



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**LUISA GARDÊNIA ALVES TOMÉ**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS E NANOCOMPÓSITOS  
ARGILA/SBS NO DESEMPENHO DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

**FORTALEZA 2014**

LUISA GARDÊNIA ALVES TOMÉ

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS E NANOCOMPÓSITOS  
ARGILA/SBS NO DESEMPENHO DE LIGANTES ASFÁLTICOS**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Sandra de Aguiar Soares

**FORTALEZA 2014**

Luisa Gardênia Alves Tomé

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS E NANOCOMPÓSITOS ARGILA/SBS NO  
DESEMPENHO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Tese apresentada ao Doutorado em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sandra de Aguiar Soares (Co-Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Nágila M. S. P. Ricardo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Antônio de Souza Araújo  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

FORTALEZA, CE – BRASIL

Março-2014

### **Dedico esta tese**

À Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disto seria possível.

## AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente a Deus pelos momentos de felicidade, que me iluminam e me dão força para seguir a minha caminhada, e pelos momentos de dificuldade que me moldam, a cada instante, para ser mais digna.

Aos meus amados pais, uma enorme obrigada por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço, e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que me ofereceram. Em memória a eles, dedico todo este trabalho.

Ao meu esposo Edmir Farias, cuja paciência é a principal virtude, sempre a meu lado, fazendo-me acreditar que posso mais do que imagino. Obrigada por ter feito do meu sonho o nosso sonho.

Aos meus irmãos Wagner e Wellington por todo o carinho e a amizade incondicional.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Sandra de Aguiar Soares, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais, que muito elevaram os meus conhecimentos científicos e, sem dúvida, muito estimularam o meu desejo de querer, sempre, saber mais e a minha vontade constante de querer fazer melhor.

Ao Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares, muito obrigada pelo profissionalismo, pela sincera amizade e pela total disponibilidade que sempre revelou para comigo. O seu apoio foi determinante na elaboração desta tese.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana pela orientação e enriquecimento dado ao meu trabalho. Agradeço todo o auxílio e apoio manifestados ao longo destes 4 anos.

Aos amigos que compõem o Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP), em especial Janaína Lopes Leitinho, pelos bons momentos vividos e por todas as experiências trocadas.

Ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da UFC pelas ensaios realizados.

À Petrobras, através da engenheira Leni Mathias Leite (CENPES), pelos diversos apoios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A todos os meus amigos, que permitiram os momentos de descontração e alegria fora do trabalho. Sem vocês, a sobriedade necessária para alcançar os objetivos profissionais não me seria possível.

MUITO OBRIGADA.

## EPÍGRAFE

---

*“Cada sonho que você deixa para trás é um pedaço do seu futuro que deixa de existir”*

*(Steve Jobs)*

## RESUMO

---

O presente trabalho trata do desenvolvimento de aditivos nanoestruturados como materiais potencialmente úteis para melhorar o desempenho de ligantes na pavimentação asfáltica. Foram preparados e utilizados como aditivos em composições variadas: argilas organofílicas montmorilonita, vermiculita e Cloisite®, copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) e nanocompósitos SBS/CLO5% e SBS/OVMT5%. Os nanocompósitos poliméricos foram produzidos por meio da técnica de intercalação por solução. O objetivo foi melhorar as propriedades físicas e reológicas do ligante e, desta forma, contribuir para sua estabilidade ao armazenamento, para sua maior resistência ao envelhecimento oxidativo e para a redução da sua susceptibilidade térmica. Os nanomateriais foram caracterizados por difração de raios-x (DRX) e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os ligantes puros e modificados foram avaliados, quanto às suas propriedades reológicas, através de ensaios em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). As técnicas de caracterização estrutural (FTIR), termogravimetria (TGA) e envelhecimento simulado em estufas *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), além dos ensaios reológicos realizados em um DSR, também foram utilizados para avaliar o desempenho dos ligantes na presença dos aditivos nanoestruturados. Os resultados evidenciam que os ligantes modificados resultaram no aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) e na redução do ângulo de fase ( $\delta$ ), o que significa maior resistência destes à deformação permanente. A viscosidade, a penetração e a suscetibilidade térmica dos mesmos foram adequadas aos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). As propriedades reológicas dos ligantes asfálticos (LA) modificados com os nanocompósitos foram comparáveis às do LA modificado com 4,0% de SBS, identificando uma redução de custos, dado o potencial de substituição de polímero pela argila. A presença da OVMT melhorou a estabilidade à estocagem do LA modificado com SBS, resultado este importante, visto que a separação de fases é um dos maiores obstáculos ao uso do SBS na pavimentação.

## ABSTRACT

---

The present work deals with the development of nanostructured additives as potentially useful materials to improve the performance of asphalt binders in paving. They were prepared and used as additives in various compositions: organophilic montmorillonite clay, vermiculite and Cloisite®, styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS), as well as SBS/CLO5% and SBS/OVMT5% nanocomposites. The polymeric nanocomposites were produced by the technique of intercalation solution. The aim of that was to improve the physical and the rheological properties of the binder and thus to contribute for their storage stability, to improve their resistance to oxidative aging and to reduce their thermal susceptibility. Nanomaterials were characterized by x-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Pure and modified asphalt binder (AB) were evaluated for their rheological properties using a dynamic shear rheometer (DSR). The structural characterization technique (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and simulated aging in the Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT), in addition to rheological measurements performed on a DSR, were also used to estimate the AB performance in the presence of nanostructured additives. The results show that the modified asphalt binder revealed an increase of the complex modulus ( $G^*$ ) and a reduction in the phase angle ( $\delta$ ), which means a higher resistance of them to permanent deformation. Their viscosity, penetration and thermal susceptibility were in accordance to the limits established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels. The rheological properties of asphalt binders (AB) modified with nanocomposites were similar to those modified with SBS 4.0%, which identifies a reduction in costs, taking into account the possibility of replacing the polymer by clay. The presence of OVMT improved the storage stability of the SBS modified AB, which is an important result, since phase separation is a major obstacle to the use of SBS in paving.

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Representação esquemática da estrutura da vermiculita, figura adaptada de Santos (2012).....	28
Figura 2 Representação esquemática da estrutura da montmorilonita, figura adaptada de Perotti <i>et al.</i> , (2011).....	29
Figura 3. Representação esquemática da troca catiônica, figura adaptada de Martins <i>et al.</i> , (2007).....	30
Figura 4. Esquema da preparação de nanocompósito através da intercalação no estado fundido, figura adaptada de Almeida (2010).....	31
Figura 5. Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila, figura adaptada de Alexandre e Dubois (2000).....	32
Figura 6. Figura esquemática da técnica de preparação de nanocompósito por polimerização <i>in situ</i> , figura adaptada de Almeida (2010). ....	32
Figura 7. Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila: a) microcompósitos, b) nanocompósitos intercalados e c) nanocompósitos esfoliados ou delaminados, figura adaptada de Mignoni (2008). ....	34
Figura 8. Estrutura Química do SBS. ....	39
Figura 9. Estrutura Química do Cetremide.....	40
Figura 10. Procedimento de preparação dos nanocompósitos.....	41
Figura 11. Difractogramas de raios-x para VMT (a) e OVMT (b). ....	49
Figura 12. Difractogramas de raios-x para MMT (a) e OMMT (b). ....	50
Figura 13. Difractograma de raios-x para a Cloisite® (a) e o nanocompósito SBS/CLO5% (b). ....	51
Figura 14. Difractograma de raios-x para a OMMT (a) e o nanocompósito SBS/OMMT5% (b). ....	52
Figura 15. Difractograma de raios-x para a OVMT e o nanocompósito SBS/OVMT5%. ....	53
Figura 16. Espectros FTIR para VMT <i>in natura</i> (a) e OVMT (b). ....	54
Figura 17. Espectros FTIR para MMT <i>in natura</i> (a) e OMMT (b). ....	55
Figura 18. Espectro na região do infravermelho para o SBS. ....	56
Figura 19. Espectro na região do infravermelho para a CLO (a) nanocompósito SBSCLO 5% (b).....	57
Figura 20. Espectro na região do infravermelho para a OVMT (a) e SBSOVMT5% (b).....	58
Figura 21. Espectro de FTIR do ligante asfáltico. ....	59
Figura 22. Curvas termogravimétricas para as amostras estudadas em atmosfera oxidativa... 61	61
Figura 23. Viscosidade em função da temperatura, para as amostras MMT, SBS, CLO. ....	64
Figura 24. Viscosidade em função da temperatura para as amostras MMT, CLO.....	64
Figura 25. Viscosidade em função da temperatura para as amostras VMT, OVMT. ....	65
Figura 26. Viscosidade em função da temperatura para as amostras SBSCLO e SBSOVMT. 65	65
Figura 27. Viscosidade em função da temperatura para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCLO e SBSOMMT. ....	65
Figura 28. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (MMT, SBS, CLO).....	67
Figura 29. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (MMT, CLO).....	67
Figura 30. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (OVMT, VMT).....	68
Figura 31. Viscosidade versus taxa de cisalhamento (nanocompósito). ....	68
Figura 32. Curva mestra G* para as amostras LA, CLO, SBS, 2,5SBS2,5CLO, SBSCLO. ...	75
Figura 33. Curva mestra G* para as amostras SBS, SBSCLO, SBSOVMT, CLO e OVMT. .	75

Figura 34. Curva mestra $G^*$ para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCLO,4% e SBSOMMT.....	76
Figura 35. Curva mestra delta para as amostras CLO, SBS e 2,5 SBS/CLO.....	77
Figura 36. Curva mestra delta para as amostras SBS, SBSCLO, SBSOVMT, CLO e OVMT. .....	78
Figura 37. Curva mestra delta para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCLO e SBSOMMT. .....	78
Figura 38. Diagrama Black para as amostras estudadas.....	79
Figura 39. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBS. ....	80
Figura 40. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%CLO. ....	81
Figura 41. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%OVMT.....	81
Figura 42. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%OMMT.....	82
Figura 43. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBSOMMT- 5%.....	82
Figura 44. $G^*$ em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBSCLO-5%. .....	82

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1. Caracterização básica do LA 50/70. ....	38
Tabela 2. Caracterização básica das argilas utilizadas. ....	39
Tabela 3. Percentagem das espécies e fórmula química das argilas VMT e MMT. ....	39
Tabela 4. Caracterização básica do polímero utilizado. ....	40
Tabela - 5 Classificação dos LA quanto ao valor de $J_{nr}$ (FHWA) (Domingos, 2011).....	47
Tabela 6. Espaçamentos basais das amostras estudadas.....	53
Tabela 7. Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR do SBS. ....	56
Tabela 8. Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do LA 50/70 (Masson <i>et al.</i> , 2006; Ouyang <i>et al.</i> , 2006; Lamontagne <i>et al.</i> , 2001). ....	60
Tabela 9. Valores de ponto de amolecimento, penetração e índice de susceptibilidade térmica (IST) para as amostras estudadas.....	62
Tabela 10. Valores de energia de ativação de fluxo para amostras estudadas. ....	69
Tabela 11. Mudanças na viscosidade após ensaio de envelhecimento RTFOT para os ligantes asfálticos modificados (Mastrofini e Scarsella, 2000).....	70
Tabela 12. Valores de TCU para amostras estudadas. ....	71
Tabela 13. Valores de TUC pelo método Casola para amostras estudadas.....	72
Tabela 14. Grau de desempenho para as amostras estudadas.....	73
Tabela 15. Avaliação do desempenho pelo método MSCR. ....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEC	Capacidade de troca catiônica
CETREMIDE	Brometo de cetil-trimetil-amônio
CLO	Cloisite®
DMAXB	Difratômetro modelo Rigaku
DRX	Difração de raios-x
DSR	Reômetro de cisalhamento dinâmico
Ef	Energia de ativação de fluxo
ESAL	Número equivalente de passadas de um eixo-padrão simples
EVA	Etileno e acetato de vinila
FA	Fazenda Alegre
FHWA	Federal Highway Administration - USA
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
HPAs	Hidrogênio Policíclicos e Aromáticos
IE	Índice de envelhecimento
IS	Índice de separação
IST	Índice de susceptibilidade de térmica
KC	Caolinita
LA	Ligantes asfálticos
MMT	Montmorilonita
MSCR	<i>Multiple Stress Creep Recovery</i>
OMMT	Organomontmorilonita
OVMT	Organovermiculita
PA	Ponto de amolecimento
PG	Grau de desempenho
PN	Penetração
REC	Rectorita
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SBS	Styrene-butadiene-styrene

SBR	Borracha de estireno e butadieno
SHRP	Strategic Highway Research Program
TCU	Temperatura de usinagem e compactação
TG	Termogravimetria
TOT	Tetraedro-octaedro-tetraedro

## SÍMBOLOS

---

$G^*$	Módulo complexo
$\delta$	Ângulo de fase
$G'$	Módulo de armazenamento
$G''$	Módulo de perda
$\sigma_0$	Cisalhamento
$\eta$	Viscosidade
T	Temperatura
R	Constante universal dos gases
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios-x incidentes
d	Distância interlamelar
$\theta$	Ângulo de incidência
$\nu$	Estiramento
$\delta$	Deformação

# SUMÁRIO

---

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
3.1. OBJETIVOS GERAIS .....	22
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	22
<b>4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
4.1. LIGANTES ASFÁLTICOS .....	23
4.2. LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS POR POLÍMEROS E ADITIVOS .....	23
4.3. NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZES POLIMÉRICAS EM ASFALTOS .....	25
4.4. CARACTERÍSTICAS DOS ARGILOMINERAIS UTILIZADOS NESTE ESTUDO: VERMICULITA E MONTMORILONITA .....	27
4.5. INTERCALAÇÃO POR FUSÃO .....	30
4.6. POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> .....	32
4.7. INTERCALAÇÃO EM SOLUÇÃO .....	33
4.8. REOLOGIA DE LIGANTES ASFÁLTICOS .....	34
4.9. ESTABILIDADE À ESTOCAGEM DE LIGANTES MODIFICADOS .....	36
<b>5. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
5.1. MATERIAIS .....	38
5.1.1. LIGANTE ASFÁLTICO .....	38
5.1.2. ARGILAS .....	38
5.1.3. POLÍMERO .....	39
5.2. MÉTODOS .....	40
5.2.1. ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS .....	40
5.2.2. PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE SBS/ARGILA .....	40
5.2.3. PREPARAÇÃO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS .....	42
5.2.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	42
5.2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	43
5.2.6. ENVELHECIMENTO OXIDATIVO .....	43
5.2.7. ENSAIOS EMPÍRICOS .....	43
A) PENETRAÇÃO .....	43
B) PONTO DE AMOLECIMENTO .....	44
5.2.8. TERMOGRAVIMETRIA .....	44
5.2.9. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DOS MATERIAIS .....	45
A) VISCOSIDADE BROOKFIELD .....	45
B) ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE FLUXO .....	45
C) TEMPERATURA DE USINAGEM E COMPACTAÇÃO (TUC) .....	46
D) ENSAIOS REOLÓGICOS EM REÔMETRO DE CISLHAMENTO DINÂMICO (DSR) .....	46
E) ENSAIO DE FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO SOB TENSÃO MÚLTIPLA (MSCR) .....	46
<b>6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>48</b>
6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	48
6.1.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	48
A) ARGILAS .....	48

B) AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	50
6.1.2. INFRAVERMELHO .....	53
A) ARGILAS.....	53
B) SBS.....	55
C) NANOCOMPÓSITOS.....	57
D) LIGANTE ASFÁLTICO.....	58
6.1.3. TERMOGRAVIMETRIA.....	60
<b>6.1.4 ENSAIOS EMPÍRICOS.....</b>	<b>61</b>
A) PENETRAÇÃO / PONTO DE AMOLECIMENTO – ANTES E APÓS RTFOT .....	61
<b>6.1.5. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA .....</b>	<b>63</b>
A) VISCOSIDADE DINÂMICA – ANTES DO RTFOT .....	63
B) ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE FLUXO (Ef) .....	69
D) ÍNDICE DE ENVELHECIMENTO .....	69
E) TEMPERATURA DE USINAGEM E COMPACTAÇÃO (TUC).....	70
F) DSR .....	71
f.1.) TCU pelo método de Casola .....	71
f.2.) Grau de desempenho (PG) .....	72
f.3.) Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR).....	73
f.4.) Curva mestra .....	74
f.5.) Estabilidade à estocagem .....	80
<b>7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>

# 1. INTRODUÇÃO

---

Os problemas gerados pela falta de qualidade dos pavimentos asfálticos atingem toda a célula produtiva do país, causando sérios prejuízos socioeconômicos. Não somente a população, mas toda a riqueza do país (circulação de mercadorias, escoamento de safras, produção agroindustrial e outros serviços) circula pelas estradas brasileiras, algumas em estado de conservação ruim ou péssimo (CNT, 2013). A solução para o problema passa pelo aperfeiçoamento dos materiais e o desenvolvimento de novas metodologias no campo da engenharia rodoviária. Neste contexto, a conscientização mundial voltada para a segurança, a saúde e o meio ambiente, tem resultado em esforços na busca de tecnologias mais limpas e no desenvolvimento de novos materiais que venham a assegurar maior vida útil aos pavimentos.

O desenvolvimento de novos materiais visando à melhoria da qualidade das vias pavimentadas, tornando-as mais seguras e resistentes, tem sido uma preocupação constante, originada pela crescente intensidade do tráfego e numerosas agressões ambientais. Algumas inovações introduzidas nesta área têm sido praticadas com a aplicação de asfaltos modificados. Neste contexto, o uso de polímeros na pavimentação, através de reação química ou de mistura física, demonstrou melhorar o desempenho dos asfaltos (Zang *et al.*, 2013; Gonzalez *et al.*, 2012; Topal, 2010; Alonso *et al.*, 2010; Navarro *et al.*, 2009; Yildirim, 2007; Tomé *et al.*, 2006, Leite, 1999). Vem contribuindo de modo efetivo para a redução do afundamento por trilhas de roda, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico, uma vez que a temperatura de transição vítrea do ligante asfáltico sofre um decréscimo. Além disto, contribui para aumentar a vida de fadiga do revestimento.

Os ligantes asfálticos modificados são obtidos pela incorporação de polímeros por meio de mistura mecânica ou por reação química (normalmente com teores de polímero que variam de 3% a 7% em peso com respeito à fase betuminosa), e suas características finais dependem do tipo e do teor do polímero, assim como do asfalto utilizado (Zhu *et al.*, 2014, Tomé, *et al.*, 2012).

Ligantes modificados por polímeros, no entanto, apresentam algumas restrições que limitam a utilização destas misturas na pavimentação, quais sejam: exigência de temperaturas mais elevadas para a modificação, necessidade de usinagem e compactação do ligante, custos elevados e falta de estabilidade do ligante quando armazenado durante prolongados períodos

de estocagem. Essas elevadas temperaturas, para se obter uma viscosidade adequada a fim de recobrir e compactar o agregado mineral, causam o envelhecimento precoce do ligante (Tomé, 2010).

A utilização de argilominerais, formando nanocompósitos em matrizes poliméricas para aplicação em asfalto, tem demonstrado melhorar as propriedades físicas e reológicas do ligante. Polímeros podem ser intercalados nas lamelas das argilas – previamente modificadas por tratamento superficial para se tornarem organofílicas – causando alterações positivas no comportamento físico, térmico ou mecânico destes materiais. Nanoargilas, aplicadas isoladamente e na forma de nanocompósitos poliméricos, têm demonstrado melhorar a estabilidade à estocagem, uma vez que provocam a redução da diferença de densidade entre o polímero e o ligante asfáltico, melhorando sua compatibilidade (Yao *et al.*, 2013; Pamplona *et al.*, 2012; Galooyak *et al.*, 2010; Ouyang *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2005). Melhorar a estabilidade à estocagem dos ligantes asfálticos modificados por polímeros é uma das mais importantes vantagens do uso das nanoargilas. Além de melhorar o desempenho dos pavimentos, asfaltos modificados por nanoargilas e/ou nanocompósitos podem ser uma alternativa para se reduzir a temperatura de processamento, uma vez que estes materiais apresentam características de retardantes de chama (Samyn *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2007; Ahmed *et al.*, 2005; Wanjale *et al.*, 2003; Gultek *et al.*, 2001; Tien *et al.*, 2002; US Patent Application 20070221095). Além disto, sua utilização resulta em uma redução de custos, considerando-se que a incorporação do argilomineral, matéria-prima de baixo custo e de abundância natural, reduziria o teor de polímero e os custos de processamento (Pamplona *et al.*, 2012).

Outro benefício que se espera com adição de argilominerais, e/ou nanocompósito formados de polímero/argila como modificadores de asfaltos, diz respeito à crescente preocupação com o meio ambiente e com os profissionais envolvidos na cadeia produtiva do setor. Trata-se da redução das emissões (CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO e compostos orgânicos voláteis HPAs) causadas pelo aquecimento do ligante. A aplicação de argilominerais em asfaltos pode ser uma alternativa para se reduzirem as temperaturas de processamento e as temperaturas de usinagem e de compactação (TUC), assim como para se diminuir o consumo de energia. Seria uma solução para se cortar gastos, minimizar os danos ambientais e os problemas relacionados à saúde dos trabalhadores, na usina e no campo (Topal *et al.*, 2014, Pamplona *et al.*, 2012).

Uma vez dispersos de maneira apropriada na matriz polimérica, é esperado que nanoargilas possam contribuir para melhorar o comportamento térmico e de inflamabilidade dos ligantes asfálticos. A maior estabilidade térmica estaria relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, deixando o material mais resistente à degradação oxidativa. A fase polimérica, dispersa na superfície do asfalto, atuaria como uma camada protetora, minimizando a emissão dos compostos orgânicos voláteis HPAs. Uma melhoria do comportamento mecânico do ligantes asfáltico também é alcançada, devido às restrições da mobilidade da cadeia polimérica em contato com a argila.

Vale ressaltar que durante o aquecimento ocorrido na usinagem e também em toda a vida útil do pavimento, o ligante sofre um processo de envelhecimento oxidativo, não somente pela perda de substâncias voláteis, mas também pela decomposição provocada pelas temperaturas elevadas. Este fato causa um aumento da rigidez do ligante, o que o torna suscetível à formação de fissuras e provoca fadiga do pavimento. Surge então a exigência de se buscar ligantes com características superiores, ou seja, ligantes asfálticos com alta consistência e resistência às solicitações estáticas ou dinâmicas, e capazes de garantir a sua durabilidade.

Pesquisadores têm realizado estudos para avaliar os efeitos da aplicação de argilas organofílicas e/ou nanocompósitos de matriz polimérica em ligantes asfálticos (Pamplona *et al.*, 2012; Jahromi *et al.*, 2010). Os estudos têm sido conduzidos considerando diferentes rotas de preparação da mistura ligante/polímero/argila organofílica, que podem ter os seus componentes adicionados separadamente, formando uma mistura física, ou através da incorporação de um nanocompósito previamente preparado e adicionado, posteriormente, ao ligante (Yu *et al.*, 2009). Muitas são as variáveis, incluindo o fato de que o ligante pode competir com o polímero pela intercalação nas camadas das nanoargilas. Alguns estudos (Polacco *et al.*, 2008) mostram que a argila montmorilonita organicamente modificada interage, preferencialmente, com os blocos de poliestireno em copolímeros tribloco como o *styrene butadiene styrene* (SBS). Apesar dos resultados promissores publicados até hoje, os dados disponíveis na literatura não são conclusivos sobre o método mais apropriado para garantir os efeitos positivos esperados pela adição dos materiais nanoestruturados ao ligante asfáltico.

A avaliação do desempenho dos ligantes puros e modificados por aditivos, de modo geral, é feita através da determinação dos seus parâmetros reológicos. Estudar a

reologia dos ligantes asfálticos é de fundamental importância para se entender como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos do pavimento. Além disto, as mudanças comportamentais decorrentes do processo de envelhecimento dos ligantes também podem ser acompanhadas através desses ensaios. O conhecimento das propriedades reológicas pode orientar a seleção das temperaturas nas operações de usinagem e na construção das camadas asfálticas. Ensaios realizados em reômetro de cisalhamento (DSR) buscam representar as principais solicitações que o ligante asfáltico está sujeito em campo (SHRP - *Strategic Highway Research Program* A-410, 1994). Atualmente, ensaios em regime oscilatório representam um grande diferencial no avanço do entendimento do comportamento reológico desses materiais.

O presente trabalho reflete a continuação de uma linha de pesquisa do Grupo de Ligantes do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da UFC, que visa a utilização de materiais nanoestruturados para modificação de ligantes asfálticos preparados a partir de argilas organicamente modificadas (vermiculita e montmorilonita). Vale ressaltar que os materiais nanoestruturados são muito reativos, devido às suas dimensões nanométricas, à sua origem natural e à sua abundância no Nordeste Brasileiro. Os nanocompósitos, preparados com copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS), são uma alternativa para a solução dos problemas mencionados. Estes aditivos devem causar um efeito positivo em relação às propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico. O desempenho dos ligantes, com a incorporação dos aditivos propostos neste estudo, deverá apresentar as características e os padrões exigidos pelas normas técnicas.

### **3. OBJETIVOS**

---

#### **3.1. Objetivos gerais**

O presente estudo tem por objetivo a preparação e a caracterização de nanoargilas e nanocompósitos SBS/argilas, para serem aplicados como aditivos, visando aumentar o desempenho dos asfaltos na pavimentação. Para se avaliar os benefícios da adição dos nanomateriais, serão estudadas as propriedades reológicas e a estabilidade à estocagem dos ligantes asfálticos. Os parâmetros obtidos serão correlacionados com a deformação permanente, a susceptibilidade térmica, a estabilidade à estocagem, a rigidez, a elasticidade e a resistência dos materiais ao envelhecimento.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Obter a argila vermiculita e montmorilonita organicamente modificada (OVMT e OMMT, respectivamente) e caracterizá-las por Difração de Raios X (DRX).
- Preparar e caracterizar nanocompósitos de SBS/OVMT5%, SBS/CLO5% e SBSOMMT5%.
- Caracterizar os ligantes puros e modificados pelos nanomateriais em relação às suas propriedades reológicas, empregando os parâmetros das especificações Superpave e outros parâmetros que possam ser utilizados como critérios de desempenho dos asfaltos.
- Utilizar espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar as nanoargilas e os nanocompósitos.
- Analisar a estabilidade dos ligantes modificados através da termogravimetria (TG).
- Simular o envelhecimento do processo termoxidativo e avaliar as modificações nas propriedades empíricas (Penetração e Ponto de amolecimento) do ligante em decorrência dos processos de envelhecimento.
- Avaliar a estabilidade à estocagem (DSR) e temperatura de usinagem e compactação (TUC).

## 4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 4.1. Ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos, largamente utilizados na pavimentação de estradas e rodovias, são misturas complexas de uma considerável variedade de compostos orgânicos. São originários do petróleo, sendo obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (refinarias de petróleo) (Alencar, 2009; Bringel, 2007; Fernandes, 2007).

Como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando entra em contato com o ar. A oxidação, juntamente com os fatores que governam a velocidade da reação e seus eventuais efeitos, é de importância crítica para a qualidade do asfalto e para o sucesso da aplicação da mistura asfáltica. O ligante é composto basicamente por duas frações, os maltenos, constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas, que apresentam baixa polaridade, e os asfaltenos, que constituem a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico. É esta última considerada a fração mais importante, pois tem implicações desde a gênese do ligante até as econômicas. A reatividade das moléculas com o oxigênio é grandemente influenciada pela temperatura, sendo os asfaltenos os mais reativos, seguidos das resinas, aromáticos e saturados (Alencar *et al.*, 2007).

### 4.2. Ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos

O asfalto é o material mais apropriado como ligante para os agregados minerais em pavimentos por causa de sua boa adesão, impermeabilidade e propriedades viscoelásticas (Xue, *et al.*, 2014; Leuseur, 2009; Krishnam e Rajagopal, 2005). No Brasil, o ligante produzido através do refino de petróleo tem apresentado características satisfatórias para o bom desempenho dos pavimentos, demonstrando viscoelasticidade adequada e boa adesão. Contudo, a forma convencional de sua utilização não tem suportado as agressões impostas, como tráfego intenso e pesado, e elevadas temperaturas, que fazem com que os revestimentos apresentem severas deformações permanentes, fissuras e desagregação com o tempo. Ressalte-se que estes fatores são dependentes da compatibilidade da mistura betuminosa e da demanda de tráfego à qual é submetido o pavimento.

O ligante produzido nas diversas refinarias da Petrobras é do tipo CAP 50–70 (Cimento Asfáltico de Petróleo), mais consistente, e com características satisfatórias para o

bom desempenho dos pavimentos, principalmente viscoelasticidade e adesão. A degradação do pavimento asfáltico dá-se de forma contínua, de modo que as deformações plásticas e as trincas nas camadas vão se acumulando, devido a uma combinação entre ação das cargas do tráfego, intemperismo, e variações de temperatura e umidade, ao longo do tempo. Assim, o uso de polímeros na pavimentação contribui para aumentar a vida útil do pavimento, diminuindo os efeitos provocados pelos fatores mencionados (Zhang *et al.*, 2013; Alonso *et al.*, 2010; Gorkem e Sengoz, 2009; Yildirim, 2007).

Atualmente, 20% do mercado de asfaltos já utilizam produtos com maior valor agregado, como é o caso dos ligantes modificados por polímeros e outros aditivos (Bernucci *et al.*, 2010). Muitos são os efeitos positivos desta modificação. Pode-se citar, por exemplo, a questão das emissões impróprias no meio ambiente. Pesquisas conduzidas em campo indicam que a adição de polímeros leva a uma acentuada redução na emissão de derivados de benzeno. Este efeito pode ser potencializado com o uso de nanocompósitos polímero/argila, nos quais a fase polimérica dispersa na superfície do asfalto atua como uma camada protetora, minimizando a emissão das substâncias tóxicas (Franzen e Trumbore, 2000).

Os polímeros mais usados na modificação de asfaltos são os elastômeros e os plastômeros. Os elastômeros são utilizados para aumentar a resistência e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade da mistura. SBS, polietileno, SBR (borracha de estireno e butadieno) e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) têm demonstrado apresentar boas propriedades (Carcer, *et al.*, 2014; Dessouki *et al.*, 2013; Giuliani *et al.*, 2009; Navarro *et al.*, 2009; Larsen *et al.*, 2009; Sengoz, Topal e Isikyakar, 2009; Zhang *et al.*, 2008; Bringel, 2007). Alguns pesquisadores têm preparado blendas de ligante com uma variedade de polietilenos (Wong e Li, 2009). Outros tipos de modificadores são, por exemplo, as fibras e o pneu moído (Thodesen *et al.*, 2009; Lima, 2008; Lima *et al.*, 2006). Além de buscar melhorias nas propriedades do ligante, visam as pesquisas possibilitar a utilização do lixo plástico proveniente destes materiais.

O copolímero tribloco SBS é o modificador mais usado para asfalto (Liu *et al.*, 2014; Polacco *et al.*, 2006; Airey, 2003). A natureza termoplástica destes materiais tem habilidade para combinar propriedades elásticas, de força e de adesão para aumentar a vida útil do pavimento. Infelizmente, asfaltos modificados por SBS tendem a sofrer separação de fases quando armazenados em temperaturas elevadas, devido, principalmente ao intumescimento do SBS pela fração leve presente no ligante asfáltico (Fu *et al.*, 2007; Wang

*et al.*, 2003). A viscosidade reduzida favorece a separação causada pela diferença na densidade. A fase polimérica segrega no tanque de armazenagem, dificultando o bombeamento do material. Este é o maior obstáculo à aplicação do SBS em pavimentação, uma vez que, para serem empregados como modificadores de asfaltos, polímeros e aditivos devem ser compatíveis com os ligantes, e resistentes ao calor empregado nos processos de usinagem e compactação. A compatibilidade da mistura é fundamental para o sucesso da aplicação (Morales *et al.*, 2004), e este é um problema que deve ser solucionado antes do armazenamento da mistura. Como já mencionado, a presença de nanoargilas pode reduzir a diferença de densidade entre o polímero SBS e o ligante asfáltico, melhorando a compatibilidade da mistura (Galooyak *et al.*, 2010; Ouyang *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2005). Uma vez solucionada a questão da compatibilidade, espera-se um ganho nas principais características da mistura.

#### **4.3. Nanocompósitos de matrizes poliméricas em asfaltos**

Compósito é um conjunto de dois ou mais materiais diferentes, combinados para funcionarem como uma unidade, visando obter um conjunto de propriedades que nenhum dos componentes, individualmente, apresenta (Mendonça, 2005).

Geralmente, o compósito é construído por duas fases, a matriz e a fase dispersa na matriz. A matriz é a fase que envolve as partículas e confere estrutura ao material, preenchendo os espaços. As partículas dispersas podem ser constituídas desde fibras a nanoargilas e, junto com a matriz, conferem ao compósito final as propriedades desejadas. Os compósitos podem ter matriz metálica, cerâmica ou polimérica.

Os compósitos formados com nanopartículas são denominados de nanocompósitos. Os nanocompósitos de matriz polimérica formam uma classe de material híbrido. São compostos de uma matriz polimérica orgânica na qual carga particulada com dimensão nanométrica está dispersa (Wang, 2001). O uso de partícula nanométrica melhora as propriedades físicas e mecânicas do polímero, mesmo quando as quantidades usadas na composição são pequenas. A escolha da nanopartícula está relacionada com o tipo de propriedade que se deseja melhorar ou obter no nanocompósito final. As cargas nanométricas, frequentemente usadas, são argila, alumina, nanotubos, ouro, prata e grafite. Em se tratando de argilas, um dos sistemas mais usados é o dos compostos por argilominerais de estrutura laminar, por facilitarem a troca catiônica e a inserção de moléculas orgânicas entre as lâminas da argila, o que melhora a

interação com o polímero. A montmorilonita sódica, uma espécie de esmectita de estrutura laminar com espaçamento entre lamina de 1nm e com diâmetro de 20-250nm, pode, sob certas condições, ser modificada para uso em compósito como nanoargila. Os nanocompósitos sintetizados com este tipo de argila podem ser do tipo micro, intercalado e exfoliado (Gerasin, 2005).

Nanocompósitos baseados na inserção de nanoargilas em matrizes poliméricas têm gerado materiais com excelentes propriedades físicas. As características dos ligantes asfálticos são, normalmente, expressas por meio de suas propriedades físicas, tais como penetração, ponto de amolecimento, susceptibilidade térmica, viscosidade e ductilidade, dentre outras (Neto *et al.*, 2003). Aumentos na estabilidade térmica e na retardância de chama, também têm sido observados (Pamplona *et al.*, 2012; Tomé *et al.*, 2012; Samyn *et al.*, 2008; Meneghetti e Qutubuddin, 2006; Chigwada *et al.*, 2005; Ahmed *et al.*, 2005; Ahmed e Nehal, 2005; Wanjale e Jog, 2003; Gultek *et al.*, 2001; US Patent Application 20070221095).

Estudos recentes (You *et al.*, 2010; Jahromi e Khodaii, 2009; Yu *et al.*, 2009) têm demonstrado mudanças benéficas nas propriedades reológicas do ligante asfáltico quando nanoargilas são lhe adicionadas, como, por exemplo, aumento na rigidez e na resistência ao envelhecimento. Em se tratando de ligantes modificados por polímeros, a presença das argilas, além de possibilitar a armazenagem dos ligantes por longos períodos, como já referido, demonstrou melhorar sua rigidez e sua elasticidade (Pamplona *et al.*, 2013; Tomé *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2009; Polacco *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2006).

Compósitos copolímero/caolinita (KC) do tipo SBS/KC e SEBS/KC foram aplicados em ligantes asfálticos, causando efeitos positivos sobre as propriedades mecânicas e, especialmente, sobre a estabilidade à estocagem (Ouyang *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2005). Este efeito foi atribuído à presença da KC que parece reduzir a diferença de densidades entre o copolímero e o asfalto. Asfaltos modificados com diferentes teores de montmorilonita (MMT) e montmorilonita organo-modificada (OMMT) também apresentaram um aumento na rigidez e nas propriedades viscoelásticas (Yu *et al.*, 2007). Testes de estabilidade à estocagem também mostraram que os ligantes modificados com MMT e OMMT são estáveis para teores de até 3%. O efeito da modificação do ligante por SBR/MMT também foi positivo em termos de propriedades reológicas, demonstrando aumento do ponto de amolecimento e da estabilidade por um longo período de estocagem, além de maior resistência à deformação (Zhang *et al.*, 2009). Um estudo comparativo, utilizando o ligante puro e o modificado por

argilas MMT dispersas em escala manométrica, mostrou que ocorre um aumento da resistência ao envelhecimento e melhorias nas propriedades reológicas do ligante, mesmo quando pequenas quantidades de MMT foram aplicadas (Jahromi e Khodaii, 2009).

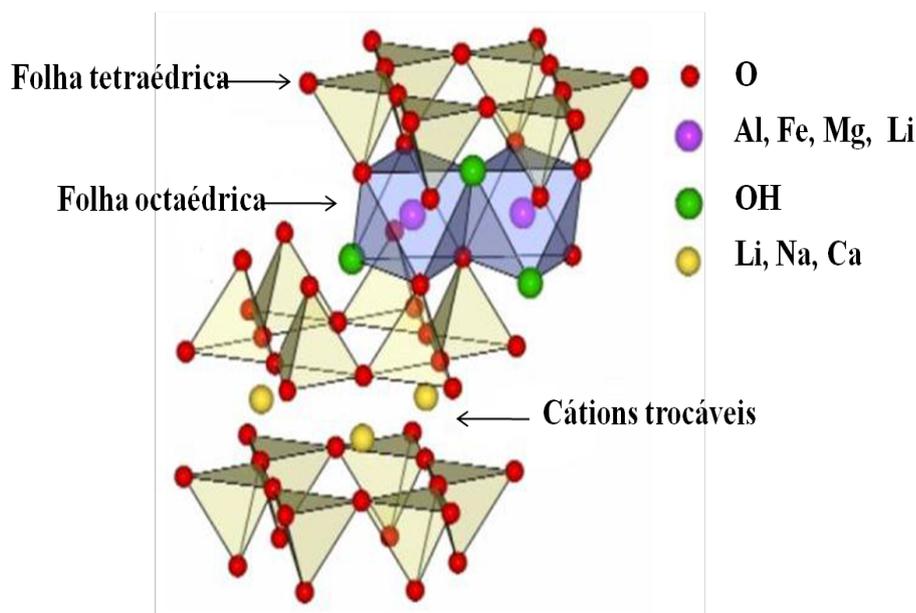
#### **4.4. Características dos argilominerais utilizados neste estudo: vermiculita e montmorilonita**

Argilominerais podem ser basicamente divididos em dois grupos: o grupo dos silicatos em folhas ou filossilicatos e o grupo dos silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (Coelho *et al.*, 2007). Os chamados silicatos em folhas e/ou camadas ou filossilicatos são constituídos, geralmente, de folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. Alguns destes argilominerais podem conter frações nanométricas (na faixa de 1 a 100nm). Argilas devem adquirir características hidrofóbicas para que possa formar dispersões estáveis em fase orgânica, trocando os íons metálicos dos espaços intercamadas por moléculas orgânicas carregadas como, por exemplo, sais quaternários de amônio, resultando em um maior espaçamento intercalar (Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000; Ogata *et al.*, 1997).

A vermiculita (VMT),  $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal (Ugarte *et al.*, 2005) pertencente à família dos filossilicatos inorgânicos e encontra-se em abundância na natureza. É constituída principalmente de silício, alumínio, magnésio, ferro e água. A vermiculita é bastante conhecida por sua elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica, sendo o  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  os principais cátions trocáveis (Xu *et al.*, 2005). Estes cátions podem ser, facilmente, trocados por cátions de sais de amônio produzindo argila organofílica (Osman, 2006). Uma propriedade que a diferencia de outras argilas da sua família é a sua capacidade de expansão após aquecimento em temperaturas elevadas. A vermiculita possui célula unitária do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas (Figura 1). As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício ( $\text{SiO}_4$ ), podendo o silício ser, ocasionalmente, substituído, isomorficamente, por alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio. As camadas TOT (tetraedro-octaedro-tetraedro) são separadas por duas ou mais camadas de

moléculas de água arranjadas em uma estrutura hexagonal, onde os cátions trocáveis, principalmente o magnésio, e também o cálcio e o potássio, encontram-se localizados entre as folhas de moléculas de água (Xu *et al.*, 2005).

**Figura 1.** Representação esquemática da estrutura da vermiculita, figura adaptada de Santos (2012).

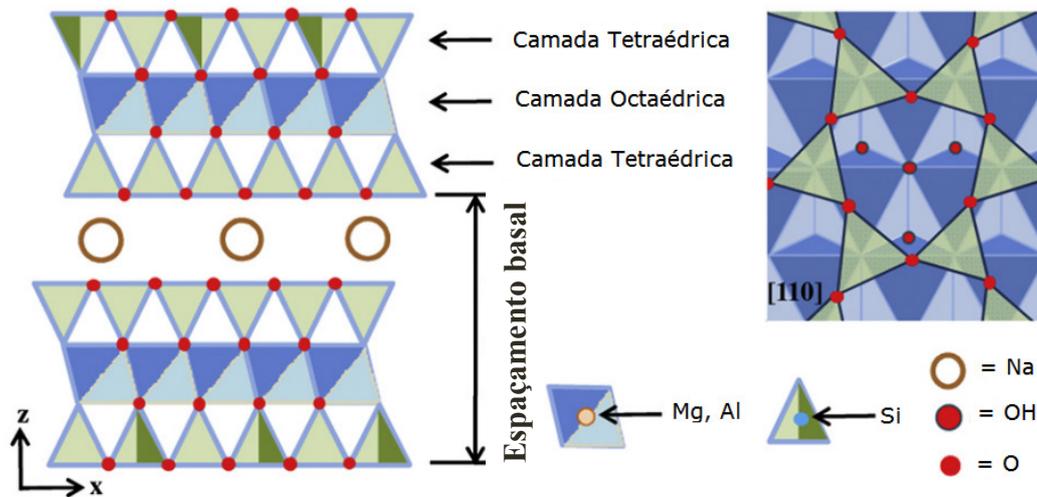


O valor comercial da VMT está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. Estas moléculas de água, quando aquecidas a temperaturas elevadas, de forma rápida, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral. Este processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações industriais. Na forma expandida, a vermiculita é quimicamente ativa, biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade (Ugarte *et al.*, 2005).

A montmorilonita (MMT) é a principal componente da rocha bentonítica (Kaufhold *et al.*, 2002). Esta argila também pertence ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, e é composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, as quais apresentam espessura que pode chegar a 1 nanômetro, e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns (Figura 2). As unidades são

frouxamente ligadas entre si por moléculas d'água e cátions, o que permite que a distância entre as folhas seja variável. A ausência de ligações fortes entre lamelas contíguas permite a introdução de moléculas de água, que vão formando camadas monomoleculares rigidamente ligadas à superfície das folhas de sílica. As montmorilonitas são capazes de adsorver, rigidamente, entre as lamelas, até três camadas monomoleculares de água, alinhadas de forma bastante perfeita. A argila montmorilonita apresenta boa capacidade de delaminação, somada à alta resistência a solventes, além da estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada. Suas características estruturais resultam em grande área superficial, o que permite maior interação com o polímero (Mignoni, 2008; Osman, 2006).

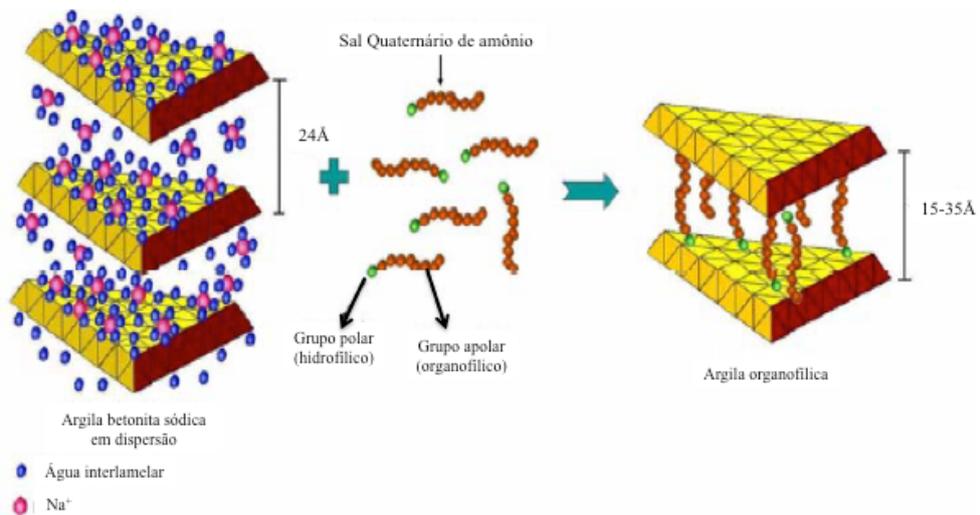
**Figura 2** Representação esquemática da estrutura da montmorilonita, figura adaptada de Perotti *et al.*, (2011).



A afinidade química reduzida entre as cargas inorgânicas da argila e o polímero é um aspecto importante a considerar na preparação de um nanocompósito. A compatibilidade das cargas com a matriz polimérica pode ser melhorada através da modificação química superficial das partículas dos componentes (Kiersnowsk *et al.*, 2007). As reações promovem a formação de argilas com características hidrofóbicas, trocando os íons metálicos dos espaços intercamadas por moléculas orgânicas carregadas (sais quaternários de amônio, por exemplo), resultando em um maior espaçamento intercalar (Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000; Ogata *et al.*, 1997).

Para que esta afinidade seja obtida, é necessário um intermediário para efetuar a ligação entre a argila, naturalmente polar, e a matriz polimérica, apolar. Este intermediário é chamado de surfactante, e o seu processo de intercalação com a argila é chamado de organofilização (Figura 3).

**Figura 3.** Representação esquemática da troca catiônica, figura adaptada de Martins *et al.*, (2007).



Com silicatos organofílicos em camada, como é o caso das argilas vermiculita e montmorilonita, existem três diferentes maneiras de se preparar nanocompósitos: intercalação por fusão, intercalação em solução (e/ou blendas em solução) e polimerização intercalativa *in situ* (Kiersnowski *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2003; Tsen *et al.*, 2001; Weimer *et al.*, 1999; Noh e Lee, 1999).

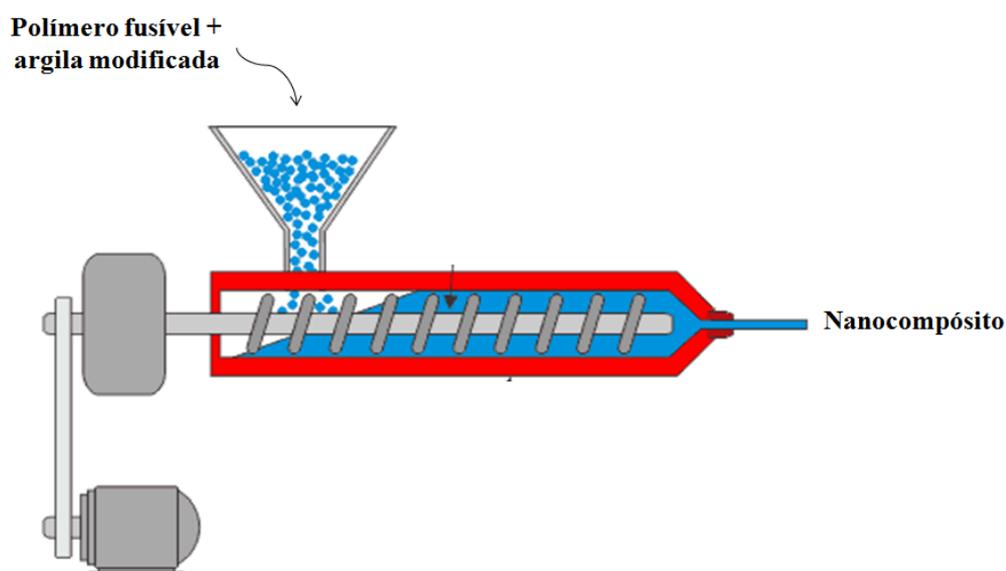
#### 4.5. Intercalação por fusão

A produção de nanocompósitos poliméricos com argilas ou silicatos lamelares pode ser feita por vários métodos, porém a mistura no estado fundido é a técnica mais atrativa, devido aos baixos custos, à alta produtividade, e à compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos, como por exemplo, o processamento

em extrusora dupla rosca (Figura 4). Apresenta, ainda, a vantagem de não utilizar solventes orgânicos voláteis, sendo, assim, um método mais favorável do ponto de vista do meio ambiente. Neste caso, o polímero é misturado, no estado fundido, com a argila organofílica, de forma a permitir a intercalação das cadeias do polímero entre as lamelas da argila.

Devido à elevada queda de entropia conformacional das cadeias poliméricas intercaladas, a força motriz deste processo é a contribuição para a entalpia das interações polímero/argila, durante o processamento. As tensões cisalhantes, ao promoverem a destruição dos aglomerados de argila e o acesso das cadeias poliméricas às partículas primárias da argila, auxiliam o processo de intercalação, permitindo sua ocorrência em sistemas nos quais há uma difícil dispersão entre a matriz polimérica e a argila (Hasegawa *et al.*, 2008).

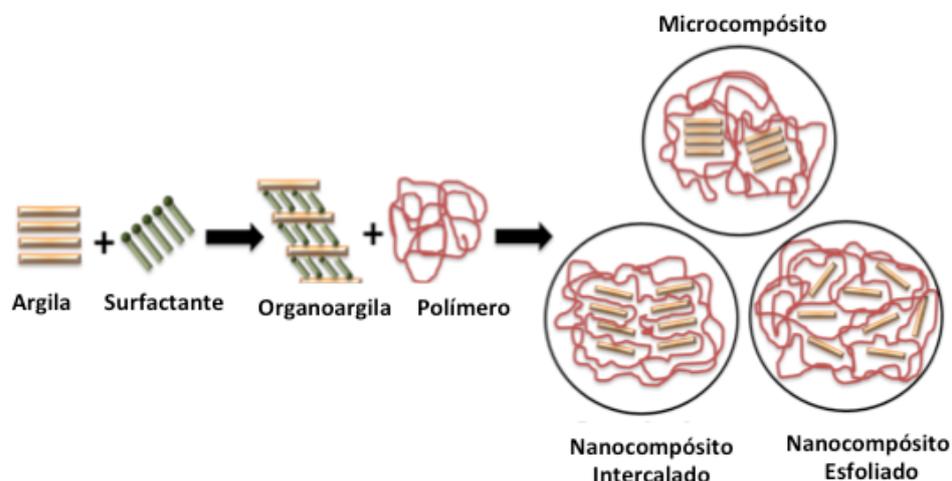
**Figura 4.** Esquema da preparação de nanocompósito através da intercalação no estado fundido, figura adaptada de Almeida (2010).



Alguns autores (Zhang *et al.*, 2009) mostraram que ao se adicionar a argila durante a polimerização aniônica do SBS, a esfoliação foi obtida com uma forte interação entre a argila e o SBS.

Argilas modificadas podem interagir de modo diverso com o polímero e podem resultar na preparação de micro e nanocompósito, sendo este último o mais adequado para utilização no ligante asfáltico (Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000) (Figura 5).

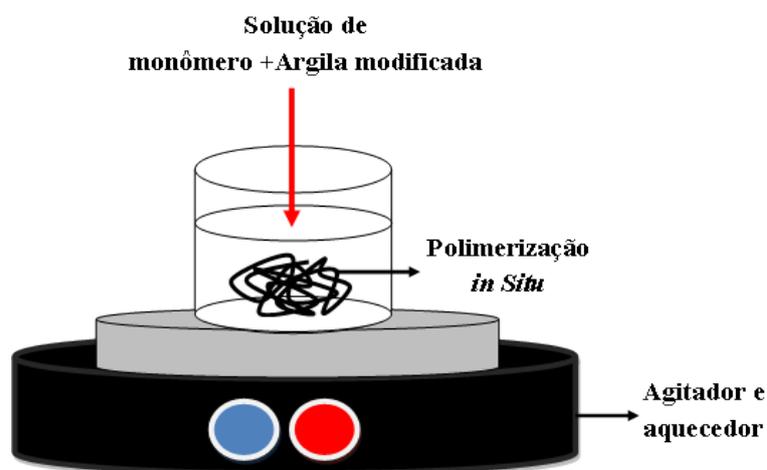
**Figura 5.** Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila, figura adaptada de Alexandre e Dubois (2000)



#### 4.6. Polimerização *in situ*

Esta técnica consiste em misturar a argila, organicamente modificada, com monômeros, para que ocorra polimerização. A polimerização *in situ*, consiste na solubilização da argila no monômero líquido ou na solução do monômero. Em um recipiente, a argila e o monômero são misturados utilizando-se um misturador mecânico sob aquecimento (Figura 6).

**Figura 6.** Figura esquemática da técnica de preparação de nanocompósito por polimerização *in situ*, figura adaptada de Almeida (2010).



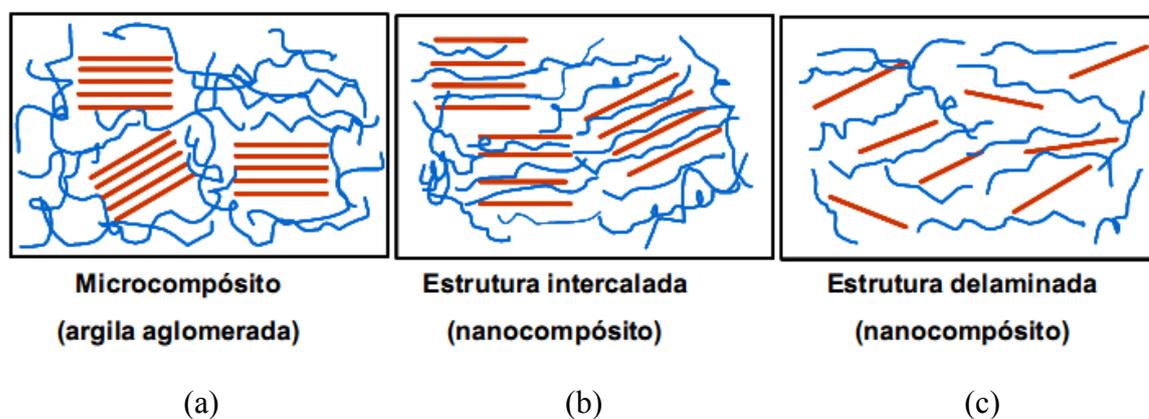
#### 4.7. Intercalação em solução

A modificação de ligantes com argilas tem sido realizada em escala nanométrica para formar nanocompósitos nanoargilas/ligantes por intercalação, na qual o ligante é aquecido e as argilas, em camadas, são misturadas diretamente aos ligantes no estado fundido e, então, separadas por forças de cisalhamento em agitador mecânico (Jahromi e Khodaii, 2009).

Argilominerais, que incluem a montmorilonita (MMT), rectorita (REC), vermiculita (VMT) e caolinita (KC) têm despertado interesses por suas habilidades de intercalação. As argilas organofílicas e, especialmente, a montmorilonita são consideradas nanoargilas.

Argilas modificadas abrem um amplo campo de aplicações (Huang *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2002; Redding *et al.*, 2002) na preparação de micro e nanocompósitos (Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000). Os chamados microcompósitos são formados quando o polímero não se intercala entre as camadas da argila, resultando em um compósito convencional com separação macroscópica de fases (Figura 7a). Os nanocompósitos podem ser classificados em dois grupos principais: intercalados ou esfoliados (Figuras 7b e 7c, respectivamente). No primeiro caso, a multicamada da argila é mantida após a intercalação do polímero e o espaçamento entre as camadas individuais torna-se aumentado. Nos nanocompósitos esfoliados, as argilas estão desintegradas e completamente dispersas com diâmetro de, aproximadamente, 100-200nm, e espessura de 1nm, uniformemente distribuídos no polímero (Ray e Okamoto, 2003; Alexandre e Dubois, 2000).

**Figura 7.** Tipos de microestrutura de compósitos polímero/argila: a) microcómpositos, b) nanocompósitos intercalados e c) nanocompósitos esfoliados ou delaminados, figura adaptada de Mignoni (2008).



#### 4.8. Reologia de ligantes asfálticos

O estudo reológico dos materiais betuminosos tem por objetivo principal encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A investigação destas propriedades é importante para a compreensão do desempenho do ligante, quando submetido a tensões provenientes do tráfego e a tensões térmicas devido a variações da temperatura ambiente (Peralta *et al.*, 2012; Leite, 1999). O ligante asfáltico varia de puramente viscoso a puramente elástico, dependendo do tempo de carregamento e da temperatura. O comportamento reológico do ligante asfáltico é bastante complexo: forma um líquido em altas temperaturas, causando deformação permanente, e torna-se quebradiço em baixas temperaturas (Ao *et al.*, 2003; Loeber *et al.*, 1998). A deformação permanente é induzida pelo carregamento de tráfego e ocorre em regiões de clima quente. A trinca por fadiga é mais provável em temperaturas intermediárias. Há ainda as trincas térmicas, características das baixas temperaturas que conduzem o asfalto ao seu estado vítreo, reduzindo a sua capacidade de dissipação de tensões. Portanto, o efeito da temperatura nas propriedades intrínsecas dos ligantes asfálticos tem importantes consequências em suas propriedades durante a vida útil de serviço. Várias publicações tratam da importância de se estudarem os limites da linearidade dos ligantes betuminosos, principalmente se forem modificados por polímeros (Collins *et al.*, 1991; Goodrich, 1991; Bahia *et al.*, 1998).

O reômetro de cisalhamento dinâmico (*dynamical shear rheometer – DSR*) é utilizado para a caracterização das propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico. O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico (módulo complexo— $G^*$  e ângulo de fase- $\delta$ ), submetendo-o a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas, sob condições de temperaturas máximas em serviço, e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego.

O  $G^*$  é definido como a razão da taxa de cisalhamento máximo pela deformação máxima e fornece a medida da resistência total à deformação quando o ligante asfáltico é sujeito a um carregamento. Contêm componentes elásticos e viscosos que são designados como o módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ), respectivamente (Partal *et al.*, 1999). O ângulo de fase ( $\delta$ ) é a medida do balanço viscoelástico do comportamento do material. Para materiais completamente elásticos, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante obtida, sendo  $\delta$  igual a  $0^\circ$ . Para materiais totalmente viscosos, a deformação obtida está completamente defasada e vale  $90^\circ$ . Materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , dependendo da temperatura, sendo este uma combinação das respostas viscosas e elásticas. Em altas temperaturas  $\delta$  tende a  $90^\circ$ , e em baixas temperaturas  $\delta$  tende a  $0^\circ$ .

O DSR é usado no método Superpave, *Superior Performance Pavements* (SHRP, 1994), para medir propriedades do ligante a temperaturas elevadas e intermediárias de pavimentos em serviço. Neste programa, foram introduzidas também as especificações para ligantes modificados por polímeros. As temperaturas nas quais o ensaio é, de fato, realizado são baseadas na temperatura de serviço, na qual o ligante será utilizado. A reologia do material, medida nos ensaios Superpave, é diretamente ligada ao desempenho em campo, através de princípios básicos de engenharia. Assim, um alto módulo de cisalhamento complexo ( $G^*$ ) representa maior rigidez enquanto que um menor ângulo de fase ( $\delta$ ) representa uma maior resposta elástica.

Nas especificações do programa *Strategic Highway Research Program* (SHRP, 1994), o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  foi selecionado para expressar a contribuição do ligante à deformação permanente. Este valor reflete a total resistência do ligante à deformação em um ciclo de cargas repetidas ( $G^*$ ), e a relativa quantidade de energia dissipada em uma deformação não recuperável ( $\text{sen}\delta$ ), durante um ciclo de carga.

Os resultados de  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\delta$ , a uma dada temperatura, podem ser dispostos para fornecer uma curva mestra (Polacco *et al.*, 2003). Este procedimento também é chamado de

princípio da superposição tempo-temperatura (Pfeiffer e Van Doormal, 1936), que usa a equivalência entre frequência e temperatura (Ferry, 1980) e permite prever as características do ligante para faixas de frequências específicas. Alguns autores (Coutinho, 2012; Krishnan e Rajagopal, 2005) impõem algumas limitações ao princípio de superposição tempo-temperatura a altas temperaturas, atribuindo à cristalização e à natureza dos asfaltenos presentes no asfalto, a responsabilidade pela falha do princípio em descrever, adequadamente, o comportamento do asfalto. Assumindo que o asfalto é uma dispersão de partículas de asfaltenos peptizadas por resinas, um modelo bimodal foi desenvolvido por estes pesquisadores (Krishnan e Rajagopal, 2005). Cheung e Cebon (1997) que, entretanto, usaram um modelo de *Eyring* para temperaturas abaixo da transição vítrea, e assumiram que o asfalto obedecia ao princípio de superposição tempo-temperatura, a altas temperaturas. Várias publicações tratam da importância de se estudar os limites da linearidade dos ligantes betuminosos, principalmente se forem modificados por polímeros (Collins *et al.*, 1991; Goodrich, 1991; Bahia *et al.*, 1998). Outras informações acerca do desempenho dos ligantes podem ser obtidas através de outros parâmetros, como a viscosidade ( $\eta$ ) e a energia de ativação de fluxo ( $E_f$ ). A energia de ativação de fluxo é um parâmetro que pode ser relacionado com a susceptibilidade térmica do ligante, dando informações úteis acerca do desempenho do ligante em serviço (Bringel, 2007; Lucena, 2005; Krishnan e Rajagopal, 2005).

#### **4.9. Estabilidade à estocagem de ligantes modificados**

Como citado anteriormente, uma das limitações em relação aos ligantes modificados por polímeros é a estabilidade durante prolongados períodos de estocagem a elevadas temperaturas. Trata-se da instabilidade no que diz respeito à morfologia do ligante, parecendo, deste modo, ser a separação de fases uma tendência e uma limitação para a prática destas misturas (Lu e Isacson, 1997, 1999). Aparentemente, a maior causa de tal instabilidade é a coalescência Browniana, seguida pela floculação gravitacional e, por último, o *creaming*. Estas mudanças, usualmente, podem ser monitoradas por microscopia.

Alguns pesquisadores (Bernucci *et al.*, 2010; González *et al.*, 2004) têm buscado correlacionar a estabilidade dos ligantes modificados com alguns parâmetros, utilizando ensaios reológicos. Análise da evolução de  $G'$  e  $G''$ , com o tempo, constitui um excelente

método para esta investigação. O módulo  $G'$  tem mostrado ser mais sensível a qualquer variação morfológica do que o módulo  $G''$ . As diferenças entre as medidas de  $G'$ , de amostras do topo e do fundo de um tubo em varreduras de frequência, mostram a separação de fases de um ligante modificado. Os experimentos podem ser realizados em temperaturas e tempos de estocagem diversos e, às vezes, também podem ser monitoradas por microscopia. Os valores de  $G'$  são grafados em função da frequência, para as partes retiradas do topo e do fundo das amostras, após um período de estocagem. As amostras que não são estáveis apresentam diferentes graus de dispersão do polímero na matriz, dependendo da parte que é analisada.

Outra metodologia descrita na literatura, para avaliação da estabilidade à estocagem, consiste na medida do ponto de amolecimento (Bernucci *et al.*, 2010; González *et al.*, 2004), após serem utilizados os procedimentos (como descritos anteriormente) de preparação da amostra e estocagem por tempo e temperaturas definidos.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 5.1. Materiais

#### 5.1.1. Ligante asfáltico

Utilizou-se, para a presente pesquisa, ligante asfáltico classificado por penetração (50/70), refinado pela Petrobras/Lubnor, em Fortaleza, e oriundo do Campo Fazenda Alegre (FA) no Espírito Santo. A Tabela 1 apresenta o boletim técnico com a caracterização básica do ligante utilizado.

**Tabela 1.** Caracterização básica do LA 50/70.

<i>Característica</i>	<i>ASTM</i>	<i>Resultado</i>
<i>Viscosidade rotativa a 60°C</i>	<i>ASTM D 4402</i>	<i>3173 p</i>
<i>Penetração</i>	<i>ASTM D 5</i>	<i>61mm</i>
<i>Ponto de amolecimento</i>	<i>ASTM D 36</i>	<i>49,4°C</i>
<i>Viscosidade Brookfield 135gc-sp21 20rpm</i>	<i>ASTM D 4402</i>	<i>443 cP</i>
<i>RTFOT penetração retida</i>	<i>ASTM D 5</i>	<i>67%</i>
<i>Ductilidade a 25°C</i>	<i>ASTM D 113</i>	<i>&gt;150 cm</i>
<i>Solubilidade no tricloroetileno</i>	<i>ASTM D 2042</i>	<i>100,0% massa</i>
<i>Ponto de fulgor</i>	<i>ASTM D 92</i>	<i>&gt;300°C</i>
<i>Densidade relativa a 25/25°C</i>	<i>ASTM D 70</i>	<i>1,008</i>

#### 5.1.2. Argilas

A Cloisite® (CLO) é uma argila organicamente modificada comercial, fornecida pela Southern Clay Products, INC. (US). A vermiculita (VMT) e a montmorilonita (MMT) foram cedidas pela União Brasileira de Mineração. A Tabela 2 apresenta as características básicas das argilas utilizadas.

**Tabela 2.** Caracterização básica das argilas utilizadas.

<i>Argila</i>	<i>Espaçamento interlamelar (d001)</i>	<i>Capacidade de troca catiônica (CEC)</i>
<i>Cloisite® 20A</i>	24,2 Å	95 meq/100g
<i>Montmorilonita</i>	13,4 Å	94 meq/100g
<i>Vermiculita</i>	14,2 Å	100 meq/100g

A composição, em percentagem, de espécies químicas e a fórmula química das argilas *in natura* foram obtidas por meio de dados de Fluorescência de raio-x (Tabela 3):

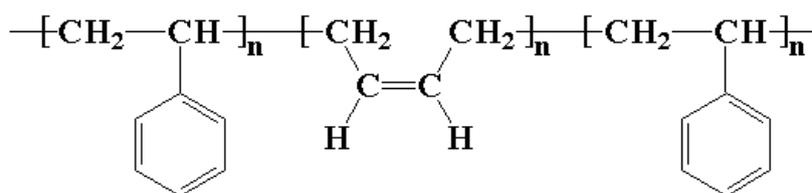
**Tabela 3.** Percentagem das espécies e fórmula química das argilas VMT e MMT.

<i>Espécies Químicas</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>
<i>VMT (%)</i>	44,7	9,1	5,9	16,2	5,1	2,7	0,6
<i>Fórmula Química VMT</i>	$(K)_{0,30} (Mg)_{2,46} (Fe)_{0,25} [(Si)_{3,46} (Al)_{0,56}] O_{10} (OH)_2 \cdot 2H_2O$						
<i>Espécies Químicas</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>Na<sub>2</sub>O</i>
<i>MMT (%)</i>	59,6	26,0	4,5	2,8	1,2	2,6	3,3
<i>Fórmula Química MMT</i>	$[(Na)_{0,11}(Ca)_{0,04}(Al)_{0,80}(Mg)_{0,42}(Fe)_{0,78}]_2 Si_4 O_{10} (OH)_2$						

### 5.1.3. Polímero

Foi utilizado o copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno), com 30% de estireno e 30% de butadieno, cedido pela Kraton. A Figura 8 e Tabela 4 apresentam, respectivamente, a estrutura química e as características básicas do polímero utilizado.

**Figura 8.** Estrutura Química do SBS.



**Tabela 4.** Caracterização básica do polímero utilizado.

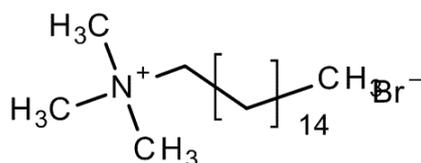
<i>Propriedade</i>	<i>Resultado</i>
% Poliestireno	30%
% Butadieno	30%
Ponto de fusão	< 1 g/10 min a 200°C
Densidade	0,4 kg/dm <sup>3</sup>
Massa Molecular	138-162 kg/mol

## 5.2. Métodos

### 5.2.1. Organofilização das argilas

A organo-vermiculita (OVMT) e organo-montmorilonita (OMMT) foram sintetizadas no Laboratório de Polímeros da UFC. Os cátions interlamelares da vermiculita foram trocados por cátions orgânicos através da reação com um sal de amônio, produzindo uma argila organofílica. Desta forma, 20g de VMT foram adicionadas a 100mL de solução 1mol/L de NaCl e misturadas, sob agitação magnética, por 12 horas, a 60°C. O material foi, então, lavado até completa remoção de íons Cl<sup>-</sup>. Após lavagem, o material foi adicionado a uma solução contendo 12g de Cetremide (brometo de cetil-trimetil-amônio), um sal quaternário de amônio (Figura 9). A mistura foi agitada, por 3 dias, a 70°C. A OVMT foi lavada e seca a 100°C por, aproximadamente, 12 horas.

**Figura 9.** Estrutura Química do Cetremide.



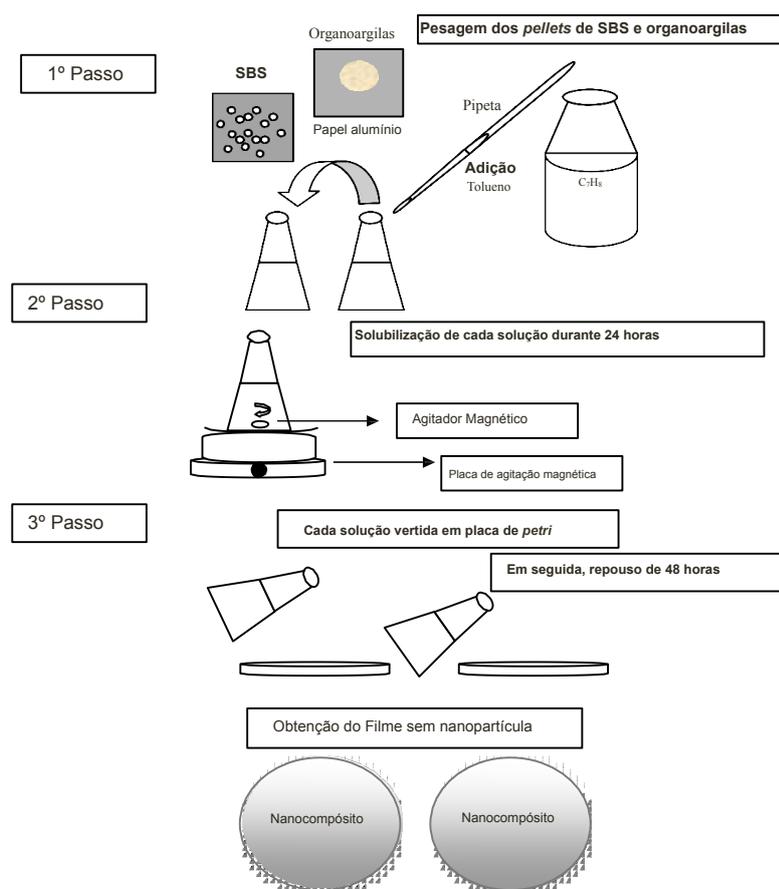
### 5.2.2. Preparação de nanocompósitos de SBS/argila

Os nanocompósitos de SBS/argila (Cloisite®, OVMT, OMMT) foram preparados através do método de intercalação por solução.

As argilas lamelares (5g) foram esfoliadas por um intervalo de 24h utilizando 100mL de tolueno como solvente. O polímero (50g) foi dissolvido (100mL de tolueno) e homogeneizado, separadamente, por um período de 24 h, utilizando-se, também, tolueno como solvente. Prosseguindo, a argila foi vertida à solução polimérica contendo SBS, a qual permaneceu sob agitação constante por mais 24h. Em seguida, a solução foi posta para secagem em placas de Petri de 15cm de diâmetro, por um período de 48h, à temperatura ambiente. Após a evaporação completa do solvente, obtiveram-se filmes de polímero/argila. Os nanocompósitos preparados com *Cloisite*®, OMMT e OVMT, foram denominados de SBS/CLO5%, SBS/OMMT5% e SBS/OVMT5%, respectivamente.

O fluxograma mostrado na Figura 10 apresenta de modo resumido o procedimento supracitado.

**Figura 10.** Procedimento de preparação dos nanocompósitos.



### 5.2.3. Preparação dos ligantes asfálticos modificados

Nove composições foram estudadas – porcentagem em relação à massa de LA:

- a) LA modificado por dispersão física de 4% SBS;
- b) LA modificado por dispersão física de 4% OVMT;
- c) LA modificado por dispersão física de 4% OMMT;
- d) LA modificado por dispersão física de 2% e 4% CLO;
- e) LA modificado por dispersão física de 2% e 4% MMT;
- f) LA modificado por dispersão física de 2,5% SBS e 2,5% CLO;
- g) LA modificado por dispersão física de 2,5% SBS e 2,5% MMT;
- h) LA modificado por dispersão física de 2,5% SBS e 2,5% OVMT;
- i) LA modificado por dispersão física do nanocompósito 4% SBS/argila (SBS/CLO5%);
- j) LA modificado por dispersão física do nanocompósito 4% SBS/argila (SBS/OVMT5%).
- l) LA modificado por dispersão física do nanocompósito 4% SBS/argila (SBS/OMMT5%).

Deve-se ressaltar que estas composições foram, previamente, escolhidas com base em um levantamento bibliográfico realizado (Liu *et al.*, 2014; Pamplona *et al.*, 2012; Polacco *et al.*, 2006). Ressalta-se, ainda, que no decorrer das análises realizadas foram selecionadas as composições que se aplicam às condições ideais de produção em indústria e uso em campo.

Os ligantes asfálticos modificados foram preparados pela adição dos materiais nas concentrações apresentadas na lista acima (p/p), em um misturador de alto cisalhamento, da marca Silverson, próprio para misturas asfálticas. A mistura é preparada sob aquecimento, na temperatura de  $160 \pm 5^\circ\text{C}$ , numa rotação de  $2000 \pm 50\text{rpm}$ , por um período de 2h.

### 5.2.4. Difração de raios-x

As argilas Cloisite®, MMT e OVMT, bem como os nanocompósitos SBS/CLO e SBS/OVMT foram caracterizados por difração de raios-x, utilizando-se um difratômetro modelo Rigaku (DMAXB), com radiação Cu-K $\alpha$ , variando  $2\theta$  de 3 a  $20^\circ$ .

### **5.2.5. Espectroscopia na região do infravermelho**

A análise estrutural das argilas, dos nanocompósitos, do polímero SBS, bem como dos ligantes, puro e modificados, foi realizada através dos espectros na região do infravermelho, por transformada de Fourier (FTIR). Todos os experimentos foram realizados em espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR-8300. Os espectros das argilas foram obtidos na faixa de 400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$ , e as amostras preparadas em pastilhas de KBr (5% p/p).

### **5.2.6. Envelhecimento Oxidativo**

Neste ensaio, oito recipientes cilíndricos de vidro, contendo 35 gramas de ligante asfáltico, foram fixados em uma prateleira vertical rotativa. Durante o teste, o ligante asfáltico fluía, continuamente, em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina (1,25mm), com ar pré-aquecido periodicamente soprado no interior de cada recipiente de vidro. A amostra, literalmente, rola no recipiente de vidro durante 85 minutos, à temperatura de 163°C, com ventilação, conforme a norma ASTM D2872 (2004). Após este procedimento, é possível submeter-se o ligante asfáltico residual a vários ensaios, como penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, além de se realizar sua caracterização estrutural, por meio de métodos espectroscópicos.

### **5.2.7. Ensaios empíricos**

#### **a) Penetração**

A penetração (PN) dos ligantes foi determinada conforme a norma ASTM D5 (2005) (Ensaio de Penetração de Materiais Betuminosos), utilizando-se um penetrômetro da SOLOTEST. Este teste consiste na medida (em décimos de mm) do quanto uma agulha padrão penetra, verticalmente, em uma amostra de material betuminoso, sob condições específicas de temperatura (25°C), carga (100g) e tempo (5s). As condições de ensaio influenciam na “consistência” do ligante asfáltico.

## b) Ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento (PA) dos ligantes foi determinado conforme a norma brasileira ASTM D36 (2000). Neste teste, a amostra é fundida em um molde que consiste de um anel de latão. O anel, sobre o qual é colocada uma bola de aço, é mantido suspenso em um banho de glicerina a temperatura controlada, utilizando-se um termoagitador magnético da Fisatom, modelo 752. O conjunto é aquecido a uma velocidade constante (0,5°C/min), fazendo com que a amostra amoleça dentro do anel, e ceda ao peso da bola, que se desloca a uma determinada distância.

Para avaliar a consistência dos ligantes asfálticos, utiliza-se o índice de susceptibilidade de térmica (IST) de Pfeiffer-Van Doormaal. Este índice é resultante da relação definida entre o ponto de amolecimento e a penetração.

A susceptibilidade térmica indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura. É uma importante propriedade dos ligantes asfálticos, uma vez que os mesmos não são desejáveis na pavimentação se forem muito suscetíveis à variação de estado ou de propriedades frente à variação de temperatura. É desejável que este material apresente pequenas variações nas propriedades mecânicas e nas temperaturas de serviço dos revestimentos, evitando, assim, grandes alterações de comportamento frente às variações de temperatura ambiente (Bernucci *et al.*, 2010, Shell, 2003).

O índice de susceptibilidade térmica (IST) foi calculado de acordo com a Equação 1, levando-se em consideração os valores de penetração (PN a 25°C em dmm) e ponto de amolecimento (PA em °C) de cada amostra (Shell, 2003).

$$IST = \frac{500 \log PN + 20PA - 1951}{120 - 50 \log PN + PA} \quad (1)$$

### 5.2.8. Termogravimetria

Foi utilizado um equipamento de TGA Modelo 50, da Shimadzu Corporation, sob atmosfera de oxigênio (50mL/min) a uma razão de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 25°C a 700°C. Determinou-se, através desta técnica, a estabilidade térmica do polímero usado como modificador, bem como do ligante asfáltico puro e modificado, a fim de se verificar a ocorrência ou não de degradação dos mesmos durante o processo de mistura asfalto-polímero.

## 5.2.9. Caracterização reológica dos materiais

### a) Viscosidade Brookfield

A viscosidade dinâmica foi determinada conforme a norma ASTM D4402 (1987), nas temperaturas de 135, 150 e 175°C, a diferentes taxas de cisalhamento. Utilizou-se o viscosímetro Brookfield, modelo DVII+, acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL. Este teste foi utilizado para se analisar o comportamento viscoso do LA, puro e modificado, nas condições de serviço, durante sua compactação e usinagem.

Determinando-se a viscosidade a 135°C, antes e após o envelhecimento simulado, em estufa RTFOT, calculou-se o índice de envelhecimento (IE), que é traduzido em função de uma relação de viscosidades entre o ligante asfáltico (puro e modificado) antes e após o envelhecimento simulado, como apresentado na Equação 2 (Mastrofini e Scarsella, 2000).

$$IE = \left( \frac{\eta_{0(\text{após RTFOT})} - \eta_{0(\text{antes RTFOT})}}{\eta_{0(\text{antes RTFOT})}} \right) * 1 \quad (2)$$

### b) Energia de ativação de fluxo

O viscosímetro Brookfield foi também utilizado para se determinar a energia de ativação de fluxo do ligante asfáltico puro e modificado. Considerando-se a dependência da viscosidade com a temperatura, a energia de ativação de fluxo foi calculada a partir da equação de Arrhenius, como apresentado na Equação 3,

$$\log \eta = E_f / (RT) + \ln A \quad (3)$$

onde o  $\eta$  é a viscosidade do material, T é a temperatura em graus Kelvin, A é o fator pré-exponencial,  $E_f$  é a energia de ativação de fluxo, e R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) (Painter e Coleman, 1997).

Construindo um gráfico de  $\ln \eta$  em função de  $1/T$ , obtém-se o valor da inclinação  $E_f/R$ . A energia de ativação de fluxo, determinada desta maneira, é utilizada para se calcular a suscetibilidade dos ligantes à temperatura. A  $E_f$  (kJ/mol) dos ligantes asfálticos assim calculada pode ser usada para se calcular o esforço e a energia de compactação das misturas.

### **c) Temperatura de usinagem e compactação (TUC)**

A temperatura do ligante asfáltico empregado na mistura deve ser determinada para cada tipo de ligante, em função da relação temperatura-viscosidade (Bernucci, *et al.*, 2010). A temperatura conveniente é aquela na qual o asfalto apresenta uma viscosidade situada dentro da faixa de 75 a 95 segundos (Saybolt-Furol DNER-ME 004, 1994), indicando-se preferencialmente, uma viscosidade entre 85 a 95 segundos. Entretanto, a temperatura do ligante não deve ser inferior a 107°C e nem exceder os 177°C.

### **d) Ensaio reológico em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)**

As propriedades reológicas foram estudadas através de ensaios em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) da TA, modelo AR 2000. Os parâmetros viscoelásticos, quais sejam, módulo complexo ( $G^*$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ), grau de desempenho (PG), TUC pelo método Casola, estabilidade a estocagem, classificação MSCR, bem como as curvas-mestre dos asfaltos puros e modificados foram obtidos. Estes parâmetros foram determinados para serem correlacionados com as propriedades dos ligantes.

### **e) Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)**

O ensaio MSCR foi desenvolvido pela *Federal Highway Administration* (FHWA), dos Estados Unidos, como uma alternativa ao ensaio do Superpave em regime oscilatório, para a caracterização da resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente. Em um Reômetro de cisalhamento dinâmico, aplica-se, na amostra de LA, uma carga constante, por 1 segundo, removendo-a em seguida, e permitindo-se que o material repouse por um período de 9 segundos. Este ciclo é repetido por 10 vezes, em 11 níveis diferentes de tensão, sem intervalo de tempo entre um nível e outro, conforme a norma ASTM D7405 (2008). Em decorrência dos estudos envolvendo o MSCR, uma nova classificação dos ligantes asfálticos foi desenvolvida. Segundo ela, os ligantes são classificados em quatro diferentes níveis de acordo com o valor de  $J_{nr}$ . A Tabela 5 apresenta a classificação dos ligantes quanto ao valor de  $J_{nr}$  de acordo com o critério proposto por FHWA.

**Tabela - 5** Classificação dos LA quanto ao valor de  $J_{nr}$  (FHWA) (Domingos, 2011)

<i>Propriedade</i>	<i>Valor máximo (kPa<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tipo de tráfego</i>	<i>Nº de passadas de um eixo padrão simples (ESAL)</i>
<i><math>J_{nr}</math> a 3200 Pa e na</i>	<i>4,0</i>	<i>Padrão (S)</i>	<i>&lt; 10 milhões</i>
<i>temperatura máxima do PG</i>	<i>2,0</i>	<i>Pesado (H)</i>	<i>&gt; 10 milhões</i>
	<i>1,0</i>	<i>Muito pesado (V)</i>	<i>&gt; 30 milhões</i>
	<i>0,5</i>	<i>Extremamente pesado (E)</i>	<i>&gt; 100 milhões</i>

## 6. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

---

### 6.1. Caracterização dos materiais

#### 6.1.1. Difração de raios-x

##### a) Argilas

O espaçamento entre as lamelas do argilomineral foram verificados por difração de raios-x (XRD) através da equação de Bragg (4),

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

onde:

n é número inteiro

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-x incidentes

d é distância interlamelar

$\theta$  é ângulo de incidência do laser sobre a amostra

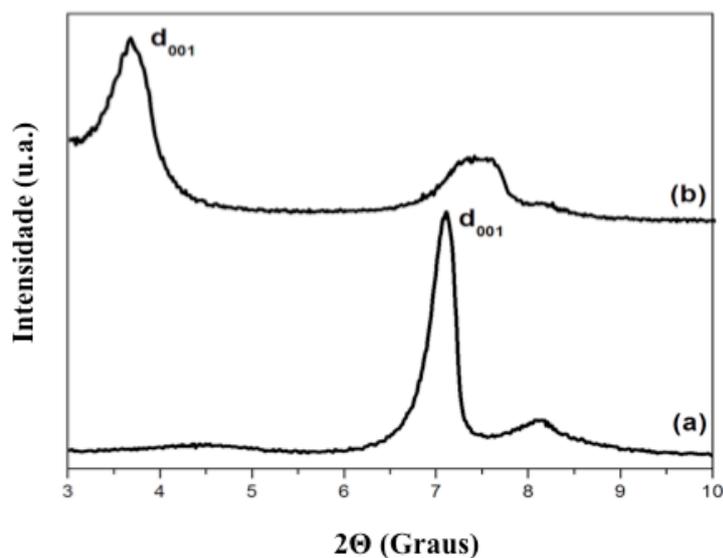
A análise pode ser feita por meio da observação do pico correspondente ao plano d001 da argila (plano interlamelar, onde ocorre que ocorre à entrada do sal orgânico).

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios-x da vermiculita *in natura* e da organovermiculita. Os picos de difração de interesse, na caracterização de nanocompósitos, são os que aparecem na região entre 2° e 7°, escala em 2 $\theta$ . Estes picos são referentes aos espaçamentos basais, ou seja, picos do plano d(001) da argila. Os picos que estão na região de 7° a 8° são considerados picos de segunda ordem, conforme relatado na literatura (Lee *et al.*, 2004). Segundo Santos (1989), em cristalografia de raios-x, não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são homogeneamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl- índices de Miller). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002) e (003) como sendo, respectivamente, segunda e terceira ordens do plano (001).

Identificou-se que a VMT *in natura* é formada pela mistura de fases mineralógicas interestratificadas de vermiculita com outros minerais (Santos *et al.*, 2002).

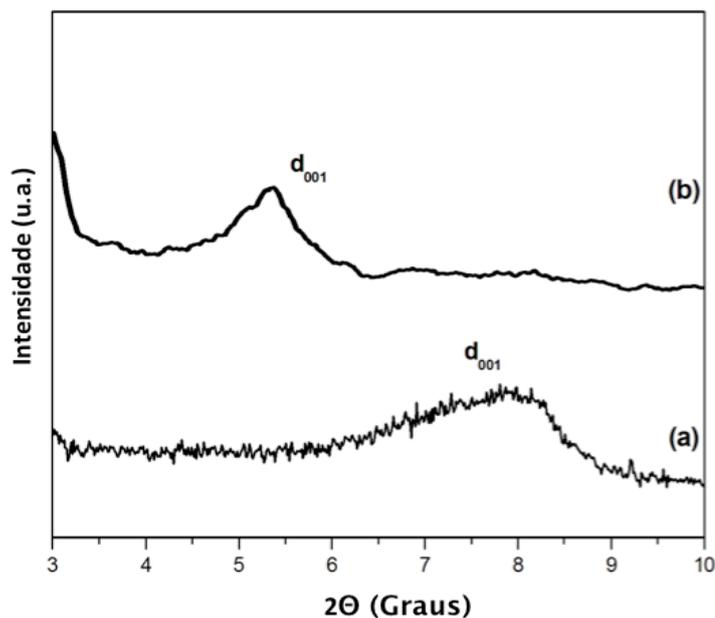
Para a vermiculita *in natura* (a), o primeiro pico em  $2\theta = 7^\circ$  corresponde a um espaçamento basal  $d(001)$  de  $14\text{\AA}$ , porém, quando o material passa por um processo de organofilização, ocorre aumento do espaçamento basal, como apresentado na curva (b), de  $27\text{\AA}$ , ou seja, um aumento equivalente a 96% no espaçamento basal. Este aumento do pico em  $d(001)$  evidencia a alteração da fase vermiculita.

**Figura 11.** Difratogramas de raios-x para VMT (a) e OVMT (b).



O difratograma da montmorilonita *in natura*, bem como da MMT organomodificada (*Cloisite®*) é apresentado na Figura 12.

**Figura 12.** Difratogramas de raios-x para MMT (a) e OMMT (b).



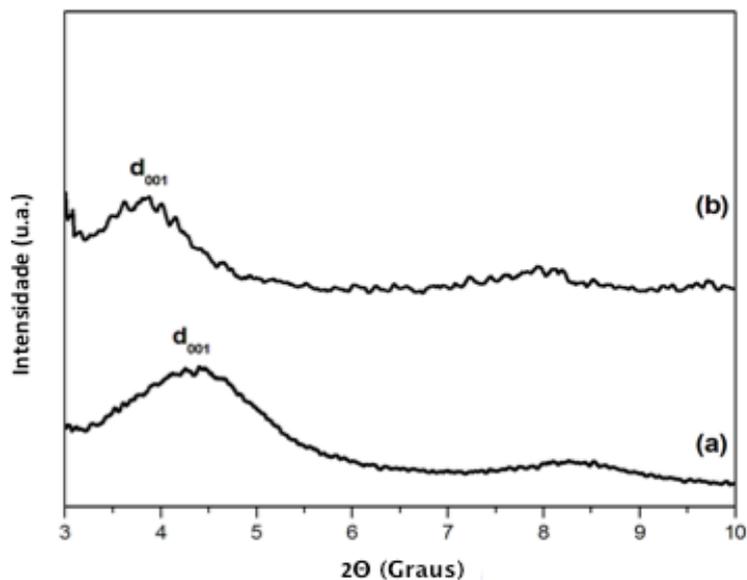
De acordo com boletim técnico da *Southern Clay Products*, a Cloisite 20A apresenta um espaçamento basal de 24Å. O difratograma de raios-x da OMMT e da MMT (Figura 9) mostra que o pico característico da MMT ( $d_{001}$ ) aparece em  $2\theta = 8^\circ$ . Este pico refere-se ao espaço basal de 13. Como mostrado na Figura 7a, os desvios de pico para um ângulo inferior ( $2\theta = 5^\circ$ ) indicam um aumento no espaçamento basal para 21Å. Assim, é indicado que, após modificação com Cetremide, o espaçamento basal é aumentado, o que pode estar relacionado com a incorporação de cadeias orgânicas na intercâmara da argila.

### **b) Avaliação da formação dos nanocompósitos**

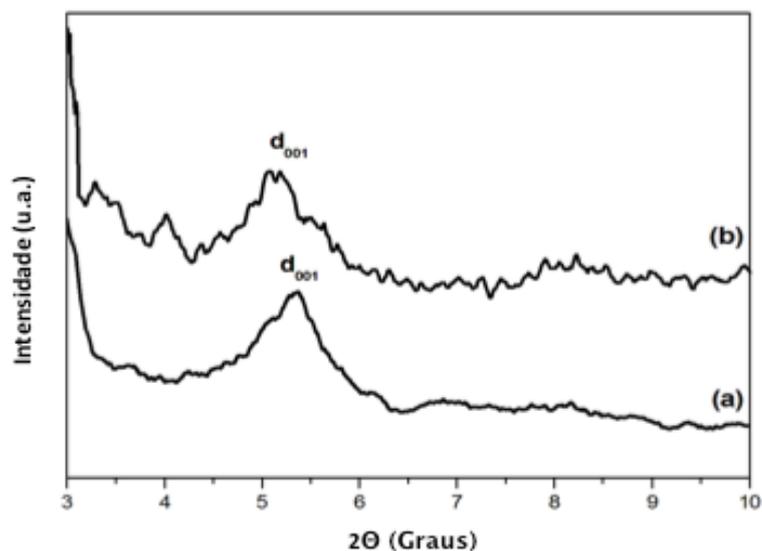
As microestruturas dos polímeros/nanocompósitos de silicato em camadas, normalmente, podem ser classificadas em três categorias: intercaladas, esfoliadas e microcompósitos. Estas categorias podem ser caracterizadas usando-se a técnica de DRX (posição e intensidade dos picos). As curvas de difração de raios-x, para os nanocompósitos CLO-SBSCLO, OMMT-SBSOMMT e OVMT-SBSOVMT, são mostradas nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente. Os nanocompósitos apresentam pequenas variações nos padrões de difração de raios-x, quando comparado com o padrão de difração de raios-x de nanoargilas.

Para as curvas de raios-x (Figuras 13a e 13b) da CLO e do nanocompósito SBS/CLO5%, observa-se uma mudança a partir de  $2\theta = 4,5^\circ$  para um ângulo inferior  $2\theta = 4^\circ$ . Os picos referem-se à distância basal de  $24\text{\AA}$  e  $26\text{\AA}$ , respectivamente. Para OMMT e SBSO/MMT5% (Figuras 14a e 14b), o pico característico ( $d_{001}$ ) é  $2\theta = 21^\circ$ , para ambos. Este resultado indicou que as lamelas de nanoargila não são esfoliadas na matriz de polímero, mas dispersas formando um nanocompósito. Pode-se, também, supor que o sal orgânico foi substituído pelas macromoléculas do polímero em alguma extensão. No entanto, foi mostrado que o LA e a composição SBS/nanoargilas foi, de alguma forma, ligado, de modo que não ocorreu separação de fases.

**Figura 13.** Difratoograma de raios-x para a Cloisite® (a) e o nanocompósito SBS/CLO5% (b).

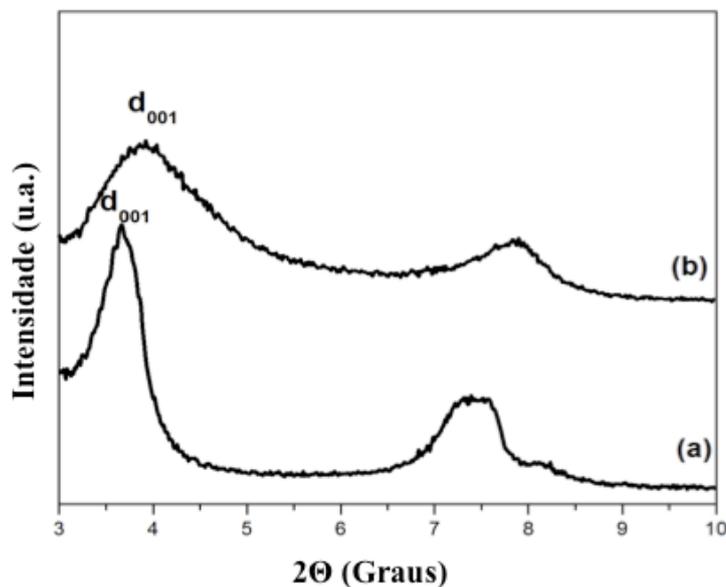


**Figura 14.** Difratoograma de raios-x para a OMMT (a) e o nanocompósito SBS/OMMT5% (b).



A OMMT e o compósito SBS/OMMT5% também foram caracterizados a partir de resultados de raios-x, conforme ilustra a Figura 15. De acordo com o difratograma, observa-se que houve um deslocamento do pico  $d(001)$  da mistura SBS/OMMT5% para maiores valores de ângulo, na escala de  $2\theta$ . Este deslocamento pode ser atribuído a um possível recobrimento das camadas lamelares da OMMT pelo SBS e/ou a formação de nanocompósito (Pamplona, *et al.*, 2012). Estes fatos indicam uma provável formação de nanocompósitos de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. A Tabela 6 apresenta os espaçamentos basais de todas as amostras estudadas.

**Figura 15.** Difratoograma de raios-x para a OVMT e o nanocompósito SBS/OVMT5%.



**Tabela 6.** Espaçamentos basais das amostras estudadas.

<i>Argila/Nanocompósito</i>	<i>Espaçamento (<math>d_{001}</math>) (Å)</i>
<i>MMT</i>	<i>13</i>
<i>OMMT</i>	<i>21</i>
<i>VMT</i>	<i>14</i>
<i>OVMT</i>	<i>27</i>
<i>SBS/CLO5%</i>	<i>26</i>
<i>SBS/OMMT5%</i>	<i>21</i>
<i>SBS/OVMT5%</i>	<i>28</i>

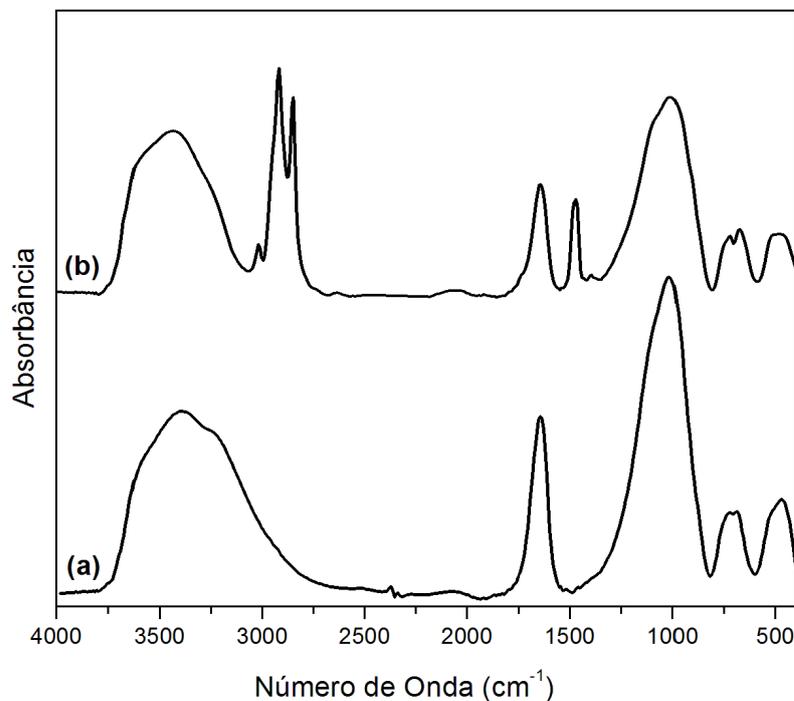
### 6.1.2. Infravermelho

#### a) Argilas

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi feita com o intuito de auxiliar na confirmação de dados a respeito da composição, juntamente com a técnica de DRX. A Figura 16 mostra os espectros de FTIR para VMT e OVMT. O espectro da argila modificada organicamente apresenta bandas de absorção em  $2921$  e  $2847\text{cm}^{-1}$ , atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente,

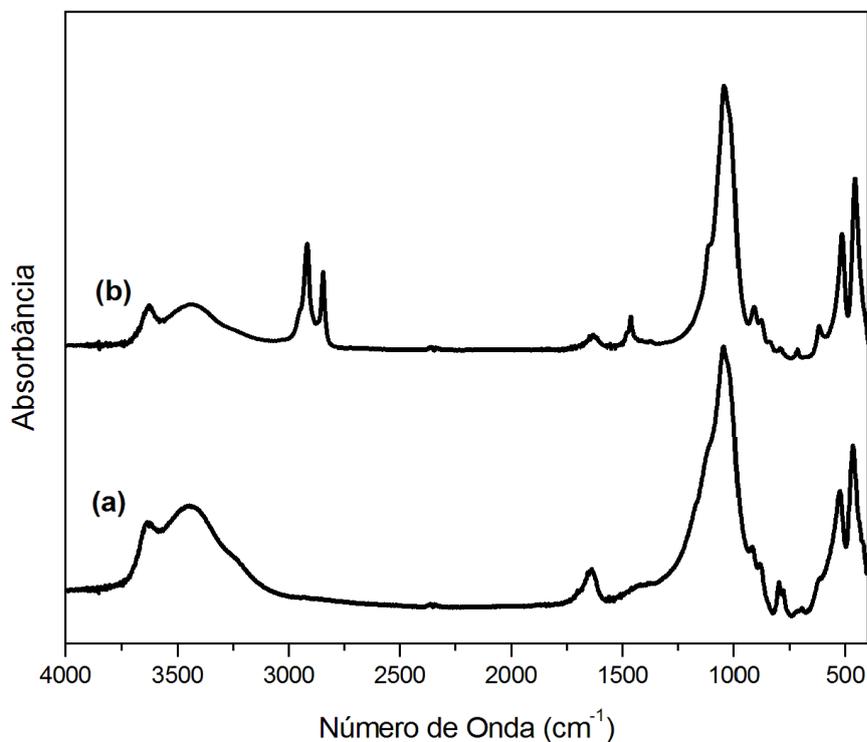
provenientes do sal orgânico. Estes resultados evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

**Figura 16.** Espectros FTIR para VMT *in natura* (a) e OVMT (b).



Os espectros da Figura 17 apresentam bandas relacionadas à MMT e a Cloisite®. Os espectros de absorção do material no infravermelho apresentaram bandas em 1635 e 3500 $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações axiais de estiramento das ligações O-H livre ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Estas bandas são próprias do mineral montmorilonita, o que caracteriza, respectivamente, a presença de moléculas de água entre as lamelas, e a presença de umidade ou água de hidratação neste material. As bandas presentes entre 700 e 800 $\text{cm}^{-1}$  são referentes a quartzo (Carrera, 2008). A banda larga em, aproximadamente, 1040 $\text{cm}^{-1}$  caracteriza estiramento assimétrico da ligação Si-O e Si-O-Si, presentes, em abundância, nas duas amostras.

**Figura 17.** Espectros FTIR para MMT *in natura* (a) e OMMT (b).

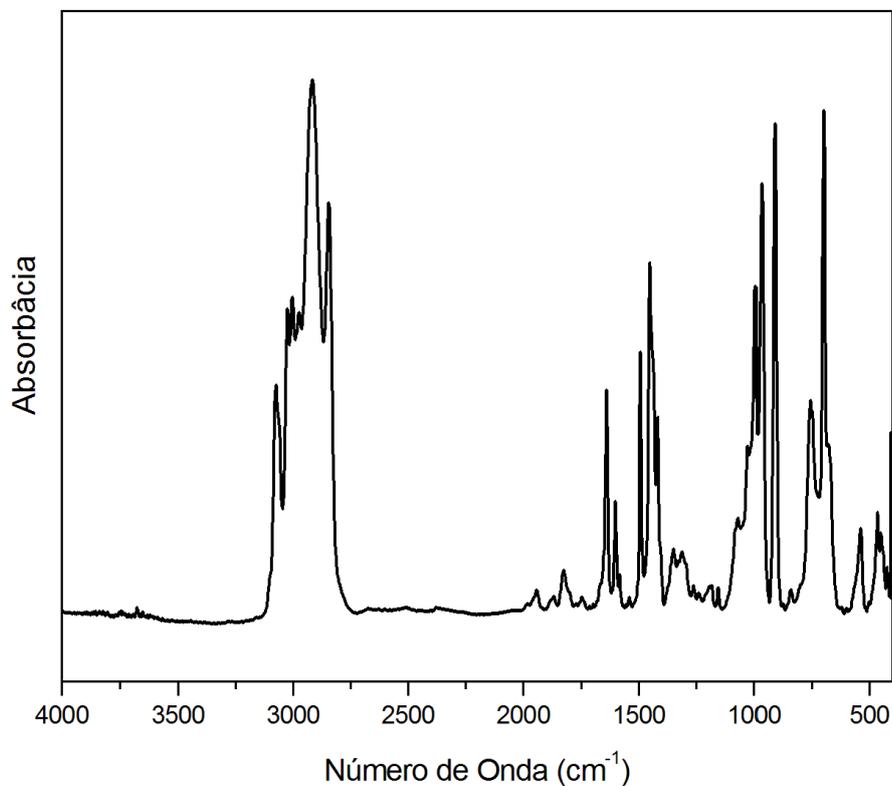


Observa-se, ainda, que a Cloisite® apresentou novas bandas de absorção em 2925 e 2850 $\text{cm}^{-1}$  (atribuídas a estiramentos simétricos e assimétricos do  $\text{CH}_2$ , respectivamente) e em 1487 $\text{cm}^{-1}$  (devido às flexões vibracionais do  $\text{CH}_3$ ), provenientes do sal orgânico. Estes resultados indicam que as moléculas do sal foram incorporadas à estrutura da argila, confirmando assim o que já havia sido determinado pelos difratogramas de raios-x.

#### **b) SBS**

O espectro de FTIR do SBS é apresentado na Figura 18, e as atribuições das bandas de absorção mais importantes para o SBS estão sintetizadas na Tabela 7.

**Figura 18.** Espectro na região do infravermelho para o SBS.



**Tabela 7.** Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR do SBS.

<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Atribuições das principais bandas</i>
754 e 910	$\delta$ C-H fora do plano
1380	$\delta$ simétrico CH <sub>3</sub>
1456	$\delta$ CH <sub>2</sub>
1602	$\nu$ C-C aromático
1650	$\nu$ C=C
2851	$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )
2919	$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )

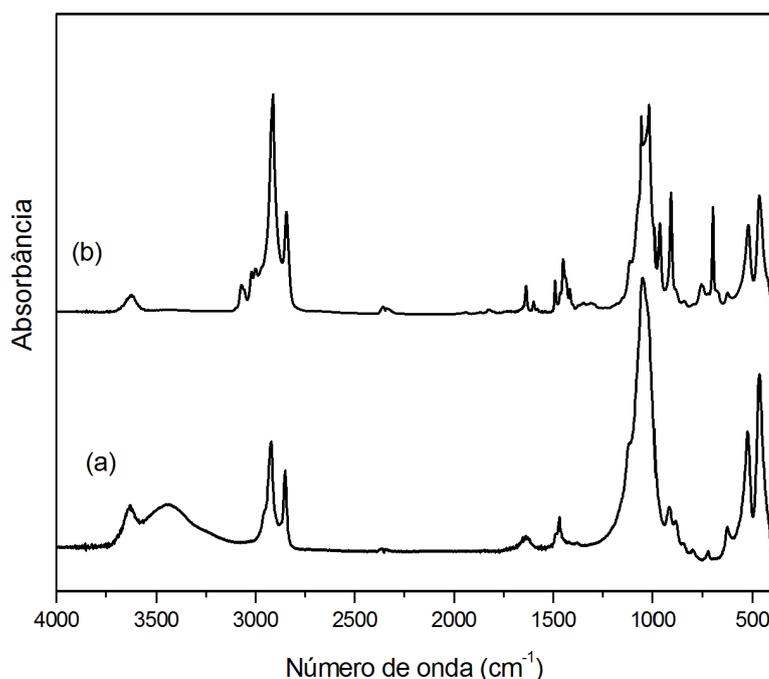
O espectro mostra as bandas características do polibutadieno e do poliestireno. As bandas nas frequências 2919 e 2851cm<sup>-1</sup> correspondm a estiramentos C-H (grupo CH<sub>2</sub>) do

butadieno. Outras bandas de absorção do butadieno são: deformação de CH<sub>2</sub> no plano (1456cm<sup>-1</sup>), movimento *wagging* de CH<sub>2</sub> (1380cm<sup>-1</sup>), estiramento C=C nos grupos CH= CH<sub>2</sub> (1650cm<sup>-1</sup>), deformação fora do plano de C-H do trans-1,4 - C=C (964cm<sup>-1</sup>), e uma pequena banda em 3005cm<sup>-1</sup> devida a estiramento =CH. A absorção do estireno ocorre em 754 e 910cm<sup>-1</sup> (deformação fora do plano de C-H), e em 1602cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento C-C de aromático (Romero-Sánchez *et al.*, 2005).

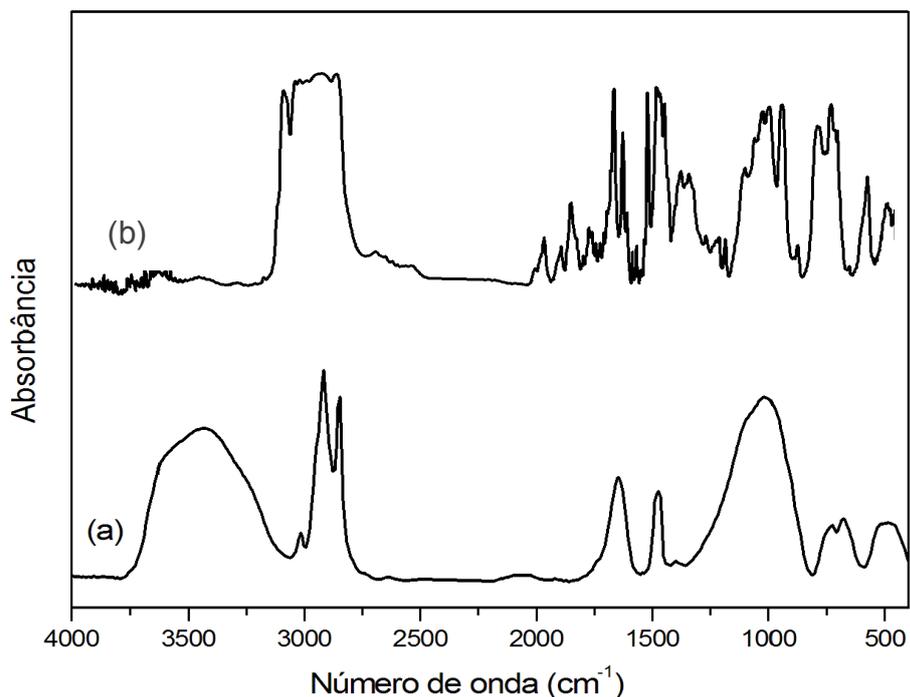
### c) Nanocompósitos

Os espectros de FTIR dos nanocompósitos SBSCLO5% e SBSOVMT5% são apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. De acordo com os resultados, sugere-se que não houve interferência, reação ou deslocamentos significativos, evidenciando, então, que houve a formação de um nanocompósito. Observa-se, ainda, que os nanocompósitos apresentaram, na região próxima a 470cm<sup>-1</sup>, uma pequena banda aguda, que pode vir a reforçar a condição de presença de SiO<sub>2</sub>, característico de grupos silicatos das argilas.

**Figura 19.** Espectro na região do infravermelho para a CLO (a) nanocompósito SBSCLO 5% (b).



**Figura 20.** Espectro na região do infravermelho para a OVMT (a) e SBSOVMT5% (b).

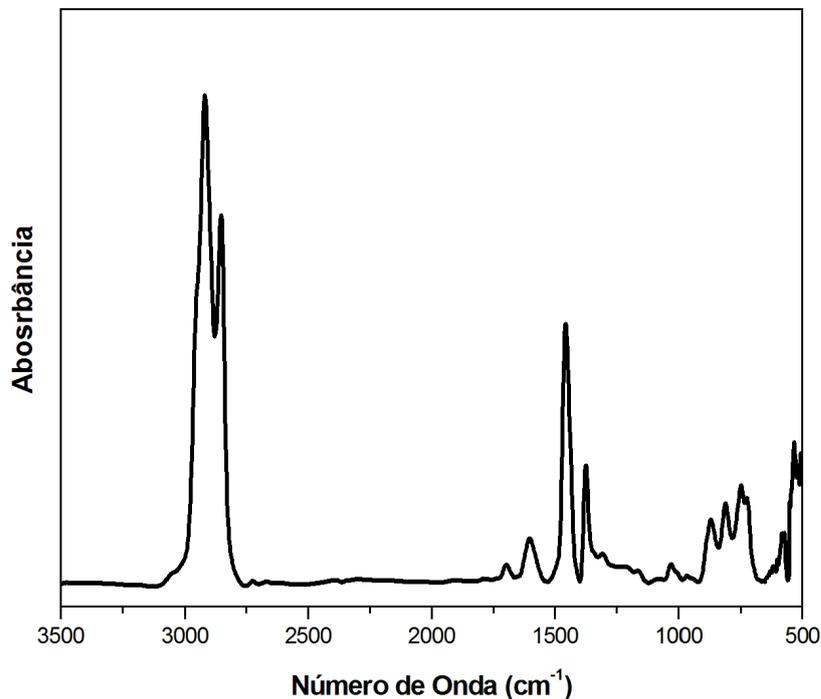


#### **d) Ligante asfáltico**

A análise espectrométrica do LA é utilizada como uma ferramenta, potencialmente útil, na identificação dos principais grupos constituintes deste material. O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante asfáltico puro está representado na Figura 21, sendo que as atribuições mais relevantes estão sintetizadas na Tabela 8.

Os grupos funcionais do ligante asfáltico já são conhecidos e amplamente discutidos na literatura. Portanto, as principais absorções dos grupos presentes no ligante asfáltico em estudo são semelhantes às de outros ligantes asfálticos apresentados na literatura (Masson *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2006; Lamontagne *et al.*, 2001).

**Figura 21.** Espectro de FTIR do ligante asfáltico.



Observam-se bandas de forte absorção na região de  $3050\text{-}2850\text{cm}^{-1}$  correspondendo às vibrações axiais de C-H  $\text{sp}^3$  de grupos alifáticos. Uma absorção em  $1710\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento do grupo carboxílico ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ). Uma banda em  $1600\text{cm}^{-1}$  é atribuída a C=C de carbono aromático. Compostos sulfurados são observados em  $1030$  e  $1310\text{cm}^{-1}$  atribuídos a estiramento S=O e  $\text{SO}_2$ , respectivamente. Estes são coerentes com a composição química de ligantes asfálticos apresentada na literatura (Masson *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2006; Lamontagne *et al.*, 2001). A região que abrange a faixa de  $880\text{-}750\text{cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de carbonos aromáticos substituídos. Todas estas absorções são condizentes com a composição esperada para o ligante asfáltico.

**Tabela 8.** Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do LA 50/70 (Masson *et al.*, 2006; Ouyang *et al.*, 2006; Lamontagne *et al.*, 2001).

<i>Atribuições das principais bandas LA</i>	<i>LA/50/70 (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>LA/Literatura (cm<sup>-1</sup>)</i>
$\delta_r (CH_2)_n, n > 4$	724	722
$\delta$ C-H em aromáticos substituídos	750, 815 e 880	746, 814 e 874
$\nu$ S=O	1030	1030
$\nu$ SO <sub>2</sub>	1310	1310
$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub>	1370	1376
$\delta_{ass}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1460	1460
$\nu$ C=C	1600	1600
$\nu$ C=O	1710	1700
$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2850	2860
$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )	2920	2920

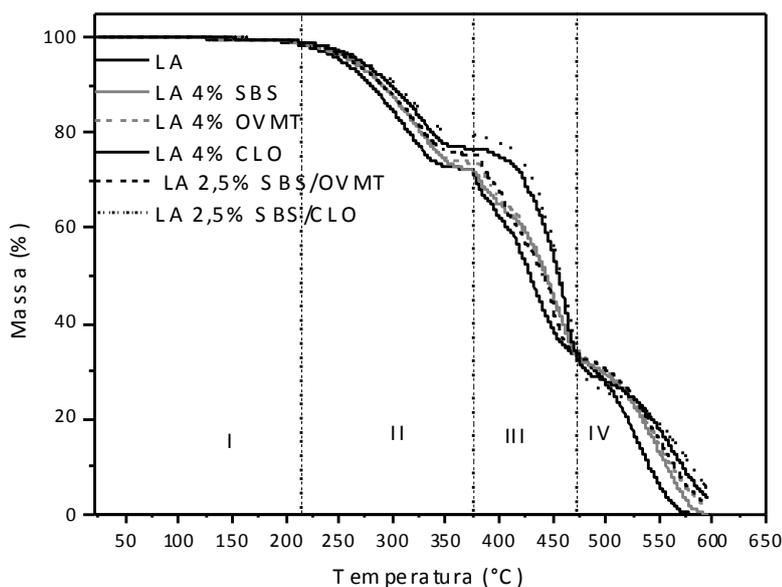
### 6.1.3. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas para o LA e as misturas contendo argilas, em atmosfera oxidativa, estão apresentadas na Figura 22. Nota-se que as curvas do LA e suas misturas são semelhantes. Observam-se 4 regiões distintas de decomposição das amostras. A primeira região (I) ocorre entre 25 e 230°C, correspondendo à região onde o ligante, com suas respectivas misturas, não sofre efeito das variações térmicas. A segunda (230-340°C), a terceira (340-460°C) e a quarta região (460-600°C) correspondem a regiões de decomposição térmica do ligante e à dehidroxilação da estrutura dos silicatos utilizados na mistura.

A região I (25-200°C) possibilita verificar a temperatura inicial de volatilização da água adsorvida, bem como a decomposição das amostras. Este valor indica a variação máxima de temperatura que o ligante pode atingir em condições oxidativas, sem que ocorra degradação de seus componentes. A temperatura inicial de degradação (Ti) para as amostras é de, aproximadamente, 229°C. Das amostras analisadas, a que apresentou maior Ti (237°C) foi a mistura asfáltica LA 4% CLO. As demais amostras apresentaram Ti menores. Porém, deve-se ressaltar que a diferença entre elas é pouco expressiva, podendo esta diferença não ser significativa para o resultado geral das análises.

O primeiro evento (região II) corresponde à decomposição da fração maltênica do asfalto, enquanto que o segundo e o terceiro eventos (região III e região IV, respectivamente) correspondem à decomposição da fração asfáltica (Lucena *et al.*, 2004). Deve-se ressaltar que, ao último evento, também se pode atribuir a decomposição térmica dos silicatos usados como modificadores do asfalto.

**Figura 22.** Curvas termogravimétricas para as amostras estudadas em atmosfera oxidativa.



#### 6.1.4 Ensaios empíricos

##### a) Penetração / Ponto de amolecimento – antes e após RTFOT

A Tabela 9 apresenta os valores de ponto de amolecimento e penetração, para as amostras estudadas, antes e após a simulação de envelhecimento oxidativo. A modificação acarretou um aumento da consistência do ligante asfáltico. Foi observada uma diminuição nos valores de penetração e um aumento do ponto de amolecimento para todos os ligantes modificados, quando comparados ao ligante convencional. Este comportamento se repetiu após o processo de envelhecimento oxidativo. Um aumento no PA é favorável, já que ligantes asfálticos com maiores valores de PA são menos suscetíveis a deformação permanente. O ligante modificado por SBS apresentou um maior valor de PA.

Os valores de penetração obtidos para a amostra LA 4%SBS apresentaram-se bem abaixo dos demais, indicando um aumento significativo da rigidez do LA modificado. A presença dos nanocompósitos tornou o ligante menos susceptível à deformação permanente, uma vez que os valores de PA e PN foram inferiores ao do LA puro.

**Tabela 9.** Valores de ponto de amolecimento, penetração e índice de susceptibilidade térmica (IST) para as amostras estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>P.A. (°C)</i>		<i>PN</i>		<i>IST</i>
	<i>Antes RTFOT</i>	<i>Após RTFOT</i>	<i>Antes RTFOT</i>	<i>Após RTFOT</i>	
<i>LA</i>	50	56	61	41	-0,72
<i>LA 2% CLO</i>	51	58	49	30	1,48
<i>LA 4% CLO</i>	60	60	58	30	-0,99
<i>LA 2% MMT</i>	51	58	66	47	-0,26
<i>LA 4% MMT</i>	55	56	63	44	0,57
<i>LA 4% OMMT</i>	53	55	51	32	-0,42
<i>LA 4% SBS</i>	71	66	40	32	2,43
<i>LA 4% OVMT</i>	56	58	58	37	0,58
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	62	69	42	22	0,99
<i>LA 2,5% SBS/MMT</i>	52	61	42	29	-1,09
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	52	55	55	42	-0,48
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	55	57	42	30	-0,42
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	57	60	39	29	-0,15

Quanto menor o IST de um LA, em valor absoluto, menor é a sua susceptibilidade térmica. A atual norma brasileira que classifica os LA estabelece uma faixa admissível para o IST entre (-1,5) e (+0,7) (Bernucci, *et al.*, 2010).

Através da Tabela 9, pode-se observar, ainda, que todos os ligantes estudados se encontram dentro da faixa de  $-1,5 < IST < 0,7$ , exceto as misturas 4%SBS, 4%CLO e LA 2,5% SBS/CLO. Este comportamento indica que as amostras não são suscetíveis a variações de temperatura. Sendo assim, podemos concluir que são potencialmente úteis para uso na

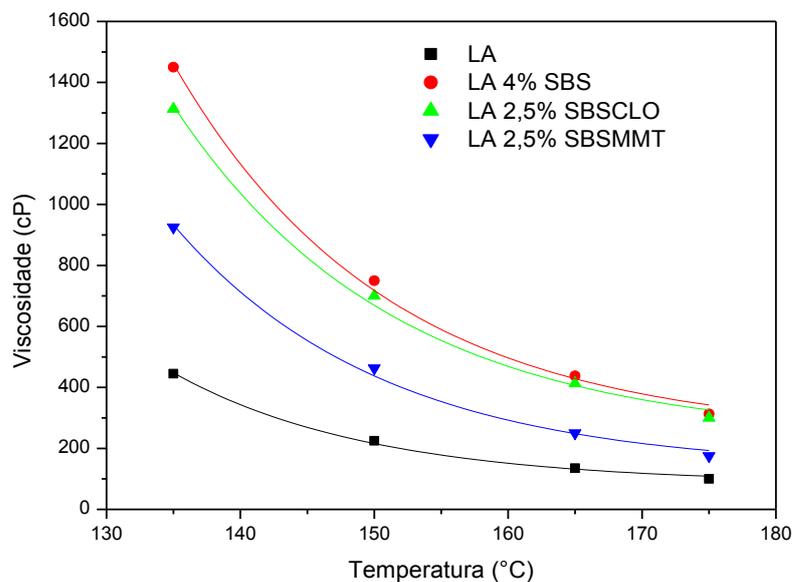
pavimentação de rodovias. As amostras modificadas com 4%SBSCLO-5% e 4%SBSOVMT-5% apresentaram valores de IST de -0,48 e -0,42, respectivamente, dentro, portanto, dos padrões rodoviários. Os valores apresentados para as amostras com 4%SBSCLO-5% e 4%SBSOVMT-5% foram melhores quando comparados aos valores das demais, incluindo os valores observados para o ligante puro.

#### **6.1.5. Caracterização reológica**

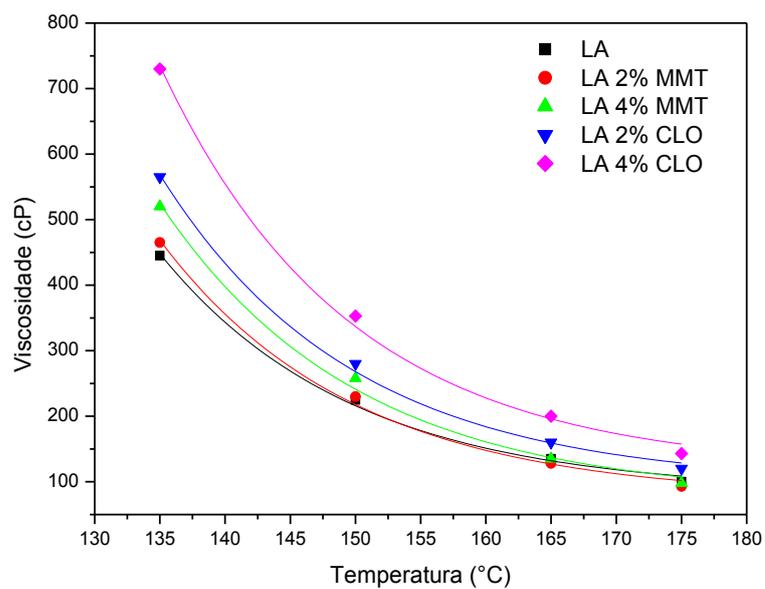
##### **a) Viscosidade dinâmica – antes do RTFOT**

As viscosidades, para as amostras estudadas, estão apresentadas nas Figuras 23 a 27. Observou-se que a viscosidade dos ligantes asfálticos diminuiu com o aumento da temperatura, para todos os ligantes estudados. Os ligantes asfálticos modificados apresentaram uma viscosidade mais elevada do que o ligante convencional, principalmente, na temperatura de 135°C, porém todas as misturas encontram-se dentro de uma faixa aceitável para utilização. Segundo a resolução nº 31 da ANP, o LA modificado por polímeros deve ter uma viscosidade inferior a 3,0 Pa.s a 135°C. Isto assegura que o ligante pode ser bombeado e facilmente usinado. Os ligantes modificados com SBS\nanoargilas apresentaram menores valores de viscosidade quando comparados com o ligante modificado somente por SBS. Nos parâmetros Superpave, um valor de viscosidade mais elevado é necessário para o LA minimizar a deformação permanente. A amostra SBS/OMMT5% apresentou os maiores valores, provavelmente devido à formação de mistura instável. As amostras CLO e OMMT também exibiram um aumento na viscosidade, em comparação com o LA não modificado, porém em menor extensão. Pode-se notar que, em nenhum dos casos, a viscosidade excedeu a especificação SHRP de 3Pa.s para LA, medidos a 135°C, evitando assim trincamentos no pavimento (Bahia, 2004).

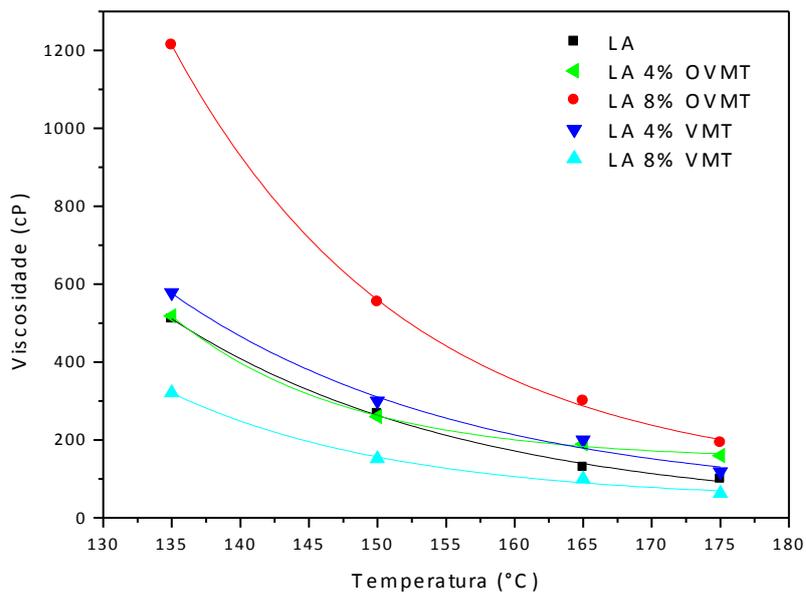
**Figura 23.** Viscosidade em função da temperatura, para as amostras MMT, SBS, CLO.



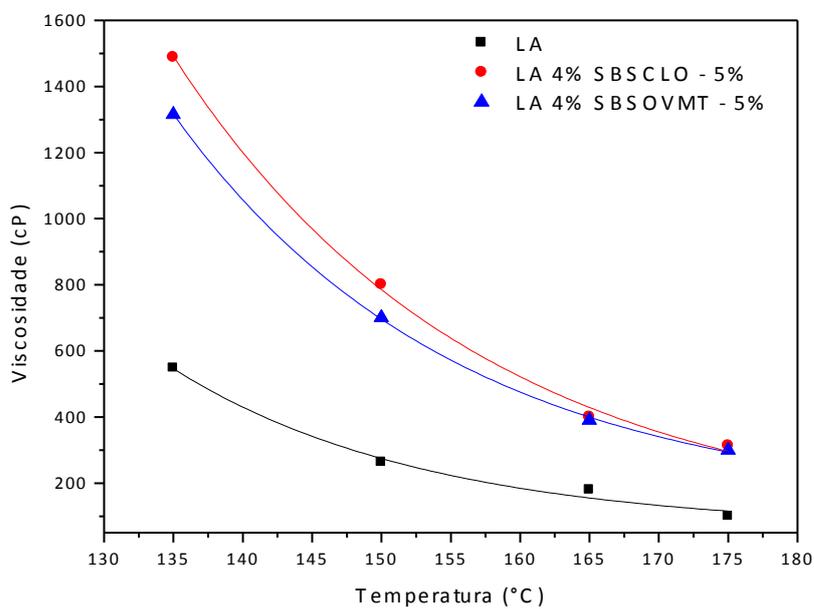
**Figura 24.** Viscosidade em função da temperatura para as amostras MMT, CLO.



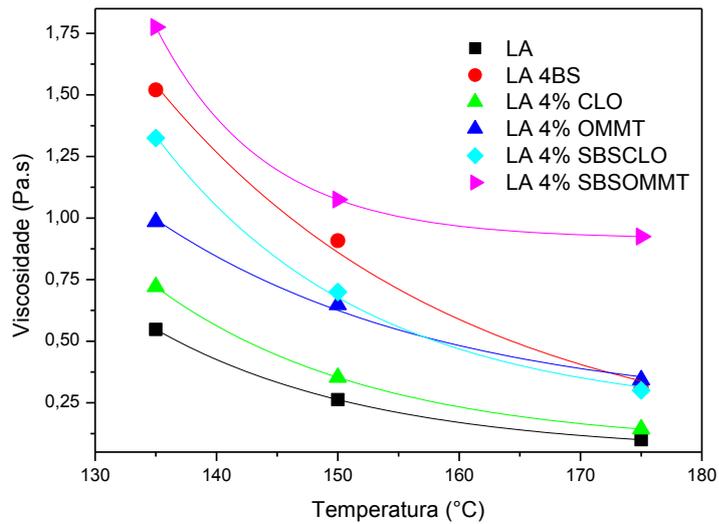
**Figura 25.** Viscosidade em função da temperatura para as amostras VMT, OVMT.



**Figura 26.** Viscosidade em função da temperatura para as amostras SBSCLO e SBSOVMT.

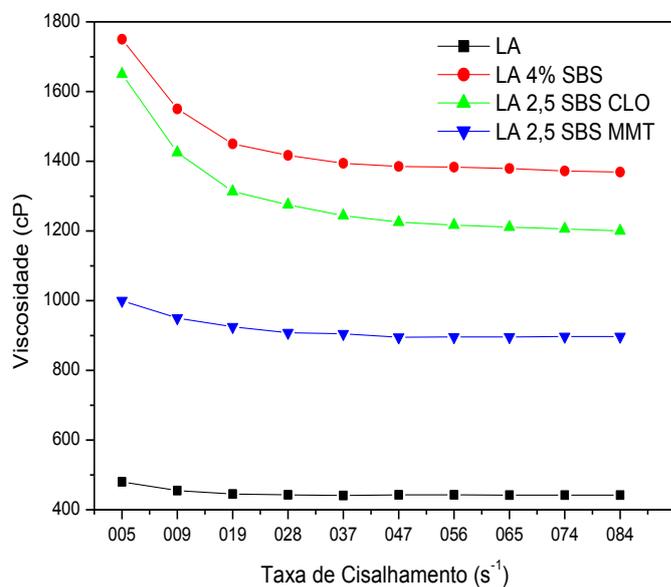


**Figura 27.** Viscosidade em função da temperatura para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCLO e SBSOMMT.

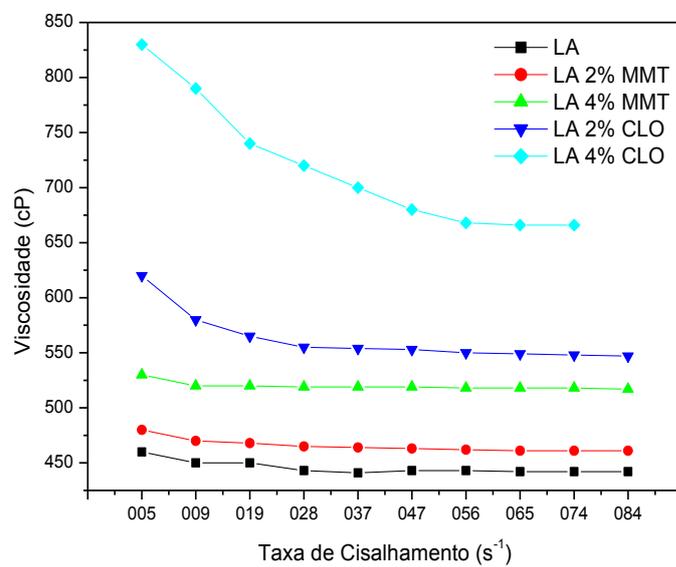


A viscosidade ( $\eta$ ) é uma propriedade física muito importante dos materiais semi-sólidos, sólidos e líquidos. Desta forma, o estudo do comportamento dos fluidos é de grande importância, uma vez que este classifica os sistemas em dois grandes grupos de acordo com suas características de fluxo: Newtonianos e Não-Newtonianos. O comportamento do fluido, para as amostras estudadas a 135°C, está representado nas Figuras 28 a 31. Verificou-se que, com exceção das amostras 4% SBS, 4%CLO e 2,5%SBSCLO, todas as demais amostras apresentaram comportamento de fluido Newtoniano, no qual a viscosidade permanece constante com a varredura da taxa de cisalhamento. Vale salientar que este comportamento tem influência nas propriedades de escoamento dos fluidos.

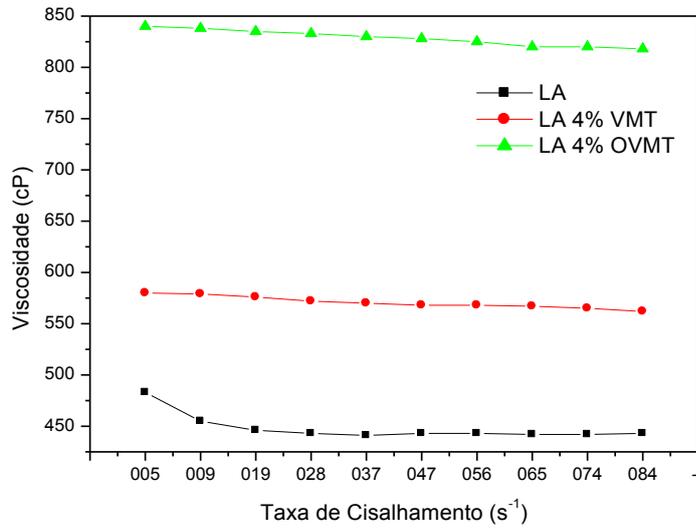
**Figura 28.** Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (MMT, SBS, CLO).



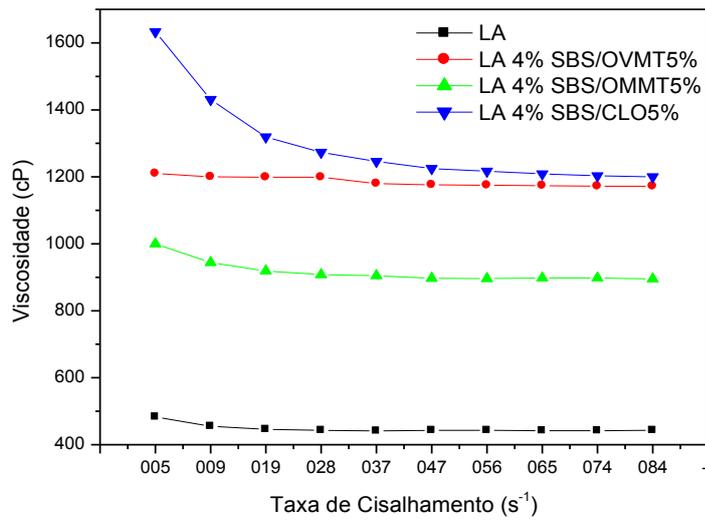
**Figura 29.** Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (MMT, CLO).



**Figura 30.** Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (OVMT, VMT).



**Figura 31.** Viscosidade versus taxa de cisalhamento (nanocompósito).



Baseando-se nos resultados empíricos e viscosimétricos apresentados anteriormente, optou-se por descartar as seguintes amostras: LA 2 e 4% MMT, LA 2% CLO, LA 8% OVMT e LA 2,5% SBSMMT.

## b) Energia de ativação de fluxo (Ef)

A Tabela 10 apresenta os valores de energia de ativação de fluxo para o ligante asfáltico puro e modificado. A faixa de temperatura usada foi de 135 a 175°C, visto que a faixa, normalmente, utilizada, na prática, para os processos de mistura e compactação, por exemplo, é de 145 a 165°C.

**Tabela 10.** Valores de energia de ativação de fluxo para amostras estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>Viscosidade (cP)</i>			<i>Ef (kJ/mol)</i>
	<i>135°C</i>	<i>150°C</i>	<i>175°C</i>	
<i>LA</i>	<i>445</i>	<i>225</i>	<i>100</i>	<i>56</i>
<i>LA 4% SBS</i>	<i>1420</i>	<i>747</i>	<i>313</i>	<i>58</i>
<i>LA 4% CLO</i>	<i>721</i>	<i>353</i>	<i>143</i>	<i>61</i>
<i>LA 4% OMMT</i>	<i>985</i>	<i>648</i>	<i>343</i>	<i>37</i>
<i>LA 4% OVMT</i>	<i>724</i>	<i>354</i>	<i>142</i>	<i>61</i>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<i>1316</i>	<i>700</i>	<i>300</i>	<i>61</i>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<i>1325</i>	<i>700</i>	<i>300</i>	<i>64</i>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<i>1488</i>	<i>800</i>	<i>313</i>	<i>62</i>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<i>1775</i>	<i>1075</i>	<i>925</i>	<i>22</i>

Sabe-se que uma baixa energia de ativação de fluxo indica que o ligante asfáltico é menos sensível à variação de temperatura, e que uma energia de ativação mais alta indica uma maior sensibilidade (Coe e Cui, 2001). Observa-se, para todos os ligantes modificados, que a adição de nanoargilas/nanocompósitos aumenta os valores de energia de ativação. Desta forma, a presença das nanoargilas/nanocompósitos torna os ligantes mais sensíveis a variações de temperatura.

## d) Índice de envelhecimento

O índice de envelhecimento (IE) é determinado em função de uma relação de viscosidades entre o ligante asfáltico, antes e após o envelhecimento simulado. Este índice de

envelhecimento, calculado após o envelhecimento RTFOT, é apresentado na Tabela 11 em termos de viscosidade a 135°C (Mastrofini e Scarsella, 2000).

**Tabela 11.** Mudanças na viscosidade após ensaio de envelhecimento RTFOT para os ligantes asfálticos modificados (Mastrofini e Scarsella, 2000).

<i>Amostras</i>	<i>IE</i>
<i>LA</i>	<i>31</i>
<i>LA 4% CLO</i>	<i>41</i>
<i>LA 4% SBS</i>	<i>70</i>
<i>LA 4% OVMT</i>	<i>45</i>
<i>LA 4% OMMT</i>	<i>42</i>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<i>40</i>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<i>35</i>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<i>38</i>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<i>37</i>

Os ligantes modificados por argilas e por nanocompósitos apresentaram-se mais resistentes ao processo de envelhecimento oxidativo do que o LA sem aditivo. Isto demonstra uma diminuição no aumento da consistência do LA, após processo de envelhecimento. A presença das argilas, bem como dos nanocompósitos, no LA garante que o mesmo pode ser aplicado e compactado sem sofrer alterações consideráveis de consistência.

#### **e) Temperatura de usinagem e compactação (TUC)**

Os parâmetros de usinagem e compactação foram estudados e os resultados são apresentados na Tabela 12. Segundo o DNIT (2004), a temperatura do ligante asfáltico empregado na mistura deve ser determinada, para cada tipo de ligante, em função da relação temperatura-viscosidade. A temperatura conveniente é aquela na qual o asfalto apresenta uma viscosidade situada dentro da faixa de 75 a 95 segundos Saybolt-Furol (DNER-ME 004, 1994), indicando-se, preferencialmente, a viscosidade de 85 a 95 segundos. Entretanto, a temperatura do ligante não deve ser inferior a 107°C e nem exceder os 177°C.

Verificou-se um aumento da TUC do ligante asfáltico para as amostras modificadas por meio de mistura física utilizando-se apenas organoargilas. Considerando-se a faixa de temperatura rotineiramente utilizada em campo (145 a 165°C), observa-se que o ligante modificado com organoargilas diminui os valores de TUC. Para a amostra modificada com SBS e nanocompósitos, os valores de TUC ficaram fora da faixa aceitável para uso do LA, com exceção do LA modificado com 4%SBSOVMT e 4%SBSOMMT. Logo, observa-se que as nanoargilas em estudo diminuem a temperatura de usinagem e compactação. Desta forma, os potenciais riscos relacionados quando se utilizam ligantes a altas temperaturas, por exemplo, as formações de fumos excessivos de asfaltos, serão reduzidos, possibilitando uma maior segurança operacional e uma menor oxidação do ligante.

**Tabela 12.** Valores de TCU para amostras estudadas.

<i>Amostra</i>	<i>TU (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>
<i>LA</i>	<i>153-160</i>	<i>142-145</i>
<i>LA 4% CLO</i>	<i>166-175</i>	<i>151-156</i>
<i>LA 4% OVMT</i>	<i>155-162</i>	<i>144-148</i>
<i>LA 4% OMMT</i>	<i>153-160</i>	<i>142-146</i>
<i>LA 4% SBS</i>	<i>Fora da faixa</i>	<i>Fora da faixa</i>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<i>146-148</i>	<i>Fora da faixa</i>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<i>Fora da faixa</i>	<i>Fora da faixa</i>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<i>168-176</i>	<i>155-157</i>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<i>167-175</i>	<i>153-156</i>

## f) DSR

### f.1.) TCU pelo método de Casola

Os parâmetros de usinagem e compactação foram, também, estudados utilizando-se o método Casola (Tabela 13). De acordo com este método, a presença das organoargilas manteve, praticamente, constante os valores de TUC para as amostras modificadas com argilas. Para a amostra modificada com SBS, a faixa de usinagem e compactação foi superior

às das demais amostras, porém dentro de valores aceitáveis (145 a 165°C) para a segurança e trabalhabilidade do material. Observou-se que a diferença entre o TU e TC não foi significativa, a não ser para LA modificado por OMMT. Os resultados da energia de ativação do fluxo (Ef), a partir de viscosidade rotacional dos LA modificados com OMMT, também eram diferentes dos outros LA modificados, sugerindo algumas propriedades diferentes, talvez na compatibilidade.

**Tabela 13.** Valores de TUC pelo método Casola para amostras estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>TU (°C)</i>	<i>TC (°C)</i>
<i>LA</i>	<i>152</i>	<i>142</i>
<i>LA 4% CLO</i>	<i>152</i>	<i>142</i>
<i>LA 4% SBS</i>	<i>160</i>	<i>146</i>
<i>LA 4% OVMT</i>	<i>155</i>	<i>142</i>
<i>LA 4% OMMT</i>	<i>169</i>	<i>156</i>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<i>155</i>	<i>145</i>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<i>159</i>	<i>145</i>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<i>157</i>	<i>144</i>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<i>171</i>	<i>158</i>

#### f.2.) Grau de desempenho (PG)

A especificação Superpave para ligantes asfálticos define o grau de desempenho (PG) com base em registros de temperaturas ambiente de estações meteorológicas, por um período mínimo de 20 anos. Calculam-se a média e o desvio padrão das temperaturas máximas do ar dos 7 dias consecutivos mais quentes do ano, e a média e o desvio padrão da temperatura mínima do ar do dia mais frio do ano. Posteriormente, são calculadas as temperaturas do pavimento. O grau de desempenho dos ligantes asfálticos varia em níveis, sendo que cada nível equivale a 6°C, tanto em altas como em baixas temperaturas, conforme ASTM D 6373 (2008). A Tabela 14 apresenta os valores de PG para as amostras estudadas.

O LA puro foi classificado com um PG 70, observando-se que os ligantes modificados 4% SBS, 2,5%SBSCLO, LA 4% SBSCLO – 5% e LA 4% SBSOVMT – 5% apresentaram um melhor desempenho em temperaturas altas quando comparados ao LA puro.

Os LAs modificados com os nanocompósito SBS/nanoargila apresentaram os melhores resultados em relação à resistência à formação de trilhas de roda (valores mais elevados de PG). A presença das argilas parece não causar mudanças no grau de desempenho do ligante.

**Tabela 14.** Grau de desempenho para as amostras estudadas.

<i>Amostras</i>	<i>PG</i>
<i>LA</i>	<b>70</b>
<i>LA 4% CLO</i>	<b>70</b>
<i>LA 4% SBS</i>	<b>76</b>
<i>LA 4% OVMT</i>	<b>70</b>
<i>LA 4% OMMT</i>	<b>70</b>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<b>82</b>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<b>82</b>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<b>76</b>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<b>82</b>

### f.3.) Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

O critério de tráfego da FHWA considera o valor de  $J_{nr}$  a 3200Pa e na temperatura máxima do PG do LA envelhecido a curto prazo (RTFOT). A Tabela 15 apresenta os resultados para o LA puro e modificado, envelhecidos em curto prazo e ensaiados na temperatura máxima do PG destes a 3200Pa (Domingos, 2011). As amostras 4% MMT e 2,5% SBS 2,5% MMT apresentam compliâncias não-recuperáveis maiores do que o valor máximo estipulado pela classificação ( $4,0kPa^{-1}$ ). Em virtude desta susceptibilidade elevada à deformação permanente, ambos os materiais não podem ser aplicados em pavimentos, logo não serão consideradas nesta discussão. As demais amostras, com exceção de 4% SBS, apresentam uma classificação de tráfego do tipo padrão (S), para o qual é especificado um número equivalente de passadas de um eixo padrão simples (ESAL) inferior a 10 milhões.

Para o caso das amostras LA 4% SBS, o tipo de tráfego adequado é do tipo pesado (H), para o qual o número equivalente de passadas de um eixo padrão simples é superior a 10 milhões e inferior a 30 milhões. Assim sendo, a mistura LA4% SBS é capaz de suportar um tráfego mais pesado do que as demais, fato este decorrente do menor valor de  $J_{nr}$  e, por consequência, da sua menor susceptibilidade à deformação permanente.

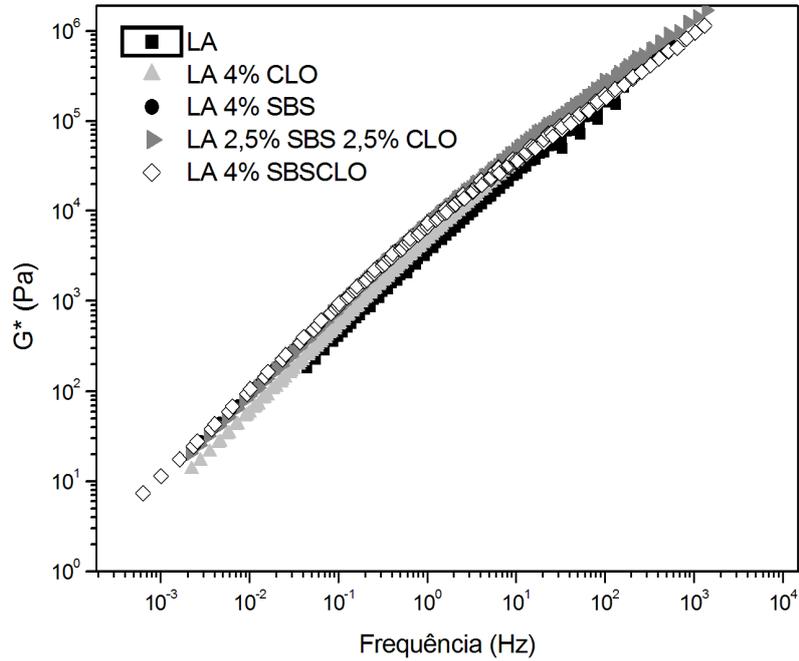
**Tabela 15.** Avaliação do desempenho pelo método MSCR.

<i>Amostras</i>	<i>MSCR (<math>J_{nr}</math>)</i>	<i>Classificação</i>
<i>LA</i>	<i>3,7</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% CLO</i>	<i>2,9</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% SBS</i>	<i>1,5</i>	<i>H</i>
<i>LA 4% OMMT</i>	<i>2,5</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% OVMT</i>	<i>2,8</i>	<i>S</i>
<i>LA 2,5% SBS/CLO</i>	<i>3,6</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% SBS/CLO5%</i>	<i>3,4</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% SBS/OMMT5%</i>	<i>3,5</i>	<i>S</i>
<i>LA 4% SBS/OVMT5%</i>	<i>3,1</i>	<i>S</i>

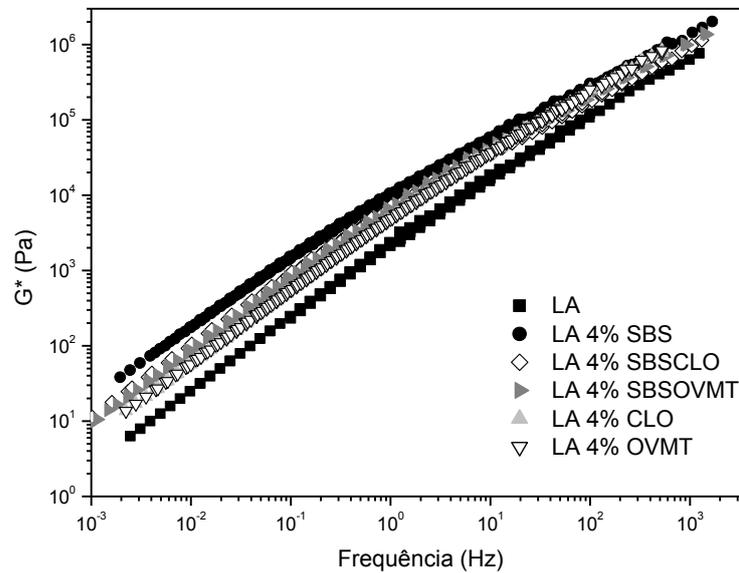
#### f.4.) Curva mestra

A dependência da frequência de  $G^*$  para os ligantes investigados é mostrada nas Figuras 32 e 34, as quais apresentam as curvas mestras de  $G^*$  na temperatura de 25°C. Para todos os ligantes modificados, há um aumento da resistência à deformação ( $G^*$  reflete a rigidez total) quando comparados ao ligante puro. Este efeito é mais pronunciado com frequências baixas (equivalente a altas temperaturas), em que a rede formada pelo polímero SBS é dominante. Em frequência elevada (equivalente a baixas temperaturas), há uma redução no parâmetro  $G^*$  para a amostra LA 4% SBS, quando comparado às demais amostras, sendo este comportamento mais próximo do LA. Observa-se que a presença das nanoargilas desloca a curva do módulo complexo para valores intermediários entre os da mistura LA 4% SBS e os do LA puro.

**Figura 32.** Curva mestra  $G^*$  para as amostras LA, CLO, SBS, 2,5SBS2,5CLO, SBSCLO.



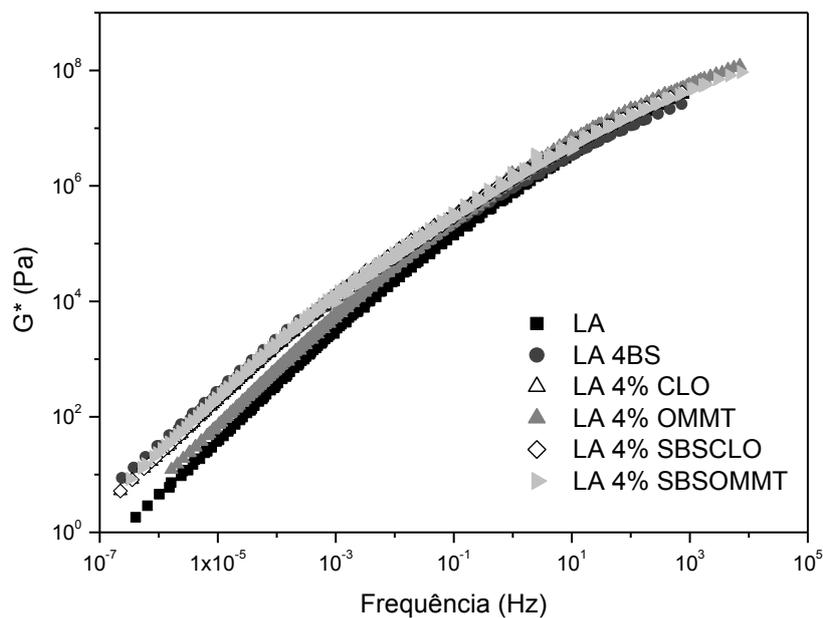
**Figura 33.** Curva mestra  $G^*$  para as amostras SBS, SBSCLO, SBSOVMT, CLO e OVMT.



Quando analisamos os LA modificados por CLO, OMMT, SBSCLO e SBSOMMT (Figura 34), observamos que há um aumento na resistência à deformação, quando comparados com o LA puro. Este efeito é mais pronunciado a baixas frequências

(equivalentes a altas temperaturas). As amostras SBSOMMT, SBSCLO e SBS comportaram-se de forma análoga, o que sugere que a adição de SBS e a combinação SBS/nanoargila podem resultar em efeitos semelhantes no que diz respeito à rigidez, especialmente a temperaturas elevadas, nas quais a rede de polímero SBS é dominante. Não há efeito reológico ( $G^*$ ) significativo quando CLO e OMMT são adicionados, em relação ao LA puro.

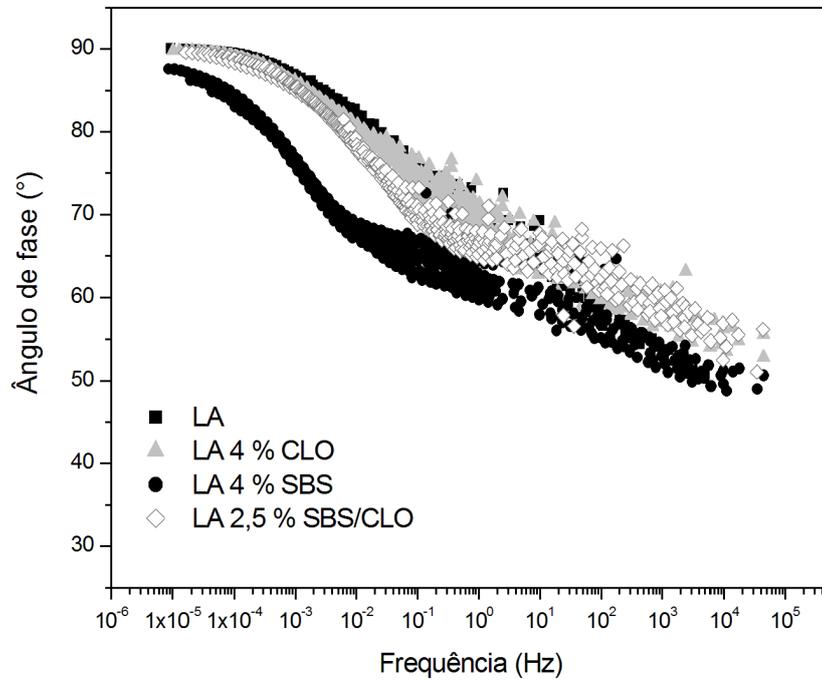
**Figura 34.** Curva mestra  $G^*$  para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCLO,4% e SBSOMMT.



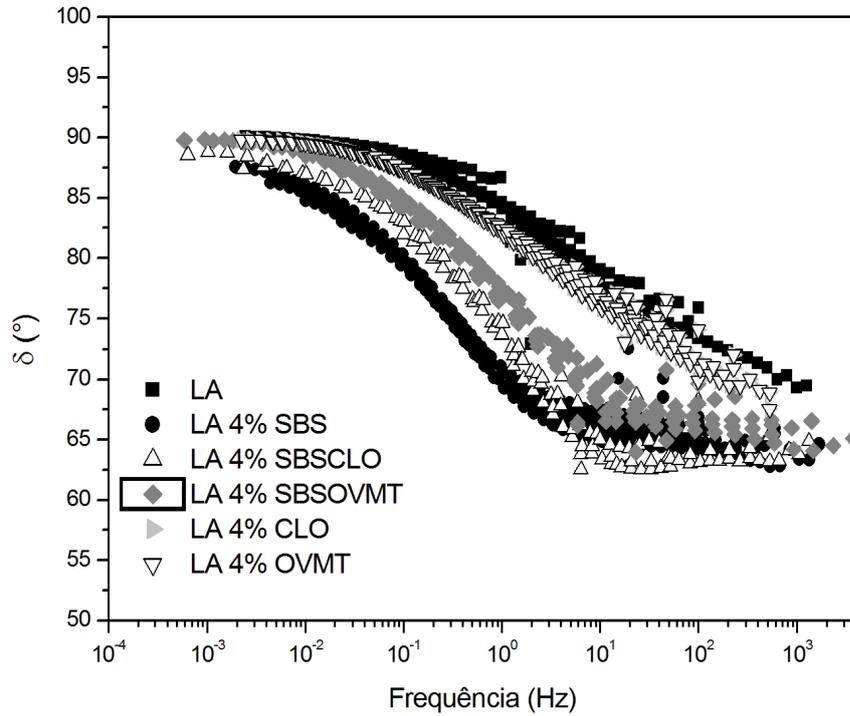
O ângulo de fase ( $\delta$ ), como uma função da frequência para as amostras estudadas, é apresentado em forma de curvas mestras nas Figuras 35 a 37. Observa-se que a incorporação do SBS e das argilas organicamente modificadas ao ligante asfáltico ocasiona uma diminuição de  $\delta$ , proporcionando-lhe uma maior elasticidade. O comportamento do ligante modificado pelos nanocompósitos SBSCLO-5%, SBSOVMT-5% e SBSOMMT-5% apresenta-se superior, quando comparado ao do ligante modificado com 4% SBS, bem como o do LA puro, mostrando o potencial do produto desenvolvido. Este comportamento representa uma melhoria na resposta elástica, em comparação aos LA modificados apenas com CLO, OVMT e OMMT e, também, ao ligante não modificado. Pode ser também observada a ocorrência de um platô  $\delta$  em frequência intermediárias, indicando a presença de uma rede elástica de polímero nas amostras SBS modificadas (GIANNELIS *et al.*, 1999). A

semelhança das curvas de  $\delta$  como uma função da frequência, ao longo de todo o intervalo, sugere que a interação molecular entre os aditivos e o LA é muito semelhante.

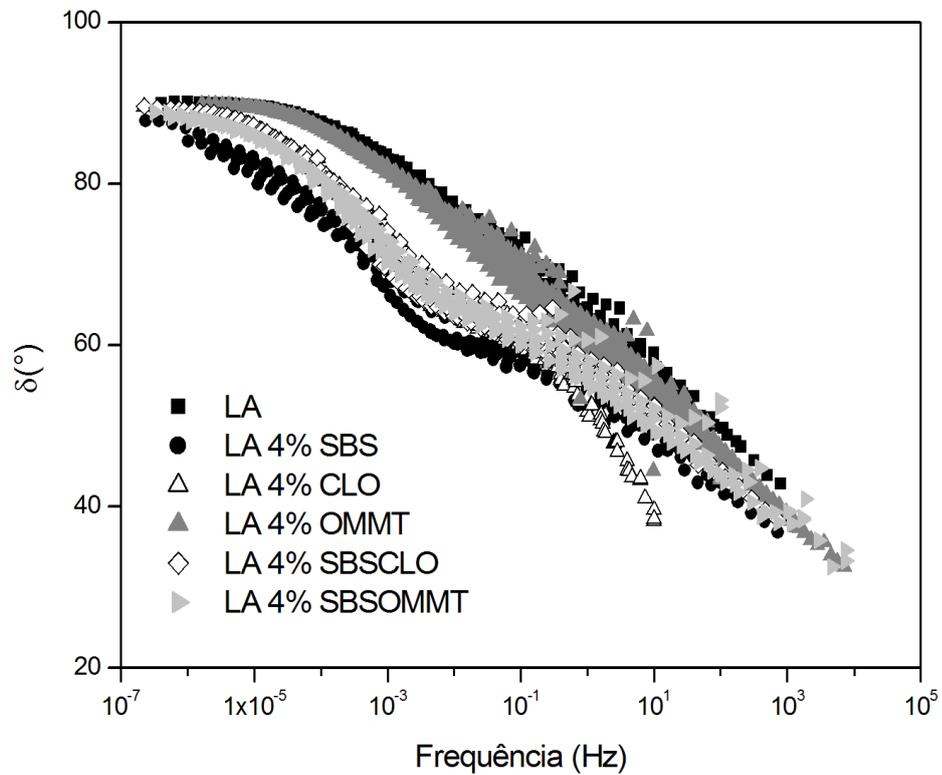
**Figura 35.** Curva mestra delta para as amostras CLO, SBS e 2,5 SBS/CLO.



**Figura 36.** Curva mestra delta para as amostras SBS, SBSCL0, SBSOVMT, CLO e OVMT.

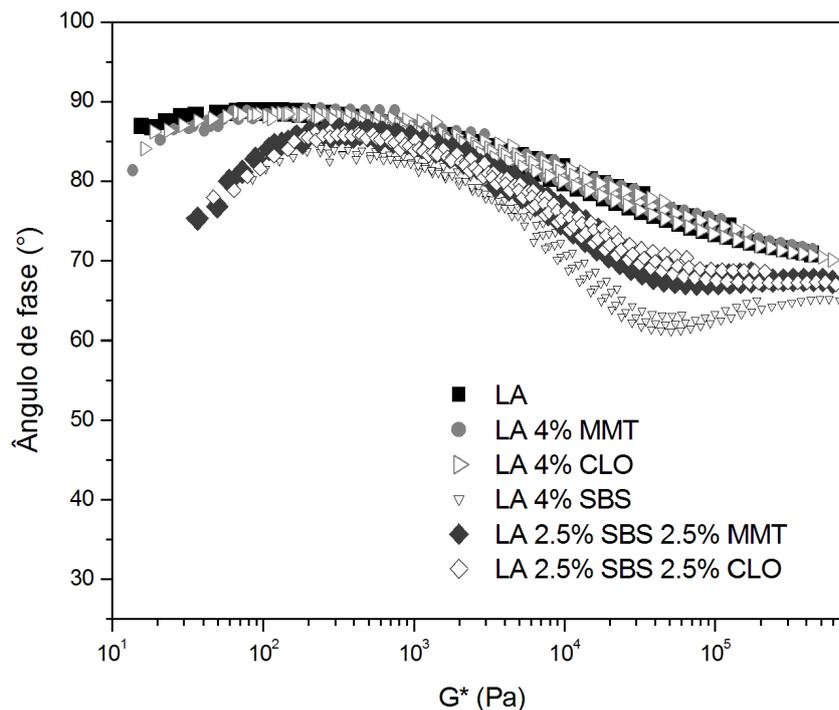


**Figura 37.** Curva mestra delta para as amostras SBS, CLO, OMMT, SBSCL0 e SBSOMMT.



O efeito de SBS, SBS/OVMT5% e SBS/CLO5% na modificação no módulo complexo  $G^*$  e no ângulo de fase ( $\delta$ ) são mostrados nos diagramas Black, um gráfico de ângulo de fase ( $\delta$ ) versus módulo complexo ( $G^*$ ), não contendo nenhuma temperatura ou frequência de referência (Figura 38).

**Figura 38.** Diagrama Black para as amostras estudadas.



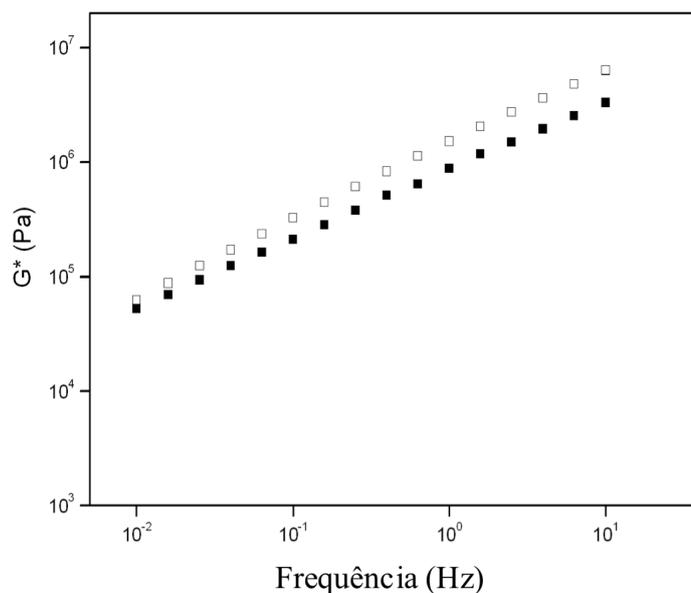
Os diagramas Black foram produzidos para comparar o desempenho reológico da argila organofílica OMVT, em relação à comercial Cloisite 20<sup>a</sup>, como um aditivo para o ligante modificado por SBS. Efeitos causados pela modificação são destacados por estes diagramas. O comportamento das curvas (LA puro e modificados) apresentaram o mesmo padrão - curvas Black, diferindo apenas na magnitude dos parâmetros. A modificação é mais significativa para temperaturas intermediárias (equivalente a frequências de 104Pa a 106Pa). Em valores de rigidez baixas (altas temperaturas), não são observadas diferenças significativas.

#### f.5.) Estabilidade à estocagem

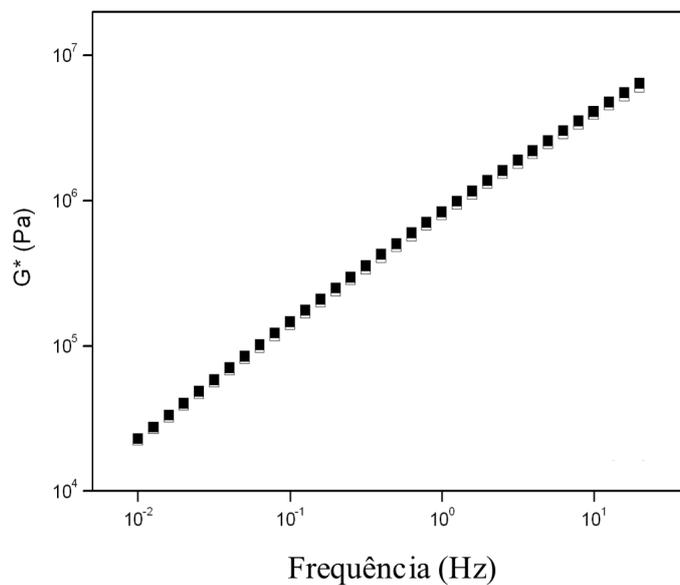
A separação de fases foi medida, a 60°C, em amostras retiradas do topo e do fundo do tubo de ensaio. O parâmetro reológico utilizado foi obtido a partir de  $G^*$ . As Figuras 39 a 44 mostram os resultados de  $G^*$ , em função da frequência de antes e depois da armazenagem das amostras modificadas.  $G^*$  da amostra inferior tornou-se maior do que a da superior. Isto é uma consequência da instabilidade causada pela diferença de densidade entre o copolímero de SBS e o ligante.

Para o LA modificado com 4% SBS (Figura 39), observam-se alterações, no parâmetro  $G^*$ , nas amostras do topo e do fundo. Neste caso, o  $G^*$  da amostra do fundo tornou-se mais alto do que o da parte superior, o que sugere uma separação de fases. A partir do comportamento reológico observado nas Figuras 40 a 42, não há diferença nas curvas de  $G^*$ , das amostras do topo e das amostras de fundo, quando CLO, OVMT e OMMT são adicionadas. Há uma nítida diferença no parâmetro reológico  $G^*$  dos nanocompósitos (Figuras 43 e 44). Parece que o nanocompósito SBS/CLO5% apresentou a melhor compatibilidade com o LA do que o nanocompósito de SBS/OMMT5%, que claramente induz uma separação de fases. A separação de fases é uma consequência da instabilidade provavelmente causada pela diferença de densidade entre o SBS/OMMT5% e o LA.

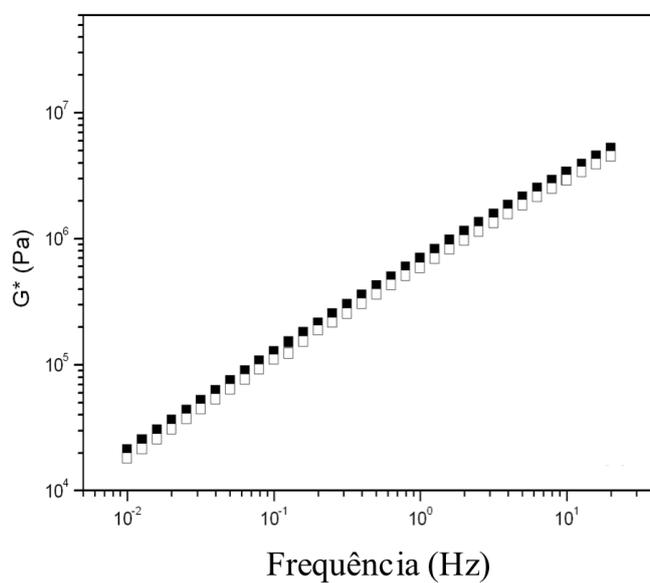
**Figura 39.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBS.



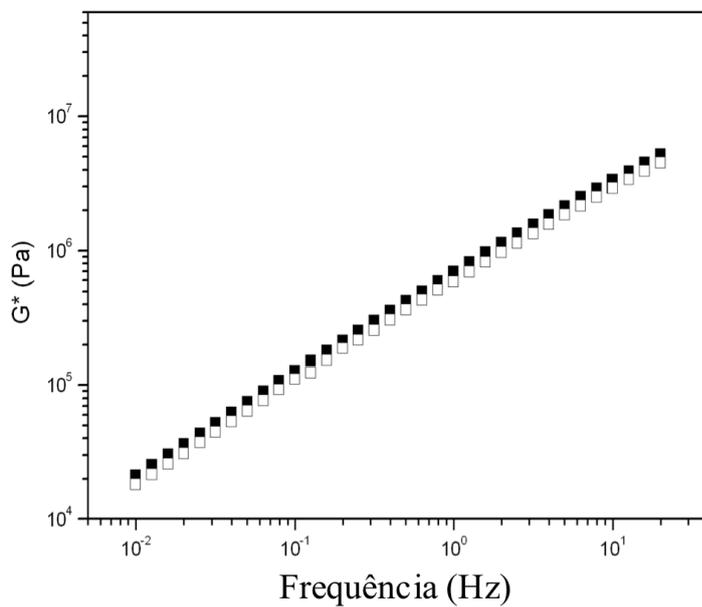
**Figura 40.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%CLO.



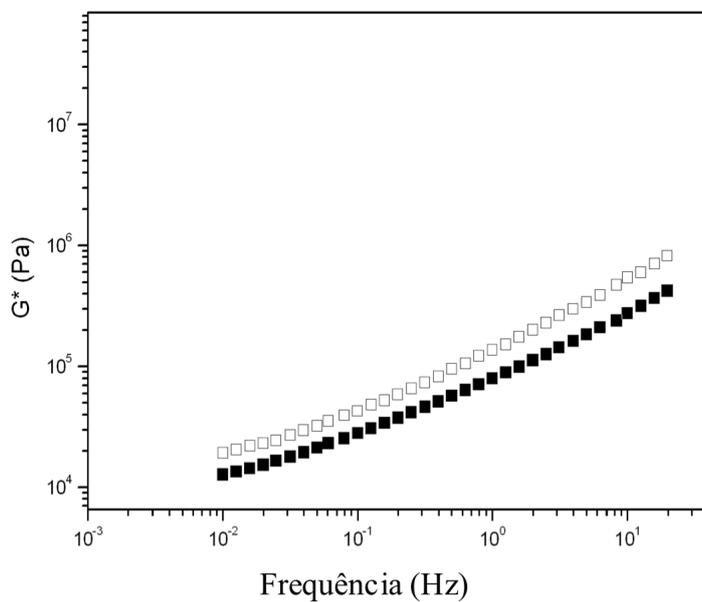
**Figura 41.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%OVMT.



**Figura 42.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%OMMT.



**Figura 43.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBSOMMT-5%.



**Figura 44.**  $G^*$  em função da frequência a 25°C (■)Topo e (□)Fundo – LA 4%SBSCLO-5%.

## 7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

---

A adequação da metodologia para a organofilização da vermiculita apresentou um resultado satisfatório. Observou-se a partir dos padrões de difração de raios-x, um aumento do espaçamento interlamelar da VMT permitindo a fusão do copolímero de SBS. Através da análise das curvas mestras, construídas à temperatura de referência de 25°C, verificou-se um efeito positivo sobre a incorporação de SBS na elasticidade e resistência à deformação do LA. Notou-se também que o LA modificado por 4% dos nanocompósitos (SBS/CLO5% e SBS/OVMT5%) apresentaram um comportamento próximo ao LA modificado com 4% de SBS, o que confirma que a adição de argila organicamente modificada ao LA na forma de um nanocompósito leva a uma considerável economia na quantidade de polímero utilizada.

De acordo com os resultados na análise térmica, observa-se uma diminuição da emissão de substâncias voláteis do LA modificado pela composição SBS/argila, quando comparado ao LA puro. Este resultado sugere que a combinação argila/polímero tem uma característica de retardamento de chama. Nanocompósitos formados por polímeros e argilas modificadas organicamente são economicamente viáveis e podem melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do LA. Esta melhoria contribui para um aumento na estabilidade de armazenamento, maior resistência e susceptibilidade térmica. Com os resultados de estabilidade a estocagem observou-se que a presença das argilas diminui a diferença de densidade entre o polímero e a argila, tornando-se assim, uma mistura mais estável, sob condições de armazenamento. De acordo com a classificação MSCR, a maioria das amostras estudadas apresenta perfil adequado para serem utilizadas em pavimentos que requerem menos de 10 milhões de passadas de eixo padrão.

Comparando a modificação do LA com 4% de SBS e 4% SBS/nanoargilas, parece possível uma combinação de nanoargila/polímero, resultando em economias no teor de polímero, que pode ser econômica e ambientalmente interessante.

### 7.1. Recomendações para Pesquisas Futuras

Tendo em vista os resultados obtidos nesta tese, a autora sugere que sejam realizados os seguintes estudos:

- Analisar os nanocompósitos por meio de microcopia de transmissão, com o intuito de comprovar a formação de um nanocompósito;
- Estudo do envelhecimento em ligantes asfálticos modificados por nanocompósitos, a fim de elucidar a influência desse agente modificador frente a este processo;
- Avaliar o comportamento mecânico de misturas asfálticas preparadas com nanocompósitos, por meio ensaios dinâmicos para análise da resistência a deformação permanente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- AHMED, R.; NEHAL, S. (2005) Mater. Sci. Eng. A, 399, 368.
- AIREY, G. D. (2003) Fuel 82 1709-1719.
- ALEXANDRE, M. ; DUBOIS, P. (2000) Mater. Sci. Eng. A., 28, 1.
- ALENCAR, A. E. V.; BRINGEL, R. M.; LUCENA, M. C. C.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. (2006) Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. 18º Encontro de Asfalto. Rio de Janeiro/RJ.
- ALENCAR, A.E.V. (2009) Avaliação do uso de polímero eva, resíduo da indústria de calçados (evar) e aditivos no desempenho reológico de ligante asfáltico de petróleo. Tese de doutorado, Fortaleza, Ceará.
- ALENCAR, A. E. V.; BRINGEL, R. M.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. (2007) XI International Macromolecular Colloquium and the 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Gramado-RS, Brasil.
- ALMEIDA, S. A. (2010) Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poli(l-lactídeo) e Nanopartículas de Argila Sódica, Argilas Organofílicas e Óxidos de Sílica, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ALONSO, S.; MEDINA-TORRES L.; ZITZUMBO, R.; AVALOS, F. (2010) J Mater Sci, 45, 2591.
- AO, N.J.; WANG, Q.; ZHANG, Y. (2003) China Synth. Rubber Ind, 26, 65.
- ASTM D4402 (1987) Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D5 (2005) Annual Book of Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D36 (2000) Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus). American Society for Testing and Materials.
- ASTM D2872 (2004) Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing and Materials.
- ASTM D6373 (1999) Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 113 (1999) Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials. American Society for Testing and Materials.

- ASTM D2042 (2001) Standard Test Method for Solubility of Asphalt Materials in Trichloroethylene. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D70 (1999) Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). American Society for Testing and Materials.
- ASTM D7405 (2008) Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer<sup>1, 2</sup>. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D92 (2001) Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup. American Society for Testing and Materials.
- BAHIA, H. U.; HISLOP, W. P.; ZHAI, H.; RANGEL, A. (1998) *J Assoc Asphalt Pav*, 67.
- BAHIA, H. U. (2004) *Modeling of Asphalt Concrete*, McGraw-Hill, 11.
- BERNUCCI, L. L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. (2010) *Pavimentação Asfáltica - Formação Básica para Engenheiros*. Rio de Janeiro.
- BOTARO, V. R. ; R. JUNIOR, F.; CERANTOLA, A. E. (2005) In: *Congresso Brasileiro de Polímeros-CBPol, Anais do 8 Congresso Brasileiro de Polímeros*, 1, 34.
- BRINGEL, R.M. (2007) *Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos-Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, Brasil.
- CARCER, I. A.; MASENGOSA, R. N.; VINAS, M. T.; SALON, C.; PROLONGO, M. G.; CONTRERAS, V.; BARCELÓ, F.; PAEZ, A. (2014) *Constr Build Mater*, 52, 245.
- CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A. (2008) *Geociências. Revista Escola de Minas*. 61, 1, 97.
- CHIGWADA, G.; JIANG, D.D. E.; WILKIE, C.A. (2005) *Thermochim. Acta*, 436, 113.
- CHEUNG, C. Y.; CEBON, D. (1997) *J Rheol*, 41, 45.
- CNT - CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (2013), *Relatório Gerencial*.
- COELHO, A.C.V.; SANTOS, P. S.; E SANTOS, H. S. (2007) *Química Nova*, 30, 1.
- COE, D. S.; CUI, H. Z. (2001) *Determinación de la Energia de Activación de Flujo en Ligantes Asfálticos*. Idaho Asphalt Supply, Inc. Nampa, Idaho, USA, p. 10.
- COLLINS, J. H.; BOULDIN, M. G.; GELLES, R.; BERKER, A. (1991) *J Assoc Asphalt Pav*, 60, 43.

- COUTINHO R. P. (2012) Utilização da Parte Fina de Misturas Asfálticas para Avaliação do Dano por Fadiga, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.
- DESSOUKY, S.; CONREARAS, D.; SANCHEZ, J.; PAPAGIANNAKIS, A. T.; ABBAS, A. (2013) *Constr Build Mater*, 38, 214.
- DNER-ME 004 (1994) Materiais Betuminosos- Determinação da viscosidade Saybolt-furol a alta temperatura. DNIT – Departamento de infraestrutura de transportes (2004) Norma 032- ES.
- DOMINGOS, M. D. I. (2011) Caracterização do comportamento fluência- recuperação de ligantes asfálticos modificados virgens e envelhecidos, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; HOFF, S. (2008) 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- FERNANDES, P. R. N. (2007) Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- FERRY, J. D. (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York.
- FRANZEN, M. R.; TRUMBORE, D. C. (2000) *Environ Sci Technol*, 34, 12, 2582.
- FU, H.; LEIDONG, X.; MING, Y.; YAO, S. (2007) *Constr Build Mater*, 21, 1528.
- GALOOYAK, S. S.; DABIR, B.; NAZARBEGYI, A. E.; MOEINI, A. (2010) *Constr Build Mater*, 24, 300.
- GIANNELIS E. P.; KRISHNA M. R.; MANIAS, E. (1999) *Adv Polym Sci* 1999; 138.
- GIULIANI, F.; MERUSI, F.; FILIPPI, S.; BIONDI, D.; FINOCCHIARO, M. L.; POLACCO, G. (2009) *Fuel*, 88, 1539.
- GOODRICH, J. L. (1991) *J Assoc Asphalt Pav*, 60, 80.
- GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M.E.; SANTAMARÍA; A.; GARCÍA-MORALES , M.; NAVARRO, F.J.; PARTAL, P. (2004) *Eur Polym J*, 40, 2365.
- GONZÁLEZ, V.; MARTÍNEZ-BOZA, F. J.; GALLEGOS, C.; PÉREZ-LEPE, A.; PÁEZ, A. (2012) *Fuel Process Technol*, 95, 137.
- GORKEM, C.; SENGOZ, B. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 2227.
- GULTEK, A.; SECKIN, T. E ONAL, Y. (2001) *J Appl Polym Sci*, 81, 512.

- HASEGAWA, N.; KAWASUMI, M.; KATO, M.; USUKI, A. AND OKADA, A. (1998) *J Appl Polym Sci*, 67, 87.
- HUANG, H.C.; LEE, J. F.; CHAO, H.-P.; YEH, P.W.; YANG, Y. F.; LIAO, W. L. (2005) *J Colloid Interface Sci*, 286, 127.
- JAHROMI, S. G.; KHODAII, A. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 2894.
- JAHROMI, S. G.; ANDALIBIZADE, B.; VOSSOUGH, S. (2010) *Arab J Sci Eng*, 35,1B, 89.
- KAUFHOLD, S.; DOHRMANN, R.; UFER, K.; MEYER, F.M. (2002), *Appl Clay Sci*, 22, 145.
- KIERSNOWSKI, A.; DABROWSKI, P.; BUDDE, H.; KRESSLER, J.; PIGLOWSKI J. (2004) *Eur Polym J*, 40, 2591.
- KRISHNAN, J. M.; RAJAGOPAL, K.R.(2005) *Mech Mater*, 37, 1085.
- LAMONTAGNE, J.; DUNAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. (2001). *Fuel*, 80, 483.
- LARSEN, O. R.; MOEN, R. C.; KOENDERS, B. G .W. (2004) 3th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Vienna, Paper 137.
- LARSEN, D. O.; ALESSANDRINI, J. L.; BOSCH, A.; CORTIZO, M. S. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 2769.
- LEE, E. C; MIELEWSKI, D. F; BAIRD, R. J. (2004) *Polym Eng Sci*, 44, 1773.
- LEE, J. J.; CHOI, J.; PARK, J. W. (2002) *Chemosphere*, 49,1309.
- LEITE, L. F. M. (1999) *Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.*
- LESUEUR, D. (2009) *Adv Colloid Interfac*, 145, 42.
- LESUEUR, D.; GERARD, J. F.; CLAUDY, P.; LETOFFE, J. M.; MARTIN, D.; PLANCHE, J. P. (1996) - *J Rheol*, 405, 813.
- LOEBER, L.; MULLER, G.; MOREL, J.; SUTTON, O. (1998) *Fuel*, 77,1443.
- LIMA, C. S. (2008) *Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará.*
- LIMA, C. S.; TOMÉ, L. G. A.; FILHO, C. M. S. O.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; (2006) *Aging studies of asphalt–rubber binder. Asphalt Rubber Conference.*
- LIU, G.; NIELSEN, E.; KOMACKA, J.; GREET, L.; VAN DE VEN, M. (2014) *Constr Build Mater*, 51, 244.

- LU, X.; ISACSSON, U. (1997) - Mater Struct, 30, 618.
- LU, X.; ISACSSON, U. (1999) Polymer, 34, 3737.
- LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. (2004) XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET.
- LUCENA, M. C. C. (2005) Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará.
- MARTINS, A. B. FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. (2007) 4º PDPETRO.
- MASSON, J. F.; COLLINS, P.; ROBERTSON, G.; WOODS, J. R. (2003), Energ Fuel, 173, 714.
- MASSON J. F.; PELLETIER L.; COLLINS P. (2006). *Report of National Research Council Canada (NRCC)*, 43, 151.
- MASTROFINI, D.; SCARSELLA, M. (2000) Fuel 79,1005.
- MENEGHETTI, P.; QUTUBUDDIN, S. (2006) Thermochim Acta, 442, 74.
- MIGNONI, L. M. (2008) Síntese, caracterização e aplicações de nanocompósitos polímero-argila. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- MORALES, M. G.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J. (2004) Fuel, 83, 31.
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; BOZA, F. M.; GALLEGOS, C. (2004) Fuel, 83, 2041.
- NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M.; MARTÍN-ALFONSO, M. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; BORDADO, J. C. M.; DIOGO, A. C., (2009) J Ind Eng Chem, 15, 458.
- NETO, S. A. D.; FARIAS, M. M.; PAIS, J. C.; SOUSA, J. B. (2003) 12º Reunião de Pavimentação Urbana, Aracajú. Sergipe.
- NOH, M.W.; LEE, D.C. (1999) Polym Bull, 42, 619.
- OGATA, N.; KAWAKAGE, S.; OGIHARA, T. (1997) J. Appl Polym Sci, 66, 573.
- OSMAN, M.A., (2006) J. Mater Chem, 16, 3007.
- OUYANG, C.F.; WANG, S.F.; ZHANG, Y. E ZHANG, Y.X. (2005) Polym Degrad Stabil, 87, 309.
- OUYANG, C.F.; WANG, S.F.; ZHANG, Y. E ZHANG, Y.X. (2006) Eur Polym J, 42, 446.

- OZAWA, T. (2000) *Thermochim Acta*, 356,173.
- PAMPLONA, T. F.; AMONI, B. C.; ALENCAR, A. E. V.; LIMA, A. P. D.; RICARDO, N. M. P. S.; SOARES, J. B.; SOARES, A. S. (2012) *J. Braz Chem Soc*, 23, 639.
- PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. (1997) *Fundamentals of Polymer Science – An Introductory Text*. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA.
- PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. (1999) *Fuel*, 78,1.
- PERALTA, J.; SILVA, H. R. M. D.; HILLIOU, L.; MACHADO, A. V.; PAIS, J.; WILLIAMS, R. C. (2012) *Constr Build Mater*, 36. 557.
- PEROTTI, G.F.; BARUD, H.S.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L.; CONSTANTINO, V.R.L. (2011) *Polymer* 52, 157.
- PFEIFFER, J. P.; VAN DOORMAL, P. M. (1936) *J Inst Petrol*, 22, 414.
- POLACCO, G.; VACIN, O. J.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. (2003) *Appl Rheol*, 13, 118.
- POLACCO, G.; MUSCENTE, A.; BIONDI, D. E SANTINI, S. (2006) *Eur Polym J*, 42, 1113.
- POLACCO, G.; KRÍŽ, P.; FILIPPI, S.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ZANZOTTO, L. (2008) *Eur Polym J*, 44, 3512.
- RAY, S.S.; OKAMOTO, M. (2003) *Prog Polym Sci*, 28, 1539.
- REDDING, A.Z.; BURNS, S.E.; UPSON, R.T.; ANDERSON, E.F. (2002) *J Colloid Interf Sci*, 250, 261.
- ROMERO-SÁNCHEZ, M. D.; PASTOR-BLAS, M. M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.; WALZAK, M. J. (2005), *Int J Adhes Adhes*, 25, 358.
- SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; JAMA, C.; BELLAYER, S. (2008) *Polym Degrad Stabil*, 93, 2019.
- SAMYN, F.; BOURBIGOT, S.; JAMA, C.; BELLAYER, S.; NAZARE, S.; HULL, R.; CASTROVINCI, A.; FINA, A.; CAMINO, G. (2008), *Eur Polym J*, 44, 1642.
- SANTOS, S. S. G. (2012) *Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil.
- SANTOS, P. S. (1989) *Ciência e Tecnologia das Argilas*. 2.ed. v.1.São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda.

- SANTOS, C.P.F., MELO, D.M.A., MELO, M.A.F. E SOBRINHO, E.V. (2002). *Cerâm*, 48, 308, 178.
- SENGOZ, B.; ISIKYAKAR, G. (2008) *Constr Build Mater*, 22, 1897.
- SENGOZ, B.; TOPAL, A.; ISIKYAKAR, G. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 1986.
- SHELL. *The Shell bitumen handbook*. (2003) 5. ed. Cambridge.
- SHRP (1994) *Strategic Highway Research Program A-410. Superior Performing Asphalt Pavements (Superpave): The Product of SHRP Asphalt Research Program*. National Research Council. Washington/DC.
- TIEN, Y.I. E WEI, K.H. (2002) *J. Appl Polym Sci*, 861, 741.
- TOMÉ, L. G. A.; ALENCAR, A. E. V.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; SANTANA, H. B. (2012) 2nd International Symposium on Asphalt Pavements & Environment, Fortaleza.
- TOMÉ, L. G. A.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A.; SANTANA, H. B. (2012) 18º RPU - Reunião de Pavimentação Urbana, São Luís. 18º RPU - Reunião de Pavimentação Urbana.
- TOMÉ, L. G. A. (2010) *Avaliação Química e Reológica do Ligante Asfáltico Modificado por Elvaloy*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.
- TOMÉ, L. G. A., SOARES, J. B., LIMA, C. S., SOARES, S. A. (2006) 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia SP.
- TOMÉ, L. G. A., LIMA, C. S., SOARES, J. B., VALLENTIN, A. E. A., LUCENA, M. C. C. (2006) XIX ANPET - Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, Recife.
- TOPAL, A.; SENGOZA, B.; KOK, B. V.; YILMAZ, M.; DOKANDARI, P. A.; ONER, J.; KAYA, D.; (2014) *Constr Build Mater*, 57, 30, 34.
- TOPAL, A. (2010) *Fuel Process Technol*, 91, 45.
- THODESEN, C.; SHATANAWI, K.; AMIRKHANIAN, S.; BRIDGES, W. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 1922.
- TRINDADE T.; ESTEVES A. C. C.; TIMMONS A. B. (2004) *Química Nova*, 27, 798.
- TSEN, C.R.; WU, J.Y.; LEE, H.Y.; CHANG, F.C. (2001) *Polymer*, 42, 10063.
- US Patent Application 20070221095).
- UGARTE, J. F. O.; MONTE, M. B. M. (2005) *Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 38 (Série Tecnologia Ambiental, 34).

- WANJALE, S. D.; JOG, J. P. (2003) *J. Appl Polym Sci*, 90, 3233.
- WANG, S. F.; ZHANG, Y. (2003) *Polym & Polym Compos*, 11, 85.
- WANG, Y.P.; LIU, D.J.; GAO, J.M. (2006) *Polym & Polym Compos*, 14, 403.
- WEIMER, M.W.; CHEN, H.; GIANNELIS, E.P.; SOGAH, D.Y. (1999) *J Am Chem Soc*, 121, 1615.
- WONG, W-G; LI, G. WONG, W-G; LI, G. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 2504.
- YAO, H.; YOU, Z.; GOH W. S.; LEE, C. H.; YAP, Y. K.; SHI, X. (2012) *Constr Build Mater* 38, 327.
- YILDIRIM, Y. (2007) *Constr Build Mater*, 21, 66.
- YOU, Z.; MILLS-BEALE, J.; FOLEY, J. M.; ROY, S.; ODEGARD, G. M.; DAI, Q.; GOH, S. W. (2010) *Constr Build Mater*, 23, 3398.
- YU, J.; WANG, X.; KUANG, D.; ZHANG, H. (2009) *Journal of Wuhan University of Technology- Mater Sci Eng Ed*, 24, 673.
- YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. (2007) *Mater Sci Eng*, 447, 233.
- YU, J-Y; FENG, P-C; ZHANG, H-L; WU, S-P. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 2636.
- XIE, W.; HWU, J.M.; YIANG, G.J.; BUTHELEZI, T.M.; PAN, W.P. (2003) *Polym Eng Sci*, 43, 214.
- XU, J.; LI, R.; XU, Y.; MENG, Y. (2005) *Eur Polym J*, 41, 881.
- XUE, Y.; WU, S.; CAI, J.; ZHOU, M.; ZHA, J. (2014) *Constr Build Mater*, 56, 7.
- ZHANG, J.; WANG, J.; WU, Y.; WANG,Y.; WANG, Y. (2008), *Constr Build Mater*, 22, 1820.
- ZHANG, B.; XI, M.; ZHANG, D.; ZHANG, H.; ZHANG, B. (2009) *Constr Build Mater*, 23, 3112.
- ZHANG, H.; SHI, C.; HAN, J.; YU, J. (2013) *Constr Build Mater*, 40, 1151.
- ZHU, J.;BIRGISSON, B.; KRINGOS, N. (2014) *Eur Polym J*, 54, 18.