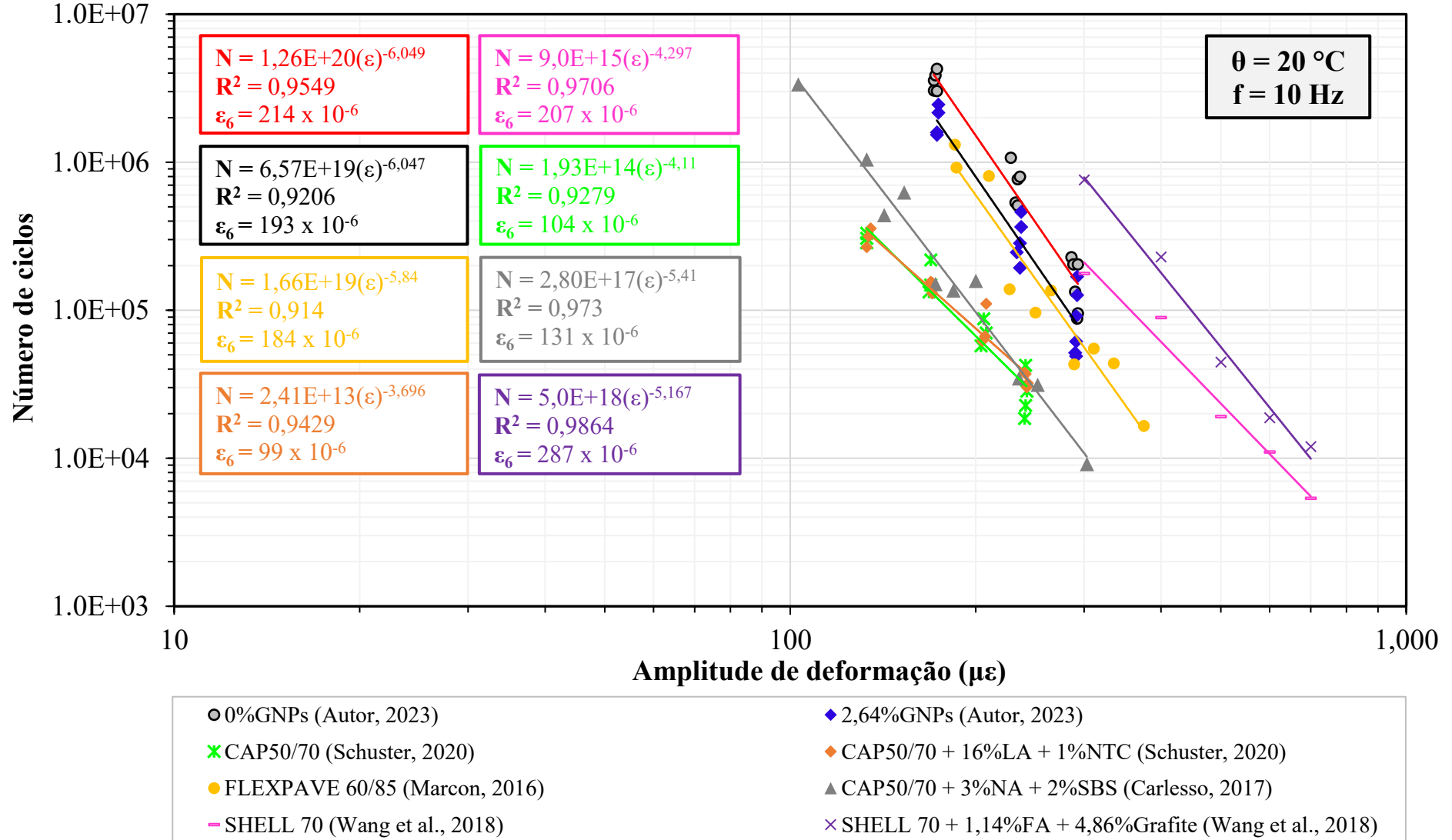
Outro ponto a se considerar trata-se do menor volume de vazios obtido para os corpos de prova com o compósito 2,64%GNPs. Por conta da melhor trabalhabilidade, as placas da formulação alternativa evidenciaram melhor compactação, condição refletida no comparativo da porcentagem de vazios das composições, de onde se afere uma redução média de quase 25%, saindo de 5,05% para 3,79%. Le, Marasteanu & Tuross (2016) já haviam chamado atenção para

este efeito em estudo conduzido com o objetivo de investigar as propriedades de compactação de misturas asfálticas densas nanoreforçadas por GNPs, com concentrações de 3% e 6% nos ligantes PG 52-35, PG 64-34 e PG 58-28.

Avaliando o desempenho à fadiga das misturas asfálticas tomando-se como referência a deformação para um milhão de ciclos (ϵ_6), têm-se para as misturas asfálticas 0%GNPs e 2,64%GNPs, respectivamente, 214,25 e 192,68 microdeformações. Em perdas percentuais, houve uma depreciação de 10%, aproximadamente. Com relação à qualidade estatística dos modelos, constata-se para ambas as equações constitutivas de fadiga, uma alta correlação entre as variáveis, assim como, um pequeno desvio padrão dos resíduos (0,134 e 0,173, para as misturas 0%GNPs e 2,64%GNPs, respectivamente). Além disso, pode-se considerar, com 95% de confiança, uma variação da deformação para um milhão de ciclos em torno de $\pm 6,0\mu\epsilon$ para o modelo de referência e $\pm 9,0\mu\epsilon$ para o modelo alternativo.

Em sede de análise comparativa mais completa, colocou-se em confronto na Figura 4.39 os modelos de fadiga de várias misturas asfálticas obtidos para diferentes amplitudes de deformação no aparato de flexão alternada em quatro pontos. Mantendo o foco da presente pesquisa, selecionaram-se somente os resultados para temperaturas de 20 °C e frequência de 10 Hz para permitir melhor comparação.

Figura 4.39 - Modelos de fadiga de diferentes misturas asfálticas ensaiadas sob flexão alternada em quatro pontos, a 20 °C e 10 Hz.



Legenda: GNPs = nanoplaquetas de grafeno; LA = lâ de aço; NTC = nanotubos de carbono; NA = nanoargila; FA = fibra de aço.

Fonte: Autor (2023).

Objetivamente, o desempenho à fadiga das misturas asfálticas em comparação pode ser julgado com base na deformação para um milhão de ciclos (ϵ_6). Dentre as projeções estimadas, a melhor performance foi apresentada pela mistura de Wang *et al.* (2018), que empregaram o ligante Shell 70 modificado por 1,14% de fibra de aço e 4,86% de grafite, perfazendo 287 $\mu\epsilon$. Em segundo lugar fica a mistura 0%GNPs, atingindo a marca de 214 $\mu\epsilon$. Já as misturas 2,64%GNPs e CAP 50/70+16%LA+1%NTC, por sua vez, ocuparam a quarta e oitava posições, dentre as oito misturas confrontadas, com 193 $\mu\epsilon$ e 99 $\mu\epsilon$, respectivamente.

Levando em consideração a suscetibilidade à amplitude de deformação, a mistura 0%GNPs apresentou o maior valor de “b” em módulo (maior suscetibilidade), de -6,049, e a mistura CAP 50/70+16%LA+1%NTC explorada por Schuster (2020) foi a que menos cedeu às alterações nos níveis de deformação, com um valor de “b” de -3,696.

Assim como o desempenho à deformação permanente, o desempenho à fadiga é sensível a diversos fatores associados aos materiais partícipes. Teor de ligante, modificadores, forma e textura dos agregados são alguns dos mais influentes, justificando a diferença de comportamento escancarada nas comparações feitas. Em que pese o teor de ligante, a maior quantidade disponível na matriz é favorável à resistência à fadiga. Entretanto, para ligantes modificados, deve-se dar especial atenção à capacidade de absorção dos nanomateriais incorporados, sobretudo aqueles com grande área de superfície específica, caso das GNP.

Nesta perspectiva, pode-se esboçar outra explicação para redução da vida de fadiga perpetuada entre as misturas 0%GNPs e 2,64%GNPs. A presença das nanoplaças providenciou o aumento da área específica da mistura asfáltica, resultando em menor quantidade de ligante disponível na matriz, já que, assim como a de referência, ambas possuíam o mesmo teor de projeto (4,44%). Esta configuração aliada às outras condicionantes já discutidas, foram o ponto de partida para tornar a mistura alternativa incapaz de conter o avanço mais acelerado das microtrincas na zona coesiva.

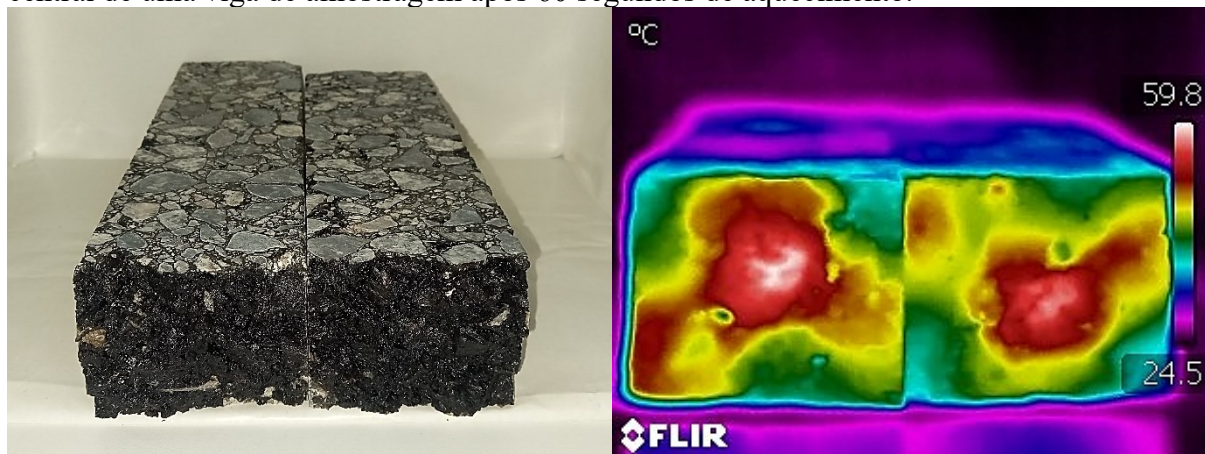
4.4 ETAPA 4 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE REPARAÇÃO AOS DANOS POR FADIGA DAS MISTURAS ASFÁLTICAS

4.4.1 Definição do Tempo de Aquecimento em Micro-ondas

As medidas de temperatura foram determinadas após a ruptura do terço central de cada amostra na sequência imediata ao aquecimento, com a câmera termográfica. A título de exemplo, a Figura 4.40 mostra uma das medidas conduzidas em uma amostra prismática da

mistura asfáltica de referência após 60 segundos de aquecimento no forno de micro-ondas, que atingiu uma temperatura máxima de 59,8 °C na seção central do corpo de prova.

Figura 4.40 - Medida da amplitude térmica para a mistura de referência capturada no terço central de uma viga de amostragem após 60 segundos de aquecimento.



Fonte: Autor (2023).

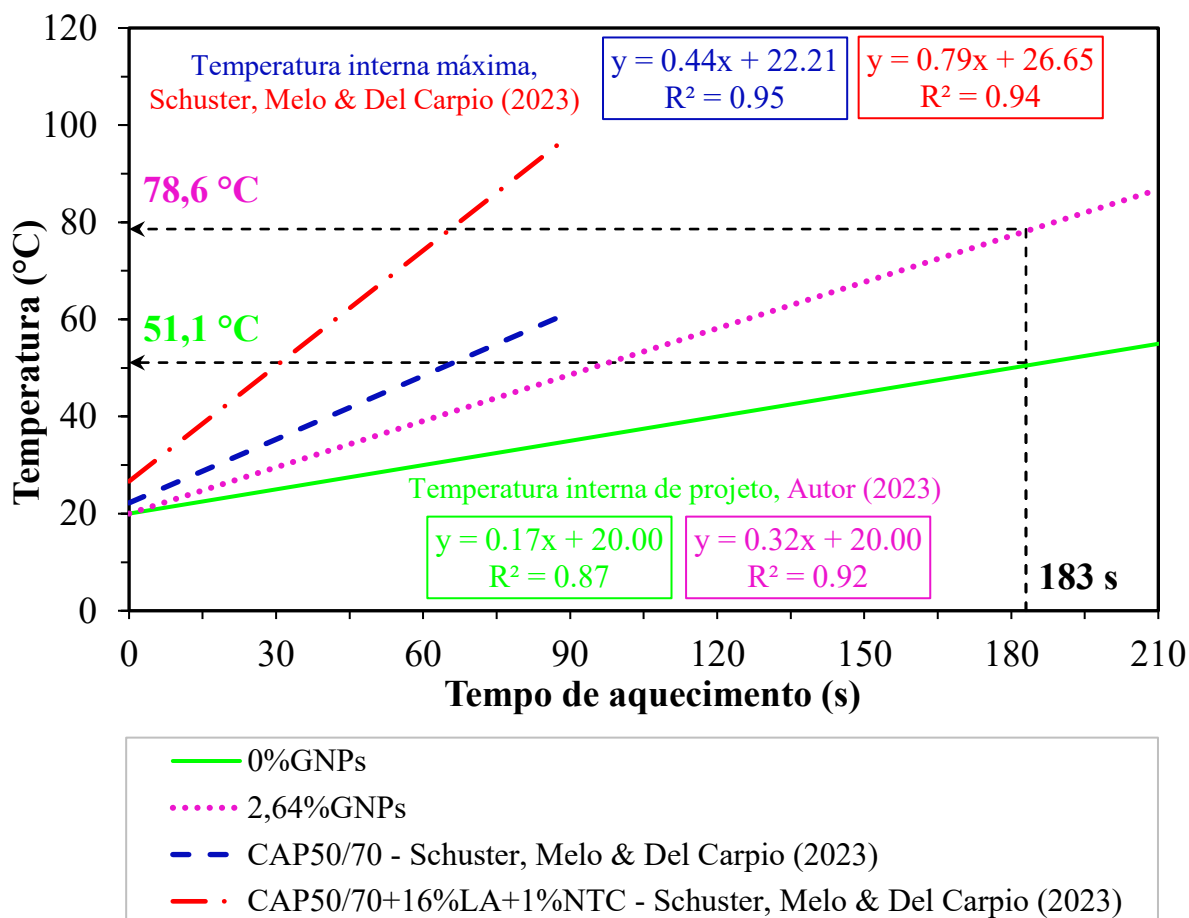
A seguir, a Tabela 4.19 mostra a evolução dos valores médios da temperatura interna das amostras, doravante chamada temperatura de projeto, relativos à mistura de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs), com o aumento do tempo de aquecimento (micro-ondas). Na sequência, a Figura 4.41 ilustra o comportamento gráfico da evolução da temperatura por meio das curvas de correlação entre a temperatura atingida na seção central dos corpos de prova das misturas asfálticas de referência e modificada com o tempo de aquecimento em micro-ondas. Na mesma figura, apresentam-se os dados de Schuster, Melo & Del Carpio (2023), que avaliaram a evolução da temperatura interna máxima das amostras produzidas com o ligante CAP 50/70 puro e modificado com 16%lã de aço+1%nanotubos de carbono.

Tabela 4.19 - Evolução dos valores médios da temperatura de projeto para os diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas.

Tempo de aquecimento em micro-ondas (s)	Temperatura de projeto, média (°C)	
	Mistura de referência:	Mistura modificada:
	0%GNPs	2,64%GNPs
0	20,0	20,0
30	25,1	29,6
60	30,2	39,2
90	35,3	48,8
120	40,4	58,4
150	45,5	68,0
180	50,6	77,6
210	55,7	87,2

Fonte: Autor (2023).

Figura 4.41 - Temperatura interna das amostras das misturas asfálticas de referência e modificada para diferentes tempos de aquecimento em micro-ondas.



Fonte: Autor (2023), com dados de Schuster, Melo & Del Carpio (2023).

As curvas da Figura 4.41 descrevem o aumento da temperatura interna dos corpos de prova com o incremento do tempo de micro-ondas para ambas as misturas, notadamente maior para a misturas modificada (2,64%GNPs). Os resultados consolidados demonstram que a velocidade de aquecimento interno é de 0,17 °C/s para a mistura de referência e 0,32 °C/s para a mistura alternativa. Ou seja, a incorporação das GNP's foi contundente no aumento da taxa de aquecimento da mistura asfáltica, da ordem de 88%, aproximadamente.

Na mesma figura, também se verifica que as leis de formação representativas da evolução da temperatura de projeto das amostras com o tempo de aquecimento assinalam que, com 183 segundos de micro-ondas, as amostras de referência conseguem alcançar a temperatura de projeto de 51,1 °C, onde, ao mesmo tempo, as amostras modificadas atingem 78,6 °C, aproximadamente, destacando o potencial condutivo da incorporação nanométrica. Conseqüentemente, balizando-se pelos resultados consumados, o tempo de aquecimento definido para aplicação no protocolo de reparação foi de 183 segundos, para ambas as misturas asfálticas. Como a potência de micro-ondas, o volume dos corpos de prova e, agora, o tempo

de aquecimento são os mesmos para as formulações, foi possível calcular a energia total e a densidade de energia aplicadas no procedimento, cujos valores são 164.700 J e 132.165.898,65 J/m³, respectivamente.

Na tónica da discussão, a abordagem da temperatura interna máxima seleccionada por Schuster, Melo & Del Carpio (2023) para estimular mecanismos de reparação aos danos atende com satisfação não somente regiões e Estados inseridos na geografia nacional, mas uma grande quantidade de microrregiões e cidades, onde é comum, em particular nos meses mais quentes do ano, a temperatura média diária na superfície dos pavimentos asfálticos ao longo de um típico dia de calor regional evoluir de 25 °C, nas primeiras horas da manhã, até 60 °C nas horas mais quentes do dia, permanecendo nesta faixa de temperatura por várias horas (PICANÇO *et al.*, 2011; SILVA, FROTA & FROTA, 2015; SOUZA *et al.*, 2019; FACCIN *et al.*, 2021). Além disso, as macrorregiões do país são territórios cujos PGs mais indicados para suportar as condições climáticas locais variam confortavelmente entre as classes PG 64-10 e PG 70-10, segundo os mapas de PG disponíveis no Brasil, considerando 98% de nível de confiabilidade e tráfego padrão (LEITE & TONIAL, 1994; CUNHA *et al.*, 2007; FACCIN *et al.*, 2021). Neste sentido, observa-se a concordância entre uma eventual temperatura-alvo de reparação e a temperatura estimada de falha (*continuous grade*) dos materiais disponíveis.

Por outro lado, ao optar pelo critério definido para a temperatura de projeto, a presente pesquisa pretende estender o espectro de aplicação das misturas asfálticas avaliadas para regiões de climas equatoriais e tropicais onde a temperatura da superfície do pavimento asfáltico pode atingir valores superiores a 50 °C. No contexto internacional, a infraestrutura rodoviária de cidades como Phoenix, capital do estado do Arizona no sudoeste dos Estados Unidos, e outras situadas no Qatar, por exemplo, comportam pavimentos asfálticos expostos diretamente à radiação solar nos quais a temperatura da superfície pode ultrapassar a marca de 70 °C (IBRAHIM *et al.*, 2018; KUNA & KELLY, 2019; ZALGHOUT *et al.*, 2022). Nestas condições, não é difícil encontrar trabalhos que apelem para o emprego de ligantes modificados por polímeros elastoméricos com classificação PG 76-10 (KUNA & KELLY, 2019), coincidindo com a classificação, pelo menos em termos da temperatura alta do grau PG, com a do ligante Poliflex 60/85-E utilizado no trabalho em voga.

No continente africano, mais precisamente nas cidades Lindi e Mwanza, localizadas no sul e norte da Tanzânia, respectivamente, a situação é semelhante. A temperatura dos pavimentos a 20 mm de profundidade pode chegar a 64,1 °C, sugerindo que na superfície este valor seja facilmente ultrapassado (MOKOENA *et al.*, 2022).

Trazendo para o panorama da pesquisa, se tomarmos como exemplo uma das medidas realizadas com o dispositivo de infravermelho, registrou-se uma temperatura máxima (que simula a temperatura em um ponto da superfície do pavimento em campo no momento de maior incidência da radiação solar) de 79,2 °C na escala termográfica, para 180 segundos de aquecimento. Já a mínima (temperatura da camada de revestimento no ponto mais profundo), foi de 35 °C, aproximadamente. Levando-se em conta um revestimento asfáltico com espessura considerável, esta diferença de temperatura entre um ponto e outro sugere uma coerente dissipação de energia térmica ao longo da espessura da camada, haja vista que o projeto vislumbra rodovias de tráfego pesado (proposta do trabalho).

Por outro lado, para localidades de climas temperados, com temperaturas mais amenas inclusive na estação mais quente, também existe a possibilidade da aplicação de dispositivos de aquecimento por indução ou por micro-ondas, na tentativa de alcançar com êxito a temperatura-alvo de projeto selecionada para ativar os mecanismos de reparação (WANG *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018; GULISANO *et al.*, 2020; SCHUSTER, MELO & DEL CARPIO, 2023).

Retomando a análise dos dados referentes à energia total aplicada no processo de aquecimento para se atingir a temperatura desejada, comparação direta com os resultados de Schuster, Melo & Del Carpio (2023) permite concluir que, de sorte a estimular os mecanismos de reparação aos danos das misturas asfálticas em pauta, a energia total para se obter a temperatura de projeto de 50 °C seria da ordem de 113% maior, fator extensivo inclusive ao consumo energético eventualmente demandado em campo.

Neste sentido, compreendendo as diferenças nas propriedades empíricas e reológicas dos ligantes asfálticos aplicados nesta pesquisa e naquela³, pode-se afirmar que tal incremento era esperado. Das características relevantes para a comparação, o ligante tradicional CAP 50/70 tem ponto de amolecimento de 46 °C e viscosidade aparente (a 135 °C) da ordem de 2,93 Poise, enquanto que as mesmas propriedades do ligante Poliflex 60/85-E sugerem valores de 68,1 °C e 18,11 Poise, respectivamente, sobretudo por ocasião dos polímeros SBS, uma vez que a matriz-base para modificação é a mesma. Nesta perspectiva, fica claro que, na tentativa de ativar os mecanismos de reparo de ligantes tão diferentes a fim de atingir níveis semelhantes de reparação, necessitar-se-ia de maior consumo energético, refletido na diferença de 97 segundos entre os tempos de aquecimento definidos entre este trabalho (183 segundos) e aquele⁴ (86 segundos).

⁴ SCHUSTER, L.; MELO, J. V. S.; DEL CARPIO, J. A. V. **Effects of the associated incorporation of steel wool and carbon nanotube on the healing capacity and mechanical performance of an asphalt mixture.** International Journal of Fatigue, v. 168, n. 107440. 2023.

Finalmente, sublinha-se que não foram observadas deformações tampouco alterações volumétricas nas amostras após 183 segundos de aquecimento dentro do forno de micro-ondas, aspecto relevante especialmente para os corpos de prova modificados, que atingiram temperatura interna máxima cerca de 27,5 °C maior que os de referência. Tal constatação pode ser feita revisitando-se as linhas de tendência da Figura 4.41.

4.4.2 Capacidade de Reparação aos Danos por Fadiga das Misturas Asfálticas

Imediatamente após os ensaios de resistência à fadiga conduzidos com os corpos de prova das misturas asfálticas sob avaliação (0%GNPs, referência e 2,64%GNPs, nanomodificado), discutidos na seção 4.3.4, avaliou-se a capacidade de reparação aos danos destes mesmos materiais. Dessa forma, as Tabelas 4.20 e 4.21 relacionam o comportamento das misturas de referência e modificada, respectivamente, antes (condição denominada “original”, seção 4.3.4) e depois (condição denominada “reparada”) do reparo/*healing*. Assim como na análise de resistência à fadiga, selecionou-se os resultados com maior consistência dentro da tendência global apresentada, isto é, com exclusão dos espúrios.

Tabela 4.20 - Comportamento da mistura referência: antes e depois do processo de reparação.

Original: Antes do “healing”				Reparado: Depois do “healing”			
ϵ ($\mu\text{m/m}$)	E* inicial (MPa)	E* 50% (MPa)	N _f Ciclos [ruptura]	E* inicial (MPa)	E* 50% (MPa) [original]	Ajuste (%)	N _f Ciclos [sobrevida]
171	6.734	3.367	3.561.277	5.076	3.367	66,33	732.147
171	6.202	3.101	3.050.581	4.776	3.101	64,93	317.870
172	6.151	3.075	3.858.205	4.898	3.075	62,78	399.069
228	5.670	2.835	1.069.570	4.464	2.835	63,51	338.169
232	5.989	2.994	533.823	4.914	2.994	60,93	105.736
234	5.754	2.877	767.794	4.830	2.877	59,57	200.873
234	5.672	2.836	509.568	4.995	2.836	56,78	113.324
236	5.426	2.713	797.502	4.885	2.713	55,54	349.376
286	5.975	2.988	227.881	4.383	2.988	68,17	148.088
288	5.033	2.516	203.600	4.272	2.516	58,90	25.439
292	6.047	3.023	87.929	5.313	3.023	56,90	53.053
293	5.762	2.881	204.002	4.866	2.881	59,21	104.246
Média	5.868			4.806			
Des. Pad.	426			298			

Fonte: Autor (2023).

Tabela 4.21 - Comportamento da mistura modificada: antes e depois do processo de reparação.

Original: Antes do “healing”				Reparado: Depois do “healing”			
ε ($\mu\text{m/m}$)	E* inicial (MPa)	E* 50% (MPa)	Nº ciclos [ruptura]	E* inicial (MPa)	E* 50% (MPa) [original]	Ajuste (%)	Nº ciclos [sobrevida]
174	8.239	4.120	2.453.896	6.090	4.120	67,65	392.319
173	7.632	3.816	1.589.945	6.735	3.816	56,66	297.395
173	6.702	3.351	1.530.914	6.155	3.351	54,44	482.941
237	6.287	3.143	365.257	5.550	3.143	56,63	126.168
237	7.339	3.669	461.979	5.589	3.669	65,65	184.785
236	7.314	3.657	283.051	5.906	3.657	61,92	68.198
236	7.527	3.764	193.016	5.600	3.764	67,21	151.249
292	6.727	3.364	126.572	5.833	3.364	57,67	46.954
290	7.519	3.759	51.561	5.960	3.759	63,07	23.039
291	6.502	3.251	48.935	5.506	3.251	59,04	24.576
291	7.139	3.570	61.379	5.888	3.570	60,63	44.158
291	7.217	3.609	91.076	5.997	3.609	60,18	30.713
Média	7.179			5.901			
Des. Pad.	548			341			

Fonte: Autor (2023).

Como pode ser observado nas tabelas supramencionadas, compreende a análise “original” os resultados em nome do nível de deformação, módulo dinâmico inicial (100º ciclo), critério de ruptura (50% do módulo dinâmico inicial) e número de ciclos na ruptura. Já a análise “reparada”, por outro lado, inclui dados concernentes ao módulo dinâmico inicial (100º ciclo) após o processo de reparação/*healing* (183 segundos de micro-ondas e 3 horas de repouso), critério de ruptura (50% do módulo dinâmico inicial da análise “original”) e sobrevivida (número de ciclos resistidos após a reparação até ao critério de falha).

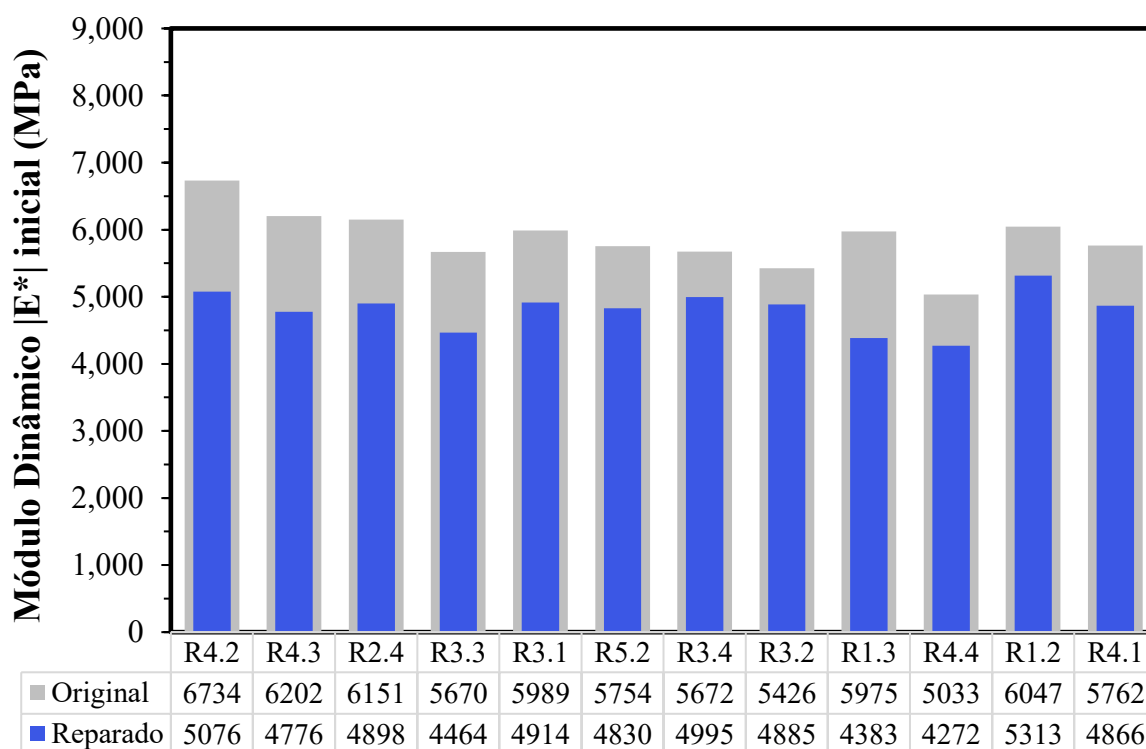
Os dados apresentados nas Tabelas 4.20 e 4.21 são discutidos em relação a dois aspectos principais, quais sejam a recuperação do módulo dinâmico e a sobrevivida na fadiga, esta última caracterizada pelo aumento no número de ciclos de carregamento suportado pelos corpos de prova após o protocolo de reparação. Ademais, para se entender melhor como procedeu a recuperação do módulo dinâmico tanto para a mistura asfáltica de referência quanto para a modificada, nas condições original e reparada, a Tabela 4.22 compara o índice de recuperação do módulo dinâmico (I_{MD}) e sua respectiva porcentagem para ambas as formulações. Para facilitar a visualização dos dados contidos na Tabela 4.22, as Figuras 4.42 e 4.43 ilustram, na sequência, os módulos originais e reparados das misturas de referência e modificada, respectivamente.

Tabela 4.22 - Resultados da reparação expressos em termos da recuperação do módulo dinâmico $|E^*|$ em valores decimais e percentuais.

Mistura de Referência: 0%GNPs				Mistura Modificada: 2,64%GNPs			
$ E^* $ inicial (MPa)	$ E^* $ inicial (MPa)	Recuperação do $ E^* $		$ E^* $ inicial (MPa)	$ E^* $ inicial (MPa)	Recuperação do $ E^* $	
Original	Reparado	Índice	%	Original	Reparado	Índice	%
6.734	5.076	0,75	75,38	8.239	6.090	0,74	73,92
6.202	4.776	0,77	77,01	7.632	6.735	0,88	88,25
6.151	4.898	0,80	79,63	6.702	6.155	0,92	91,84
5.670	4.464	0,79	78,73	6.287	5.550	0,88	88,28
5.989	4.914	0,82	82,05	7.339	5.589	0,76	76,15
5.754	4.830	0,84	83,94	7.314	5.906	0,81	80,75
5.672	4.995	0,88	88,06	7.527	5.600	0,74	74,40
5.426	4.885	0,90	90,03	6.727	5.833	0,87	86,71
5.975	4.383	0,73	73,36	7.519	5.960	0,79	79,27
5.033	4.272	0,85	84,88	6.502	5.506	0,85	84,68
6.047	5.313	0,88	87,86	7.139	5.888	0,82	82,48
5.762	4.866	0,84	84,45	7.217	5.997	0,83	83,10
	Média	0,82	82,12		Média	0,82	82,49
	Des. Pad.	0,05	5,34		Des. Pad.	0,06	5,80

Fonte: Autor (2023).

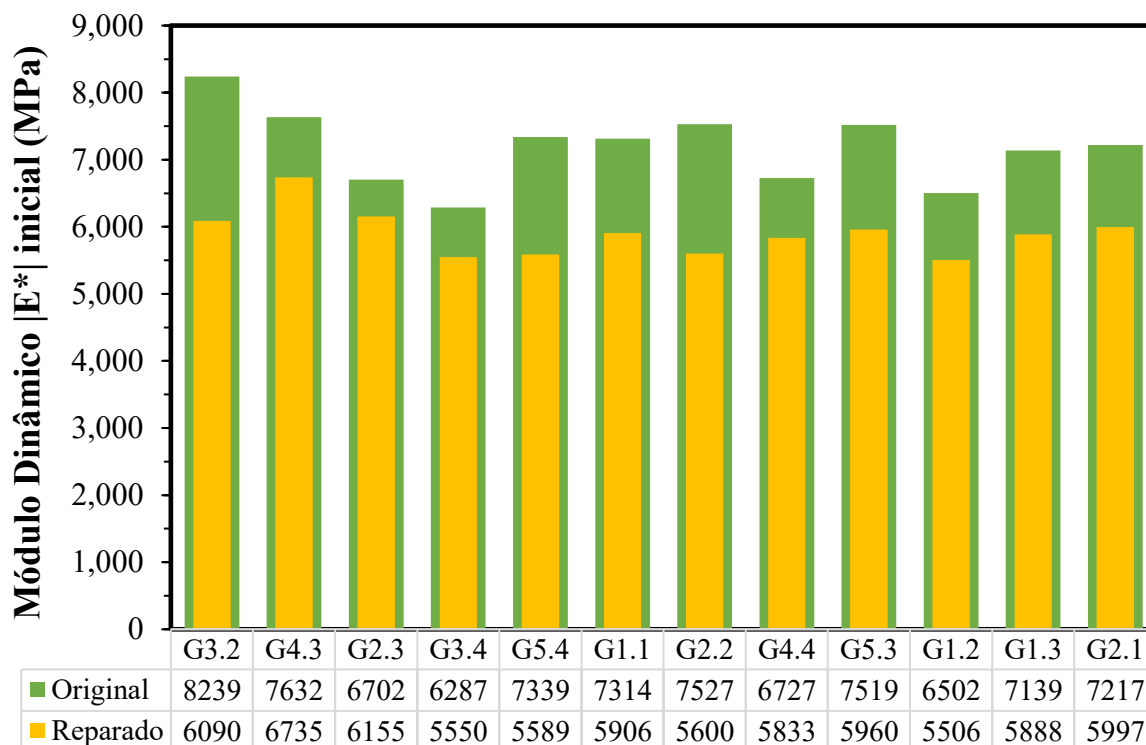
Figura 4.42 - Recuperação do módulo dinâmico dos corpos de prova da mistura asfáltica de referência (0%GNPs) após o processo de reparação.



*Legenda: Identificação da amostra RX.Y, R = Referência, X = número da amostra, Y = número da placa.

Fonte: Autor (2023).

Figura 4.43 - Recuperação do módulo dinâmico dos corpos de prova da mistura asfáltica modificada (2,64%GNPs) após o processo de reparação.



*Legenda: Identificação da amostra GX.Y, G = Grafeno, X = número da amostra, Y = número da placa.
Fonte: Autor (2023).

Por meio da Tabela 4.22, verifica-se que para todas as amostras de referência, a resposta do módulo dinâmico ao protocolo de reparação ocorreu de forma efetiva, com recuperação média de 82,1% (desvio padrão de 5,34%). Este resultado confirma a capacidade natural de reparação aos danos de materiais asfálticos, auxiliada tanto pela indução de calor (responsável pela redução da viscosidade do ligante asfáltico, deixando-o com menor consistência para suprimir as microfissuras propagadas com a dissipação da energia mecânica no interior dos corpos de prova), quanto pelo período de descanso a 20 °C (selagem das microfissuras).

Importante notar que as duas misturas asfálticas alcançaram praticamente o mesmo nível de recuperação do módulo dinâmico ao final do reparo/*healing* com a recuperação média do módulo dinâmico da mistura modificada atingindo 82,5% (desvio padrão de 5,80%), sugestivo a uma tendência de pico de reparação. Schuster, Melo & Del Carpio (2023) notaram comportamento semelhante, com a recuperação de $|E^*|$ alcançando percentuais médios próximos em valor absoluto, tendo sido 85,7%, para a mistura de referência (ligante CAP 50/70) e 86,7%, para a mistura modificada (CAP 50/70 + 16%lã de aço + 1%nanotubo de carbono).

Conforme previsto no método da pesquisa, também foi avaliada a sobrevida das misturas asfálticas 0%GNPs e 2,64%GNPs por ensaios de fadiga conduzidos após o protocolo

de reparação (183 segundos de micro-ondas e 3 horas de repouso). Encontram-se na Tabela 4.23 o número de ciclos final (fadiga + reparação) e a porcentagem reparada alcançada por cada corpo de prova, relativo tanto à mistura de referência quanto à modificada.

Tabela 4.23 - Percentual de reparação (*healing*) obtido para as misturas asfálticas investigadas.

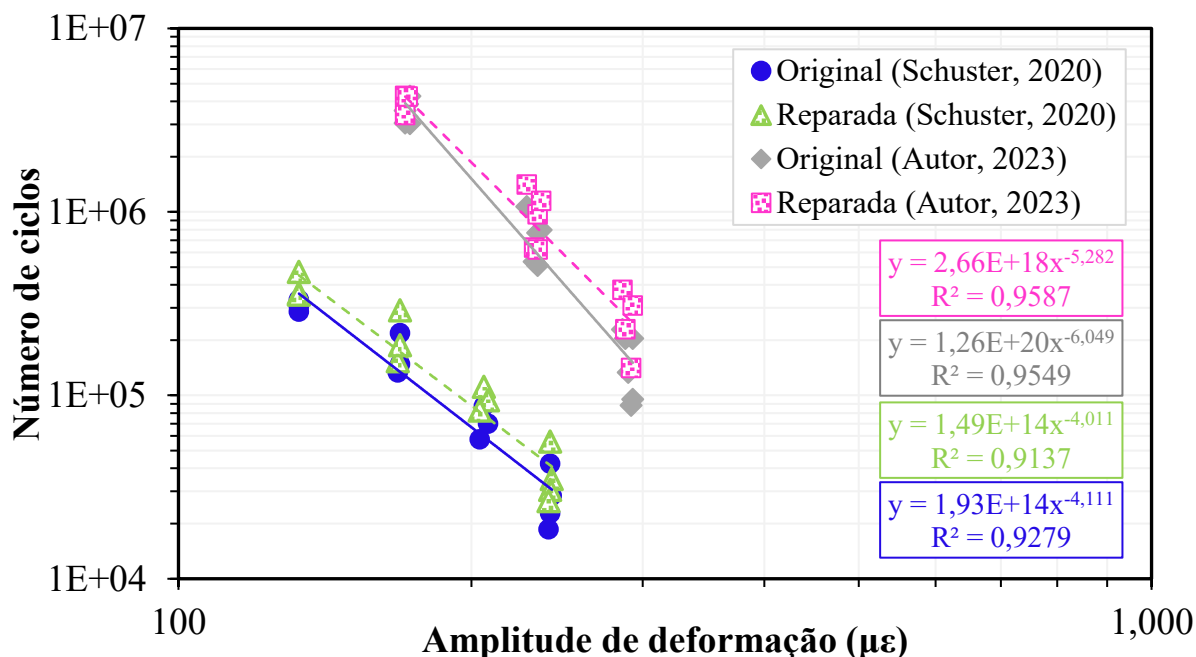
Mistura de referência: 0%GNPs			Mistura modificada: 2,64%GNPs		
ε ($\mu\text{m/m}$)	Nº ciclos	% reparada	ε ($\mu\text{m/m}$)	Nº ciclos	% reparada
171	3.368.451	10	174	2.846.215	16
172	4.257.274	10	174	1.887.340	19
171	4.293.424	21	173	2.013.855	32
236	1.146.878	44	236	344.265	78
228	1.407.739	32	237	491.425	35
234	622.892	22	236	351.249	24
234	968.667	26	237	646.764	40
232	639.559	20	291	121.789	34
288	229.039	12	292	173.526	37
293	308.248	51	290	74.600	45
292	140.982	60	291	73.511	50
286	375.969	65	291	105.537	72
	Média	31,2		Média	40,1
	Des. Pad.	19		Des. Pad.	19

Fonte: Autor (2023).

De acordo com as informações constantes da Tabela 4.23, a mistura asfáltica de referência atingiu um incremento médio no número de ciclos após a aplicação do protocolo de reparação de 31,2% com desvio padrão de 19% (recuperação mínima de 10% e recuperação máxima de 65%). Todavia, para a mistura asfáltica modificada, a porcentagem média de reparação foi de 40,1%, valor 28,5% maior que o percentual atinente à mistura de referência, com desvio padrão de 19% (recuperação mínima de 16% e máxima de 78%).

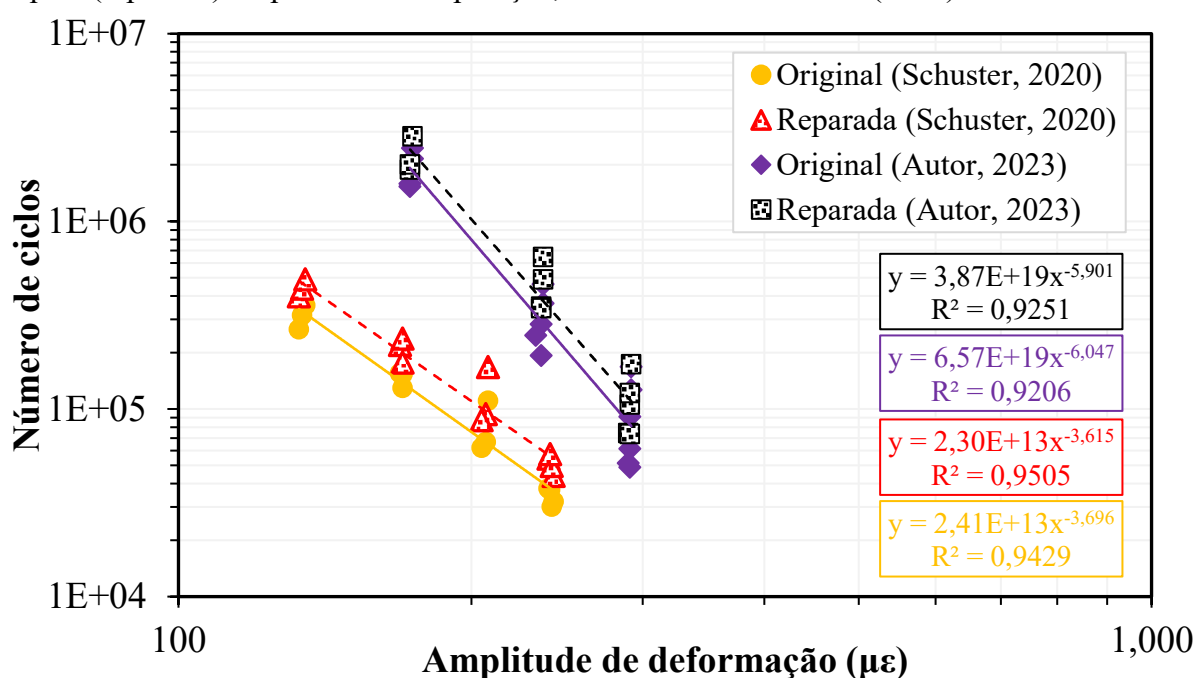
A razão precípua para se compreender este acréscimo no percentual de reparação deve-se ao aumento da taxa de aquecimento da mistura modificada (Figura 4.41), estimulado fundamentalmente pelo incremento da condutividade térmica do compósito que foi herdada pela incorporação de 2,64% de GNPs (Figura 4.10, seção 4.2.2). Nesta direção, as Figuras 4.44 e 4.45 exprimem graficamente os resultados de reparação aos danos por fadiga obtidos consoante os modelos fenomenológicos das composições avaliadas, bem como aqueles obtidos por Schuster (2020).

Figura 4.44 - Comparativo entre as curvas de fadiga da mistura de referência, antes (original) e depois (reparada) do processo de reparação, com dados de Schuster (2020).



Fonte: Autor (2023).

Figura 4.45 - Comparativo entre as curvas de fadiga da mistura modificada, antes (original) e depois (reparada) do processo de reparação, com dados de Schuster (2020).



Fonte: Autor (2023).

Tratando-se apenas da formulação 0%GNPs (Figura 4.44), ao confrontar as inclinações obtidas entre as curvas original e reparada, verifica-se uma inclinação de -6,049 da curva de fadiga original, enquanto a curva de fadiga reparada inclinou-se em -5,282. Nesta perspectiva, observa-se uma tendência de diminuição da sensibilidade ao nível de deformação por parte do

material reparado, em virtude dos maiores níveis de reparação obtidos na maior amplitude de deformação (280 $\mu\epsilon$). Comportamento semelhante foi obtido por Mollamohammadi & Hesami (2023) em exploração com diversos tipos de misturas asfálticas confeccionadas com ligantes PG 64-22 nas condições virgem e modificado por 4% de SBS. Segundo os autores, na comparação das taxas de reparação obtidas para os níveis de deformação de 400 $\mu\epsilon$ e 600 $\mu\epsilon$ programados no aparato de flexão a quatro pontos, o reparo dos corpos de prova foi acentuadamente maior devido aos maiores danos causados nas amostras para a amplitude de deformação superior.

Sob a ótica da mistura modificada com 2,64%GNPs, consoante mostra a Figura 4.45, tem-se uma inclinação de -6,047 para a curva “original” (ou seja, sem reparação) e -5,901, para a curva na condição “reparada”. Neste sentido, constata-se que a incorporação foi capaz de uniformizar a reparação aos danos sofridos para todos os níveis de deformação, haja vista a aproximação entre a inclinação das curvas. Ao se comparar com os dados de Schuster (2020), observa-se certa diferença de comportamento. A autora observou uma porcentagem de reparação média de 30,4%, para a mistura de referência (CAP 50/70) e 45,5%, para a mistura modificada (CAP 50/70 + 16%lã de aço + 1%nanotubo de carbono). Além disso, como se pode ver nas Figuras 4.44 e 4.45, a curva reparada apresentou inclinação muito próxima à curva original em ambos os casos (referência e modificado).

Na tentativa de compreensão dos motivos para a melhor qualidade de reparação obtida pela mistura modificada de Schuster (2020), atribuiu-se o melhor desempenho à incorporação combinada de agentes condutivos em duas escalas diferentes, micrométrica (lã de aço) e nanométrica (nanotubos de carbono). Esta graduação de tamanho compatibilizada no interior das amostras proporcionou com eficiência o chamado “efeito ponte”, que se manifesta na formação de uma malha condutiva de energia térmica, produzida pela associação de materiais de maior e menor dimensões (WANG *et al.*, 2022; SCHUSTER, MELO & DEL CARPIO, 2023), o que não foi possível observar na formulação 2,64%GNPs, visto que esta fez uso exclusivo de único agente condutivo em escala nanométrica.

Recapitulando o método selecionado pela pesquisa, decretou-se que a avaliação da reparação das misturas asfálticas seria conduzida sob duas perspectivas, uma a recuperação do módulo dinâmico e outra, o aumento na vida de fadiga. Relacionando os dados até aqui discutidos, enumerou-se a degradação sofrida pelo módulo dinâmico recuperado a cada 100 ciclos de aplicação de carga na sobrevida. Os resultados estão dispostos na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Degradação do módulo dinâmico $|E^*|$ recuperado a cada 100 ciclos na sobrevida.

Mistura de referência: 0%GNPs				Mistura modificada: 2,64%GNPs			
ε ($\mu\text{m/m}$)	$ E^* $ Rec. ¹ (MPa)	Nº ciclos [sobrevida]	Degradação ²	ε ($\mu\text{m/m}$)	$ E^* $ Rec. ¹ (MPa)	Nº ciclos [sobrevida]	Degradação ²
171	1709	732.147	0,23	174	1970	392.319	0,50
172	1675	317.870	0,53	174	2919	297.395	0,98
171	1823	399.069	0,46	173	2804	482.941	0,58
236	1629	338.169	0,48	236	2407	126.168	1,91
228	1920	105.736	1,82	237	1920	184.785	1,04
234	1953	200.873	0,97	236	2249	68.198	3,30
234	2159	113.324	1,91	237	1836	151.249	1,21
232	2172	349.376	0,62	291	2469	46.954	5,26
288	1395	148.088	0,94	292	2201	23.039	9,55
293	1756	25.439	6,90	290	2255	24.576	9,18
292	2290	53.053	4,32	291	2318	44.158	5,25
286	1985	104.246	1,90	291	2388	30.713	7,78
Média			1,76	Média			3,88
Des. Pad.			1,97	Des. Pad.			3,43

¹ $|E^*|$ Rec. = Módulo dinâmico recuperado (MPa);

²Degradação do módulo dinâmico recuperado a cada 100 ciclos de carregamento na sobrevida = $(|E^*| \text{Rec.} \div \text{sobrevida}) \times 100$.

Fonte: Autor (2023).

Como as misturas asfálticas alcançaram praticamente o mesmo nível de recuperação do módulo dinâmico, é conveniente distribuir o módulo recuperado a cada 100 ciclos de sobrevida para comparar de forma mais refinada o desempenho na qualidade de reparação. Nestas circunstâncias, a mistura alternativa evidenciou um índice médio de perda do módulo dinâmico a cada 100 ciclos de 3,88 (desvio padrão de 3,43), enquanto que a mistura de referência indicou uma perda de 1,76 (desvio padrão de 1,97), valor aproximadamente 55% menor.

Ou seja, em virtude da alta rigidez alcançada pela mistura asfáltica modificada comparativamente à referência, demandou-se um número de ciclos de carregamento menor para que o módulo dinâmico recuperado pela composição modificada fosse degradado, sobretudo nas maiores amplitudes de deformação, comprovando a maior fragilidade do compósito nas condições de serviço programadas (20 °C, 10 Hz). Neste sentido, muito embora a porcentagem de recuperação da mistura modificada tenha se mostrado promissora (28,5% maior que a referência), a qualidade do efeito reparador nem tanto, analisando-se a relação do potencial de recuperação do módulo e a sobrevida das composições em pauta.

Ocorre que, ao se considerar o estímulo de mecanismos de reparação por fontes naturais de calor (radiação solar), sem interrupções no tráfego, a expectativa é que, em campo, tais mecanismos sejam ativados em regimes de temperaturas acima de 50 °C, onde imperam os defeitos de deformação permanente. Dessa forma, observa-se uma relação de compensação. A formulação modificada apresentou menor vida de fadiga e maior degradação da rigidez em relação à mistura de referência, em detrimento de um maior potencial de reparação e maior resistência à deformação permanente. A depender da situação de projeto (clima, condições de tráfego, etc...), este material consiste de adequada opção prática.

Retomando a comparação com o trabalho de Schuster (2020), certifica-se que as fibras de lã de aço contribuem com até mais do que o “efeito ponte”. Consoante Schuster, Melo & Del Carpio (2023), as fibras funcionam como supressores de microtrincas, dificultando a progressão dos danos por fadiga. No domínio das microdeformações, as fibras metálicas bem distribuídas na mistura ostentaram bom intertravamento e ancoragem com o esqueleto mineral, ocasionando maior dissipação das tensões provocadas pelo carregamento cíclico nas amostras flexionadas sob quatro pontos. O resultado consiste na maior capacidade de suporte de ciclos em comparação à mistura sem incorporação e, portanto, em degradação mais lenta do módulo dinâmico, culminando numa melhor qualidade de reparação.

No entanto, é imperioso ressaltar que o índice representativo da degradação do módulo recuperado descrito pela dupla de misturas asfálticas analisada por Schuster (2020) foi de 12,51 MPa/ciclo para a referência, e 7,61 para a modificada, expressivamente maiores que aquele evidenciado pela mistura 2,64%GNPs, que foi de 3,88 MPa/ciclo. Esta diferença na ordem de grandeza dos índices faz alusão à sobrevida das misturas asfálticas, já que o nível de recuperação do módulo dinâmico (I_{MD}) foi semelhante àqueles apresentados pela autora.

Finalmente, a partir da porcentagem média de reparação obtida na vida de fadiga das misturas asfálticas de referência (31,2%) e modificada (40,1%), determinou-se a reparação normalizada $[(1/J/m^3)]$, definida pela razão entre a porcentagem de reparação atingida e a densidade de energia (J/m^3) utilizada no protocolo de reparação (aquecimento). Para as formulações de referência e modificada, liquidaram-se valores de reparação normalizada de $23,6 \times 10^{-8}$ e $30,3 \times 10^{-8} [1/(J/m^3)]$, respectivamente.

De certa forma, a reparação normalizada consiste num parâmetro adequado para comparar o potencial de reparação de diferentes materiais submetidos a diferentes protocolos de reparação. Neste sentido, a Tabela 4.25 dispõe da reparação normalizada de estudos avaliativos do reparo de misturas asfálticas caracterizadas por várias tipificações. Apesar dos resultados dependerem de fatores como tipo e teor de ligante asfáltico, granulometria, geometria

da amostra, agente condutivo, método de aquecimento, dentre outros, Schuster, Melo & Del Carpio (2023) asseguram que é possível fazer uma comparação global entre resultados de diferentes investigações em termos de reparação normalizada.

Tabela 4.25 - Comparativo entre pesquisas: reparação normalizada de várias misturas asfálticas.

Referência	Incorporação	Método (aquecimento)	Geometria	%Healing atingida	Reparação normalizada [1/(J/m ³)]	
Gulisano <i>et al.</i> (2020)	GNPs	Micro-ondas	Cilíndrico (Marshall)	70	$66,5 \times 10^{-8}$	
Schuster <i>et al.</i> (2023)	Lã de aço + NTC		Vigota	45,5	$72,2 \times 10^{-8}$	
Fakhri <i>et al.</i> (2020)	Fibra de aço + escória de cobre		Semicircular	80	$49,1 \times 10^{-8}$	
Shu <i>et al.</i> (2021)	Fibras de Ca-alginato + óxido de grafeno		Vigota	89	$70,4 \times 10^{-8}$	
Karimi <i>et al.</i> (2019)	Lã de aço		Semicircular	68	25×10^{-8}	
Karimi <i>et al.</i> (2019)	Lã de aço		Cilíndrico (Marshall)	76	$31,8 \times 10^{-8}$	
Karimi <i>et al.</i> (2018)	Carvão ativado		Semicircular	70	$34,3 \times 10^{-8}$	
Wang <i>et al.</i> (2018)	Fibra de aço + grafite		Cilíndrico (Marshall)	48	$17,2 \times 10^{-8}$	
Wang <i>et al.</i> (2017)	Grafite		Infravermelho	Vigota	94	$68,6 \times 10^{-8}$

*GNPs = nanoplaquetas de grafeno industrial; NTC = nanotubos de carbono; Ca = cálcio.

Fonte: Autor (2023).

Analisando a Tabela 4.25 pela perspectiva da reparação normalizada, a capacidade de reparação de misturas asfálticas pode ser tratada de maneira mais compreensível, incluindo a influência de particularidades atinentes à cada mistura e/ou protocolo de reparação (SCHUSTER, MELO & DEL CARPIO, 2023). A título de exemplo, ao avaliar os resultados obtidos por Karimi *et al.* (2018) (carvão ativado + micro-ondas) e Gulisano *et al.* (2020) (GNPs + micro-ondas), ambos descreveram porcentagem de reparação de 70%. Entretanto, a reparação normalizada da mistura contendo as GNP's industriais apresentou reparação normalizada de cerca de 94% maior ($34,3 \times 10^{-8}$ contra $66,5 \times 10^{-8}$ 1/(J/m³)), destacando a maior eficiência da incorporação de nanoreforços com forte potencial condutivo, haja vista a composição química (carbono) das adições e o método de aquecimento (micro-ondas).

Além disso, ao confrontar a reparação normalizada da mistura asfáltica 2,64%GNPs com outros resultados documentados na literatura, constantes da Tabela 4.25, conclui-se que as GNPs providenciaram valor comparável aos de Karimi *et al.* (2018), Wang *et al.* (2018) e Karimi *et al.* (2019), mesmo tendo sido obtida uma porcentagem de reparação bem inferior aos trabalhos citados. Em adição, estas pesquisas utilizaram-se de materiais com dimensões micrométricas (lã e fibras de aço, grafite ou a associação dos dois).

Tratando-se dos trabalhos com maiores valores de reparação normalizada, encontram-se Schuster *et al.* (2023) ($72,2 \times 10^{-8} \text{ 1/(J/m}^3\text{)}$) e Shu *et al.* (2021) ($70,6 \times 10^{-8} \text{ 1/(J/m}^3\text{)}$), que fizeram uso da combinação de um material em escala micrométrica (lã de aço e fibras de alginato de cálcio) com outro em escala nanométrica (nanotubos de carbono e óxido de grafeno). Ressalta-se, portanto, os benefícios associados ao caráter termocondutivo, suscitados em decorrência do efeito ponte, e aqueles referentes à ancoragem mecânica, promissores às nanoplacas de grafeno.

Para consolidar o desfecho das discussões ora levantadas, há evidências de que o desempenho à fadiga e os resultados de reparação foram influenciados pela pureza e pela qualidade estrutural das nanoplacas de grafeno. Isto é, apesar da espessura nanométrica, as demais dimensões das GNPs incorporadas ao ligante Poliflex 60/85-E apresentam cotas da ordem de micrômetros, o que pode ter interferido no processo de esfoliação do nanomaterial no interior da matriz asfáltica polimérica.

Segundo Su *et al.* (2022), é de notável importância o controle das dimensões laterais e da espessura do nanomaterial durante o processo de síntese, uma vez que, quanto menor a espessura das GNPs, maior o potencial de aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do compósito resultante. Esta condição de espessura aliada a um método de compatibilização que seja eficiente na produção de um nanocompósito asfáltico pode favorecer as GNPs, apropriadamente esfoliadas na matriz, a atuarem como obstáculos estruturais a serem vencidos, retardando o avanço e a propagação das microtrincas.

Por outro lado, como a capacidade de reparação aos danos e, portanto, a reparação normalizada estão diretamente associadas à condutividade térmica, ratifica-se que a orientação estrutural, assim como as impurezas alojadas entre as nanocamadas do material, podem ter interferido no desempenho térmico do compósito resultante, haja vista que a transferência de calor responde à troca de energia térmica entre os fônons, a qual ademais é limitada pela adesão nas interfaces matriz-carga (SU *et al.*, 2022).

Na literatura, depara-se com vários métodos industriais de síntese relativo às GNPs. Cada método resulta em GNPs com diferentes características-chave, dentre elas, qualidade

estrutural, custo de produção, pureza e escalabilidade (HAN *et al.*, 2021; SU *et al.*, 2022). Nos diversos estudos alinhados ao longo do referencial teórico e das seções de discussão deste documento científico, verificou-se uma larga amplitude de resultados (desempenho mecânico e capacidade de reparação) subordinados aos mais variados tipos de nanoplacas de grafeno industrial (número de camadas, espessura, pureza, etc.) e protocolos de compatibilização.

Conforme foi mencionado ao longo do trabalho, estudos têm demonstrado que grande parte do grafeno produzido em escala industrial e comercializado não são como declarados, mas uma mistura de grafeno, grafite e outros carbonáceos (KAULING *et al.*, 2018; BØGGILD, 2018; KOVTUN *et al.*, 2019), cujas propriedades e qualidade se encontram muito aquém das monocamadas de grafeno certificadas pela *International Organization for Standardization – ISO* (ISO, 2017; POLLARD *et al.*, 2017; ISO, 2019), condição que põs em cheque a plena confiança da comunidade científica na indústria do grafeno, engatilhada pela falta de transparência no *marketing* operado pela corporações associadas (FARIVAR *et al.*, 2021).

Diante deste cenário, encerra-se que não é possível generalizar os achados proferidos nesta pesquisa para quaisquer tipos de GNPs, sobretudo em decorrência da especificidade da matriz asfáltica analisada (polimérica), onde os copolímeros podem diferir em grau de afinidade com o nanomaterial durante e após a incorporação. Revela-se, portanto, a importância de pesquisas mais aprofundadas, inclusive no mérito de caracterização das GNPs, capazes de ampliar a perspectiva científica e preencher paulatinamente as lacunas do conhecimento em torno do tema investigado.

5 CONCLUSÕES

Esta pesquisa avaliou o desempenho mecânico e o potencial de reparação aos danos por fadiga de uma mistura asfáltica polimérica por meio da incorporação de nanoplacas de grafeno industrial (GNPs) ao ligante comercial Poliflex 60/85-E. O teor de projeto de GNPs foi definido com base nos desempenhos reológico, mecânico e termocondutivo da matriz de referência e dos cinco compósitos produzidos (2%GNPs, 4%GNPs, 6%GNPs, 8%GNPs e 10%GNPs). Os objetivos propostos foram alcançados com as exegeses realizadas, fruto da consulta à literatura e da realização dos procedimentos e ensaios preparativos. Em face das interpretações obtidas, cumpre registrar as inferências e reflexões derradeiras do seguinte jaez:

- A incorporação crescente das GNPs (2% a 10%, sob massa de ligante) provocou aumento considerável da viscosidade aparente do ligante asfáltico de referência (Poliflex 60/85-E);
- As adições ensejaram elevação do grau de desempenho (PG), manutenção do percentual de recuperação (%R) e redução da compliância não-recuperável (J_{nr}) das formulações asfálticas produzidas (virgens e envelhecidas) e testificadas sob altas temperaturas;
- Constatou-se o acréscimo da rigidez, retratado pelo aumento do módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$, nas determinações do comportamento reológico em temperaturas intermediárias, com resultados pouco expressivos na ordem de grandeza dos ângulos de fase;
- É possível elevar a condutividade térmica do ligante Poliflex 60/85-E a partir da incorporação de nanoplacas de grafeno, bem como sua resistência ao envelhecimento;
- Consagrou-se a correspondência biunívoca entre os ensaios reológicos feitos com os ligantes asfálticos e os testes mecânicos conduzidos com as misturas asfálticas de referência (0%GNPs) e modificada (2,64%GNPs), com aumento da resistência à deformação permanente (ensaios de MSCR e de deformação permanente) e diminuição da resistência ao dano por fadiga (ensaios LAS e de flexão alternada em 4 pontos);
- As GNPs melhoraram o desempenho da mistura asfáltica modificada quanto à deformação permanente, com redução aproximada de 19% do afundamento médio na trilha de roda para 30.000 ciclos;
- A rigidez transmitida pelas GNPs ao compósito asfáltico ocasionou a redução da vida de fadiga, em comparação à formulação de referência, para todos os níveis de deformação programados;

- O acréscimo da condutividade térmica causado pela incorporação do teor de 2,64%GNPs no ligante Poliflex 60/85-E repercutiu positivamente na capacidade de reparação da mistura modificada, aumentando-a face à de referência. A porcentagem de reparação aos danos por fadiga da mistura asfáltica foi potencializada em 28,5%, devido à incorporação das GNPs;
- As adições incrementaram a reparação normalizada em 28,4%, comprovando o benefício da incorporação nanométrica na capacidade de reparação;
- Por ser de escala industrial, pressupõe-se que a pureza e a qualidade estrutural do nanomaterial dificultaram o processo de compatibilização selecionado, no que diz respeito à formação de um nanocompósito (estrutura intercalada entre nanolamelas das GNPs e ligante asfáltico), o que pode ter prejudicado os mecanismos de resistência à fadiga e limitado os mecanismos de reparo/*healing*;
- Apesar da redução da vida de fadiga, a mistura modificada (2,64%GNPs) pode ser mais adequada, a depender das condições de tráfego, para regiões de clima equatorial/tropical, onde a radiação solar incide com maior frequência ao longo do dia, oferecendo maior resistência à deformação permanente e maior percentual de reparação em relação à mistura de referência (0%GNPs);
- Deve-se dar especial atenção à possibilidade de compatibilização associada entre agentes condutivos de diferentes escalas (micrométrica e nanométrica) na matriz asfáltica, em razão de melhor aproveitar mecanismos físicos, como o “efeito ponte” e a ancoragem mecânica, para fins de amplificação da capacidade de reparação aos danos por fadiga, tanto em termos de percentual de reparação quanto de qualidade de reparo (degradação do módulo de rigidez dinâmico $|E^*|$ com os ciclos de carregamento).

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nas avaliações conduzidas e nos resultados obtidos por esta pesquisa, recomenda-se:

- Comparar o desempenho reológico de ligantes asfálticos modificados por grafenos de elevada pureza e grafenos industriais;
- Desenvolver um processo de incorporação que permita a produção de nanocompósitos com a estrutura binária ligante-nanomaterial majoritariamente intercalada;
- Determinar e comparar a tolerância ao dano por fadiga (ensaio LAS) dos compósitos por meio de diferentes protocolos técnicos, como a norma AASHTO T 391-20 (2021);
- Examinar os efeitos da incorporação de GNPs nas propriedades de estabilidade ao armazenamento e resistências à desagregação e ao dano por umidade induzida;
- Avaliar os efeitos da incorporação conjunta de fibras de lã de aço e nanoplacas de grafeno no ligante Poliflex 60/85-E;
- Verificar a capacidade de reparação de misturas asfálticas modificadas por GNPs sob outras técnicas de aquecimento.

REFERÊNCIAS

AASHTO – AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **M 323: Standard specification for SUPERPAVE volumetric mix design.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2017.

_____. **AASHTO M 332: Standard specification for Performance-Graded asphalt binder using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2020.

_____. **AASHTO R 30: Standard practice for mixture conditioning of hot mix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2019.

_____. **AASHTO R 35: Standard practice for SUPERPAVE volumetric design for hot-mix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2017.

_____. **AASHTO R 92: Standard practice for evaluating the elastic behavior of asphalt binders using the multiple stress creep recovery (MSCR) test.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D. C. 2018.

_____. **AASHTO T 112: Standard method of test for clay lumps and friable particles in aggregate.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2021.

_____. **AASHTO T 176: Standard method of test for plastic fines in graded aggregates and soils by use of the sand equivalent test.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2017.

_____. **AASHTO T 209: Standard method of test for theoretical maximum specific gravity (G_{mm}) and density of hot-mix asphalt (HMA).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2020.

_____. **AASHTO T 240: Standard method of test for effect of heat and air on a moving film of asphalt (rolling thin-film oven test).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2021.

_____. **AASHTO T 283: Standard method of test for resistance of compacted asphalt mixtures to moisture-induced damage.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2021.

_____. **AASHTO T 350: Standard method of test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) test of asphalt binder using a Dynamic Shear Rheometer (DSR).** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2019.

_____. **AASHTO T 391: Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2020.

_____. **AASHTO TP 101-12: Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep.** Test Standard Specifications for Transportation Materials and Methods of Sampling and Testing. Washington, D.C. 2018.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16505: Misturas asfálticas - Resistência à deformação permanente utilizando o ensaio uniaxial de carga repetida.** Rio de Janeiro. 2016.

_____. **NBR 11341: Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland.** Rio de Janeiro. 2015.

_____. **NBR 14855: Ligantes asfálticos - Determinação da solubilidade em tricloroetileno.** Rio de Janeiro. 2015.

_____. **NBR 15166: Asfalto modificado - Ensaio de separação de fase.** Rio de Janeiro. 2004.

_____. **NBR 6296: Produtos betuminosos semissólidos - Determinação da massa específica e densidade relativa.** Rio de Janeiro. 2012.

_____. **NBR 6560: Ligantes asfálticos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola.** Rio de Janeiro. 2016.

_____. **NBR 6576: Materiais asfálticos - Determinação da penetração.** Rio de Janeiro. 2007.

ABOJARADEH, M.; WITCZAK, M. W.; MAMLOUK, M. S.; KALOUSH, K. **Validation of initial and failure stiffness definitions in flexure fatigue test for hot mix asphalt.** Journal of Testing and Evaluation, v. 35, n. 1, p. 95-102. 2007.

ADAMU, M.; TRABANPRUEK, P.; LIMWIBUL, V. et al. **Compressive behavior and durability performance of high-volume fly-ash concrete with plastic waste and graphene nanoplatelets by using response-surface methodology.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 34, n. 9. 2022.

ADNAN, A. M.; LÜ, C.; LUO, X.; WANG, J. **Impact of graphene oxide on zero shear viscosity, fatigue life and low-temperature properties of asphalt binder.** Materials, v. 14, n. 3073. 2021.

AFNOR - ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION. **NF EN 12697-33: Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 33: Préparation de corps d'épreuve au compacteur de plaque.** 2019.

_____. **NF EN 12697-22: Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 22: Essai d'orniérage.** 2020.

AL-OMARI, A.; TAAMNEH, M.; KHASAWNEH, M.; AL-HOSAINAT, A. **Effect of crumb tire rubber, microcrystalline synthetic wax, and nano silica on asphalt rheology.** Road Materials and Pavement Design, p. 1–23. 2019.

AMINI, A.; ZIARI, H.; SAADTJOO, S. A. et al. **Rutting resistance, fatigue properties and temperature susceptibility of nano clay modified asphalt rubber binder.** Construction and Building Materials, v. 267, n. 120946. 2021.

ANDERSON, D. A.; CHRISTENSEN, D. W.; BAHIA, H. U. **Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications.** Journal of The Association of Asphalt Paving Technologists, v. 60, p. 437-475. 1991.

ANDRADE, Viviane Dias. **Influência da formulação de esqueletos minerais na deformação permanente de misturas de concreto asfáltico densas**. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Ciências Mecânicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville/SC. 2018.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RANP 897: Resolução ANP nº 897**. Brasília. 9 f. 2022.

ANTINK, W. H.; CHOI, Y.; SEONG, K.-D.; KIM, J. M.; PIAO, Y. **Recent progress in porous graphene and reduced graphene oxide-based nanomaterials for electrochemical energy storage devices**. *Advanced Materials Interfaces*, v. 5, n. 5. 2018.

ANUPAM, B. R.; SAHOO, U. C.; CHANDRAPPA, A. K. **A methodological review on self-healing asphalt pavements**. *Construction and Building Materials*, v. 321, n. 126395. 2022.

ASHISH, P. K.; SINGH, D. **High- and intermediate-temperature performance of asphalt binder containing carbon nanotube using different rheological approaches**. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 30, n. 1, 2018.

ASHOURI, Morteza. **Modeling microdamage healing in asphalt pavements using continuum damage theory**. Tese (Doutorado). North Carolina State University, Raleigh. 2014.

ASPHALT INSTITUTE. **Asphalt binder testing**. Manual Series nº 25 (MS-25). Third Edition. United States. 2012.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 1252: Standard test method for uncompacted void content of fine aggregate (as influenced by particle shape, surface texture and grading)**. USA. 2017.

_____. **ASTM C 127: Standard test method for density, relative density (specific gravity), and absorption of coarse aggregate**. USA. 2015.

_____. **ASTM C 131: Standard test method for resistance to degradation of small-size coarse aggregate by abrasion and impact in the Los Angeles machine**. USA. 2020.

_____. **ASTM C 561: Standard test method for ash in a graphite sample**. USA. 2016.

_____. **ASTM C 88: Standard test method for soundness of aggregates by use of sodium sulfate or magnesium sulfate.** USA. 2018.

_____. **ASTM D 2726: Standard test method for bulk specific gravity and density of non-absorptive compacted bituminous mixtures.** USA. 2021.

_____. **ASTM D 4402: Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer.** USA. 2015a.

_____. **ASTM D 4791: Standard test method for flat particles, elongated particles, or flat and elongated particles in coarse aggregate.** USA. 2019.

_____. **ASTM D 5821: Standard test method for determining the percentage of fractured particles in coarse aggregate.** USA. 2017.

_____. **ASTM D 6373: Standard specification for performance graded asphalt binder.** USA. 2021.

_____. **ASTM D 7173: Standard practice for determining the separation tendency of polymer from polymer modified asphalt.** USA, 2020.

_____. **ASTM D 7175: Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer.** USA. 2015b.

_____. **ASTM D 7405: Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer.** USA. 2020.

_____. **ASTM E 2550: Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry.** USA. 2017.

AYAR, P.; MORENO-NAVARRO, F.; RUBIO-GAMÉZ, M. C. **The healing capability of asphalt pavements: a state-of-the-art review.** Journal of Cleaner Production, v. 113, p. 28-40. 2016.

BALA, N.; NAPIAH, M.; KAMARUDDIN, I. **Effects of nanosilica particles on polypropylene polymer modified asphalt mixture performance.** Case Studies in Construction Materials, n. 8, 447-454. 2018.

BALANDIN, A.A., GHOSH, S., BAO, W., CALIZO, I. et al. **Superior thermal conductivity of single-layer graphene.** Nano Letters, v. 8, p. 902-907. 2008.

BARGESAD, M.; ALI, H. **Recycling of RAP using nanoclay modified asphalt binder.** International Journal of Pavement Research and Technology, v. 14, p. 778–788. 2021.

BARRA, B. S.; MOMM, L.; BROSSEAUD, Y.; HORNYCH, P. **Diretrizes para a formulação e avaliação do comportamento mecânico de misturas asfálticas.** Revista Pavimentação. ABPV – Associação Brasileira de Pavimentação. v. 17. p. 38-58. 2010.

BARRA, Breno Salgado. **Avaliação da ação da água no módulo complexo e na fadiga de misturas asfálticas densas.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 327 f. 2009.

BAZYLEVA, A. B.; HASAN, M. D. A.; FULEM, M.; BECERRA, M.; SHAW, J. M. **Bitumen and heavy oil rheological properties: reconciliation with viscosity measurements.** Journal of Chemical & Engineering Data, v. 55, n. 3, p. 1389-1397. 2010.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros.** Petrobras, ABEDA, Rio de Janeiro. 504 f. 2006.

BHASIN, A.; BOMMAVARAM, M.; GREENFIELD, D.; LITTLE, D. N. **Use of molecular dynamics to investigate self-healing mechanisms in asphalt binders.** Journal Materials in Civil Engineering, v. 23, n. 4, p. 485-492. 2011.

BHASIN, A.; PALVADI, S.; LITTLE, D. N. **Influence of aging and temperature on intrinsic healing of asphalt binders.** Transportation Research Record, v. 2207, n. 1. 2011.

BHAT, F. S.; MIR, M. S. **Investigating the effects of nano Al₂O₃ on high and intermediate temperature performance properties of asphalt binder.** Road Materials and Pavement Design, p. 1-22. 2020.

BØGGILD, P. **The war on fake graphene.** Nature, v. 562, p. 502-503. 2018.

BOUDJELLAL, A.; TRACHE, D.; BEKHOUCHE, S.; et al. **Preparation and characterization of Alfa fibers/graphene nanoplatelets hybrid for advanced applications.** Materials Letters, v. 289, n. 129379. 2021.

BRISEBOIS, P. P.; SIAJ, M. **Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation.** Journal of Materials Chemistry C, v. 8, n. 5, p. 1517-1547. 2020.

BROERING, W. B.; MELO, J. V. S.; MANFRO, A. L. **Incorporation of nanoalumina into a polymeric asphalt matrix: Reinforcement of the nanostructure, improvement of phase stability, and amplification of rheological parameters.** Construction and Building Materials, v. 320, n. 126261. 2022.

BROERING, Wellington Borba. **Efeitos da incorporação de nanopartículas de óxido de alumínio na condutividade térmica e nas propriedades reológicas de ligantes asfálticos.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 137 f. 2020.

CADORIN, N. D.; MELO, J. V. S.; BROERING, W. B. et al. **Asphalt nanocomposite with titanium dioxide: Mechanical, rheological and photoactivity performance.** Construction and Building Materials, v. 289, n. 123178. 2021.

CANESTRARI, F.; VIRGILI, A.; GRAZIANI, A.; STIMILLI, A. **Modeling and assessment of self-healing and thixotropy properties for modified binders.** International Journal of Fatigue, v. 70, p. 351-360. 2015.

CARLESSO, Gabriela Ceccon. **Estudo do comportamento de mistura asfáltica modificada por nanoargila e polímero SBS.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 162 f. 2017.

CASTRO, M.; SANCHEZ, J. A. **Fatigue and healing of asphalt mixtures: discriminate analysis of fatigue curves.** Journal of Transportation Engineering, v. 132, n. 2, p. 168-174. 2006.

CATALDI, P.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. **Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications**. Applied Sciences, v. 8, n. 9. 2018.

CBB ASFALTOS. **Certificado de análise: Controle de qualidade Nº 54421**. Brasil. 2022.

CEN – COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALIZATION. **EN 12697-24: Bituminous mixtures - test methods for hot mix asphalt, part 24: Resistance to fatigue**. CEN, Brussels. 2018.

_____. **EN 12697-26: Bituminous mixtures - test methods for hot mix asphalt, part 26: Stiffness**. CEN, Brussels. 2018.

_____. **EN 12697-29: Bituminous mixtures - test methods for hot mix asphalt - part 29: determination of the dimensions of a bituminous specimen**. CEN, Brussels. 2020.

_____. **EN 12697-6: Bituminous mixtures - test methods for hot mix asphalt, part 6: Determination of bulk density of bituminous specimen**. CEN, Brussels. 2020.

CHEN, H.; BAHIA, H. U. **Proposed asphalt binder fatigue criteria for various traffic conditions using the LAS or the G-R parameters**. Materials and Structures, v. 55, n. 24. 2022.

CHEN, H.; ZHANG, Y.; BAHIA, H. U. **Estimating asphalt binder fatigue at multiple temperatures using a simplified pseudo-strain energy analysis approach in the LAS test**. Construction and Building Materials, v. 266, n. 120911. 2021.

CHEN, Y.; WANG, Q.; LI, Z.; DING, S. **Rhysiological properties of graphene nanoplatelets/rubber crowd composite modified asphalt**. Construction and Building Materials, v. 261, n. 120505. 2020.

CHEN, Z.; XU, Y.; HUA, J.; ZHOU, X. et al. **Modeling shrinkage and creep for concrete with graphene oxide nanosheets**. Materials, v. 12, n. 19, p. 3153-3172. 2019.

CHEN, Z.; ZHANG, D.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; ZHANG, S. **Influence of multi-dimensional nanomaterials composite form on thermal and ultraviolet oxidation aging resistances of SBS modified asphalt**. Construction and Building Materials, v. 273, n. 122054. 2021.

CHOWDARY, V.; KRISHNAN, M. **A thermodynamic framework for modeling healing of asphalt mixtures.** International Journal of Pavement Research and Technology, v. 3, p. 186-198. 2010.

CHRISTENSEN, D. W.; ANDERSON, D. A. **Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements.** Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 61, p. 67-116. 1992.

CNT - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTES. **Relatório Pesquisa CNT de Rodovias 2019.** SEST. SENAT. Brasília. 2019.

CUNHA, M. C.; ZEGARRA, J. R. E.; FERNANDES JR., J. L. **Revisão da seleção do grau de desempenho (PG) de ligantes asfálticos por estados do Brasil.** In: 21º Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes, Anais, Rio de Janeiro. 2007.

DAIBERT, Raphael Ferreira. **Influência da temperatura e velocidade de operação no dimensionamento de pavimentos asfálticos de corredores de ônibus.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transporte, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 160 f. 2015.

DANIEL, J. S.; KIM, Y. R. **Laboratory evaluation of fatigue damage and healing of asphalt mixtures.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 13, p. 434-440. 2001.

DAS KUMAR, P.; JELAGIN, D.; BIRGISSON, B.; KRINGOS, N. **Atomic force microscopy to characterize the healing potential of asphaltic materials.** In: Bellitto, V. (Ed.), Atomic Force Microscopy e Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. InTech, Rijeka, Croatia. 2012.

DENG, Y.; MA, J.; LU, T.; SUN, D. **Enhanced heating-healing performance of asphalt concrete modified with heterogenous microwave sensitive admixtures.** Construction and Building Materials, v. 299, n. 123949. 2021.

DINH, B. H.; PARK, D.-W.; PHAN, T. M. **Healing performance of granite and steel slag asphalt mixtures modified with steel wool fibers.** KSCCE Journal of Civil Engineering, v. 22, p. 2064-2072. 2018.

DISSANAYAKE, K. T.; SILVA, W. R.; KUMARASINGHE, A.; SILVA, K. M. N. **Synthesis of graphene and graphene oxide-based nanocomposites and their characterization.** SAITM Research Symposium on Engineering Advancements, v. 2014, p. 75-78. 2014.

DNER – Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. **Método de Ensaio DNER-ME 078/94. Agregado graúdo – Adesividade a ligante betuminoso.** Rio de Janeiro, 1994.

DNIT – Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. **DNIT-184/2018 - ME: Pavimentação - Misturas asfálticas - Ensaio uniaxial de carga repetida para determinação da resistência à deformação permanente - Método de ensaio.** Rio de Janeiro. 2018.

_____. **DNIT 031/2006 - ES: Pavimentos flexíveis - Concreto asfáltico - Especificação de serviço.** Rio de Janeiro. 2006.

_____. **DNIT-439/2022 – ME: Pavimentação - Ligante asfáltico - Avaliação da resistência à fadiga de ligantes asfálticos usando varredura de amplitude linear (LAS – Linear Amplitude Sweep) - Método de ensaio.** Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes, Brasil. 2022.

DONG, S.; WANG, Y.; ASHOUR, A. et al. **Nano/micro-structures and mechanical properties of ultra-high performance concrete incorporating graphene with different lateral sizes.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 137, n. 106011. 2020.

DUAN, S.; LI, J.; MUHAMMAD, Y.; SU, Z.; MENG, F. et al. **Synthesis and evaluation of high-temperature properties of butylated graphene oxide composite incorporated SBS (C₄H₉-GO/SBS)-modified asphalt.** Journal of Applied Polymer Science, v. 136, n. 46. 2019.

EISA, M. S.; MOHAMADY, A.; BASIOUNY, M. et al. **Laboratory evaluation of mechanical properties of modified asphalt and mixture using graphene platelets (GnPs).** Materials, v. 14, n. 5599. 2021.

ENIEB, M.; DIAB, A. **Characteristics of asphalt binder and mixture containing nanosilica.** International Journal of Pavement Research and Technology, v. 10, p. 148–157. 2017.

FACCIN, C.; SCHUSTER, S. L.; JUNIOR, P. O. B.; SPECHT, L. P. et al. **Mapas de grau de desempenho (PG) de ligantes asfálticos para o Brasil.** In: 35º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da ANPET, novembro. 2021.

FAKHRI, M.; MOTTAHED, A. R. **Improving moisture and fracture resistance of warm mix asphalt containing RAP and nanoclay additive.** Construction and Building Materials, v. 272, n. 121900. 2021.

FAKHRI, M.; BAHMAI, B. B.; JAVADI, S. SHARAFI, M. **An evaluation of the mechanical and self-healing properties of warm mix asphalt containing scrap metal additives.** Journal of Cleaner Production, v. 253, n. 119963. 2020.

FANIYI, I. O.; FASAKIN, O.; OLOFINJANA, B. ADEKUNLE, A. S. et al. **The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches.** Springer Nature Applied Sciences, v. 1, n. 1181. 2019.

FARIVAR, F.; YAP, P. L.; KARUNAGARAN, R. U.; LOSIC, D. **Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials: effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters.** Journal of Carbon Research, v. 7, n. 41. 2021.

GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. **Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation.** Progress in Materials Science, v. 69, p. 1-60. 2015.

GALLEGO, J.; DEL VAL, M. A.; CONTRERAS, V.; PÁEZ, A. **Use of additives to improve the capacity of bituminous mixtures to be heated by means of microwaves.** Materiales de Construcción, v. 67, n. 325. 2017.

GALLEGO, J.; GULISANO, F.; PICADO, L.; CRUCHO, J. **Optimizing asphalt mixtures to be heated by microwaves.** In: 17th International Conference on Microwave and High Frequency Heating, Valencia, Spain, p. 348-355. 2019.

GALLEGO, J.; VAL, M. A.; CONTRERAS, V.; PÁEZ, A. **Heating asphalt mixtures with microwaves to promote self-healing.** Construction and Building Materials, v. 42, p. 1-4. 2013.

GAO, Y.; QU, L.; HE, B.; DAI, K.; FANG, Z.; ZHU, R. **Study on effectiveness of anti-icing and deicing performance of super-hydrophobic asphalt concrete.** Construction and Building Materials, v. 191, p. 270-280. 2018.

GARCÍA, A.; BUENO, M.; NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; PARTL, M. N. **Induction healing of dense asphalt concrete.** Construction and Building Materials, v. 49, p. 1-7. 2013.

GARCÍA, A.; NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; BUENO, M.; PARTL, M. N. **Single and multiple healing of porous and dense asphalt concrete.** *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 26, n. 4, p. 1-9. 2014.

GARCÍA, A.; NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; BUENO, M.; PARTL, M. N. **Single and multiple healing of porous and dense asphalt concrete.** *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, v. 1, n. 9, p. 425–433. 2015.

GARCÍA, A.; SALIH, S.; GÓMEZ-MEIJIDE, B. **Optimum moment to heal cracks in asphalt roads by means electromagnetic induction.** *Construction and Building Materials*, v. 238, n. 117627. 2020.

GARCÍA, A.; SCHLANGEN, E.; VEN, M.; LIU, Q. **Electrical conductivity of asphalt mortar containing conductive fibers and fillers.** *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 10, p. 3175-3181. 2009.

GARCÍA, A.; SCHLANGEN, E.; VEN, M.; SIERRA-BELTRÁN, G. **Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, n. 1-3, p. 603-611. 2010.

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

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. **The rise of graphene.** *Nature Materials*, v. 6, p. 183-191. 2007.

GLOVER, C. J.; DAVISON, R. R.; DOMKE, C. H., et al. **Development of a new method for assessing asphalt binder durability with field validation.** FHWA/TX-05/1872-2 Report. FHWA, Washington DC. 2005.

GONZÁLEZ, A.; NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; STOREY, L.; SCHLANGEN, E. **Self-healing properties of recycled asphalt mixtures containing metal waste: An approach through microwave radiation heating.** *Journal of Environmental Management*, v. 214, p. 242-251. 2018.

GONZÁLEZ, A.; VALDERRAMA, J.; NORAMBUENA-CONTRERAS. **Microwave crack healing on conventional and modified asphalt mixtures with different additives: an**

experimental approach. Road Materials and Pavement Design, v. 20, n. sup1, p. 149-162. 2019.

GRAPHITE-CORP. **Professional Graphite & Carbon Solution: Graphene products.** Disponível em: <https://www.graphite-corp.com/Graphene-1.html>. Acesso em: Junho, 2021.

GUAN, F.-L.; GUI, C.-X; ZHANG, H.-B. et al. **Enhanced thermal conductivity and satisfactory flame retardancy of epoxy/alumina composites by combination with graphene nanoplatelets and magnesium hydroxide.** Composites Part B: Engineering, v. 98, p. 134-140. 2016.

GÜLER, Ö.; BAĞCI, N. **A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites.** Journal of Materials Research and Technology, v. 9, n. 3, p. 6808-6833. 2020.

GULISANO, F.; CRUCHO, J.; GALLEGRO, J.; PICADO-SANTOS, L. **Microwave healing performance of asphalt mixture containing electric arc furnace (EAF) slag and graphene nanoplatelets (GNPs).** Applied Sciences, v. 10, n. 4, p. 1428-1443. 2020.

GULISANO, F.; GALLEGRO, J. **Microwave heating of asphalt paving materials: Principles, current status and next steps.** Construction and Building Materials, v. 278, n. 121993. 2021.

HADI, A.; ZAHIRIFAR, J.; KARIMI-SABET, J.; DASTBAZ, A. **Graphene nanosheets preparation using magnetic nanoparticle assisted liquid phase exfoliation of graphite: The coupled effect of ultrasound and wedging nanoparticles.** Ultrasonics – Sonochemistry, v. 44, p. 204-214. 2018.

HAFEEZ, M.; AHMAD, N.; KAMAL, M. A.; RAFI, J.; et al. **Experimental investigation into the structural and functional performance of graphene nano-platelet (GNP)-doped asphalt.** Applied Sciences, v. 9, n. 4, p. 686-705. 2019.

HAN, M.; LI, J.; MUHAMMAD, Y.; HOU, D.; ZHANG, F. YIN, Y. **Effect of polystyrene grafted graphene nanoplatelets on the physical and chemical properties of asphalt binder.** Construction and Building Materials, v. 174, p. 108-119. 2018.

HAN, M.; MUHAMMAD, Y.; WEI, Y.; ZHU, Z.; HUANG, J.; LI, J. **A review on the development and application of graphene-based materials for the fabrication of modified asphalt and cement.** *Construction and Building Materials*, v. 285, n. 122885. 2021.

HE, J.; HU, W.; XIAO, R.; WANG, Y.; POLACZYK, P.; HUANG, B. **A review on Graphene/GNPs/GO modified asphalt.** *Construction and Building Materials*, v. 330, n. 127222. 2022.

HOSSEINI, M. A.; MALEKIE, S.; EBRAHIMI, N. **The analysis of linear dose-responses in gamma-irradiated graphene oxide: Can FTIR analysis be considered a novel approach to examining the linear dose-responses in carbon nanostructures?** *Radiation Physics and Chemistry*, v. 176, n. 109067. 2020.

HU, K.; YU, C.; YANG, Q.; LI, Z.; ZHANG, W.; ZHANG, W. et al. **Mechanistic study of graphene reinforcement of rheological performance of recycled polyethylene modified asphalt: A new observation from molecular dynamics simulation.** *Construction and Building Materials*, v. 320, n. 126263. 2022.

HUANG, G.; HE, J.; ZHANG, X.; FENG, M. et al. **Applications of Lambert-Beer law in the preparation and performance evaluation of graphene modified asphalt.** *Construction and Building Materials*, v. 273, n. 121582. 2021.

HUANG, J.; YE, Q. **Experimental study on rheological properties of SBS-graphene composite modified asphalt.** *Transport Science and Technology*, v. 286, p. 131-133. 2018.

HUANG, X.; YIN, Z.; WU, S.; QI, X.; HE, Q. et al. **Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications.** *Small*, v. 7, n. 14, p. 1876-1902. 2011.

IBRAHIM S. H.; IBRAHIM, N. I. A., WAHID, J. GOH, N. A. et al. **The impact of road pavement on Urban Heat Island (UHI) phenomenon.** *International Journal of Technology*, v. 9, n. 8, p. 1597-1608. 2018.

INGRASSIA, L. P.; LU, X.; MARASTEANU, M.; CANESTRARI, F. **Tribological characterization of graphene nano-platelet (GNP) bituminous binders.** *Airfield and Highway Pavements*. 2019.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO Nanotechnologies. **Matrix of properties and measurement techniques for graphene and related two-dimensional (2D) materials**. In: Nanotechnologies - Matrix of Properties and Measurement Techniques for Graphene and Related Two-Dimensional (2D) Materials, ISO Nanotechnologies: Geneva, Switzerland. 2019.

_____. ISO Nanotechnologies. **Vocabulary Part 13: Graphene and Related Two-Dimensional (2D) Materials**, ISO: Geneva, Switzerland. 2017.

JAHANBAKHS, H. et al. **Induction heating and healing of carbon black modified asphalt concrete under microwave radiation**. Construction and Building Materials, v. 174, p. 656-666. 2018.

JIA, X.; PENG, Y. **Preparation and property analysis of asphalt modified by GNPs**. New Chemistry Materials, v. 48, n. 7, p. 244-249. 2020.

JIANG, J.; NI, F.; WU, F.; SADEK, H.; LV, Q. **Evaluation of healing potential of asphalt mixtures based on a modified semi-circular bending test**. Construction and Building Materials, v. 196, p. 284-294. 2019.

KAKAR, M.; HAMZAH, M.; VALENTIN, J. **A review on moisture damages of hot and warm mix asphalt and related investigations**. Journal of Cleaner Production, v. 99, p. 39-58. 2015.

KARIMI, M.; DARABI, M.; JAHANBAKHS, H.; RUSHING, J. **Effect of steel wool fibers on mechanical and induction heating response of conductive asphalt concrete**. International Journal of Pavement Engineering. 2019.

KARIMI, M.; JAHANBAKHS, H.; BEHNAM, J.; NEJAD, F. **Induced heating-healing characterization of activated carbon modified asphalt concrete under microwave radiation**. Construction and Building Materials. 2018.

KAULING, A. P.; SEEFELDT, A.T.; PISONI, D. P.; PRADEEP, R. C. et al. **The worldwide graphene flake production**. Advanced Materials, v. 30, n. 1803784. 2018.

KHATTAK, M.; KHATTAB, A., RIZVI, H., & ZHANG, P. **The impact of carbon nano-fiber modification on asphalt binder rheology.** Construction and Building Materials, v. 30, p. 257–264. 2012.

KHIAVI, A. K.; ASADI, M. **Effect of specific heat capacity of aggregates and nano-graphite on self-healing of hot mix asphalt under microwave radiation.** Construction and Building Materials, v. 328, 127091. 2022.

KIM, H.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. **Graphene/polymer nanocomposites.** Macromolecules, v. 43, p. 6515-6530, 2010.

KIM, Y. R. **Modeling of asphalt concrete.** United State of America: ASCE Press. 2009.

KLEIZIENE, R.; PANASENKIEN, M.; VAITKUS, A. **Effect of aging on chemical composition and rheological properties of neat and modified bitumen.** Materials, v. 12, n. 4066. 2019.

KOVTUN, A.; TREOSSI, E.; MIROTTA, N.; SCIDÀ, A. et al. **Benchmarking of graphene-based materials: Real commercial products versus ideal graphene.** 2D Materials, v. 6, n. 025006. 2019.

KRATON POLYMERS, **Kraton D SBS/SBS OE**, (2023). Disponível em: <https://kraton.com/products/KRATON_D_SBS_SBS_OE/>.

KUMAR, S.; SHARMA, N.; SINGH, K. K. **Artificial Neural Network technique to assess tribological performance of GFRP composites incorporated with graphene nanoplatelets.** Tribology International, v. 179, n. 108194. 2023.

KUNA, K.; KELLY, K. **Flexible pavement design for hot climates – a case study.** Transport, v. 172, n. 3, p. 164-173. 2019.

LATIFI, H.; HAYATI, P. **Evaluating the effects of the wet and simple processes for including carbon nanotube modifier in hot mix asphalt.** Construction and Building Materials, v. 164, p. 326–336. 2018.

LCPC – LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES. **Manuel LPC d'aide à la formulation des enrobés**. Groupe de Travail RST, "Formulation des enrobés". Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Paris, France. 2007. Septembre. 2007.

LE, J.-L.; MARASTEANU, M. O.; TUROS, M. **Graphene nanoplatelet (GNP) reinforced asphalt mixtures: a novel multifunctional pavement material**. Final Report for NCHRP IDEA Project 173. Transportation Research Board, University of Minnesota. 2016.

LE, J.-L.; MARASTEANU, M. O.; TUROS, M. **Mechanical and compaction properties of graphite nanoplatelet-modified asphalt binders and mixtures**. Road Materials and Pavement Design, v. 21, n. 7, p. 1799-1814. 2019.

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. **Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene**. Science, v. 321, n. 5887, p. 385-388. 2008.

LEITE, L. F. M.; TONIAL, I. A. **Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros segundo as especificações SHRP**. In: 12^o Encontro do Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo. 1994.

LI, C.; WU, S.; CHEN, Z.; TAO, G.; XIAO, Y. **Improved microwave heating and healing properties of bitumen by using nanometer microwave-absorbers**. Construction and Building Materials, v. 189, p. 757-767. 2018a.

LI, G.; XIAO, P.; HOU, S.; HUANG, Y. **Graphene based self-healing materials**. Carbon, v. 146, p. 371-387. 2019.

LI, J.; HAN, M.; MUHAMMAD, Y.; LIU, Y.; YANG, S. et al. **Comparative analysis, road performance and mechanism of modification of polystyrene graphene nanoplatelets (PS-GNPs) and octadecyl amine graphene nanoplatelets (ODA-GNPs) modified SBS incorporated asphalt binders**. Construction and Building Materials, v. 193. 2018b.

LI, J.; XU, G.; CHEN, Y.; LIU, G. **Multiple scaling investigation of magnesium phosphate cement modified by emulsified asphalt for rapid repair of asphalt mixture pavement**. Construction and Building Materials, v. 69, p. 346–350. 2014.

LI, K.; REN, H.; HUANG, W. **Effect of graphene nanoplatelets (GNPs) on fatigue properties of asphalt mastics**. Materials, v. 14, p. 4864-4876. 2021.

LI, R.; WANG, P.; XUE, B.; PEI, J. **Experimental study on ageing properties and modification mechanism of Trinidad Lake asphalt modified bitumen.** Construction and Building Materials, v. 101, p. 878-883. 2015.

LI, X.; WANG, Y.; WU, Y.; WANG, H.; WANG, Q. et al. **Effect of graphene on modified asphalt microstructures based on atomic force microscopy.** Materials, v. 14, n. 13, p. 3677-3689. 2021a.

LI, Y.; HAO, P.; ZHANG, M. **Fabrication, characterization and assessment of the capsules containing rejuvenator for improving the self-healing performance of asphalt materials: A review.** Journal of Cleaner Production, v. 287, n. 125079. 2021.

LI, Z.; YU, X.; LIANG, Y.; WU, S. **Carbon nanomaterials for enhancing the thermal, physical and rheological properties of asphalt binders.** Materials, n. 14, v. 10. 2021b.

LIANG, B.; LAN, F.; SHI, K.; QIAN, G.; LIU, Z.; ZHENG, J. **Review on the self-healing of asphalt materials: Mechanism, affecting factors, assessments and improvements.** Construction and Building Materials, v. 266, n. 120453. 2021.

LIANG, H. F.; SMITH, C. T. G.; MILLS, C. A.; SILVA, S. R. P. **The band structure of graphene oxide examined using photoluminescence spectroscopy.** Journal of Materials Chemistry C, v. 3, n. 48, p. 12484-12491. 2015.

LIN, M.; WANG, Z. L.; YANG, P. W.; LI, P. **Micro-structure and rheological properties of graphene oxide rubber asphalt.** Nanotechnology Reviews, v. 8, n. 1, p. 227-235. 2019.

LITTLE, D. N.; BHASIN, A. **Exploring mechanism of healing in asphalt mixtures and quantifying its impact.** In: Self Healing Materials, Springer Series in Materials Science, Vol. 100, p. 205–218. 2007.

LITTLE, D. N.; LYTTON, R. L.; WILLIAMS, D. A.; KIM, Y. R. **An analysis of the mechanism of microdamage healing based on the application of micromechanics first principles of fracture and healing.** Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 68, p. 501-542. 2009.

LITTLE, D. N.; LYTTON, R. L.; WILLIAMS, D. CHEN, C. W. **Microdamage Healing in Asphalt and Asphalt Concrete, Volume I: Microdamage and Microdamage Healing.** Research Report 7229, Texas Transportation Institute, Texas, 2001.

LIU, F.; WANG, M.; CHEN, Y.; GAO, J. **Thermal stability of graphene in inert atmosphere at high temperature.** Journal of Solid State Chemistry, v. 276, pp. 100-103. 2019.

LIU, J.; HAO, P.; DOU, Z.; WANG, J.; MA, L. **Rheological, healing and microstructural properties of unmodified and crumb rubber modified asphalt incorporated with graphene/carbon black composite.** Construction and Building Materials, v. 305, n. 124512. 2021a.

LIU, J.; HAO, P.; JIANG, W.; SUN, B. **Rheological properties of SBS modified asphalt incorporated polyvinylpyrrolidone stabilized graphene nanoplatelets.** Construction and Building Materials, v. 298, n. 123850. 2021b.

LIU, J.-L.; XU, J.-Y.; HUANG, H.; CHEN, H. **Microwave deicing efficiency and dielectric property of road concrete modified using different wave absorbing material.** Cold Regions Science and Technology, v. 174, n. 103064. 2020.

LIU, K.; ZHANG, K.; SHI, X. **Performance evaluation and modification mechanism analysis of asphalt binders modified by graphene oxide.** Construction and Building Materials, v. 163, p. 880-889. 2018.

LIU, K.; ZHANG, K.; WU, J.; MUHUNTHAN, B.; SHI, X. **Evaluation of mechanical performance and modification mechanism of asphalt modified with graphene oxide and warm mix additives.** Journal of Cleaner Production, v. 193, p. 87-96. 2018.

LIU, Q.; GARCÍA, A.; SCHLANGEN, E.; VEN, M. **Induction healing of asphalt mastic and porous asphalt concrete.** Construction and Building Materials, v. 25, n. 9, p. 3746-3752. 2011.

LIU, Q.; SCHLANGEN, E.; VEN, M. **Induction healing of porous asphalt concrete beams on an elastic foundation.** Journal Materials in Civil Engineering, v. 25, n. 7, p. 880-885. 2013.

LIU, Q.; SCHLANGEN, E.; VEN, M.; BOCHOVE, G.; MONTFORT, J. **Evaluation of the induction healing effect of porous asphalt concrete through four point bending fatigue test.** Construction and Building Materials, v. 29, p. 403-409. 2012.

LIU, Q.; YU, W.; WU, S.; SCHLANGEN, E.; PAN, P. **A comparative study of the induction healing behaviors of hot and warm mix asphalt.** Construction and Building Materials, v. 144, p. 663-670. 2017.

LOU, B.; SHA, A.; LI, Y.; WANG, W.; LIU, Z. et al. **Effect of metallic-waste aggregates on microwave self-healing performances of asphalt mixtures.** Construction and Building Materials, v. 246, n. 118510. 2020.

LU, Xin. **Investigation of the fracture healing and mechanism of asphalt binders.** Tese (Doutorado). Washington State University, Washington D.C., 2013.

LUPINA, G.; KITZMANN, J.; COSTINA, I.; LUKOSIUS, M. et al. **Residual metallic contamination of transferred chemical vapor deposited graphene.** ACS Nano, v. 9, n. 5, p. 4476-4785. 2015.

LV, Q.; HUANG, W.; XIAO, F. **Laboratory evaluation of self-healing properties of various modified asphalt.** Construction and Building Materials, v. 136, p. 192-201. 2017.

LV, S.; LIU, C.; YAO, H.; ZHENG, J. **Comparisons of synchronous measurement methods on various moduli of asphalt mixtures.** Construction and Building Materials, v. 158, p. 1035-1045. 2018.

MAHANTA, N. K.; ABRAMSON, A. R. **Thermal conductivity of graphene and graphene oxide nanoplatelets.** In: 13th IEEE ITherm Conference. 2012.

MANFRO, A. L.; MELO, J. V. S.; DEL CARPIO, J. A. V.; BROERING, W. B. **Permanente deformation performance under moisture effect of an asphalt mixture modified by calcium carbonate nanoparticles.** Construction and Building Materials, v. 342, n. 128087. 2022.

MANFRO, Alexandre Luiz. **Influência da incorporação de nanopartículas de carbonato de cálcio no concreto asfáltico quanto à resistência à deformação permanente e aos efeitos deletérios da ação da água.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 129 f. 2022.

MARCON, M. F. **Estudo e comparação do desempenho mecânico e reológico entre concretos asfálticos modificados por polímero SBS, borracha moída de pneu e nanomateriais.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2016.

MARTINS, A. T. **Contribuição para a validação do ensaio de resistência ao dano por fadiga para ligantes asfálticos.** Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. 2014.

MELO, J. V. S.; TRICHES, G. **Evaluation of properties and fatigue life estimation of Asphalt mixture modified by organophilic nanoclay.** Construction and Building Materials, v. 140, p. 364–373. 2017.

MELO, João Victor Staub de. **Desenvolvimento e estudo do comportamento reológico e desempenho mecânico de concretos asfálticos modificados com compósitos.** Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 414 f. 2014.

MENG, Y.; YAN, T.; MUHAMMAD, Y.; LI, J. et al. **Study on the performance and sustainability of modified waste crumb rubber and steel slag powder/SBS composite modified asphalt mastic.** Journal of Cleaner Production, v. 338, n. 130563. 2022.

MENOZZI, A.; GARCÍA, A.; PARTL, M. N.; TEBALDI, G.; SCHUETZ, P. **Induction healing of fatigue damage in asphalt test samples.** Construction and Building Materials, v. 74, p. 162-168. 2014.

MENSCHING, D. J.; JACQUES, C. D.; DANIEL, J. S. **Applying the Glover-Rowe parameter to evaluate low-temperature performance of hot mix asphalt LTPP sections.** Journal Materials in Civil Engineering, v. 28, n. 10. 2016.

MOKOENA, R.; MTURI, G.; MARITZ, J. et al. **African case studies: Developing pavement temperature maps for performance-graded asphalt bitumen selection.** Sustainability, v. 14, n. 1048. 2022.

MOLLAMOHAMMADI, A.; HESAMI, S. **Evaluation of the effect of WCO/SBS-modified RAB and RAP and stiffness recovery procedure on fatigue performance of HMA.** Journal Materials in Civil Engineering, v. 35, n. 2. 2023.

MORENO-NAVARRO, F.; SOL-SÁNCHEZ, M.; GÁMIZ, F.; RUBIO-GÁMEZ, M. C. **Mechanical and thermal properties of graphene modified asphalt binders.** Construction and Building Materials, v. 180, p. 265-274. 2018.

MORENO-NAVARRO, F.; SOL-SÁNCHEZ, M.; RUBIO-GÁMEZ, M. C. **Exploring the recovery of fatigue damage in bituminous mixtures: the role of healing.** Road Materials and Pavement Design, v. 16, n. sup. 1, p. 75-89. 2015.

MORETTI, L.; FABRIZI, N.; FIORE, N.; D'ANDREA, A. **Mechanical characteristics of graphene nanoplatelets-modified asphalt mixes: a comparison with polymer- and not-modified asphalt mixes.** Materials, v. 14, p. 2434-2451. 2021.

MORTEZAEI, M.; SHABANI, S.; MOHAMMADIAN-GERZAZ, S. **Assessing the effects of premixing on the rheological properties for three-phases asphalt binder nano-composite including clay and SBS.** Construction and Building Materials, v. 231, p. 1-14. 2020.

NAGARAJU, P.; VASUDEVAN, R.; ALSALME, A. et al. **Surfactant-free synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles anchored graphene nanocomposites with enhanced electrochemical performance for supercapacitor electrodes.** Nanomaterials, v. 10, n. 160. 2020.

NALBANDIAN, K. M.; CARPIO, M.; GONZÁLEZ, A. **Analysis of the scientific evolution of self-healing asphalt pavements: Toward sustainable road materials.** Journal of Cleaner Production, v. 293, n. 126107. 2021.

NASCIMENTO, L. A. H.; ROCHA, S. M. N.; NASCIMENTO, C. E. H. et al. **Uso da mecânica do dano contínuo na caracterização de misturas asfálticas brasileiras,** In: 21^o Encontro Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo. 2014.

NASKI, M. A.; CHOPRA, T.; CHANDRAPP, A. K. **Rheological properties and thermal conductivity of bitumen binders modified with graphene.** Construction and Building Materials, v. 238, n. 117693. 2020.

NAZARI, H.; NADERI, K.; NEJAD, F. M. **Improving aging resistance and fatigue performance of asphalt binders using inorganic nanoparticles.** Construction and Building Materials, v. 170, p. 591-602. 2018.

NIETO, A.; LAHIRI, D.; AGARWAL, A. **Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering.** Carbon, v. 50, n. 11, p. 4068-4077. 2012.

NIKOOKAR, M.; MOVAHHED, M. B.; AYOUBINEJAD, J. et al. **Improving the moisture sensitivity of asphalt mixtures by simultaneous modification of asphalt binder and aggregates with carbon nanofiber and carbon nanotube.** Advances in Civil Engineering, v. 2021, n. 6682856. 2021.

NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; GARCÍA, Álvaro. **Self-healing of asphalt mixture by microwave and induction heating.** Materials Design, v. 106, p. 404-414. 2016.

NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; GONZÁLEZ, A.; CONCHA, J. L. et al. **Effect of metallic waste addition on the electrical, thermophysical and microwave crack-healing properties of asphalt mixtures.** Construction and Building Materials, v. 187, p. 1039-1050. 2018.

NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; GÓNZALEZ-TORRE, I. **Influence of the microwave heating time on the self-healing properties of asphalt mixtures.** Applied Sciences, v. 7, n. 10, p. 1076-1093. 2017.

NORAMBUENA-CONTRERAS, J.; SERPELL, R.; VIDAL, G. V. et al. **Effect of fibres addition on the physical and mechanical properties of asphalt mixtures with crack-healing purposes by microwave radiation.** Construction and Building Materials, v. 127, p. 369-382. 2016.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V. et al. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** Science, v. 306, n. 5696, p. 666-669. 2004.

PAMULAPATI, Y.; ELSEIFI, M. A.; COOPER III, S. B.; MOHAMMAD, L. N. **Evaluation of self-healing of asphalt concrete through induction heating and metallic fibers.** Construction and Building Materials, v. 146, p. 66-75. 2017.

PHAN, T. M.; PARK, D.-W.; LE, T. H. M. **Crack healing performance of hot mix asphalt containing steel slag by microwaves heating.** Construction and Building Materials, v. 180, p. 503-511. 2018.

PHILLIPS, M. C. **Multi-step models for fatigue and healing, and binder properties involved in healing.** In: Eurobitumen workshop on performance related properties for bituminous binders, Luxemburgo, n. 115. 1998.

PICANÇO, H. M., CARTAXO, E. F., FROTA, C. A., et al. **Refletividade, radiação solar e temperatura em diferentes tipos de revestimentos das vias urbanas no município de Manaus (AM).** In: 5º Congresso de Infraestrutura de Transportes, 5, [Anais eletrônicos], São Paulo, agosto. 2011.

PIRMOHAMMAD, S.; MAJD-SHOKORLOU, Y.; AMANI, B. **Experimental investigation of fracture properties of asphalt mixtures modified with nano Fe₂O₃ and carbon nanotubes.** Road Materials and Pavement Design, p. 1-23. 2019.

POLLARD, A.; PATON, K.; CLIFFORD, C.; LEGGE, E. **Characterisation of the Structure of Graphene.** Good Practice Guide N^o 145, National Physical Laboratory (NPL): Teddington, UK. 2017.

POORSARGOL, M.; ALIMOHAMMADIAN, M.; SOHRABI, B.; DEHESTANI, M. **Dispersion of graphene using surfactant mixtures: Experimental and molecular dynamics simulation studies.** Applied Surface Science, v. 464, p. 440-450. 2019.

PROLONGO, S. G.; JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; MORICHE, R.; UREÑA, A. **Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites.** European Polymer Journal, v. 53, p. 292-301. 2014.

PUMERA, M.; AMBROSI, A.; CHNG, E. L. K. **Impurities in graphenes and carbon nanotubes and their influence on the redox properties.** Chemical Science, v. 3, n. 12, p. 3333-3544. 2012.

QIU, J.; VEN, M.; WU, S.; YU, J.; MOLENAAR, A. **Evaluating self-healing capability of bituminous mastics.** Experimental Mechanics, v. 52, n. 8, p. 1163-1171. 2012.

QIU, Jian. **Self-Healing of Asphalt Mixtures: Towards a Better Understanding of the Mechanism**. Tese (Doutorado). Delft University of Technology, Delft. 2012.

QU, X.; WANG, D.; HOU, Y.; LIU, Q.; OESER, M.; WANG, L. **Investigation on self-healing behavior of asphalt binder using a six-fraction molecular model**. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 31, n. 5. 2019.

RIZVI, H.; KHATTAK, M.; MADANI, M.; KHATTAB, A. **Piezoresistive response of conductive hot mix asphalt mixtures modified with carbon nanofibers**. Construction and Building Materials, v. 106, p. 618-631. 2016.

ROQUE, R.; SIMMS, R.; CHEN, Y.; KOH, C.; LOPP, G. **Development of a test method that will allow evaluation and quantification of the effects of healing on asphalt mixture**. Research Report N^o 00084223, University of Florida, Tallahassee. 2012.

ROWE, G. M. **Evaluation of the relationship between asphalt binder properties and non-load related cracking**. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, v. 80, p. 649-662. 2011.

ROWE, G. M.; KING, G.; ANDERSON, M. **The influence of binder rheology on the cracking of asphalt mixes in airport and highway projects**. Journal of Testing and Evaluation, v. 42, n. 20130245. 2014.

RUIZ, S. TAMAYO, J. A.; OSPINA, J. D.; PORRAS, D. P. N. **Antimicrobial films based on nanocomposites of chitosan/poly(vinyl alcohol)/graphene oxide for biomedical applications**. Biomolecules, v. 9, n. 109. 2019.

SALVO, C.; MANGALARAJA, R. V.; UDAYABASHKAR, R. et al. **Enhanced mechanical and electrical properties of novel graphene reinforced copper matrix composites**. Journal of Alloys and Compounds, v. 777, p. 309-316. 2019.

SCHUSTER, L.; MELO, J. V. S.; DEL CARPIO, J. A. V. **Effects of the associated incorporation of steel wool and carbon nanotube on the healing capacity and mechanical performance of an asphalt mixture**. International Journal of Fatigue, v. 168, n. 107440. 2023.

SCHUSTER, Luana. **Avaliação da contribuição da lã de aço associada ao nanotubo de carbono na reparação de danos em misturas asfálticas submetidas ao aquecimento por**

micro-ondas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 213 f. 2020.

SENTHILRAJA, S.; VIJAYAKUMAR, K.; GANGADEVI, R. **A comparative study on thermal conductivity of Al₂O₃/water, CuO/water and Al₂O₃ – CuO/water nanofluids.** Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, v. 10, n. 4, p. 1449-1458. 2015.

SHAH, J.; JAN, M. R.; RAHMAN, I. **Dispersive solid phase microextraction of fenoxaprop-p-ethyl herbicide from water and food samples using magnetic graphene composite.** Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, v. 30, p. 1716-1725. 2020.

SHALABY, A.; NIHTIANOVA, D.; MARKOV, P.; STANEVA, A. D. et al. **Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy.** Bulgarian Chemical Communications, v. 47, n. 1, p. 291-295. 2015.

SHEN, S.; CARPENTER, S. H. **Dissipated energy concepts for HMA performance: fatigue and healing (COE Report Nº 29).** Center of Excellence for Airport Technology, Department of Civil Engineering, University of Illinois, Illinois, USA. 2007.

SHEN, S.; CHIU, H.-M.; HUANG, H. **Characterization of fatigue and healing in asphalt binders.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 22, p. 846-852. 2010.

SHEN, S.; LU, X. **Fracture healing properties of asphaltic material under controlled damage.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 26, n. 2, p. 275-282. 2014.

SHENGTAO, Z.; ANYAN, G.; HUANFANG, G.; XIANGQIAN, C. **Characterization of exfoliated graphite prepared with the method of secondary intervening.** International Journal of Industrial Chemistry, v. 2, n. 2, p. 123-130. 2011.

SHIRZAD, S.; HASSAN, M.; AGUIRRE, M.; MOHAMMAD, et al. **Microencapsulated sunflower oil for rejuvenation and healing of asphalt mixtures.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 29, n. 9. 2017.

SHU, B.; GUO, L.; QIU, B.; YANG, T. et al. **Effect of encapsulation combined with microwave heating on self-healing performance of asphalt mixture.** Journal of Renewable Materials, v. 9, n. 10, p. 1781-1795. 2021.

SILVA, A. C. L.; FROTA, C. A.; FROTA, H. O. **Módulo complexo de compósitos asfálticos com argila calcinada sob flexão a quatro pontos**. Revista Matéria, v. 20, n. 2, p. 436-451. 2015.

SIMANJUNTAK, C.; SIBURIAN, R.; MARPAUNG, H.; TAMRIN. **Properties of Mg/graphite and Mg/graphene as cathode electrode on primary cell battery**. Heliyon, v. 6, n. e03118. 2020.

SOUZA, T. P.; OTTO, G. G.; ALMEIDA, A. J.; SOUZA, R. A. **Efeito da condição climática na temperatura de pavimento de concreto asfáltico espesso**. In: 33^o Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da ANPET, Balneário Camboriú-SC, novembro. 2019.

SU, X.; WANG, R.; LI, X.; ARABY, S. et al. **A comparative study of polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets**. Nano Materials Science, v. 4, p. 185-204. 2022.

SUN, D.; LIN, T.; ZHU, X.; TIAN, Y.; LIU, F. **Indices for self-healing performance assessments based on molecular dynamics simulation of asphalt binders**. Computational Materials Science, v. 114, p. 86-93. 2016.

SUN, D.; SUN, G.; ZHU, X.; YE, F.; XU, J. **Intrinsic temperature sensitive self-healing character of asphalt binders based on molecular dynamics simulations**. Fuel, v. 211, p. 609-620. 2018.

SUN, D.; YU, F.; LI, L.; LIN, T.; ZHU, X. Y. **Effect of chemical composition and structure of asphalt binders on self-healing**. Construction and Building Materials, v. 133, p. 495-501. 2017.

SUREKHA, G.; KRISHNAIAH, K. V.; RAVI, N.; SUVARNA, R. P. FTIR, **Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers' method**. Journal of Physics: Conference Series, v. 1495. 2019.

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

TAN, Y.; SHAN, L.; KIM, Y. R.; UNDERWOOD, B. S. **Healing characteristics of asphalt binder**. Construction and Building Materials, v. 27, p. 570-577. 2012.

TKALYA, E. E.; GHISLANDI, M.; DE WITH, G.; KONING, C. R. **The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 17, p. 225-232. 2012.

TOHIDI, S.; PARHIZKAR, M.; BIDADI, H.; MOHAMAD-REZAEI, R. **High-performance chemiresistor-type NH₃ gas sensor based on three-dimensional reduced graphene oxide/polyaniline hybrid.** *Nanotechnology*, v. 31, n. 41. 2020.

TRIPATHI, A.; PARK, S. R.; SIKKEMA, A. P.; CHO, H. J.; et al. **A defined and flexible pocket explains aryl substrate promiscuity of the cahuitamycin starter unit-activating enzyme CahJ.** *ChemBioChem*, v. 19, n. 15, p. 1595-1600. 2018.

TSANTILIS, L.; BAGLIERI, O.; SANTAGTA, E. **Low-temperature properties of bituminous nanocomposites for road applications.** *Construction and Building Materials*, v. 171, p. 397-403. 2018.

ȚUCUREANU, V.; MATEI, A.; AVRAM, A. M. **FTIR Spectroscopy for carbon family study.** *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 46, n. 6, p. 502-520. 2016.

UKWUOMA, O.; ADEMEDI, B. **The study of composition of Nigerian tar sand bitumen.** *Petroleum Science and Technology*, v. 17, n. 1-2, p. 57-65. 1999.

UNDERWOOD, B. S. **Multiscale constitutive modeling of asphalt concrete.** Tese (Doutorado), Engenharia Civil, North Carolina State University, Raleigh/North Carolina, USA. 599 f. 2011.

WAHHAB, H. I. A.-A.; DALHAT, M. A.; HABIB, M. A. **Storage stability and high-temperature performance of asphalt binder modified with recycled plastic.** *Road Materials and Pavement Design*. 2016.

WANG, H.; YANG, J.; LU, G.; LIU, X. **Accelerated healing in asphalt concrete via laboratory microwave heating.** *Journal of Testing and Evaluation*, v. 48, n. 2, p. 739-757. 2018.

WANG, H.; YANG, J.; LU, G.; LIU, X. **Investigation of the effect of aging on the thermodynamic parameters and the intrinsic healing capability of graphene oxide modified asphalt binders.** *Construction and Building Materials*, v. 230, n. 116984. 2020a.

WANG, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; FENG, S. et al. **Laboratory and numerical investigation of microwave heating properties of asphalt mixture.** *Materials*, v. 12, n. 1, p. 146-159. 2019.

WANG, R.; QI, Z.; LI, R.; YUE, J. **Investigation of the effect of aging on the thermodynamic parameters and the intrinsic healing capability of graphene oxide modified asphalt binders.** *Construction and Building Materials*, v. 230, n. 116984. 2020b.

WANG, R.; YUE, M.; XIONG, Y.; YUE, J. **Experimental study on mechanism, aging, rheology and fatigue performance of carbon nanomaterial/SBS-modified asphalt binders.** *Construction and Building Materials*, v. 268, n. 121189. 2021.

WANG, Y.; POLACZYK, P.; HE, J.; LU, H.; XIAO, R.; HUANG, B. **Dispersion, compatibility, and rheological properties of graphene-modified asphalt binders.** *Construction and Building Materials*, v. 350, n. 128886. 2022.

WANG, Y.; SHI, Z.; YIN, J. **Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites.** *Applied Materials and Interfaces*, v. 3, p. 1127-1133. 2011.

WANG, Z.; DAI, Q.; GUO, S. **Laboratory performance evaluation of both flake graphite and exfoliated graphite nanoplatelet modified asphalt composites.** *Construction and Building Materials*, v. 149, p. 515-524. 2017.

WEN, Y.; CHEN, C.; FENG, Y. et al. **Effects of selective distribution of alumina micro-particles on rheological, mechanical and thermal conductive properties of asphalt/SBS/alumina composites.** *Composites Science and Technology*, v. 186, n. 107917. 2020.

WU, H.; SHEN, A.; PAN, H.; HOU, X.; YU, P.; LI, Y. **Mechanism of multilayer graphene nanoplatelets and its effects on the rheological properties and thermal stability of styrene-butadiene-styrene modified asphalt.** *Diamond & Related Materials*, v. 130, n. 109434. 2022.

WU, S.; TAHRI, O. **State-of-art carbon and graphene Family nanomaterials for asphalt modification.** *Road Materials and Pavement Design*, n. 4, v. 22, p. 735-756. 2019.

WU, S.; ZHAO, Z.; LI, Y.; PANG, L. et al. **Evaluation of aging resistance of graphene oxide modified asphalt.** Applied Sciences, v. 7, n. 7, p. 702-717. 2017.

WU, X.; LEE, J.; VARSHNEY, V.; WOHLWEND, J. L. et al. **Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics – a comparative study with gallium nitride.** Scientific Reports, v. 6, n. 22504. 2016.

XIANG, H.; HE, Z.; CHEN, L.; ZHU, H.; WANG, Z. **Key factors and optimal conditions for self-healing of bituminous binder.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 31, n. 9. 2019.

XIANG, H.; ZHANG, W.; LIU, P.; HE, Z. **Fatigue-healing performance evaluation of asphalt mixture using four-point bending test.** Materials and Structures, v. 53, n. 47. 2020.

XIAO, Dong. **State-of-the-art and prospect for self-healing asphalt concrete.** In: AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics. 2017.

XIAO, S.; RUOYU, W.; XIAOFENG, L.; ASHERIF, A.; et al. **A comparative study of polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets.** Nano Materials Science. 2021.

XIE, Y.; GAO, Y.; LIAO, M.; TIAN, W. **Study on storage stability of graphene rubber modified asphalt based on size effect.** SSRN, n. 4092262. 2022.

XU, S.; GARCÍA, A.; SU, J.; LIU, Q.; TABAKOVIC, A.; SCHLANGEN, E. **Self-healing asphalt review: from idea to practice.** Advanced Materials Interface, v. 5, n. 17. 2018.

XU, S.; LIU, X.; TABAKOVIC, A.; SCHLANGEN, E. **The prospect of microwave heating: towards a faster and deeper crack healing in asphalt pavement.** Processes, v. 9, n. 507. 2021.

YAN, T.; INGRASSIA, L. P.; KUMAR, R.; TUROS, M. et al. **Evaluation of graphite nanoplatelets influence on the lubrication properties of asphalt binders.** Materials, v. 13, n. 772. 2020.

YANG, L.; ZHOU, D.; KANG, Y. **Rheological properties of graphene modified asphalt binders.** Nanomaterials, v. 10, n. 11, p. 2197-2210. 2020.

YANG, Q.; LIU, Q.; ZHONG, J.; HONG, B.; WANG, D.; OESER, M. **Rheological and micro-structural characterization of bitumen modified with carbon nanomaterials.** Construction and Building Materials, v. 201, p. 580-589. 2019.

YAO, H.; DAI, Q.; YOU, D.; YE, M.; YAP, Y. K. **Rheological properties, low-temperature cracking resistance, and optical performance of exfoliated graphite nanoplatelets modified asphalt binder.** Construction and Building Materials, v. 113, p. 988-996. 2016.

YILDIZ, K.; ATAKAN, M. **Improving microwave healing characteristic of asphalt concrete by using fly ash as a filler.** Construction and Building Materials, v. 262. 2020.

YU, X.; CHENG, H.; ZHANG, M.; ZHAO, Y.; QU, L.; SHI, G. **Graphene-based smart materials.** Nature Review Materials, v. 2, n. 17046. 2017.

YU, X.; ZADSHIR, M.; YAN, J. R.; YIN, H. **Morphological, thermal, and mechanical properties of asphalt binders modified by graphene and carbon nanotube.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 34, n. 5. 2022.

ZALGHOUT, A.; CASTRO, S.; KARAM, J.; KALOUSH, K. **Laboratory and field evaluation of plant produced asphalt mixtures containing RAP in hot climate: A case study from Phoenix, Arizona.** Construction and Building Materials, v. 351, n. 128322. 2022.

ZHANG, H.; BAI, Y.; CHENG, F. **Rheological and self-healing properties of asphalt binder containing microcapsules.** Construction and Building Materials, v. 187, p. 138-148. 2018.

ZHANG, H.; FONSECA, A. F.; CHO, K. **Tailoring thermal transport property of graphene through oxygen functionalization.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, p. 1436-1442. 2014.

ZHANG, H.; GAO, Y.; GUO, G.; ZHAO, B.; YU, J. **Effects of ZnO particle size on properties of asphalt and asphalt mixture.** Construction and Building Materials, v. 159, p. 578-586. 2018.

ZHANG, J. et al. **Relating asphalt binder elastic recovery properties to HMA crack modeling and fatigue life prediction.** Construction and Building materials, v. 111, p. 644-651. 2016.

ZHANG, L.; ZHANG, F.; HUANG, K.; ZHOU, S.; GUO, Y. **Preparation and performance of graphene nanoplatelets-modified epoxy asphalt.** Journal of Performance of Constructed Facilities, v. 35, n. 6. 2021.

ZHANG, R.; SIAS, J. E.; DAVE, E. V. **Evaluation of the cracking and aging susceptibility of asphalt mixtures using viscoelastic properties and master curve parameters.** Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition), v. 9, n. 1, p. 106-119. 2022.

ZHANG, X.; HE, J.-X.; HUANG, G.; ZHOU, C.; FENG, M.-M.; LI, Y. **Preparation and characteristics of ethylene bis(stearamide)-based graphene-modified asphalt.** Materials, v. 12, n. 5, p. 757-776. 2019.

ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; et al. **Experimental observation of quantum Hall effect and Berry's phase in graphene.** Nature, v. 438, n. 7065, p. 201-204. 2005.

ZHAO, X.; ZHANG, Q.; CHEN, D. **Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites.** Macromolecules, n. 43, p. 2357-2363. 2010.

ZHOU, H.-Y.; DOU, H.-B.; CHEN, X.-H. **Rheological properties of graphene/polyethylene composite modified asphalt binder.** Materials, v.14, n. 14, p. 3986-4001. 2021.

ZHOU, X.; ZHANG, X.; XU, S.; WU, S.; LIU, Q.; ZEPENG, F. **Evaluation of thermo-mechanical properties of graphene/carbon-nanotubes modified asphalt with molecular simulation.** Molecular Simulation, v. 43, n. 4, p. 312-319. 2017.

ZHU, C.; GUO, S.; FANG, Y.; DONG, S. **Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets.** ACS Nano, v. 4, n. 4, p. 2429-2437. 2010a.

ZHU, H.; YUAN, H.; LIU, Y.; FAN, S.; DING, Y. **Evaluation of self-healing performance of asphalt concrete for macrocracks via microwave heating.** Journal of Materials in Civil Engineering, v. 32, n. 9. 2020.

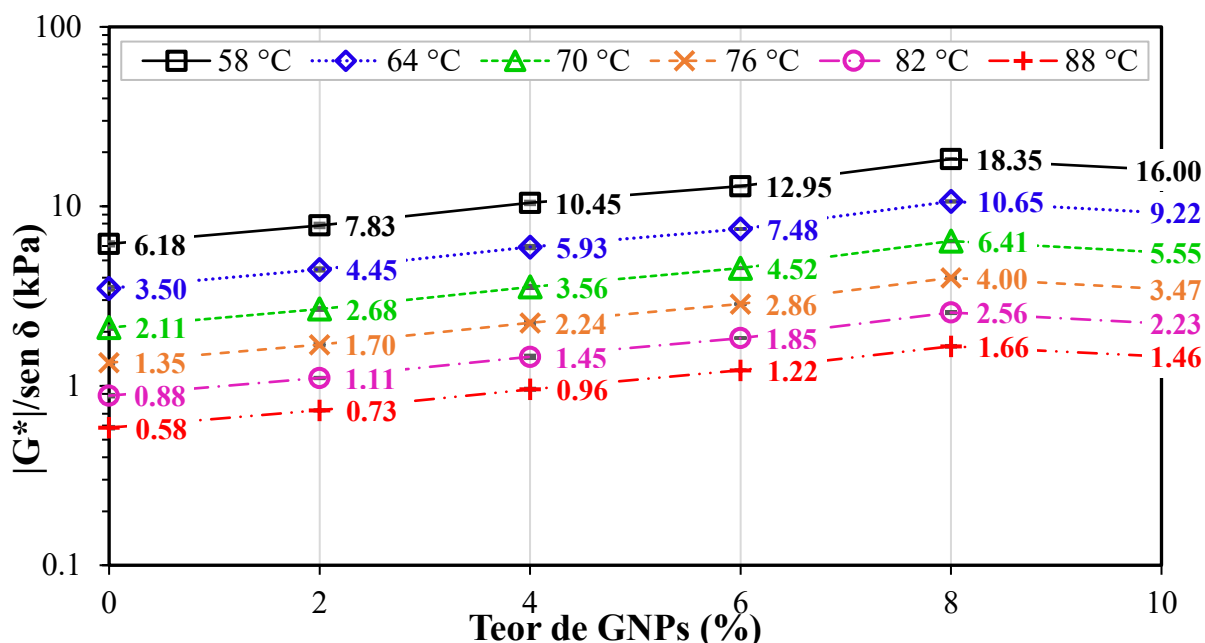
ZHU, X.; CAI, Y.; ZHONG, S.; ZHU, J.; ZHAO, H. **Self-healing efficiency of ferrite-filled asphalt mixture after microwave irradiation.** Construction and Building Materials, v. 141, p. 12-22. 2017.

ZHU, X.; YE, F.; CAI, Y.; BIRGISSON, B.; LEE, K. **Self-healing properties of ferrite-filled open-graded friction course (OGFC) asphalt mixture after moisture damage.** Journal of Cleaner Production, v. 232, p. 518-530. 2019.

ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. **Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications.** Advanced Materials, v. 22, p. 3906-3924. 2010b.

APÊNDICE A – EVOLUÇÃO DO FATOR DE DEFORMAÇÃO PERMANENTE $|G^*|/\text{sen } \delta$ OBTIDA NOS ENSAIOS DE VARREDURA DE TEMPERATURA

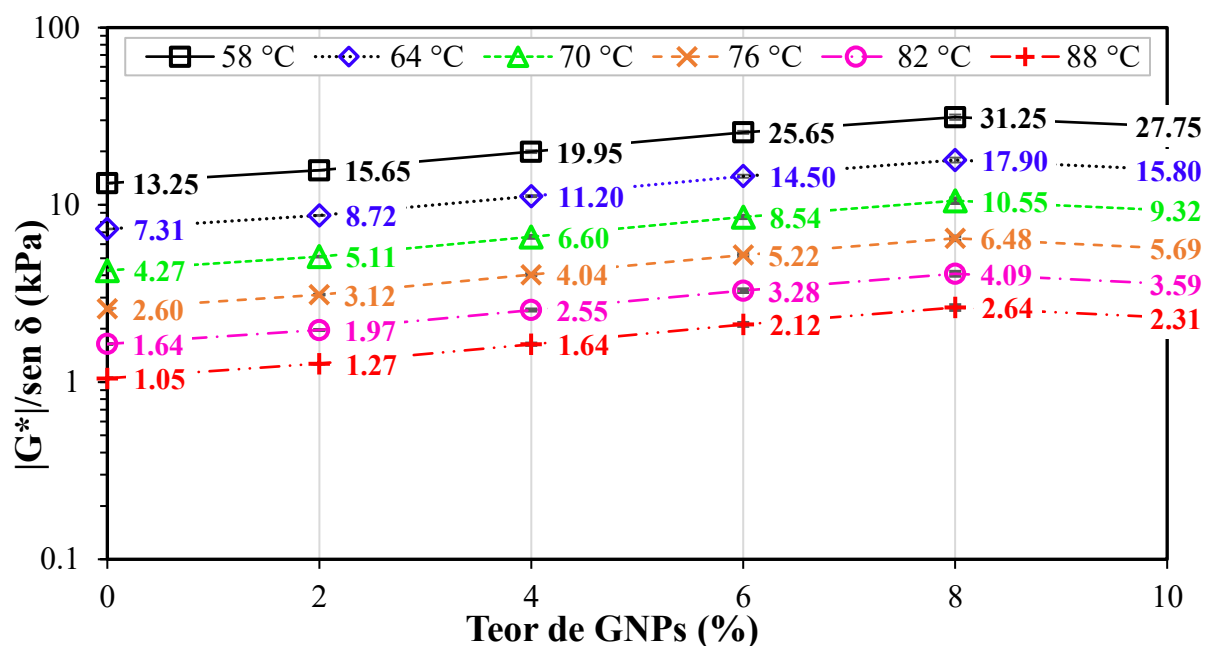
Figura A.1 - Evolução do fator $|G^*|/\text{sen } \delta$ em função do teor de incorporação de GNPs para as diferentes temperaturas de ensaio, na condição virgem.



*Barra de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

Figura A.2 - Evolução do fator $|G^*|/\text{sen } \delta$ em função do teor de incorporação de GNPs para as diferentes temperaturas de ensaio, na condição envelhecida.

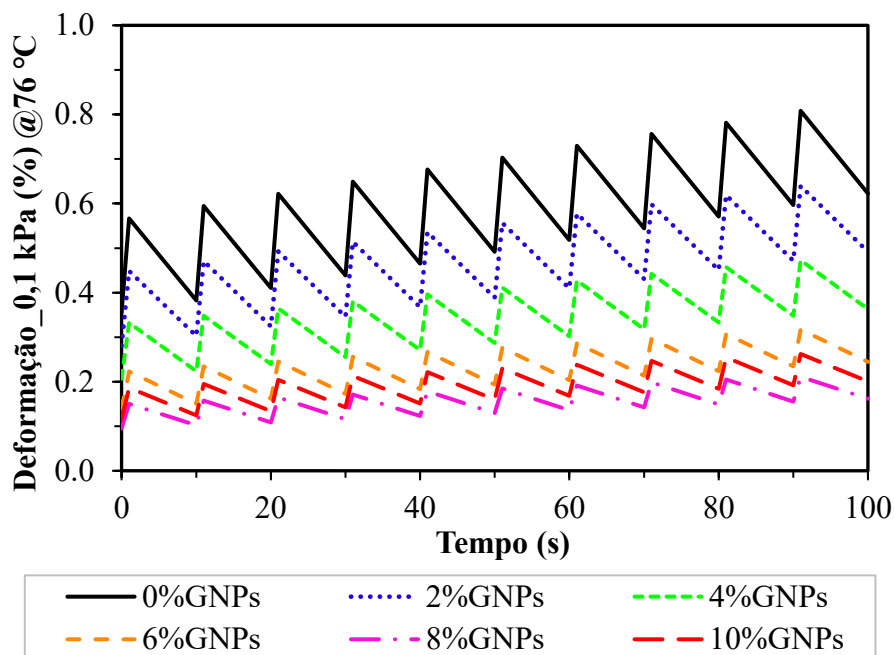


*Barra de erros: desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

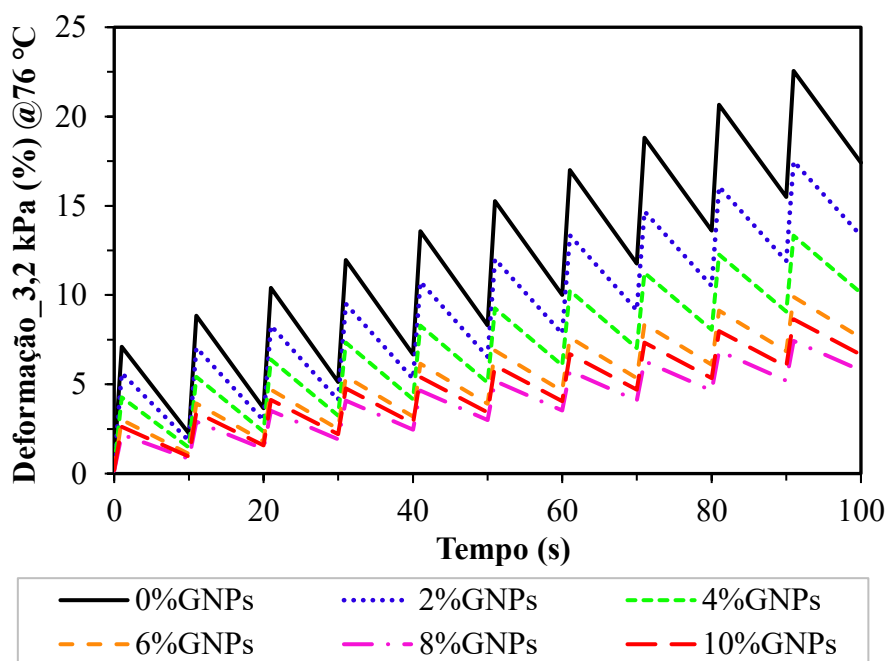
APÊNDICE B – RESULTADOS COMPLEMENTARES DOS ENSAIOS DE FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO SOB MÚLTIPLAS TENSÕES (MSCR)

Figura B.1 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 0,1 kPa, na temperatura de 76 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



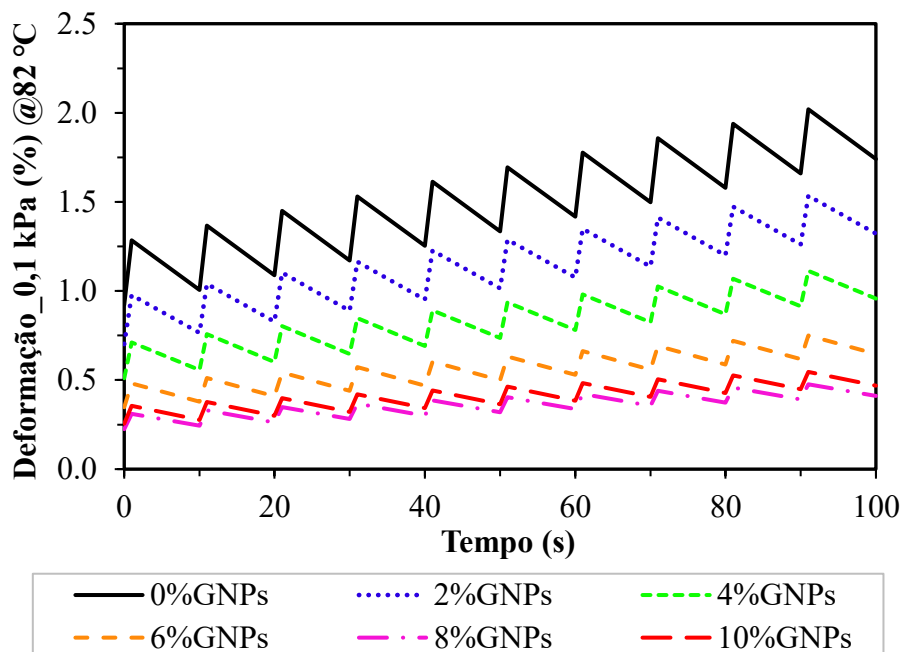
Fonte: Autor (2023).

Figura B.2 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 3,2 kPa, na temperatura de 76 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



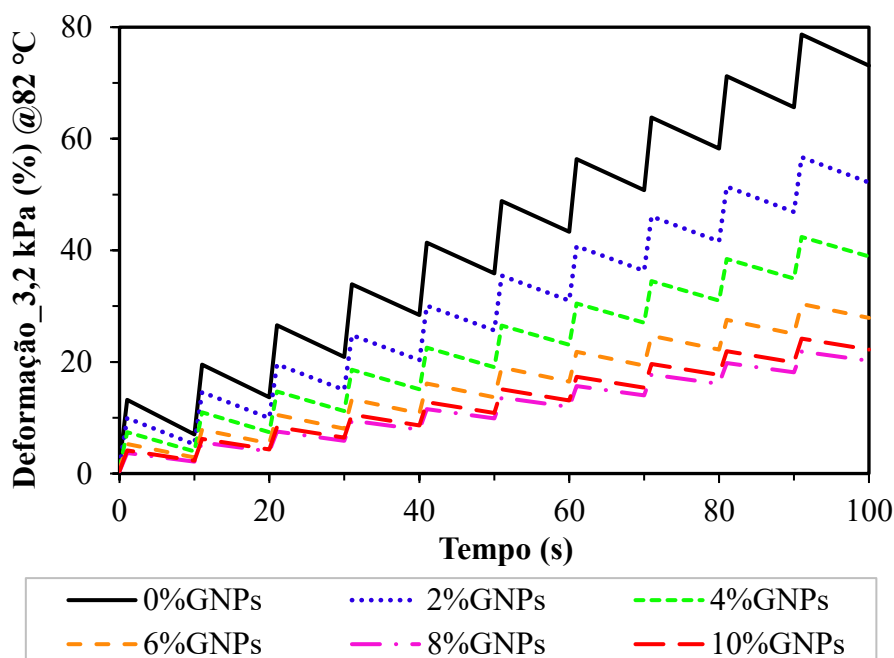
Fonte: Autor (2023).

Figura B.3 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 0,1 kPa, na temperatura de 82 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



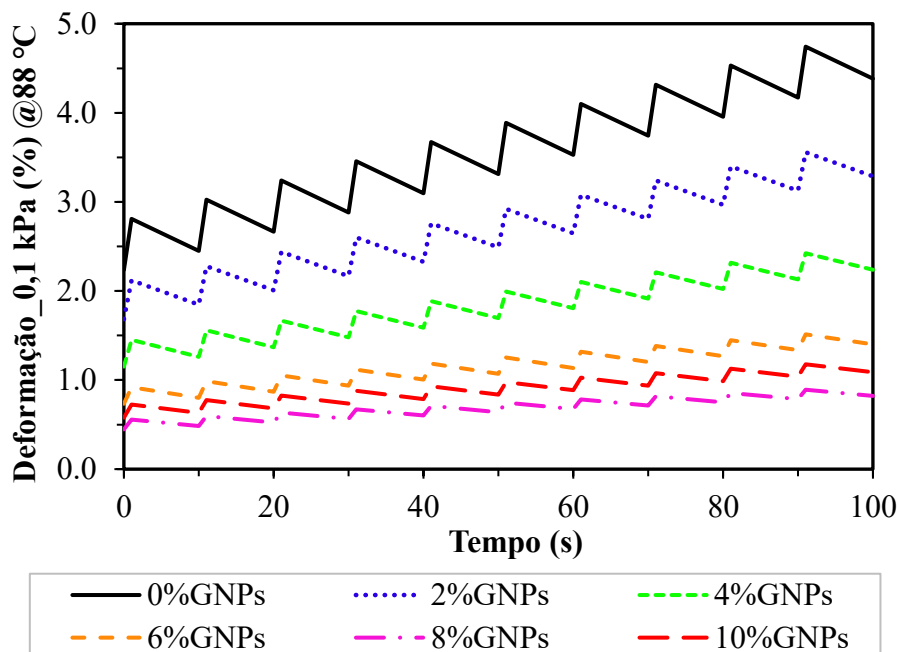
Fonte: Autor (2023).

Figura B.4 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 3,2 kPa, na temperatura de 82 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



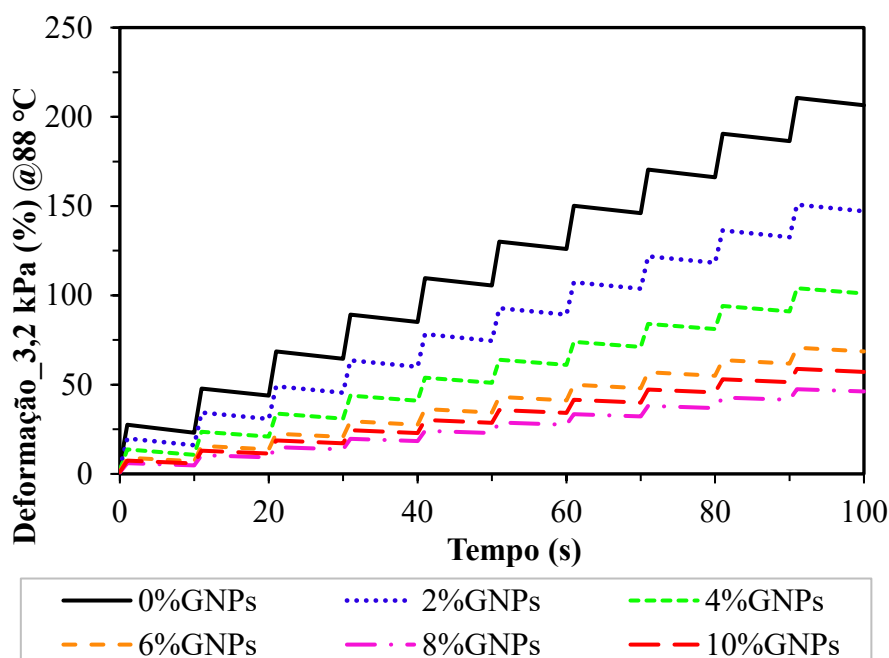
Fonte: Autor (2023).

Figura B.5 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 0,1 kPa, na temperatura de 88 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



Fonte: Autor (2023).

Figura B.6 - Comportamento à fluência e recuperação dos ligantes asfálticos, sob 3,2 kPa, na temperatura de 88 °C (resíduos envelhecidos em RTFOT).



Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE C – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DEFORMAÇÃO PERMANENTE

Tabela C.1 - Resultados do ensaio de deformação permanente.

Número de ciclos	Mistura asfáltica	Afundamento na trilha de roda (%)		Afundamento médio (%)	Redução no afundamento médio (%)*
		Esquerda	Direita		
100	0%GNPs	2,31	2,20	2,26	-
300		2,58	2,39	2,48	
1.000		2,62	2,70	2,66	
3.000		3,18	3,37	3,28	
10.000		4,05	4,06	4,06	
30.000		4,37	4,57	4,47	
100		2,64%GNPs	0,95	1,04	
300	1,31		1,47	1,39	43,95
1.000	1,89		1,81	1,85	30,45
3.000	2,54		2,49	2,52	23,17
10.000	2,96		3,09	3,02	25,62
30.000	3,58		3,67	3,62	19,02

*Comparação com a mistura asfáltica de referência (0%GNPs).

Fonte: Autor (2023).