

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ANDRÉ GUSTAVO BANJA

**RESISTÊNCIA À FOTODEGRADAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO ADITIVADO
COM CAL HIDRATADA**

**BELO HORIZONTE
2015**

ANDRÉ GUSTAVO BANJA

**RESISTÊNCIA À FOTODEGRADAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO ADITIVADO
COM CAL HIDRATADA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFMG como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Mercês Reis de Castro

Coorientadora: Profa. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins (DEQ/UFMG)

Coorientadora: Dra. Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo (DER-Departamento de Estradas De Rodagens do Estado de Minas Gerais)

**BELO HORIZONTE
2015**

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a DEUS por me iluminar e guiar meus passos até aqui; aos meus pais, irmão, esposa e filha, pela linda família e pelo suporte emocional.

Agradeço à Dra. Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo pelo companheirismo, ensinamentos práticos e teóricos dos pavimentos asfálticos.

Agradeço às Professoras Vanessa de Freitas Cunha Lins e Maria das Mercês Reis de Castro pela orientação e amizade.

Agradeço ao professor Dr. Roberto Luiz Moreira pelos ensinamentos e pelas análises de FTIR.

Agradeço ao Getúlio Francisco Manoel pelo fornecimento e pelas análises do Cimento Asfáltico de Petróleo utilizado nesse estudo.

Agradeço a Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite pelo apoio e por nos ajudar a tornar esse trabalho possível.

Aos amigos da GERDAU OURO BRANCO: Marques, Reginaldo, Ana, Majela, Mauro Lúcio, Curty, Jansenn e Jonas.

A GERDAU S.A. pelo incentivo ao meu aperfeiçoamento profissional.

RESUMO

Foi realizado o estudo do envelhecimento em câmara de intemperismo do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP), aditivado com cal hidratada em diversas concentrações. Os ligantes asfálticos com adição de cal foram envelhecidos utilizando-se o método de RTFOT (Rolling Thin Filme Oven Test) para simular o envelhecimento durante a usinagem da mistura asfáltica e posteriormente colocados na câmara de intemperismo na qual é simulado o envelhecimento por radiação de xenônio e umidade. Os tempos de envelhecimento utilizados na câmara foram 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 horas. O envelhecimento oxidativo das misturas asfálticas foi avaliado a partir dos espectros no infravermelho pelo método de ATR (Attenuated Total Reflectance). A composição química dos ligantes foi analisada por meio do fracionamento. Os ligantes modificados com a concentração de 10% em massa de cal hidratada apresentaram a melhor performance baseado nos testes de índice carbonila, estabilidade a estocagem e índice de instabilidade coloidal.

Palavras-chave: Ligantes asfálticos, fotodegradação, intemperismo, cal hidratada, RTFOT, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

ABSTRACT

The study of ageing of asphalt cement (CAP 50/70) provided by Gabriel Passos Refinery (REGAP) and modified by incorporation of hydrated lime in different concentrations was performed. The asphalt binders modified with hydrated lime were aged using the RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) method to simulate aging during the asphalt mixture machining and subsequently they were placed in the weathering chamber in which the aging is simulated by xenon radiation and humidity. The ageing times were 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 and 250 hours. The asphalt mixtures oxidative ageing was evaluated using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) by ATR method (Attenuated Total Reflectance). The chemical composition was performed by SARA fractionation. The modified binders with a concentration of 10% (mass) of hydrated lime showed the best performance among the modified binders studied by measuring the carbonyl index, storage stability and colloidal stability index.

Keywords: Asphalt cement, photodegradation, weathering, hydrated lime, RTFOT, Fourier Transform Infrared Spectroscopy.

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

η	Viscosidade
δ	Ângulo de Fase
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society of Tests and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
BS	Bright Stock
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo ou Betume ou Ligante
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
G^*	Módulo Complexo de Cisalhamento
GOP	Gasóleo Pesado de Vácuo
GOR	Gasóleo Intermediário de Vácuo
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
HMA	Hot Mix Asphalt ou CBUQ
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
ITS	Indirect Tensile Strength
ITFT	Indirect Tensile Fatigue
NMN	Argila manométrica não modificada por polímero
NPA	Neutro-Pesado-Aromático
PAV	Pressure Aging Vessel
PEBD	Poliétileno de Baixa Densidade
PEN	Penetração a 25°C
PNM	Argila nanométrica modificada por polímero
PPA	Ácido Polifosfórico
RASF	Resíduo da Unidade de Desasfaltação
REGAP	Refinaria Gabriel Passos
RET	Terpolímero Elastomérico Reativo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
RV	Resíduo de Vácuo
SANEF	French Northern Motorway Company

SARA	Saturados/Aromáticos/Resinas/Asfaltenos
SBR	Estireno Butadieno SSSS
SBS	Estireno Butadieno Estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
T	Temperatura
TSR	Tensile Strenght Ratio
t	tempo
UV	Ultravioleta

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Desenho esquemático de uma estrutura de pavimento flexível [5] ..	16
Figura 3.2: Representação convencional de curvas granulométricas [1].	19
Figura 3.3: Composições e temperaturas de corte para diversos petróleos venezuelanos [16].	23
Figura 3.4: Esquema de produção de CAP em um estágio [1].	24
Figura 3.5: Esquema de produção de CAP em dois estágios [1]	25
Figura 3.6:: Esquema de produção de CAP com unidade de desasfaltação a propeno [1]	25
Figura 3.7: Estruturas Representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos [22].	28
Figura 3.8: Estrutura do CAP proposta por Yen [23].	28
Figura 3.9: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto segundo Yen [23].	29
Figura 3.10: Estrutura do asfalto proposta pelo SHRP [1].	30
Figura 3.11: Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização [24].	31
Figura 3.12: Modelo de envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico [27]	33
Figura 3.13: Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos [29].	34
Figura 3.14: Reações de Oxidação Rápida [31].	35
Figura 3.15: Reações de Oxidação Lenta [31].	36
Figura 3.16: Reações de oxidação do asfalto [33].	37
Figura 3.17: Ilustração do processo de oxidação da fase maltenos (Donke, 2000).	38
Figura 3.18: Aparelho de RTFOT.	39
Figura 3.19: Câmara de Intemperismo- marca Q-Sun XE-1.	41
Figura 3.20: Princípio de funcionamento do ATR [38]	43
Figura 3.21: Estrutura da superfície: (a) Antes da reação com Zycosoil e (b) depois da reação com Zycosoil [49].	48
Figura 3.22: Principais Áreas de Consumo de Cal no Brasil em 2008 segundo ABPC.	51
Figura 3.23: Efeito da Cal na superfície do agregado [54].	52

Figura 3.24: Porosidade do filer mineral e da cal hidratada.....	54
Figura 3.25: Comportamento da deformação para diferentes concentrações de cal hidratada [70].	58
Figura 5.1: Resultados de estabilidade a estocagem para as amostras S0, S1, S2, S3 e S4.	67
Figura 5.2: Resultado SARA para as amostras S0, S1, S2, S3 e S4.....	68
Figura 5.3: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S1) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30 e 40 horas, em câmara de intemperismo.	72
Figura 5.4: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S1) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo.	72
Figura 5.5: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S2) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo	72
Figura 5.6: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S2) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo	73
Figura 5.7: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S3) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo	73
Figura 5.8: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S3) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo	73
Figura 5.9: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S4) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo	74
Figura 5.10: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S4) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo	74
Figura 5.11: Índice de Carbonila das amostras CAP 50/70 modificadas envelhecidas por 10 a 250 horas	75
Figura 5.12: Índice de Carbonila das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.	76
Figura 5.13: Índice de Sulfóxidos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas	78
Figura 5.14: Índice de Sulfóxidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas	78

Figura 5.15: Índice de Aromáticos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas	80
Figura 5.16: Índice de Aromáticos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Especificação de asfaltos no Brasil (Fonte Petrobrás 2006)	22
Tabela 3.2: Elenco de petróleo usual de algumas refinarias brasileiras.	26
Tabela 3.3: Composição média de alguns petróleos [6].....	27
Tabela 3.4: Forças de interação no CAP, segundo programa SHRP	31
Tabela 4.1: Caracterização do CAP50/70 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos.	62
Tabela 4.2: Parâmetros da Cal classificada com CH-I de acordo com a NBR 7175:2003	63
Tabela 4.3: Concentrações de Cal Hidratada utilizadas no ligante asfáltico.	63
Tabela 5.1: Valores de Índice de Estabilidade Coloidal antes e após envelhecimento.	69
Tabela 5.2: Bandas de Infravermelho características de um ligante asfáltico	71
Tabela 5.3: Índices Carbonila obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.	76
Tabela 5.4: Índices de Sulfóxido obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.	79
Tabela 5.5: Índices de Aromáticos obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.	81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO - CAP.....	16
3.1.1	Classificação do CAP	21
3.1.2	Processos de Produção	23
3.1.3	Composição Química do CAP	26
3.1.4	Envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo	31
3.1.5	Caracterização do Envelhecimento do Ligante Asfáltico.....	38
3.1.5.1	RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test).....	39
3.1.5.2	Intemperismo	40
3.1.5.3	FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	41
3.1.5.4	Refletância Total Atenuada - ATR (Attenuated Total Reflectance)	42
3.2	ADITIVOS	44
3.2.1	CAL HIDRATADA.....	49
3.2.1.1	Métodos de Adição de Cal	60
4	METODOLOGIA	62
4.1	Materiais	62
4.1.1	Cimento Asfáltico de Petróleo	62
4.1.2	Cal Hidratada	63
4.2	Procedimentos	63
4.2.1	Concentrações Empregadas.....	63
4.2.2	Ensaio de Estabilidade na Estocagem	64
4.2.3	SARA.....	64
4.2.4	Envelhecimento dos CAP`s com adição de cal hidratada	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
6	CONCLUSÃO	82
7	RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados. O uso em pavimentação é um dos mais importantes entre todos e é uma das principais formas de revestimento no mundo. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas [1].

O asfalto apresenta diversas propriedades que justificam a sua utilização em pavimentação como, por exemplo: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável, é impermeabilizante, é durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado aquecido, emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivos [1]. Apesar da pouca reatividade, o asfalto sofre um processo de oxidação lento pelo contato com as radiações ultravioleta, água e ar.

O processo de oxidação (envelhecimento) do ligante asfáltico pode ser dividido em três fases principais: usinagem, aplicação e vida útil. Essa oxidação tem como principal consequência o enrijecimento do ligante asfáltico que reduz a vida útil do revestimento. A partir de 1996, os EUA e Canadá implementaram novas especificações de ligantes, visando melhorar as especificações do asfalto para atender as condições particulares das diferentes regiões do país. Essa nova sistemática, denominada Superpave, vincula o tipo de asfalto às temperaturas máxima e mínima da região, ao nível de tráfego e à velocidade de tráfego da rodovia. Foram introduzidos ensaios reológicos visando caracterizar melhor o desempenho do ligante asfáltico. Esses ensaios incluem o RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test – ASTM D2872), que simula a usinagem asfáltica em amostra virgem e o PAV (Pressure Aging Vessel- ASTM D6521), que consiste no envelhecimento em estufa de pressão e simula o endurecimento oxidativo ao longo da vida útil do pavimento [2].

Durante a vida útil do asfalto, a ação dos raios ultravioleta é um fator que acelera o envelhecimento do asfalto e esse fato tem fomentado diversos estudos que utilizam aditivos para aumentar a resistência ao envelhecimento. Atualmente, diversos materiais estão sendo testados para melhorar as propriedades das misturas asfálticas como, por exemplo, asfaltos naturais, polímeros naturais e artificiais, cal

hidratada, absorvedores de radiação UV e antioxidantes. Outras variáveis que estão sendo exploradas são a granulometria, quantidade adicionada e formas de incorporação dos aditivos aos ligantes asfálticos.

O envelhecimento do ligante asfáltico leva ao consumo de suas frações mais leves e, por oxidação, transforma parte destas frações em resinas de maior massa molar, que em seguida são transformadas em moléculas pesadas, denominadas asfaltenos. O processo de envelhecimento resulta em um aumento da consistência do ligante asfáltico e em maior rigidez da mistura betuminosa. Este “ressecamento” ou endurecimento do ligante asfáltico acarreta em uma menor resistência a formação de trincas por fadiga e a um descolamento entre ligante e agregados.

Em um trabalho anterior de Araújo et al. (2012), a cal hidratada se mostrou promissora no aumento da resistência à fotodegradação de ligantes asfálticos, além de ser um material de baixo custo e de fácil obtenção. Assim, este trabalho visa otimizar o teor de cal hidratada a ser adicionado como aditivo ao cimento asfáltico para aumentar a sua resistência à fotodegradação.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é simular e investigar o envelhecimento de ligantes asfálticos modificados por diferentes concentrações de cal hidratada sob o efeito da radiação solar.

Objetivos Específicos:

- Realizar testes de envelhecimento simulando o processo de usinagem (RTFOT) e intemperismo com exposição à radiação de arco de xenônio, umidade e temperatura em ligantes asfálticos sem modificação e modificados por diferentes concentrações de cal hidratada.
- Avaliar a fotodegradação das amostras utilizando-se técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR).
- Analisar os ligantes asfálticos sem e com adição de cal hidratada usando o ensaio de estabilidade à estocagem e S.A.R.A.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO - CAP

O asfalto é um material utilizado em diversas aplicações, destacando-se pavimentação, impermeabilização, proteção contra corrosão e usos elétricos. O uso em pavimentação é um dos mais importantes entre todos e também um dos mais antigos. Na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. O propósito básico da construção de um revestimento asfáltico é proteger a infraestrutura do pavimento através de sua impermeabilização, bem como oferecer conforto ao usuário através de uma superfície lisa, resistente à derrapagem e à deterioração pelas intempéries e pelos produtos químicos descongelantes [3].

O pavimento é a composição final do projeto civil da construção de estrada que se compõe das camadas de sub-leito, sub-base, base e a camada de revestimento que representa a pista de rolagem conforme ilustrado na figura 3.1. Nesta camada superior é colocada a mistura asfáltica final dando um acabamento ao pavimento. Sobre este revestimento pode-se ainda ser aplicada uma camada ou revestimento drenante para evitar o efeito de aquaplanagem e efeito spray - lançamento de jatos nos vidros de veículos durante períodos chuvosos [4].

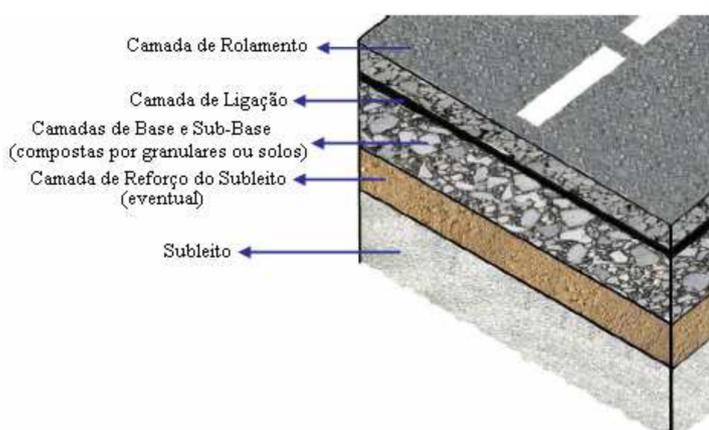


Figura 3.1: Desenho esquemático de uma estrutura de pavimento flexível [5]

Há várias razões para o uso intensivo do asfalto em pavimentação, sendo as principais: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável; é impermeabilizante, é durável e resistente à ação

da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado aquecido ou emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivos [1].

É comum encontrar na literatura os dois termos (asfaltos e betumes), no plural, confirmando-lhes a grande variedade de tipos e aplicações. Atualmente, nas pavimentações, são utilizados como ligantes dos agregados minerais. É denominado “cimento asfáltico de petróleo - CAP” ou ligante asfáltico ou betuminoso. O ligante betuminoso pode ser originário de várias fontes, sendo a principal delas o petróleo [6].

As seguintes definições e conceituações são empregadas com referência ao material [1]:

- Betume: mistura de hidrocarbonetos pesados, obtidos em estado natural ou por diferentes processos físicos ou químicos, com seus derivados de consistência variável e com poder aglutinante e impermeabilizante, sendo completamente solúvel no bissulfeto de carbono CS_2 (American Society for Testing and Materials – ASTM).
- Asfalto: mistura de hidrocarbonetos derivados de petróleo de forma natural ou por destilação, cujo principal componente é o betume, podendo conter ainda outros materiais, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, em pequena proporção;
- Alcatrão: é uma designação genérica de um produto que contém hidrocarbonetos, que se obtém da queima ou pirólise do carvão mineral, madeira entre outros.

Os termos “mistura betuminosa” e “mistura asfáltica” são comumente empregados pelos construtores de pavimentação para designar uma mistura de CAP com os agregados minerais que compõem o pavimento. De acordo com a norma ABNT NBR 9935/2005 [7], que determina a terminologia dos agregados, o termo agregado é definido como material sem forma ou volume definido, geralmente inerte, de dimensões e propriedades adequadas para produção de argamassas e de concreto. Woods [8] define agregado como sendo uma mistura de pedregulho, areia, pedra britada, escória ou outros materiais minerais usada em combinação com um ligante para formar um concreto, uma argamassa etc. Os agregados utilizados em

pavimentação podem ser classificados em três grandes grupos, segundo sua natureza, tamanho e distribuição dos grãos.

Para o parâmetro natureza, o agregado pode ser classificado em natural, artificial e reciclado. Os agregados naturais incluem todas as fontes de ocorrência natural e são obtidos por processos convencionais de desmonte, escavação e dragagem em depósitos continentais, marinhos, estuários e rios. Alguns exemplos de agregados naturais são os pedregulhos, as britas, os seixos e as areias. Os agregados artificiais são resíduos de processos industriais, tais com a escória de alto-forno e de aciaria, ou fabricados especificamente com o objetivo de alto desempenho, como a argila calcinada e a argila expandida. Os agregados reciclados são provenientes de reuso de diversos materiais. Um exemplo de agregado reciclado é o resíduo de construção civil [1].

Para o parâmetro tamanho, o agregado pode ser classificado em graúdo, miúdo e material de enchimento ou filler [9]. O agregado graúdo apresenta dimensões maiores do que 2,0 mm, ou seja, retido na peneira n°10. O agregado miúdo apresenta dimensões maiores que 0,075mm e menores que 2,000 mm. É o material retido na peneira de n°200, mas que passa na de abertura n°10. O agregado do tipo filler é o material onde pelo menos 65% das partículas é menor que 0,075mm, correspondente a peneira n°200 [1].

Para o parâmetro distribuição granulométrica, o agregado pode ser classificado em graduação densa ou bem graduada, graduação aberta, graduação uniforme e graduação com degrau ou descontínua. A graduação densa apresenta distribuição granulométrica contínua próxima a de densidade máxima. A graduação aberta apresenta distribuição granulométrica contínua, mas com insuficiência de material fino (menor que 0,075mm). A graduação uniforme apresenta a maioria de suas partículas com tamanhos em uma faixa bastante estreita. A graduação com degrau apresenta pequena porcentagem de agregados com tamanhos intermediários, formando um patamar na curva granulométrica correspondente as frações intermediárias [1]. As graduações citadas estão ilustradas na figura 3.2.

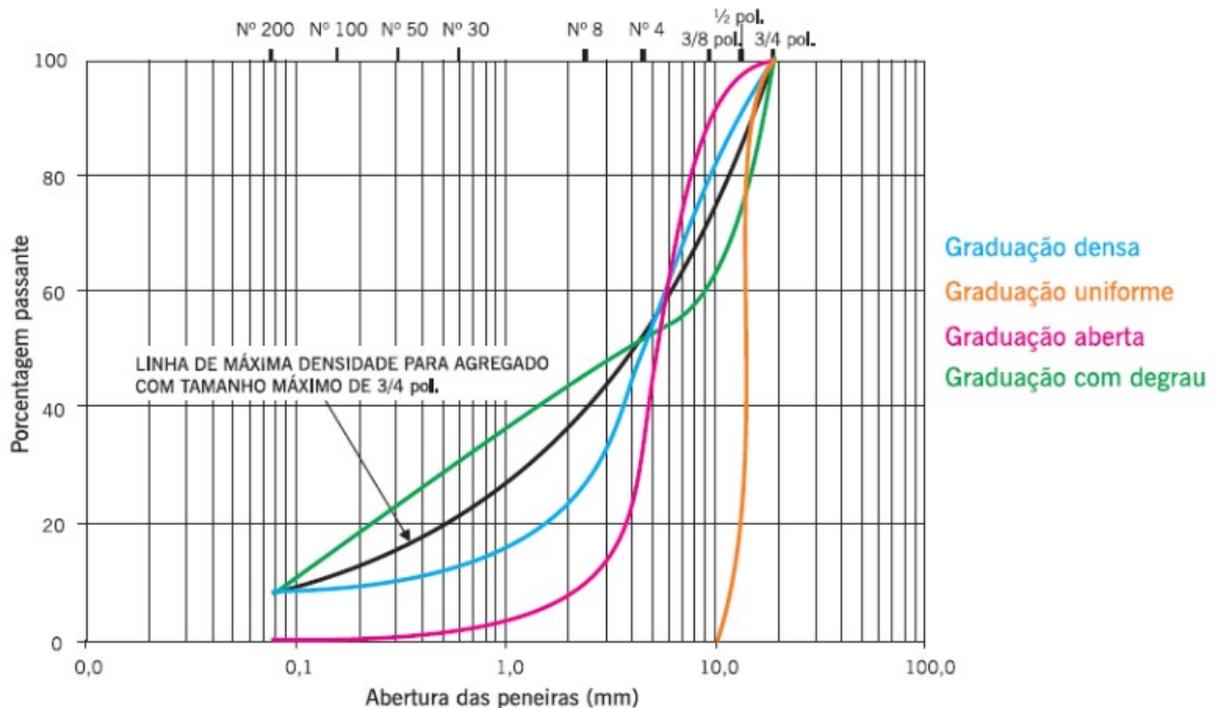


Figura 3.2: Representação convencional de curvas granulométricas [1].

O CAP é um líquido muito viscoso, semi-sólido ou sólido à temperatura ambiente, que apresenta comportamento termoplástico, ou seja, torna-se líquido quando aquecido e retorna ao seu estado original após o resfriamento. É quase totalmente solúvel em benzeno, em tricloroetileno e em dissulfeto de carbono [1]. As especificações oficiais brasileiras de CAP, classificados tanto por viscosidade quanto por penetração, estão no Regulamento Técnico do Departamento Nacional de Combustíveis - DNC N°05 DE 11/03/93 - REGULAMENTO TÉCNICO DNC N°01/92 - REV 02.

O CAP é o asfalto obtido especialmente a fim de apresentar as qualidades e consistências próprias para uso direto na construção de camadas asfálticas de pavimentos. Sob condições extremas, o CAP se comporta como um sólido elástico (baixa temperatura e grande tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura e menor tempo de carregamento). Portanto, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinam as propriedades fundamentais dos materiais [10]. É um material que consiste em uma variedade larga de combinações, variando em tamanho e funcionalidade molecular, sendo impossível separar um asfalto em moléculas individuais.

Os ligantes asfálticos largamente utilizados na pavimentação de estradas e rodovias são materiais complexos com 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) [11].

Os cimentos asfálticos são obtidos pelo processo de destilação do petróleo cru, através de diferentes técnicas de refino. À temperatura ambiente, o cimento asfáltico é um semi-sólido escuro, pegajoso e um material altamente viscoso. É durável e tem excelentes características impermeáveis e de adesividade, sendo altamente resistente à ação da maioria dos ácidos, álcalis e sais. O maior uso dos cimentos é nas misturas asfálticas para pavimentação [12].

Samanos [13] definiu o cimento asfáltico de petróleo como um adesivo termoplástico impermeável à água, visco-elástico e pouco reativo, que:

- Pelo comportamento termoplástico, possibilita o manuseio a quente para aplicação em pavimentos e, por simples resfriamento, o retorno de suas propriedades visco-elásticas correspondentes às condições de serviço.
- Sendo utilizado na impermeabilização da estrutura do pavimento, evita a penetração da água de chuva, acarretando escoamento superficial para os canais de drenagem.
- Tem na viscoelasticidade a base do comportamento mecânico que exerce sobre a estrutura da pavimentação. Com essa propriedade, o CAP combina dois comportamentos distintos: o elástico, sob aplicação de carga curta (tráfego pesado) e o viscoso, sob longos períodos de aplicação de carga.
- Tem boa durabilidade, em face da pouca reatividade química. O contato com o ar propicia oxidação lenta, que pode ser acelerada pelo aumento da temperatura ou incidência de radiação solar.

Em todos os casos, o CAP deve apresentar adesividade satisfatória com os agregados, e resistência quanto ao envelhecimento [14].

O ligante asfáltico é o elemento que rege o comportamento da mistura asfáltica após a usinagem, já que se trata de uma estrutura termoplástica, e sofre grandes alterações de suas propriedades com variações de temperatura e de umidade. Cabe ressaltar que aproximadamente 5% da mistura asfáltica é composta

de ligante asfáltico, e que grande parcela da resistência da capa asfáltica é devida a estrutura formada pela malha constituída pelo ligante-agregado, e, não menos importante, o resultado da intensidade dessa interação caracteriza as forças de adesão e coesão, responsáveis por propriedades importantes, como a resistência à compressão e a flexibilidade do pavimento [15].

A utilização do CAP na pavimentação pode ser, basicamente, na forma de emulsões asfálticas em tratamentos superficiais, CAP modificado com polímeros, emulsão de CAP com polímero (SBS, SBR) e areia-asfalto. A escolha do tipo de combinação do CAP depende do tráfego e de aspectos da logística aplicada à construção de cada estrada específica. As alterações com polímeros melhoram as propriedades reológicas do CAP, bem como sua durabilidade em vários tipos de pavimentos, atraindo cada vez mais os construtores de estradas.

3.1.1 Classificação do CAP

O CAP é classificado de acordo com a sua consistência, medida pela viscosidade absoluta ou pela penetração. Segundo a norma DNIT 095/2006 - Especificação de Material, o CAP é caracterizado pelos seguintes ensaios:

- Penetração - Método de ensaio ASTM D5 – ABNT NBR 6576/98
- Ponto de Amolecimento – Método de Ensaio ASTM D36
- Viscosidade Saybolt Furol– Método de ensaio ASTM E 102
- Viscosidade Brookfield a 135 °C – Método de ensaio ASTM D4402
- Viscosidade Brookfield a 150 °C – Método de ensaio ASTM D4402
- Viscosidade Brookfield a 177 °C – Método de ensaio ASTM D4402
- Índice de suscetibilidade térmica – segundo a equação:

$$\left\{ (500)(\log \text{PEN}) + (20) (t^{\circ}\text{C}) (1951) \right\} / 120 (50) (\log \text{PEN}) + t^{\circ}\text{C} (1)$$

onde t°C é o ponto de amolecimento.

- Ponto de Fulgor - Método de ensaio ASTM D92
- Solubilidade no Tricloroetileno - Método de ensaio ASTM D2042
- Ductilidade a 25 GC - Método de ensaio ASTM D113

- RTFOT – Variação em massa– Método de ensaio ASTM D 2872

Em 2005, no Brasil, foi implantada uma nova especificação do CAP com base nos valores de penetração (norma ABNT NBR 6576). Segundo essa especificação, atualmente vigente, o CAP é classificado em quatro grupos: CAP30/45, CAP50/70, CAP85/100 e CAP150/200. O primeiro número indica o valor mínimo do ensaio de penetração a 25°C (décimo de mm), e o segundo número, o valor máximo de penetração a 25°C (décimo de mm) permitida para aquele tipo de CAP. A Tabela 3.1 mostra a especificação brasileira dos tipos de asfaltos produzidos.

Tabela 3.1: Especificação de asfaltos no Brasil (Fonte Petrobrás 2006)

Características	Unidades	CAP30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200
Penetração (100g, 5s, 25°C)	dmm	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de amolecimento (mín)	°C	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol -a 135 °C, mín -a 150 °C, mín -a 177 °C, mín	S	192 90 40-70	141 50 15-60	110 43 15-60	80 36 15-60
e/ou Viscosidade Brookfield -a 135 °C, (mín) - a 150 °C (mín) - a 177 °C (mín)	cP	374 203 76-133	274 112 57	214 97 28-114	155 81 28-114
Índice de suscetibilidade térmica	-	(-1,5) a (+0,7)			
Ponto de fulgor, (mín)	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetileno, (mín)	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductilidade a 25°C, (mín)	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 min					
Variação em massa (máx)	%massa	0,5			
Ductilidade a 25°C, mín	cm	10	20	50	50
Aumento do Ponto de amolecimento, (máx)	°C	8	8	8	8
Penetração retida, (mín)	%	60	55	55	50

3.1.2 Processos de Produção

O refino é o conjunto de processos de separação e/ou transformação dos constituintes do petróleo. O processo de destilação a ser utilizado depende da composição química do petróleo. Na figura 3.3, estão exemplificados vários tipos de petróleo, suas composições e temperaturas de corte.

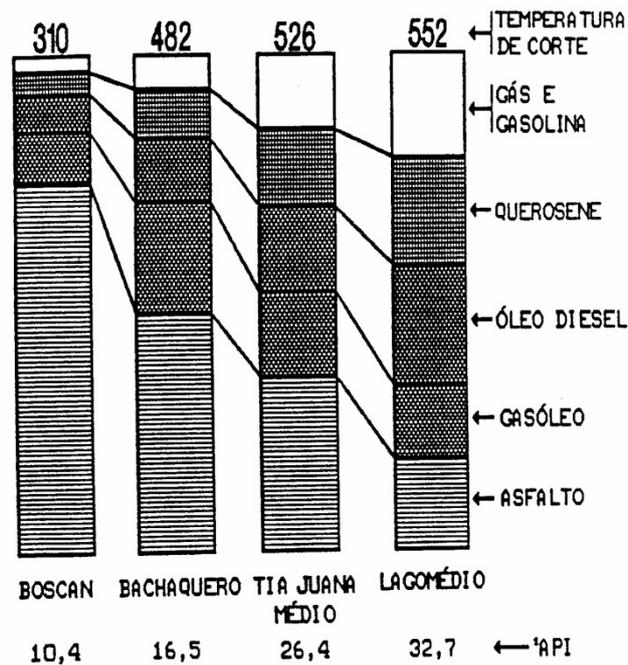


Figura 3.3: Composições e temperaturas de corte para diversos petróleos venezuelanos [16].

A separação das frações do petróleo é realizada por destilação em um ou mais estágios. Segundo GUARÇONI [17], no Brasil, a maioria das refinarias opera com os mais variados tipos de crus disponíveis, sendo que para isso deve-se empregar distintos processos nas unidades refinadoras:

- Se o rendimento em asfalto for alto (cru de base naftênica), basta o estágio de destilação a vácuo no processo de refinação;
- Se o rendimento em asfalto for médio (cru de base intermediária), o processo é o de destilação em dois estágios: pressão atmosférica e vácuo;
- Se o rendimento em asfalto for baixo (petróleos leves), além da destilação em dois estágios, inclui-se o processo de desasfaltação a propano.

Nos dois últimos processamentos, obtêm-se asfaltos muito duros, necessitando de adição de outras frações do próprio refino para transformá-lo num produto que atenda às especificações brasileiras no tocante às características físicas, o que não exclui uma variação na sua constituição química, devido ao sensível desequilíbrio da estabilidade coloidal do asfalto [18].

Segundo o IBP [19], dos processos apresentados, o mais utilizado é o da destilação em duas etapas, pois produz o asfalto normalmente sem a necessidade de instalações especiais e permite o uso de um maior número de tipos de petróleo, consistindo, basicamente, de uma separação física dos vários constituintes do petróleo pela diferença entre seus pontos de ebulição e condensação.

Em geral, as refinarias brasileiras processam em dois estágios. Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 são mostrados os esquemas de produção do CAP a partir da destilação do petróleo.

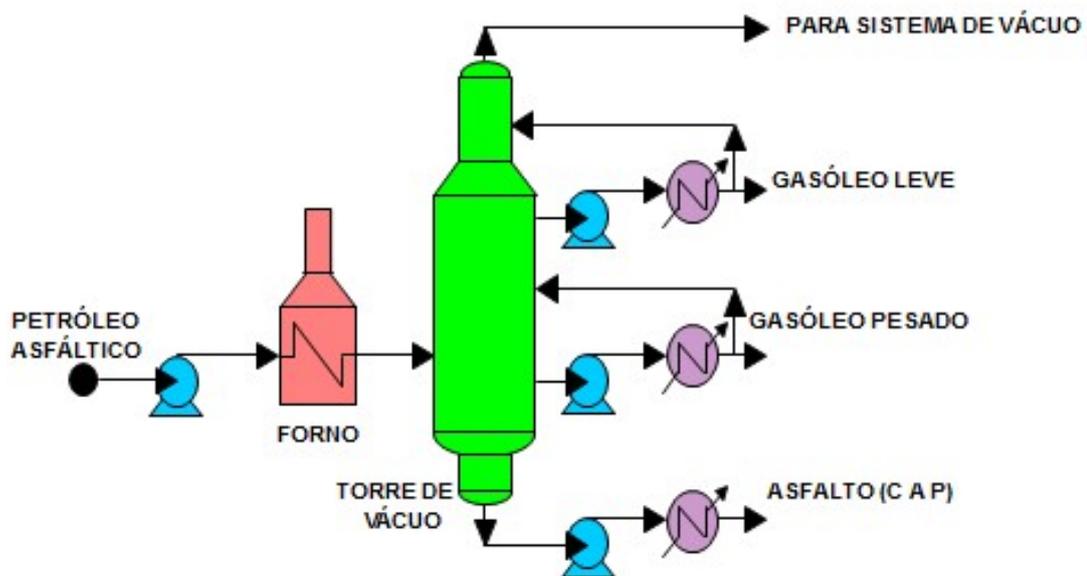


Figura 3.4: Esquema de produção de CAP em um estágio [1].

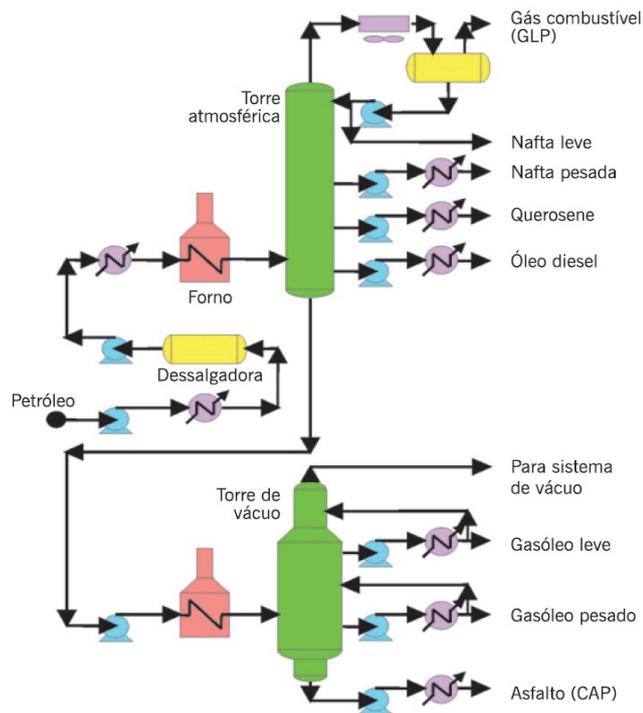


Figura 3.5: Esquema de produção de CAP em dois estágios [1]

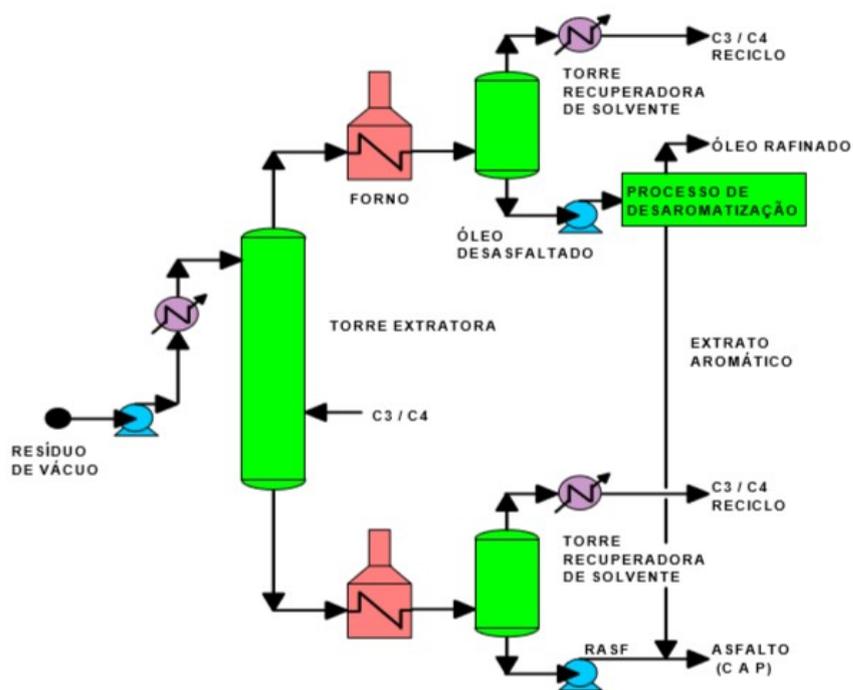


Figura 3.6:: Esquema de produção de CAP com unidade de desasfaltação a propeno [1]

A Tabela 3.2 apresenta algumas das misturas mais comuns processadas em refinarias brasileiras.

Tabela 3.2: Elenco de petróleo usual de algumas refinarias brasileiras.

Refinaria	Esquema de Produção	Elenco de Petróleos
REPAR	RASF+GOP (atual) RASF+RV+GOP	Marlim P-37/P38, Caratinga e outros
LUBNOR	RV	Fazenda Alegre e Fazenda Belém
REFAP	RV e RV + GOR	Marlim e outros
REVAP	RASF+ GOR RV+GOR	Marlim e outros
REPLAN	RV	Brasileiros
REGAP	RV+GOR	Marlim (20%)+Cabiúnas (80%)
RLAM	RV	Bosduc (CAP REDUC+LCO)
REMAN	RV	Barracuda, Ceará-mar
REDUC	RASF U-1790+ext. aromático BS RASF U-1240 + ext. aromático BS RV U-1210	Árabe Leve ou Basrah Leve (U-1790) Cabiúnas (U-1240 e U-1210)

Fonte: CENPES 2004

3.1.3 Composição Química do CAP

O CAP constitui-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos de massa molar e estruturas químicas distintas. É composto de cerca de 95% de hidrocarbonetos, 5% de enxofre, 1% de nitrogênio e oxigênio e 2.000 ppm de metais (Fe, Ni, V e outros).

A composição química do CAP depende de diversos fatores como a origem do petróleo utilizado no processo de fabricação e da rota de processo utilizada conforme ilustrado na seção 3.1.2.

O CAP é um produto pesado produzido no fundo da torre de destilação a vácuo e as variações da temperatura no momento do processamento da torre determinam o teor de componentes leves (compostos de baixa massa molar). Esta composição é função, principalmente, do tipo de petróleo que está sendo processado, e da carga utilizada no processamento [20]. Quando se faz referência à

carga de processamento, incluem-se os óleos recuperados com altos teores de aromáticos, produtos intermediários que por motivo operacional voltam para a torre de destilação, dentre outros.

Na Tabela 3.3 estão ilustrados alguns tipos de petróleos e suas composições médias evidenciando as variações de sua composição.

Tabela 3.3: Composição média de alguns petróleos [6].

Origem	Mexicano	Boscan	Califórnia	Bacia de Campos	Bacia de Campos	Árabe Leve
Refinaria	-	RLAM	-	REGAP	REPLAN	REDUC
Carbono %	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4	83,9
Hidrogênio %	9,9	10,4	11,1	11,5	10,9	9,8
Nitrogênio %	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
Enxofre %	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
Vanádio ppm	180	1380	4	38	210	78
Níquel ppm	22	109	6	32	66	24

Diante da complexidade de sua composição química, alguns pesquisadores elaboraram métodos de separação dos ligantes asfálticos segundo sua solubilidade em solventes específicos. O ligante asfáltico pode ser dividido em quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de frações SARA conforme ilustrado na figura 3.7. As três primeiras frações constituem a porção maltênica, solúvel em n-heptano, e a última denomina-se porção asfaltênica, insolúvel em n-heptano. As propriedades das frações definidas estão descritas abaixo [21]:

- Saturados - têm influência negativa na suscetibilidade térmica. Em maior concentração amolecem o produto.
- Aromáticos – agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas características físicas.
- Resinas – têm influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos.
- Asfaltenos – contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade.

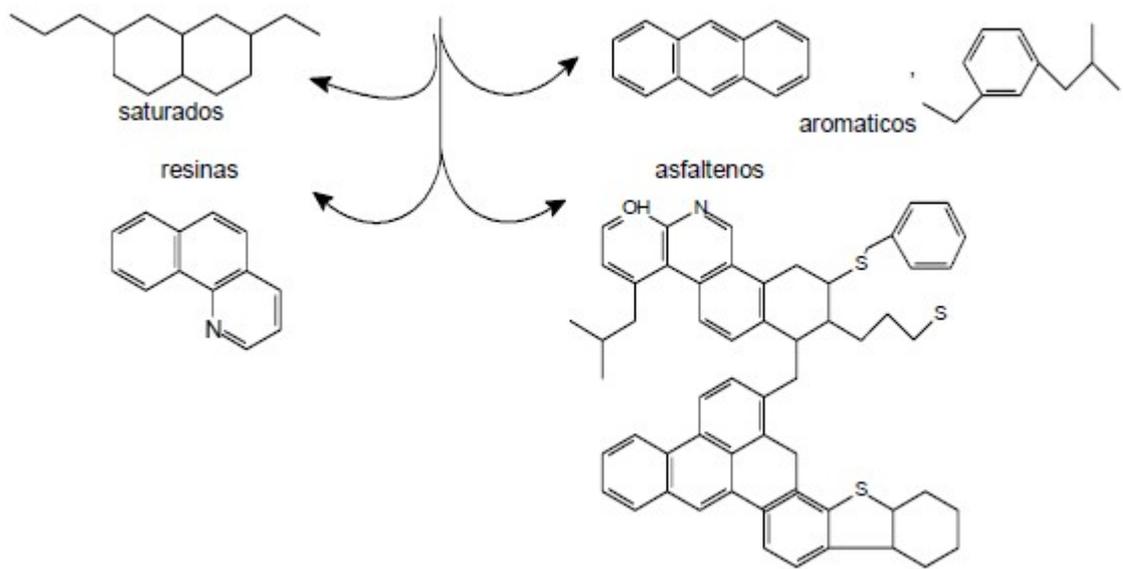


Figura 3.7: Estruturas Representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos [22].

Segundo Yen [23], o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em óleos saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes, representada na Figura 3.8. As micelas podem existir como óleo externo que pode se reverter em óleo interno (denominada micela Hartley), ou micela reversa (grupos polares orientados para o centro). A aglomeração de micelas de asfaltenos com adsorção de resinas, chamada de supermicela, é dependente da temperatura, teor de parafinas e outros compostos químicos.

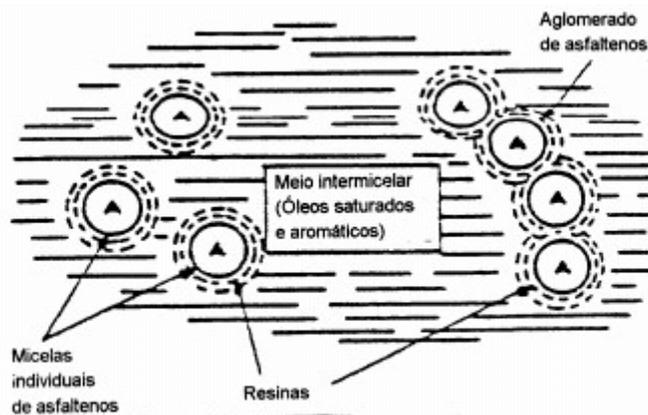


Figura 3.8: Estrutura do CAP proposta por Yen [23]

Os asfaltenos (fase micelar) são constituídos de anéis aromáticos condensados e substituídos por heterociclos, grupamentos funcionais, metilas e cadeias alquílicas. A massa molar dos asfaltenos pode variar de 1.000 a 100.000 g/mol. São considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do ligante asfáltico, constituindo cerca de 5 a 25% do CAP [24]. São aglomerados de compostos polares e polarizáveis, formados em consequência de associações intermoleculares. Eles são insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno. São considerados responsáveis pelo comportamento viscoso do CAP. Asfaltenos são surfactantes (tensoativos) naturais do petróleo formados predominantemente por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, ocorrendo, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e metais complexos. Alguns fenômenos são atribuídos à atividade superficial dos asfaltenos, como a capacidade de formar partículas em suspensão. A Figura 3.9 mostra uma molécula hipotética de asfalto.

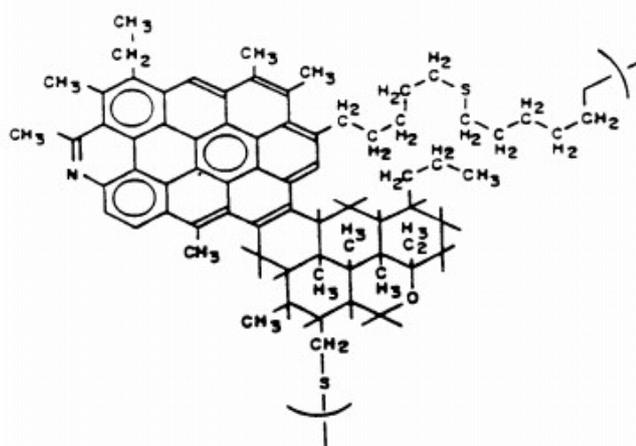


Figura 3.9: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalto segundo Yen [23].

As frações saturadas, aromáticas e resinas, constituem a matriz dos maltenos, ou seja, o componente volátil do ligante betuminoso correspondente aos óleos petrolíferos, os quais mantêm em suspensão as partículas de asfaltenos. Os maltenos são hidrocarbonetos de menor massa molar, menor viscosidade e apresentam aspecto oleoso. Assim, nos casos em que os asfaltenos se encontram em um meio dispersivo com elevada concentração de resinas, o comportamento do ligante betuminoso é praticamente newtoniano, também conhecido como estado sol.

Por outro lado, quando o suporte estrutural for assegurado pelas partículas de asfaltenos, assumirá um comportamento não-newtoniano, denominado de estado gel. [25].

As resinas contêm carbono e hidrogênio e uma pequena porção de nitrogênio, enxofre ou oxigênio. São muito polares, o que as tornam a fração que adere aos agregados. Os hidrocarbonetos aromáticos representam a maior proporção do asfalto e têm grande capacidade de dissolver outras moléculas. Os hidrocarbonetos saturados compreendem as cadeias carbônicas lineares e/ou ramificadas e são óleos não polares e de cor clara.

O modelo de maior congruência em relação à composição do CAP prevê uma parcela de asfaltenos (cerca de 5 a 25%) no CAP [1].

O modelo estrutural do Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária - Strategic Highway Research Program – SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares. Ele propõe que forças intra e intermoleculares como van der Waals, ligações de hidrogênio e atração π - π , são as responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas conforme tabela 3.4. Por aumento da temperatura ou por ação de forças cisalhantes, ocorre destruição de aglomerados, com conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas. A Figura 3.9 mostra a estrutura do CAP, proposta pelo SHRP.

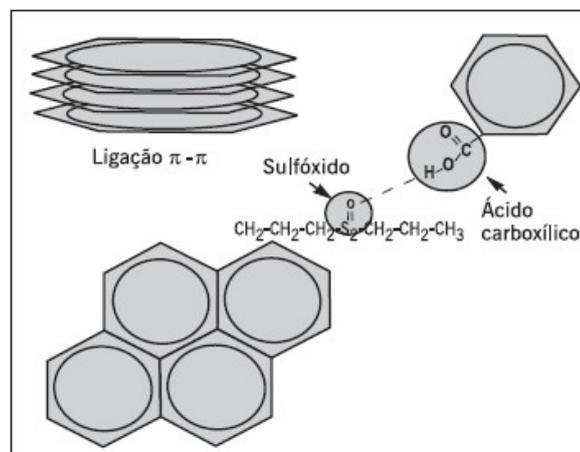


Figura 3.10: Estrutura do asfalto proposta pelo SHRP [1].

Tabela 3.4: Forças de interação no CAP, segundo programa SHRP

Forças Intra e Intermoleculares	Compostos que se aglomeram
Van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Ligações de hidrogênio	Polares / heteroátomos
Atração π - π	Aromáticos

3.1.4 Envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo

O processo de envelhecimento nas várias fases de utilização (estocagem, usinagem, transporte, compactação e vida de serviço) está ilustrado na figura 3.11. O índice de envelhecimento utilizado nesse gráfico é dado pela relação da viscosidade a cada tempo (η_a) e a viscosidade inicial (η_0) do ligante recém-produzido [24].

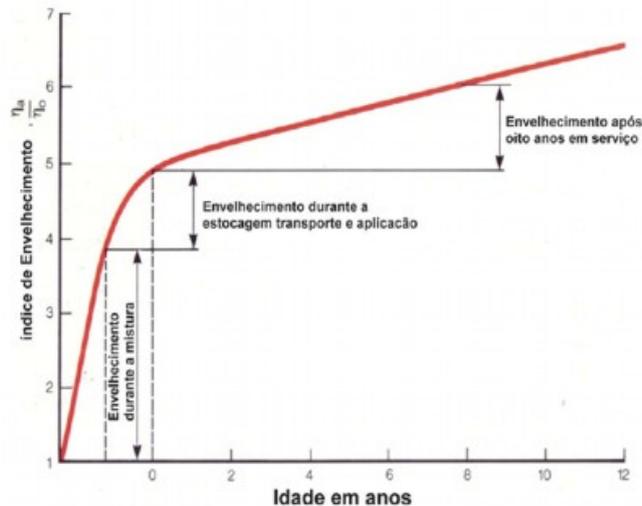


Figura 3.11: Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização [24].

Pela análise desse gráfico percebe-se que cerca de 80% do envelhecimento ocorre durante a realização da mistura, no qual estão presentes os três fatores responsáveis pela aceleração do envelhecimento: alta temperatura, aumento da relação área superficial de agregados e volume de ligante e exposição ao ar.

Na prática, para a pavimentação, o efeito da oxidação do CAP leva a um envelhecimento indesejado. Este envelhecimento também pode ser devido a vários fatores, entre eles a radiação ultravioleta, temperatura em trabalho, presença de água de chuvas e processo de usinagem, onde são observados efeitos físicos,

químicos e mecânicos. O efeito físico do envelhecimento afeta a reologia do CAP aumentando o módulo de cisalhamento, o ponto de amolecimento e viscosidade, e ainda, reduzindo a penetração. Isto seria bom se não tivesse associado à perda da adesividade dos agregados ao ligante, produzindo buracos e trincamentos. O efeito químico do envelhecimento produz aumento do tamanho das moléculas, do teor de asfaltenos, carbonilas e sulfóxidos, diminuindo, conseqüentemente, a resposta elástica do CAP. O efeito mecânico produz aumento do módulo e da resistência à tração, redução da vida associada à fadiga. A consequência destes efeitos combinados é a perda de flexibilidade, trincas por fadiga (perda de coesão) e percolação de água dentro das camadas, culminando na destruição do pavimento.

O cimento asfáltico de petróleo apresenta algumas características físicas e químicas que são alteradas quando sujeitas a processos termo-oxidativos. A sensibilidade de um cimento asfáltico à oxidação varia de acordo com a fonte de petróleo que o originou [26]. Um modelo de oxidação dos cimentos asfálticos foi proposto por Petersen [27], sugerindo que fatores físico-químicos dominam a cinética de oxidação na maioria dos cimentos asfálticos. O modelo simplificado da figura 3.12 ilustra os princípios envolvidos no processo oxidativo. A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem: asfaltenos > resinas > aromáticos > saturados. Em alguns cimentos asfálticos, mais de 85% das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e resinas. Normalmente, em cimentos asfálticos altamente dispersos, as moléculas polares são “solvatadas” e retêm considerável mobilidade molecular. Por outro lado, no cimento asfáltico altamente associado, as moléculas mais polares interagem para formar microestruturas que reduzem a mobilidade molecular significativamente. Quando a temperatura oxidativa é aumentada, as moléculas polares são mobilizadas pela dissociação da microestrutura, tornando a maior parte destas disponíveis para a oxidação. A baixas temperaturas, no entanto, as moléculas reativas são altamente imobilizadas pela associação, que fisicamente inibe a oxidação.

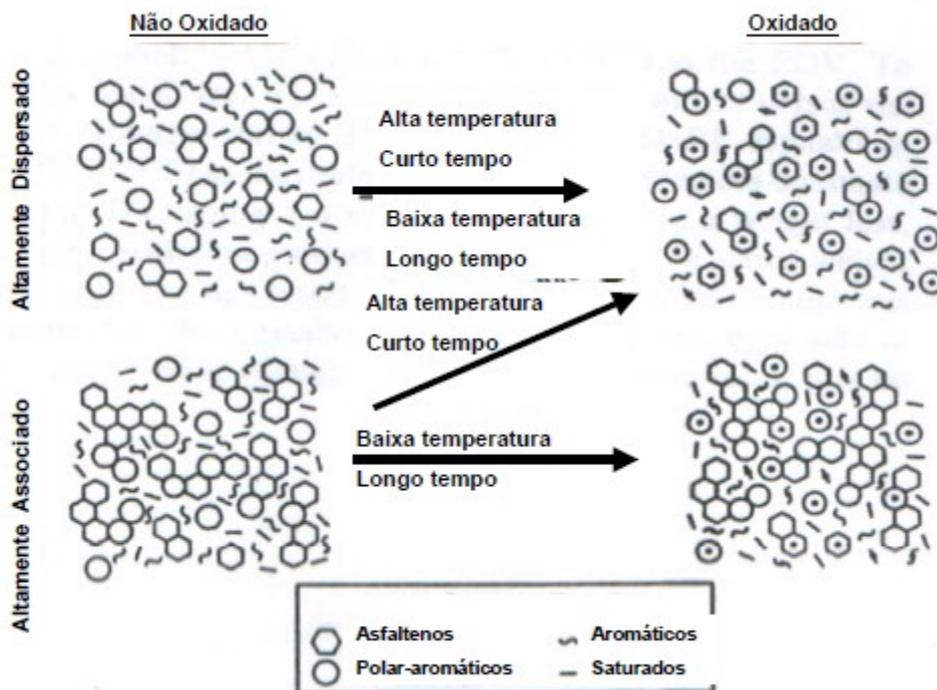


Figura 3.12: Modelo de envelhecimento oxidativo do cimento asfáltico [27]

Durante o processamento e aplicação da mistura asfáltica, bem como ao longo de sua vida de serviço, os constituintes do asfalto estão em permanente mudança devido aos mais variados fatores, como a exposição ao ar, calor, luz e umidade. Como consequência, verifica-se um decréscimo nas características de plasticidade do ligante, ocasionando seu endurecimento progressivo que, finalmente, o torna quebradiço. Esse fenômeno é conhecido como envelhecimento do ligante [28].

O endurecimento oxidativo do cimento asfáltico contribui significativamente para a deterioração de pavimentos asfálticos [29].

Quatro mecanismos principais explicam o endurecimento ou envelhecimento do asfalto, a saber: oxidação, perda de voláteis, endurecimento físico e endurecimento exsudativo.

A oxidação é a mais importante causa do endurecimento. Durante a usinagem, a alta temperatura empregada e a presença do ar tornam a oxidação violenta. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alto peso molecular e maior viscosidade. Embora a estocagem do CAP se faça também a altas temperaturas, a oxidação do CAP em tanques é minimizada pela pequena superfície exposta ao ar.

- O endurecimento resultante da perda de voláteis é baixo, tendo em vista que os cimentos asfálticos de petróleo não são voláteis.
- O endurecimento físico ocorre à temperatura ambiente e é atribuído à reordenação de moléculas e à cristalização de parafinas. É um fenômeno reversível.
- O endurecimento exsudativo resulta de movimento de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral.

Petersen [29] identificou as diferentes funções químicas presentes ou formadas no envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos, que são ilustradas na figura 3.13. Cetonas e sulfóxidos são considerados os maiores produtos de oxidação formados durante o envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos. Combinados com o oxigênio atmosférico, os grupos funcionais transformam-se em frações ainda mais polares e susceptíveis a associações moleculares que contribuem para o seu endurecimento.

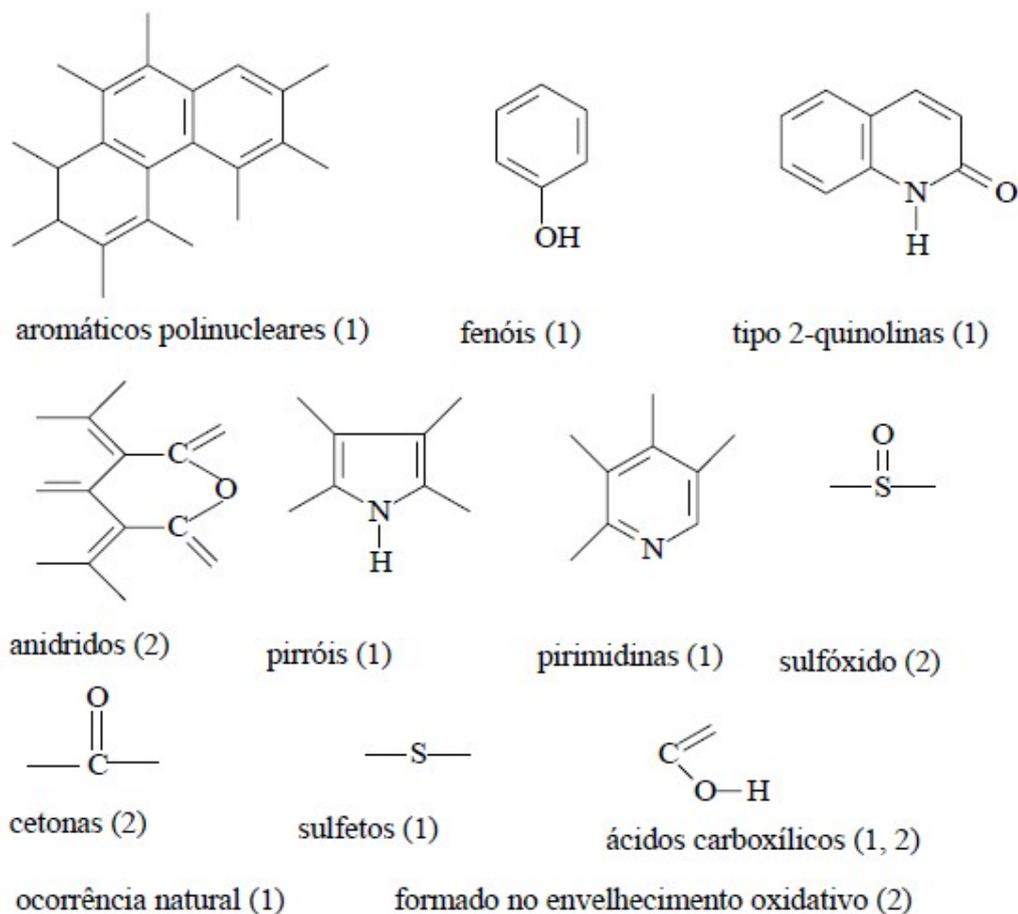


Figura 3.13: Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos [29].

Lerfald [30] relatou que a produção dos materiais polares durante o envelhecimento não seria suficiente para explicar as mudanças significativas nas propriedades físicas do betume. É proposto que a produção de materiais polares deve gerar moléculas que são anfóteras (a molécula de betume apresenta um grupo ácido e um grupo básico na mesma molécula) na natureza para resultar nas significativas mudanças das propriedades físicas. Essa geração de sítios ativos nessas moléculas contribui para a interação molecular e dessa forma para o endurecimento do betume.

Petersen & Glaser [31] apresentaram um mecanismo resumido da oxidação do asfalto. Esse mecanismo é dividido em reações de oxidação rápida e de longo prazo. No início da reação de oxidação rápida (Figura 3.14), o oxigênio reage diretamente com os hidrocarbonetos altamente reativos (perhidroaromáticos – Figura 3.14.I) para obtenção de um hidroperóxido (Figura 3.14.II). A oxidação dos perhidroaromáticos não requer catalisadores, não apresenta período de indução e é estimada como sendo pelo menos 50 vezes mais energética do que a reação lenta dos radicais livres de hidrocarbonetos. O hidroperóxido formado é termicamente instável e pode se decompor para formar radicais livres, entretanto, ele reage com alquil ou aril-alquil sulfetos do asfalto para formar sulfóxidos. A reação de oxidação rápida também aromatiza o anel do perhidroaromático. Devido à instabilidade térmica do hidroperóxido, sua decomposição forma radicais livres que podem iniciar a reação lenta durante o período da reação rápida.

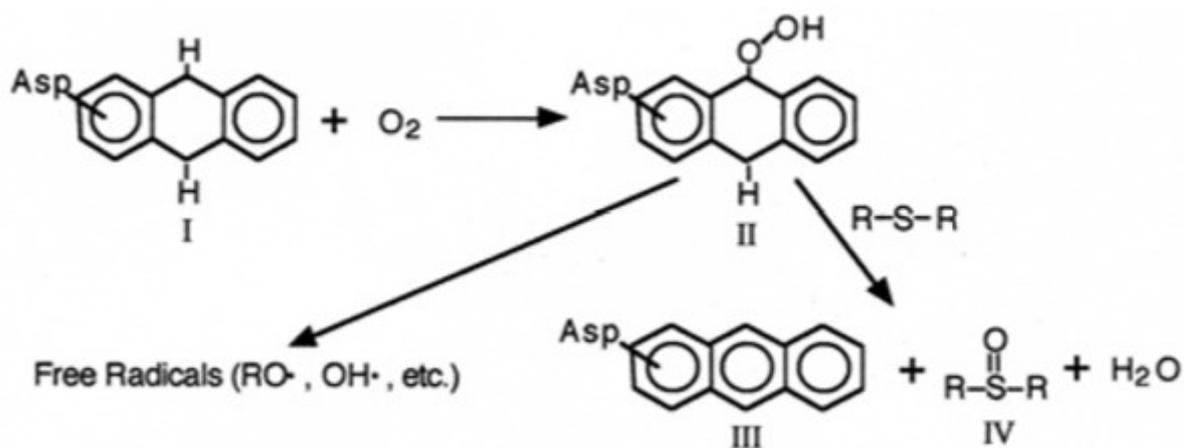


Figura 3.14:Reações de Oxidação Rápida [31].

A reação de oxidação lenta (Figura 3.15) é responsável pela maior parte do aumento da dureza do asfalto durante o tempo de serviço do pavimento. Essa reação requer um radical livre como iniciador. Petersen & Harnsbeger [32] evidenciaram que existe um período de indução que é mascarado pela reação rápida. A importância da reação lenta de oxidação é que ela afeta o endurecimento do asfalto, pois envolve a oxidação do carbono que está ligado ao anel aromático (Figura 3.15.V) das moléculas principalmente na fração polar aromática. Essas moléculas reativas são componentes de pré-asfaltenos. O hidrogênio ligado ao carbono benzílico é facilmente removido para formar um radical livre, que reage rapidamente com o oxigênio atmosférico para formar um hidroperóxido (Figura 3.15.VII). Esse hidroperóxido pode então reagir ou se decompor em diversas rotas que depende da origem do asfalto e das condições do ambiente, como por exemplo: concentração de enxofre, mobilidade molecular, temperatura e disponibilidade de oxigênio. As principais rotas de reação são a decomposição dos hidroperóxidos para formar cetonas e a reação dos hidroperóxidos com sulfetos para formação de sulfóxidos. Conforme descrito anteriormente, a formação de cetonas leva a formação de componentes que produzem asfaltenos, e desta forma aumenta a viscosidade do asfalto.

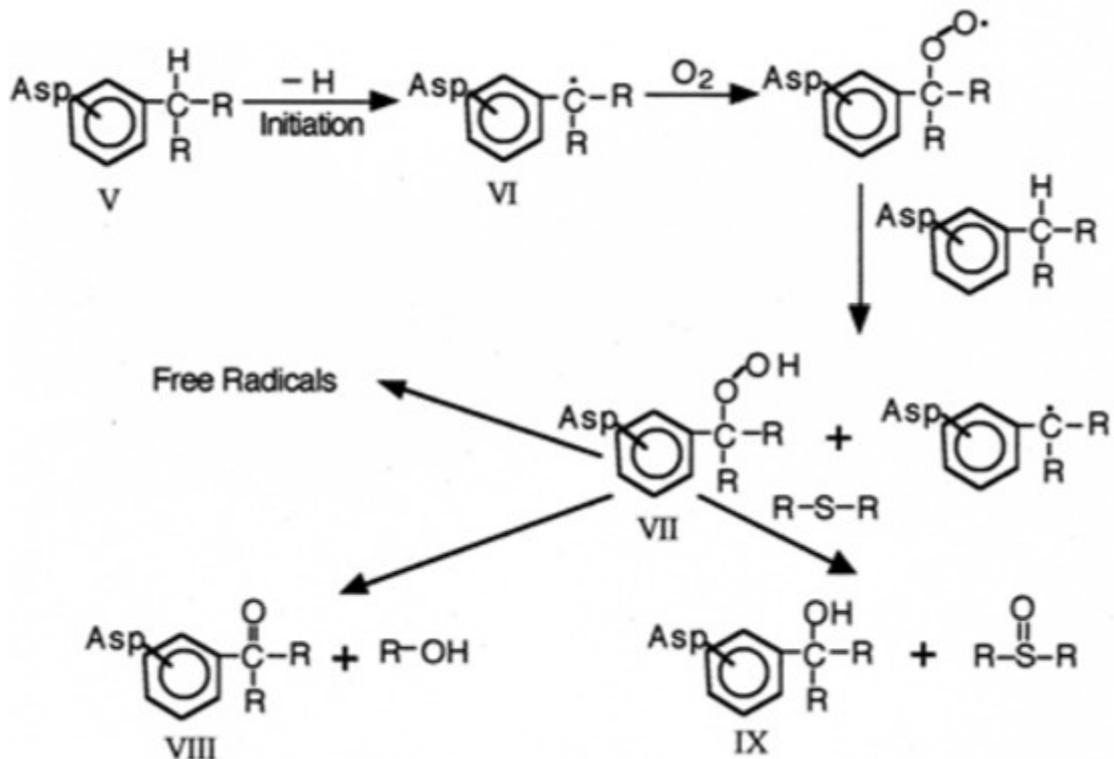


Figura 3.15:Reações de Oxidação Lenta [31].

O esquema de possíveis reações que podem ocorrer durante a oxidação do asfalto está ilustrado na figura 3.16.

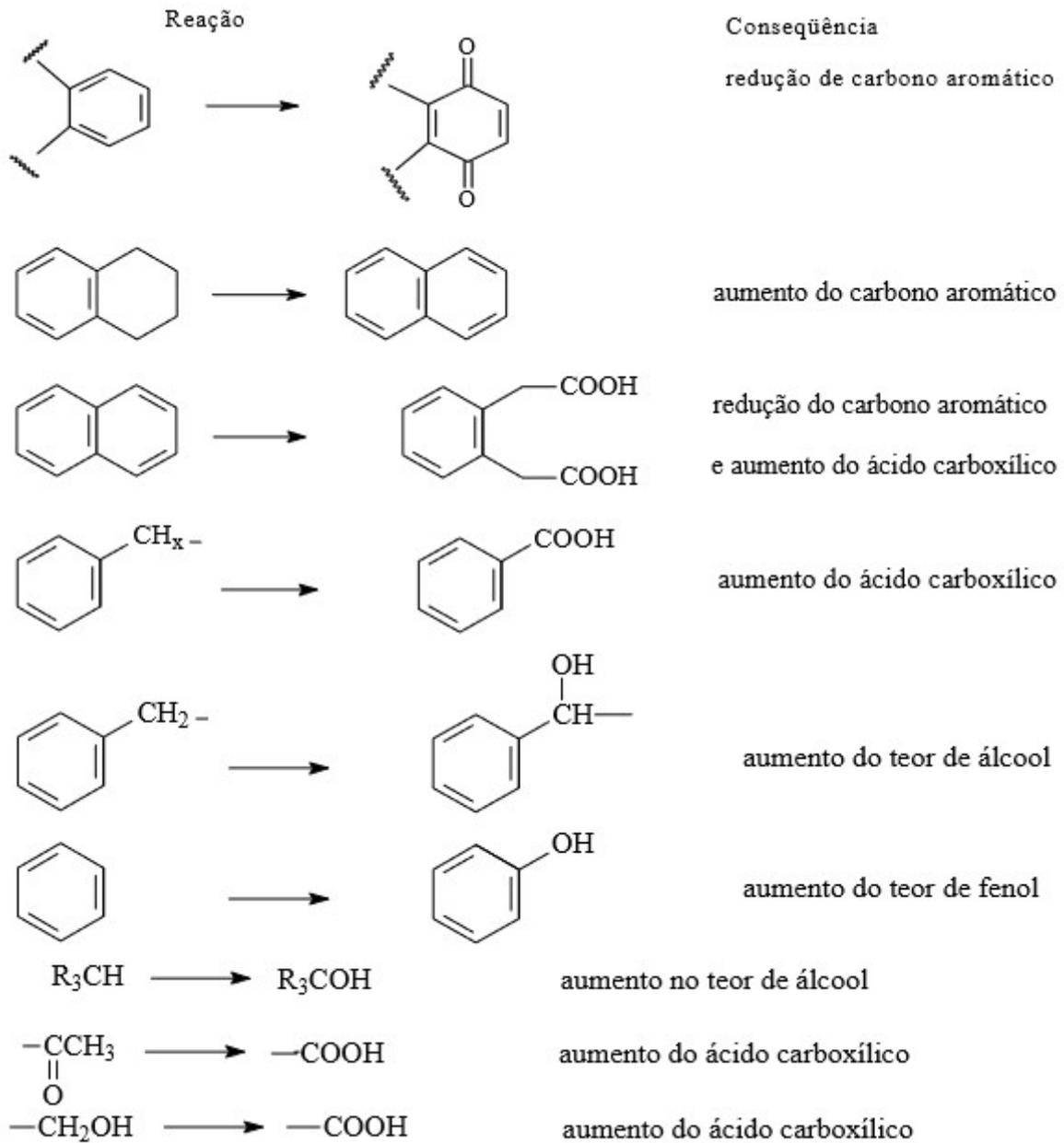


Figura 3.16:Reações de oxidação do asfalto [33]

A oxidação do asfalto é dependente da composição e do teor de maltenos na amostra. Um modelo cinético de oxidação foi desenvolvido para prever a taxa de oxidação do CAP de acordo com o valor inicial de asfaltenos. Conforme mostrado na Figura 3.17 a hipótese de oxidação do asfalto envolve uma difusão do oxigênio em diferentes camadas da fração de maltenos (3.17.a); a baixa pressão o oxigênio reage primeiramente com a fase maltenos (3.17.b); o aumento da pressão de

oxigênio permite que a oxidação ocorra no que Donke chama de “quase-asfaltenos” (3.17.c) e finalmente, a oxidação ocorre no hexano-asfalteno e no heptano-asfalteno (3.17). O modelo cinético da taxa de oxidação é dado pela equação de Arrhenius, assumindo-se uma taxa constante de reação [34].

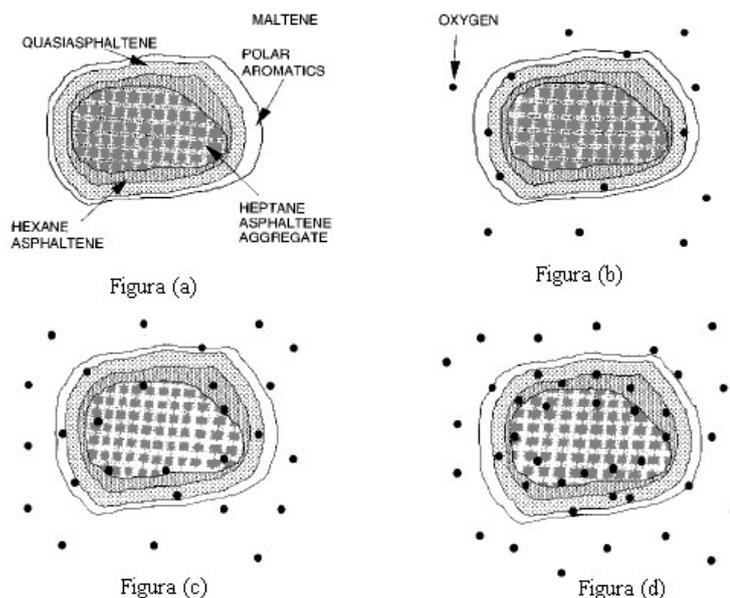


Figura 3.17: Ilustração do processo de oxidação da fase maltenos (Donke, 2000).

3.1.5 Caracterização do Envelhecimento do Ligante Asfáltico

No Brasil são utilizados ensaios para simular o envelhecimento do ligante durante o processo de usinagem e vida em serviço. O envelhecimento de asfaltos em estufa de filme fino rotativo (RTFOT-Rolling Thin Film Oven Test – ASTM D 2872) simula o processo de usinagem, enquanto o processo em vaso de pressão (PAV Pressure Aging Vessel– ASTM D 6521) simula o endurecimento oxidativo que ocorre no ligante, ao longo da vida útil do pavimento. Esses ensaios são prescritos pelo SUPERPAVE – Superior Performance Asphalt Pavements do Programa SHRP – Strategic Highway Research Program. O SUPERPAVE é um sistema de especificação que se baseia no desempenho do material, ou seja, ele especifica o ligante com base no clima e na temperatura do pavimento. Os requisitos quanto às propriedades físicas permanecem os mesmos, porém muda-se a temperatura em que o ligante deve atendê-los. Por exemplo, a altas temperaturas, a rigidez de um ligante não envelhecido ($G^* / \sin \delta$) deve ser no mínimo 1,0 kPa. Mas este requisito

deve ser obtido a temperaturas mais elevadas, caso se deseje usar este ligante em um clima mais quente do que outro clima estudado.

As alterações químicas e reológicas ocorridas após o envelhecimento dos ligantes asfálticos podem ser analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC) e ensaio dinâmico-mecânicos. Os ensaios utilizados nesse trabalho para caracterização do envelhecimento dos ligantes asfálticos estão descritos abaixo:

3.1.5.1 RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test)

A metodologia ASTM D2872 - RTFOT (estufa de filme fino rotativo ou película delgada rotacional) tem o objetivo de medir o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação. Nesse ensaio uma fina camada de asfalto de 35 gramas é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos. Na figura 3.18 está ilustrado um equipamento de RTFOT. O método indica a mudança das propriedades do CAP durante a agitação convencional e produz um resíduo que se aproxima da condição do CAP após o processo de usinagem. Este método também determina a variação de massa que é uma medida da volatilidade e da oxidação do CAP. Os dois mecanismos principais envolvidos no envelhecimento do ligante asfáltico são a perda de voláteis (saturados e aromáticos) e a reação química do asfalto com o oxigênio do ar.



Figura 3.18: Aparelho de RTFOT.

O resultado deste teste mostra o efeito combinado entre o ganho de massa por oxidação e a perda de massa por volatilização, reportando o resultado como variação de massa do CAP após a oxidação. Se o valor é negativo implica que a perda de voláteis foi maior que o ganho de massa por oxidação. Esta perda é oriunda da fração de maltenos (frações mais leves). Se o valor é positivo então o ganho de massa pela oxidação foi maior que a perda de voláteis. A fração de maltenos é oxidada primeiramente (aromáticos contidos na fração maltenos). Os asfaltenos também se oxidam, porém em menor grau que os maltenos. Ao final, isto representa menor quantidade de aromáticos. A oxidação converte frações de maltenos para a fase dos asfaltenos, alterando também a razão asfaltenos / maltenos. Em síntese, no processo total, é a fração de maltenos que se modifica substancialmente, perdendo parte de seus aromáticos por volatilização e/ou por oxidação. Neste trabalho, o teste foi executado para se obter um asfalto análogo ao asfalto após o processo de usinagem.

3.1.5.2 Intemperismo

O aparelho de Teste de Intemperismo Acelerado consiste em uma câmara de teste de radiação UV/condensação (Figura 3.19), que simula os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar, chuva e orvalho. Os materiais são expostos em ciclos alternados de luz e umidade em temperaturas elevadas e controladas. O efeito da luz solar é obtido com lâmpadas de arco xenônio cujo espectro mais se aproxima da luz solar, pois inclui raios UV, luz visível e infravermelho. Já o orvalho e chuva são simulados com condensação de umidade e borrifação (spray) de água. As condições podem ser variadas para simular os diversos ambientes. A câmara de intemperismo pode reproduzir de modo acelerado a degradação que acontece nas superfícies expostas, já que no ambiente natural, os objetos são expostos à luz solar por apenas algumas horas, e ainda assim as condições mais severas seriam apenas durante o verão, enquanto sob a ação do aparelho a exposição é por 24 horas ao dia.



Figura 3.19: Câmara de Intemperismo- marca Q-Sun XE-1.

3.1.5.3 FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Geralmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo [35].

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com maior rapidez e amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Nas vibrações, as ligações covalentes se comportam como molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, o que pode ser explicado pelo fato de que as ligações covalentes apresentam certos níveis de energia vibracional, isto é, os níveis são quantizados. A excitação de uma molécula de um nível de energia vibracional para outro só acontece quando o composto absorve radiação infravermelha com uma energia particular, o que significa, com um determinado comprimento de onda ou uma determinada frequência [36].

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação

dos compostos. A faixa de comprimentos de onda utilizada para o FTIR é de 4000 a 400 cm^{-1} [36].

A partir de FTIR pode-se também monitorar a evolução de bandas características de oxidação do ligante asfáltico, como aquela em 1700 cm^{-1} , referente ao grupamento carbonila, ou ainda em 1032 cm^{-1} , referente ao grupamento sulfóxido. Outras bandas também são de interesse, por exemplo, aquela em 1600 cm^{-1} , que é referente aos compostos aromáticos e cuja evolução mostra o consumo destes, no caso de uma oxidação [37].

Outra importante aplicação do infravermelho é a análise quantitativa de misturas de compostos. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional à concentração do componente que causou esta banda, a quantidade de um composto presente em uma amostra pode ser determinada por meio de uma curva de calibração (intensidade da banda *versus* concentração) construída a partir de amostras com concentrações conhecidas do composto em questão [36].

3.1.5.4 Refletância Total Atenuada - ATR (Attenuated Total Reflectance)

A espectrometria de reflexão no infravermelho apresenta várias aplicações especialmente em amostras sólidas que são de difícil manipulação. Os espectros de refletância podem ser empregados tanto para análises qualitativas quanto quantitativas. A reflexão da radiação pode ser de quatro tipos: reflexão especular, reflexão difusa, reflexão interna e reflexão total atenuada.

Quando um feixe de radiação passa de um meio opticamente mais denso para um menos denso, ocorre uma reflexão. A fração do feixe incidente que é refletida aumenta com o ângulo de incidência; além de certo ângulo crítico, a reflexão é total. Durante o processo de reflexão o feixe penetra uma pequena distância no meio menos denso antes de ser refletido. A radiação penetrante é chamada de onda evanescente. Em comprimentos de onda onde o meio menos denso absorve a radiação evanescente, ocorre a atenuação do feixe, que é conhecida como refletância total atenuada ou ATR.

Na figura 3.20 está ilustrado o princípio de funcionamento do ATR. A amostra (sólido) é colocada em lados opostos de um material cristalino de índice de refração alto; um cristal misto de brometo de tálio/iodeto de tálio é frequentemente usado, como também placas de germânio e seleneto de zinco. Com um ajuste adequado do

ângulo de incidência, a radiação sofre várias reflexões totais internas antes de passar do cristal para o detector. A absorção e a atenuação ocorrem em cada uma dessas reflexões.

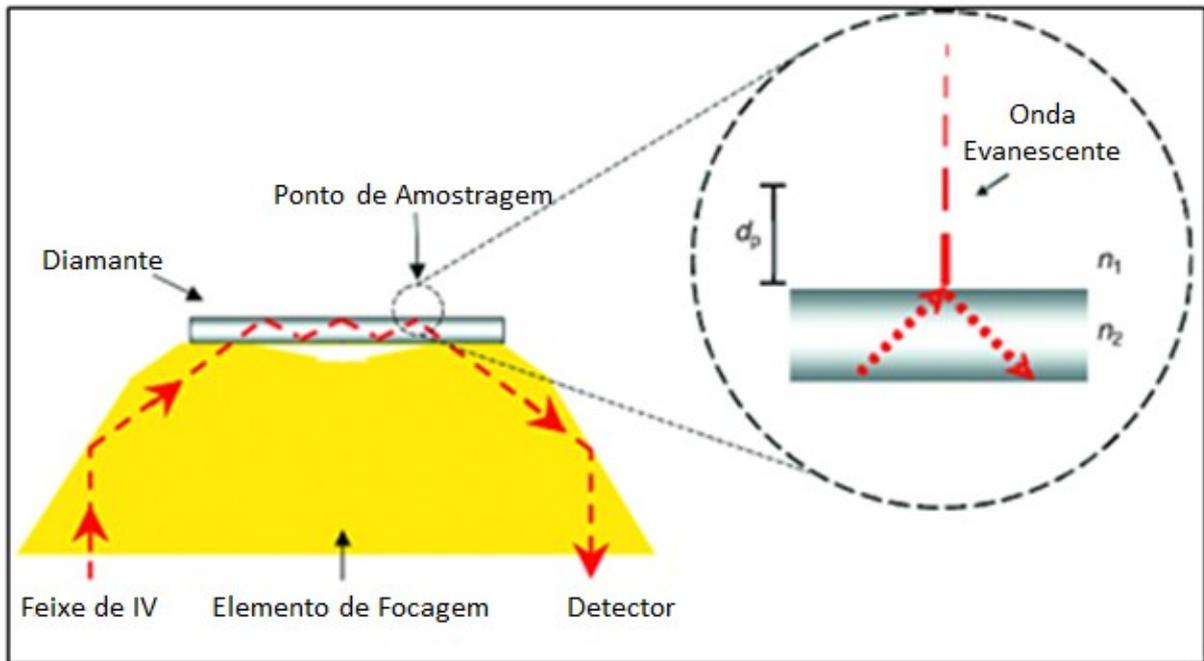


Figura 3.20: Princípio de funcionamento do ATR [38]

Nos espectros ATR, as absorbâncias embora dependentes do ângulo de incidência, são independentes da espessura da amostra porque a radiação penetra apenas poucos micrômetros na amostra [39]. A profundidade de penetração efetiva d_p depende do comprimento de onda do feixe, dos índices de refração do cristal e da amostra e do ângulo do feixe conforme equação 4.

$$d_p = \frac{\lambda_c}{2\pi \left[\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_a}{n_c} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Onde:

λ_c : Comprimento de onda no cristal;

θ : ângulo de incidência;

n_a : Índice de refração da amostra;

n_c : índice de refração do cristal.

3.2 ADITIVOS

O estudo e o desenvolvimento de misturas asfálticas densas que possuam melhor desempenho, principalmente com relação à durabilidade e manutenção de propriedades como a resistência do pavimento asfáltico quando submetido a carregamentos de tráfego a altas temperaturas, ou da flexibilidade quando submetido a baixas temperaturas, motivam a procura de materiais que possam ser usados como aditivos e modificadores.

Atualmente, diversos materiais estão sendo testados para melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos e conseqüentemente das misturas asfálticas. Para os ligantes asfálticos são avaliadas propriedades como viscosidade, ponto de amolecimento, susceptibilidade térmica e resistência à oxidação. Para as misturas asfálticas são avaliadas as propriedades como resiliência, resistência ao *stripping*, resistência à fadiga, resistência à deformação permanente, resistência à tração, resistência à trinca. Outras variáveis que estão sendo exploradas são a granulometria, quantidade adicionada e formas de adição.

Manoel [6] realizou um estudo de avaliação das propriedades do cimento asfáltico de petróleo adicionando os polímeros poli(etileno-co-acetato de vinila) - EVA, polietileno de baixa densidade – PEBD e poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) - SBS – Kraton. Os ligantes asfálticos modificados com polímeros apresentaram maior viscosidade, maior ponto de amolecimento, maior índice de susceptibilidade térmica, menor variação de massa após o RTFOT em relação ao CAP puro. Para o ensaio de penetração, o ligante modificado com EVA apresentou maiores valores em relação ao CAP sem adição de polímero.

A adição de SBS e cinza na mistura asfáltica foi discutida por Alatas et al [40]. Foi observado que a utilização de cinzas diminuía a fração ideal de ligante asfáltico, enquanto a utilização de SBS aumentava a fração ideal. Foi constatado que a utilização individual de cinzas e SBS melhorou a estabilidade das misturas, a resiliência em temperaturas normais, a resistência ao *stripping*, à resistência a fadiga e a resistência contra a deformação permanente. Nesse estudo percebeu-se que a utilização de 3% de SBS em massa de betume apresentou resultados similares aos encontrados com a utilização de 6% em massa de cinzas (filler). A utilização combinada de SBS e cinzas apresentou resultados positivos. Foi observado que

com o aumento do SBS na mistura, a eficácia das propriedades provenientes da adição de cinzas diminuía.

Pan [41] utilizou um biopolímero (lignina álcool coniferílico) como antioxidante do asfalto. Foi realizada a simulação da adição da lignina para prever as reações químicas durante a oxidação do asfalto. Para verificar a validade do modelo utilizado na simulação foram utilizadas técnicas de espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS). Os resultados obtidos por XPS apresentaram elevada coerência com o modelo de predição.

No trabalho de Al et al. [42] foi feita a adição de amido na mistura asfáltica com a utilização de 2,5; 5,0 e 7,5% em massa de asfalto já modificado por SBS. Nesse estudo, foram constatadas melhorias nas seguintes propriedades: estabilidade da mistura asfáltica, resistência à tração, sensibilidade à água, resistência à trilha de roda, resistência a trincas à baixas temperaturas, módulo de resiliência a altas temperaturas, resistência química a combustíveis e químicos comuns. Para o armazenamento do asfalto em alta temperatura, o SBS se separa do asfalto, o que prejudica a aplicação de asfaltos modificados por SBS na pavimentação, enquanto o asfalto modificado por amido não apresenta esse problema.

Ylmaz et al. [43] estudaram a adição de SBS e três tipos de asfalto naturais como modificadores do ligante asfáltico. Foi realizado um comparativo das propriedades mecânicas e reológicas do ligante puro e dos ligantes modificados. O modificado (MB_{60%}TLA) apresentou melhores resultados em dureza, estabilidade, resistência à tração, resistência à fadiga e resistência a deformação permanente. Os outros modificados apresentaram melhor resistência a danos referentes à umidade (*stripping*).

O trabalho de Zhang et al. [44] analisa a adição de SBS e SBS+enxofre. Antes do envelhecimento, a adição de enxofre no asfalto modificado com SBS melhorou significativamente a viscosidade dinâmica e a estabilidade térmica, devido à formação de uma rede estrutural vulcanizada com o SBS. Entretanto, após o envelhecimento, a adição do enxofre não apresentou resultados favoráveis à viscosidade dinâmica e a estabilidade térmica. Pelas análises de FTIR foi observado que o asfalto modificado com SBS + enxofre apresentou maior suscetibilidade à oxidação, pois apresentou maior índice carbonila após o envelhecimento.

Peiliang et al. [45] fizeram estudos sobre o envelhecimento do ligante asfáltico adicionando-se SBS (Styrene-Butadiene-Styrene) e retardantes de chama. Os ensaios utilizados para simular o envelhecimento foram o Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFOT) e o Vaso de Envelhecimento sob Pressão (PAV). Foi observado que a taxa de oxigênio limitado (LOL), o ponto de amolecimento, a ductilidade e a viscosidade do ligante asfáltico diminuem com o aumento da concentração de retardante de chama, o que significa o aumento da resistência a termo-oxidação do ligante asfáltico.

Apeageyi [46] realizou um estudo das propriedades reológicas do ligante asfáltico antes e depois do envelhecimento com a adição de cal hidratada, negro de fumo (carbon black), vitamina E, Irganox 1010, Irgafos P-EPQ e DLTDP/furfural. Os ensaios utilizados para avaliar as propriedades reológicas foram o reômetro de cisalhamento dinâmico e o reômetro de fluência em vigas. Os melhores resultados encontrados foram para o aditivo DLTDP/Furfural que apresentou o menor índice de envelhecimento, assim como menor rigidez a baixas temperaturas e maior rigidez a altas temperaturas.

No trabalho de ARAÚJO et al. [3] foi avaliado o envelhecimento de ligantes asfálticos convencionais e modificados por estireno-butadieno-estireno (SBS), terpolímero elastomérico reativo (RET), cal hidratada e ácido polifosfórico (PPA). Para simular o processo de envelhecimento durante a usinagem do asfalto utilizou-se o RTFOT e para simular a exposição durante a vida útil do asfalto utilizou-se a câmara de intemperismo com exposição à radiação de arco de xenônio, umidade e temperatura. A degradação das amostras foi avaliada utilizando-se técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, ensaios reológicos e análise térmica.

Os ligantes modificados por cal hidratada, ácido polifosfórico e SBS apresentaram maior resistência à fotodegradação do que o ligante convencional, medida através do índice de carbonila, para tempos de envelhecimento na câmara de intemperismo de até 200 horas.

Uma nova classe de materiais com propriedades diferenciadas e uma tremenda promessa tecnológica é a dos nanomateriais. Os nanomateriais podem ser de qualquer um dos quatro tipos básicos de materiais – metais, cerâmicos, polímeros e compósitos. O prefixo nano significa que as dimensões dessas

entidades estruturais são da ordem do nanômetro (10^{-9} m) como regra, menos de 100 nanômetros. Algumas das características físicas e químicas exibidas pela matéria podem experimentar mudanças drásticas na medida em que o tamanho da partícula se aproxima das dimensões atômicas.

Os nanomateriais para a utilização em misturas asfálticas estão sendo largamente estudados, uma vez que apresentam propriedades extensivas e únicas, tais como efeitos quânticos, características estruturais, elevada superfície de contato, confinamento espacial e grande fração de átomos na superfície. Os nanomateriais possuem um potencial extraordinário para melhorar o desempenho dos ligantes e misturas asfálticas. YAO et al. [47] constataram que a nano-argila poderia aumentar o módulo complexo e reduzir a taxa de falha por tensão do asfalto base. Além disso, a adição de nano-argila aumentaria a resistência à sensibilidade à água (*stripping*).

A utilização de aditivos nanométricos no ligante asfáltico foi apresentada por YOU et al. [48]. Nesse experimento foram utilizados os aditivos argila nanométrica não modificada (NMN) e a argila nanométrica modificada por polímero (PMN). As concentrações de aditivo utilizadas foram 2% e 4% em massa de ligante. De acordo com os estudos reológicos, a viscosidade e o módulo complexo aumentaram significativamente com a utilização de NMN e diminuíram com a utilização de PMN. O ligante modificado com PMN apresentou melhores resultados em relação ao NMN nas seguintes características: resistência à formação de trilha de roda e a resistência a trinca por fadiga.

No trabalho de NEJAD et al. [49], foi feita a adição do nanomaterial Zycosoil como agente *anti-stripping*. Nesse estudo, foram utilizados dois tipos de agregado: calcário e granito. Os ensaios utilizados foram ITS (*Indirect Tensile Strength*), TSR (*Indirect Tensile Strength Ratio*) e ITFT (*Indirect Tensile Fatigue*). Foi observado que o Zycosoil altera permanentemente a superfície do agregado, tornando-a hidrofóbica. O Zycosoil reage com os grupos silanol e transforma em grupos hidrofóbicos siloxanes conforme ilustrado na figura 3.21. Essa modificação permanente apresenta-se como uma vantagem no que tange a qualidade *anti-stripping* do aditivo, uma vez que outros aditivos como aminas apenas hidratam a superfície e permanecem hidrofílicos. Os valores de ITS aumentaram para os dois agregados. Os valores de TSR da amostra com calcário e granito aumentaram 3% e

14% respectivamente em relação às amostras não modificadas. Em relação a ITF as amostras contendo calcário e granito apresentaram um aumento de 6% e 25% respectivamente. O valor superior das amostras com granito pode ser explicada pela sua composição química, uma vez que apresenta maior quantidade de SiO_2 (68,1%), o qual é utilizado nas reações com Zycosoil.

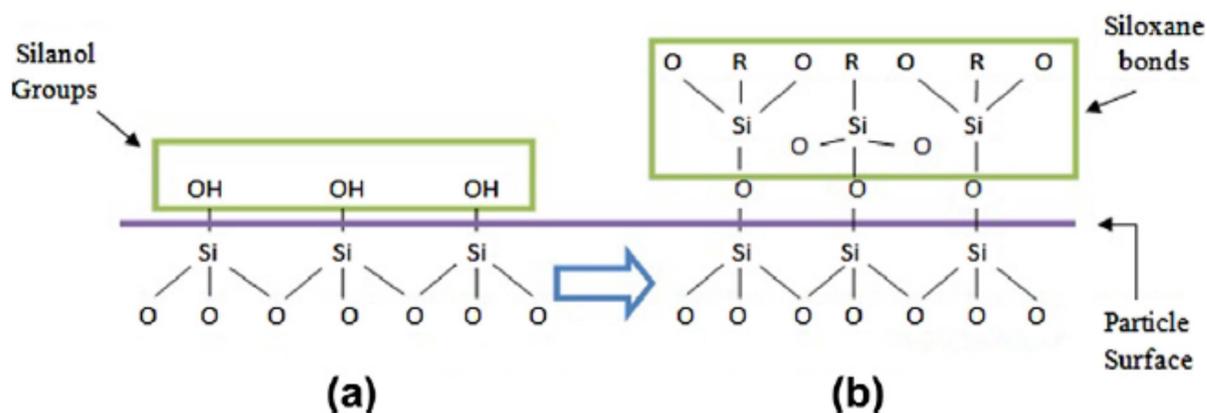


Figura 3.21: Estrutura da superfície: (a) Antes da reação com Zycosoil e (b) depois da reação com Zycosoil [49].

MERUSI et al. [50] realizaram um estudo da reologia do ligante asfáltico com adição de argila e copolímero SBS misturado com montmorillonita organomodificada. Foi observado que a argila não atuava somente como um filler, mas também como um modificador na frequência de transição e na transição vítrea. A adição da nanoargila resultou em uma perturbação do equilíbrio coloidal especificamente relacionado à alteração na fração aromática. Em outras palavras, a mudança na transição vítrea pode ser explicada pela existência de uma interação seletiva entre a nanoargila e os aromáticos, indicando que pelo menos alguns silicatos da argila devem participar da transição vítrea quando misturado aos maltenos. Foi suposto que devido à granulometria nanométrica da argila, a mesma pode interagir no fenômeno de transição. Outro fato observado foi o aumento de compatibilidade da fase rica em polímero com a fase rica em asfaltenos.

Um estudo sobre as características viscoelásticas e sobre a fadiga de asfalto puro e modificado por nanofibras de carbono foi desenvolvido por Khattak et al. [51]. Três tipos de cimento asfáltico foram testados variando-se as quantidades de nanofibras de carbono. Dois procedimentos de misturas, processo seco e úmido foram investigados. Foi observado que a adição de nanofibras de carbono resultou

em uma melhora na resposta viscoelástica, resistência à deformação permanente e vida de fadiga.

3.2.1 CAL HIDRATADA

3.2.1.1 Origem e Classificação

A cal é classificada, conforme o óxido predominante, em: Cal Virgem Cálcica ou Calcítica quando possui valores de óxido e cálcio entre 100% e 90% do óxido total presente; Cal Virgem Magnésiana quando possui teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% do óxido total presente; e Cal Virgem Dolomítica quando o teor de óxido de cálcio está entre 65% e 58% do óxido total presente.

A cal virgem é o produto primário resultante do processo de calcinação das rochas carbonatadas. A calcinação compreende a decomposição térmica das rochas, abaixo do seu ponto de fusão, gerando óxido de cálcio (CaO) ou óxido de magnésio (CaO + MgO). É o tratamento de remoção da água, CO₂ e outros gases ligados fortemente a uma substância (hidratos e carbonatos). A calcinação serve para eliminar gases, diminuir o volume da carga ou para evitar o consumo excessivo de um combustível caro. As temperaturas de calcinação variam: o MgCO₃ se decompõe a aproximadamente 400°C e o CaCO₃ a 900°C [3].

No mercado global, a cal virgem cálcica ou calcítica predomina, particularmente, pela sua aplicação nas áreas siderúrgicas, de açúcar ou celulose [52].

Outro tipo de cal muito comum no mercado é a cal hidratada que é um pó de cor branca resultante da combinação química dos óxidos anidros da cal virgem com a água. A cal hidratada é o tipo mais comum usado na construção civil.

A cal hidratada pode ser conceituada, genericamente, como sendo vários tipos de reagentes químico-aglomerantes, resultantes da calcinação de rochas carbonatadas, constituídas predominantemente por carbonato de cálcio e/ou carbonato de cálcio e magnésio, hidratados ou não. São empregadas rochas de calcário (carbonato de cálcio – CaCO₃), dolomita (carbonato duplo de cálcio e magnésio - CaCO₃ + MgCO₃), calcários magnesianos e calcários dolomíticos.

A cal hidratada (ou cal extinta) é o produto, sob forma de pó seco, obtido pela hidratação adequada da cal virgem, constituída basicamente de hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 e / ou hidróxido de magnésio – Mg(OH)_2 [3].

De acordo com a ABNT NBR 7175 a cal hidratada pode ser classificada em relação a concentração de óxidos totais em três tipos: CH-I, CH-II e CH-III. Todos os tipos têm de ser submetidos aos mesmos ensaios, mas as exigências de resultados melhores para a cal CH-I são maiores do que para a CH-II, que exigem mais do que para a CH-III. Quanto à concentração de cálcio e magnésio pode ser classificada em Cálctica ou Calcítica quando $\% \text{CaO} > 90\%$ ou Magnésiana quando $65\% < \text{CaO} < 90\%$ e em Dolomítica quando $\% \text{CaO} < 65\%$ [52].

3.2.1.2 Produção de Cal no Brasil

As reservas de calcário e dolomitos são disseminadas pela maior parte dos continentes. No Brasil as reservas de rochas calcárias, de dolomitos e conchas calcárias são superiores a 40 bilhões de toneladas, distribuídos pelos 26 Estados e Distrito Federal.

Nos últimos anos a estrutura da produção da Cal vem se mantendo praticamente inalterada, com a fração ou parcela da Cal Virgem correspondendo a 68% da produção nacional e a Cal Hidratada representando 32%.

O consumo brasileiro de calcários, dolomitos e conchas calcárias são da ordem de 58 milhões de toneladas por ano [53]. Cerca de 73% da produção é realizada no Sudeste, 14% na região sul, 6% no nordeste e o resto está distribuída pelo território. As principais áreas de consumo estão ilustradas na figura 3.22.

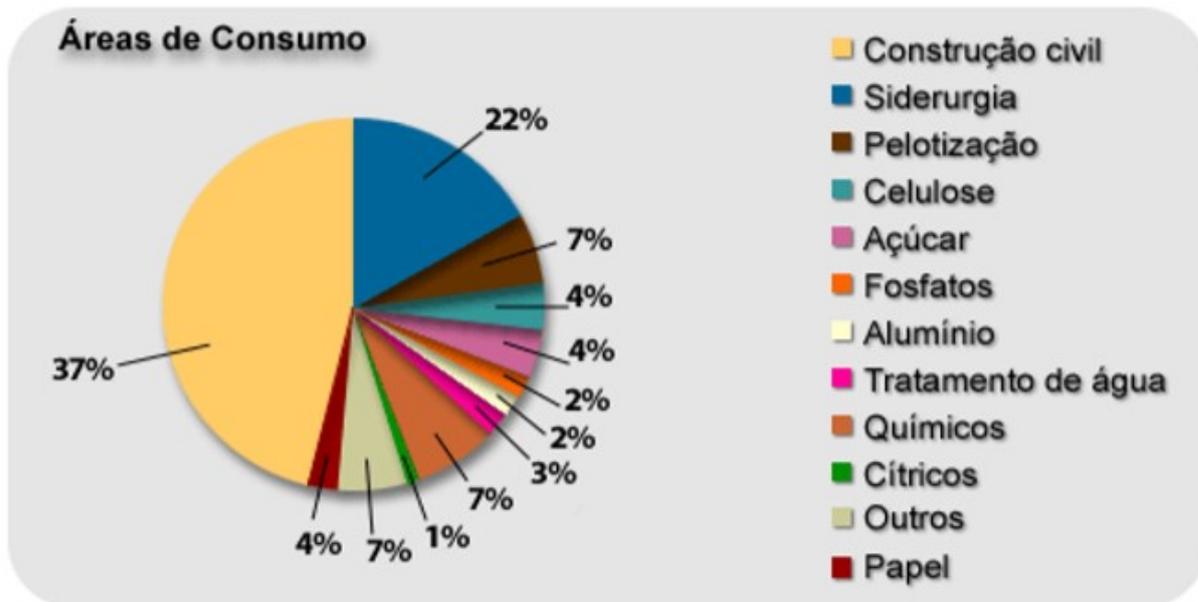


Figura 3.22: Principais Áreas de Consumo de Cal no Brasil em 2008 segundo ABPC.

3.2.1.3 Mecanismos de Modificação

Os mecanismos pelos quais a cal hidratada modifica misturas asfálticas são ainda um tanto hipotéticas. Na literatura encontram-se alguns resultados mostrando que a cal hidratada exibe diversos efeitos em termos de adesão, envelhecimento e propriedades mecânicas.

a) Adesão

Agregados silicosos exibem propriedades de adesão piores que agregados calcários. Esse fato é explicado pela forte ligação de surfactantes aniônicos e catiônicos naturalmente presentes no betume com os íons de cálcio enquanto somente os surfactantes catiônicos se ligam com os átomos de silício. Portanto, os surfactantes aniônicos são facilmente removidos pela água nos agregados silicosos.

De acordo com ISHA [54] um dos efeitos da cal hidratada é a precipitação dos íons cálcio na superfície do agregado, tornando-o mais favorável ao betume conforme ilustrado na figura 3.23.

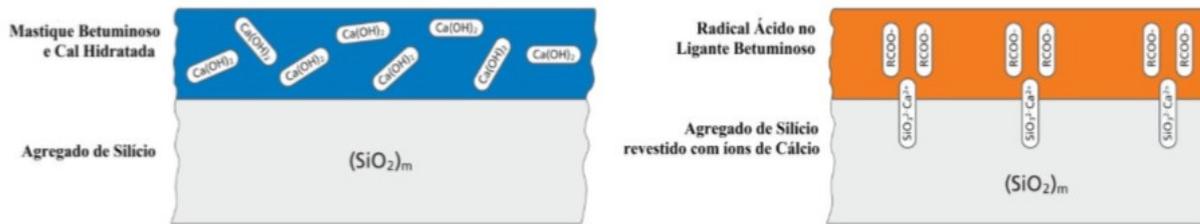


Figura 3.23: Efeito da Cal na superfície do agregado [54].

Outro efeito observado por Bagampadde et al. [55] é a precipitação de carbonato de cálcio na presença de água que resulta em aumento de rugosidade da superfície do agregado favorecendo dessa forma a adesão do ligante asfáltico. Esse fato é observado pela recuperação parcial da cal hidratada após a extração do betume. No caso de filler basáltico.

Para os agregados argilosos, a cal hidratada é altamente efetiva no aumento da resistência a danos por umidade. A cal floccula as partículas de argila e dessa forma previne a formação de uma barreira que pode ser removida pela água entre o betume e os agregados.

b) Efeitos Químicos

O efeito químico entre a cal hidratada e o ligante asfáltico foi estudado por Plancher em 1976, que constatou que ligantes modificados com cal hidratada apresentaram menores concentrações de ácidos carboxílicos, anidridos dicarboxílicos e 2-quinolonas, que são tipicamente concentrados nos asfaltenos (moléculas mais pesadas do asfalto). As cetonas, no entanto, foram mais numerosas e os sulfóxidos não se alteraram [56].

Finalmente, as interações entre cal hidratada e ligante asfáltico apresentam 2 efeitos:

Primeiramente, as moléculas polares neutralizadas pela cal hidratada, permanecem fortemente adsorvidas pelas partículas da cal, evitando outras reações provenientes do envelhecimento químico. Uma vez que essas moléculas são inclinadas ao envelhecimento, sua remoção faz com que diminua a cinética do envelhecimento.

Em seguida, essas moléculas polares que foram neutralizadas, são impedidas de difundir na interface-agregado e conseqüentemente, somente as remanescentes

não-ácidas surfactantes podem mover-se para a interface-agregado [57]. Esses outros surfactantes, tem base amina [58] e, portanto, não são facilmente removidos pela água, [59] ao contrário dos surfactantes aniônicos. Esse efeito é observado quando acrescentamos a cal hidratada diretamente no ligante e há um aumento da resistência à umidade das misturas asfálticas correspondentes [60].

Em resumo, as interações químicas entre a cal hidratada e as partes ácidas do ligante contribuem tanto como anti-envelhecimento quanto para o aumento da adesividade nas misturas asfálticas.

Plancher et al. [56] propuseram que o efeito benéfico do tratamento com cal na redução do endurecimento oxidativo é devido a dois efeitos interativos: a) a cal hidratada reduz a formação de produtos de oxidação por causa da remoção de catalizadores e promovedores (iniciadores) de oxidação e b) a cal hidratada reduz a sensibilidade do betume aos produtos de oxidação removendo as moléculas reativas polares que poderiam interagir com os produtos de oxidação e causar um aumento da viscosidade.

EDLER et al [61] adicionaram cal hidratada nas concentrações de 6 e 12% e foi observado que a adição de cal retardou o aumento de produtos de oxidação e das moléculas com alto peso molecular corroborando a proposição acima de Plancher sobre a remoção das moléculas polares que resultariam em moléculas de maior peso molecular.

c) Efeitos Físicos no Betume

A cal hidratada apresenta maior porosidade (Vazios de Ar de Rigden) em comparação aos fíleres minerais com valores típicos de 60 a 70%, enquanto os fíleres minerais apresentam valores aproximados de 30-34%. Essa diferença de porosidade é explicada pela elevada porosidade das partículas de cal hidratada. Para um fíller mineral, a porosidade essencialmente se refere aos vazios entre partículas. Para a cal hidratada, a porosidade dentro das partículas se soma a porosidade entre partículas e desta forma resulta em um valor superior de porosidade conforme ilustrado na figura 3.24.

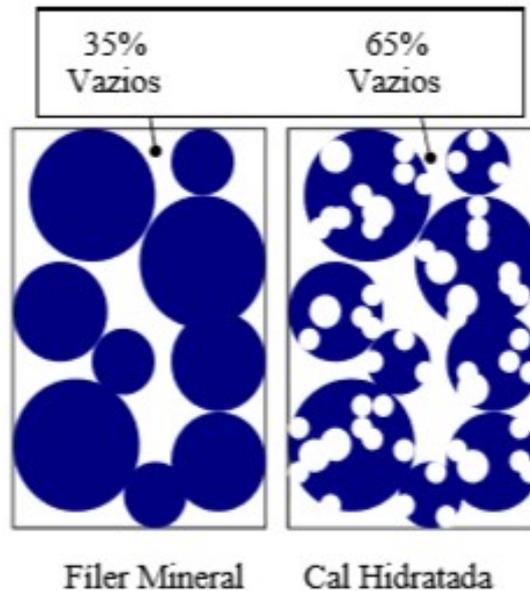


Figura 3.24: Porosidade do filer mineral e da cal hidratada.

De acordo com Grabowski [62], o efeito de endurecimento correlaciona-se muito bem com os vazios de ar de Rigden. Foi observado que para elevadas temperaturas a adição de cal aumenta a dureza do ligante asfáltico. Outras contribuições para o efeito de endurecimento devem ser discutidas como a adsorção de componentes do betume nas partículas de cal hidratada. A consequência dessa adsorção seria o aumento da fração do volume efetivo das partículas e consequentemente das propriedades mecânicas do ligante asfáltico modificado.

3.2.1.4 Utilização de Cal Hidratada em misturas asfálticas

Em consequência da queda geral da qualidade dos ligantes asfálticos nos EUA devido à crise do petróleo em 1973, os danos por umidade e trincamentos térmicos (resultante do congelamento dos pavimentos) se tornaram os modos de degradação mais graves à época [60]. Foi observado que a cal hidratada era o aditivo mais efetivo para redução dessas falhas e como consequência atualmente é utilizada em diversos estados americanos e é estimado que 10% das misturas asfálticas utilizadas contém cal hidratada.

De acordo com diversas Agências Estatais Norte Americanas é estimado que a adição de cal hidratada a uma taxa usual de 1,5 a 2,0% da mistura (baseado no agregado seco) aumenta a durabilidade da mistura asfáltica de 2 para 10 anos, isto é de 20 a 50%.

Na Europa foi reportado pela SANEF que a adição de cal hidratada aumenta a durabilidade da mistura asfáltica de 20 a 25%.

A cal hidratada também vem sendo utilizada na mistura asfáltica para reduzir a sensibilidade à umidade desde 1910 nos EUA. Enquanto a cal hidratada é bem conhecida por suas propriedades *anti-stripping* em pavimentos asfálticos, estudos comprovaram que a cal também proporciona outros benefícios [63]:

- Cal hidratada atua como filler mineral, endurece o ligante asfáltico e a mistura;
- Melhora da resistência a trincas a baixas temperaturas;
- Altera favoravelmente o comportamento frente à oxidação e interage com produtos de oxidação, reduzindo seus efeitos deletérios;
- Altera propriedades plásticas dos finos com a melhora da estabilidade e da durabilidade da mistura asfáltica.

A cal também é útil para adequar agregados marginais. Além dos efeitos químicos que o calcário oferece reduzindo a tendência ao *stripping* e ao envelhecimento oxidativo, o efeito filler da cal melhora a resistência à alta temperatura na trilha de roda e acrescenta tenacidade à fratura em baixas temperaturas. A cal hidratada melhora substancialmente cada uma dessas propriedades quando usada sozinha, e também trabalha bem em conjunto com aditivos poliméricos, ajudando a criar sistemas de pavimento que podem atender às mais altas expectativas por muitos anos [64].

Segundo LITTLE [63], o efeito da cal como filler no asfalto reduz o potencial de deformação em altas temperaturas, especialmente durante o início da vida útil do pavimento, quando é mais suscetível à deformação permanente. O filler de cal hidratada geralmente endurece e reforça o filme de asfalto. Além disso, a cal deixa a mistura asfáltica menos sensível aos efeitos da umidade, melhorando a ligação agregado-asfalto, que sinergicamente melhora a resistência à deformação permanente. Como a mistura envelhece devido à oxidação, a cal hidratada reduz não somente a taxa de oxidação, mas também o dano resultante do produto da oxidação. Esse efeito evita o endurecimento excessivo do asfalto e também o torna altamente suscetível à ruptura por fadiga térmica. O filler de cal hidratada dispersa na mistura asfáltica e melhora a resistência às fraturas e às trincas.

As causas de formação de trilha de roda (deformação plástica) podem ser devido ao ligante ter baixa viscosidade para as condições de tráfego, alto índice de vazios ou falta de travamento entre os agregados na mistura. Com o passar do tempo, a mistura enrijece, tanto pela compactação da mistura pelo tráfego, como também pela oxidação do ligante, que o torna mais viscoso, mas a cal pode contribuir nesses primeiros anos, prevenindo a formação da trilha de roda. O tamanho da partícula de cal hidratada (aproximadamente 5μ) contribui para o enrijecimento do masticue (combinação do ligante e partículas menores que 75μ , que recobrem o agregado e preenchem os espaços dentro da mistura), além de ser mais efetivo, uma vez que também apresenta atividades químicas [65].

Trincas por fadiga ocorrem devido ao enrijecimento excessivo da mistura asfáltica ou devido às camadas estruturais serem finas para o tráfego que estão suportando. A fadiga é resultado da tensão sobre o pavimento devido ao peso excessivo dos veículos em tensões cíclicas, tensão de cisalhamento pelo tráfego, ou devido à mudanças rápidas de temperatura ambiente, além da oxidação do ligante ao longo do tempo de serviço. A cal hidratada vem estendendo a vida de fadiga das misturas asfálticas devido ao pequeno tamanho de suas partículas que interceptam e defletem micro trincas assim que elas se formam evitando a coalescência em trincas maiores que podem vir a refletir através das camadas subjacentes. Devido à atividade química de absorver componentes ácidos do ligante para sua superfície, aumentando o volume efetivo das partículas tornando-as mais efetivas que um filler inerte na interceptação de micro-trincas. [66]

A adição de cal hidratada aos agregados que apresentam finos plásticos podem melhorar os mecanismos de troca catiônica, floclulação/aglomeração e reações pozolânicas. Esse processo torna o agregado fino muito menos suscetível à umidade pela redução de sua capacidade de atrair e reter água.

Diversos ensaios com ligantes e misturas asfálticas permitiram observar melhora no desempenho do pavimento com o uso de cal hidratada em altas temperaturas (resistência à deformação permanente), resistência à ruptura por fadiga e ruptura térmica [67]:

- a) A cal hidratada não é simplesmente um filler inerte, já que reage com o asfalto, as partículas de cal geralmente absorvem componentes polares do

- ligante, essa absorção intercamada faz da cal hidratada um aditivo muito efetivo. O nível de reação asfalto-cal é chamado de dependência do asfalto;
- b) O filler ativo responde sensivelmente às variações de temperatura conforme se intensifica esse efeito. Em altas temperaturas, o efeito do filler é mais pronunciado; e em baixas temperaturas, as variações de suas características são moderadas;
 - c) Uma interação físico-química entre a cal hidratada e o asfalto pode ser observada por meio de (1) modelos reológicos, (2) ressonância magnética nuclear, e (3) microscopia eletrônica de varredura.
 - d) A interação físico-química é o mecanismo fundamental que fornece uma base para explicar o efeito multifuncional da cal no asfalto. Esses efeitos incluem: (1) redução do endurecimento oxidativo, (2) melhora da resistência à deformação permanente, (3) melhora da ruptura nas baixas temperaturas, e (4) melhora da resistência a ruptura por fadiga.

Segundo NUÑES [68], a adição de cal hidratada dá origem à misturas asfálticas à quente com maior módulo de resiliência (mais resistentes à deformações permanentes) e à maior resistência à tração. As melhorias nessas propriedades mecânicas dependem significativamente da qualidade da cal. Cales com baixos teores de Ca(OH)_2 não produzirão tais efeitos benéficos, um teor da ordem de 90% parece suficiente para otimizar a mistura asfáltica em termos de módulo de resiliência, resistência à tração e adesividade. Pequenos teores de cal são necessários para produzir misturas asfálticas de elevado desempenho. O teor de 1% de cal na mistura asfáltica mostrou-se suficiente para promover aumentos da ordem de 70% no módulo de resiliência e de 30% na resistência à tração. Mas esses resultados correspondem a cales com teores de Ca(OH)_2 da ordem de 90%. A adoção de um tempo de espera de 48 horas entre a mistura dos materiais e a compactação dos corpos-de-prova (“marinados”) não trouxe benefícios adicionais em termos de modulo de resistência, exceto para a cal de mais baixo teor de Ca(OH)_2). Essa perda produziu melhora adicional na adesividade agregado-ligante.

De acordo com Aragão F.T. [69], a adição de cal hidratada à mistura asfáltica melhorou a resistência à fadiga, ao aparecimento de microtrincas e à deformação permanente. Nesse estudo, foram adicionadas as seguintes quantidades de cal

0,5%, 1,0%, 1,5%, 2% e 3% em relação à mistura asfáltica. Para a resistência à deformação permanente, foi observado que não houve melhora nesse parâmetro para a adição acima de 2% de cal.

A adição de cal hidratada como filler na mistura asfáltica com as concentrações de 2%, 4% e 6% foram testadas por Sengul et al. [70] em relação à sensibilidade à umidade e resistência à deformação. De acordo com os resultados dos testes de deformação (*creep tests*) concluiu-se que a cal hidratada é um filler ativo para a granulometria de 6% acima de 90 microns (EM-459). A resistência à deformação apresentou um aumento em relação às concentrações de cal hidratada na mistura. Esse comportamento está ilustrado na figura 3.25.

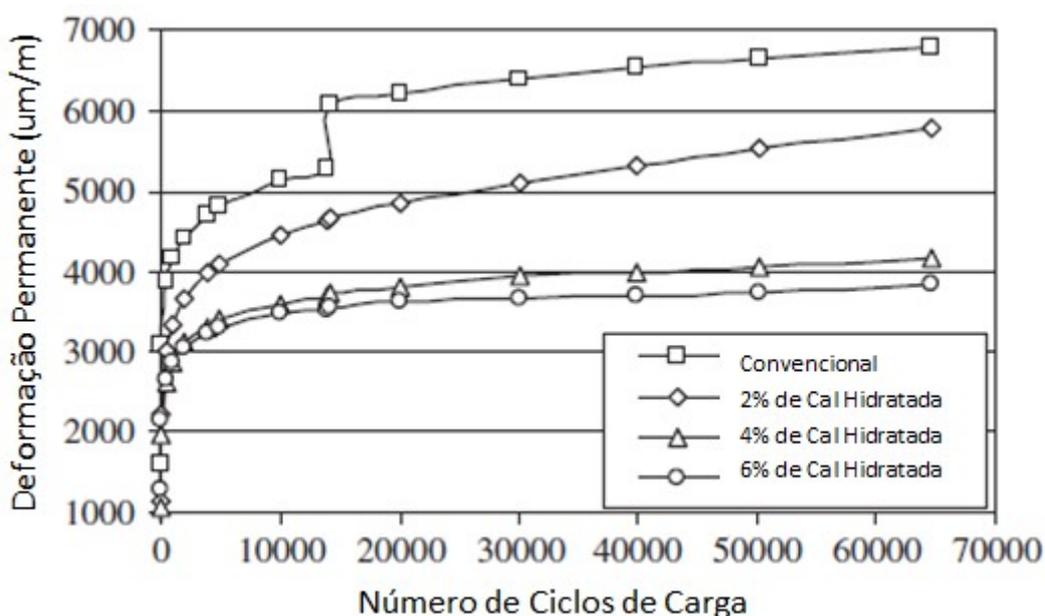


Figura 3.25: Comportamento da deformação para diferentes concentrações de cal hidratada [70].

A reação química asfalto-cal hidratada mostrou que os ácidos carboxílicos e 2-quinolones são irreversivelmente adsorvidos na superfície das partículas de cal hidratada. A adsorção deveria desta maneira prevenir a adsorção subsequente pela superfície do agregado silicoso para produzir uma mistura sensível à água. O tratamento do asfalto com cal primeiramente deveria produzir uma mistura asfáltica mais resistente à umidade [70].

Segundo Gorkem [71] aditivos *anti-stripping* são utilizados para melhorar a ligação físico-química entre o asfalto e os agregados e para melhorar a molhabilidade reduzindo a tensão superficial do asfalto. Os aditivos utilizados

incluem os aditivos líquidos, íon metal surfactantes, cal hidratada e *quick lime (lama)*, agentes com grupos silanos e silicone. Entre eles, a cal hidratada e a *quick lime* são as mais utilizadas como agentes sólidos *anti-stripping*. Quando a cal é adicionada ao HMA (hot mix asphalt) ou CBUQ (Concreto betuminoso usinado a quente), ela reage com os agregados e reforça a ligação entre o asfalto e a superfície dos agregados. A cal reage com as moléculas altamente polares para inibir a formação de sabões solúveis em água que promovem o *stripping*. Quando essas moléculas reagem com a cal, elas formam sais insolúveis que não atraem água.

Segundo Cheng et. al. [72] a umidade influencia os pavimentos asfálticos de duas maneiras: a primeira, através da destruição da ligação betume/agregado na interface desses dois elementos. Muitos componentes da energia livre de superfície do betume e do agregado determinam a força de ligação que os conecta. Essa energia livre da água predomina sobre as adesivas de ligação levando-as a separarem-se. A segunda, através de penetração no betume e reduzindo sua força de coesão, que é mais sutil. Vários mecanismos podem levar à penetração da água no betume que reage com algum componente ácido e cria um sabão solúvel, que enfraquece o ligante e que por sua vez, torna as ligações entre betume e agregado mais fracas.

Petersen [73] observou que agregados silicosos ou ígneos que contenham maior quantidade de sílica são mais suscetíveis a danos por umidade. Esses agregados tem um componente ácido que é incompatível com os componentes ácidos do ligante, provocando ligações relativamente fracas. Dependendo da forma de adição da cal hidratada na mistura asfáltica, esta pode recobrir a superfície do agregado e mudar seu estado de ligação de ácidos para básicos que promovem ligações mais fortes entre o betume e o agregado, evitando o *stripping*. Além disso, a cal hidratada reage com os componentes ácidos do ligante e forma sais de cálcio insolúveis em água, eliminando a possibilidade de formação dos sabões prejudiciais observados por [72].

Zou J. et al. [74] realizaram um estudo dos efeitos da adição de cal hidratada no desempenho de fratura de misturas asfálticas expostas a condições que simulam oxidação, presença de água e tráfego de veículos. Foi observado que a cal hidratada melhorou a dureza da mistura sem aumentar a fragilidade e reduziu a taxa

de fluência da mistura. A cal hidratada pareceu mitigar danos relacionados a envelhecimento oxidativo, *stripping* e propriedades da mistura relacionadas à fratura.

De acordo com Petersen [64] a cal hidratada contribui para a diminuição da taxa de oxidação do ligante, uma vez que ela reage com os componentes ácidos do CAP transformando-os em sais insolúveis, impedindo que os mesmos formem moléculas de asfaltenos que enrijecem a mistura asfáltica.

O estudo realizado por Ozen [75] teve como objetivo avaliar a influência da cal na resistência à trilha de roda de misturas asfálticas. As misturas utilizadas foram 2% de cal hidratada, 5% de SBS, 2% de cal com 5% de SBS. A mistura que apresentou melhor resistência à trilha de roda foi a mistura com 2% cal hidratada e 5% de SBS.

De acordo com KOK [76] para o ensaio de estabilidade de Marshall a adição de 2% de cal hidratada apresentou o mesmo efeito para a adição de 6% de SBS no que tange ao dano por umidade. A mistura de 2% de cal hidratada e 6% de SBS apresentou os melhores resultados de ITS (*Indirect tensile strenght*), TSR (*Indirect Tensile Strenght Ratio*).

3.2.1.1 Métodos de Adição de Cal

A cal pode ser adicionada à mistura asfáltica durante o processo de produção por diversos métodos. Os métodos utilizados são: cal seca ao agregado úmido, cal seca ao agregado seco, lama de cal ao agregado seco ou úmido, cal seca ao asfalto e lama *quicklime* ao agregado seco ou úmido.

Lutif et al. [77] concluíram que a adição de cal seca em agregados pré-umedecidos parece ser o método mais eficiente aplicação de cal hidratada. A mistura tratada com cal seca foi a mais resistente ao dano devido à umidade. A mistura tratada com lama de cal pode apresentar bom comportamento mecânico se for utilizada com um teor correto da relação cal/água. A perda de adesão das misturas foi reduzida quando a cal hidratada foi adicionada, o que indica que o tratamento com cal hidratada aumenta o poder ligante na interface betume-agregado, reduzindo assim o dano devido à umidade.

O agregado tratado com cal pode ser estocado por marinação ou pode ser misturado ao ligante asfáltico para a produção da mistura asfáltica. O processo de

marinação consiste na estocagem dos agregados tratados com cal. As vantagens da marinação são: a redução da umidade do agregado durante a estocagem, redução do tempo de produção da mistura asfáltica e pode resultar o aumento de resistência à umidade (particularmente quando agregados tem argilas presentes na parte fina).

Segundo NUÑES [68], a adoção de um tempo de espera de 48 horas entre a mistura dos materiais e a compactação dos corpos-de-prova (“marinados”) não trouxe benefícios adicionais em termos de modulo de resistência exceto para a cal de mais baixo teor de Ca(OH)_2 . Essa espera produziu melhora adicional na adesividade agregado-ligante.

O uso de quick lime (lama) apresenta várias vantagens como melhoria na resistência da mistura asfáltica ao *stripping*, redução da poeira associada com a adição de cal seca ao agregado e melhoria na distribuição da cal no agregado. As desvantagens desse método de adição consistem no aumento da quantidade de água utilizada na produção da mistura asfáltica e da necessidade de preparação da solução de cal na Usina de Asfalto.

A cal não deve ser adicionada à mistura asfáltica antes de ser completada sua hidratação, pois nesse caso, poderá reagir em contato com água durante a vida de serviço do pavimento. Essa reação (CaO para Ca(OH)_2) é expansiva e poderia criar uma variação do volume da mistura asfáltica e perda na resistência e desempenho [63].

No presente trabalho a cal hidratada é adicionada ao ligante asfáltico como aditivo para avaliação do efeito dessa adição na resistência ao envelhecimento.

4 METODOLOGIA

Este capítulo trata das características do cimento asfáltico utilizado e da cal hidratada, selecionados para os ensaios laboratoriais, sendo apresentados os métodos e procedimentos laboratoriais empregados durante a pesquisa.

4.1 Materiais

4.1.1 Cimento Asfáltico de Petróleo

Foi utilizado o cimento asfáltico de petróleo, CAP50/70, fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP). As características do CAP utilizado são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Caracterização do CAP50/70 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos.

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	RESULTADO	UNIDADE
RTFOT VARIAÇÃO EM MASSA	D 2872	-0,182	%
RTFOT DUCTILIDADE A 25 GC	D113	> 150	cm
INDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA	X 018	-1,1	N/A
SOLUBILIDADE DO TRICLOROETILENO	D 2042	99,9	% massa
PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	49,8	°C
PENETRAÇÃO	D 5	54	0,1 mm
AQUECIMENTO A 177 GC	X 215	NESP	N/A
RTFOT AUMENTO DO PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	3,9	°C
PONTO DE FULGOR	D 92	328	°C
VISCOSIDADE BROOKFIELD 135 GC-SP21 RPM	D 4402	337,5	cP
RTFOT PENETRAÇÃO RETIDA	D 5	57	%
DUCTILIDADE A 25 GC	D 113	> 150	cm
VISCOSIDADE BROOKFIELD 177 GC SP21	D 4402	62,64	cP
DENSIDADE RELATIVA A 20/4 GC	D 70	1004	N/A
VISCOSIDADE BROOKFIELD 150 GC SP21	D 4402	168,6	cP
VISCOSIDADE ROTATIVA A 60 GC	D 4402	2060	P

4.1.2 Cal Hidratada

Foi utilizada cal hidratada fornecida pela empresa MIKA Nacional situada na cidade de Caetanópolis-MG. A classificação comercial dessa Cal hidratada é CH-I e a caracterização da cal é dada na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros da Cal classificada com CH-I de acordo com a NBR 7175:2003

PARÂMETRO	RESULTADO	UNIDADE
Óxidos Totais (base não volátil)	≥ 90	%
Resíduo Insolúvel	≤ 8	%
Óxidos Totais não hidratados	≤ 10	%
CO ₂	≤ 5	%
Umidade	≤ 0,5	%
Retido em Peneira #30	≤ 0,5	%
Retido em Peneira #200	≤ 10	%

4.2 Procedimentos

4.2.1 Concentrações Empregadas

Para a elaboração do estudo foram escolhidas 4 concentrações de cal hidratada na mistura com o CAP 50/70 fornecido pela Petrobras. As porcentagens de cal estão referenciadas com a massa de ligante utilizado. As concentrações utilizadas são apresentadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Concentrações de Cal Hidratada utilizadas no ligante asfáltico.

AMOSTRA	% de Cal Hidratada
S0	0
S1	5
S2	10
S3	20
S4	30

Considerando que o ligante asfáltico compõe 5% da mistura asfáltica as concentrações de cal hidratada seriam S1 (0,25%), S2 (0,5%), S3 (1%) e S4 (1,5%) em relação a massa de agregado seco.

O ligante asfáltico foi aquecido a uma temperatura de 100°C por 10 minutos em uma manta térmica controlada e a temperatura do ligante asfáltico foi monitorada utilizando-se um termômetro digital. Após o amolecimento completo do ligante asfáltico, a cal hidratada foi adicionada e misturada por 10 minutos por meio de um misturador. A mistura asfáltica foi resfriada a temperatura ambiente e enviada para os testes de intemperismo.

4.2.2 Ensaio de Estabilidade na Estocagem

O ensaio de estabilidade a estocagem foi realizado no ligante modificado com cal para analisar a homogeneidade da mistura, pois a cal será utilizada no campo. Colocou-se o ligante modificado pelas diferentes concentrações de cal hidratada em tubo metálico padronizado, na vertical, em repouso, durante 5 dias dentro de uma estufa a 163°C e ao final desse tempo, coletou-se amostra em dois pontos distintos, em cima e no fundo do tubo. Nessas amostras foram efetuados ensaios para ver se houve decantação de cal no fundo do tubo conforme ABNT NBR 15166/2004.

4.2.3 SARA

O fracionamento SARA foi realizado nas amostras de asfaltos puros e misturas com cal hidratada no laboratório do CENPES/Petrobrás. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo de camada fina com detector de ionização de chama – TLC/FID IATROSCAN MK5, obtendo-se um percentual final das quatro famílias genéricas SARA, obtido a partir da média do resultado de 10 “cromarods” eluídos em diferentes solventes segundo sua polaridade. A solução asfáltica analisada possui 2% de ligante asfáltico em CHCl_3 e foi eluída em solventes de diferentes polaridades: n-heptano, solução tolueno/metanol (1:1) e tolueno.

4.2.4 Envelhecimento dos CAP`s com adição de cal hidratada

O primeiro passo utilizado para o envelhecimento das amostras foi a realização do teste de RTFOT de acordo com a norma ASTM D2872, simulando o envelhecimento no processo de usinagem. Neste ensaio, são fixados, em uma

prateleira vertical rotativa, oito recipientes cilíndricos de vidro contendo 35 gramas de ligante. Durante o ensaio, o ligante flui continuamente em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina (1,25 mm) com ar pré-aquecido periodicamente soprado dentro de cada vidro. A amostra, que consiste de um filme fino de material asfáltico, é aquecida em um forno por 85 minutos à temperatura de 163°C com ventilação.

Após o teste de RTFOT, placas de granito polido (15 cm x 8 cm x 2 cm) foram pintadas com um filme de ligante com 0,6 mm de espessura e colocadas em uma câmara de intemperismo marca Q-Sun modelo XE-1. Foram confeccionadas cinco placas para cada ligante e foram feitas amostras de cada placa para posterior análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

As amostras foram expostas a ciclos alternados de radiação UV e umidade à temperatura controlada de 60°C. O efeito da radiação solar foi obtido usando-se lâmpada de arco xenônio, cujo espectro se aproxima da luz solar, incluindo as radiações ultravioleta, luz visível e infravermelha. O ponto de orvalho e o efeito da chuva foram simulados com spray de água. As condições de exposição na câmara seguiram a norma ASTM D-4798. Os ciclos duraram 80 minutos: 64 minutos de radiação de xenônio (340nm = 0,35 W/m²) e 16 minutos de radiação e spray de água a uma temperatura de 60°C. As amostras foram expostas por 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 horas na câmara de intemperismo.

Após o teste de intemperismo, as amostras foram analisadas por FTIR no aparelho NICOLET 470 pelo método ATR (Attenuated Total Reflectance) com um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) de 300 µm em modo reflexão sobre uma atmosfera de nitrogênio. Os espectros foram obtidos em unidades de absorbância entre 4000 e 400 cm⁻¹ com 32 acumulações e resolução de 4 cm⁻¹.

Neste trabalho, optou-se por utilizar o método (ATR) FTIR porque, segundo Ouyang [39], o método de dissolver o asfalto em solvente para se obter um espectro gera problemas como interferência da absorbância do solvente e também problemas na manutenção da célula. Além disso, o espectro torna-se independente da espessura do recobrimento na amostra uma vez que a espessura é maior que a profundidade de penetração do feixe de infravermelho em vários microns, o que elimina problemas de reprodutibilidade da espessura da amostra e permite que uma

pequena quantidade de asfalto possa ser examinada no seu estado natural, sem preparações adicionais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes a este estudo estão apresentados e discutidos neste capítulo. Inicialmente avaliaram-se as propriedades dos ligantes asfálticos puros, inclusive frente aos ensaios de envelhecimento. Uma vez avaliadas as propriedades do ligante puro e realizada a modificação com adição de cal nas diversas concentrações, estudou-se a influência da cal na resistência ao envelhecimento por radiação de xenônio.

Para esse estudo não foi considerada a análise de elementos químicos como Ni, V, S e P que podem influenciar no mecanismo de envelhecimento [37], uma vez que o CAP utilizado em todas as composições (S0, S1, S2, S3 e S4) é o mesmo.

O primeiro passo desse estudo foi determinar a estabilidade à estocagem das diversas misturas (CAP+CAL HIDRATADA). Os resultados obtidos para o ensaio de estabilidade a estocagem estão ilustrados na figura 5.1.

Conforme os resultados obtidos no ensaio de estabilidade a estocagem somente a concentração S4 (30% de cal hidratada) foi considerada não estável e dessa forma para a aplicação deve ser realizada a mistura CAP+Cal Hidratada in loco. Como a diferença no ponto de amolecimento antes e após a estocagem para a mistura S3 foi próxima de 4°C, esta foi considerada uma mistura estável. A concentração crítica de cal no ligante referente à mudança de condição de estabilidade deve ser próxima de 20% em massa.

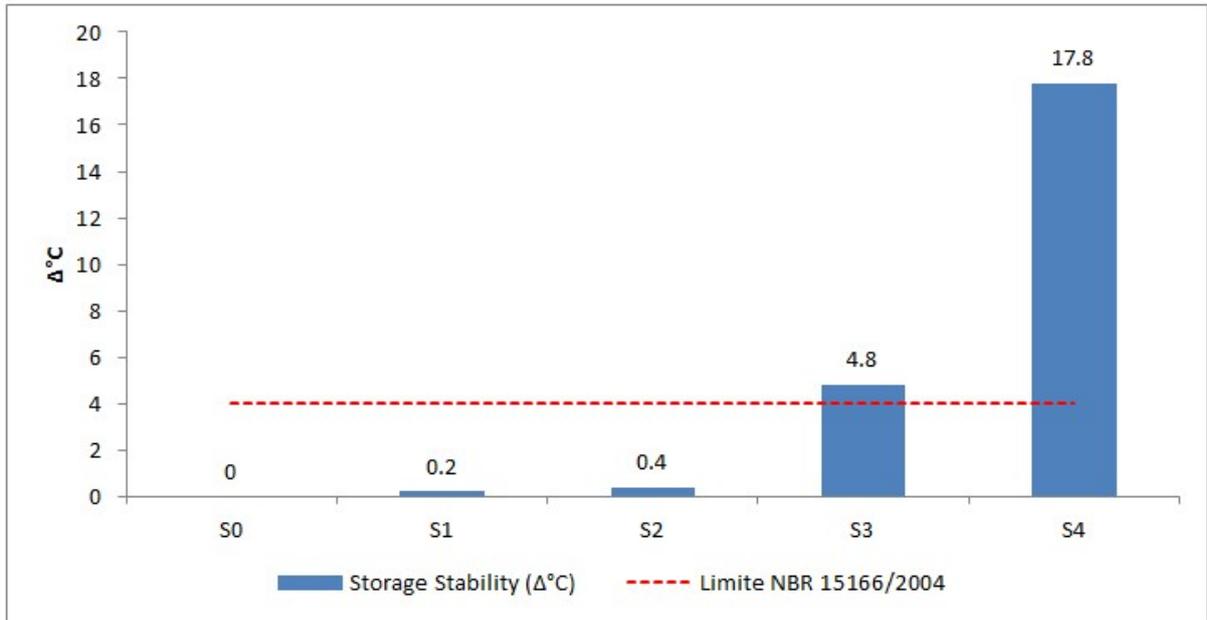


Figura 5.1: Resultados de estabilidade a estocagem para as amostras S0, S1, S2, S3 e S4.

Antes do envelhecimento das amostras foi realizado o ensaio SARA para avaliação da influência das diversas concentrações de cal hidratada na composição das misturas asfálticas. O fracionamento SARA é muito utilizado para facilitar a determinação da composição estrutural dos asfaltos a partir do ensaio 4.2.3, pois o ensaio é feito das frações em separado, o que facilita a análise dos espectros já que os asfaltos apresentam estruturas muito complexas. O resultado dos ensaios SARA antes do envelhecimento estão ilustrados na figura 5.2. Nas frações de saturados e asfaltenos não foram observadas mudanças significativas ocasionadas pela adição da cal. Observou-se um menor teor de aromáticos e um maior teor de resinas para a mistura S4. A redução da concentração dos aromáticos para a mistura com maior teor de cal pode ser explicada pela adsorção de parte dos aromáticos pelo excesso de cal hidratada conforme citado por Plancher et al. [56]. O teor de asfaltenos foi o que menos variou dentre as diversas amostras avaliadas.

Para todas as amostras envelhecidas a 250 horas foi observado redução nas concentrações de saturados e aromáticos. Em relação aos asfaltenos foi observado um aumento significativo entre 100 e 143% de acordo com a figura 5.3. Para as resinas foi observado um aumento pouco significativo da ordem de 5% para as misturas S1, S2 e S3. Para a mistura S4 foi observada uma redução na quantidade de resinas. Isso pode ser explicado pela hipótese de adsorção dos aromáticos pelo

excesso de cal hidratada que resultou em uma menor concentração de aromáticos disponíveis para a oxidação.

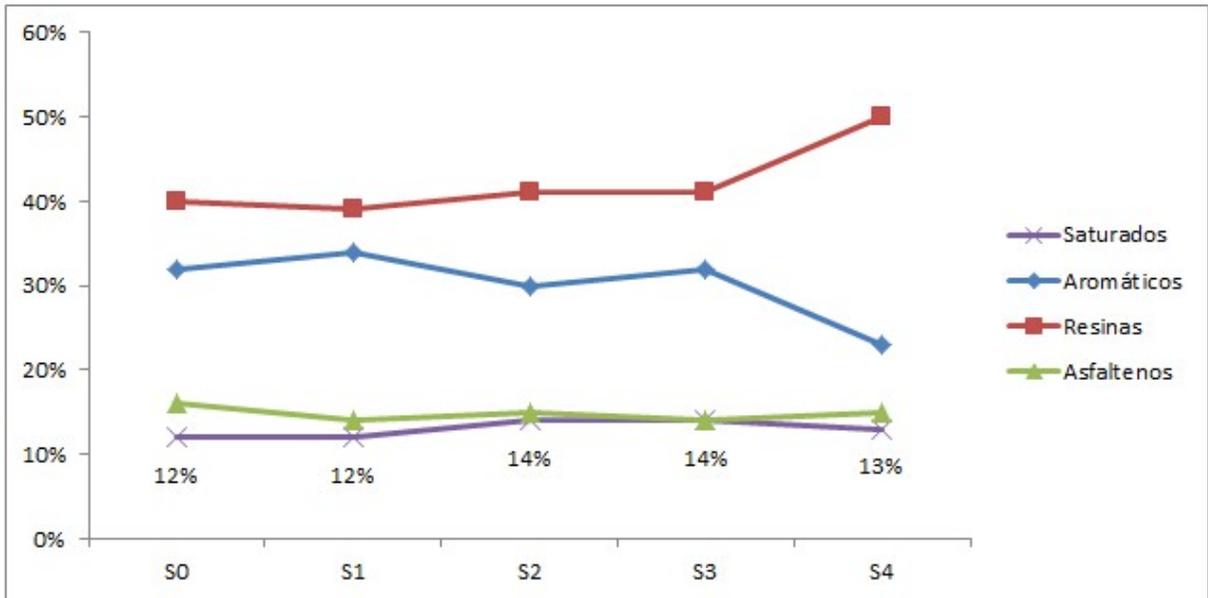


Figura 5.2: Resultado SARA para as amostras S0, S1, S2, S3 e S4.

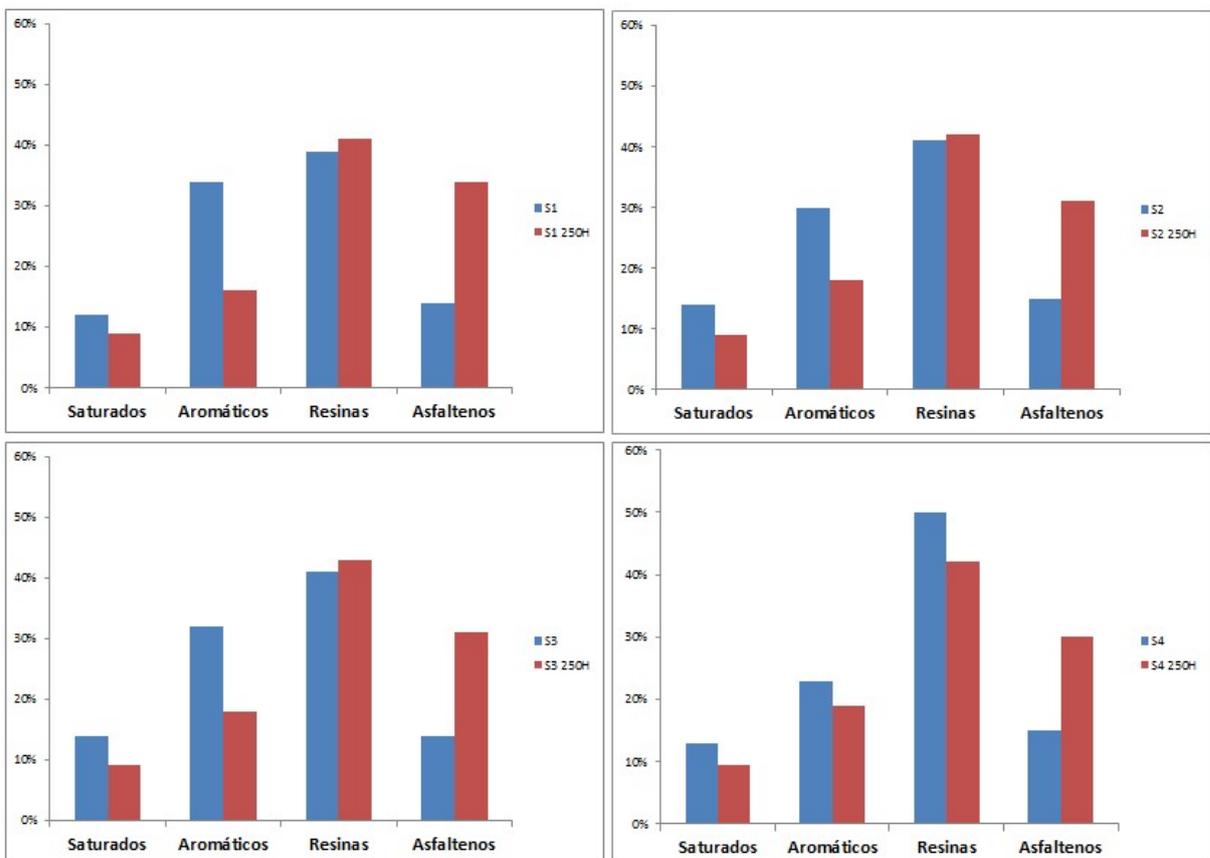


Figura 5.3: Resultado SARA para as amostras S1, S2, S3 e S4.

Utilizando-se os valores obtidos pela análise SARA calculou-se o Índice de Instabilidade Coloidal (Ic). Este índice serve para caracterização do equilíbrio coloidal [78] entre as fases e o cálculo é dado por:

$$Ic = \frac{\text{Saturados} + \text{Asfaltenos}}{\text{Resinas} + \text{Aromáticos}}$$

Os valores de Ic encontrados para o S0 (CAP PURO) e as misturas com cal hidratada antes e após o envelhecimento estão ilustradas na tabela 5.1:

Tabela 5.1: Valores de Índice de Estabilidade Coloidal antes e após envelhecimento.

AMOSTRA	Ic (Antes do Env.)	Ic (Após env. 250h)
S0	0,39	-
S1	0,36	0,75
S2	0,41	0,67
S3	0,38	0,66
S4	0,38	0,65

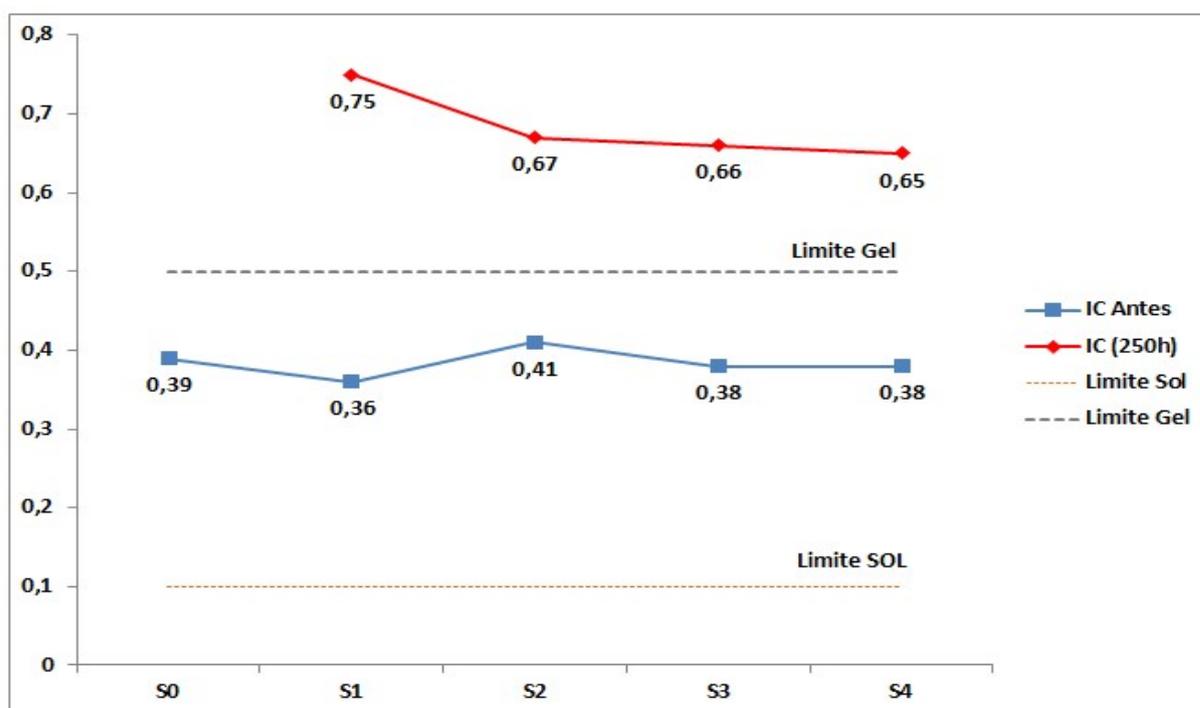


Figura 5.4: Índice de Estabilidade do Ligante antes e após o envelhecimento.

Valores com I_c inferior a 0,1 são ligantes pouco estruturados, cujo comportamento pode ser chamado de SOL. Valores de I_c superiores a 0,5 representam um ligante bastante estruturado, com comportamento GEL. Valores intermediários, entre 0,1 e 0,5, representam um ligante asfáltico SOL-GEL. Considera-se também que quanto maior for o I_c , maior será a instabilidade coloidal do asfalto e mais difícil a incorporação de um modificador, como a cal hidratada. Os valores obtidos da tabela 5.1 indicam que todas as amostras antes do envelhecimento tem comportamento SOL-GEL e não oferece obstáculo a incorporação de aditivos. Para as amostras após envelhecimento todas apresentaram valores superiores a 0,5, portanto exibem comportamento gel. Tal comportamento indicaria perda das propriedades adesivas do ligante asfáltico e maior susceptibilidade a trincas por fadiga. Foi observado que com o aumento da adição de cal, o valor absoluto do I_c foi menor. Em relação a variação do índice de estabilidade antes e depois do envelhecimento foi observado que a mistura S2 apresentou o menor variação indicando o menor envelhecimento do ligante asfáltico modificado com cal.

A evolução da composição química para as diversas concentrações de cal hidratada ao longo do processo de envelhecimento UV foi acompanhada por meio da técnica de FTIR (ATR). A técnica de FTIR monitora a formação, ou o consumo, de grupamentos funcionais que podem estar envolvidos no envelhecimento do ligante asfáltico, dentre estes, a formação de carbonilas, sulfóxidos e a substituição de anéis aromáticos. Para a avaliação do envelhecimento foram considerados os seguintes tempos de exposição: 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 horas. As principais bandas avaliadas no espectro de FTIR estão listadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Bandas de Infravermelho características de um ligante asfáltico

[37].

Banda (cm^{-1})	Grupamento	Tipos de Vibração	Símbolo
2955	Alifáticos (metilas)	Elongação Assimétrica	$U_{\text{as}} \text{CH}_3 - \text{aril}$ e $U_{\text{as}} \text{CH}_3 - \text{X}$
2923	Alifáticos (Metilas e metilenos)	Elongação assimétrica	$U_{\text{as}} (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
2870	Alifáticos (Metilas)	Elongação simétrica	$U_{\text{s}} \text{CH}_3$
2850	Alifáticos (Metilenos)	Elongação simétrica	$U_{\text{as}} \text{CH}_2$
1700	Carbonilas	Elongação	$U \text{C}=\text{O}$
1600	Aromáticos	Elongação	$U \text{C}=\text{C}$
1460	Alifáticos	Deformação no plano	$\delta (\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
1376	Alifáticos	Deformação no plano	$\delta (\text{CH}_3)$
1308	Sulfonas	Elongação	$U \text{SO}_2$
1166	Sulfonas	Elongação	$U \text{SO}_2$
1032	Sulfóxidos	Elongação	$\text{S}=\text{O}$
865	Aromáticos (1 H isolado)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C}=\text{CH}$ à 1 H isolado
812	Aromáticos (2-3 H adjacentes)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C}=\text{CH}$ à 2-3 H adjacentes
745	Aromáticos (3-4 H adjacentes)	Deformação fora do plano	$\gamma \text{C}=\text{CH}$ à 3-4 H adjacentes
722	Longas cadeias alifáticas	Rotação	$\text{R}(\text{CH}_2)_n$

Nas figuras 5.3 a 5.10 estão ilustrados os espectros obtidos nos diversos tempos de envelhecimento das amostras S1, S2, S3 e S4. Bandas por volta de 1700 cm^{-1} são associadas a $\text{C}=\text{O}$ de carboxilas, cetonas, aldeídos, ésteres ou amidas. Bandas em volta de 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} são relacionados aos grupos alifáticos CH_2 e CH_3 . Bandas por volta de 1032 cm^{-1} são relacionadas a grupos sulfóxido. Bandas por volta de 1600 cm^{-1} são relacionadas a compostos aromáticos ($\text{C}=\text{C}$).

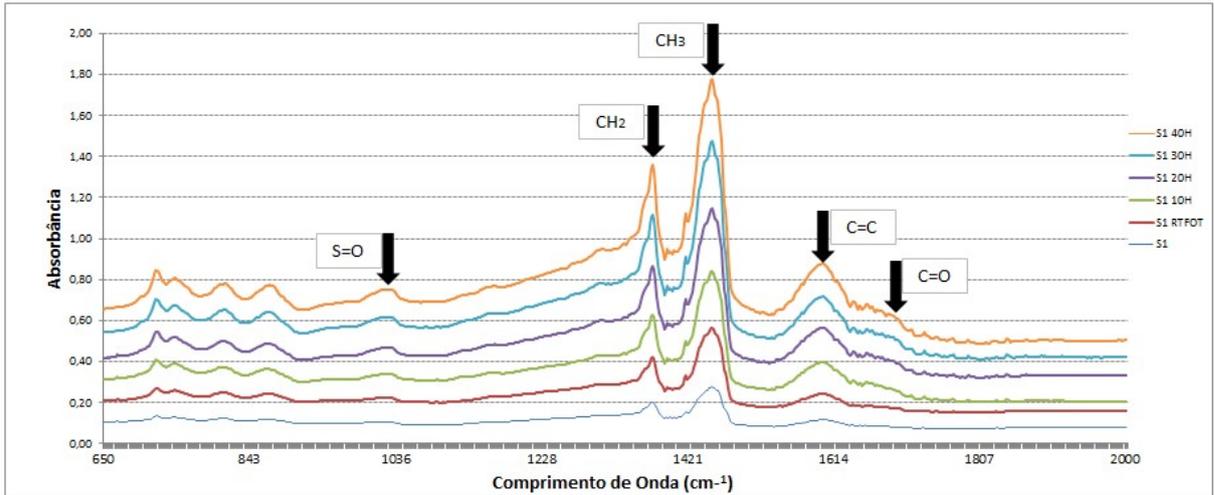


Figura 5.3: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S1) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30 e 40 horas, em câmara de intemperismo.

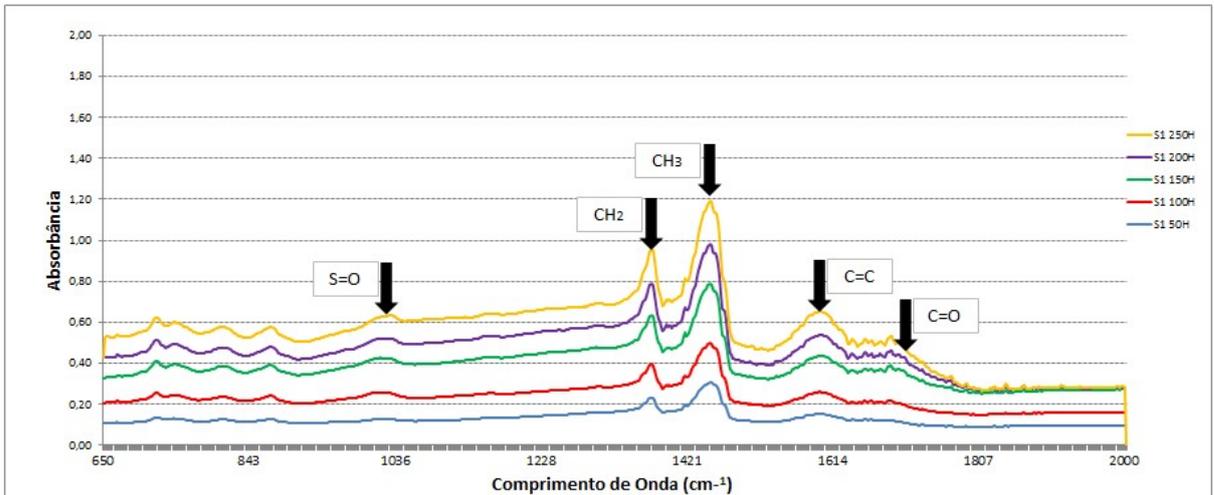


Figura 5.4: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S1) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo.

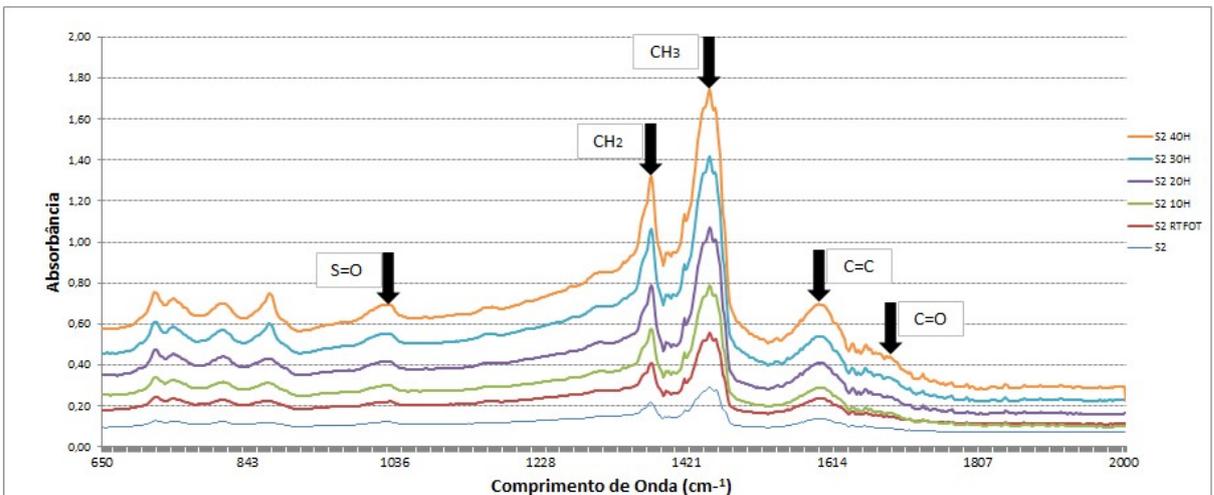


Figura 5.5: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S2) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo

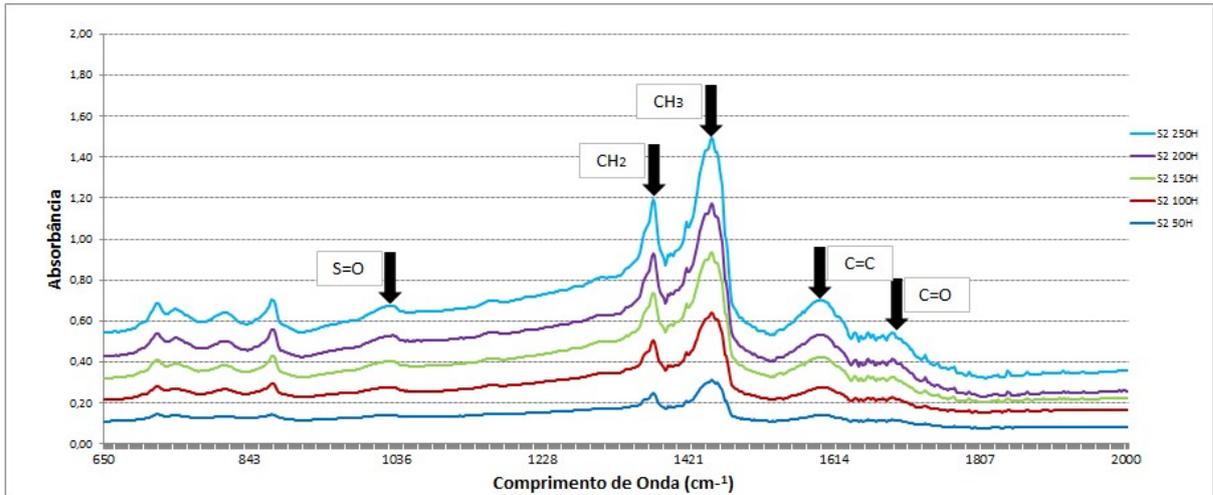


Figura 5.6: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S2) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo

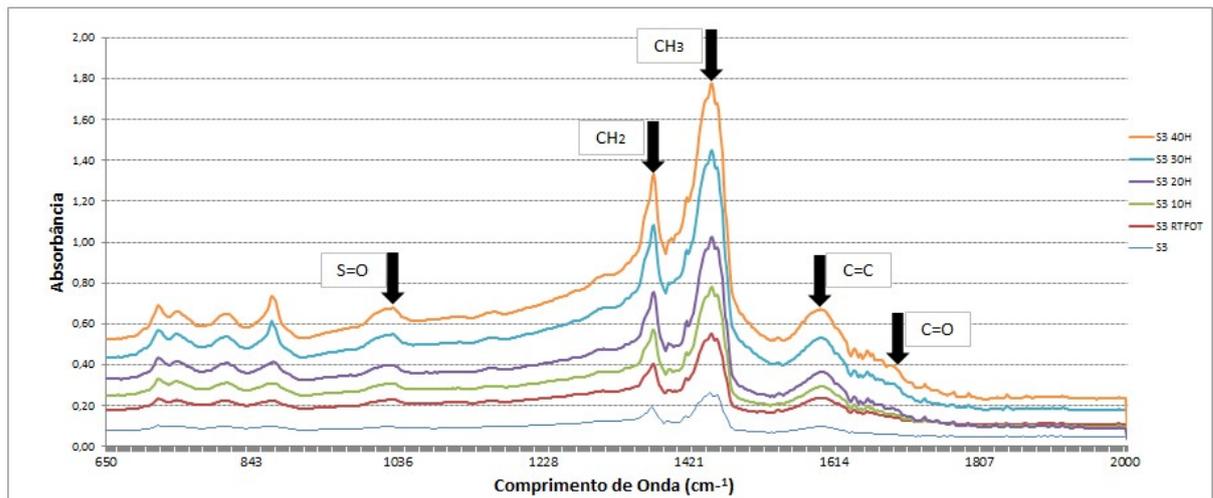


Figura 5.7: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S3) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo

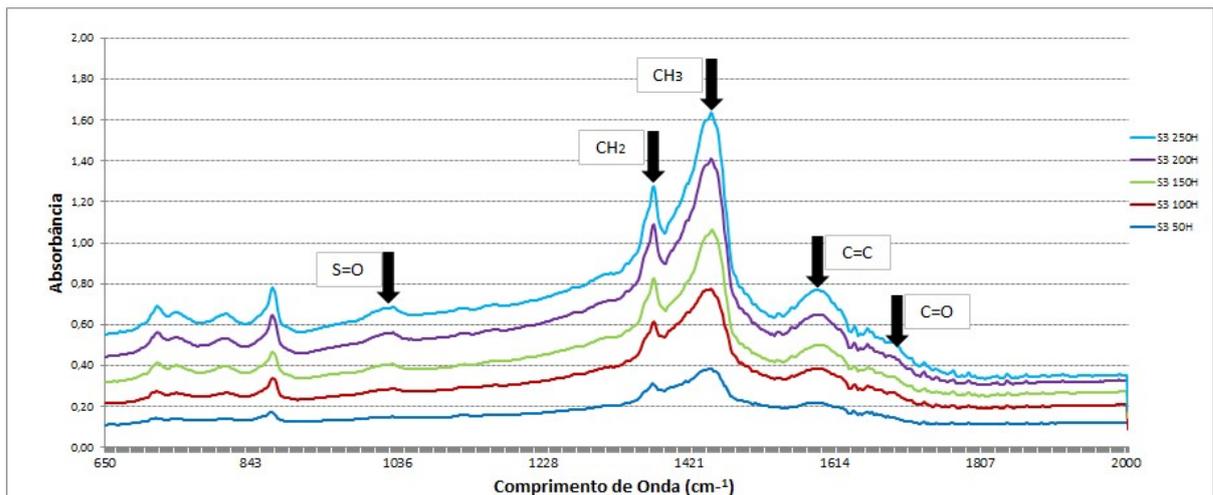


Figura 5.8: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S3) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo

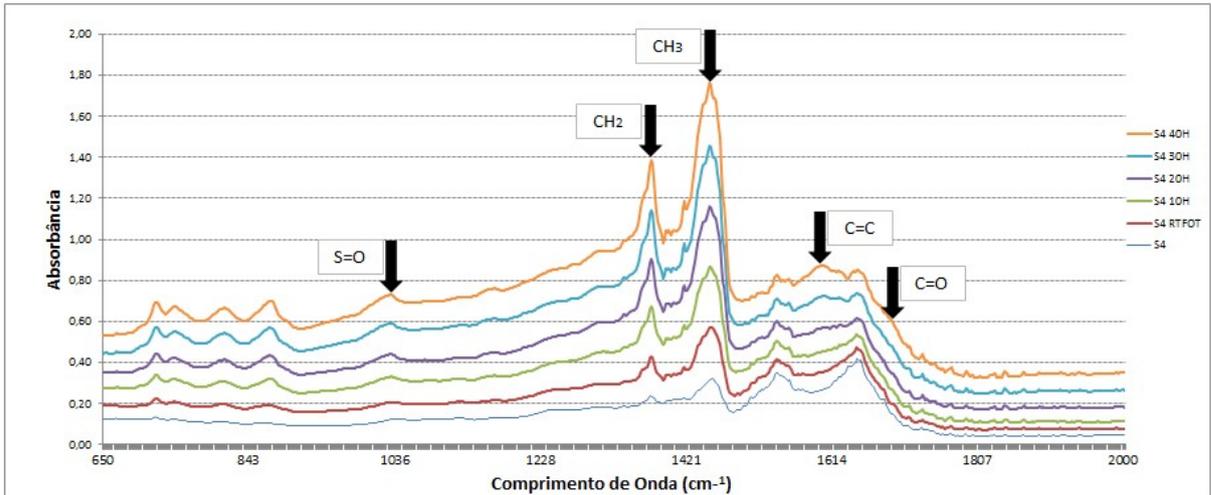


Figura 5.9: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S4) envelhecidos a RTFOT, 10, 20, 30, 40 e 50 horas, em câmara de intemperismo

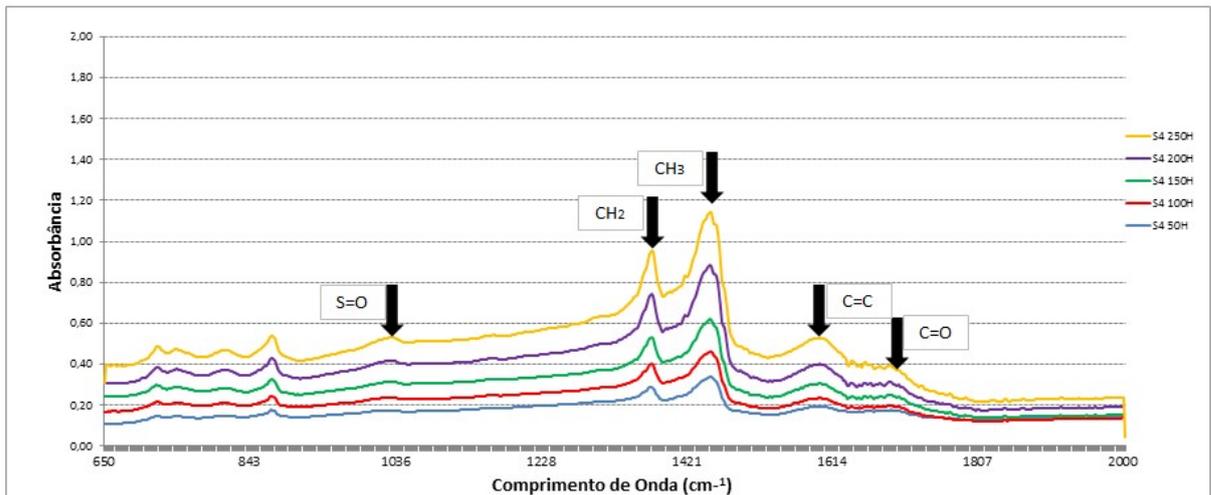


Figura 5.10: Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada (S4) envelhecidos a 50, 100, 150, 200 e 250 horas, em câmara de intemperismo

A figura 5.11 apresenta os índices de oxidação (IC=O) das misturas S1, S2, S3 e S4 nos diversos tempos de exposição na câmara de intemperismo. Os índices estruturais foram obtidos a partir dos espectros de FTIR das misturas estudadas após cada etapa de envelhecimento.

O cálculo da área foi escolhido em detrimento à altura do pico em virtude de ocorrerem absorções sobrepostas, o que acarretaria em erros se fossem utilizados os valores das alturas dos picos (YUT I. [79] [80]).

O índice foi calculado pela razão da área da absorção do pico 1700 cm^{-1} em relação à área dos picos CH_2 e CH_3 (1140 cm^{-1} a 1529 cm^{-1}). A equação utilizada é dada por:

$$I_{\text{C=O}} = \frac{\text{Área da banda C=O centrada em } 1700\text{ cm}^{-1}}{\text{Área das bandas } \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \text{ (} 1140\text{ cm}^{-1} \text{ e } 1529\text{ cm}^{-1}\text{)}}$$

Os valores encontrados para os índices carbonila estão ilustrados na tabela 5.3.

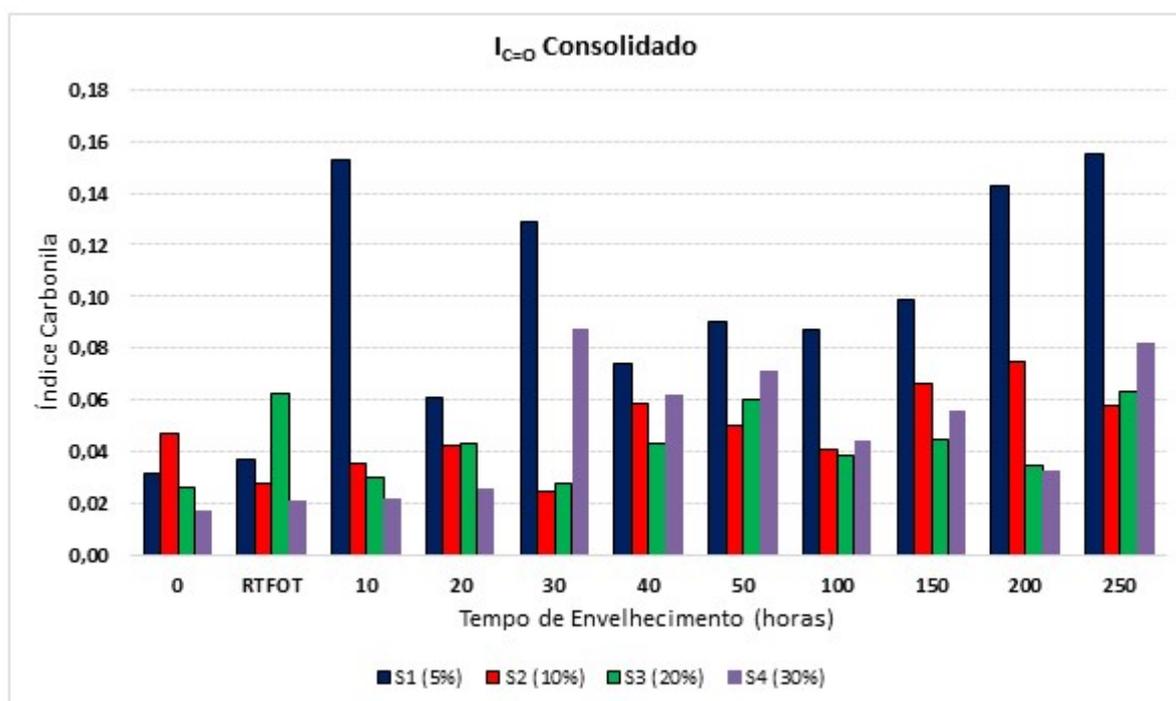


Figura 5.11: Índice de Carbonila das amostras CAP 50/70 modificadas envelhecidas por 10 a 250 horas

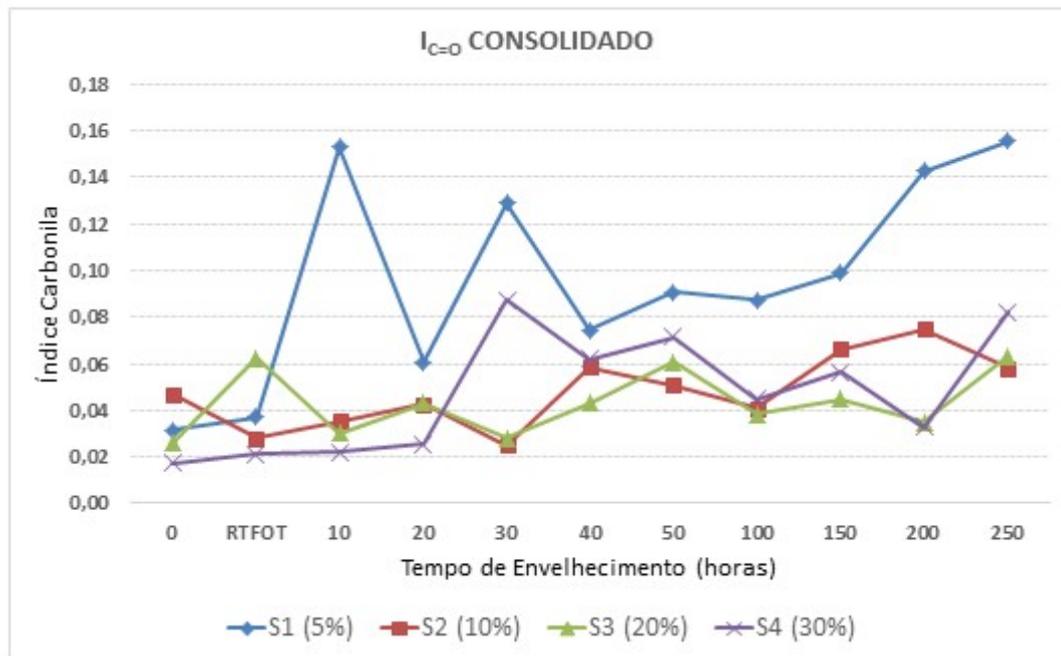


Figura 5.12: Índice de Carbonila das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.

Tabela 5.3: Índices Carbonila obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.

Amostra	0	RTFOT	10	20	30	40	50	100	150	200	250
S1 (5%)	0,031	0,037	0,153	0,061	0,129	0,074	0,090	0,087	0,099	0,143	0,155
S2 (10%)	0,047	0,028	0,035	0,042	0,025	0,059	0,051	0,041	0,066	0,075	0,058
S3 (20%)	0,026	0,062	0,030	0,043	0,028	0,043	0,061	0,038	0,045	0,035	0,063
S4 (30%)	0,017	0,021	0,022	0,026	0,087	0,062	0,071	0,045	0,056	0,033	0,082

Para a mistura S1(5%) foi observado um pico em 10 horas de exposição na câmara de intemperismo e de 30 a 250 horas, o índice de carbonila se manteve aproximadamente constante. Relacionando-se o valor do índice carbonila antes do envelhecimento até o ápice obtivemos um aumento de 395% do índice carbonila. No tempo de envelhecimento 10h o índice carbonila aumentou 386% em relação ao inicial.

Para a mistura S2(10%) foi observado um crescimento gradual do Índice Carbonila. Podemos destacar 2 picos nos tempos 40h, 200 e 250 horas. No tempo de envelhecimento 200h o índice carbonila atingiu o seu ápice. Relacionando-se o

valor do índice carbonila antes do envelhecimento até o ápice obtivemos um aumento de 60% do índice carbonila.

Para a mistura S3(20% em massa) foi observado um crescimento gradual do Índice Carbonila. Podemos destacar 2 picos nos tempos 50h e 250 horas. No tempo de envelhecimento 50h o índice carbonila atingiu o seu ápice. Relacionando-se o valor do índice carbonila antes do envelhecimento até o ápice (tempo de 50h) obtivemos um aumento de 132% do índice carbonila.

Para a mistura S4(30% em massa) foi observada pouca variação no Índice carbonila até o tempo de envelhecimento 20 horas. No tempo 30 horas o Índice atingiu o seu ápice e sofreu uma redução até o tempo de 200 horas. Para 250 horas o índice retornou a subir. Relacionando-se o valor do índice carbonila antes do envelhecimento até o ápice (tempo de 30h) obtivemos um aumento de 229%.

As figuras 5.13 e 5.14 apresentam os índices de sulfóxido (S=O) das misturas S1, S2, S3 e S4 nos diversos tempos de exposição à radiação de xenônio. Os índices estruturais foram obtidos a partir dos espectros de FTIR das misturas estudadas após cada etapa de envelhecimento.

O índice foi calculado pela razão da área da absorção do pico 1032 cm^{-1} em relação à área dos picos CH_2 e CH_3 (1140 cm^{-1} a 1529 cm^{-1}), a equação utilizada é dada por:

$$I_{\text{S=O}} = \frac{\text{Área da banda S=O centrada em } 1032\text{ cm}^{-1}}{\text{Área das bandas } \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \text{ (} 1140\text{ cm}^{-1} \text{ e } 1529\text{ cm}^{-1}\text{)}}$$

Os valores encontrados para os índices sulfóxido estão ilustrados na tabela 5.4.

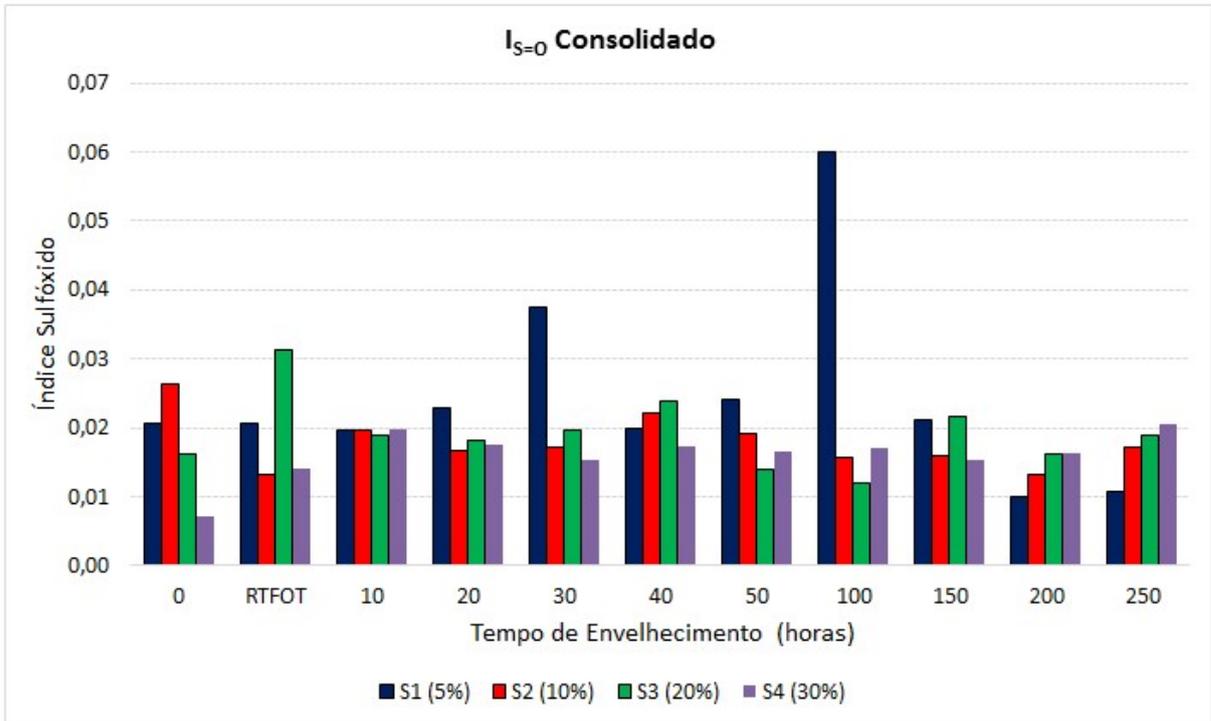


Figura 5.13: Índice de Sulfoxidos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas

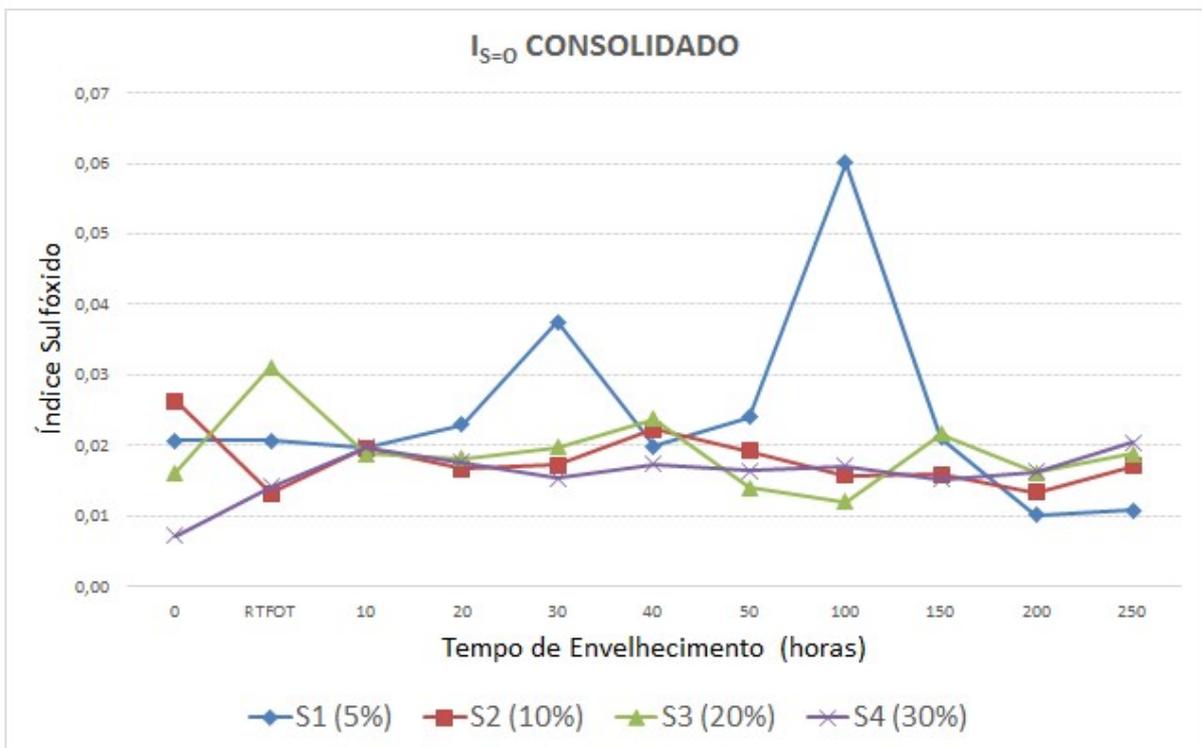


Figura 5.14: Índice de Sulfoxidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas

Tabela 5.4: Índices de Sulfóxido obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.

Amostra	0	RTFOT	10	20	30	40	50	100	150	200	250
S1 (5%)	0,021	0,021	0,020	0,023	0,037	0,020	0,024	0,060	0,021	0,010	0,011
S2 (10%)	0,026	0,013	0,020	0,017	0,017	0,022	0,019	0,016	0,016	0,013	0,017
S3 (20%)	0,016	0,031	0,019	0,018	0,020	0,024	0,014	0,012	0,022	0,016	0,019
S4 (30%)	0,007	0,014	0,020	0,018	0,015	0,017	0,017	0,017	0,015	0,016	0,020

De acordo com a figura 5.13 e 5.14 pode-se observar que o índice sulfóxido atingiu o seu ápice para as espécies estudadas (S2, S3 e S4) até o tempo de 10 horas. Para a mistura S1 o ápice foi atingido no tempo de 100 horas. Para as misturas S4(30%) e S3(20%) que apresentaram os menores valores dos índices de S=O iniciais foi observado um aumento do índice de sulfóxido após o RTFOT. Esse fato pode ser explicado pela elevada temperatura (163°C) utilizada pelo ensaio de RTFOT, onde as reações de oxidação rápidas e de longo prazo ocorrem simultaneamente [31]. Para a mistura S2(10%) foi observada uma redução do valor do índice S=O após o RTFOT, tal fato pode ser explicado pelo valor elevado de S=O antes do envelhecimento que ao ser aquecida privilegiou a decomposição térmica dos sulfóxidos em relação à formação dos mesmos. Não foi observada mudança significativa do índice de sulfóxido das misturas asfálticas após o tempo de 10 horas de envelhecimento. Isso pode ser explicado pela baixa concentração de enxofre do ligante asfáltico utilizado, uma vez que ele não é modificado com aditivos poliméricos como o SBS.

As figuras 5.15 e 5.16 apresentam os índices de aromáticos (C=C) das misturas S1, S2, S3 e S4 nos diversos tempos de exposição na câmara de intemperismo. Os índices estruturais foram obtidos a partir dos espectros de FTIR das misturas estudadas após cada etapa de envelhecimento.

O índice foi calculado pela razão da área da absorção do pico 1600 cm^{-1} em relação à área dos picos CH_2 e CH_3 (1140 cm^{-1} a 1529 cm^{-1}), a equação utilizada é dada por:

$$I_{\text{C=C}} = \frac{\text{Área da banda C=C centrada em } 1600\text{ cm}^{-1}}{\text{Área das bandas } \text{CH}_2 + \text{CH}_3 \text{ (} 1140\text{ cm}^{-1} \text{ e } 1529\text{ cm}^{-1}\text{)}}$$

Os valores encontrados para os índices aromático estão ilustrados na tabela 5.5.

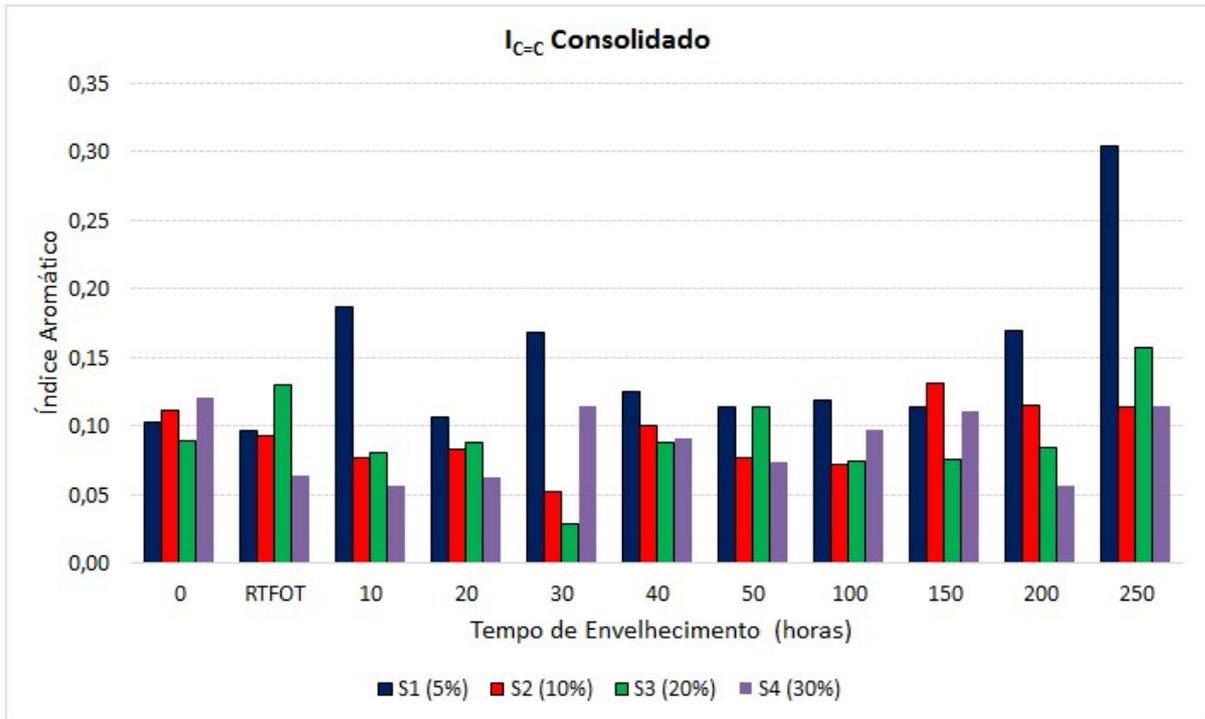


Figura 5.15: Índice de Aromáticos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas

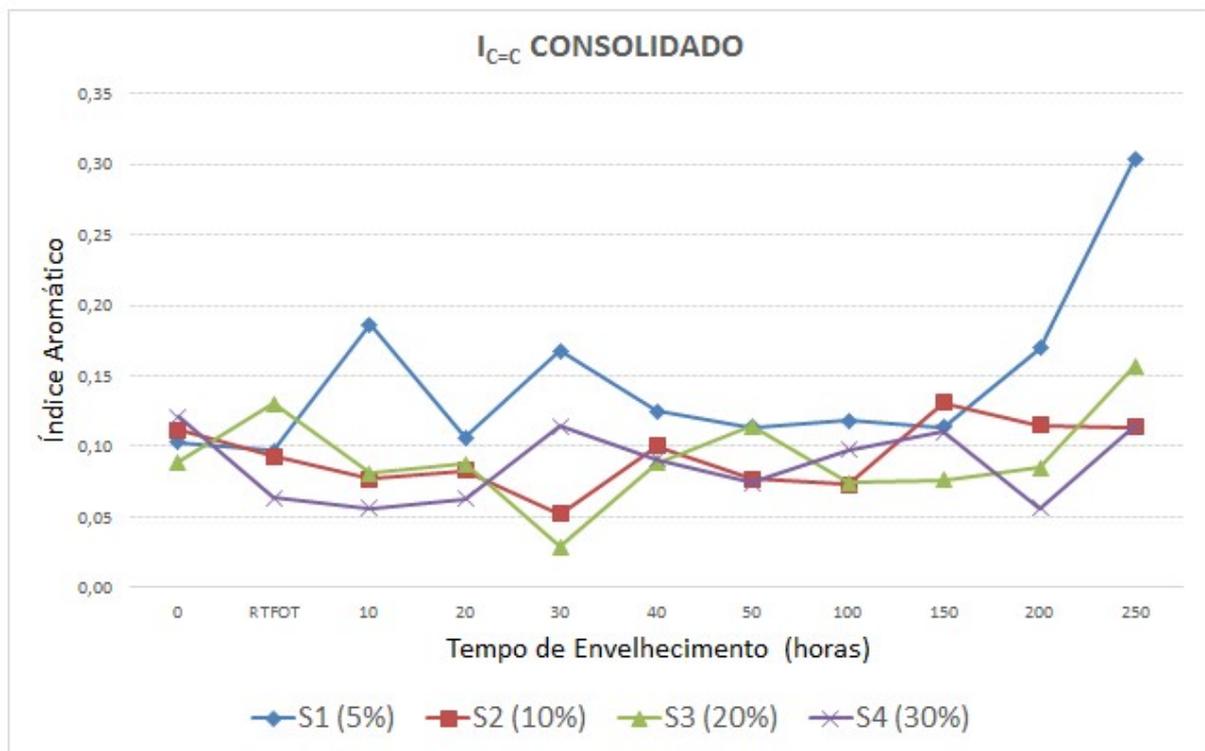


Figura 5.16: Índice de Aromáticos das amostras CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas

Tabela 5.5: Índices de Aromáticos obtidos das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 250 horas.

Amostra	0	RTFOT	10	20	30	40	50	100	150	200	250
S1 (5%)	0,103	0,097	0,187	0,106	0,168	0,125	0,114	0,119	0,114	0,170	0,304
S2 (10%)	0,112	0,093	0,077	0,083	0,052	0,100	0,077	0,073	0,131	0,115	0,114
S3 (20%)	0,089	0,131	0,081	0,088	0,029	0,088	0,114	0,074	0,076	0,085	0,157
S4 (30%)	0,121	0,063	0,056	0,063	0,114	0,091	0,075	0,098	0,110	0,056	0,114

Para a mistura S1(5%) foi observado um aumento da concentração de aromáticos até o tempo 30 horas. Após esse tempo de envelhecimento foi observado uma queda até o tempo 150 horas e posterior elevação até 250 horas. No tempo (RTFOT) o Índice atingiu o seu menor valor e a concentração de aromáticos apresentou uma redução de 6% em relação ao valor inicial. A mistura de ligante com 5% de cal (S1) apresentou os maiores valores do índice de aromáticos e um grande aumento deste índice após 250 horas na câmara de intemperismo.

Para as misturas S2(10%) e S3(20%) foi observada uma redução da concentração de aromáticos até o tempo 30 horas. Após esse tempo de envelhecimento foi observado uma tendência de elevação do teor de aromáticos. No tempo 30 horas o Índice atingiu o seu menor valor e a concentração de aromáticos apresentou uma redução de 67% e 53% respectivamente em relação ao valor inicial.

Para a mistura S4(30%) foi observada uma redução da concentração de aromáticos até o tempo de 20 horas. Foram observados picos nos tempos de 30h, 150h e 250h de envelhecimento. No tempo 10 e 200 horas o Índice atingiu o seu menor valor e a concentração de aromáticos apresentou uma redução de 54% em relação ao valor inicial.

A redução de compostos aromáticos (C=C) pode ter ocorrido pelas reações oxidativas que levam a abertura de anéis aromáticos e formação de quinonas. O aumento de compostos aromáticos pode ser explicado pelo processo de desidrogenação de cluster naftênicos com clivagem de cadeias laterais curtas alifáticas e aumento de condensação [81]. Durante a reação rápida proposta por Petersen [31] ocorre a aromatização anel do precursor perhidroaromático, desta forma aumentando a aromaticidade e introduzindo o aumento da planaridade e da densidade da nuvem de elétrons Pi no sistema do anel.

6 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizado um estudo sobre a resistência à fotodegradação do CAP (cimento asfáltico de petróleo) aditivado com cal hidratada, visando determinar a concentração ótima de cal hidratada na mistura que apresentasse a maior resistência ao envelhecimento. Ao fim desse estudo sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos pode-se concluir que:

- De acordo com o ensaio de estabilidade o valor de concentração de cal hidratada próximo a 20% é o ponto crítico no qual existe risco de segregação do ligante asfáltico e da cal hidratada durante o transporte e a estocagem deste.

- A avaliação SARA dos ligantes asfálticos com diversas concentrações de cal hidratada utilizadas antes do envelhecimento não apresentou diferenças de composição significativas. Entretanto, observou-se um menor teor de aromáticos e um maior teor de resinas para a mistura S4 com adição de 30% em massa de cal hidratada. Após o envelhecimento das misturas asfálticas por 250 horas foi observado uma redução nas concentrações de saturados e aromáticos para todas as amostras. Em relação aos asfaltenos foi observado um aumento significativo entre 100 e 143%. Para as resinas foi observado um aumento pouco significativo da ordem de 5% para as misturas S1, S2 e S3. Para a mistura S4 foi observada uma redução na quantidade de resinas. Isso pode ser explicado pela hipótese de adsorção dos aromáticos pelo excesso de cal hidratada presente na mistura que resultou em uma menor concentração de aromáticos disponíveis para a oxidação.

- As amostras de ligante asfáltico aditivadas com cal hidratada antes do envelhecimento apresentaram valores do índice de estabilidade coloidal entre 0,36 e 0,41 apresentando um comportamento classificado como sol-gel. Para as amostras após envelhecimento todas apresentaram valores superiores a 0,5, portanto exibem comportamento gel [1]. Tal comportamento indicaria perda das propriedades adesivas do ligante asfáltico e maior susceptibilidade a trincas por fadiga.

- A espectroscopia FTIR mostrou um aumento dos grupamentos carbonilas e sulfóxidos após o teste de intemperismo, decorrentes da oxidação do ligante

asfáltico. Os ligantes modificados com cal hidratada apresentaram diferentes índices de envelhecimento ($I_{C=O}$) de acordo com a concentração utilizada. Para as misturas apresentadas nesse estudo a concentração de cal hidratada que resultou em uma melhor resistência ao envelhecimento foi a S2 (10%), uma vez que apresentou o maior tempo de envelhecimento para atingir o ápice significando maior período de vida útil comparado com as outras misturas.

- O índice sulfóxido ($I_{S=O}$) não será considerado como critério de escolha devido a baixa concentração de enxofre no ligante asfáltico e devido a falta de variação significativa após 10 horas de envelhecimento.

- Para o índice aromático ($I_{C=C}$) foi observado uma redução do índice nas primeiras etapas de envelhecimento. A concentração que apresentou uma menor redução foi a S2 (54%), seguida de S4 (53%) e S3 (67%). A mistura de ligante com 5% de cal apresentou os maiores valores do índice de aromáticos e um grande aumento deste índice após 250 horas na câmara de intemperismo.

Conforme os resultados dos testes de estabilidade a estocagem, índice de instabilidade coloidal e índice carbonila concluímos que a mistura que apresentou a melhor performance foi a S2 (10%) de cal hidratada. Soma-se a isso o fator custo final da mistura, uma vez que a menor quantidade de cal exigirá a menor quantidade de ligante, o qual apresenta maior impacto no custo da massa asfáltica.

7 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES

Em função dos resultados já obtidos neste trabalho são recomendados os seguintes estudos nesta área.

- Avaliação da técnica GPC no estudo de envelhecimento de ligantes asfálticos misturados com cal hidratada.
- Estudo da composição química após o envelhecimento UV via ressonância magnética nuclear de misturas de ligante asfáltico e cal hidratada.
- Realizar estudos sobre a influência da granulometria da cal hidratada na quantidade de ligante ideal a ser utilizada para obter redução significativa do envelhecimento de ligantes asfálticos.

- Estudo reológico dos ligantes asfálticos com diversas concentrações de cal hidratada.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. B. Bernucci, M. L. M. G. da, C. J. A. Pereira e S. J. Barbosa, "PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA," Rio de Janeiro, 2008.
- [2] M. S. Cortizo, "Polymer Degradation and Stability," vol. 86, pp. 275-282, 2004.
- [3] M. ARAÚJO, V. LINS e V. PASA, "Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento de Ligantes Asfálticos Modificados," 2012.
- [4] J. BALBO, Pavimentação Asfáltica de Materiais, São Paulo, 2007.
- [5] S. HAMLAT, "Étude de la résistance des revêtements routiers aux sollicitations tangentielles," Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [6] G. F. MANOEL, "Contribuição ao Estudo da Formulação de Emulsões Asfálticas e da Modificação de Asfaltos com Polímeros," Belo Horizonte, 2008.
- [7] ABNT, "NBR 9935: AGREGADOS:TERMINOLOGIA," 2005.
- [8] K. WOODS, Highway engineering handbook, New York: McGraw Hill, 1960.
- [9] DNIT, 031/04-ES: PAVIMENTOS FLEXÍVEIS: CONCRETO ASFÁLTICO, RIO DE JANEIRO, 2004.
- [10] S. ODA, "Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação," Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [11] W. d. SENÇO, Manual de Técnicas de Pavimentação, PINI Ltda, 1997.
- [12] F. ROBERTS, P. S. KANDHAL, E. BROWN, D. LEE e T. KENNEDY, Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction, vol. 1 ed, Maryland: NAPA Research and Education Foundation, 1991.
- [13] J. SAMANOS, "Lê rôle du bitume dans la route," vol. 318, 1985.
- [14] H. SANTANA e J. E. SALATHÉ, "Os asfalto-polímeros e o dimensionamento de pavimentos asfálticos," em *10º Encontro do Asfalto*, Rio de Janeiro, 1990.
- [15] W. GRANDE, *EFEITOS DA CAL HIDRATADA E DO ÁCIDO POLIFOSFÓRICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E SUSCETIBILIDADE À UMIDADE DE MISTURAS ASFÁLTICAS DENSAS*, SÃO CARLOS, 2011.
- [16] J. GOODRICH, "Asphalt composition tests: their application and relation to field performance," 1986.
- [17] D. S. GUARÇONI, *Petróleo - Refino e fracionamento químico do asfalto*, Rio de Janeiro, 1994.
- [18] DNER, *MANUAL DE REABILITAÇÃO DE PAVIMENTOS ASFÁLTICOS*, RIO DE JANEIRO, 1998.
- [19] IBP, *INFORMAÇÕES BÁSICAS SOBRE MATERIAIS ASFÁLTICOS*, RIO DE JANEIRO, 1999.
- [20] A. J. MORRILHA, "Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento de ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas," Dissertação de Mestrado, Florianópolis, 2004.

- [21] L. CORBETT e U. PETROSSI, "Differences in distillation and solvent asphalt," *Industrial Engineers Chemical Production, Research & Development*, vol. 17, 1978.
- [22] J. MASSON, P. L. e C. P., *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p. 1034, 2001.
- [23] T. F. YEN, "Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes," *The Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials*, 1991.
- [24] D. WHITEOAK, SHELL Bitumen Handbook, Inglaterra: SHELL, 1990.
- [25] S. MAILLARD, "Fissuration et Autoréparation des liants bitumineux - Apport de l'essai de rupture locale répétée sur bitume," 2005.
- [26] M. d. C. C. LUCENA, Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros, Fortaleza, 2005.
- [27] J. PETERSEN, B. J.F., R. R.E. e D. J. e. E. E. HARNBERGER P., Transportation Research Record, 1993.
- [28] DNER, PAVIMENTAÇÃO PRÉ MISTURADO A QUENTE COM ASFALTO POLÍMERO, RIO DE JANEIRO, 1999.
- [29] J. PETERSEN, Transportation Research Record, 1984.
- [30] B. O. LERFALD, "AGEING AND DEGRADATION OF ASPHALT PAVEMENTS ON LOW VOLUME ROADS," 2000.
- [31] J. PETERSEN e R. GLASER, "Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited," *Road Materials and Pavement Desing*, pp. 795-819, 2011.
- [32] J. PETERSEN e P. HARNBERGER, "Asphalt Aging: a dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt compositions and oxidative age hardening," *Transportation Research Record*, 1998.
- [33] P. J. JENNINGS P.W., "FINAL REPORT SHRP," p. 84, 1991.
- [34] C. DONKE, R. DAVIDSON e C. GLOVER, "Effect of Oxygen Pressure on Asphalt Oxidation Kinetics," *Ind. Eng. Chem.*, 2000.
- [35] M. GENNESSEUX, "AVALIAÇÃO DA DURABILIDADE DE MISTURAS ASFÁLTICAS A QUENTE E MORNAS CONTENDO MATERIAL ASFÁLTICO FRESADO," 2015.
- [36] D. HARRIS, ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA, LTC, 2012.
- [37] L. S. D. SILVA, CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE POLÍMEROS E COMPORTAMENTO FRENTE A RADIAÇÃO UV, PORTO ALEGRE, 2005.
- [38] D. Wharton, P. L., D. A. e M. A.J., "A surface lipid may control the permeability slump associated with entry into anhydrobiosis in the plant parasitic nematode *Ditylenchus dipsaci*," *The Journal of Experimental Biology*, pp. 3-3, 2008.
- [39] C. e. a. OUYANG, "Improving the Aging Resistance of Aging resistance of SBS tri-block Copolymer Modified Asphalt by Addition of Antioxidants," *Polymer Degradation and Stability*, pp. 795-804, 2006.
- [40] K. M. ALATAS T., "The Effects of using Styrene-Butadiene-Styrene and Fly Ash Together on the Resistance to Moisture-Induced Damage, Permanent Deformation and Fatigue of Hot Mixture Asphalt," *KSCE Journal of Civil*

Engineering, 2012.

- [41] T. PAN, "A first-principles based chemophysical environment for studying lignins as an asphalt antioxidant," *Construction and Building Materials*, 2012.
- [42] Y.-Q. T. H. A. AI A.H., "Starch as a modifier for asphalt paving materials," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [43] E. Ç. YLMAZ M., "Effect of SBS and different natural asphalts on the properties of bituminous binders and mixtures," *Construction and Building Materials*, 2012.
- [44] Y. J. H. J. ZHANG F., "Effect of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS - and SBS/Sulfur-modified asphalts," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [45] S. C. J. Y. S. W. PEILIANG C., "Effects of aging properties of modified asphalt binder with flame retardants," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [46] A. APEAGYEI, "Laboratory Evaluation of antioxidants for asphalt binders," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [47] Y. Z. L. L. S. X. G. S. B. J. W. D. YAO H., "Performance of asphalt binder blended with non-modified and polymer-modified nanoclay," *Construction and Building Materials*, 2012.
- [48] B. J. F. J. R. S. O. G. D. G. S. YOU Z., "Nanoclay-modified asphalt materials: Preparation and characterization," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [49] A. A. H. G. A. M. NEJAD F.M., "Influence of using nonmaterial to reduce the moisture susceptibility of hot mix asphalt," *Construction and Building Materials*, 2012.
- [50] G. F. P. G. MERUSI F., "Linear viscoelastic behaviour of asphalt binders modified with polymer/clay nanocomposites," *ELSEVIER*, 2012.
- [51] K. A. R. H. Z. P. KHATTAK M.J., "The impact of carbon nano-fiber modification on asphalt binder rheology," *Construction and Building Materials*, 2012.
- [52] A. BOCK, "EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE CAL HIDRATADA EM CONCRETOS ASFÁLTICOS ELABORADOS COM LIGANTE CONVENCIONAL E MODIFICADO," PORTO ALEGRE, 2012.
- [53] BRASIL, DESENVOLVIMENTO DE ESTUDOS PARA ELABORAÇÃO DO PLANO DUODECENAL (2010-2030) DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL, BRASÍLIA, 2009.
- [54] I. ISHAI e J. CRAUS, EFFECT ON THE FILLER ON AGGREGATE-BITUMEN ADHESION PROPERTIES IN BITUMINOUS MIXTURES, PROC. ASSOCIATION ASPHALT PAING TECHNOLOGISTS, 1977.
- [55] U. BAGAMPADDE, U. ISACSSON e B. KIGGUNDU, CLASSICAL AND CONTEMPORARY ASPECTS OF STRIPPING IN BITUMINOUS MIXES, ROAD MATER PAVEMENT DESIGN 5 ed., 2004.
- [56] H. PLANCHER, E. GREEN e J. PETERSEN, REDUCTION OF OXIDATIVE HARDENING OF ASPHALTS BY TREATMENT WITH HYDRATED LIME - A MECHANISTIC STUDY, ASPHALT PAVING TECHNOLOGY ed., 1976.
- [57] K. STUART, "MOISTURE DAMAGE IN ASPHALT MIXTURES - A STATE OF ART REPORT," 1990.
- [58] F. DURRIEU, "INFLUENCE DES PRODUITS POLAIRES DES BITUMES ROUTIERS SUR LEURS PROPRIÉTÉS INTERFACIALES," 1977.

- [59] C. CURTIS, K. ENSLEY e J. EPPS, "FUNDAMENTALS PROPERTIES OF ASPHALT-AGGREGATE INTERACTION INCLUDING ADHESION AND ABSORPTION," SHRP REPORT A-341, WASHINGTON, 1993.
- [60] EULA, A PROVEN ADDITIVE FOR DURABLE ASPHALT PAVEMENTS, EUROPEAN LIME ASSOCIATION, 2010.
- [61] A. H. S. V. M. C. EDLER, USE O AGING TESTS DO DETERMINE THE EFFICACY OF HYDRATED LIME ADDITIONS TO ASPHALT IN RETARDING ITS OXIDATIVE HARDENING, THE ASSOCIATION OF ASPHALT PAVING TECHNOLOGISTS, 1985.
- [62] W. GRABOWSKI, J. WILANOWICZ e T. SOBOL, "STRUCTURAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF MINERAL FILLERS MODIFIED WITH HYDRATED LIME," TORINO, 2009.
- [63] D. LITTLE, "The Benefits of hydrated lime in hot mix asphalt," *National Lime Association*, 2001.
- [64] P. H. e. H. P. PETERSEN J., "Lime Treatment of Asphalt to Reduce Age Hardening and Improve Flow Properties," *Journal Association of Asphalt Paving Technologists*, 1987.
- [65] D. P. J. Little, "Unique Effects of Hydrated Lime Filler on the Performance-Related Properties of Asphalts Cements: Physical and Chemical Interactions Revisited," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 17, 2005.
- [66] D. I. D. Lesueur, "Effect of Hydrated Lime on Rheology, Fracture and Aging of Bitumen," *Transportation Research Record*, vol. 1661, pp. 93-105, 1999.
- [67] L. D. E. J. LESUEUR D., *Effect of Hydrated Lime on the Rheology, Frature and Aging of Bitumen and Asphalt Mixtures*, Dusseldorf, 1998.
- [68] C. J. T. R. NUÑES W. P., "Produzindo misturas asfálticas de elevado desempenho com emprego de cal hidratada," em *38 Reunião Anual de Pavimentação*, Manaus, 2007.
- [69] L. J. K. Y. K. P. ARAGÃO F.T.S., "Material-specific effects of hydrated lime on the properties and performance behaviour of asphalt mixtures and asphaltic pavements," *Construction and Building Materials*, 2009.
- [70] A. A. I. E. O. H. SENGUL C.E., "Hydrated lime treatment of asphalt concrete to increase permanent deformation resistance," *Construction and Building Materials*, 2011.
- [71] S. B. GORKEM C., "Predcting stripping and moisture induced damage of asphalt concrete prepared with polymer modified bitumen and hydrated lime," *Construction and Building Materials*, 2009.
- [72] D. L. D. L. R. h. J. Cheng, "Moiture Damage Evaluation of Asphalt Mixture by Considering both Moiture Diffusion and Repeated Load Conditions," *transportation Research Board*, 2003.
- [73] J. Petersen, *Mechanism of the Hydrated Lime-Asphalt Reaction: Its Effect on Pavemente Moiture Resistance, Asphalt Age-Hardening and physical Properties*, Presentation at North Carolina State University, 2005.
- [74] J. ZOU, M. ISOLA, R. ROQUE, S. CHUN, C. KOH e G. LOPP, "Effect of hydrated lime on fracture performance of asphalt mixture," *Construction and Building Materials*, 2013.
- [75] H. OZEN, "Rutting evaluation of hydrated lime and SBS modified asphalt

- mixtures for laboratory and field compacted samples," *Construction and Building Materials*, 2010.
- [76] Y. M. KOK B.V., "The effect of using lime and styrene-butadiene-styrene on moisture sensitivity resistance of hot mix asphalt," *Construction and Building Materials*, 2009.
- [77] J. LUTIF, Y.-R. KIM e B. SOARES, "Influência do método de adição de cal hidratada em misturas asfálticas para reduzir os danos devido à umidade em pavimentos flexíveis," Fortaleza, 2008.
- [78] C. GAESTEL, R. SMADJA e K. LAMMINAN, CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DES PROPRIÉTÉS DES BITUMES ROUTIERS, LABORATORIES DES PONTS E CHAUSÉES, 1971.
- [79] I. YUT e A. ZOFKA, "ATTENUATED TOTAL REFLECTION (ATR) FOURIER TRANSFORM INFRARED (FT-IR) SPECTROSCOPY OF OXIDIZED POLYMER-MODIFIED BITUMENS," *APPLIED SPECTROSCOPY*, 2011.
- [80] J. D. P. M. V. a. K. J. Lamontagne, "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: Application to road bitumens," *J. Fuel*, vol. 80, pp. 483-488, 2001.
- [81] M. SIDIQQUI e M. ALI, "Studies on the Ageing Behaviour of the Arabian Asphalts," *Fuel*, pp. 1005-1015, 1999.
- [82] L. A. TONIAL e A. C. R. BASTOS, "Rotas de produção e asfalto," Relatório Interno Petrobrás, 1995.
- [83] L. MOHAMMAD, "Mechanist Evaluation of Hydrate Lime in HMA Mixtures," *Transportation Research Board*, 2000.
- [84] J. P. H. H. Petersen, "Lime Treatment of Asphalts to Reduce Age Hardening and improve Flow properties," *Proceedings of the association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 56, pp. 632-653, 1987.
- [85] L. JOHANSSON, J. BRANTHAVER e R. ROBERTSON, "A STUDY OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIME TREATED PAVING ASPHALTS AT 60C IN A PRESSURE AGING VESSEL," *FUEL SCIENCE TECHNOLOGY INT.*, pp. 1317-1343, 1995.
- [86] D. SKOOG, D. WEST, F. HOLLER e S. CROUCH, FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA, CHECAR: CENGAGE LEARNING, 2006.