

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

MARIA DE FÁTIMA AMAZONAS DE SÁ ARAUJO

**EFEITO DA RADIAÇÃO SOLAR NO
ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS**

Orientadora: Prof^a Vanessa de Freitas Cunha Lins

Co-Orientadora: Prof^a Vânia Márcia Duarte Pasa

Belo Horizonte

2012

MARIA DE FÁTIMA AMAZONAS DE SÁ ARAÚJO

**EFEITO DA RADIAÇÃO SOLAR NO
ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS
MODIFICADOS**

**Tese de Doutorado em Engenharia Química
Universidade Federal Minas Gerais**

**Orientadora: Prof^a Vanessa de Freitas Cunha Lins
Co-Orientadora: Prof^a Vânia Márcia Duarte Pasa**

Belo Horizonte
2012

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos a todos que me auxiliaram de alguma forma na elaboração desta tese. Tentarei nomear a todos, apesar do risco de esquecer alguns, por serem muitos:

Aos meus pais “in memorian”, à Carolina, minha filha e Alexander, meu genro.

Às prof^{as} Vanessa de Freitas Cunha Lins e Vânia Márcia Duarte Pasa, pela paciência, amizade, incentivo e orientação durante o desenvolvimento desse trabalho.

À Dra. Leni Mathias Leite pela amizade e apoio no desenvolver desse trabalho.

À prof^a Maria Irene Yoshida, e à pesquisadora Vâny Ferraz do DQ/UFMG.

Às prof^{as} Kátia Figueiredo e Maria das Mercês Castro do Depto. Engenharia Química/UFMG.

À prof^a Laura Maria Goretti da Motta da UFRJ.

Às colegas da UFMG Aline, Daniela, e Sílvia pela colaboração e apoio.

Aos colegas do DER/MG Maria Selma, Valdecir, Marah, Maria do Carmo, Marcos e Camilo Fraga.

Ao amigo Getúlio da Petrobras pelos ensaios, apoio irrestrito.

À amiga Luciana Horst pelas inúmeras revisões.

Ao Daniel Andrada e pesquisador Lúcio Carlos Martins Pinto do CDTN, pelos ensaios e empréstimo do software.

Ao Ênio Leão do CETEC.

Ao Cenpes/Petrobras pela doação de amostras e realização de ensaios de asfaltos.

Ao DER/MG pelo incentivo ao meu aperfeiçoamento profissional.

TRABALHOS PUBLICADOS

Publicações em congressos:

- Araújo, M. F. A. S., Lins, V. F. C., - 20^o Encontro de Asfalto: Avaliação do Concreto Betuminoso Envelhecido em Câmara de Intemperismo, Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro do Petróleo, 2010.
- Araújo, M. F. A. S.; Lins, V. F. C.; Yoshida, Maria Irene; Ferraz, V. P.; Andrada, D. M.; Lameiras, F. S. Foto-degradação do concreto betuminoso usinado a quente. In: 28^o Congresso Brasileiro de Corrosão e 2nd International Corrosion Meeting, 2008, Recife. Anais do 28^o Congresso Brasileiro de Corrosão e 2nd International Corrosion Meeting. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 2008. p. 1-9.
- Araújo, M. F. A. S., Leite, L. F. M., Lins, V. F. C. – XVI CILA Congresso Ibero-Latinoamericano do Asfalto: Avaliação Reológica das propriedades de ligantes asfálticos após envelhecimento com radiação ultravioleta, Rio de Janeiro, 2011
- Araujo, M. F. A. S., Lins, V. F. C., - 19^o Encontro de Asfalto: Envelhecimento Acelerado do concreto betuminoso usinado a quente - simulação da radiação solar, Rio de Janeiro, Instituto Brasileiro do Petróleo, 2008.

Publicações em periódicos:

- Lins, V; Araújo, M. F. A. S.; Yoshida, M; Ferraz, V; Andrada, D; Lameiras, F. Photodegradation of hot-mix asphalt. Fuel (Guildford), v. 87, p. 3254-3261, 2008.
- Araújo, M. F. A. S.; Lins, V. F. C.; Pasa, V. M. D., -Effect of Ageing on Porosity of Hot Mix Asphalt. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 5, p. 011-018, 2011.

Artigos aceitos para publicação em periódicos:

- Araújo, M. F. A. S.; Lins, V. F. C.; Pasa, V. M. D.; Costa, C. G. F., Infrared Spectroscopy Study of Photodegradation of Polymer Modified Asphalt Binder. Journal of Applied Polymer Science (Print), 2012.

Artigos Submetidos:

- Araújo, M. F. A. S., Lins, V. F. C., Pasa, V. M. D., - Effect of Oxidative Weathering Ageing on Modified Bituminous Binders - submetida à FUEL – 2012.
- Leite, L. F. M., Araujo, M. F. A. S., Lins, V. F. C., Pasa, V. M. D., - Rheological and Thermal Study of Polymer Modified Bitumen Aged by UV Radiation - submetido à Chemical Engineering & Technology – 2011.

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1 – Tipos de forças que geram aglomeração de compostos no CAP

Tabela III.2 – Composição Elementar dos Ligantes Asfálticos

Tabela IV.1 – Bandas do espectro FTIR

Tabela V.1: Relação de amostras

Tabela V.2 – Propriedades TG/DTG das amostras asfálticas

Tabela VII.1 – Análise elementar do ligante asfáltico envelhecido por diferentes períodos e razão O/C para cada amostra

Tabela VII.2 – Intensidades relativas dos fragmentos de hidrocarbonetos liberados pelas amostras de ligante envelhecido pelo RTFOT (CAP 0) e o envelhecido pelo RTFOT e 150h na câmara de intemperismo (CAP 150)

Tabela VII.3 – Intensidades relativas para H₂ e fragmentos oxidados liberados das amostras Cap0h e Cap150h

LISTA DE FIGURAS

- Figura III.1 – Espelhamento de carga de roda através da estrutura do pavimento
- Figura III.2 – Pavimento com base granular
- Figura III.3 – Fluxograma de Produção de CAP
- Figura III.4 – Aparelho de RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test
- Figura III.5 – Câmara de Intemperismo- marca Q-Sun XE-1
- Figura III.6 – Fotos de misturas asfálticas envelhecidas por 0, 500, 1000, 1500 e 2000 horas
- Figura III.7 – Índice de envelhecimento em função da idade do asfalto (Whiteoak, 2003)
- Figura III.8 – Usina Gravimétrica- (Whiteoak, 2003)
- Figura III.9 – Drum-Mixer- (Whiteoak, 2003)
- Figura III.10 – Micrografia de asfalto modificado por polímero SBS a esquerda (Dupont, 2010) e esquema de estrutura cristalina (Bernucci et al., 2008) à direita
- Figura III.11 – Estrutura Molecular do RET
- Figura III.12 – Reação típica entre o RET e uma molécula de asfalto
- Figura III.13 – Micrografia de asfalto modificado por polímero RET (Dupont, 2010)
- Figura IV.1 - Foto das Placas dos Ligantes CAP 50/70 -Convencional (B) e CAP 50/70 Modificado por SBS (F) nos diversos tempos de envelhecimento
- Figura IV.2 – Espectro de Absorção do CAP 50/70 não envelhecido e envelhecido por 200 h
- Figura IV.3 – Espectro de Absorção do CAP 50/70 Modificado por SBS não envelhecido e envelhecido por 200 Horas
- Figura IV.4 – Razão das áreas das ligações C-H e C=O das amostras dos ligantes
- Figura IV.5 – Índice Sulfóxido para os ligantes CAP 50/70 (B) e modificado por
- Figura IV.6 – Índice de aromáticos para os ligantes CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)
- Figura IV.7 – Índice de alifáticos para o ligante CAP 50/70 (B) e modificado por
- Figura IV.8 – Índice carbonila para o ligante CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)
- Figura V.1 – Superposição de espectros FTIR de ligante convencional, envelhecido a 50, 100, 150 e 200 horas em câmara de intemperismo

Figura V.2 – Superposição dos espectros FTIR de CAP + SBS, envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

Figura V.3 – Superposição dos espectros FTIR de CAP + PPA envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

Figura V.4 – Superposição de espectros FTIR de CAP + RET + PPA , envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

Figura V.5 – Superposição de espectros FTIR de CAP + RET (Elvaloy) envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas em câmara de intemperismo

Figura V.6 – Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

Figura V.7 – Índice de carbonila das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 200 horas

Figura V.8 – Índice carbonila das amostras de CAP 50/70, 1,2% Elvaloy, CAP 50/70 +1% AC. Polifosfórico, CAP50/70 +1,2%RET+ 0,2%PPA

Figura V.9 - Índice carbonila das amostras de ligante convencional e modificados por 4,5% SBS envelhecidos por até 200 horas

Figura V.10 - Índice carbonila das amostras do CAP 50/70 e modificado com 10% de cal hidratada envelhecidos por até 200 horas

Figura V.11 – Sobreposição das curvas TG das amostras não envelhecidas

Figura V.12 – Sobreposição das curvas DTG das amostras não envelhecidas

Figura V.13 – Sobreposição das curvas DTA das amostras não envelhecidas

Figura V.14 – Sobreposição das curvas TG das amostras envelhecidas por 150 horas

Figura V.15 – Sobreposição de curvas DTG das amostras envelhecidas a 150 horas

Figura V.16 – Sobreposição das curvas DTA das amostras envelhecidas por 150 horas

Figura VI.1 – Curva mestre de comparação dos ligantes antes da exposição à radiação UV

Figura VI.2 – Curva mestre de comparação dos ligantes após exposição à radiação UV por 50 horas

Figura VI.3 – Curva mestre de comparação dos ligantes após exposição à radiação UV por 100 horas

Figura VI.4 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado antes da exposição à radiação solar

Figura VI.5 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado por SBS após 50 horas de exposição à radiação solar

Figura VI.6 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado após 100 horas de exposição à radiação solar

Figura VI.7 – Curvas mestre de comparação do ligante convencional exposto por 50, 100, 150 e 200 horas

Figura VI.8 – Curvas mestre de comparação do ligante modificado por SBS, exposto por 50, 100, 150 e 200 horas

Figura VI.9 – Espaço de Black do ligante convencional nos seus diversos tempos de envelhecimento

Figura VI.10 – Espaço de Black dos ligantes modificados por SBS em seus diversos tempos de envelhecimento

Figura VII.1 – Curva mestra do ligante convencional envelhecido por 0 a 150 horas em câmara de intemperismo

Figura VII.2 – Ângulo de fase de ligante convencional envelhecido por 0 a 150 horas em câmara de intemperismo

Figura VII.3 – Índice carbonila das amostras envelhecidas por RTFOT e câmara de intemperismo de 10 a 200 horas

Figura VII.4 – Razão Oxigênio/Carbono para ligantes envelhecidos por diferentes tempos

Figura VII.5 – Análise Térmica do ligante asfáltico não envelhecido (CAP 0h) e envelhecido por 150 h (CAP 150 h)

Figura VII.6 – DTA do ligante asfáltico não envelhecido (Cap0h) e do ligante envelhecido por 150 h (Cap150h)

Figura VII.7 – Curvas de corrente total de íons (TIC) das fases gasosas dos envolvidos na análise de TG-MS das amostras ligante não envelhecido e envelhecido 150 horas

Figura VII.8 – Curvas de corrente de íons dos gases hidrocarboneto evoluídos na análise de TG-MS das amostras não envelhecida e envelhecida por 150h

Figura VIII.1 – Amostras de CBUQ não envelhecido (a) e envelhecido 2000 horas (b)

Figura VIII.2 – Micrografia do CBUQ não envelhecido

Figura VIII.3 –Micrografiada amostra analisada pelo Quantikov

Figura VIII.4 – Histograma da separação das fases do CBUQ não envelhecido – Poros 11% e fase contínua 89%

Figura VIII.5 – Micrografia do CBUQ envelhecido 2000 horas

Figura VIII.6 – Micrografia da amostra analisada pelo Quantikov

Figura VIII.7 – Histograma da separação das fases do CBUQ envelhecido 2000 horas

Figura VIII.8 – Difratoograma (DRX) da amostra de CBUQ não envelhecido

Figura VIII.9 – Difratoograma (DRX) da amostra de CBUQ com 2000 horas de exposição

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

δ	Ângulo de Fase
η	Viscosidade
G^*	Módulo Complexo
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society of Tests and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
BBR	Reômetro de Fluência em Viga
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
LCPC	Laboratoire des Pontset Chaussés
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Espectrometria de Massa
NPA	Neutro-Pesado-Aromático
PAV	Pressure Aging Vessel
PIB	Produto Interno Bruto

PPA	Ácido Polifosfórico
RET	Terpolímero Elastomérico Reativo
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
T	Temperatura
t	tempo
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta

RESUMO

O efeito da radiação solar no envelhecimento do asfalto pode ser considerado relevante devido ao alto nível de insolação no território brasileiro. O objetivo deste trabalho é simular e investigar o envelhecimento de diferentes ligantes asfálticos modificados sob o efeito da radiação solar. Ligantes asfálticos sem modificação e modificados por estireno-butadieno-estireno (SBS), terpolímero elastomérico reativo (RET), cal hidratada e ácido polifosfórico (PPA) foram submetidos a testes de envelhecimento simulando o processo 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, difração de raios X, espectrometria de massa e análise térmica. Além disso, foi feita a avaliação do efeito do envelhecimento na porosidade de uma mistura asfáltica usinada a quente usando-se a microscopia eletrônica de varredura e o software Quantikov. 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. A porosidade da mistura asfáltica aumentou de 11% para a amostra virgem para 45% na amostra envelhecida por 2000 horas, indicando tendência a formação de trincas.

Palavras-chave: ligante asfáltico, envelhecimento, radiação solar, espectroscopia no infravermelho, estireno-butadieno-estireno, terpolímero elastomérico reativo, cal, ácido polifosfórico.

ABSTRACT

The effect of solar radiation on the aging of the asphalt can be considered quite relevant due to the high level of insolation in the Brazilian territory. The objective of this study is to simulate and investigate the aging of different modified asphalt binders under the influence of solar radiation. Modified and non-modified asphalt binders by styrene-butadiene-styrene (SBS), reactive elastomeric terpolymer (RET), hydrated lime and polyphosphoric acid (PPA) were tested for weathering exposure to xenon arc radiation, moisture and temperature. The degradation of the samples was studied by using Fourier transform infrared spectroscopy, rheological tests, X-ray diffraction, mass-spectrometry and thermal analysis. In addition, the effect of aging on the porosity of hot mix asphalt was evaluated by using the Quantikov software. The binders modified by hydrated lime and SBS showed greater resistance to photo-degradation than conventional binder, measured by using the carbonyl index for aging times up to 200 hours of weathering.

Keywords: asphalt binder, aging, solar radiation, infrared spectroscopy, styrene-butadiene-styrene, reactive elastomeric terpolymer, hydrated lime and polyphosphoric acid.

SUMÁRIO

I INTRODUÇÃO	1
II OBJETIVOS	6
III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
III.1 PAVIMENTOS ASFÁLTICOS	8
III.2 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)	10
III.2.1 Ensaio de Caracterização da Norma Brasileira para Aceitação do CAP 16	
III.2.2 Caracterização do Envelhecimento do Ligante Asfáltico.....	16
III.2.3 Envelhecimento do Ligante Asfáltico.....	23
III.2.4 Fatores Químicos e Reológicos do Envelhecimento do Ligante Asfáltico	26
III.3 AGREGADOS MINERAIS DE MISTURAS ASFÁLTICAS	28
III.4 MISTURA ASFÁLTICA À QUENTE	30
III.5 MISTURAS ASFÁLTICAS ADITIVADAS	32
III.5.1 Polímeros	32
III.5.2 SBS:Estireno – Butadieno – Estireno.....	34
III.5.3 Terpolímero Elastomérico Reativo – RET	35
III.5.4 Ácido Polifosfórico - PPA	37
III.5.5 Cal Hidratada	38
IV COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE UM LIGANTE CONVENCIONAL E DE UM LIGANTE MODIFICADO POR POLÍMERO SBS.....	40
IV.1 INTRODUÇÃO	40
IV.2 EXPERIMENTAL.....	40
IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
IV.4 CONCLUSÃO.....	50
V EFEITO OXIDATIVO DO ENVELHECIMENTO POR INTEMPERISMO DE DIFERENTES LIGANTES MODIFICADOS	51

V.1 INTRODUÇÃO	51
V.2 METODOLOGIA.....	51
V.2.1 Materiais	51
V.2 EXPERIMENTAL.....	52
V.2.1 Intemperismo Acelerado – <i>Weather-O Meter</i>	52
V.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	53
V.2.3 Análise Térmica – TG/ DTG/ DTA.....	53
V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
V.3.1 Processo de Envelhecimento	54
V.3.2 Métodos de Caracterização	54
V.4 CONCLUSÃO.....	67
VI EFEITO DO ENVELHECIMENTO POR RADIAÇÃO SOLAR NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE MODIFICADO POR SBS E NO LIGANTE CONVENCIONAL.....	68
VI.1 INTRODUÇÃO	68
VI.2 EXPERIMENTAL.....	69
VI.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
VI.4 CONCLUSÃO.....	77
VII AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO SOLAR DE LIGANTE ASFÁLTICO UTILIZANDO ANÁLISE ELEMENTAR E ANÁLISE TÉRMICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA.....	79
VII.1 INTRODUÇÃO	79
VII.2 EXPERIMENTAL.....	79
VII.3 RESULTADOS	80
VII.4 CONCLUSÃO.....	88
VIII AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DO CONCRETO BETUMINOSO POR SIMULAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR	89

VIII.1 INTRODUÇÃO	89
VIII.2 EXPERIMENTAL.....	89
VIII.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
VIII.4 CONCLUSÃO.....	95
IX CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
IX.1 CONCLUSÃO.....	96
IX.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
X REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

I INTRODUÇÃO

No Brasil, o transporte rodoviário responde por quase 70% do transporte de cargas, o que representa mais de 400 bilhões de toneladas por ano, 95% do transporte de passageiros e 70% do PIB (Reis, et al., 1999).

A malha rodoviária pavimentada não urbana brasileira, mantida sob as jurisdições do Governo Federal, dos Estados e dos Municípios, tem a extensão aproximada de 168.000 km. Segundo o Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de Minas Gerais, o Estado tem uma rede de rodovias estaduais pavimentadas de (Goodrich, 1986) 14.007,3 km e 9.732,7 km de não pavimentadas. Das rodovias pavimentadas, 43% (6.096,4 km) estão em bom estado, 31% em estado regular e 26% (3.584,9 km) em ruim ou péssimo estado; entretanto, um dos requisitos fundamentais para o Brasil alcançar o desenvolvimento econômico é a melhoria na infraestrutura rodoviária do país.

No Brasil, os dados oficiais registram 26 mil acidentes/ano nas estradas brasileiras. A principal causa deste alto número de acidentes é a falha humana (75%), mas o índice de acidentes causados por defeitos nas vias vem crescendo a cada ano.

Empresários do setor de transporte coletivo rodoviário contabilizam aumentos de 25% a 30% por ano nas despesas com manutenção dos ônibus, e de 8% a 10% com os gastos com combustíveis. Dados da Federação das Empresas de Transporte de Cargas de Minas Gerais (Albernaz, 1999) mostram que os custos operacionais dos veículos aumentaram, nos últimos anos, em cerca de 30% com a degradação das rodovias mineiras.

A causa principal da degradação atual da malha rodoviária brasileira é, sem dúvida alguma, a drástica redução do investimento público na conservação da malha. Em segundo lugar, coloca-se o excesso de peso por eixo de caminhão, o que é verificado em quase todas as rodovias nacionais que não dispõem de postos de pesagem de veículos (Cortizo, et al., 2004).

Conforme as curvas de fatores de equivalência de cargas para eixo padrão, do USACE (Corpo de Engenheiros do Exército Americano), adotada pelo DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura em Transportes), um acréscimo de peso de 20% sobre um eixo comercial acarreta um aumento superior a 200% na taxa de degradação do pavimento, ou seja, um pavimento dimensionado para durar 10 anos tem sua vida útil reduzida para 3 ou 4 anos. Segundo estudo relatado por Pinto e Preussler (Pinto, et al., 2002), efetuado pela Protos Engenharia, uma sobrecarga de 10% na carga do eixo ao solicitar o pavimento, poderá reduzir sua vida útil de 10 para cerca de 5 anos, ou seja, 50% de sua vida útil. Com isso, a relação custo/benefício, que viabilizou o investimento financeiro estatal na rodovia não é alcançada, fazendo com que o dinheiro público aplicado não tenha retorno positivo para a sociedade. E, em alguns casos, os governos têm que alocar mais recursos para a recuperação emergencial da rodovia, o que agrava ainda mais o prejuízo do investimento (Albernaz, 1999).

Os efeitos do excesso de peso manifestam-se através de dois fenômenos físicos bem conhecidos. O primeiro deles é a fadiga acelerada dos revestimentos asfálticos e das camadas inferiores do pavimento de elevada rigidez. A fadiga provoca o aparecimento de trincas interligadas no revestimento, as quais permitem a penetração das águas pluviais para o interior do pavimento e do subleito, afetando a estabilidade dos materiais. Pedacos do revestimento trincado são então, gradativamente arrancados pelos veículos pesados, formando-se, em pouco tempo, grandes e perigosos buracos (panelas) que danificam os veículos e causam acidentes.

O segundo fenômeno causado pelo excesso de peso é o da deformação permanente do pavimento, que ocorre nas trilhas de roda das faixas de tráfego pesado das rodovias. A deformação permanente é caracterizada na pista pelos sulcos ou afundamentos longitudinais nas trilhas por onde passam as rodas dos veículos. Esses afundamentos são perigosos porque, dependendo da sua profundidade, interferem na direção dos veículos e, nos dias de chuva, acumulam água podendo causar a aquaplanagem dos veículos e a perda do controle da direção.

Deve-se considerar que a durabilidade do pavimento no Brasil tem diminuído sensivelmente. Parte do problema está na ausência de balanças para se controlar o peso da carga em nossas rodovias, mas parte do problema pode estar no envelhecimento precoce do asfalto, bem como no aumento do volume de tráfego nos últimos anos.

Dentre as camadas componentes de um pavimento flexível, o revestimento asfáltico é que sofre o maior impacto das cargas solicitantes. Até meados dos anos 70, as refinarias processavam petróleos de origem definida, frequentemente a partir de petróleo venezuelano de reconhecida qualidade para a fabricação de ligantes asfálticos. Tal fato garantia a qualidade e a homogeneidade do ligante asfáltico. A partir dessa época, praticamente se universalizou o processo de misturas de petróleos de variadas origens e diferentes processos de refino, além da extração de quantidades maiores de frações nobres, gerando asfaltos consistentes, posteriormente corrigidos pela adição de gasóleo para se obter o enquadramento da consistência. Todos estes fatos podem gerar o que se tem denominado de “heterogeneidade” dos ligantes asfálticos (Pinto, 2001).

O ligante asfáltico é o principal material aglutinante utilizado nos revestimentos de pavimentos no Brasil e sofre o processo de envelhecimento durante a sua usinagem, aplicação e vida útil. Esse fenômeno possui várias causas, sendo a principal delas a oxidação, cujo efeito, entre outros, é o aumento de consistência do ligante asfáltico. O aumento exagerado desta consistência, principalmente em condições de tráfego pesado, pode diminuir significativamente 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 (Cortizo, et al., 2004).

O envelhecimento do ligante asfáltico por ação, principalmente, dos raios ultravioleta do sol é um dos fatores responsáveis pela diminuição da sua vida útil. Isso é mais significativo no Brasil, face o nível de insolação devido à localização geográfica do país.

A busca por ligantes menos suscetíveis à temperatura tem motivado o uso de aditivos modificadores do ligante asfáltico tais como o estireno – butadieno-estireno (SBS), o terpolímero elastomérico reativo (RET), o ácido polifosfórico, e a cal hidratada. Os elastômeros adicionados ao ligante aumentam o módulo complexo a altas temperaturas, reduzem o módulo complexo a baixas temperaturas, e aumentam a ductibilidade (Ruan, et al., 2003). O estireno-butadieno-estireno reduz as trincas térmicas e as trincas devido à fadiga do pavimento asfáltico (Yildirim, 2007). O terpolímero elastomérico reativo reage com os asfaltenos formando um único composto através de reação de adição. O ácido polifosfórico aumenta a rigidez do ligante a altas temperaturas e atua como catalisador na reação do ligante com o RET, além de melhorar a susceptibilidade térmica do ligante (Edwards, et al., 2006). A cal adicionada ao ligante asfáltico reduz a sensibilidade à umidade e é um aditivo *anti-stripping* (Mohammad, et al., 2008).

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: o Capítulo II trata dos objetivos, o Capítulo III apresenta a revisão bibliográfica, e os demais Capítulos IV a VIII são apresentados conforme o desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa e suas publicações.

No Capítulo IV, foi feita uma comparação da fotodegradação de um ligante convencional e de um modificado por polímero SBS, fornecido pelo LCPC-*Laboratoire des Ponts et Chaussées*, da França. A fotodegradação foi avaliada usando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

No Capítulo V, foi repetida a metodologia do Capítulo IV, porém, foram utilizados ligantes modificados por polímeros fornecidos pela empresa Petrobras, através do CENPES - Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello, e também alguns ligantes modificados encontrados comercialmente, além de um ligante convencional CAP 50/70 com adição de cal hidratada. A especificação 50/70 (0,1 mm) se refere à faixa de valores obtidos no teste de penetração do ligante (ASTM D5). Além disso, para simular o envelhecimento no processo de usinagem, as amostras foram submetidas ao ensaio de *Rolling Thin Film Oven Test-RTFOT*.

O Capítulo VI trata da comparação do comportamento reológico dos ligantes convencional e modificado por SBS envelhecidos em câmara de intemperismo.

Na tentativa de explicar o comportamento reológico dos ligantes convencional e modificado por SBS (fornecido pelo LCPC), para os tempos de 150 e 200 horas de envelhecimento em câmara de intemperismo, foi utilizada a técnica de espectrometria de massa acoplada à termogravimetria, descrita no Capítulo VII.

Finalmente, o Capítulo VIII trata de um estudo para explicar a formação de trincas em uma mistura asfáltica convencional através de utilização de análise de imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura e usando-se o software Quantikov para avaliação da porosidade das superfícies das amostras de asfalto envelhecido.

O Capítulo IX apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

II OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da radiação solar, chuva e temperatura no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados através de testes de intemperismo. Os ensaios foram realizados usando-se uma câmara de intemperismo com ciclo de radiação de xenônio, umidade e temperatura para simular o envelhecimento “in situ” do ligante asfáltico. Para avaliação da degradação, utilizaram-se técnicas analíticas avançadas tais como espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR, análise térmica, ensaios reológicos, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de massa acoplada à análise térmica.

Objetivos específicos:

- Comparar a degradação de um ligante convencional (brasileiro) com um ligante modificado por estireno-butadieno-estireno (francês) após serem submetidos ao teste de intemperismo (que simula o envelhecimento “in situ”) por diferentes períodos de tempo.
- Comparar o comportamento reológico dos ligantes convencional (brasileiro) e modificado por estireno-butadieno-estireno (francês), antes e após o envelhecimento.
- Comparar a degradação por radiação solar de diversos ligantes modificados com um ligante convencional, após serem submetidos aos ensaios de RTFOT (que simula o envelhecimento no processo de usinagem) e ao ensaio de intemperismo por diferentes períodos de tempo.
- Utilizar as técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, ensaios reológicos e de espectrometria de massa para a avaliação da degradação por radiação solar de ligantes asfálticos.
- Avaliar a porosidade da superfície de misturas asfálticas antes e após o envelhecimento em câmara de intemperismo, utilizando-se a técnica de

microscopia eletrônica de varredura e a análise de imagem usando-se o software Quantikov.

III REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1 PAVIMENTOS ASFÁLTICOS

O termo pavimento asfáltico é aplicado genericamente a todo pavimento cuja superfície é construída com asfalto. Normalmente, consiste numa camada superficial de agregado mineral, revestido e cimentado pelo asfalto, e de uma ou mais camadas de apoio (base e sub-base) que podem ou não, ser tratadas com asfalto.

Em geral, a base e sub-base são executadas utilizando-se materiais granulares compactados (tais como rocha britada, escória, pedregulho, areia e combinação destes) e solo estabilizado, por se tratar de materiais disponíveis no local e, por isso, se tornam mais econômicos.

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, distorção e deteriorização pelas intempéries e pelos produtos químicos descongelantes. A importância da impermeabilização deve-se ao fato de a água lavar os grãos mais finos, descalçando, por conseguinte, os grãos maiores e com isso minando a resistência do pavimento que se dá justamente devido à sua compactação. Já o subleito que, em última análise, suporta as cargas do tráfego, depende da atuação da base e sub-base para resistir à ação das cargas das rodas que atuam na superfície, que as transferem e distribuem ao subleito sem exceder, tanto a resistência do mesmo, como a resistência interna do próprio pavimento. A Figura III.1 apresenta o espalhamento da carga da roda (W) transmitida à superfície do pavimento através do pneu com pressão vertical P_0 . O pavimento distribui a carga de roda até o subleito, onde atua a pressão máxima de apenas P_1 . Projetando-se os materiais adequados, bem como a espessura e energia de compactação, a pressão P_1 deverá ser suficientemente pequena de modo a ser suportada pelo subleito (Whiteoak, 2003).

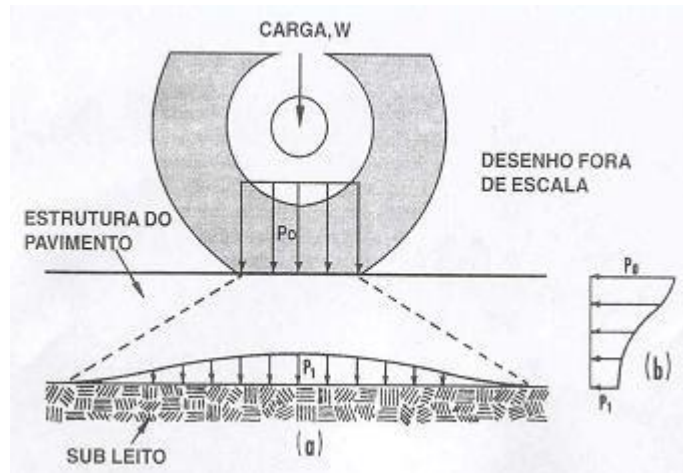


Figura III.1 – Espelhamento de carga de roda através da estrutura do pavimento

A base e a sub-base são elementos estruturais do pavimento e juntamente com o revestimento asfáltico, têm como finalidade distribuir as cargas de roda do tráfego ao subleito. As bases granulares não tratadas não apresentam resistência à tração, somente à compressão. Na Figura III.2 é apresentado um esquema de pavimento com base granular.



Figura III.2 – Pavimento com base granular

Segundo IBP (Asfalto, 2001), os principais tipos de revestimentos asfálticos são:

- CBUQ (Concreto Betuminoso Usinado à Quente) – é uma mistura asfáltica preparada numa instalação central, conhecida como usina. Consiste em uma mistura de agregado graduado e cimento asfáltico (CAP). O asfalto e o agregado são aquecidos separadamente de 121 a 163°C, cuidadosamente

medidos e dosados e, em seguida, misturados até que as partículas do agregado sejam recobertas de asfalto. A mistura é mantida quente no trajeto (Asfalto, 2001) até o canteiro de obras, onde é espalhado pela acabadora e compactado por rolos compressores até uma densidade adequada, antes de esfriar.

- Tratamento Superficial Simples, Duplo ou Triplo – é um revestimento constituído de material betuminoso (CAP 7, CAP 150/200, CR-250, ou RR-2C) e agregado mineral, no qual o agregado é colocado uniformemente sobre o material asfáltico, aplicado em uma, duas ou três camadas, respectivamente.
- Pré-Misturado a Frio – é o produto resultante da mistura, em equipamento apropriado, de agregados minerais e emulsão asfáltica ou asfalto diluído, que deve ser espalhado e compactado a frio.
- Areia-Asfalto a Quente – é o produto resultante da mistura a quente, em usina apropriada, de agregado miúdo e cimento asfáltico, com a presença ou não de material de enchimento, que deve ser espalhado e compactado a quente.
- Lama Asfáltica – é a associação, em consistência fluida, de agregados ou misturas de agregados miúdos, material de enchimento, emulsão asfáltica e água, devidamente espalhada e nivelada.
- Micro Revestimento – é a associação, em consistência fluida, de agregado mineral, material de enchimento (filler), emulsão asfáltica modificada por polímero, água e aditivos, uniformemente espalhada sobre uma superfície de revestimento preparada.

III.2 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

Segundo o IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo (2001), os asfaltos são materiais aglutinantes, de consistência variável, de cor pardo-escuro ou negro e no qual o constituinte aglutinante ativo predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza em jazidas ou ser obtido pelo refino do petróleo por destilação em unidades industriais especialmente projetadas.

Ainda segundo o IBP(Negrão, Douglas Polcaro, 2005), O CAP é um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos, que são compostos polares e de alta massa molar, peptizados por compostos polares chamados bases nitrogenadas (resinas) dispersos num meio constituído de compostos parafínicos e aromáticos, sendo os primeiros chamados de floculantes e os últimos de solventes e que, dependendo do seu estado de agregação, pode ser um SOL ou um GEL, ou num amplo intervalo ter propriedades SOL-GEL. Essa aglomeração resulta de forças de Van der Waals, que são mais fracas que as ligações covalentes. Essas forças originam-se de atrações dipolo-dipolo, induzidas pelos heteroátomos presentes.

O modelo estrutural do Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária – *Strategic Highway Research Program* – SHRP (Jones, et al., 1993) classifica os compostos constituintes do CAP em polares e não polares; propõe que forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas, conforme Tabela III.1. Por aumento da temperatura ou por ação de forças cisalhantes, ocorre destruição de aglomerados, com conseqüente redução da elasticidade e aumento das características viscosas.

Tabela III.1 – Tipos de forças que geram aglomeração de compostos no CAP

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

Segundo (Corbett, et al., 1978), os componentes constituintes do CAP têm as seguintes propriedades:

- 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.

A destilação do CAP remove os componentes leves, de preferência os saturados, concentrando os asfaltenos. A sopragem aumenta consideravelmente o teor de asfaltenos e diminui o teor de aromáticos. O aumento da temperatura quebra as ligações interatômicas que mantêm associados os asfaltenos, modificando-lhes tamanho e forma, e reduzindo a viscosidade do CAP. O comportamento não newtoniano do CAP ao resfriar-se é consequência das atrações inter e intramoleculares entre asfaltenos e outros compostos.

Segundo Goodrich, asfalto (sinônimos: betume, piche, e cimento asfáltico do petróleo) é um resíduo do refino de petróleo de base naftênica, que contém alto teor de asfaltenos. É composto por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, parafínicos e aromáticos, compostos heterocíclicos e compostos contendo carbono, nitrogênio e oxigênio através de ligações covalentes (Goodrich, 1986). Estudos demonstraram que a massa molar do CAP é de 700 a 900 g/mol, e evidenciaram a existência de estruturas formadas por associações moleculares, fracamente ligadas, denominadas microestruturas (MRL Asphalt Structures).

O asfalto é um material em forma de cimento, sólido, semissólido ou líquido quando aquecido. Tem uma cor escura e odor aromático leve característico. Os asfaltos classificam-se em dois tipos de acordo com sua aplicação: asfalto para pavimentação e asfalto industrial. O asfalto diluído usado para pavimentação é resultado da diluição do cimento asfáltico do petróleo (CAP) com destilados leves de petróleo tais como naftas e querosenes.

Por definição, betume é outro nome para designar o asfalto. Atualmente, em pavimentação, o derivado de petróleo usado como ligante dos agregados minerais denomina-se, no Brasil, cimento asfáltico de petróleo. Nos EUA, é conhecido por *asphaltcement* e na Europa tem o nome *debitumen*. O termo genérico asfalto, por seu turno, é utilizado para designar a mistura do cimento asfáltico com os agregados, em literatura não especializada (Leite, 1999).

Atualmente, a maior parte do asfalto produzido e empregado no mundo é proveniente do petróleo, do qual é obtido isento de impurezas. Para obtenção do asfalto, tipos específicos de petróleo são submetidos ao processo de destilação no qual as frações leves (gasolina, querosene, diesel), são separadas do asfalto por destilação, fracionamento e condensação. A operação se desenvolve em torres de fracionamento com arraste de vapor. A fim de permitir o processamento a temperaturas relativamente baixas, o estágio final consta de destilação a vácuo evitando-se, assim, o craqueamento do asfalto com a conseqüente perda de algumas de suas propriedades.

O produto obtido no fundo da torre de vácuo, após a remoção dos demais destilados de petróleo, quando enquadrado nas Especificações Brasileiras passa a ter o nome de cimento asfáltico de petróleo. É um produto que consiste de uma larga variedade de compostos, variando no tamanho molecular bem como na funcionalidade, sendo impossível de separar o asfalto em moléculas individuais (Ruan, et al., 2003) e por isso, quanto à especificação, ele pode ser classificado pela sua densidade (CAP 20) ou pela viscosidade absoluta (CAP 50).

A seguir, na Figura III.3, fluxograma da produção de cimento asfáltico (Whiteoak, 2003).

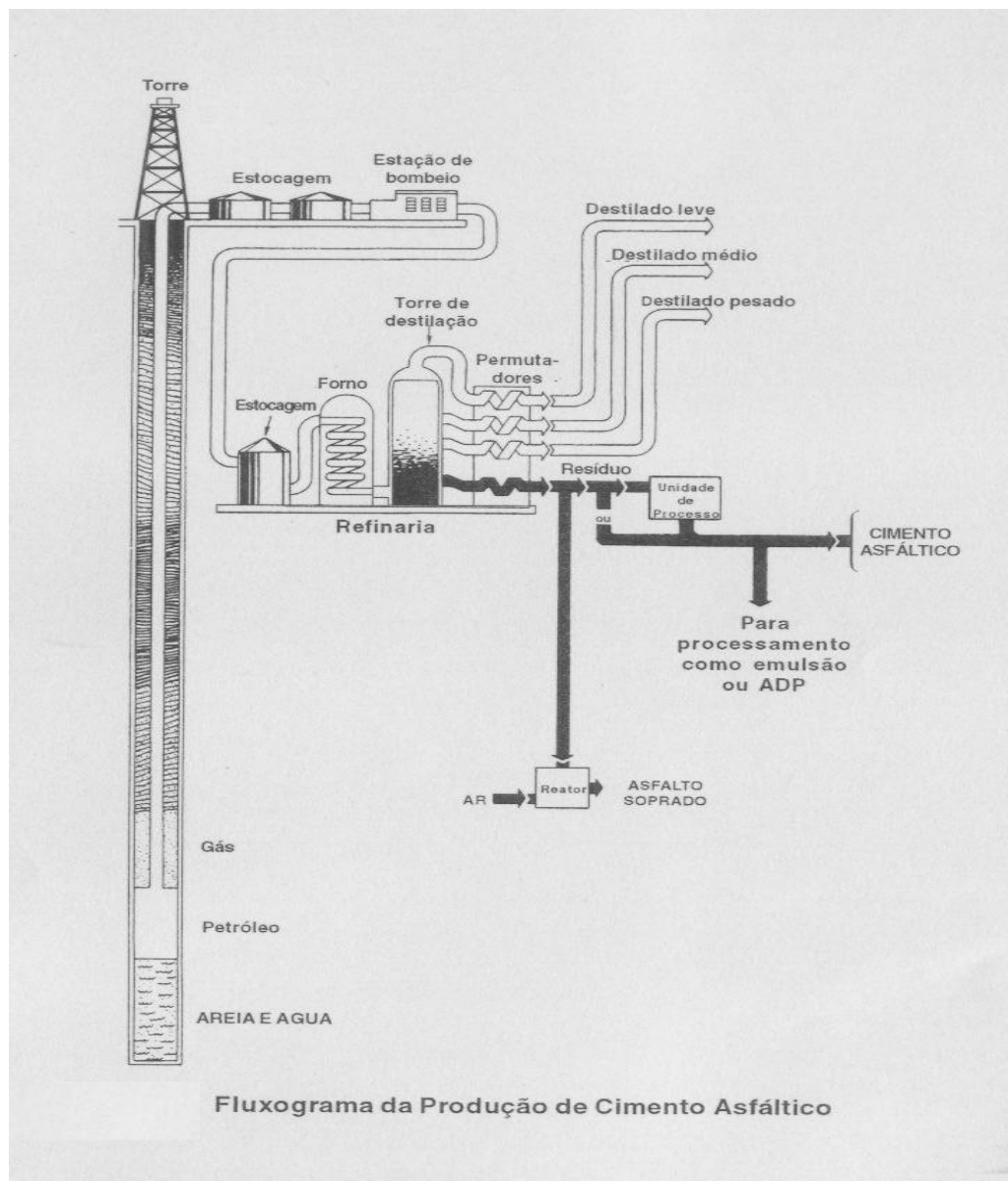


Figura III.3 – Fluxograma de Produção de CAP

Estudos mais aprofundados dos CAPs no campo da modelagem molecular identificaram a presença de duas estruturas principais em sua constituição: os asfaltenos e os maltenos (Murgich, et al., 1995).

As definições dos asfaltenos e maltenos não são muito precisas. Normalmente, os critérios que estabelecem a caracterização dos mesmos baseiam-se na solubilidade em uma série de n-alcenos. De uma maneira geral, rotula-se como asfalteno, uma substância aromática de alta massa molar, comumente encontrada no petróleo, sendo insolúvel em n-heptano. É esta insolubilidade que os distingue dos maltenos.

Ambos, no entanto, são solúveis em benzeno, clorofórmio e dissulfeto de carbono (Moore, et al., 1965).

O CAP é obtido em diferentes viscosidades medidas pelos ensaios de penetração ou de viscosidade dinâmica e constitui o produto básico, a partir do qual são preparados vários tipos de materiais para pavimentação:

- Cimentos asfálticos;
- Asfaltos diluídos;
- Emulsões asfálticas;
- Asfaltos modificados por: estireno-butadieno-estireno (SBS), Terpolímero elastomérico reativo (RET), ácido polifosfórico (PPA), e cal hidratada.

As propriedades reológicas do asfalto variam em função dos hidrocarbonetos que possuem e que, por sua vez, dependem do tipo de petróleo de origem, das condições operacionais nas unidades produtivas, da incorporação de outros produtos e dos processos de manipulação do produto. São produzidos vários tipos de asfaltos, com qualidades determinadas por especificações normativas (Leite, 1999).

Existem alguns pontos ditos críticos para o controle de processo na produção de asfaltos modificados por polímeros:

- Temperatura de trabalho do CAP e da incorporação (deve-se acompanhar a curva de viscosidade e a temperatura para cada polímero entre a temperatura de transição vítrea-T_g e a temperatura de fusão -T_m);
- Controle do teor de polímero e do estabilizante (NPA);
- Tempo de incorporação do polímero (recomenda-se incorporação em bancada piloto para novas misturas);
- Ensaio de microscopia de fluorescência para acompanhar o nível de incorporação;
- Verificação do teor ótimo dos componentes (NPA);
- Testes complementares de modificação.

III.2.1 Ensaio de Caracterização da Norma Brasileira para Aceitação do CAP

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

- Penetração - Método de ensaio ASTM D5
- 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
- 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

III.2.2 Caracterização do Envelhecimento do Ligante Asfáltico

No Brasil, são utilizados ensaios para simular o envelhecimento (endurecimento) do ligante durante a usinagem. Nas especificações dos ligantes asfálticos são utilizados os ensaios de envelhecimento prescritos pelo SUPERPAVE – *Superior Performance Asphalt Pavements*, do Programa SHRP – *Strategic Highway Research Program*: RTFOT – *Rolling Thin Film Oven Test*, ASTM D 2872, que simula o envelhecimento no processo de usinagem e o PAV – *Pressure Aging Vessel*, ASTM D 6521, que simula o envelhecimento do ligante em serviço. 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.

O grau de desempenho PG (*Performance Grade*) dos ligantes é definido por dois números: o primeiro corresponde à temperatura mais elevada a que o pavimento deverá ser submetido e que se espera que o pavimento resista, já o segundo número é chamado grau a baixa temperatura e significa que o ligante possui propriedades físicas adequadas no pavimento até aquela temperatura. São feitas considerações adicionais em termos de volume de tráfego e tempo de aplicação de carga para se especificar adequadamente o ligante em cada caso.

A seguir, estão descritos alguns desses ensaios:

RTFOT – *Rolling Thin Film Oven Test*

É um ensaio mais efetivo, por permitir a formação de películas mais finas de ligante asfáltico. 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. (ASTM D2872 – 1997). Após este procedimento, o ligante é submetido a vários ensaios complementares, no período de 72 horas após a realização do ensaio RTFOT, como penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, viscosidade e perda de massa (Bernucci, et al., 2008).

Segundo Whiteoak (Whiteoak, 2003), o método RTFOT assegura que todo o ligante seja exposto ao aquecimento e ao ar e a contínua movimentação garante o não desenvolvimento de película de proteção do ligante. A experiência tem demonstrado que a parcela de endurecimento no RTFOT se correlaciona razoavelmente bem com a observada nas usinas gravimétricas convencionais. A seguir, na Figura III.4, uma foto ilustrativa do aparelho de RTFOT.



Figura III.4 – Aparelho de RTFOT – Rolling Thin Film Oven Test

Transição Vítre

Os cimentos asfálticos são constituídos por macromoléculas e em analogia aos polímeros sintéticos, apresentam transições de fase que se correlacionam ao seu desempenho como ligante para aplicação rodoviária (Leite, et al., 1996). Ensaio usando-se DSC - calorimetria exploratória diferencial - medem a temperatura de transição vítrea e o teor de frações cristalizáveis (Claudy, et al., 1993).

A temperatura de transição vítrea T_g (estado vítreo) é a temperatura na qual o espaço entre moléculas para movimento browniano está tão reduzido que apenas segmentos de cadeias se movimentam. O espaço vazio (volume livre) é pequeno em T_g , mas cresce rapidamente após a T_g (estado borrachoso). Esta temperatura tem correlação com o ponto de ruptura Frass (temperatura em que aparece a primeira fissura na película de CAP, quando submetido à flexão) e com o módulo de rigidez (Bernucciet al., 2008).

PAV – Pressure Aging Vessel

Este ensaio tem como objetivo simular a oxidação do tipo envelhecimento em serviço que ocorre nos ligantes asfálticos durante o trabalho do pavimento. Resíduos desta prática de condicionamento podem ser usados para estimar as propriedades físicas e químicas dos ligantes asfálticos depois de muitos anos de envelhecimento em sua utilização em serviço.

O ligante asfáltico é primeiramente envelhecido pelo ensaio (RTFOT). Uma espessura específica do resíduo do RTFOT é então colocada em formas de aço

inoxidável e envelhecidas a uma temperatura especificada de envelhecimento por 20 horas em um recipiente pressurizado a ar à 2,10 MPa. A temperatura de envelhecimento é selecionada de acordo com o tipo de ligante asfáltico. O resíduo é então descomprimido por vácuo. Esse ensaio equivale a aproximadamente 10 anos de serviço. Após o PAV são efetuados ensaios no DSR (reômetro de cisalhamento dinâmico), BBR (reômetro de fluência em viga) e DDT (ensaio de tração direta) (Bernucci, et al., 2008).

DSR – Reômetro de cisalhamento dinâmico

Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) é usado para caracterizar o cisalhamento G^* e o ângulo de fase δ , submetendo uma pequena quantidade de ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. Para materiais completamente elásticos, δ (ângulo de fase) é zero e para materiais totalmente viscosos δ vale 90° . Materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0° e 90° , dependendo da temperatura. A altas temperaturas δ tende a 90° e a baixas temperaturas δ tende a zero. A especificação de ligante usa o parâmetro $G^* / \sin\delta$ para temperaturas altas ($>46^\circ\text{C}$) e $G^* \sin\delta$ para temperaturas intermediárias (entre 7 e 34°C) como forma de controlar a rigidez do asfalto. Controlando a rigidez a altas temperaturas, a especificação de ligante assegura que o asfalto forneça resistência ao cisalhamento global da mistura em termos de elasticidade a altas temperaturas. Da mesma forma, a especificação assegura que o ligante não contribua para o trincamento por fadiga, controlando a sua rigidez a temperaturas intermediárias (Bernucci, et al., 2008).

Viscosímetro rotacional (RTV ou Brookfield)

Caracteriza a rigidez do asfalto a 135°C , onde ele age quase que inteiramente como fluido viscoso. A especificação de ligante requer que este tenha uma viscosidade inferior a 3 Pa.s (3000 cP) a 135°C . Isto assegura que o ligante possa ser bombeado e facilmente usinado (Bernucci, et al., 2008).

Reômetro de fluência em viga (BBR- *Bending Beam Rheometer*)

É usado na caracterização da rigidez do ligante à baixa temperatura. Ele mede a rigidez estática (S) e o logaritmo do módulo de relaxação (m). Estas propriedades

são determinadas a partir da resposta ao carregamento estático (*creep*) sobre uma vigota de ligante a baixas temperaturas. Conhecendo-se a carga aplicada sobre a vigota e medindo-se a deflexão ao longo do teste, a rigidez estática pode ser determinada, usando-se os fundamentos da mecânica. A especificação de ligante estabelece limites para a rigidez estática - S e o logaritmo do módulo de relaxação - m em função do clima aonde o ligante será usado. Ligantes que possuam baixa rigidez estática não trincarão em clima frio. De igual forma, ligantes que possuam altos valores de m são eficientes na dissipação das tensões formadas durante a contração do ligante, quando a temperatura do pavimento cai abruptamente, minimizando a formação de trincas e fissuras (Bernucci, et al., 2008).

Prensa de tração direta (DDT - *Direct Tension Tester*)

Alguns ligantes, particularmente alguns modificados por polímeros, podem exibir uma rigidez estática a baixas temperaturas, maior que a desejada. Entretanto, estes podem não trincar devido à capacidade de deformar sem romper a baixa temperatura. Desta forma, a especificação permite que o ligante possua uma maior rigidez, desde que comprove através do teste de tração direta. A resposta do DDT é a tensão de deformação na fratura, que é medido a partir do estiramento de uma amostra, a baixa temperatura, até que se rompa. De modo semelhante ao BBR, o DDT assegura que a resistência a ruptura do ligante à baixa temperatura seja maximizada (Bernucci, et al., 2008).

Intemperismo

O aparelho de Teste de Intemperismo Acelerado consiste em uma câmara de teste de radiação UV/condensação (Figura III.5), 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 reproduzido por 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 (site Q-Sun).



Figura III.5 – Câmara de Intemperismo- marca Q-Sun XE-1

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

É uma técnica analítica usada para identificação de materiais. Essa técnica mede a absorção de vários comprimentos de onda na região do infravermelho do espectro eletromagnético pelo material pesquisado.

A técnica se baseia no fato que as ligações químicas possuem frequências de vibrações específicas chamadas níveis vibracionais. Quando a molécula estudada recebe a mesma energia de uma dessas vibrações, a luz é absorvida, desde que a molécula sofra uma variação no seu momento dipolar durante a vibração. As ligações podem vibrar de 6 modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, rotação, *wag* e *twist*. No ensaio, raios monocromáticos de luz infravermelha são passados na amostra e as quantidades de energia transmitidas são registradas, ao longo de uma faixa de comprimentos de onda ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e um gráfico da absorbância versus número de onda é construído.

No caso da FTIR, o espectro é colhido mais rapidamente utilizando-se um interferômetro, o que resulta num interferograma, que através da utilização de uma transformada de Fourier obtém um espectro idêntico ao da espectrometria infravermelha convencional (dispersiva).

Análise Térmica

A análise térmica é uma técnica através da qual uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Na termogravimetria (TG), a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Brown, 2001).

A DTG ou termogravimetria derivada fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

A DTA ou análise térmica diferencial consiste na diferença de temperatura entre a substância e o material de referência medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Espectrometria de massa - MS

A espectrometria de massa é utilizada para identificar os diferentes tipos de átomos que compõe uma substância. Consiste no bombardeio de uma substância com elétrons para produzir íons que atravessam um campo magnético e por apresentar diferentes massas, descreverão diferentes trajetórias. A massa e a carga dos íons são medidas por sua posição no espectro (Watson, et al., 2007).

Termogravimetria acoplada à espectrometria de massa -TG-MS

A combinação de termogravimetria acoplada à espectrometria de massa vem sendo cada vez mais utilizada. A amostra é aquecida pela termobalança e os gases emanados são transferidos para o espectrômetro de massa onde os componentes são identificados.

III.2.3 Envelhecimento do Ligante Asfáltico

Pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que o CAP sofre durante a usinagem, estocagem, aplicação e em serviço, responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas que causam um aumento na sua consistência. Assim como outras substâncias, o CAP oxida quando em contato com o ar. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alta massa molar e como consequência, ocorre um aumento da sua viscosidade. Essas transformações resultam em moléculas maiores e mais complexas que tornam o ligante mais duro e menos flexível (Tonial, 2001).

Segundo White (2006), envelhecimento é um termo utilizado em vários segmentos da ciência polimérica, para determinar as modificações sofridas pelo polímero ao longo do tempo. Elas podem ser propriedades da engenharia, como força e resistência, características físicas, como densidade, ou químicas, como reatividade.

Ainda segundo White (2006), durante a oxidação térmica e foto-oxidação dos polímeros, ocorre a quebra de cadeias poliméricas, o que libera segmentos, facilitando rearranjos, permitindo que esses segmentos atinjam estados de menor energia, característicos do estado de equilíbrio para o material e, portanto, acelerando o envelhecimento físico. O material muda irreversivelmente devido à quebra das cadeias. O envelhecimento físico ocorre ao longo das mudanças químicas dificultando a distinção de qual deles está influenciando as propriedades do material. Mudanças diferenciais no volume resultam na formação de tensões residuais que podem levar a deformações e outros defeitos que influenciam na resistência do material.

Outro fenômeno que ocorre durante o foto-envelhecimento, é a tensão residual entre a superfície e as camadas mais profundas do revestimento asfáltico. Uma relaxação próxima à superfície resulta num encolhimento e aumenta a tensão residual e com ela desenvolvem-se tensões na região que resultam em nucleação de trincas e sua propagação. A Figura III.6 apresenta fotos de uma mesma mistura asfáltica envelhecida por 500, 1000, 1500 e 2000 horas em câmara de intemperismo conforme norma ASTM 4798.

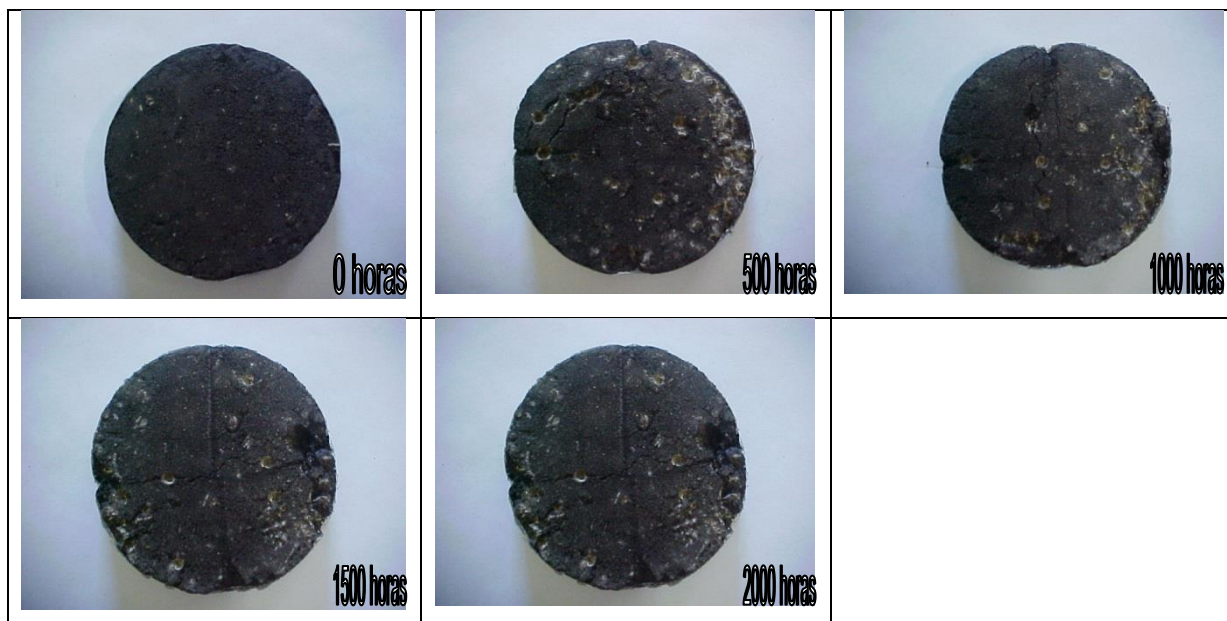


Figura III.6 – Fotos de misturas asfálticas envelhecidas por 0, 500, 1000, 1500 e 2000 horas

O envelhecimento do ligante asfáltico do revestimento ocorre em três etapas: a primeira, durante o processo de usinagem e representa 60% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; a segunda, durante a estocagem (não é comum nas usinas brasileiras), transporte, espalhamento e compactação, representando aproximadamente 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante; na terceira etapa, o envelhecimento ocorre durante a vida útil do revestimento devido à ação do meio ambiente e representa 20% do envelhecimento total do ligante (Whiteoak, 2003).

A Figura III.7 representa o índice de envelhecimento como a razão η_a/η_0 , onde η_a é a viscosidade em uma dada condição de envelhecimento e η_0 é a viscosidade inicial do ligante asfáltico.

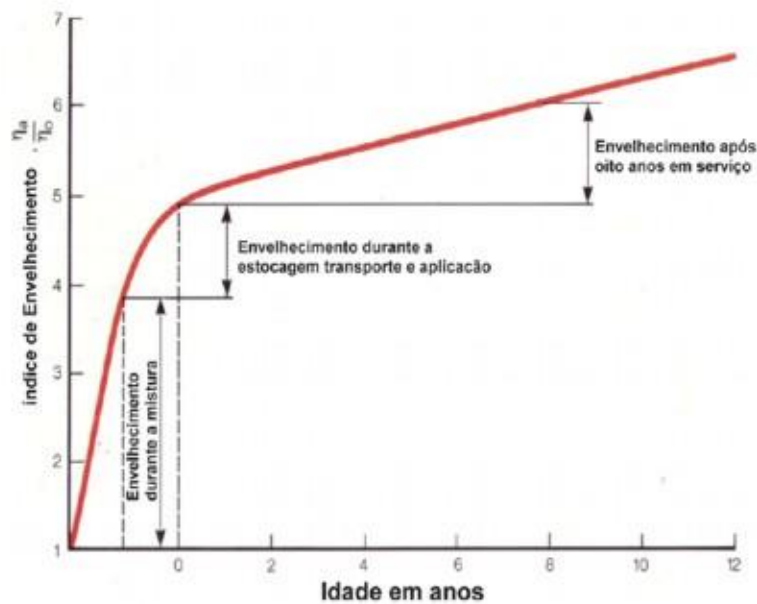


Figura III.7 – Índice de envelhecimento em função da idade do asfalto (Whiteoak, 2003)

Ainda segundo Whiteoak (Whiteoak, 2003), são quatro os principais mecanismos responsáveis pelo envelhecimento do ligante asfáltico:

- Oxidação – como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente na presença de oxigênio. Durante o processo de usinagem, o ar, a grande superfície específica dos agregados e as altas temperaturas, propiciam a oxidação;
- Perdas de voláteis – depende diretamente da temperatura e da condição de exposição. A perda é menor em ligantes asfálticos puros uma vez que tem baixo teor de voláteis;
- Endurecimento físico – é atribuído à reordenação de moléculas e a cristalização de parafinas; ocorre à temperatura ambiente e é um fenômeno reversível;
- Endurecimento exsudativo – é consequência da migração dos componentes oleosos que exsudam do ligante asfáltico para dentro do agregado mineral. Depende da tendência de exsudação do ligante e da porosidade do agregado.

III.2.4 Fatores Químicos e Reológicos do Envelhecimento do Ligante Asfáltico

Segundo Whiteoak (2003), a configuração interna da estrutura de um ligante asfáltico é predominantemente determinada pela constituição química das espécies de moléculas presentes. Análises elementares de ligantes asfálticos oriundos de diferentes óleos crus mostram que a maior parte dos ligantes contém os elementos apresentados na Tabela III.2.

Tabela III.2 – Composição Elementar dos Ligantes Asfálticos

Elemento	Porcentagem (% em massa)
Carbono	82 – 88%
Hidrogênio	8 – 11 %
Enxofre	0 – 6%
Oxigênio	0 – 1,5 %
Nitrogênio	0 – 1 %

Um dos fatores, segundo Mirza (Mirza, et al., 1995), que afetam o envelhecimento do ligante é a sua composição inicial. Historicamente, os cimentos asfálticos são classificados por especificações baseadas em faixas de valores de consistência a uma ou mais temperaturas, devido à maior facilidade de medir propriedades físicas em comparação às propriedades químicas. A classificação dos ligantes asfálticos por propriedades físicas não é totalmente precisa, uma vez que mesmo que tenham os mesmos valores de viscosidade, podem ter composições químicas totalmente diferentes, devido às diferentes fontes de óleo cru, processos de refino e nível de aditivos presentes (óleos voláteis, por exemplo).

Whiteoak (2003) separa o ligante asfáltico em dois grupos químicos: asfaltenos (insolúvel em n-heptano) e maltenos (solúveis em n-heptano). Os maltenos são subdivididos em saturados, aromáticos e resinas. O ligante é considerado como um sistema coloidal consistindo de micelas de asfalteno de alta massa molar dispersas ou dissolvidas em um meio oleoso de baixa massa molar (maltenos).

Whiteoak (2003) afirma que durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor dos aromáticos, que se transforma em resina,

que, por sua vez, parte se transforma em asfaltenos. Ao final do processo, ocorre uma diminuição dos aromáticos e um aumento no teor dos asfaltenos, com pequena ou nenhuma variação do teor dos saturados e resinas.

Bell & Sosnovske (Bell, et al., 1994) acreditam que a análise do envelhecimento do ligante asfáltico de forma isolada, sem levar em conta o tipo de agregado que está sendo utilizado para a confecção da mistura asfáltica, não é adequada e nem suficientemente representativa. Após estudarem o envelhecimento de trinta e duas diferentes combinações de quatro tipos de agregados e oito tipos de ligantes asfálticos, chegaram a resultados que mostraram que os agregados têm considerável influência no envelhecimento. Concluíram que o envelhecimento das misturas asfálticas é influenciado pelo tipo de agregado e pelo tipo do ligante asfáltico e que testes de envelhecimento do ligante não parecem adequados para prever o desempenho da mistura, devido ao aparente efeito mitigador que o agregado tem sobre o envelhecimento. O envelhecimento de certos ligantes asfálticos é fortemente diminuído por alguns agregados, mas não por outros. Esta variabilidade parece estar relacionada à força da ligação química (adesão) entre o ligante asfáltico e o agregado. Bell & Sosnovske (1994) constataram que a avaliação da interação ligante-agregado é muito mais influente do que a composição do ligante asfáltico para a adesão e sensibilidade à água. Esta influência parece estar relacionada à interação química do agregado e do ligante asfáltico, a qual pode ser relacionada com a adesão: quanto maior a adesão, mais atenuado é o efeito do envelhecimento.

Segundo Bell et al. (1994), a utilização da cal hidratada na mistura asfáltica tem um considerável efeito no retardamento do envelhecimento das misturas asfálticas. Whiteoak (2003) sugere a hipótese de que a cal hidratada neutralizaria produtos de oxidação polar que então não participariam das demais reações de oxidação do ligante asfáltico. Filippis (Filippis, et al., 1996) afirma que compostos fosfóricos podem aumentar a resistência ao envelhecimento de asfaltos.

Em termos de grupamentos funcionais, o processo de envelhecimento está associado ao aumento do teor de grupamentos carbonilas, hidroxilas e sulfóxidos no

CAP, podendo ser identificado pela técnica de FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Huet, 1998).

Cetonas e sulfóxidos foram identificados como grupos funcionais importantes formados durante a oxidação de asfaltos (Petersen, 1984). Anidridos são formados em quantidade insignificante em altos níveis de oxidação e somente traços de ácidos carboxílicos são formados. O modelo de envelhecimento de CAP durante usinagem/aplicação proposto por Petersen (1984) tem sua cinética influenciada pela reatividade química das moléculas de asfalto, enquanto que o modelo de envelhecimento a temperaturas de serviço é dominado pelos efeitos da imobilização pela associação molecular que reduz a capacidade dos compostos do CAP de reagirem com o oxigênio.

Tia, et al (1994) afirmam que a razão da absorbância a 1700 cm^{-1} , correspondente ao grupo C=O, e a 1600 cm^{-1} , correspondente ao grupamento C=C de aromáticos, pode ser usada para expressar o nível de oxidação do ligante asfáltico. A razão que originalmente seria de 0,3 passa para 0,6 após o envelhecimento.

Airey (2003) afirma que os métodos mais promissores de simulação do envelhecimento de longo termo (in situ) de misturas asfálticas seriam o de oxidação por pressão e o de exposição à radiação ultravioleta e infravermelha. Em termos de absorção da radiação solar, a radiação ultravioleta penetraria apenas nos 1-2 mm da superfície e que por isso poderiam ser negligenciados, segundo Verhasselt (2000). Mas a radiação infravermelha implica em aumento da temperatura do pavimento e por isso influenciaria em reações oxidativas mais profundas.

III.3 AGREGADOS MINERAIS DE MISTURAS ASFÁLTICAS

Segundo o Manual do Asfalto (Asfalto, 2001), a quantidade de agregado mineral em misturas asfálticas de pavimentação é geralmente de 90 a 95% em peso e 75 a 85% em volume. O agregado mineral costuma ser definido como um material granular de composição mineral, como a areia, pedregulho, conchas, escória e pedra britada, que, misturado a um material cimentante, constitui argamassa ou concreto ou, ainda, isoladamente é usado em camadas de base, lastros ferroviários, etc. Os agregados

de pavimentação asfáltica são geralmente classificados conforme sua fonte e o modo de preparação. Incluem agregados corridos de escavações e terraços, agregados processados e agregados sintéticos ou artificiais. A escolha de um agregado para uso num pavimento asfáltico depende da disponibilidade, custo e qualidade do material, assim como do tipo de construção pretendida. A adequação dos agregados para uso em construção asfáltica é determinada pela avaliação do material quanto ao tamanho e graduação, limpeza, rigidez, textura superficial, forma das partículas, absorção e afinidade pelo asfalto.

Os tamanhos máximos de um agregado são sempre sujeitos à prescrição de especificações sobre a distribuição granulométrica para determinado agregado mineral, e a espessura de espalhamento de uma mistura está relacionada ao tamanho máximo do agregado.

Alguns agregados podem conter substâncias estranhas e que podem ser nocivas à mistura asfáltica. Os agregados devem ter um determinado grau de resistência à abrasão sob a ação das cargas do tráfego bem como uma textura superficial que também influi na trabalhabilidade e resistência das misturas asfálticas. Uma textura mais rugosa tende a aumentar a resistência da mistura asfáltica, mas exige asfalto adicional para compensar a perda de trabalhabilidade.

A forma das partículas modifica a trabalhabilidade da mistura, o esforço de compactação necessário para a obtenção da densidade especificada, bem como a resistência da mistura. As pedras britadas tendem a um maior travamento e, portanto, maior resistência ao deslocamento (Asfalto, 2001).

Quando o agregado é poroso, costuma exigir uma quantidade adicional de ligante asfáltico, o que onera o pavimento. O descolamento da película de asfalto do agregado pela água, pode tornar um agregado impróprio para misturas asfálticas de pavimentação, como acontece com os agregados silicosos como o quartzito e alguns granitos. Já os hidrofóbicos tais como o calcário, a dolomita e o basalto são usualmente resistentes ao descolamento da película de asfalto. Existem aditivos que melhoram a adesão do agregado ao ligante e a resistência do agregado à água. Um

desses aditivos é a cal hidratada que vem sendo utilizada por seu baixo custo e abundância em determinadas regiões.

Quando é especificada a angularidade de agregados finos e grossos busca-se obter misturas com alto valor de coeficiente de atrito e assim, alta resistência ao cisalhamento para resistir ao afundamento por trilha de roda. Limitando-se aos agregados longos, evita-se que, durante a usinagem, compactação e passagem do tráfego, haja quebra de agregados presentes na mistura. Limitando-se o teor de argila nos agregados, a adesividade entre o ligante e o agregado é reforçada ou pelo menos melhorada.

III.4 MISTURA ASFÁLTICA À QUENTE

As misturas asfálticas de pavimentação feitas com CAP são preparadas em usinas onde os agregados são combinados, aquecidos, secados, e misturados com cimento asfáltico (CAP) na produção de mistura asfáltica à quente para pavimentação. São dois tipos de usinas asfálticas: as gravimétricas (de batelada) e as *drummixer* (de tambor). Na Figura III.8, é mostrado um desenho esquemático de usina gravimétrica. Nas usinas gravimétricas, o aquecimento do agregado se dá no secador, que é usualmente um grande tambor metálico rotativo em posição inclinada e equipado com uma unidade de aquecimento a gás ou óleo na extremidade inferior. Devido à inclinação, os agregados também vão abrindo caminho para a parte inferior do secador. O fluxo de ar é de sentido oposto ao agregado, fazendo com que os finos sejam retirados pelo sistema coletor de poeira (filtro manga). Então, o agregado quente sai pela parte inferior do secador caindo no elevador que o conduz até as peneiras e a estocagem à quente. Nos silos quentes são armazenados temporariamente os agregados aquecidos e peneirados, e o silo deve ser suficientemente grande para evitar o esgotamento de seu conteúdo quando o misturador estiver funcionando a plena capacidade.

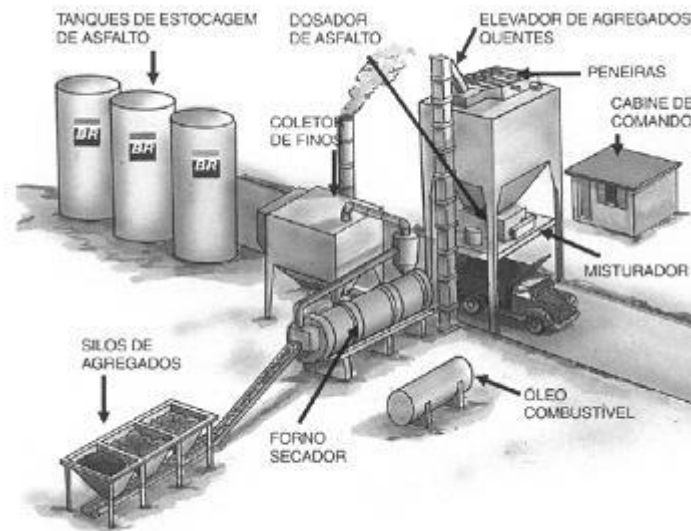


Figura III.8 – Usina Gravimétrica- (Whiteoak, 2003)

Já no *drum-mixer*, além da operação de aquecimento e secagem do agregado no tambor secador, é também adicionado o CAP, o que aumenta a exposição do ligante ao oxigênio e calor, favorecendo a sua oxidação. Para evitar esse problema, hoje já existem no mercado, usinas do tipo *drum-mixer*, com misturador separado do tambor secador, conforme visto na Figura III.9.



Figura III.9 – Drum-Mixer- (Whiteoak, 2003)

III.5 MISTURAS ASFÁLTICAS ADITIVADAS

III.5.1 Polímeros

A modificação de matrizes asfálticas, por polímeros sintéticos, tem, como principal objetivo, a obtenção de blendas que possam apresentar maior resistência às condições de rodagem, maior aderência ao solo, maior impermeabilidade à água e misturas menos sensíveis às variações de temperatura, quando comparadas às massas asfálticas sem modificação. A adição de polímeros sintéticos busca produzir blendas que apresentem maior temperatura de amolecimento e menor temperatura de fratura a frio. O SBS (copolímero de estireno butadieno) e RET (terpolímero elastomérico reativo) têm sido largamente empregados na produção dos asfaltos modificados.

As propriedades da matriz asfáltica modificada por polímeros dependem diretamente das características e concentração dos polímeros e também da natureza da matriz asfáltica. Duas classes de polímeros típicos são usados para modificação de matrizes asfálticas, os elastômeros e os plastômeros (Lu, et al., 2001). Cada tipo de polímero tem suas propriedades específicas e causa um determinado efeito no asfalto. O plastômero EVA, acetato de vinil etileno, endurece o asfalto, já o elastômero estireno-butadieno-estireno, SBS, aumenta a elasticidade do asfalto.

De maneira geral, os elastômeros são utilizados para aumentar a resistência e a flexibilidade dos pavimentos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e a estabilidade da blenda (Castro, et al., 2004).

Atualmente existe uma grande variedade de polímeros, que estão sendo utilizados na modificação de matrizes asfálticas. Entretanto o maior obstáculo ao uso de matrizes asfálticas modificadas, na prática de pavimentação, é a tendência de separação de fases, devido a uma pobre compatibilidade entre o polímero e a matriz asfáltica (Jin, et al., 2002).

A maioria dos polímeros se dispersa fisicamente no asfalto, mas não reage quimicamente. Vários esforços têm sido feitos para aumentar a estabilidade e

compatibilidade entre asfalto e polímero na formulação das blendas. Para obter essa maior estabilidade, o enxofre vem sendo incorporado de diferentes maneiras: ao CAP antes da adição do polímero, ao polímero antes da adição ao CAP, as blendas asfalto-polímero e como lama (*slurry*) do enxofre sólido em óleo.

As blendas de asfalto-polímero preparadas com enxofre co-aglomerado tem apresentado aumento de estabilidade na estocagem. Além disso, o uso do enxofre tem otimizado o uso do polímero porque o desenvolvimento da matriz polimérica pode ser completado antes da ocorrência das ligações cruzadas (Kelly, et al., 1999). Para um ligante ser considerado como PMA (ligante modificado por polímero), devem ser considerados dois fatores. Se o ligante asfáltico apresenta alta aromaticidade, então o polímero pode ser solubilizado. Se o polímero não é solúvel, (eliminação de toda interação polímero-polímero para substituição por interações solvente-polímero), ele pode ser envolvido pela fração de óleo do asfalto.

Para uma baixa porcentagem de polímero, a fase contínua de asfalto é enriquecida com resinas e asfaltenos, o que leva ao aumento da consistência e das propriedades elásticas do ligante. Se o conteúdo de polímero aumenta, há um aumento do intervalo de plasticidade, melhoria das propriedades elásticas, e uma redução na sensibilidade térmica na faixa térmica de utilização (Brûlé, et al., 1988).

Existem parâmetros que influenciam no processo da mistura tais como a natureza do polímero, a sua forma física (pellets, pó), natureza do betume, tipo de equipamento utilizado na mistura, e perfil tempo-temperatura durante a mistura. Além disso, quanto maior a massa molar do polímero, maior o tempo requerido para mistura, enquanto menor a partícula de polímero, maior sua área de contato e menor o tempo para sua dissolução.

A natureza do betume é importante, uma vez que tanto sua composição quanto sua viscosidade afetam o processo de mistura. O asfalto deve conter grandes frações de óleo para dissolver e expandir o polímero. Deve também conter ingredientes condensados para garantir a durabilidade das blendas de asfalto modificado (PMA). Por outro lado, um betume de baixa viscosidade é benéfico na etapa de pre-dispersão do polímero no betume e aumenta a penetração e envolvimento das

partículas de polímero. Uma baixa viscosidade à temperatura de mistura aumenta a desintegração do polímero no moinho e resulta numa mais rápida redução do tamanho da partícula.

A temperatura ideal de mistura do ligante com o polímero deve ser a menor possível, bem como o tempo de mistura, tendo em vista fatores econômicos e efeitos térmicos no polímero. Para o SBS, por exemplo, a temperatura não deve ser superior a 190°C. As condições de mistura têm um papel importante na estrutura e propriedades dos PMA's: quanto maior o tempo de mistura, mais fina é a microestrutura. Existe, no entanto, um ponto no qual a degradação do polímero leva a uma perda das propriedades mecânicas e mais precisamente em possibilidade de deformação a baixas temperaturas. Quanto maior a temperatura de mistura, mais rápido esse limiar é atingido (Brûlé, 1988).

III.5.2 SBS:Estireno – Butadieno – Estireno

SBS é um elastômero termoplástico obtido mediante a copolimerização aniônica do estireno e butadieno. A Figura III.10 apresenta uma micrografia de asfalto modificado por SBS.

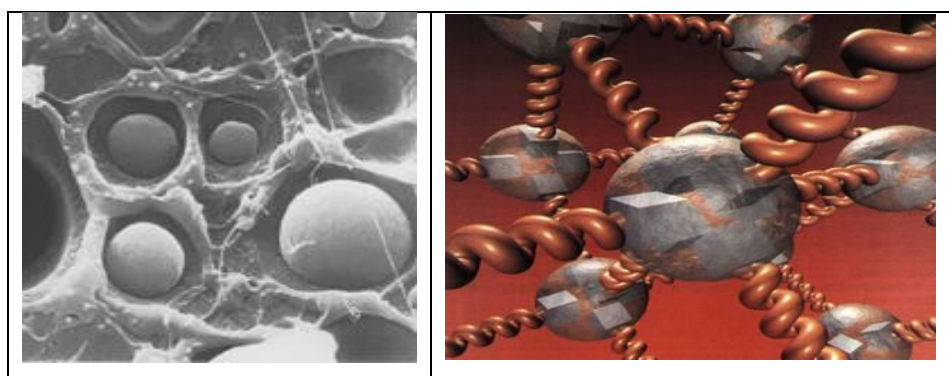


Figura III.10 – Micrografia de asfalto modificado por polímero SBS a esquerda(Dupont, 2010) e esquema de estrutura cristalina (Bernucci et al., 2008) à direita

Para ser considerado um polímero elastômero termoplástico, o material deve ter as características de ser esticado em alongamentos moderados e, após a remoção da tensão, retornar a sua posição original, e não apresentar fluência significativa (Valkering, et al., 1990).

Brion (Brion, et al., 1986) relataram que o SBS incha com ácidos saturados e aromáticos, o que implica numa interação do copolímero com essas frações de betume. Masson (Masson, et al., 2003) demonstraram que os elétrons π do polibutadieno eram os responsáveis pela maioria das interações entre o SBS e o asfalto.

Algumas vantagens para a adição de SBS ao ligante são a maior flexibilidade a baixas temperaturas, e maior resistência à fluência e deformação plástica (trilha de roda) a altas temperaturas.

Cortizo (Cortizo, et al., 2004) estudou o envelhecimento termo-oxidativo de asfaltos modificados por SBS e observou que o principal produto decorrente desse processo foi a ocorrência de polímeros de baixa massa molar provenientes da cisão das cadeias poliméricas bem como de reações entre radicais poliméricos e asfalto.

III.5.3 Terpolímero Elastomérico Reativo – RET

O RET – Terpolímero Elastomérico Reativo também conhecido pela denominação comercial Elvaloy possui três monômeros: etileno, n-Butil Acrilato e Glicidil Metacrilato. Sua estrutura química é mostrada na Figura III.11.

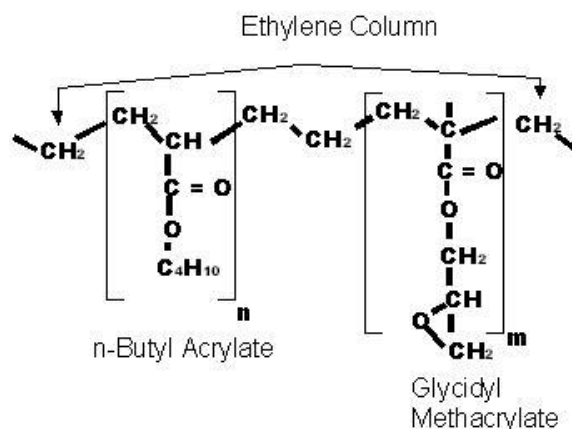


Figura III.11 – Estrutura Molecular do RET

O seu nome tem também a palavra reativo que significa que a distribuição química do polímero pode reagir com os asfaltenos do ligante para formar um composto inseparável. A reação é apresentada abaixo na Figura III.12:

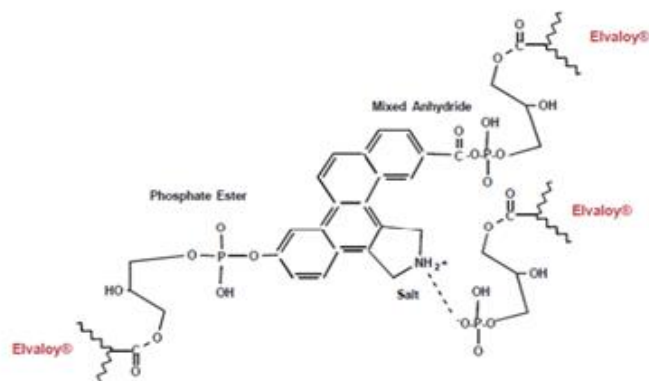


Figura III.12 – Reação típica entre o RET e uma molécula de asfalto

A reação entre o RET e o asfalto ocorre através do monômero Glicidil Metacrilato e é uma reação de adição que não gera sub-produtos tais como vapor de água ou gases voláteis.

Uma das vantagens da utilização desse polímero é que ele pode ser incorporado ao asfalto sem a necessidade de equipamentos sofisticados, necessitando apenas de agitadores e aquecimento, permitindo o armazenamento e transporte a grandes distâncias e baixas temperaturas com grande compatibilidade. Deve-se aplicá-lo a uma temperatura mais elevada, (+15°C), devido a sua viscosidade mais elevada.

Por ser um polímero que reage com os asfaltenos, não é possível a utilização de altas taxas de polímeros, já que existe um limite para a reação (3 a 4%, no máximo). A Figura III.13 apresenta uma micrografia de um asfalto modificado por RET, mostrando que o polímero incorpora totalmente na estrutura do ligante.

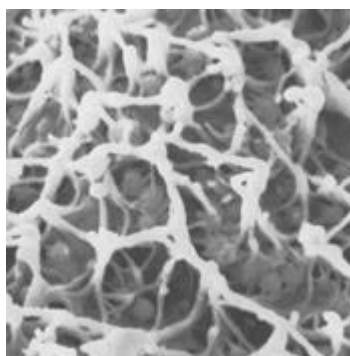


Figura III.13 – Micrografia de asfalto modificado por polímero RET (Dupont, 2010)

III.5.4 Ácido Polifosfórico - PPA

Segundo Leite, (Leite, 2004) o PPA vem sendo utilizado para melhorar a suscetibilidade térmica, como catalisador para modificadores RET de asfalto, e há indícios que ele melhore a suscetibilidade térmica do CAP. Estudos sugerem que o PPA atua dispersando os asfaltenos (Masson, et al., 2009) o que explicaria esse efeito mais acentuado nos ligantes de origem naftênica que apresentam maior índice de asfaltenos.

Segundo Filippiset al (1994,1996), quanto maiores os teores de PPA no ligante (0,25 a 0,5% em peso de PPA), maior a fluidez do produto final . O tratamento com baixo teor de ácido resulta em produtos estáveis de alto ponto de amolecimento e maior resistência à oxidação.

Há mais de trinta anos que o PPA vem sendo utilizado para aumentar a viscosidade do ligante sem reduzir demasiadamente a penetração, objetivando obter ligantes com maior resistência à formação de trilhas de roda.

Recentemente, o PPA vem sendo utilizado para ampliar a faixa de temperatura de trabalho dos ligantes. A adição de PPA proporcionaria melhorias das propriedades reológicas nas temperaturas altas (frequências baixas), sem afetar o grau de desempenho (PG) nas temperaturas baixas (altas frequências).

Orange (Orange, et al., 2004) afirmam que o PPA age como dispersante da fração de asfaltenos, o que levaria a um aumento da superfície de interação de asfaltenos com a base maltênica do ligante asfáltico, contribuindo para a interação com o polímero disperso, e promovendo um efeito sinérgico sobre as propriedades macroscópicas do ligante asfáltico modificado (Martin, et al., 2006). Além disso, a adição de PPA tem permitido reduzir a proporção de polímero acrescentado ao ligante asfáltico, implicando em redução da viscosidade sem alterar as propriedades reológicas do ligante modificado apenas pelo polímero.

III.5.5 Cal Hidratada

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 – CaCO_3), dolomita (carbonato duplo de cálcio e magnésio - $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), calcários magnesianos e calcários dolomíticos.

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

- Enrijece o ligante e a mistura aumentando sua resistência à formação de trilhas de roda;
- Aumenta a tenacidade e a resistência ao crescimento de trincas em baixas temperaturas;
- Muda a química de oxidação do ligante e reduz o endurecimento devido ao envelhecimento;
- Aumenta a resistência à umidade e a durabilidade.

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 (Petersen, et al., 1987)

Segundo Mohammad (Mohammad, et al., 2000), a cal reage com moléculas altamente polares para inibir a formação de sabões solúveis em água que promovem

a decapagem (*stripping*). Além disso, a reação entre o hidróxido de cálcio e as moléculas altamente polares evita a oxidação do ligante.

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.

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.

A cal hidratada promove a aderência entre ligante e agregados, redução da absorção de água e da expansão dos agregados, aumento da resistência e da flexibilidade da camada de revestimento, aumento da estabilidade e da durabilidade, aumento da viscosidade do cimento asfáltico da mistura, a neutralização da acidez dos agregados, e a redução dos vazios da mistura total.

Grande et. al. (2008) estudaram a adição de cal hidratada e do ácido polifosfórico em misturas asfálticas densas e concluíram que a adição de 1,5% de cal, aumenta a elasticidade da mistura.

Bock et al. (2009) pesquisaram os efeitos de diferentes formas de adição de cal e obtiveram menores teores de ligantes para todas as misturas.

IV COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO DE UM LIGANTE CONVENCIONAL E DE UM LIGANTE MODIFICADO POR POLÍMERO SBS

IV.1 INTRODUÇÃO

O envelhecimento de ligantes asfálticos envolve diversos processos físicos e químicos ao longo da vida útil do pavimento e tem diversas causas tais como a oxidação, que gera um aumento na consistência do ligante, bem como a perda de voláteis. O aumento da consistência se dá especialmente em condições de tráfego pesado, podendo diminuir muito a vida útil do pavimento (Herrington, et al., 1996). Outra causa de envelhecimento é a umidade, que se manifesta através da perda de coesão da mistura asfáltica, bem como da adesão entre o betume e a superfície do agregado (Airey, et al., 2008).

O endurecimento devido ao envelhecimento pode ter dois efeitos: aumento da capacidade de carga e resistência à formação de trilhas de roda, devido ao endurecimento do material ou redução da flexibilidade do pavimento, resultando em formação de trincas e conseqüente redução de sua vida útil (Apeageyi, 2011).

A comparação do efeito do envelhecimento em um ligante convencional e um ligante modificado por SBS permite o estudo do efeito da adição de um polímero na degradação devido à exposição ao intemperismo.

IV.2 EXPERIMENTAL

As amostras de ligantes asfálticos estudadas foram as seguintes: Cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 fornecido pela Petrobrás (denominado B); CAP 50/70 modificado por estireno-butadieno-estireno (SBS) fornecido pelo LCPC - *Laboratoire des Pontset Chaussés* na França, com 3,6% de polímero (denominado F).

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 para simular a espessura de recobrimento dos agregados em uma mistura asfáltica 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 ($340 \text{ nm} = 0,35 \text{ W/m}^2$) e 16 minutos de radiação e spray de água a uma temperatura de 60°C. As amostras foram expostas por 50, 100, 150 e 200 horas na câmara de intemperismo.

Após o teste de intemperismo, as amostras foram analisadas por FTIR no aparelho ABB BOMEM, modelo MB pelo método ATR (Attenuated Total Reflectance). Os espectros foram obtidos em unidades de absorbância entre 4000 e 400 cm^{-1} com 16 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} sobre célula de diamante.

Neste trabalho, optou-se por utilizar o método (ATR) FTIR porque, segundo Ouyang (Ouyang, et al., 2006), 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 examinado no seu estado natural, sem preparações adicionais.

Os cálculos das áreas de pico foram feitos utilizando o programa Peak Fit TM com correção da linha base (não linear) e foram avaliadas as áreas das bandas ν C-H (2918 cm^{-1}) e ν C=O (1703 cm^{-1}) para avaliar o envelhecimento. Os índices foram calculados pela medição das bandas de vale a vale. A escolha de áreas ao invés de

altura dos picos deve-se as diversas vibrações de mesmo tipo que foram consideradas (C=O éster, ácido e cetona entre 1753 e 1635 cm^{-1}) (Lamontagne, et al., 2001).

IV.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura IV.1 apresenta as amostras de ligantes antes e após os testes de envelhecimento.

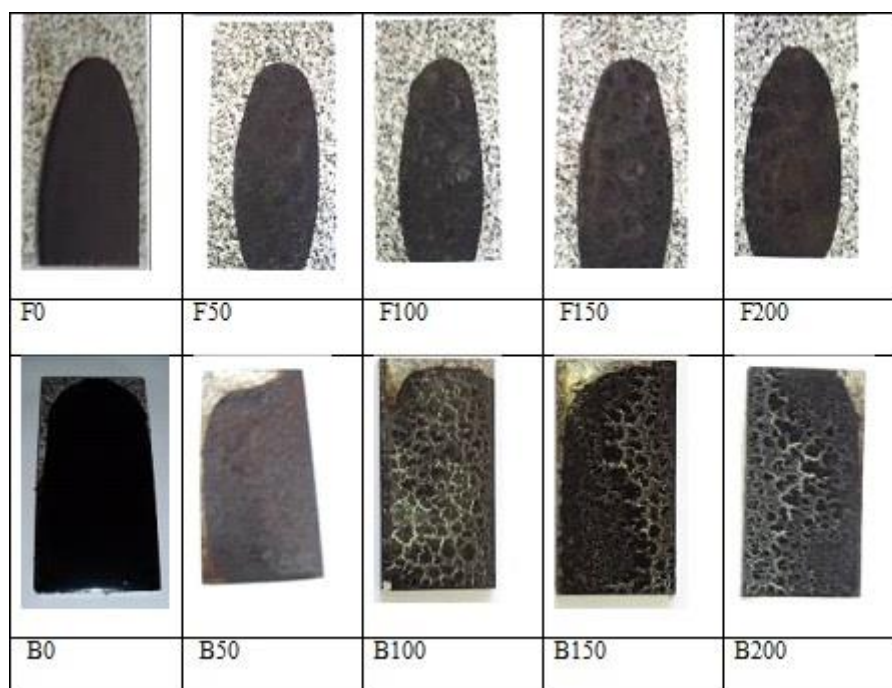


Figura IV.1 - Foto das Placas dos Ligantes CAP 50/70 -Convencional (B) e CAP 50/70 Modificado por SBS (F) nos diversos tempos de envelhecimento

As amostras após exposição na câmara de intemperismo apresentaram alterações em sua superfície como trincas e manchas brancas. O asfalto base convencional apresentou uma mudança mais significativa na coloração, e maior número de trincas e manchas brancas, após 50 horas de exposição, em comparação com o ligante modificado por SBS. Esse resultado pode ser explicado pela adição de polímero que aumentou a ductilidade do ligante e preveniu trincas (Ruan, et al., 2003).

A descoloração de polímeros degradados foi reportada em literatura (Allen, et al., 1998) e pode ocorrer com a hidroxilação de um anel aromático produzindo radicais

hidróxidos que aumentam a decomposição dos hidroperóxidos formados durante o processo de oxidação térmica. A formação de hidroperóxidos ocorre na ligação de éter no primeiro estágio da degradação do polímero, a temperaturas de 200°C. A decomposição do hidroperóxido gera radicais OH e a degradação progride, gerando compostos de hidróxidos. A oxidação de anéis aromáticos resulta na formação de compostos di-hidróxidos.

Xu et. al. (2007) afirma que a oxidação térmica do SBS é devida principalmente aos blocos de butadieno. Ocorre uma reação auto catalizada em 4 etapas: o primeiro passo é a iniciação da cadeia através de radicais livres. No segundo passo, há o crescimento e decomposição da cadeia polimérica. No terceiro se dá a formação de anidridos fornecidos pela carbonila desidratada e no quarto passo há a anulação de centros ativos.

A oxidação térmica provoca a cisão das ligações éter com formação de hidroxilas, carboxilas e grupos acetaldeídos. Outras ligações durante a oxidação termo-oxidativa leva a formação de novas funcionalidades carbonilas, cetoesteres ou cetoestereshidroxilados contendo um sistema conjugado de duplas ligações. A construção de estruturas aromáticas conjugadas também faz parte do processo de coloração. Diferentes mecanismos possíveis de formação de redes de aromáticos são reportados em literatura (Edge, et al., 1996) e (Holland, et al., 2002). No entanto, a oxidação cumulativa dessas espécies leva a sistemas cromofóricos mais complexos responsáveis por mudanças na cor com o tempo de aquecimento.

Foram feitas medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com célula de diamante das amostras dos ligantes envelhecidos. A Figura IV.2 e a Figura IV.3, mostram os espectros do ligante asfáltico antes e após o processo de envelhecimento. Bandas por volta de 1700 cm^{-1} são associadas a C=O de carboxilas, cetonas, aldeídos, esterres ou amidas. Bandas em volta de 1600 cm^{-1} são associadas a C=C de grupos aromáticos e picos em torno de 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} são relacionados aos grupos alifáticos CH_2 e CH_3 .

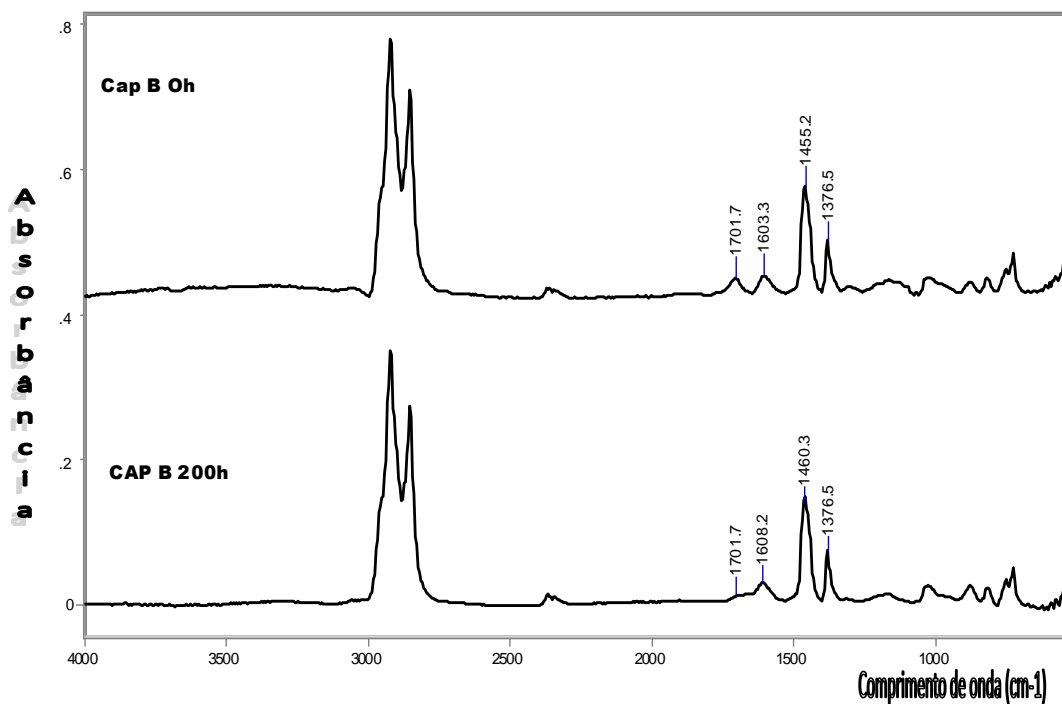


Figura IV.2 – Espectro de Absorção do CAP 50/70 não envelhecido e envelhecido por 200 h

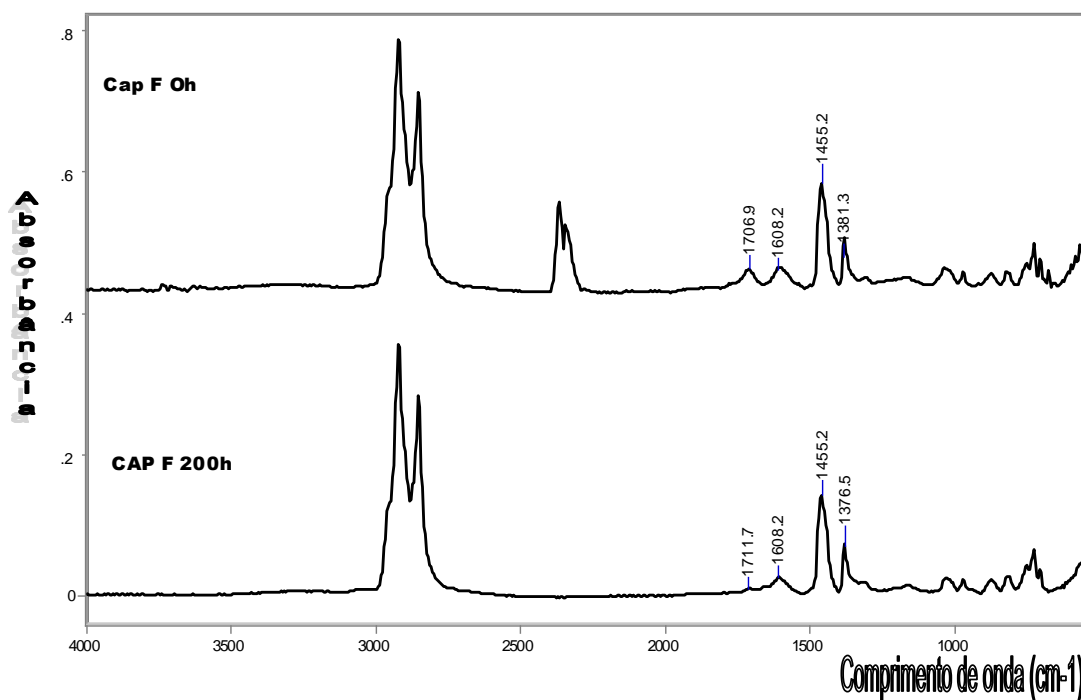


Figura IV.3 – Espectro de Absorção do CAP 50/70 Modificado por SBS não envelhecido e envelhecido por 200 Horas

Após o envelhecimento, há um aumento significativo das bandas de absorção de 1700 cm^{-1} , associadas a grupos C=O.

A Figura IV.4, mostra a razão das áreas das ligações C-H (1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1}) e C=O (na região de 1700 cm^{-1}) antes e depois do envelhecimento.

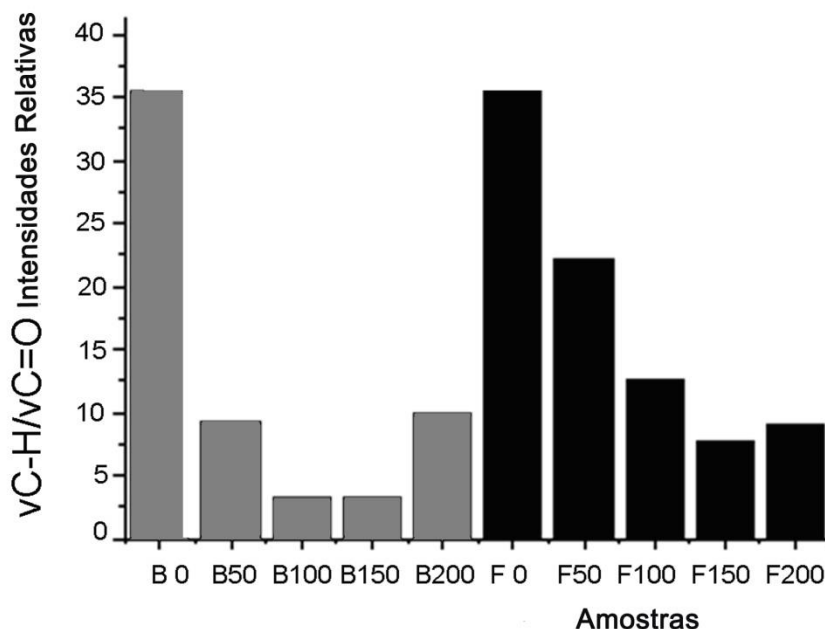


Figura IV.4 – Razão das áreas das ligações C-H e C=O das amostras dos ligantes

A fotodegradação promove quebra das cadeias e oxidação, aumentando a concentração de grupos C=O. A razão das intensidades de C-H/C=O usualmente decresce ao longo da fotodegradação. Para os dois ligantes, a razão de intensidades C-H/C=O é maior para os ligantes virgens (antes do envelhecimento) e essa razão decresce com o aumento do tempo de exposição. Após 50 horas de envelhecimento, a razão C-H/C=O para o ligante convencional era de apenas 26% do valor antes do envelhecimento. Para o ligante modificado por polímero SBS, a razão é de 63% do valor original, antes do envelhecimento. Considerando a concentração relativa de grupos carbonila como medida do processo de degradação, após 50 horas de exposição, o ligante asfáltico convencional apresentou um nível de oxidação mais alto do que o modificado por SBS.

Para 200 horas de envelhecimento, a razão C-H/C=O aumentou em relação ao valor de 150 horas, principalmente no caso do ligante convencional. A reação de condensação de grupos C=O pode ter ocorrido na amostra envelhecida por 200 horas, diminuindo a concentração de grupos carbonila (Harper, 2002). A reatividade clássica da carbonila é citada em literatura (Moreau, et al., 2007) e a condensação

da carbonila é uma reação usual, também citada em literatura (Demirci, et al., 2009). A ação da radiação pode promover a quebra das ligações duplas dos grupos carbonilas e a condensação dos grupos carbonila para produzir novas moléculas, diminuindo o total de grupos C=O.

O benefício da modificação por polímeros quanto à resistência à oxidação diminui com o envelhecimento e a relação C-H/C=O foi similar para ambos os ligantes após 200 horas de exposição. Isso se deve à degradação do polímero. O envelhecimento oxidativo degrada o polímero em moléculas menores e endurece o asfalto base (Ruan, et al., 2003).

As principais bandas observadas no espectro FTIR são mostradas na Tabela IV.1, mostrada a seguir.

Tabela IV.1 – Bandas do espectro FTIR

Bandas	Atribuições	Observações
~1030	S=O	
~1375	Deformação no plano CH ₃	Alifático
~1458	Deformação em CH ₃ , CH ₂	Alifático
~1636	Estiramento C=O	Ácidocarboxílico, cetonas
~2850	Estiramento simétrico C-H (CH ₂)	Hidrogênio Alifático
~2870	Estiramento simétrico C-H (CH ₃)	Hidrogênio Alifático
~2923	Estiramento Assimétrico C-H (CH ₃ , CH ₂)	Hidrogênio Alifático
~2955	Estiramento Assimétrico C-H (CH ₃)	Hidrogênio Alifático

Bandas próximas de 1030 cm⁻¹ são relacionadas ao grupo S=O produzidas durante o envelhecimento do ligante modificado. A razão das áreas de pico em 1030 cm⁻¹ em relação à área total de picos CH₂ e CH₃ é mostrada na Figura IV.5 e é chamado índice sulfóxido.

O índice sulfóxido para o CAP não mudou com o envelhecimento, no entanto, para 150 horas de envelhecimento, o índice de sulfóxido diminuiu. O aumento da concentração de grupos C=O gerado pela oxidação do ligante pode ter produzido esse decréscimo. Para o ligante modificado por SBS, o índice sulfóxido aumentou

com o tempo de exposição. A amostra de 150 horas de exposição mostrou o maior valor para o índice de sulfóxido, mais que o dobro do índice da amostra envelhecida por 100 e 200 horas, indicando que a oxidação do enxofre ocorreu a 150 horas de envelhecimento.

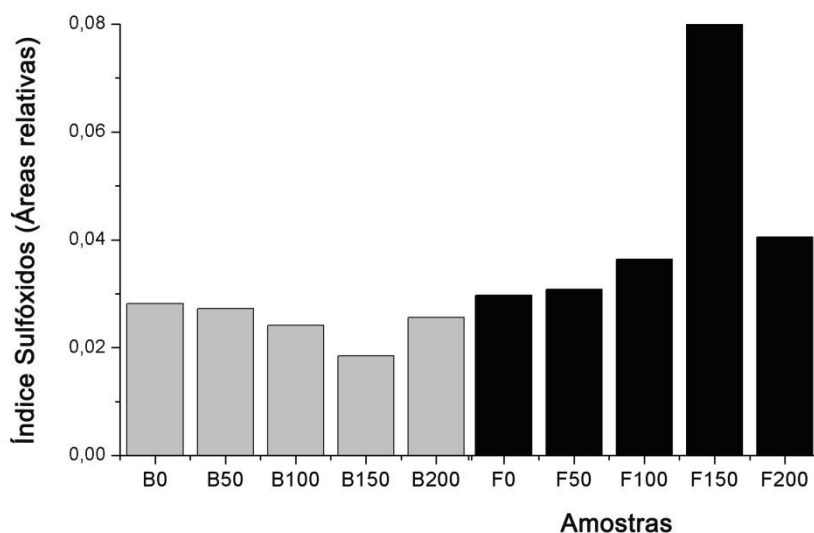


Figura IV.5 – Índice Sulfóxido para os ligantes CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)

O índice de aromáticos, Equação IV.1, é a razão entre as áreas de pico 1600 cm^{-1} em relação ao total de picos:

$$IA = A(1600) / \sum A \quad (IV.1)$$

A soma das áreas de pico ($\sum A$) é dada pela Equação IV.2:

$$\sum A = A(1700) + A(1600) + A(1460) + A(1376) + A(1030) + A(864) + A(814) + A(743) + A(724) + A(2953,2918,2862) \quad (IV.2)$$

Na Figura IV.6 é observada uma tendência de aumento do conteúdo de aromáticos com o tempo de envelhecimento. No caso do CAP convencional, esse comportamento foi observado principalmente nas amostras envelhecidas a 100 horas de exposição. A amostra envelhecida por 100 horas apresentou o maior índice de aromáticos. Após 100 horas de envelhecimento, o índice de aromáticos

diminuiu. Ruan et. al. (2003) afirma que a redução da fração de aromáticos pode ser devido a produção de resinas e asfaltenos a partir dos grupos aromáticos. Após 100 horas de envelhecimento, ocorreu a produção de asfaltenos a partir de grupos aromáticos para o ligante convencional. Os resultados deste trabalho indicam que a degradação dos ligantes asfálticos aumentou após 150 horas de envelhecimento, no entanto isto não ocorreu para o ligante modificado por SBS. O SBS tem dois blocos de poliestireno que fazem o ligante polimérico mais resistente a deformações. Maiores concentrações de grupos polares no polímero significam interações mais fortes entre polímero e componentes aromáticos do asfalto e, por isso, existe uma maior dificuldade para o ligante modificado produzir asfaltenos a partir dos grupos aromáticos.

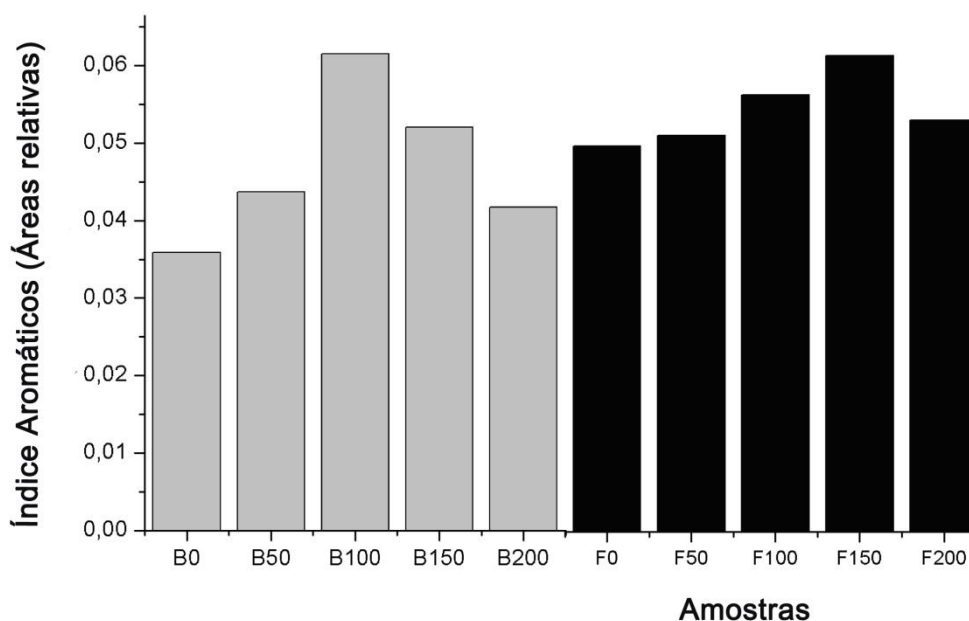


Figura IV.6 – Índice de aromáticos para os ligantes CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)

O índice de alifáticos foi calculado através da Equação IV.3:

$$IA_f = A(1460) + A(1376) / \sum A \quad (IV.3)$$

A Figura IV.7 mostra o índice de alifáticos para o CAP e o CAP modificado por SBS, que se manteve praticamente constante. Entretanto, o CAP e o ligante polimérico apresentaram uma tendência de decréscimo do índice de alifáticos com o aumento

do tempo de envelhecimento. O decréscimo do índice de alifáticos pode ser proveniente do aumento da concentração de grupos oxidados como C=O e S=O.

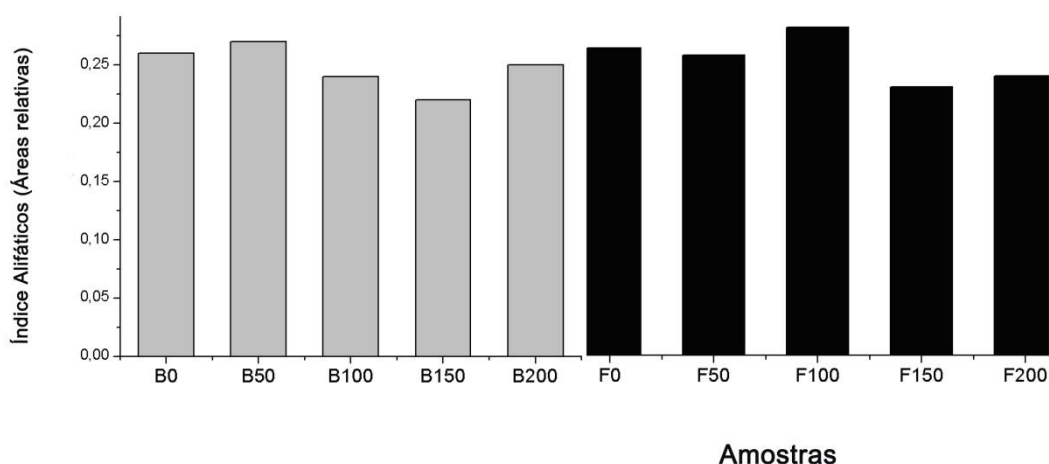


Figura IV.7 – Índice de alifáticos para o ligante CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)

O índice carbonila representa a razão de área de pico de 1700 cm^{-1} pelo total de áreas de pico ($\sum A$). O valor do índice carbonila aumenta significativamente para o ligante asfáltico (CAP) envelhecido por 100 e 150 horas, conforme Figura IV.8. No entanto, houve um grande decréscimo de índice carbonila no ligante envelhecido por 200 horas, provavelmente devido à condensação destes grupos. A redução dos grupos carbonila nas amostras de ligantes modificados envelhecidos por 200 h em relação à amostra envelhecida 150 h ocorreu, mas em menor escala. No caso do ligante com adição de SBS, o índice carbonila também aumentou com o tempo de envelhecimento, sendo máximo para 150 horas de exposição das amostras na câmara de envelhecimento. Entretanto, o aumento do índice de carbonila do ligante modificado foi significativamente inferior ao do ligante tradicional, demonstrando a maior resistência à fotodegradação do ligante modificante por polímero.

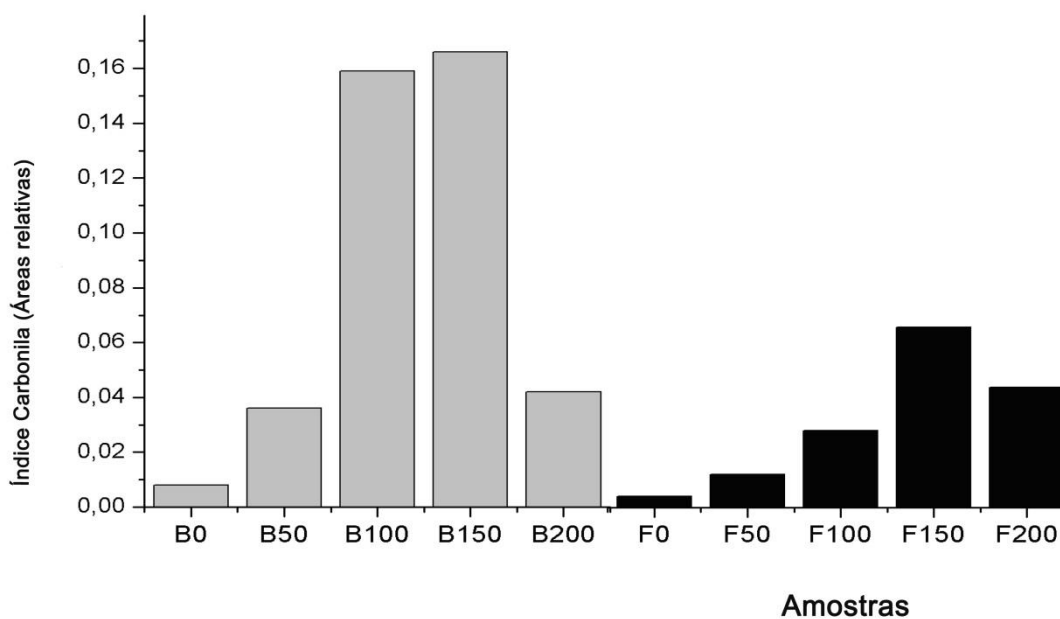


Figura IV.8 – Índice carbonila para o ligante CAP 50/70 (B) e modificado por SBS (F)

IV.4 CONCLUSÃO

A resistência à fotodegradação do ligante modificado por SBS foi maior que a do ligante convencional. Considerando-se a concentração relativa de grupos carbonila como medida do processo de degradação, após 50 h de exposição, o ligante convencional apresentou um maior nível de oxidação que o ligante modificado por SBS. Para 50 horas de exposição, a razão de intensidades C-H/C=O era de apenas 26% do valor original (antes do envelhecimento) no caso do ligante convencional, enquanto para o ligante modificado a razão foi de 63%. A razão C-H/C=O diminuiu 92,5% para o CAP e 74% para o modificado por SBS após 150 horas de exposição, indicando uma menor oxidação do ligante modificado com polímero.

Outro resultado que corrobora a alta degradação do CAP convencional foi a alteração de cor (de preto para cinza) após 50 h de exposição na câmara de intemperismo, bem como o maior número de trincas e manchas brancas na superfície em relação ao ligante modificado por SBS.

V EFEITO OXIDATIVO DO ENVELHECIMENTO POR INTEMPERISMO DE DIFERENTES LIGANTES MODIFICADOS

V.1 INTRODUÇÃO

Após comparar o envelhecimento do ligante convencional e do modificado por SBS, surgiu a necessidade de dar continuidade aos estudos, comparando o comportamento de outros modificadores comerciais usados em ligantes asfálticos, face ao envelhecimento devido à radiação solar, umidade e temperatura.

Existem vários tipos de modificadores de ligantes asfálticos como plastômeros, elastômeros, aditivos *anti-stripping*, e compostos ácidos. Elastômeros, como o estireno-butadieno-estireno (SBS), reduzem as trincas por fadiga e por variação térmica do asfalto. O aditivo terpolímero elastomérico reativo reage com o asfalto e o ácido polifosfórico é um catalisador desta reação (Leite, 2004). Além disso, o ácido polifosfórico aumenta a rigidez do ligante às altas temperaturas. A cal hidratada reduz a sensibilidade à umidade do asfalto e é *anti-stripping* - melhorador de adesividade (Sengul, et al., 2012).

Este estudo visa comparar o efeito do intemperismo sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos convencional e modificados por SBS, terpolímero elastomérico reativo (RET), cal hidratada e ácido polifosfórico usando espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise térmica.

V.2 METODOLOGIA

V.2.1 Materiais

A pesquisa foi desenvolvida utilizando o cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos - Petrobras, um aditivo polimérico com adição de 4,5% de SBS, um aditivo com 1% de ácido polifosfórico, um aditivo com 1,2% de RET + 0,2% de ácido polifosfórico fornecidos pelo CENPES - Petrobras, um aditivo RET comercial - Elvaloy (1,2%), e um aditivo de cal hidratada (10% em teor)

adicionado ao CAP 50/70 - base. A partir de agora estes ligantes serão nomeados conforme apresentado na Tabela V.1.

Tabela V.1: Relação de amostras

Ligante A	CAP 50/70
Ligante B	CAP 50/70 + 4,5% deSBS
Ligante C	CAP 50/70 +1% PPA
Ligante D	CAP 50/70 +1,2% RET + 0,2% de PPA
Ligante E	CAP 50/70 +1,2% Elvaloy (RET comercial)
Ligante F	CAP 50/70 +10% Cal Hidratada

V.2 EXPERIMENTAL

No início, os ligantes foram submetidos ao ensaio de RTFOT, de acordo com a norma ASTM D 2872, a fim de simular o envelhecimento no processo de usinagem. As amostras dos seis ligantes diferentes foram aplicadas em placas de granito, com 0,6 mm de espessura. Após o teste RTFOT, as placas foram expostas à radiação de lâmpada de arco de xenônio e umidade e temperatura em câmara de intemperismo.

V.2.1 Intemperismo Acelerado – *Weather-O Meter*

As amostras de ligante foram expostas na câmara de intemperismo Weather-O-Meter XeQ-Sun 1, segundo a norma ASTM D 4798 (2008), em ciclos de 80 minutos: 64 minutos de radiação, 16 minutos de radiação e água, à temperatura de 60 °C, e irradiação à 340 nm = 0,35 W/m²; potência variável 3500-6500 W para manter a intensidade de irradiação. As amostras foram expostas durante 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 e 200 horas.

Após os testes de intemperismo, as amostras foram submetidas à análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise térmica.

V.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Foi utilizado nas medições do FTIR um aparelho ABB Bomem, modelo MB, do LEC - Laboratório de Ensaios de Combustíveis da UFMG, e os espectros foram obtidos em unidades de absorvância na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em 16 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} , com célula de diamante.

Os espectros foram normalizados, após aplicação de linha base e a razão das intensidades das bandas de $\nu\text{C-H}_2$ (1455 cm^{-1}), $\nu\text{C-H}_3$ (1376 cm^{-1}) e $\nu\text{C=O}$ (1703 cm^{-1}) foram utilizadas na avaliação do envelhecimento. As áreas são calculadas entre vales (Durrieu, et al., 2006) ao invés de entre picos das bandas, devido ao fato de que vibrações de mesmo tipo serem simultaneamente levadas em consideração (por ex: vibrações de C=O em éster, cetona e ácido estão entre 1753 e 1635 cm^{-1}) (Kister, et al., 1993).

O índice carbonila ($I_{\text{C=O}}$) foi calculado considerando:

$$I_{\text{C=O}} = \frac{\text{Área da banda carbonila centrada em } 1700 \text{ cm}^{-1}}{(\text{Área da banda } \text{CH}_2 \text{ centrada em } 1455 \text{ cm}^{-1} + \text{Área da banda } \text{CH}_3 \text{ centrada em } 1376 \text{ cm}^{-1})}$$

(Mouillet, et al., 2008).

V.2.3 Análise Térmica – TG/ DTG/ DTA

A análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um aparelho NETZSCH -STA409EP. As amostras de 30 mg foram aquecidas em um cadinho de alumina e os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio num fluxo de 100 ml min^{-1} e uma razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente até 750 $^{\circ}\text{C}$.

V.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.3.1 Processo de Envelhecimento

O procedimento de envelhecimento seguiu o protocolo apresentado no item V.2.1.

V.3.2 Métodos de Caracterização

Para a análise espectrométrica por FTIR dos ligantes utilizou-se o modo ATR (reflexão atenuada total) com célula de diamante. As Figura IV.1 a V.6 apresentam os espectros superpostos para as amostras envelhecidas durante 50, 100, 150 e 200 horas na câmara de intemperismo.

Em 1375 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , foram identificados os picos associados à deformação no plano CH_3 e aos grupos CH_3 , CH_2 e seus valores de absorbância são maiores para as amostras não envelhecidas, no caso do ligante convencional. Este resultado também é observado para os ligantes modificados com SBS (Figura V.2) e com ácido polifosfórico-PPA (Figura V.3).

Na Figura V.1, para o ligante convencional, foi observado o pico em 1600 cm^{-1} , associado ao grupo $\text{C}=\text{O}$ e sua absorbância aumentou à medida que o tempo de envelhecimento aumentou. Picos em $1680\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$ (Allen, et al., 2004) podem ser associados ao grupo carboxílico e sua absorbância aumentou com o tempo de envelhecimento. As maiores intensidades dos picos associados com $\text{C}-\text{C}$ conjugado com $\text{C}=\text{O}$ e o grupo de ácido carboxílico foram observadas para as amostras envelhecidas por 100 horas.

Para os ligantes modificados com SBS (Figura V.2), picos em 1375 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} associados à deformação no plano CH_3 e no CH_2 foram identificados e seus valores de absorbância foram maiores para a amostra envelhecida por 50 horas. Picos em 1600 cm^{-1} associados com $\text{C}-\text{C}$ conjugado com $\text{C}=\text{O}$ e picos em $1680 - 1706\text{ cm}^{-1}$ associados com ácidos carboxílicos apenas surgiram para as amostras envelhecidas indicando um processo de oxidação no envelhecimento. Picos em 1645 e 1550 cm^{-1} associados com $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ de grupos aromáticos, que são presentes em moléculas

de SBS, foram apenas observados em ligantes modificados com SBS antes do envelhecimento conforme Figura V.2. Provavelmente, a cisão da ligação C=C e a reação do carbono com oxigênio ocorreram no envelhecimento.

Picos em 1600 cm^{-1} associados a C-C conjugados com C=O e picos a $1680 - 1706\text{ cm}^{-1}$ associados a ácidos carboxílicos apresentaram intensidade maior para o ligante modificado por PPA envelhecido por 100 horas (Figura V.3). Para os ligantes com adição de PPA (Figura V.3), picos a 1375 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} associados à deformação do plano CH_3 e CH_3 , CH_2 foram identificados e seus valores de absorbância foram mais elevados para as amostras não envelhecidas.

Para ligantes com adição de RET e PPA (Figura V.4), picos a 1375 cm^{-1} associados à deformação do plano CH_3 apresentaram maior valor de absorbância para o ligante antes do envelhecimento. Picos a 1458 cm^{-1} , relativos aos grupos CH_3 e CH_2 apresentaram maiores valores de absorbância para os ligantes antes do envelhecimento e envelhecidos por 50 horas, e menores valores de absorbância para ligantes envelhecidos por 200 horas. Os resultados confirmam que um processo de oxidação das amostras ocorreu durante o teste de envelhecimento. Picos a 1600 cm^{-1} , associados a C-C conjugados com C=O e picos a $1680 - 1706\text{ cm}^{-1}$, associados a ácidos carboxílicos apresentaram maior absorbância para os ligantes envelhecidos por 150 horas, indicando uma oxidação máxima a 150 horas de teste.

Para ligantes com adição de RET (Figura V.5), picos a 1375 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , associados a deformação no plano CH_3 e deformação no CH_3 , CH_2 , apresentaram maior absorbância para os ligantes envelhecidos por 50 horas. Picos a 1600 cm^{-1} , associados a C-C conjugados com C=O apresentaram menor absorbância para ligantes envelhecidos por 200 horas e maior absorbância para amostras envelhecidas por 50 e 150 horas, como mostrado na Figura V.5. Esses resultados indicam o máximo do processo de oxidação a 150 horas de teste.

Para o ligante modificado com a cal hidratada (Figura V.6), picos a 1375 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , associados à deformação no plano CH_3 e deformação no CH_3 , CH_2 , apresentaram maior absorbância para o ligante antes do envelhecimento. Picos

a 1600 cm^{-1} , associados a C-C, conjugados com C=O e picos a $1680 - 1706\text{ cm}^{-1}$, associados a ácidos carboxílicos, apresentaram maior valor de absorbância para amostras envelhecidas por 200 horas, indicando maior grau de oxidação a 200 horas do que a 150 horas.

Com o aumento do tempo de envelhecimento, o índice de carbonila também aumentou. Este índice indica que o oxigênio foi capturado pelo asfalteno, que incorpora o oxigênio na forma de grupos C=O. O índice não aumentou de forma linear. De acordo com Siddiqui, (Siddiqui, et al., 1999) primeiro houve uma ciclização ou aromatização de CH_2/CH_3 e em mais curto prazo de envelhecimento, clivagem de anéis alicíclicos e desaromatização. Em longo prazo, desidrogenação e aromatização foram os fenômenos dominantes e o aumento relativo na banda associada à C=C aromático é explicada como sendo devido à desidrogenação de clusters naftênicos com clivagem de cadeias laterais curtas alifáticas e aumento de condensação.

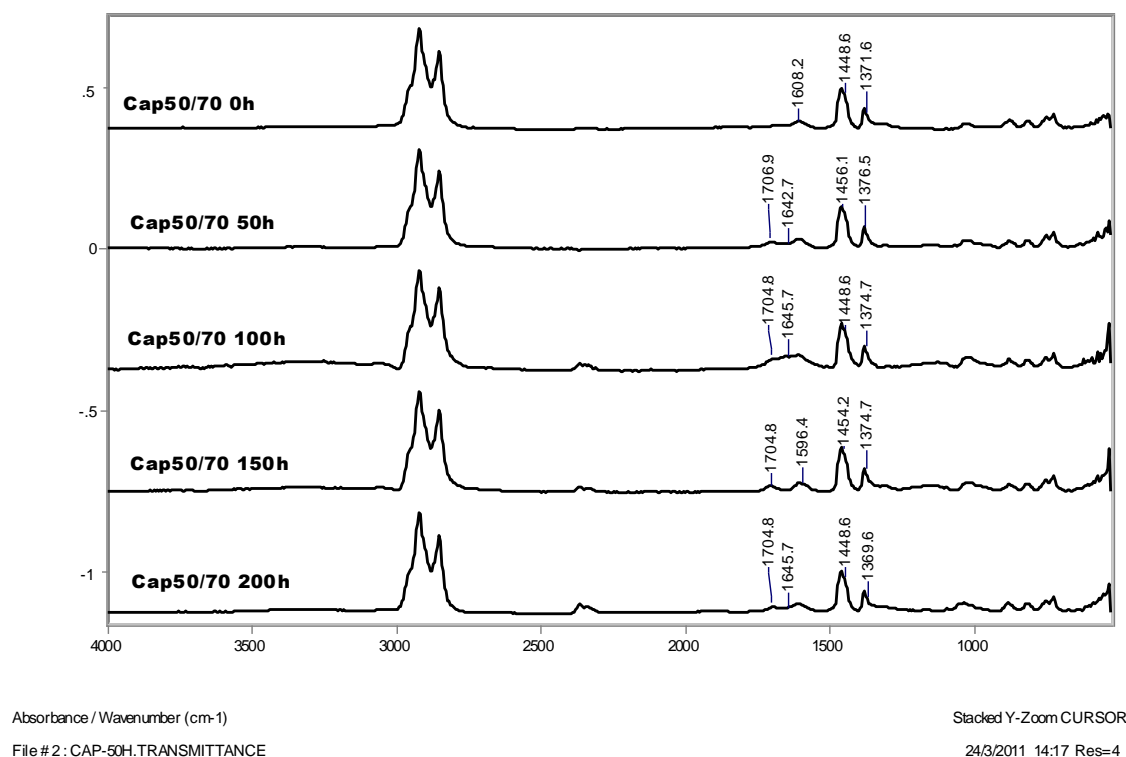


Figura V.1 – Superposição de espectros FTIR de ligante convencional, envelhecido a 50, 100, 150 e 200 horas em câmara de intemperismo

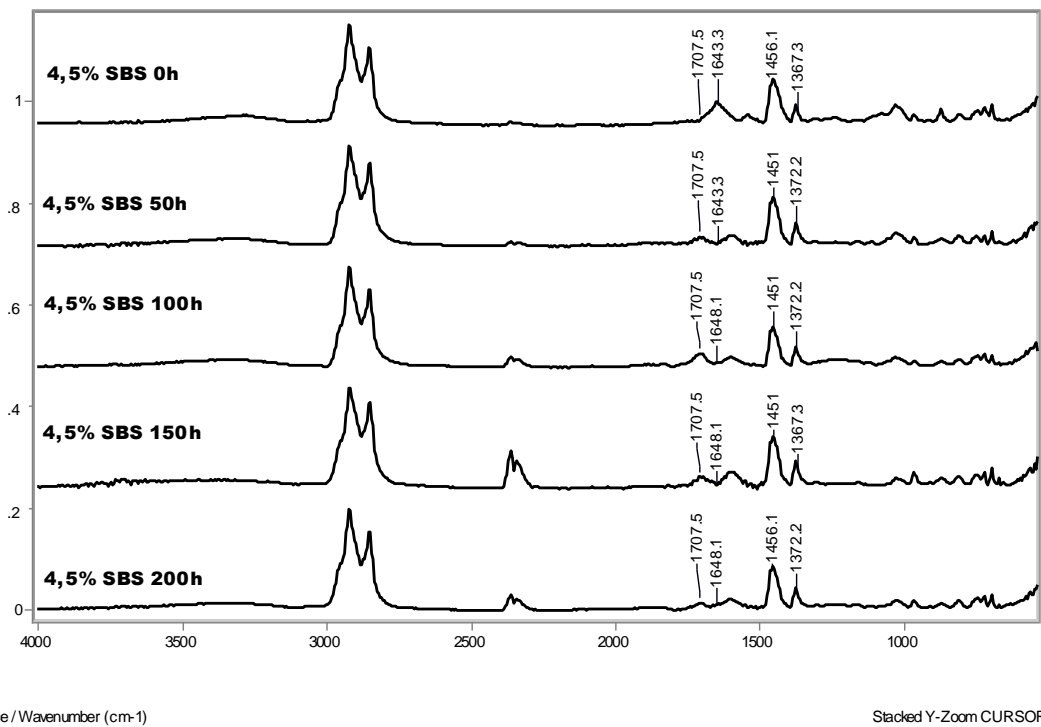


Figura V.2 – Superposição dos espectros FTIR de CAP + SBS, envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

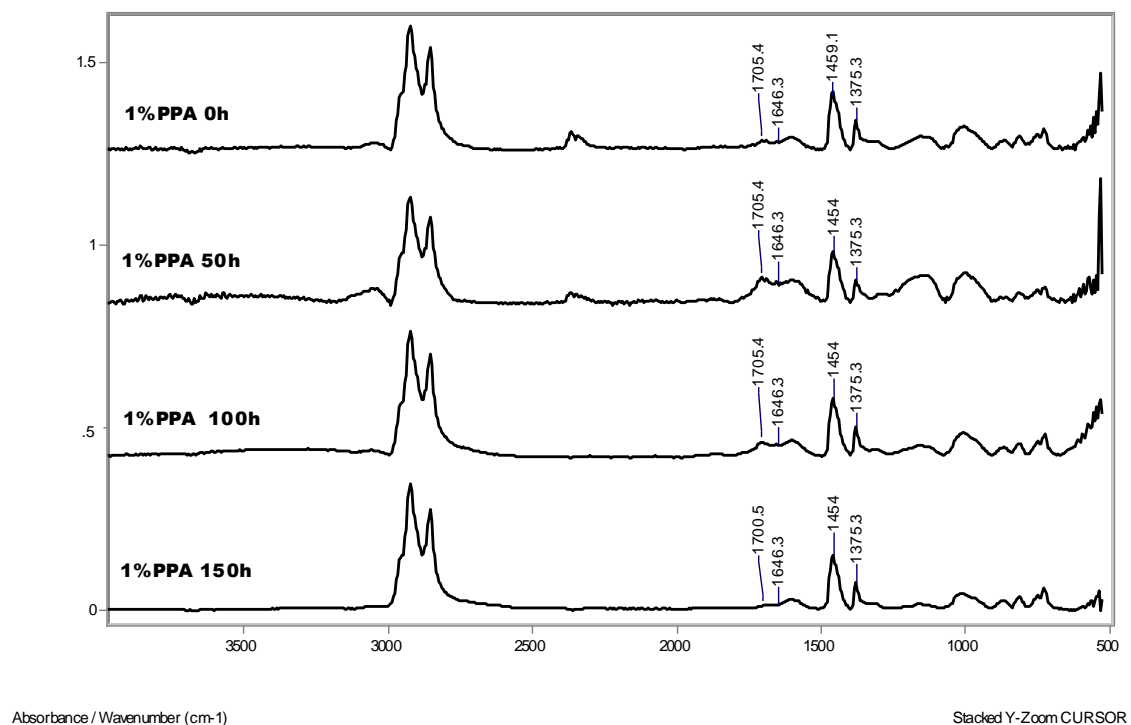
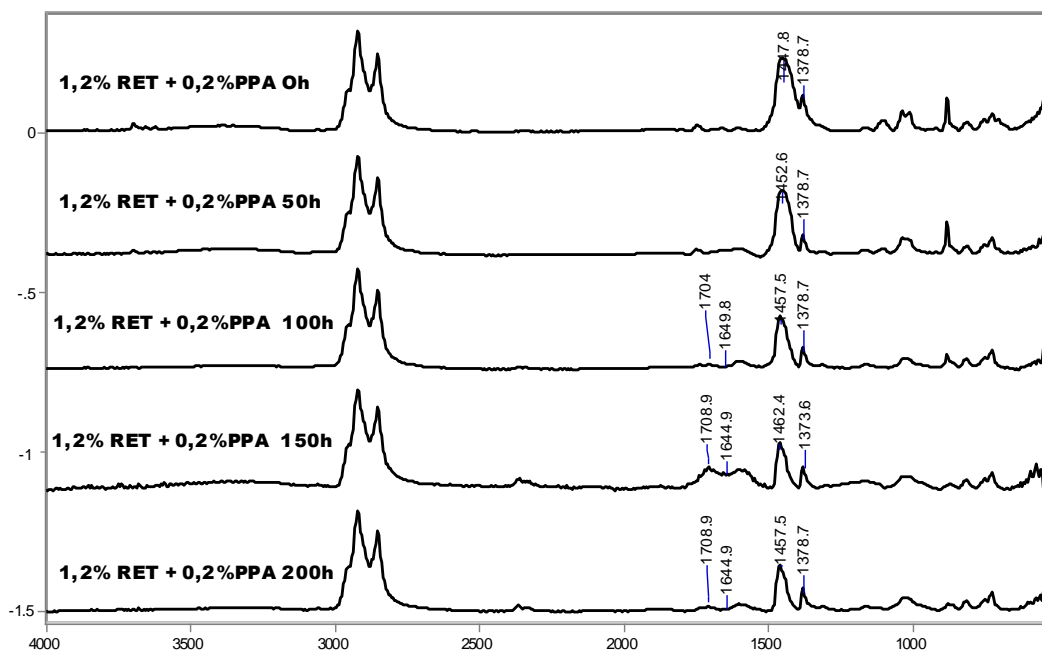


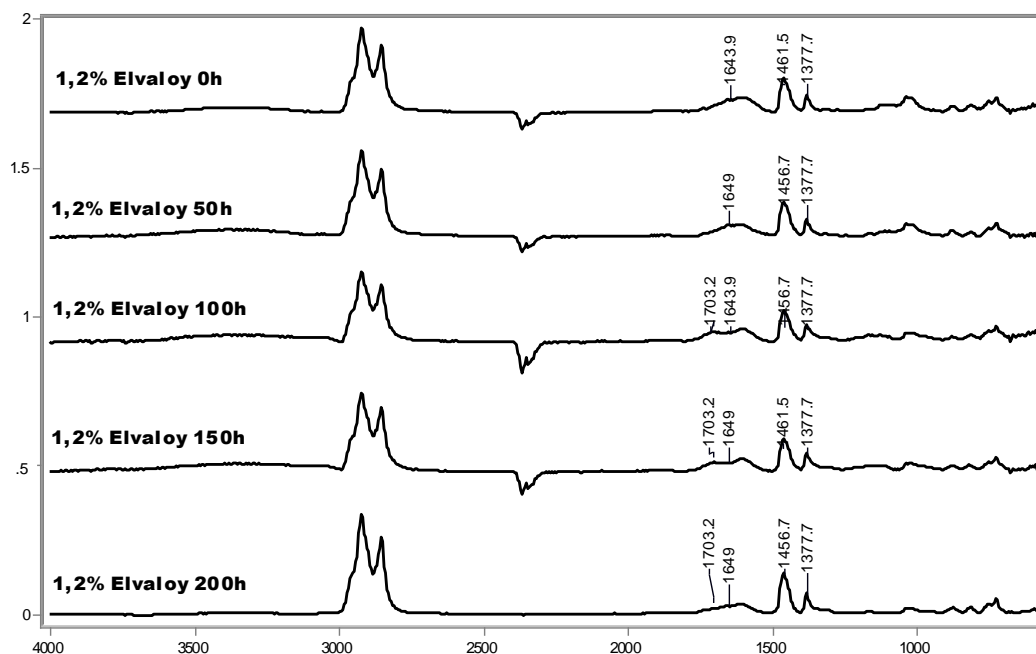
Figura V.3 – Superposição dos espectros FTIR de CAP + PPA envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo



Absorbance / Wavenumber (cm-1)
 File # 1 : 29472-37 0H.ABSORBANCE

Stacked Y-Zoom CURSOR
 5/7/2011 09:25 Res=4

Figura V.4 – Superposição de espectros FTIR de CAP + RET + PPA , envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

Stacked Y-Zoom CURSOR

Figura V.5 – Superposição de espectros FTIR de CAP + RET (Elvaloy) envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas em câmara de intemperismo

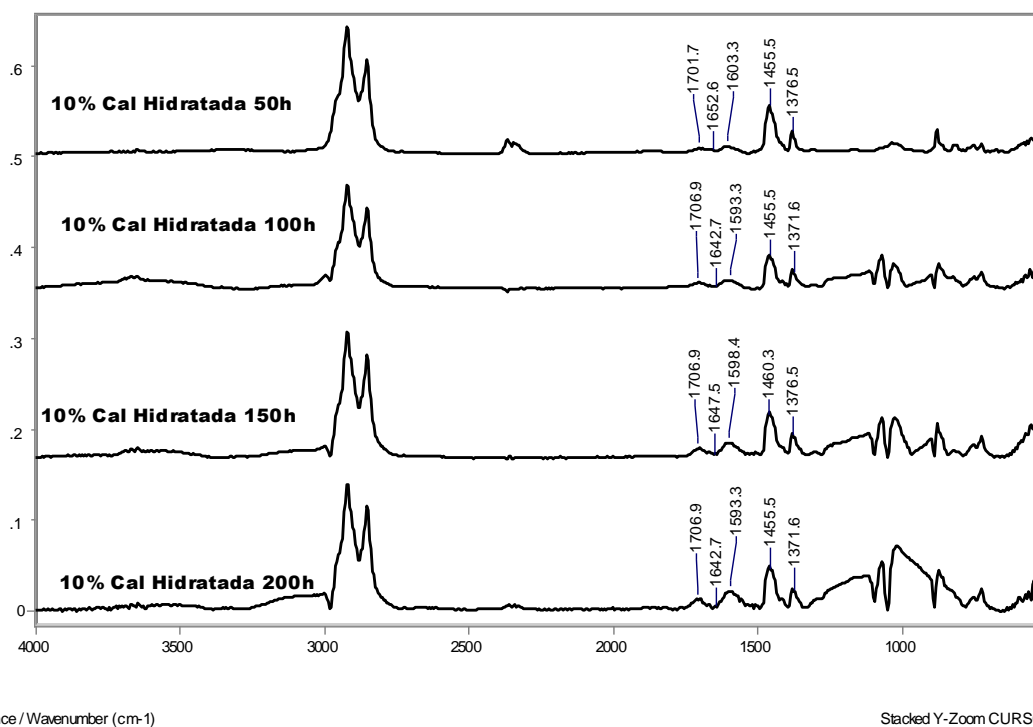


Figura V.6 – Superposição de espectros FTIR de CAP + cal hidratada envelhecidos a 50, 100, 150 e 200 horas, em câmara de intemperismo

Comparando as curvas do índice carbonila, nas Figuras V.7 a V.10 observa-se que a maioria dos ligantes apresentou um máximo do índice a 40 horas de envelhecimento, mas a cal hidratada (F) apresentou um crescimento pequeno e constante até 150 horas de envelhecimento e só apresentou um pico de máximo a 200 horas de teste. O ligante B, modificado por 4,5% de SBS apresentou o primeiro pico a 100 horas de envelhecimento, assim como o modificado por 1% de ácido polifosfórico - C. Os ligantes modificados por 1,2% de RET + 0,2% PPA(D) e 1,2% de Elvaloy (E) apresentaram três picos: um a 10 horas, o segundo a 40 horas e o terceiro a 150 e 100 horas respectivamente.

O ligante C (modificado por 1% de PPA) apresentou o seu primeiro pico relativo ao máximo do índice de carbonila a 100 horas de exposição, ou seja, comportou-se melhor sem a adição do RET.

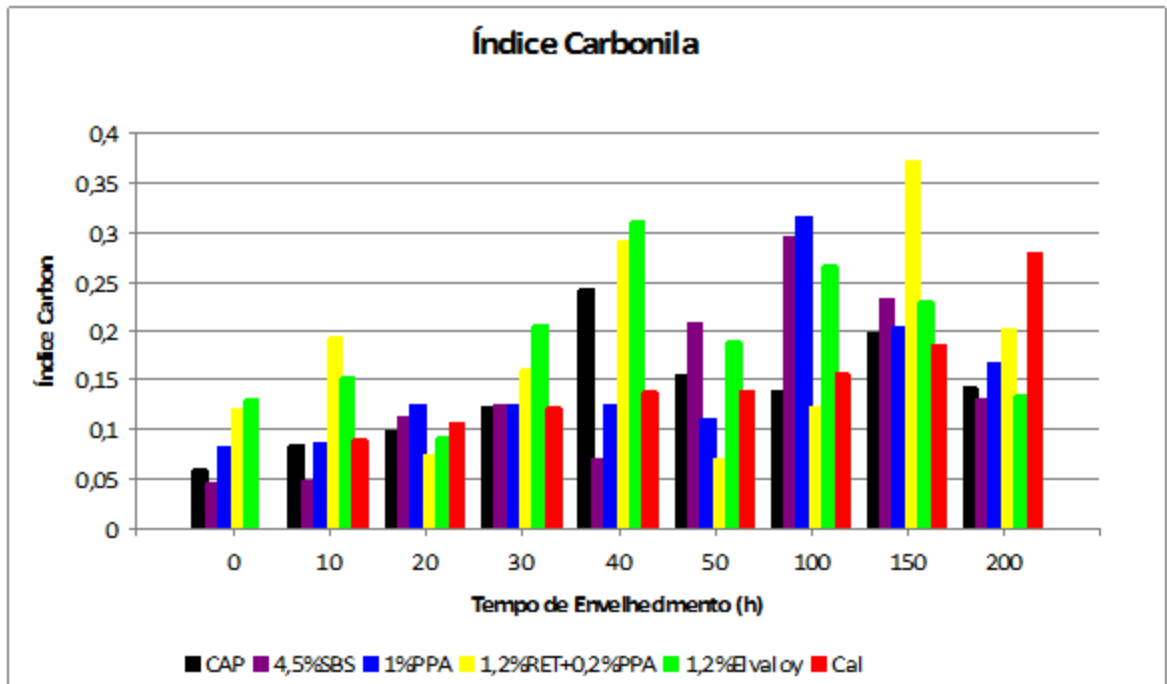


Figura V.7 – Índice de carbonila das amostras de CAP 50/70 e CAP 50/70 modificados envelhecidos por 10 a 200 horas

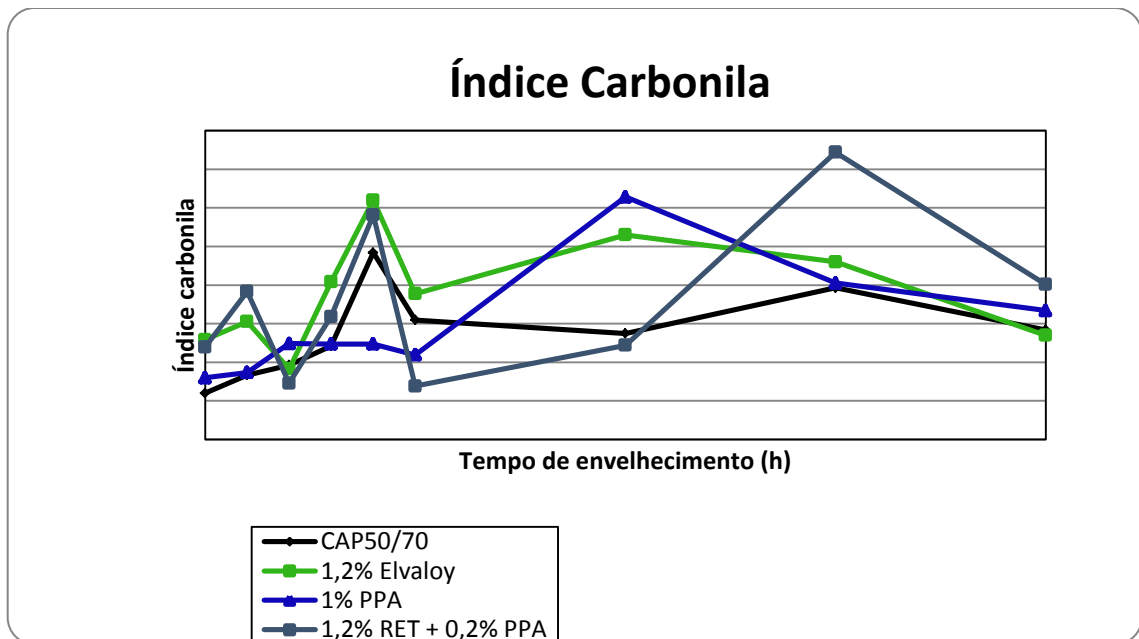


Figura V.8 – Índice carbonila das amostras de CAP 50/70, 1,2% Elvaloy, CAP 50/70 +1% AC. Polifosfórico, CAP50/70 +1,2%RET+ 0,2%PPA

O ligante B (4,5% SBS) apresentou o máximo valor de índice de carbonila a 100 horas de teste, enquanto o convencional a 40 horas, indicando uma durabilidade do ligante modificado por SBS 2,5 vezes maior que a do ligante convencional face ao intemperismo.

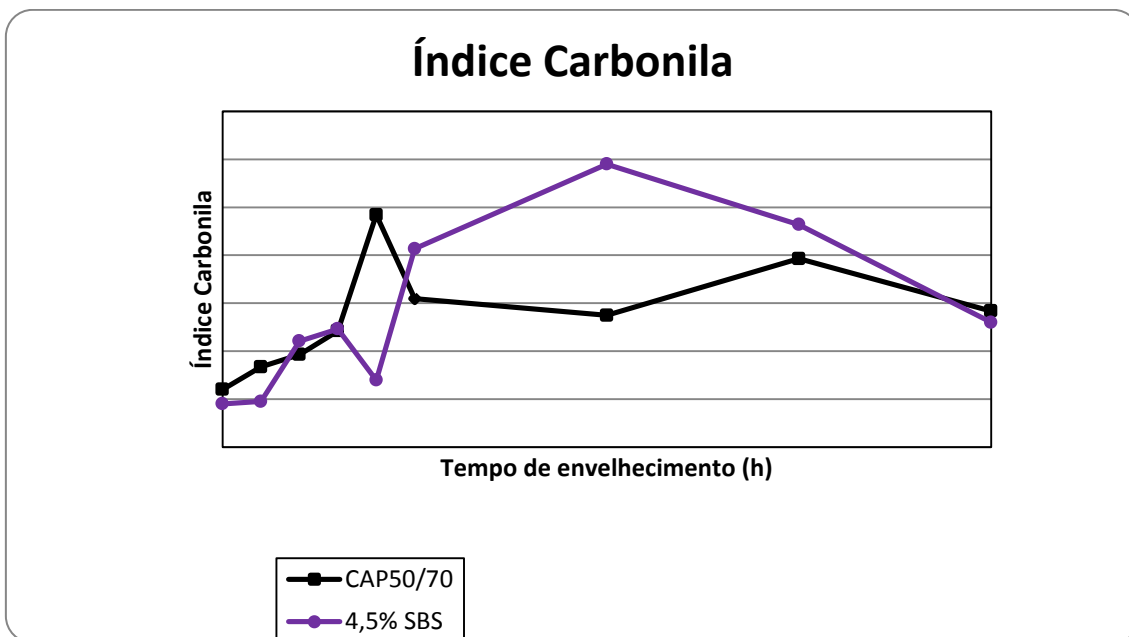


Figura V.9 - Índice carbonila das amostras de ligante convencional e modificados por 4,5% SBS envelhecidos por até 200 horas

O ligante F (cal hidratada) apresentou um pico de máximo do índice de carbonila a 200 horas de envelhecimento, indicando uma durabilidade 5 vezes maior comparada ao ligante convencional.

Portanto, para as primeiras 150 horas de envelhecimento, o comportamento do ligante modificado por cal hidratada foi superior ao do CAP convencional, bem como a todos os outros ligantes modificados testados. Entretanto, após 200 horas de envelhecimento, o índice de carbonila para o ligante modificado por cal hidratada aumentou e o do CAP convencional diminuiu.

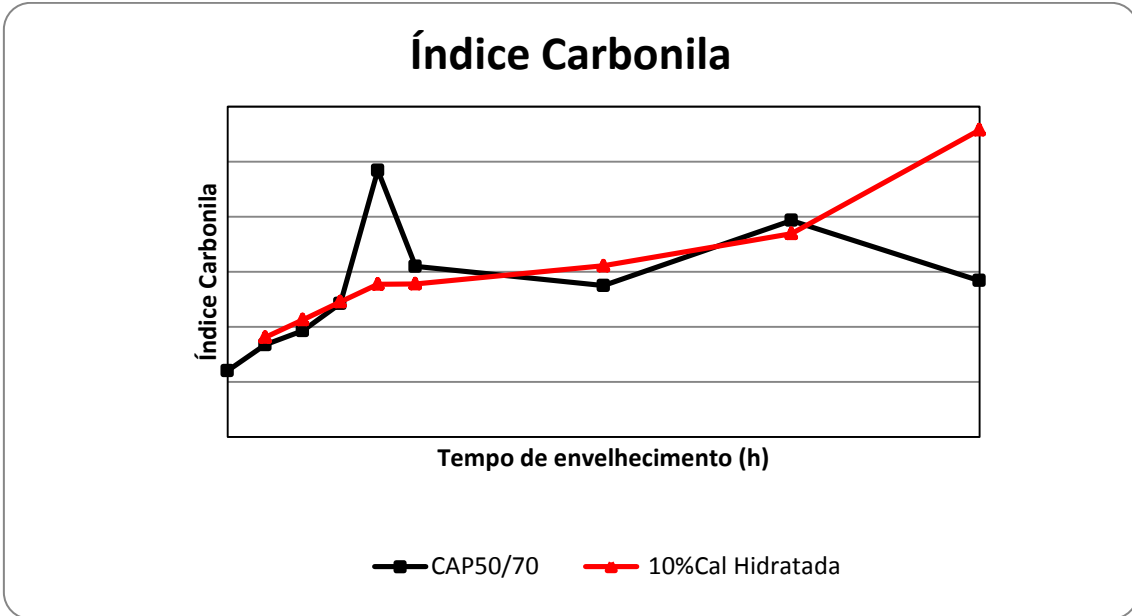


Figura V.10 - Índice carbonila das amostras do CAP 50/70 e modificado com 10% de cal hidratada envelhecidos por até 200 horas

Quanto à análise termogravimétrica, apresentada na Figura V.11, o ligante F (cal) apresentou a maior porcentagem de resíduos (23%) antes do envelhecimento, seguido pelos ligantes C - PPA (21%), B- SBS (16%), E - Elvaloy (15%) e finalmente A - convencional (11%). O ligante modificado por SBS apresentou menor estabilidade térmica, uma vez que sua curva está deslocada para a esquerda, tendo ocorrido perda de massa à uma temperatura inferior à dos demais.

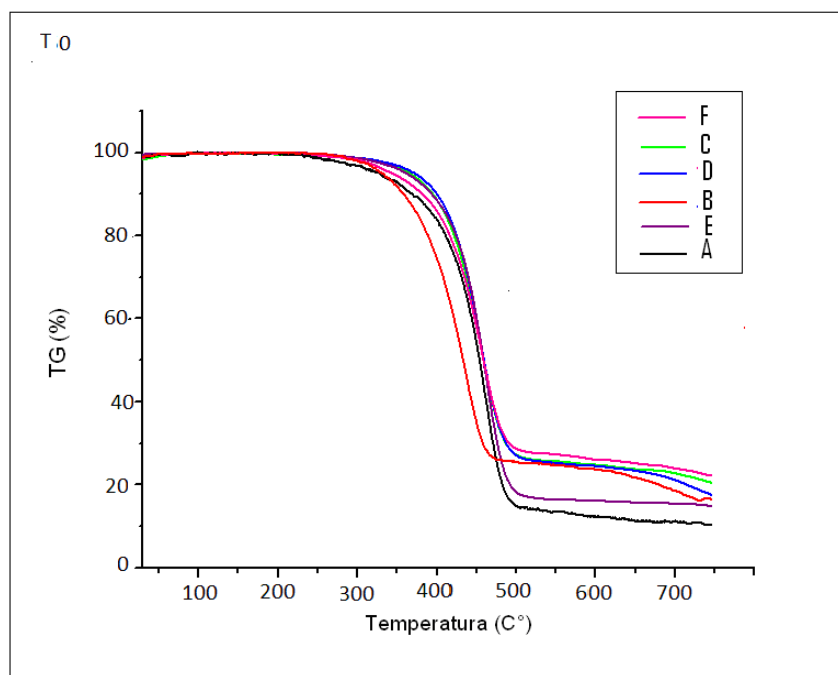


Figura V.11 – Sobreposição das curvas TG das amostras não envelhecidas

A curva DTG (Figura V.12) confirmou a menor estabilidade térmica do ligante modificado por SBS, (B) cuja decomposição se deu a 430°C enquanto a dos outros ligantes ocorreu a 460°C. A menor taxa de decomposição foi do ligante modificado por cal hidratada, (F) seguido pelo modificado por PPA (C) e pelo ligante modificado por RET + PPA(D).

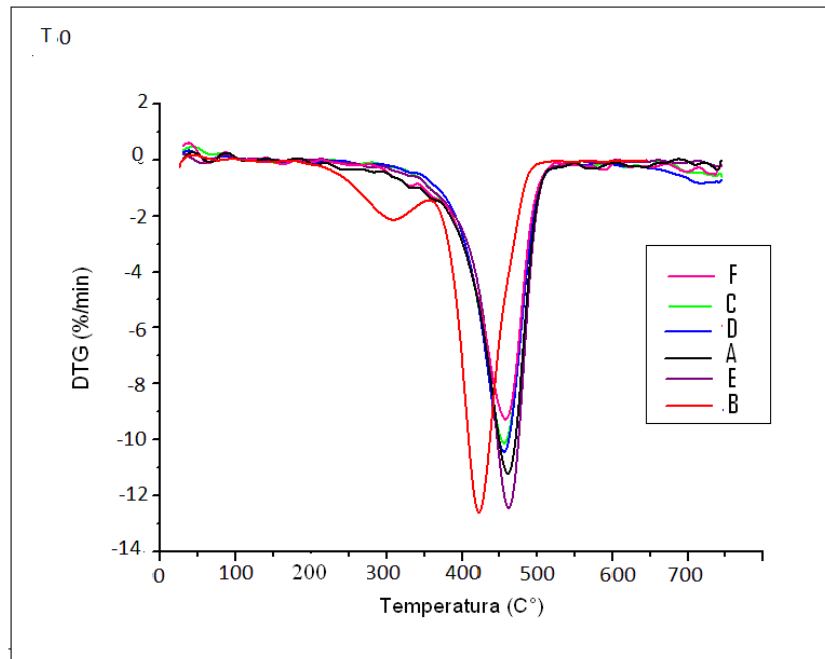


Figura V.12 – Sobreposição das curvas DTG das amostras não envelhecidas

As curvas DTA, na Figura V.13, para os ligantes antes do envelhecimento, apresentou um evento endotérmico, seguido por um exotérmico na faixa de 460°C - 630°C referente à degradação termo-oxidativa das amostras.

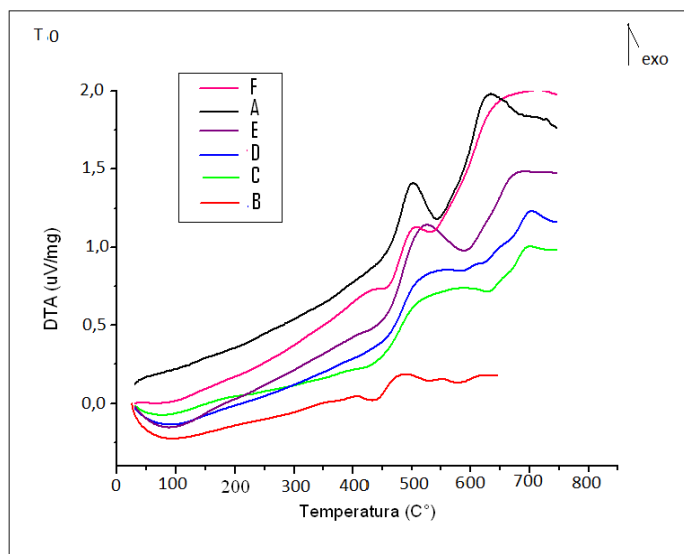


Figura V.13 – Sobreposição das curvas DTA das amostras não envelhecidas

A Figura V.14 mostra as curvas termogravimétricas para o envelhecimento por 150 horas. O ligante F, com adição de cal, apresentou a maior quantidade de resíduos (22%), seguido pelo ligante C, com adição de PPA (21%), D, com adição de PPA e RET (20%), E, com adição de RET (17%), A, convencional (15%) e finalmente B, com adição de SBS (12%). Todos os ligantes apresentaram temperatura de decomposição próxima de 460°C.

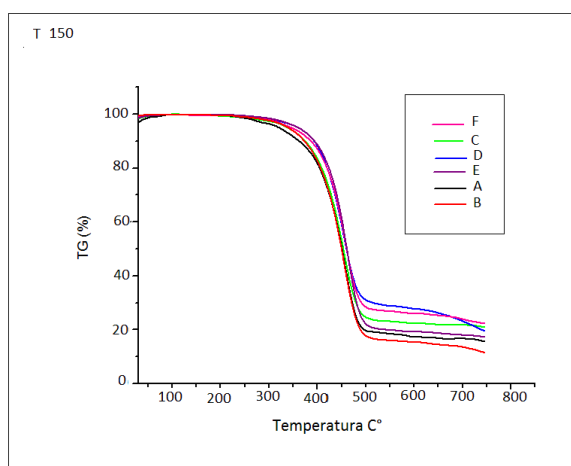


Figura V.14 – Sobreposição das curvas TG das amostras envelhecidas por 150 horas

A Figura V.15 confirma a degradação dos ligantes à 460°C. O ligante modificado por RET comercial apresentou a maior taxa de decomposição e os ligantes modificados por PPA e RET + PPA as menores taxas, após 150 horas de exposição ao intemperismo.

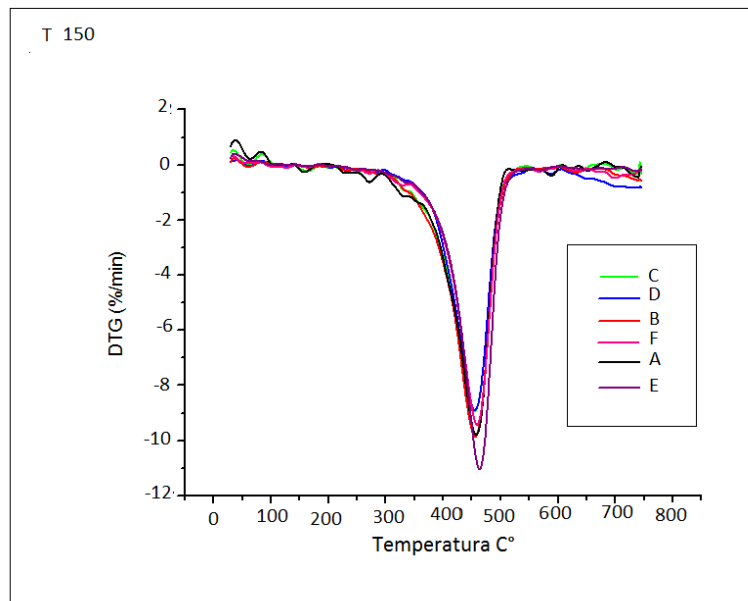


Figura V.15 – Sobreposição de curvas DTG das amostras envelhecidas a 150 horas

As curvas DTG da Figura V.16 apresentaram comportamento similar para os ligantes convencional e modificado por ácido polifosfórico cal hidratada com um evento endotérmico seguido de um exotérmico.

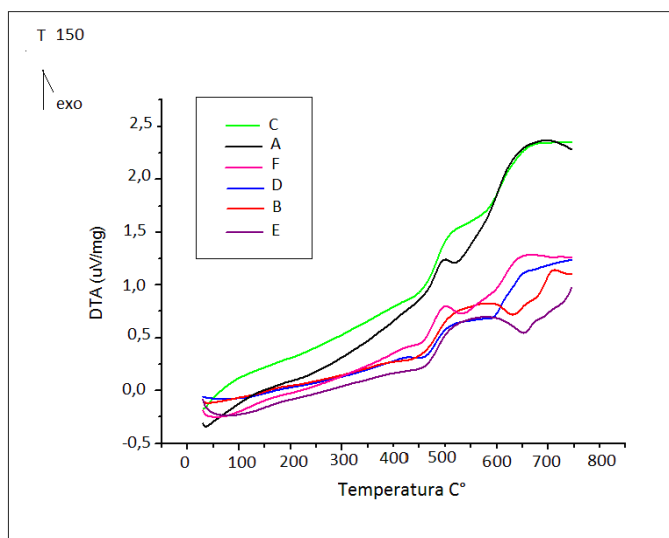


Figura V.16 – Sobreposição das curvas DTA das amostras envelhecidas por 150 horas

A Tabela V.2 apresenta T onset, a temperatura máxima de decomposição, a temperatura final de decomposição (FTD), perda de massa e porcentagem de resíduos das amostras para os diversos tempos de envelhecimento.

Tabela V.2 – Propriedades TG/DTG das amostras asfálticas

Amostra	Onset Temp/°C	Max. Temp. Decomp./°C	FTD °C	Perda de Massa %	Resíduo a 745°C/%
Ligante A 0h	201,08	565,71	413,5	89,44	10,56
Ligante A 50h	204,99	567,28	407	91,04	8,96
Ligante A 100h	201,49	566,09	411,3	84,43	15,57
Ligante A 150H	206,37	567,72	405,2	84,18	15,82
Ligante B 0h	194,83	564	376,3	83,63	16,37
Ligante B 50h	204,99	567,28	406,6	84,18	15,82
Ligante B 100h	202,61	566,09	399,8	86,29	13,71
Ligante B 150H	204,69	567,16	402,6	88,39	11,61
Ligante C 0h	202,21	566,28	409,7	79,36	20,64
Ligante C 50h	204,99	57,28	404	81,77	18,23
Ligante C 100h	203,17	566,65	403,1	74,69	25,31
Ligante C 150h	206,37	567,62	402,4	78,87	21,13
Ligante D 0h	203,35	566,84	412,5	82,33	17,67
Ligante D 50h	204,99	567,28	409,2	82,58	17,42
Ligante D 100h	202,05	566,09	411,5	78,07	21,93
Ligante D 150H	203,37	566,6	406,4	80,17	19,83
Ligante E 0h	200,51	565,14	419,8	84,99	15,01
Ligante E 50h	20,99	567,82	414,1	83,38	16,62
Ligante E 100h	201,49	566,09	415,09	81,77	18,23
Ligante E 150 h	206,93	567,16	417,7	82,89	17,11
Ligante F 0h	201,64	56,28	406	77,51	22,49
Ligante F 50h	204,99	567,28	410,8	79,67	20,33
Ligante F 100h	201,49	566,09	414,2	76,46	23,54
Ligante F 150H	201,32	566,04	413,6	77,51	22,49

O aumento da estabilidade térmica com o envelhecimento foi observado para o ligante convencional e os ligantes modificados com PPA, RET e SBS. O maior aumento da temperatura “onset” com o envelhecimento foi observado para os ligantes modificados com polímeros após 50 horas de exposição na câmara de intemperismo. Durante o processo de envelhecimento, no estágio inicial, as condições propiciam a quebra das ligações C=C nas moléculas de SBS e C=O na estrutura química do RET, gerando moléculas menores. O significativo aumento da temperatura onset dos ligantes modificados com polímeros envelhecidos por 50 horas ocorreu pela perda das moléculas menores durante o teste de intemperismo.

A perda de massa diminuiu após 150 horas de envelhecimento para o ligante convencional, e os ligantes modificados com PPA, RET e PPA em conjunto com RET. A perda de massa registrada para o ligante com adição de cal foi a mesma

antes e após 150 horas de teste. Para o ligante modificado por SBS, a perda de massa aumentou após 150 horas de envelhecimento e seu resíduo a 745°C foi o menor dentre todos os ligantes. As ligações C=C foram quebradas nas moléculas de SBS, que incorporaram maior teor de oxigênio e hidrogênio, e produziram uma maior concentração de compostos voláteis a 745°C.

A máxima temperatura de degradação aumentou com o envelhecimento dos ligantes com adição de SBS e cal. Pode ter ocorrido a formação de ligações cruzadas no polímero SBS com o envelhecimento e, no caso da cal hidratada, a cal atua como catalisador do processo de polimerização do ligante.

V.4 CONCLUSÃO

O resultado mais promissor foi o do ligante modificado por cal hidratada, que não apresentou picos de oxidação e cujo maior valor do índice carbonila se deu à 200 horas de exposição, ou seja, apresentou um aumento de 5 vezes na resistência à oxidação em relação ao ligante convencional.

Em seguida apresentou-se o modificado por 1% de ácido polifosfórico, seguido do modificado por 4.5% de SBS. Em quarto lugar, veio o ligante convencional (CAP 50/70). Por último, vieram os modificados por 1,2% de RET+ 0,2% de PPA e o modificado por 1,2% de RET comercial.

Os ligantes modificados por terpolímero e ácido polifosfórico apresentaram um pico de oxidação a 40 horas de exposição semelhante ao convencional, além de um pico com somente 10 horas de exposição, indicando não haver vantagem na adição deste polímero com relação à exposição à radiação UV.

O ligante modificado D, que além do terpolímero tem adição de ácido polifosfórico, apresentou o maior pico de oxidação a 150 horas, enquanto que o ligante C, modificado com apenas adição de PPA apresentou o segundo pico a 100 horas, indicando que a combinação de terpolímero com PPA pode ser benéfica em relação a adição de PPA isoladamente, no que se refere a resistência ao intemperismo.

VI EFEITO DO ENVELHECIMENTO POR RADIAÇÃO SOLAR NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE MODIFICADO POR SBS E NO LIGANTE CONVENCIONAL

VI.1 INTRODUÇÃO

Embora os testes físicos como de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade sejam a base para fins de especificação de ligantes antes do desenvolvimento de asfaltos modificados, tornou-se necessário adotar novos tipos de ensaios que pudessem medir as propriedades reológicas tais como suscetibilidade às tensões de carregamento, tempo de carregamento e temperatura (Airey, 2003).

Tanto o CAP 50/70 quanto o ligante modificado por SBS apresentam comportamento visco-elástico, ou seja, apresentam características de materiais sólidos e de materiais líquidos. Em temperaturas baixas, ou a altas taxas de carregamento (frequência), o asfalto é um sólido elástico com a tensão proporcional à deformação. Abaixo de -20°C, o módulo de cisalhamento atinge um valor constante de 1 GPa, independente da temperatura e frequência, correspondente ao estado de transição vítrea (Lesueur, et al., 1997). Esse valor é típico de materiais orgânicos amorfos como os poliméricos (Ferry, 1980).

Já quando a temperatura aumenta ou quando a taxa de carregamento diminui (baixa frequência), ele se comporta como um líquido viscoso (tensão proporcional a taxa de deformação). Acima de 60°C, o ligante é um líquido newtoniano, sua viscosidade apresenta um comportamento dependente da temperatura relacionada com o módulo complexo G^* através da equação:

$$\eta_{0(t)} = G^*(t) \quad (VI.1)$$

onde (t) é a frequência do teste em rad/s. A altas temperaturas de pavimentação (60°C, por exemplo), o ângulo de fase aumenta para 90°. Entre as duas assíntotas, a

resposta mecânica do ligante é intermediária entre o de um sólido elástico e de um líquido viscoso e por isto chamado de material visco-elástico (Jongpier, et al., 1970).

Um alto módulo de cisalhamento complexo G^* representa maior rigidez, ou seja, maior resistência à formação de trilhas de roda, enquanto um menor ângulo de fase implica em uma maior recuperação elástica ou maior resistência a formação de trincas por fadiga.

Neste capítulo, o objetivo é estudar o comportamento reológico de um ligante convencional e de um modificado por SBS, antes e após o teste de intemperismo, com exposição à radiação de xenônio que simula o efeito da radiação solar.

VI.2 EXPERIMENTAL

As amostras de ligantes asfálticos estudadas são as seguintes:

- Cimento asfáltico de petróleo com penetração 50/70 fornecido pela Petrobras;
- Asfalto modificado por SBS fornecido pelo *Laboratoire Central des Pontset Chaussées* – LCPC da França.

Placas de granito foram pintadas com um filme de 0,6 mm de espessura de ligante para simular a espessura do recobrimento do ligante sobre o material pétreo (AFNOR, NF THAT IN 11 341) na mistura asfáltica. Essas placas foram expostas à lâmpada de arco xenônio, temperatura de 60°C e umidade (ASTM D4798 – 08) em uma câmara de intemperismo marca Q-Sun. As amostras foram expostas por 50, 100, 150 e 200 horas.

As propriedades de cisalhamento dinâmico foram medidas através de um reômetro Malvern Gemini Dynamic Shear Rheometer com uma configuração de placas paralelas. Para temperaturas de 5°C a 35°C, foram utilizadas placas de 8 mm de diâmetro de aço inoxidável com uma separação de 2mm; e, para temperaturas mais elevadas, (40°C a 65°C) foram utilizadas placas de 25 mm de diâmetro para se obter maior sensibilidade ao material mais mole bem como reduzir o gradiente térmico na amostra através da separação de 1 mm entre as placas. As medidas foram

efetuadas nas temperaturas de 5°C a 65°C utilizando frequências de 0.01 Hz a 25 Hz para que as isotermas sejam obtidas. Os dados obtidos com essas isotermas são capazes de plotar o espaço de Black que relaciona o ângulo de fase com módulo complexo. Utilizando o princípio da superposição tempo-temperatura (TTSP), essas curvas de frequência (isotermas) determinadas a diferentes temperaturas se deslocaram, cada uma de acordo com seus fatores de conversão para se plotar a curva mestra tradicional, que é uma representação gráfica da variação do módulo complexo G^* com a frequência.

VI.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observado que a baixas frequências ou altas temperaturas, o asfalto modificado por SBS (Fzero) antes da exposição à radiação solar, (Figura VI.1) apresentou um módulo complexo mais elevado do que o do asfalto convencional (Bzero). A altas frequências ou baixas temperaturas, ambos os ligantes apresentaram a tendência de igualar os módulos. Isto significa que o ligante virgem modificado por SBS é mais resistente à formação de trilhas de roda que o asfalto convencional, mas que ambos tem quase a mesma resistência às trincas térmicas.

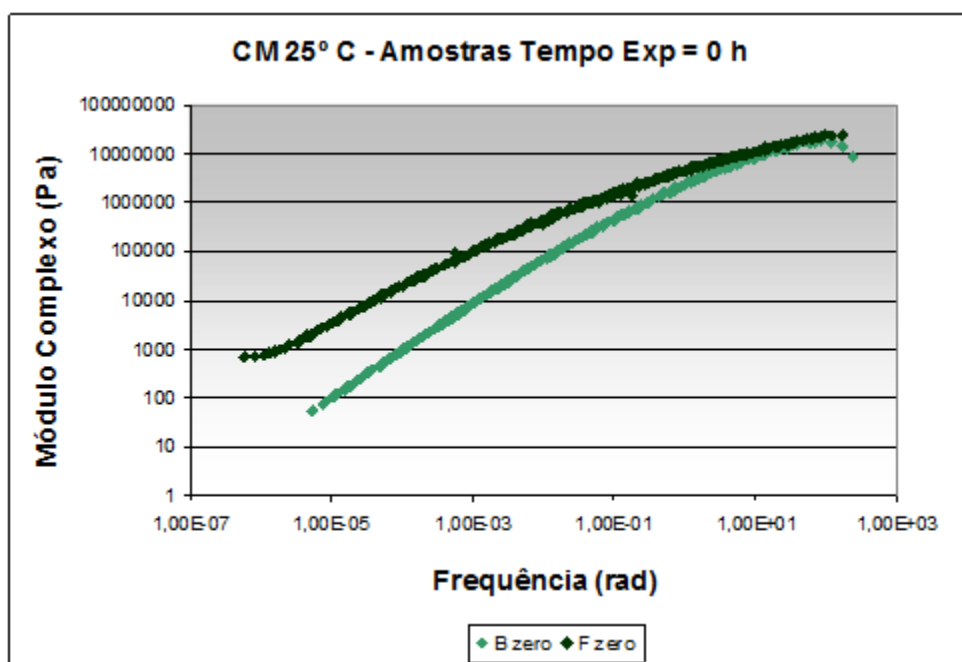


Figura VI.1 – Curva mestra de comparação dos ligantes antes da exposição à radiação UV

Para as amostras envelhecidas por 50h (Figura VI.2), o ligante modificado por SBS (F50) apresentou um valor de módulo complexo menor que o do asfalto convencional (B50) a baixas frequências, diminuindo suas vantagens relacionadas à resistência a trilhas de rodas comparado com o ligante convencional. É provável que este comportamento do ligante modificado por SBS envelhecido por 50 horas tenha sido causado por uma modificação na estrutura do SBS. Parte das ligações duplas do butadieno do SBS podem ter se rompido com o envelhecimento e produzido novas ligações com oxigênio, favorecendo o desgaste das propriedades viscoelásticas produzidas pelo SBS. O módulo é maior para baixas temperaturas ou altas frequências, indicando também menor resistência a trincas a frio comparado com o ligante convencional.

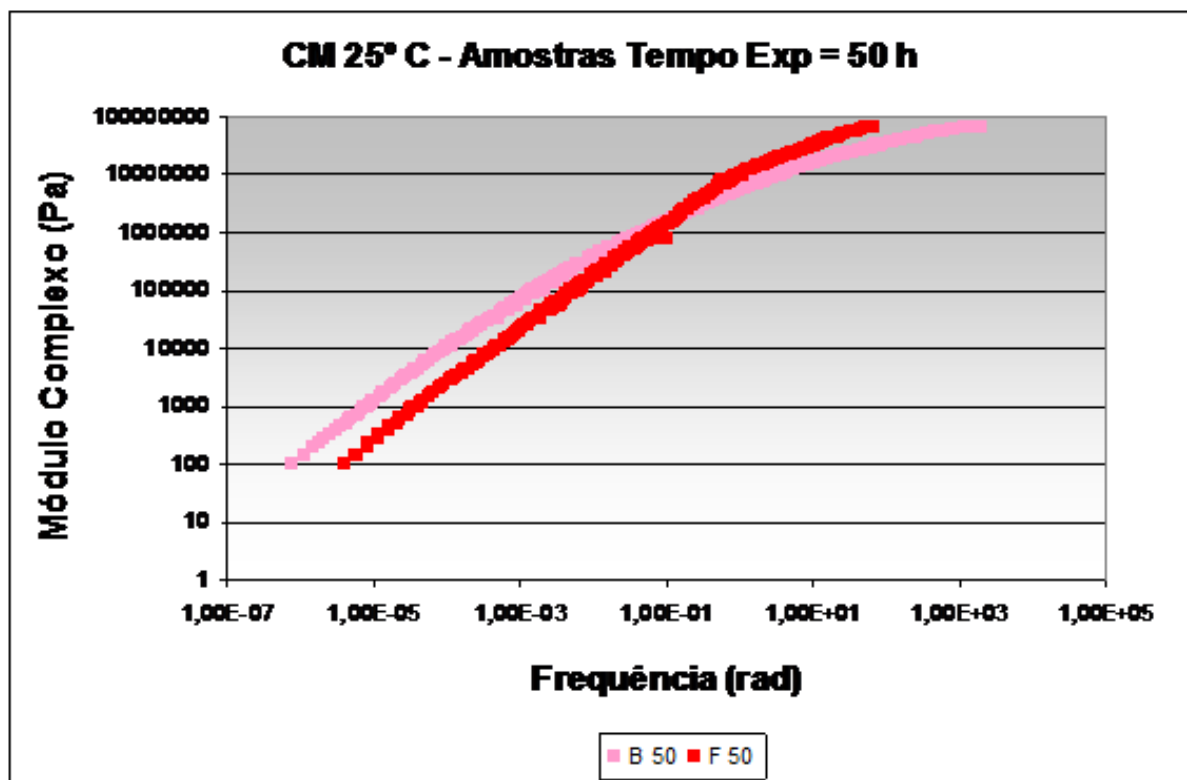


Figura VI.2 – Curva mestre de comparação dos ligantes após exposição à radiação UV por 50 horas

Para amostras envelhecidas por 100 horas (Figura VI.3), o ligante modificado por SBS (F100) apresentou um módulo complexo mais elevado que o do ligante convencional (B100) a baixas frequências, como esperado. Isso significa uma melhor resistência a trilhas de roda do ligante modificado com SBS em relação ao ligante convencional.

A altas frequências, a adição de polímeros ao ligante asfáltico causa um pequeno decréscimo do módulo complexo, apresentando um melhor desempenho relacionado à trincas térmicas e fadiga do que o asfalto convencional.

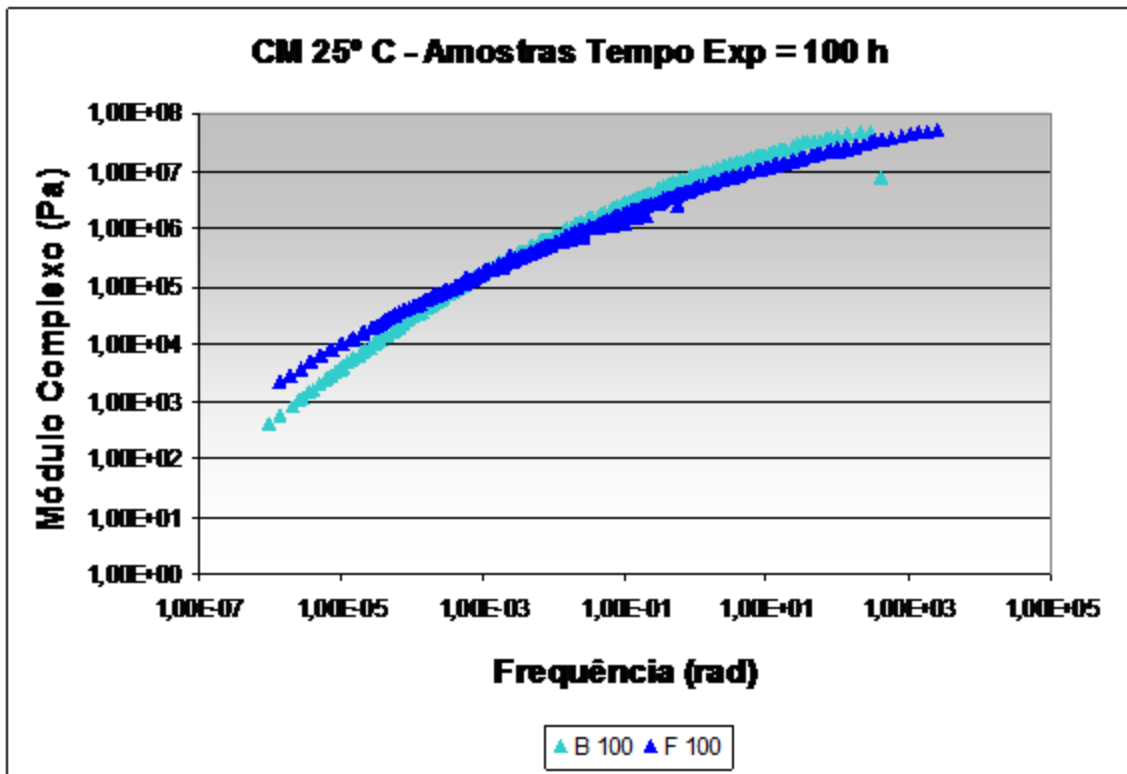


Figura VI.3 – Curva mestre de comparação dos ligantes após exposição à radiação UV por 100 horas

Comparando o comportamento do ângulo de fase, foi observado que a adição de polímero ao ligante produziu um decréscimo no ângulo de fase (Ruan et. al., 2003), significando aumento da elasticidade devido a adição de polímero. Para as amostras de CAP e CAP modificado por polímero, o processo de envelhecimento diminuiu o ângulo de fase. (Figura VI.4 a Figura VI.6).

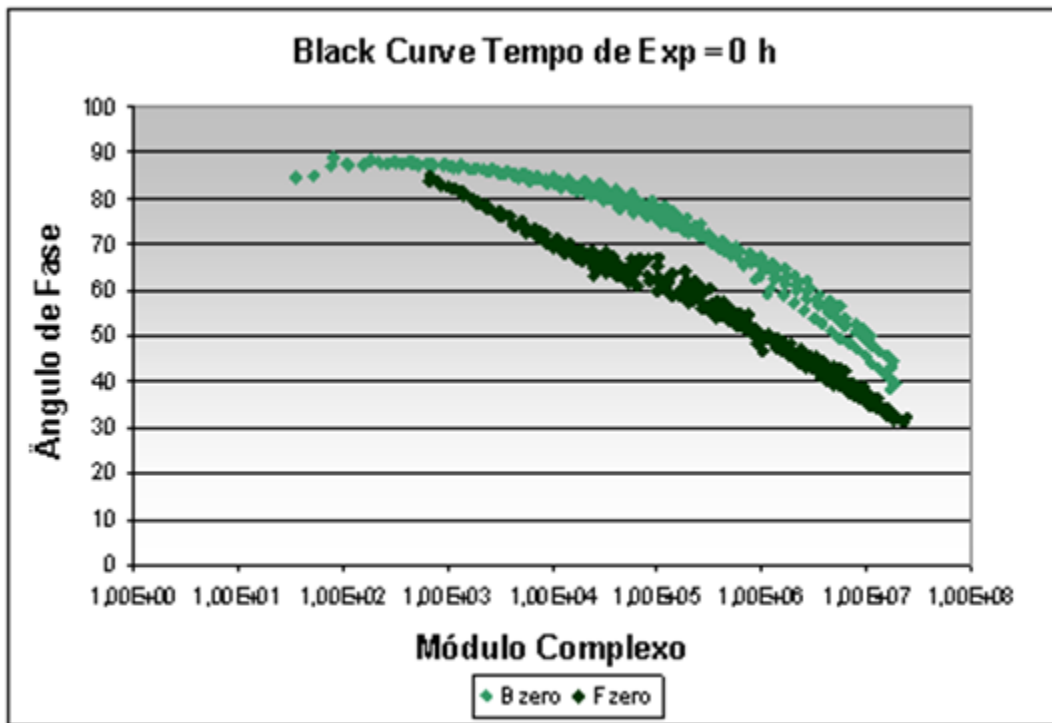


Figura VI.4 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado antes da exposição à radiação solar

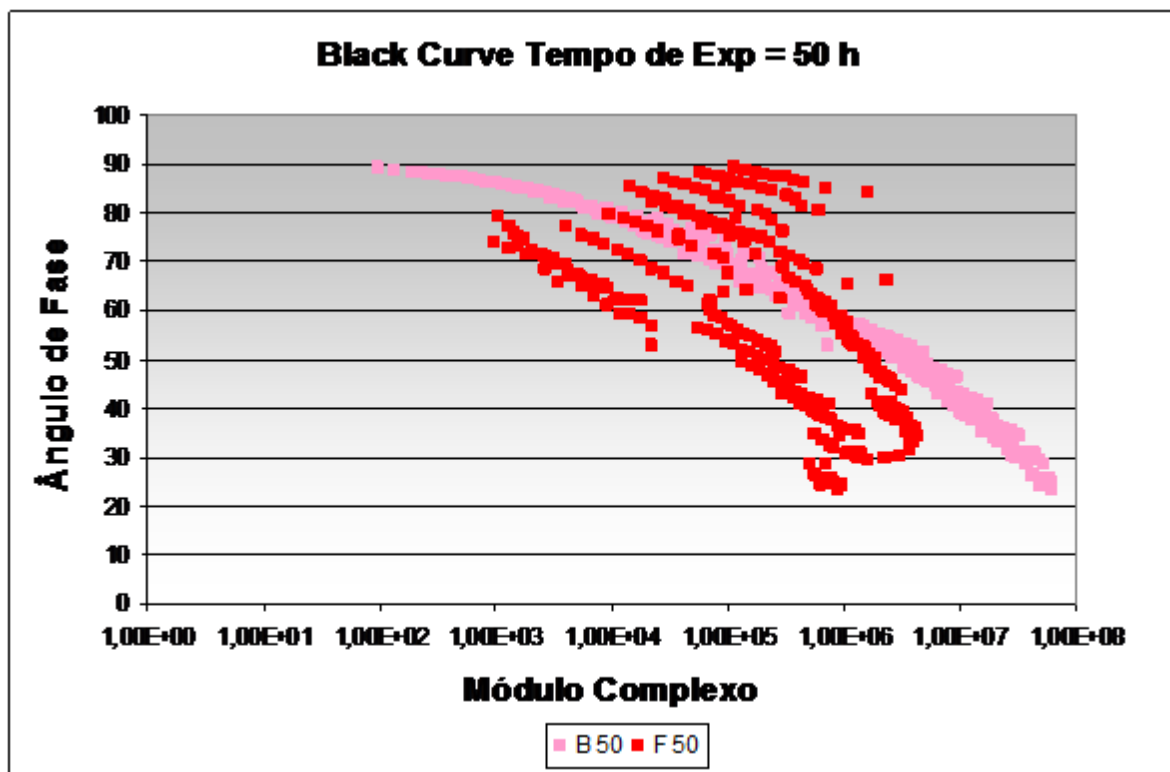


Figura VI.5 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado por SBS após 50 horas de exposição à radiação solar

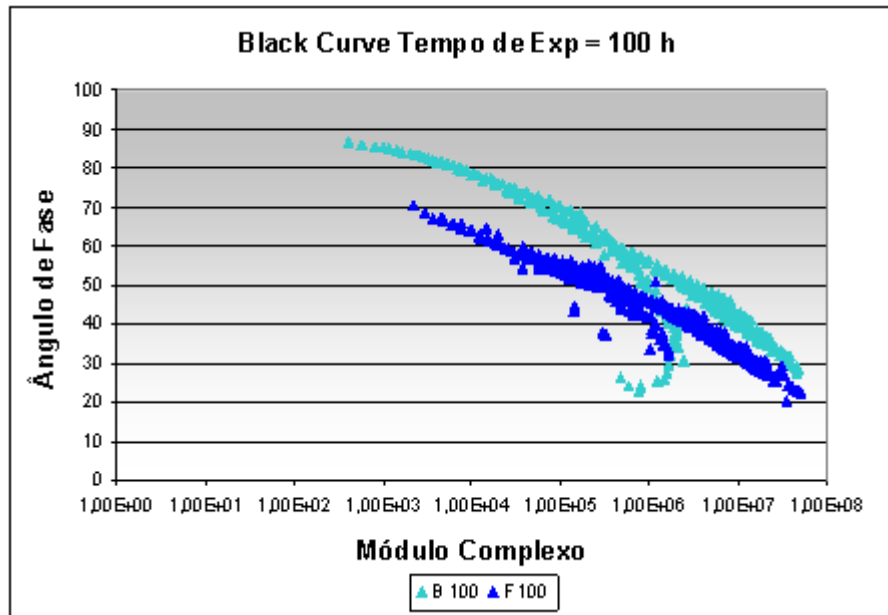


Figura VI.6 – Espaço de Black dos ligantes convencional e modificado após 100 horas de exposição à radiação solar

Nas Figuras VI.7 e VI.8 são apresentadas as evoluções do comportamento do módulo complexo ao longo do envelhecimento do ligante convencional e modificado por SBS, respectivamente.

A baixas frequências (de 10^{-6} a 10^2 rad) o cimento asfáltico envelhecido apresentou maiores valores de módulo complexo à medida que as amostras eram envelhecidas por mais tempo na câmara de intemperismo.

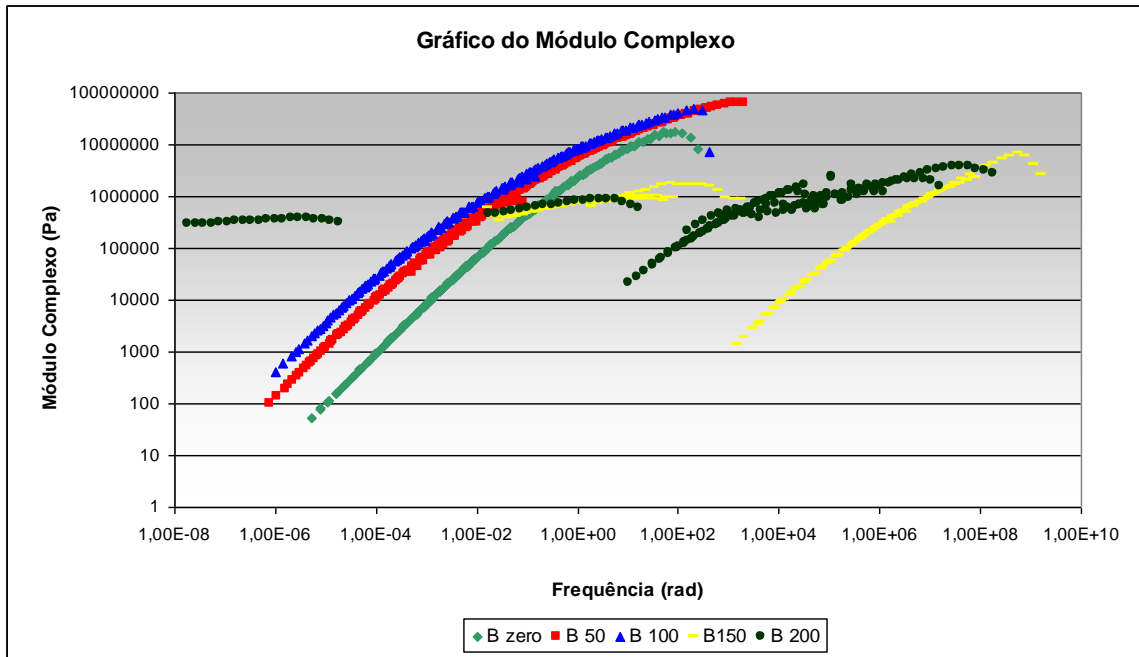


Figura VI.7 – Curvas mestre de comparação do ligante convencional exposto por 50, 100, 150 e 200 horas

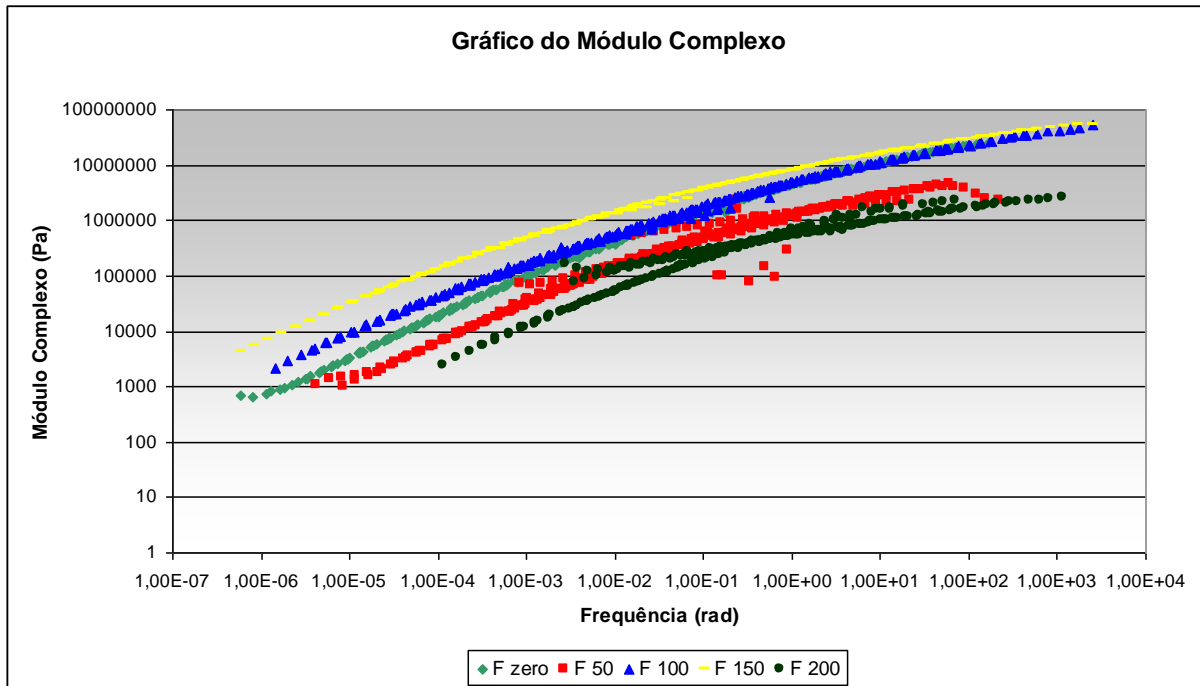


Figura VI.8 – Curvas mestre de comparação do ligante modificado por SBS, exposto por 50, 100, 150 e 200 horas

No caso do ligante modificado com polímero SBS, os maiores valores do módulo complexo foram obtidos para as amostras envelhecidas por 150 horas, e os menores valores foram observados para as amostras envelhecidas por 200 horas.

Nas Figuras VI.9 e VI.10 é apresentada a evolução dos espaços de Black para o ligante convencional e modificado por SBS, respectivamente.

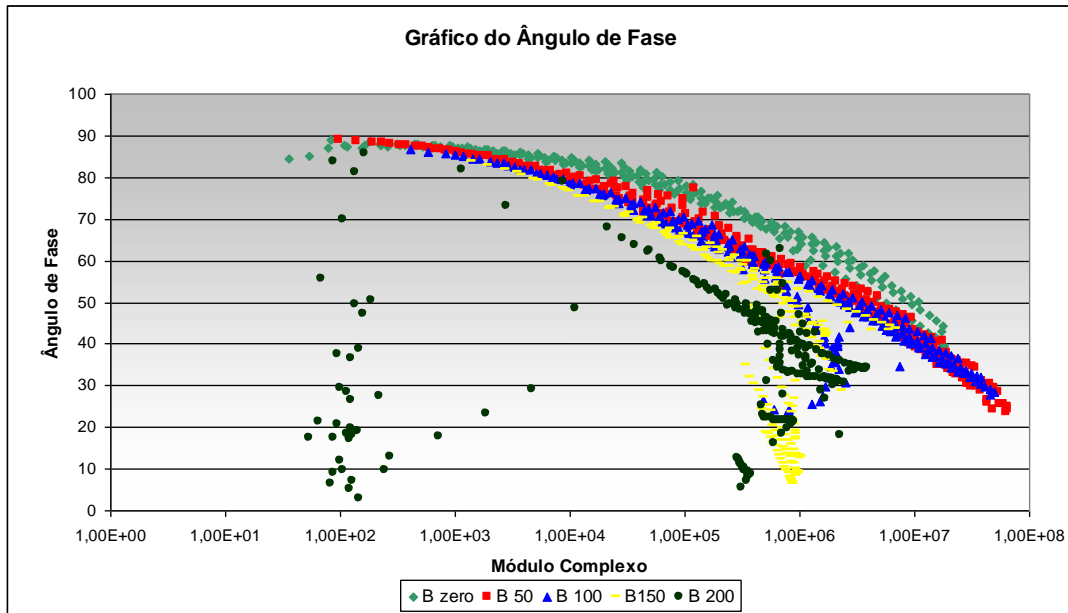


Figura VI.9 – Espaço de Black do ligante convencional nos seus diversos tempos de envelhecimento

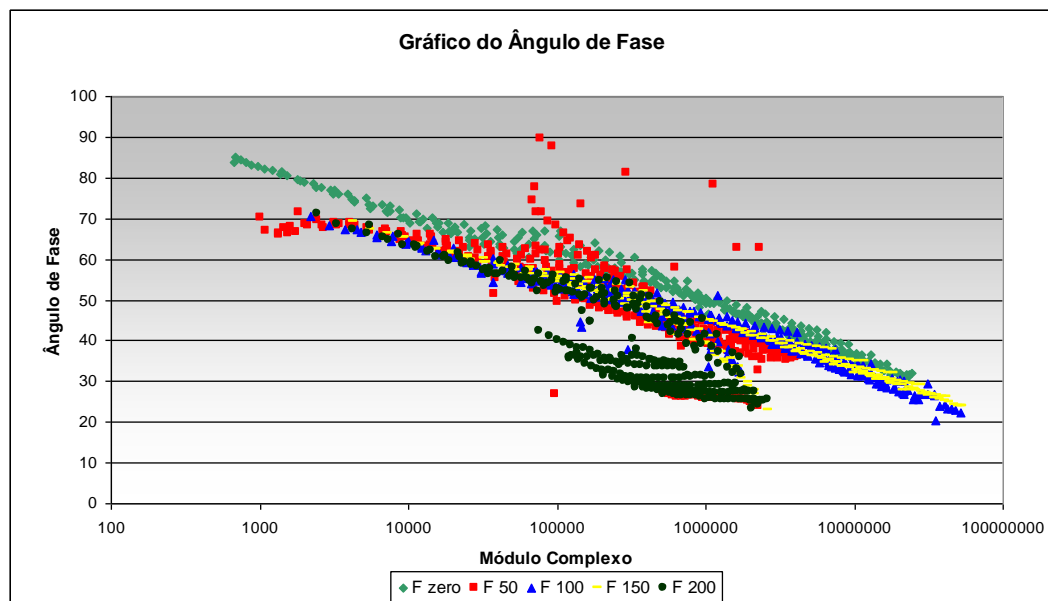


Figura VI.10 – Espaço de Black dos ligantes modificados por SBS em seus diversos tempos de envelhecimento

As amostras envelhecidas por 150 e 200 horas ficaram tão endurecidas que os resultados reológicos obtidos pela DSR podem não representar o verdadeiro comportamento destas amostras. É provável que após 150 horas de envelhecimento, o ligante tenha perdido suas características viscoelásticas e não

respondam mais ao teste reológico como esperado. A razão física deste fato está na aparência das amostras, que se tornaram quebradiças ao serem manipuladas, produzindo pó. Os asfaltos, quando produzidos por sopragem e que são destinados a impermeabilização, revestimentos e isolamentos elétricos, também se tornam quebradiços sob altas tensões de cisalhamento da mesma forma que o asfalto envelhecido por 150 e 200 horas na câmara de intemperismo. Esses resultados não serão considerados neste estudo.

VI.4 CONCLUSÃO

A adição de SBS ao ligante convencional aumentou o módulo complexo do ligante convencional antes do envelhecimento, propiciando uma resistência maior à formação de trilhas de roda.

Para amostras envelhecidas por 100 horas, o ligante modificado por SBS apresentou um valor do módulo complexo mais elevado do que o do ligante convencional, como esperado.

A altas frequências, a adição de polímero ao ligante asfáltico causou um ligeiro decréscimo no módulo complexo. Esse comportamento foi observado em amostras antes do processo de envelhecimento e após 100 horas de exposição. Esse decréscimo significa uma resistência maior à fadiga do ligante convencional comparado ao ligante modificado por SBS.

No caso do ligante asfáltico convencional, a baixas frequências (de 10^{-6} a 10^2 rad), os ligantes envelhecidos por 50h e 100 h apresentaram um módulo complexo maior do que os dos ligantes antes do envelhecimento, mostrando uma maior resistência à trilha de roda que o ligante virgem (Bzero).

Tanto para o ligante convencional como para o modificado por SBS, o processo de envelhecimento diminuiu o ângulo de fase. Esse processo de envelhecimento tornou os ligantes asfálticos mais resistentes à formação de trilhas de roda.

O método empregado ainda não é regulamentado pela ASTM, sendo que á baixas temperaturas existem problemas, havendo necessidade de melhorar resolução e alterar o software do reômetro.

VII AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO SOLAR DE LIGANTE ASFÁLTICO UTILIZANDO ANÁLISE ELEMENTAR E ANÁLISE TÉRMICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA

VII.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo avalia as propriedades do envelhecimento de um ligante convencional após o envelhecimento ocorrido em ensaios de RTFOT e intemperismo utilizando-se testes reológicos e análise térmica acoplada à espectrometria de massa.

A análise térmica acoplada à espectrometria de massa TG/MS permite a detecção em tempo real das espécies gasosas liberadas durante a decomposição térmica de amostras sólidas. Ao serem liberadas espécies gasosas simultaneamente, a correta identificação dos componentes pode ser dificultada, uma vez que os espectros de massa armazenados apresentam a soma dos padrões de todas as espécies (Ischia, et al., 2007). Não foram encontradas referências para caracterização de ligantes asfálticos por TG/MS. No entanto, é uma técnica bastante útil para avaliar o ligante asfáltico ao longo do processo de envelhecimento através das moléculas liberadas durante a decomposição térmica.

VII.2 EXPERIMENTAL

Placas de granito foram pintadas com um filme de 0,6 mm de espessura de ligante para simular a espessura do recobrimento do ligante sobre o material pétreo (AFNOR, NF THAT IN 11 341) na mistura asfáltica. Essas placas foram expostas à lâmpada de arco xenônio, temperatura de 60°C e umidade (ASTM D4798 – 08) em uma câmara de intemperismo marca Q-Sun. As amostras foram expostas por 50, 100, 150 e 200 horas.

As propriedades reológicas de cisalhamento dinâmico foram medidas, conforme procedimento do capítulo VI, seção VI.2. A análise FTIR foi efetuada conforme procedimento do capítulo IV, seção IV.2.

A termogravimetria acoplada à espectrometria de massa (TG/MS) foi realizada em um equipamento NETZSCH modelo STA 449 F3. Foram utilizadas 20 mg de material por amostra sob um fluxo de argônio de 20 mL/min. A razão de aquecimento foi de 10°C/min até 900°C.

É importante salientar que as amostras submetidas ao ensaio de módulo complexo não foram submetidas ao RTFOT e sim, somente ao intemperismo. O ensaio de RTFOT foi implementado para simular o envelhecimento sofrido durante o processo de usinagem da mistura asfáltica. É esperado que o tempo de indução oxidativo obtido pelo ensaio de módulo complexo seja maior do que o obtido após o RTFOT e intemperismo, que seriam mais agressivos.

VII.3 RESULTADOS

Após exposição na câmara de intemperismo, o ligante ficou mais quebradiço. A baixas frequências e altas temperaturas houve uma descontinuidade do módulo complexo e do ângulo de fase que podem ser explicadas pela perda de suas propriedades adesivas como pode ser observado nas Figuras VII.1 e VII.2. A Figura VII.1 apresenta um deslocamento para a direita da curva e também menores valores de módulo complexo para regiões de baixas frequências ou altas temperaturas, indicando que o envelhecimento alterou o comportamento do ligante que apresentou uma menor resistência à formação de trilhas de roda.

A diminuição do ângulo de fase corrobora o fato do ligante ter se tornado mais elástico.

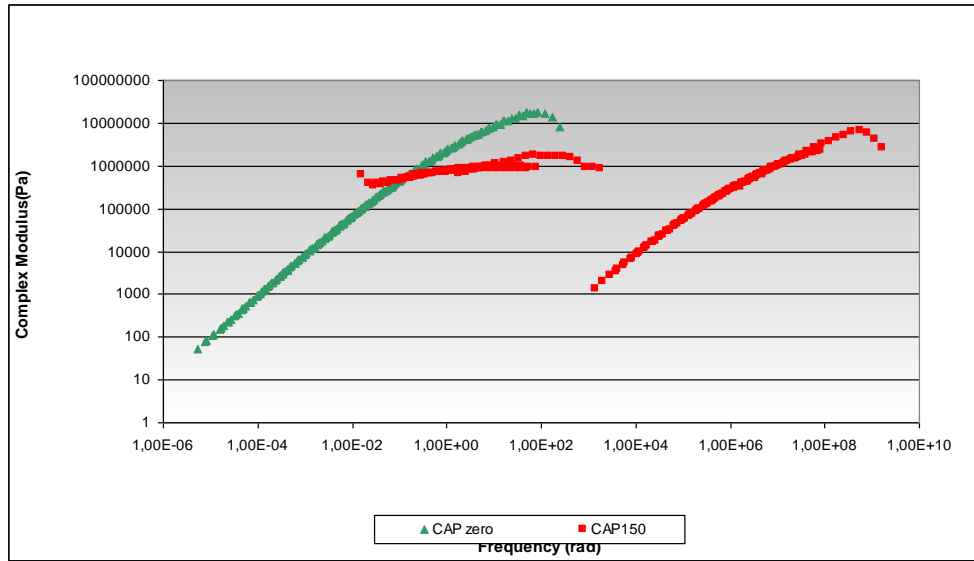


Figura VII.1 – Curva mestra do ligante convencional envelhecido por 0 a 150 horas em câmara de intemperismo

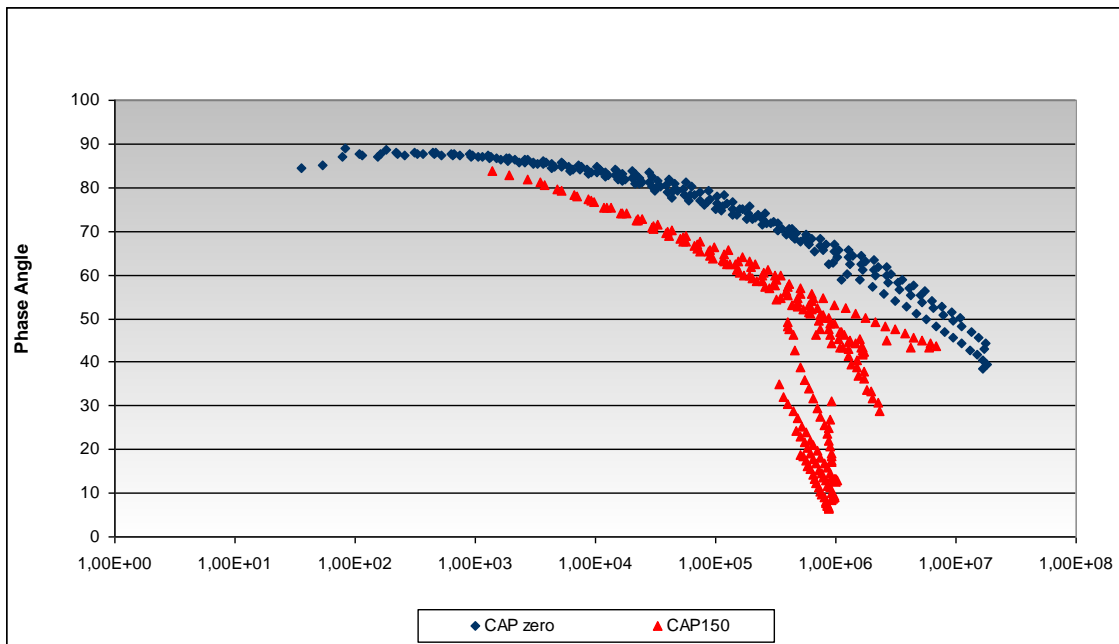


Figura VII.2 – Ângulo de fase de ligante convencional envelhecido por 0 a 150 horas em câmara de intemperismo

O índice carbonila, obtido pelo ensaio de FTIR, apresenta dois picos: a 40 e 150 horas de exposição na câmara de intemperismo, conforme Figura VII.3. Esse comportamento indica que houve oxidação das amostras em duas etapas do processo de envelhecimento. A primeira etapa deve-se ao aumento de asfaltenos e à diminuição das resinas como maltenos e aromáticos. A segunda etapa pode ser provavelmente devido à destruição parcial do ligante (Ramon et. al., 2003), ou por um processo de aromatização.

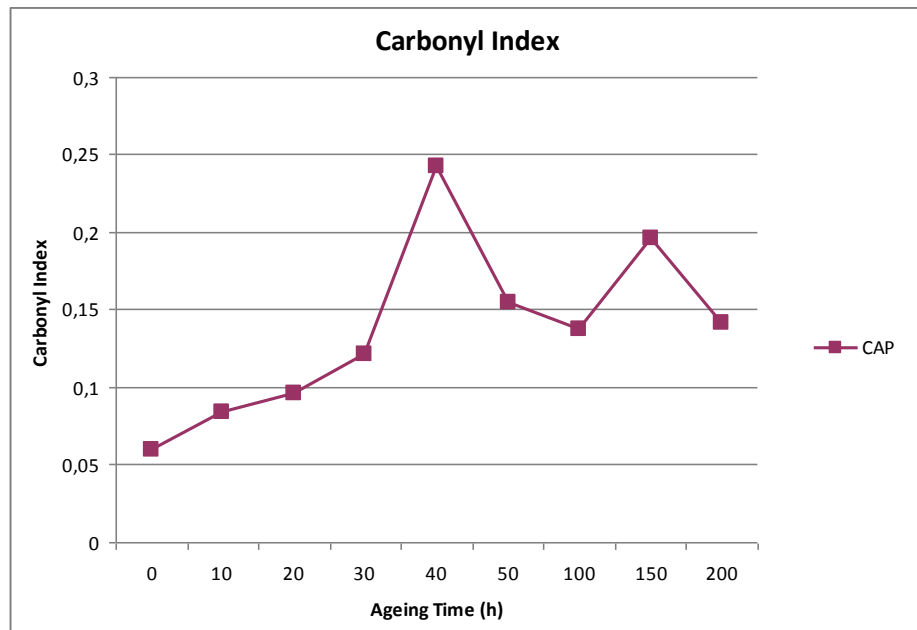


Figura VII.3 – Índice carbonila das amostras envelhecidas por RTFOT e câmara de intemperismo de 10 a 200 horas

A Tabela VII.1 apresenta os resultados da análise elementar do ligante asfáltico antes e após diversos tempos de envelhecimento. É importante observar que a razão oxigênio /carbono aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento, indicando a ocorrência do processo de oxidação.

Tabela VII.1 – Análise elementar do ligante asfáltico envelhecido por diferentes períodos e razão O/C para cada amostra

Amostra	Carbono /%	Hidrogenio /%	Nitrogenio /%	Oxigenio + Enxofre/%	RazãoO/C
Cap0h	86,3	11,6	1,0	1,1	0,00960
Cap50h	85,7	11,4	1,0	1,9	0,01660
Cap100h	84,9	11,5	1,0	2,6	0,02300
Cap 150h	85,0	11,5	0,9	2,6	0,02300

Na Figura VII.4 é observada a taxa de O/C versus tempo em horas de envelhecimento das amostras de asfalto convencional. Após 50 horas de envelhecimento a taxa de O/C aumentou 77%, após 100 horas mais 43% e aos 150 horas , estabilizou-se.

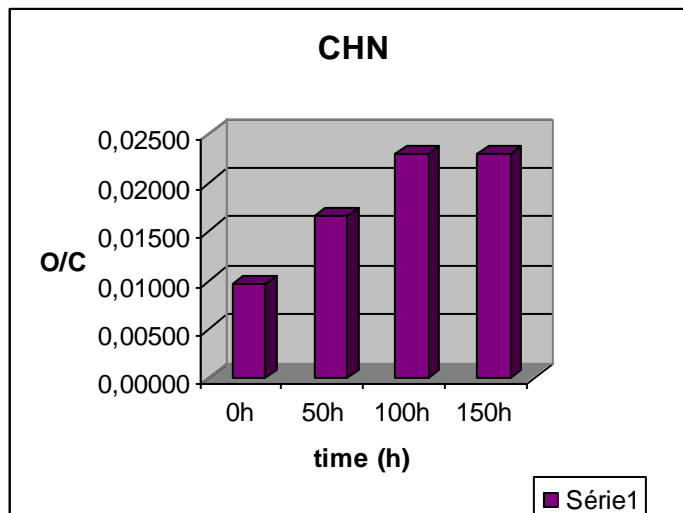


Figura VII.4 – Razão Oxigênio/Carbono para ligantes envelhecidos por diferentes tempos

Amostras de ligante asfáltico antes do envelhecimento e após 150 horas foram submetidas à análise de TG-MS. A Figura VII.5 mostra o perfil de decomposição das 2 amostras até mais de 800°C sob atmosfera inerte.

É possível observar na Figura VII.5 que a decomposição das amostras Cap 0h e Cap150h apresentaram perfis similares, ambas caracterizadas por uma única intensa perda de massa por volta de 350 - 550°C. No entanto, a quantidade de resíduo ao final da decomposição é diferente para as duas amostras. O resíduo da amostra não envelhecida é superior (17%) ao da envelhecida (6%). Apesar da curva TG para a amostra do ligante envelhecido 150h apresentar maior perda de massa, a curva DTG para a mesma amostra indica que a decomposição da amostra não envelhecida é mais rápida.

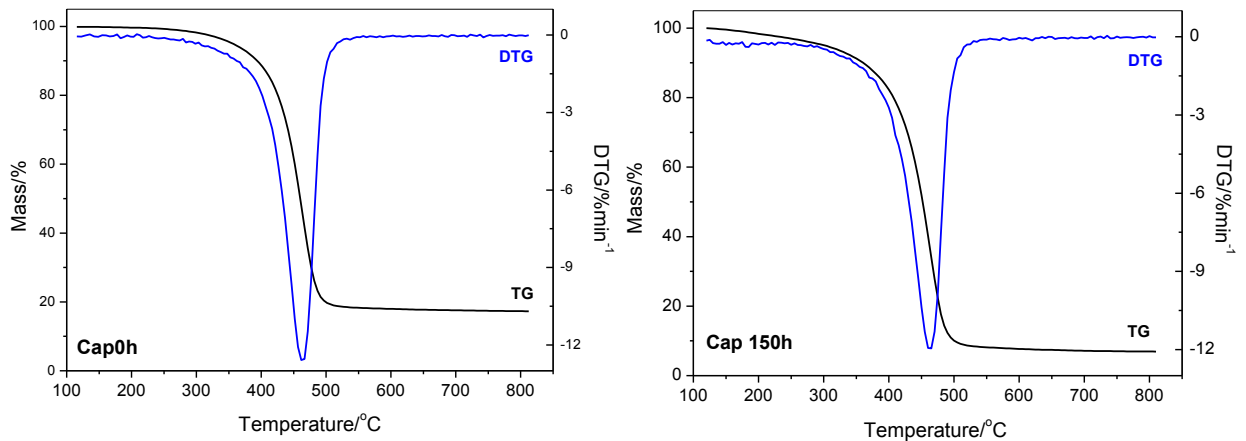


Figura VII.5 – Análise Térmica do ligante asfáltico não envelhecido (CAP 0h) e envelhecido por 150 h (CAP 150 h)

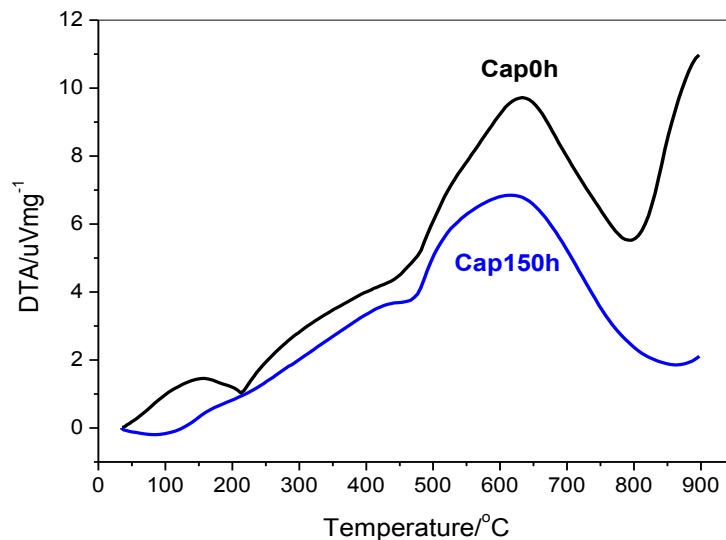


Figura VII.6 – DTA do ligante asfáltico não envelhecido (Cap0h) e do ligante envelhecido por 150 h (Cap150h)

A Figura VII.6 mostra uma superposição das curvas de análise térmica diferencial (DTA) para as duas amostras estudadas. Os ligantes apresentaram um evento exotérmico na faixa de temperatura entre 400 e 600° C devido à degradação das amostras, confirmando os resultados da TG e DTG. A amostra de ligante não envelhecido provavelmente liberou maior quantidade de calor durante a degradação. A amostra envelhecida 150 horas liberou menos quantidade de calor no processo.

A análise de espectrometria de massa das espécies liberadas gerou curvas da corrente total de íons (TIC) das amostras de ligante não envelhecido e envelhecido por 150h apresentadas na Figura VII.7.

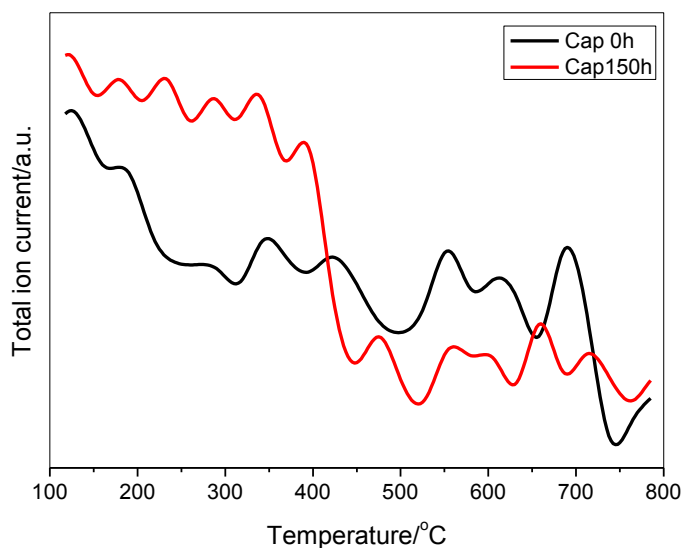


Figura VII.7 – Curvas de corrente total de íons (TIC) das fases gasosas dos envolvidos na análise de TG-MS das amostras ligante não envelhecido e envelhecido 150 horas

As duas amostras apresentam comportamentos completamente diferentes de TIC, sugerindo que os produtos de suas decomposições são diferentes ou que possuem diferentes arranjos dentro do material. A amostra de ligante não envelhecido apresenta um perfil contínuo de TIC. A amostra envelhecida 150h, no entanto, apresenta 2 comportamentos distintos: (i) a temperaturas abaixo de 400°C e (ii) a temperaturas acima de 400°C. É importante enfatizar que a decomposição ocorre ao mesmo tempo em que o comportamento do TIC é modificado para a amostra envelhecida 150h. A diminuição da quantidade de gás evoluído após a decomposição pode ser relacionado ao fato de que o ligante envelhecido 150 h parece possuir menos moléculas de hidrocarbonetos na sua composição que são mais voláteis, como apresentado na Tabela VII.2 e Tabela VII.3. Além disso, a baixa porcentagem de resíduo formado pela amostra confirma esta sugestão, conforme Figura VII.7.

Para estudar a fração de hidrocarbonetos do ligante asfáltico pela TG-MS, foram selecionados alguns fragmentos. É bem conhecido que hidrocarbonetos liberam alguns fragmentos característicos, sendo eles: CH_3^+ , C_2H_3^+ , C_3H_5^+ , C_3H_7^+ , C_4H_7^+ , C_4H_8 , C_5H_{10} e C_7H_7^+ (Ischiaet al., 2007). A Tabela VII.2 apresenta a relação m/z correspondente a esses fragmentos e suas intensidades relativas nas duas amostras analisadas pela TG-MS.

Tabela VII.2 – Intensidades relativas dos fragmentos de hidrocarbonetos liberados pelas amostras de ligante envelhecido pelo RTFOT (CAP 0) e o envelhecido pelo RTFOT e 150h na câmara de intemperismo (CAP 150)

Fragmento	m/z	Cap0h/%*	Cap150h/%*
CH ₃ ⁺	15	81,82	54,55
C ₂ H ₃ ⁺	27	42,42	39,39
C ₃ H ₅ ⁺	41	60,61	63,64
C ₃ H ₇ ⁺	43	45,45	27,27
C ₄ H ₇ ⁺	55	12,12	12,12
C ₄ H ₈	56	15,15	9,09
C ₅ H ₁₀	70	3,03	6,06
C ₇ H ₇ ⁺	91	0	3,03

*Intensidades relativas considerando o sinal depurga(Argonio) como 100%

A amostra de ligante asfáltico que não foi envelhecida libera maior quantidade de fragmentos de hidrocarbonetos do que a amostra envelhecida por 150 horas. Os resultados da Tabela VII.2 estão de acordo com a hipótese de que o tamanho das moléculas de hidrocarbonetos presentes na composição do asfalto aumentou com o processo de envelhecimento. Este resultado está de acordo com que foi observado no Capítulo V, de que a estabilidade térmica do ligante e sua temperatura de degradação aumentaram com o envelhecimento.

Os fragmentos de hidrocarbonetos selecionados (Tabela VII.2) foram agrupados e as correntes de íons geradas pelo grupo foram comparadas entre as amostras. A Figura VII.8 apresenta os espectros dos produtos de decomposição associadas a temperaturas para as amostras de ligante não envelhecido e envelhecido 150 h obtidas pela TG-MS.

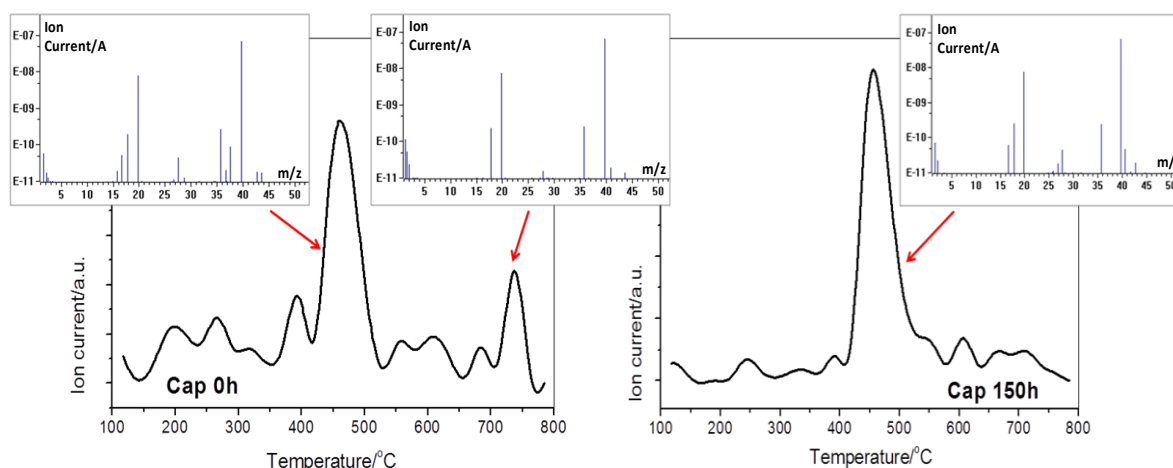


Figura VII.8 – Curvas de corrente de íons dos gases hidrocarboneto evoluídos na análise de TG-MS das amostras não envelhecida e envelhecida por 150h

Baseado nos perfis dos espectros mostrados na Figura VII.8, é possível observar que o pico mais importante de fragmentos de hidrocarbonetos coincide com o mínimo da DTG por volta de 460°C (como mostrado na Figura VII.8). No entanto, diferenças significativas podem ser observadas relacionadas a outras temperaturas. A amostra Cap0h parece liberar fragmentos de hidrocarbonetos ao longo de todo o aquecimento, especialmente a 200, 270, 390 e 740°C.

Hidrogênio e algumas moléculas oxidadas foram também analisadas pela TG-MS do ligante asfáltico não envelhecido e envelhecido por 150h. Na Tabela VII.3 são apresentadas as razões m/z correspondentes aos fragmentos analisados e suas intensidades relativas para as amostras de ligante não envelhecido e envelhecido 150 h, obtidas pela TG-MS.

Tabela VII.3 – Intensidades relativas para H₂ e fragmentos oxidados liberados das amostras Cap0h e Cap150h

Fragmento	m/z	Cap0h/%*	Cap150h/%*
H ₂	2	63,64	33,33
H ₂ O	18	99,09	99,09
CO	28	84,85	90,91
CH ₃ O ⁺	31	0	6,06
CO ₂	44	62,73	63,64
CH ₃ CH ₂ O ⁺	45	3,03	21,21

*Intensidades relativas considerando o sinal de purga(Argonio) como 100%

No que diz respeito à liberação de hidrogênio, é possível observar que a amostra que foi envelhecida apenas pelo RTFOT (CAP0h) liberou o dobro de hidrogênio comparado com a amostra envelhecida 150 horas (CAP150h). Isto sugere que o processo de intemperismo desidrogena as moléculas, em outras palavras, o ligante torna-se mais oxidado. Para confirmar esta hipótese, algumas moléculas e fragmentos foram selecionados para serem analisados pela TG-MS. A Tabela VII. 3 mostra os resultados para H₂O, CO, CO₂, CH₃O⁺ e CH₃CH₂O⁺. Para todos os fragmentos oxidados, o ligante envelhecido 150 h liberou mais que o ligante não envelhecido pelo intemperismo.

VII.4 CONCLUSÃO

As seguintes conclusões foram obtidas das análises dos resultados experimentais: A razão oxigênio /carbono aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento, indicando a ocorrência do processo de oxidação. Após 50 horas de envelhecimento a taxa de oxigênio/carbono aumentou 77%, após 100 horas mais 43% e após 150 horas de teste, estabilizou-se.

A amostra de ligante asfáltico que não foi envelhecida pelo intemperismo liberou maior quantidade de fragmentos menores de hidrocarbonetos do que a amostra envelhecida por 150 horas, indicando a presença de moléculas menores nas amostras não envelhecidas pelo intemperismo.

VIII AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DO CONCRETO BETUMINOSO POR SIMULAÇÃO DA RADIAÇÃO SOLAR

VIII.1 INTRODUÇÃO

A influência da radiação solar na degradação do ligante asfáltico é conhecida desde 1822 por Niepce, mas esta influência tem sido ignorada em simulações de envelhecimento de ligante asfáltico em laboratório já que tem sido considerado que, devido ao alto coeficiente de absorção da radiação do betume, a radiação solar afeta apenas as camadas superiores do pavimento asfáltico (Airey, 2003). Mas um trabalho recente (Durrieu et al, 2007) relatou que a influência da radiação ultravioleta no envelhecimento das camadas superiores do pavimento asfáltico não pode ser ignorada já que a degradação é rápida: após 10 horas de exposição à radiação ultravioleta, o ligante asfáltico atinge níveis de oxidação similares aos atingidos após ser submetido aos testes *Pressure Ageing Vessel*, PAV, e *Rolling Thin Film Oven Test*, RTFOT, ou após um ano em serviço.

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da radiação solar no envelhecimento do ligante asfáltico no concreto betuminoso usinado a quente após exposição em câmaras com lâmpada de arco xenônio e umidade. A avaliação da degradação foi feita usando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV), seguida de análise das imagens utilizando o software de imageamento Quantikov (Pinto, 1996); (Arenas, et al., 2008), espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X.

VIII.2 EXPERIMENTAL

A pesquisa foi desenvolvida com o cimento asfáltico de petróleo - CAP 50/70 fornecido pela Petrobras - Refinaria Gabriel Passos em Betim / MG em abril de 2005, coletado pelo Laboratório de Materiais da Petrobras, e certificado por esta empresa. Para avaliar o envelhecimento por ação das intempéries foram moldados corpos de prova de Concreto Betuminoso Usinado a Quente, CBUQ, utilizando o mesmo CAP, no Laboratório de Asfalto do DER/MG – Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de Minas Gerais.

Os ensaios de intemperismo em corpos de prova de CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado a Quente, expostos à lâmpada de arco xenônio foram executados nos laboratórios da FIAT Automóveis – unidade Betim.

A análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) foi feita com espectrômetro PHILIPS PW-2400 e as amostras foram cominuídas e prensadas em pastilhas tendo como aglomerante o ácido bórico.

Foi utilizado um difratômetro de raios X (DRX) para amostras em pó PHILIPS (PANALYTICAL), com um sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00 para o ensaio de difração de raios X. A preparação das amostras de CBUQ – concreto betuminoso usinado à quente, foi feita em pilão de ágata mantendo cuidado de não moer excessivamente os grãos e colocada no porta-amostra de modo a ter uma superfície lisa para análise.

Para a preparação das amostras a serem analisadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado um metalizador Denton Vacuum modelo Desk II e foram feitas 3 camadas de metalização em ouro para evitar a volatilização do material orgânico durante o ensaio de MEV.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL modelo JSM 5410, com filamento de tungstênio, tensão 15 kV, vácuo de 10^{-4} Pascal.

As amostras de CBUQ foram expostas em câmara de intemperismo, marca Atlas CI65, realizando-se ciclos de 80 minutos: 64 min de exposição à radiação e 16 min de radiação com aspersão de água. A temperatura do corpo de prova foi de 60°C e a irradiação foi a 340 nanômetros = 0,35 w/m²; sendo usada a potência variável de 3500 a 6500 w para manter a intensidade da irradiação. As amostras foram expostas durante 2000 horas.

As micrografias eletrônicas de varredura (MEV) foram tratadas através do programa QUANTIKOV para determinar a porosidade das placas de mistura asfáltica sem e com exposição na câmara de intemperismo.

O software QUANTIKOV (Pinto, 1996) consiste de um analisador microestrutural que efetua um processamento digital das imagens, faz quantificação geométrica e gera gráficos. O Quantikov utiliza métodos próprios para a obtenção de parâmetros geométricos, combinando analisadores de imagens com métodos estereométricos de quantificação. O módulo principal implementa o método Saltykov, que assume o formato esférico para grãos e poros e o método de Jensen & Gundersen (amostragem por pontos) que não faz suposições sobre a forma geométrica dos microelementos e ainda um método próprio para a avaliação do intercepto médio de grãos com contornos descontínuos, proporcionando a visualização gráfica das medições e facilitando o seu tratamento estatístico.

VIII.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de concreto betuminoso usinado a quente após exposição em câmara com radiação de arco de xenônio apresentaram alterações visíveis em sua superfície como trincas e manchas brancas, conforme observado na Figura VIII.1.



Figura VIII.1 – Amostras de CBUQ não envelhecido (a) e envelhecido 2000 horas (b)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento ideal para analisar sistemas heterogêneos com fases minoritárias (já previamente identificadas pela difração de raios X). No caso de CBUQ, foi analisada somente a superfície e não foi feita a identificação dos elementos minoritários. A amostra, por apresentar uma superfície muito irregular, mesmo depois de três metalizações, dificultou a resolução

de imagem nas depressões, bem como o efeito de blindagem na emissão de elétrons para a microanálise usando a espectroscopia de energia dispersiva, EDS. O software não possui um programa para quantificar elementos orgânicos, porém, na análise usando EDS, foi detectado um pico predominante de carbono, desprezado para o cálculo de composição química, além de silício e alumínio. Esse resultado é coerente com o fato de que o CBUQ possui 6% de CAP, que é um composto orgânico.

As imagens geradas pela microscopia eletrônica de varredura são apresentadas nas Figuras VIII.2, VIII.3, VIII.5 e VIII.6. As Figuras VII.4 e VIII.7 apresentam os histogramas de separação de fases.

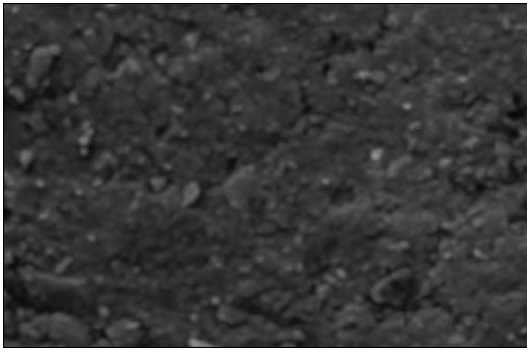


Figura VIII.2 – Micrografia do CBUQ não envelhecido

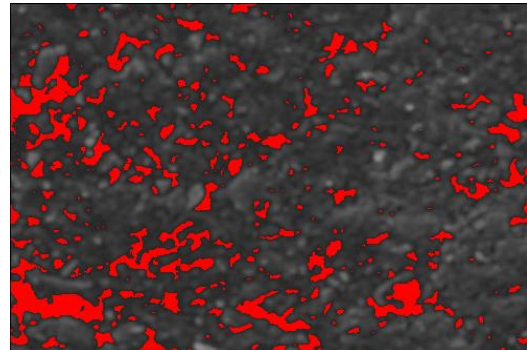


Figura VIII.3 – Micrografia da amostra analisada pelo Quantikov

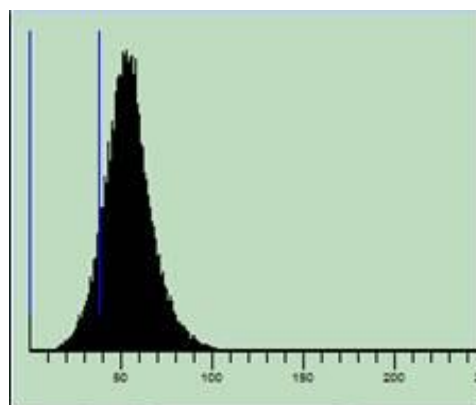


Figura VIII.4 – Histograma da separação das fases do CBUQ não envelhecido – Poros 11% e fase contínua 89%

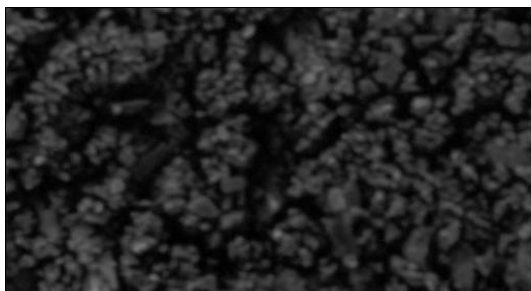


Figura VIII.5 – Micrografia do CBUQ envelhecido 2000 horas

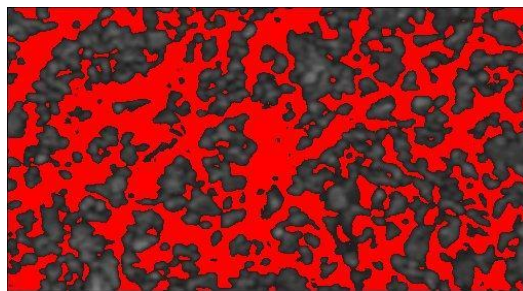
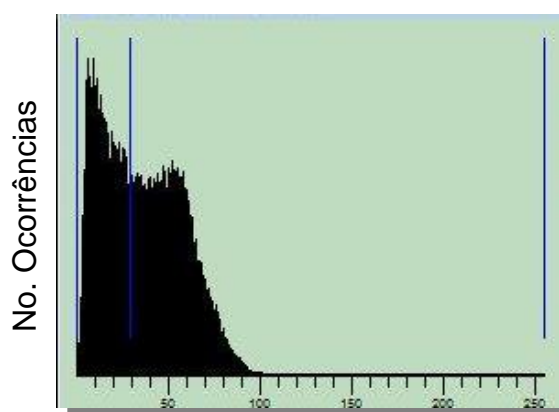


Figura VIII.6 – Micrografia da amostra analisada pelo Quantikov



Escala de cinza (0=preto e 255=branco)

Figura VIII.7 – Histograma da separação das fases do CBUQ envelhecido 2000 horas
Poros 45% e fase contínua 55%

Os histogramas apresentados pelo QUANTIKOV evidenciaram a porosidade da ordem de 10% nas amostras não envelhecidas e 45% nas amostras envelhecidas por 2000 horas. Isso pode ser explicado pelo endurecimento do ligante asfáltico devido à sua oxidação, o que faz com que haja uma degradação do mesmo, seguido do arrancamento do material mais fino do concreto provocando o início das trincas.

Pela análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), foram identificadas em ambas as amostras o teor alto de silício e oxigênio, um teor médio de alumínio, ferro e magnésio, teor baixo de potássio, cálcio, titânio, enxofre, fósforo e sódio, traços de zircônio, estrôncio, zinco, tungstênio, cobre, níquel, cobalto, manganês, cromo, bário e cloro.

A amostra CBUQ envelhecida 2000horas apresentou, além dos elementos acima, a presença de rubídeo e ítrio. Acredita-se que a presença de traços de tantos

elementos deve-se ao fato do ligante ser resíduo do processo de refinamento de petróleo. Além disso, a mistura asfáltica é composta de brita, areia lavada de rio e pó de pedra que também podem apresentar diferentes elementos. A presença de rubídio e ítrio na amostra envelhecida não tem relação com o envelhecimento, apenas evidencia a diversidade de elementos presentes nas amostras de concreto betuminoso usinado a quente.

Pela difração de raios X (DRX) tentou-se identificar uma organização molecular após o envelhecimento por 2000 horas na câmara de intemperismo, o que não foi comprovado, conforme Figuras VIII.8 e VIII.9

A organização molecular poderia resultar no surgimento de novos picos no espectro da amostra envelhecida. O espectro da mistura asfáltica antes do envelhecimento apresentou 3 picos de maior intensidade (acima de 3600 contagens), que está associado ao quartzo, biotita, $K(Mg, Fe^{2+})_3 [AlSi_3 O_{10} (OH,F)_2]$, albita, $NaAlSi_3O_8$ e microclina, $KAlSi_3O_8$. O espectro das amostras após o envelhecimento por 2000 horas apresentou um pico com intensidade acima de 3600 contagens, que está associado a fases de biotita e quartzo.

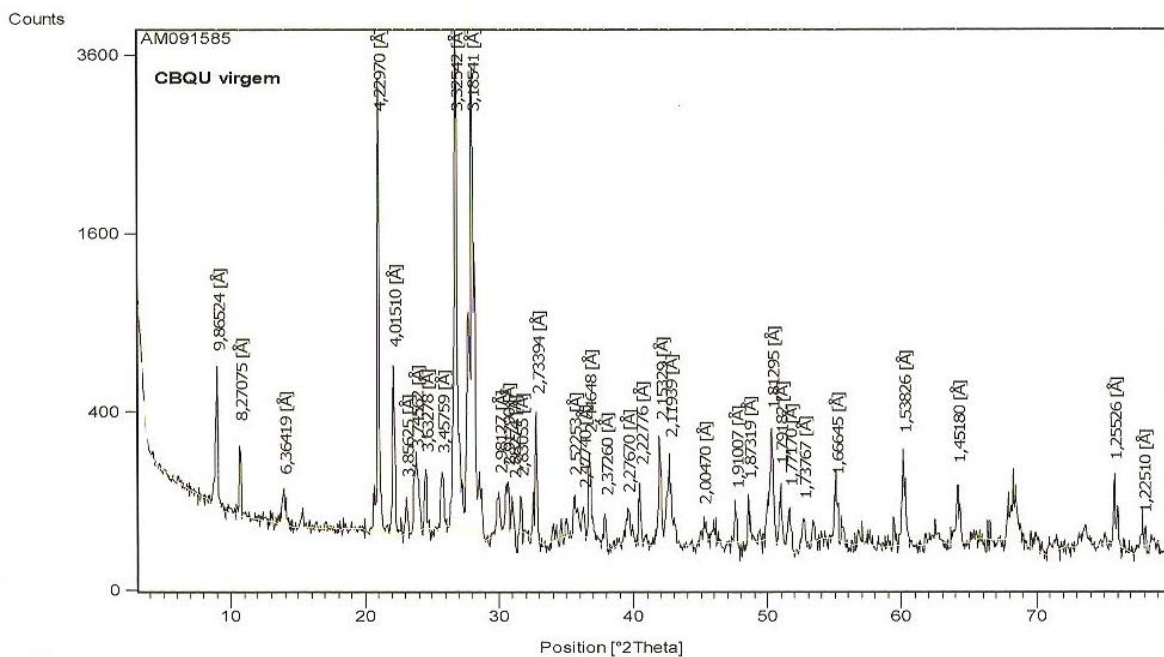


Figura VIII.8 – Difratograma (DRX) da amostra de CBUQ não envelhecido

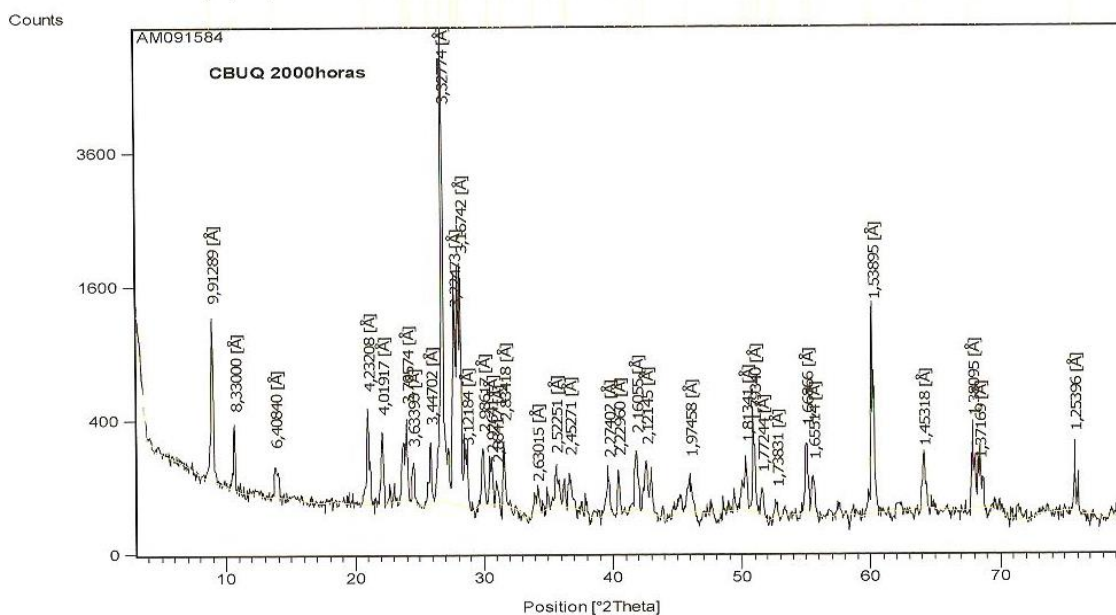


Figura VIII.9 – Difratoograma (DRX) da amostra de CBUQ com 2000 horas de exposição

VIII.4 CONCLUSÃO

As amostras de concreto betuminoso usinado a quente, após exposição em câmara com radiação de arco de xenônio, apresentaram alterações visíveis em sua superfície como trincas e manchas brancas, indicando envelhecimento do material. Foi observado o aumento de porosidade da superfície do concreto betuminoso usinado à quente provocado pelo intemperismo que torna o material mais quebradiço, favorecendo a perda de finos e o aparecimento de trincas.

As análises de imagem usando-se o software Quantikov, evidenciaram um aumento da porosidade da superfície do concreto betuminoso de 11 para 45% em consequência da degradação do ligante.

IX CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

IX.1 CONCLUSÃO

- O índice de carbonila pode ser usado como medida da degradação de ligantes asfálticos.
- A fotodegradação do ligante asfáltico gerou trincas na superfície das amostras e manchas esbranquiçadas, comportamento típico de envelhecimento de polímeros.
- A análise elementar constatou o aumento do teor de oxigênio com o envelhecimento até 100 horas de exposição, que depois se estabilizou.
- A amostra de ligante asfáltico que não foi envelhecida liberou maior quantidade de fragmentos menores de hidrocarbonetos do que a amostra envelhecida por 150 horas, indicando a presença de moléculas menores nas amostras não envelhecidas.
- O ligante envelhecido por 150 horas liberou mais fragmentos oxidados que o ligante não envelhecido.
- Após o teste de intemperismo em câmara de radiação de xenônio, a porosidade da superfície do concreto betuminoso aumentou de 11 para 45%, indicando uma tendência à formação de trincas.
- O ligante asfáltico modificado com 3,6% de SBS apresentou maior resistência à fotodegradação até 150 horas de teste, considerando o índice de carbonila. O comportamento após 150 horas dos dois ligantes foi similar.
- O resultado mais promissor foi o do ligante modificado por cal hidratada, ou seja, apresentou um aumento de 5 vezes na resistência à oxidação em relação ao ligante convencional. Em seguida apresentou-se o modificado por 1% de ácido polifosfórico, seguido do modificado por 4.5% de SBS. Em quarto lugar, veio o ligante convencional (CAP 50/70). Por último, vieram os modificados por 1,2% de RET+ 0,2% de PPA e o modificado por 1,2% de RET comercial, segundo análise do índice de carbonila.
- Quanto ao comportamento reológico, no caso do ligante asfáltico convencional, a baixas frequências, os ligantes envelhecidos por 50h e 100 h

apresentaram um módulo complexo maior do que os dos ligantes antes do envelhecimento, mostrando uma maior resistência à trilha de roda que o ligante virgem.

- A adição de SBS ao ligante convencional aumentou o módulo complexo do ligante convencional antes do envelhecimento e após 100 horas de exposição em câmara de intemperismo, aumentando a resistência à formação de trilhas de roda.
- A altas frequências, a adição de polímero ao ligante asfáltico causou um ligeiro decréscimo no módulo complexo. Esse comportamento foi observado em amostras antes do processo de envelhecimento e após 100 horas de exposição. Esse decréscimo significa uma resistência maior à fadiga do ligante convencional comparado ao ligante modificado por SBS.
- Tanto para o ligante convencional como para o modificado por SBS, o processo de envelhecimento diminuiu o ângulo de fase, aumentando a resistência do material a trincas por fadiga.

IX.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de fotodegradação em câmara de intemperismo com radiação ultravioleta e infravermelha;
- Realizar testes de intemperismo para ligantes modificados por outros polímeros, como o EVA grafitizado, SBS hidrogenado e SBS estrelado;
- Comparar o envelhecimento do asfalto borracha com as demais misturas asfálticas com ligantes modificados;
- Realizar estudos sobre a influência da cal hidratada na mitigação do envelhecimento de ligantes asfálticos, em misturas asfálticas com diferentes tipos de agregados e de ligantes;
- Construir e monitorar trechos experimentais com misturas asfálticas diversas para comparação da degradação em serviço com a exposição na câmara de intemperismo;
- Comparar o envelhecimento dos ligantes usando-se testes RTFOT+PAV com a metodologia apresentada neste trabalho.
- Realização de ensaios mecânicos de misturas asfálticas com diferentes asfaltos modificados.

X REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Airey, G.D. 2003.** State of the Art Report on Ageing Test Methods for Bituminous Pavement Materials. *The International Journal of Pavement Engineering*. 2003, Vol. 4, pp. pp 165-176.
- Airey, G.D., et al. 2008.** The influence of Aggregate, Filler and Bitumen on Asphalt Mixture Moisture Damage. *Construction and Building Materials*. 2008, Vol. 22, pp. 2015-2024.
- Albernaz, C.A.V. 1999.** *Método Simplificado de RetroAnálise de Módulos de Resiliência de Pavimentos Flexíveis a partir da Bacia de Reflexão*. Rio de Janeiro, RJ, Brasil : s.n., Junho de 1999.
- Allen, N., et al. 2004.** Thermal and Photooxidation of High Styrene-butadiene Copolymer (SBC). *Polymer Degradation and Stability*. 2004, Vol. 86, pp. 11-23.
- Allen, N.S., et al. 1998.** Ageing and Stabilization of Filled Polymers: An overview. *Polymer Degradation & Stability* . 1998.
- Apeageyi, A.K. 2011.** Laboratory Evaluation of Antioxidants for Asphalt Binders. *Construction and Building*. 2011, Vol. 75, pp. 47-53.
- Arenas, L.T., et al. 2008.** *Microporous Mesoporous Mater*. 2008, Vol. 112, p. 273.
- Asfalto, Instituto do. 2001.** Manual do Asfalto. Rio de Janeiro : Petrobras, 2001. 2001. Série do manual no. 4 (M).
- Bell, C.A. e Sosnovske, D. 1994.** Aging Binder Validation. *Strategic Highway Research Programm- National Research Council*. 1994.
- Bernucci, L.B., et al. 2008.** *Pavimentação Asfáltica- Formação Básica para Engenheiros*. Rio de Janeiro : Petrobrás:Abeda, 2008.
- Bock, A.L., et al. 2009.** Estudo Laboratorial sobre os Efeitos de Diferentes Formas de Adição de cal a Concreto Asfáltico. *Teoria e Prática na Engenharia Civil*. 2009, Vol. 14, pp. 59-60.
- Brion, B. e Brûlé, B. 1986.** *Études des Melanges Bitume-Polymère: Composition, Structure, Propriétés*. Paris, France : LCPC, 1986. Report PC-6.
- Brown, M.E. 2001.** *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2001.

- Brûlé, B, Brion, Y e Tanguy, A. 1988.** Paving Asphalt Polymer Blends: Relationships between Composition, Structure and Properties. *Asphalt Paving Technology: proc. Assoc. of Asphalt Paving Technologists*. 1988.
- Castro, S.R. e Botaro, V.R. 2004.** *Modificação de Misturas Asfálticas: Empregos de Polímeros Recicláveis e melhoria das Condições de Pavimentação das Estradas de Minas Gerais*. Ouro Preto : Dequi-UFOP, 2004.
- Claudy, P., et al. 1993.** Using Thermalanalytical Methods to Characterize Bitumen Structure. *Eurobitume*. Stockholm : s.n., 1993.
- Corbett, L.W. e Petrossi, U. 1978.** Differences in Distillation and solvent separated Asphalt Residuaing. *Eng. Chem. Eng. Prod. Res. Dev.* 1978, Vol. 17, pp. 342- 346.
- Cortizo, M. S., et al. 2004.** *Polymer Degradation and Stability*. 2004, Vol. 86, pp. 275-282.
- **2004.** Effect of the Thermal Degradation of SBS Copolymer During the Aging of Modified Asphalts. *Polymer Degradation Stability*. 2004, Vol. v.86, pp. pp 275-282.
- Demirci, E. e Winkler, A. 2009.** Condensation and Desorption of Nickel Tetra-Carbonyl on Cu. *Surface Science*. 2009, pp. 3068-3071.
- Durrieu, F., Farcas, F. e Mouillet, V. 2006.** The Influence of UV Aging of a SBS Modified Bitumen: Comparison between laboratory and on site aging. *Fuel*. 2006, Vol. 86, pp. 1446-1451.
- Edge, M., et al. 1996.** Characterization of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters-I:yellowing of poly(ethylene terephthalate). *Polymer degradation and Stability*. 1996, Vol. vol53, pp. pp 141-151.
- Edwards, Y., Tasdemir, Y. e Isacson, U. 2006.** Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220 - Low Temperature. *Fuel*. 2006, Vol. 85, pp. 989-997.
- Ferry, J.D. 1980.** *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York : Wiley & Sons, 1980.
- Filippis, D. e Giavarini, C., Scarsella, M. 1996.** An Integegrated Process of Stabilization and Upgrading of Residues and Bitumens. *Fuel Science and Technology International*. 1996, Vol. 14, pp. 821-838.
- Filippis, D., Giavarini, C. e M., Scarsella. 1994.** Improving the Aging Resistance of Straigh-run Bitumensby Addition of Phosphorus Compounds. *Fuel*. 1994, Vol. 74, pp. 836-841.

- Filippis, D.; Giavarini, C.; Scarsella, M. 1994.** Stabilization and Partial Deasphalting of Thermal Residues by Chemical Treatment. *Energy & Fuels*. 1994, Vol. V.8, pp. 141-146.
- Goodrich, J.L. 1986.** Asphalt Composition Tests: their Application and Relation to Field Performance. *Annual Meeting of Transport Research board*. 1986.
- Grande, W.R., et al. 2008.** Efeitos da Cal Hidratada e do Ácido Polifosfórico na Suscetibilidade Térmica de Misturas Asfálticas Densas . *Universidade de São Paulo SP - Escola de Engenharia de São Carlos*. 2008.
- Harper, C.A. 2002.** *Handbook of Plastics Elastomers and Composites* . New York : McGraw-Hill, 2002.
- HB.J. e olland.**
- Herrington, P.R. e Ball, G.F.A. 1996.** Temperature Dependence of Asphalt Oxidation Mechanism. *Fuel*. 1996, Vol. 75, pp. 1129-1131.
- Holland, B.J. e Hay, J.N. 2002.** The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis - FTIR Spectroscopy . *Polymer*. 2002, Vol. 43, pp. 1835-1847.
- Huet, J. 1998.** Spectrographie Infrarouge et Composition Chimique Globale des Bitumes en Cours Dévolution dans des Sections Routières Experimentales. *Centre des recherches Routières*. Belgique : s.n., 1998.
- I.A.I, Tonial. 2001.** Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltica na Vida de Fadiga dos Pavimentos . *Dissertação de Mestrado- Coppe- UFRJ*. Rio de Janeiro : s.n., 2001.
- Ischia, M., et al. 2007.** Pyrolysis Study of Sewage Sludge by TG-MS and TG-CG-MS coupled Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007, Vol. 87, pp. 567-574.
- Jin, H., et al. 2002.** Properties of Polystyrene-modified Asphalt through Dynamic Vulcanization. *Polymer Testing*. 2002, pp. 633-640.
- Jones, D.R., et al. 1993.** *Strategic Highway Research Program Materials*. s.l. : US/Mountain, 1993.
- Jongpier, R. e Kuilman, B. 1970.** The Dynamic Shear Modulus of Bitumens as Function of Frequency and Temperature. *Rheol. Acta*. 1970, Vol. 9, pp. 102-111.
- Kanabar, A. 2010.** Physical and Chemical Aging Behaviour of Asphalt Cements from Two Northern Ontario Pavement Trials. *Tese: Queen's University*. Kingston, Ontario, CA : s.n., 2010.

- Kelly, K.P. e Butler, J.R. 1999.** *Method of Preparation of Stable Bitumen Polymer Compositions. 6 180 697 US*, 1999. Fina Technology.
- Kister, J., Pieri, N. e Germanaud, L. 1993.** *Eurobitume Congress*. 1993. Vol. 1A, pp. 46-50.
- Lamontagne, J., et al. 2001.** Comparison by Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Different Ageing Techniques: Application to Road Bitumens. *Fuel*. 2001, Vol. 80, pp. 483-488.
- Leite, L.F.M. 2004.** Efeito do Ácido Polifosfórico no Desempenho dos Ligantes. *XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*. Florianópolis : s.n., 2004.
- **1999.** Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero. *Tese Doutorado - Universidade Federal do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro : s.n., 1999.
- Leite, L.F.M., et al. 1996.** Utilização da análise térmica na avaliação do desempenho de ligantes asfálticos quanto à suscetibilidade térmica e ao endurecimento a baixas temperatura. *13º Encontro de Asfalto*. Rio de Janeiro : IBP, 1996.
- Lesueur, D., et al. 1997.** Relationships between the Structure and the Mechanical Properties of Paving Grade Asphalt Cements. *Journal of the Association Asphalt Paving Technologists*. 1997, Vol. 66, pp. 486-519.
- Lu, X e Isacson, U. 2001.** Modification of Road Bitumens with Thermoplastic Polymers. *Polymer Testing*. 2001, Vol. 20, pp. 77-86.
- Martin, J.V. e Baumgardner, G. 2006.** A new Method to Procedure Polymer Asphalt with Crumb Rubber and Polyphosphoric Acid, Combining Recycling and Performance. *Asphalt Rubber Proceedings*. 2006, pp. 903-930.
- Masson, J.F. e Collins, P. 2009.** FTIR Study of the Reaction of Polyphosphoric Acid and Model Bitumen Sulfur Compounds. *Energy and Fuels*. 2009, Vol. 23, pp. 440-442.
- Masson, J.F., et al. 2003.** Thermodynamics, Phase Diagrams and Stability of Bitumen Polymer Blends. *Energy and Fuels*. 2003, Vol. 17, pp. 714-724.
- 1999.** *Method of Preparation of Stable Bitumen polymer Compositions. 6 180 697* United States, 1999. Fine Technology.
- Mirza, M.W. e Witczak, M.W. 1995.** Development of a Global Aging System for Short and Long Term of Asphalts Cements. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. 1995, Vol. 64.

- Mohammad, L. N., et al. 2000.** Mechanist Evaluation of Hydrated Lime in HMA Mixtures. *Transportation Research Board*. 2000.
- Mohammad, L., et al. 2008.** Mechanistic Properties of Hot-mix Asphalt Mixtures Containing Hydrated Lime. *Transportation Research Record*. 2008, Vol. 2051, pp. 49-63.
- Moore, E.W., Crowe, C.W. e Hendrickson, A.R. 1965.** Formation Effect and Preventions of Asphaltene Sludges during Stimulations Treatements. *Journal of Petroleum Technology*. 1965, pp. 1023-1028.
- Moreau, R.J. e Sorensen, E.J. 2007.** Classical Carbonyl Reactivity enables a Short Synthesis of the core Structure of Acutumine. *Tetrahedron*. 2007, Vol. 63, pp. 6446-6453.
- Mouillet, V., Farcas, F. e Besson, S. 2008.** Ageing by UV Radiation of an Elastomer Modified Bitumen. *Fuel*. 2008, Vol. 87, pp. 2408- 2419.
- Murgich, J., Rodrigues, J. e Array, Y. 1995.** Asphaltene and Wax Deposition. *International Symposium on Colloidal Chemistry in Oil Production*. Rio de Janeiro : s.n., 1995.
- Negrão, Douglas Polcaro 2005** Congresso Ibero-Latinoamericano del Asfalto *Asfalto Modificado com o Terpolímero Elastomérico Reativo (RET)* San Jose
- Orange, G., Dupuis, D. e Martin, J.V. 2004.** Chemical Modification of Bitumen Throught Polyphosphoric Acid: Properties-microstructure Relationship. *3rd. Eurasphalt & Eurobitume Congress*. Viena : s.n., 2004. pp. 733-745.
- Ouyang, C., et al. 2006.** Improving the Aging resistance of SBS tri-block Copolymer Modified Asphalt by Addition of Antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, Vol. 91, pp. 795-804.
- Petersen, J., Plancher, H. e Harnsberger, P. 1987.** Lime Treatment of Asphalt to Reduce Age Hardening and Improve Flow Properties. *Journal Association of Asphalt Paving Technologists*. 1987, Vol. 56, pp. 632-656.
- Petersen, J.C. 1984.** Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of Art. *Transport Res. Record*. 1984.
- Pinto, L.C.M. 1996.** Quantikov- Um analisador Microestrutural para o Ambiente Windows. *Tese de Doutorado- Universidade de São paulo-USP-IPEN*. São Paulo : s.n., 1996. Vol. 334.
- Pinto, S. e Preussler, E. 2002.** *Pavimentação Rodoviária- Conceitos Fundamentais sobre Pavimentos Flexíveis*. Rio de janeiro : Copiarte, 2002.

Reis, R.M.M.

Reis, R.M.M. e Santo, N.R.E. 1999. *Tecnologia de Ponta para prolongar a vida dos pavimentos asfálticos.* São Paulo : Ipiranga Asfaltos, 1999.

Ruan, V., Davison, R.R. e Gover, C.J. 2003. Oxidation and Viscosity Hardening of Polymer Modified Asphalts. *Energy & Fuels.* 2003, Vol. 17, pp. 991-998.

Ruan, Y., Davison, R.R. e Glover, C.J. 2003. The Effect of Long-term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts. *Fuel.* 2003, pp. V. 82 pp 1763 -1773.

Sengul, C.E., et al. 2012. Hydrated Lime Treatment of Asphalt Concrete to Increase Permanent Deformation Resistance. *Construction and Building Materials.* 2012, pp. 139-148.

Siddiqui, M.N. e Ali, M.F. 1999. Studies on the Ageing Behavior of the Arabian Asphalts. *Fuel.* 1999, Vol. 78, pp. 1005-1015.

Tia, M., et al. 1994. *Improved Asphalt Cement Specifications to Ensure Better Performance.* [ed.] Dept. of Civil Engineering. Gainesville : University of Florida, 1994.

Tonial, I.A. 2001. Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na vida de Fadiga de Pavimentos. *Tese de M. Sc.* Rio de Janeiro : Coppe / RJ, 2001.

Valkering, C.P., et al. 1990. *Asphalt Pav. Technol.* 1990, Vol. 59, p. 590.

Verhasselt, A.F. 2000. A kinetic Approach to the Ageing of Bitumens. *Developments in Petroleum Science.* 2000, Vol. 40, pp. pp 475-497.

Watson, J.T. e Sparkman, O.D. 2007. *Introduction to Mass Spectrometry.* London : John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

White, J.R. 2006. Polymer Aging: Physics, Chemistry or Engineering? Time to Reflect. *Comptes Rendus Chimie.* 2006, Vol. 9, pp. 1396-1408.

Whiteoak, D. 2003. *Shell Bitumen Handbook.* London : Thomas Telford, Ltd, 2003.

Xu, J., et al. 2007. A Study on Thermal Oxidation Mechanism of SBS Block Polymer. *Polymer Degradation and Stability.* 2007, Vol. 92, pp. 1682-1691.

Yildirim, Y. 2007. Polymer Modified Asphalt Binders. *Construction and Building Materials.* 2007, Vol. 21, pp. 66 - 72.