



## ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Luciana Nogueira Dantas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Laura Maria Goretti da Motta

Rio de Janeiro  
Janeiro de 2015

# ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Luciana Nogueira Dantas

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

---

Profa. Laura Maria Goretti da Motta, D.Sc.

---

Prof. Francisco Thiago Sacramento Aragão, PhD.

---

Profa. Renata Antoun Simão, D.Sc.

---

Dra. Leni Figueiredo Mathias Leite, D.Sc.

---

Profa. Michéle Dal Toé Casagrande, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JANEIRO DE 2015

Dantas, Luciana Nogueira

Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos/  
Luciana Nogueira Dantas. – Rio de Janeiro:  
UFRJ/COPPE, 2015.

X, 207 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Laura Maria Goretti da Motta

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de  
Engenharia Civil, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 201-207

1. Envelhecimento. 2. Ligantes Asfálticos. 3. AFM. 4.  
DSR. I. Motta, Laura Maria Goretti. II. Universidade  
Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de  
Engenharia Civil. III. Título.

*“É preciso amar as pessoas como se não houvesse amanhã...  
Porque se você parar pra pensar...  
Na verdade não há.”*  
(Renato Russo)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida e pela luz que guia meu caminho, sempre.

À minha querida mãe, Regina, que partiu durante o desenvolvimento dos meus trabalhos de doutoramento. Levou com ela parte de mim, mas deixou seu exemplo de luta e garra. Por ela eu caí e por ela me levantei, e me levantarei tantas vezes quanto for necessário para fazer jus a sua dedicação como mãe e amiga. O momento que vivo hoje tem seu brilho um pouco embaçado por ela não estar aqui. Saudades para sempre da minha guerreira. Deixa a vida me levar...

À minha irmã e melhor amiga, Ducarmo, pela força e incentivo sempre, pelo ombro amigo sempre à minha disposição, pelos bons papos de sempre que tornam essa caminhada mais suave e por sempre acreditar em mim, até mais que eu mesma.

Ao meu marido Gilberto, pelo amor e constante incentivo. Quando é que essa tese vai acabar? Acabou!

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Laura Maria Goretti da Motta, exemplo de profissional dedicada e apaixonada pelo seu trabalho em todas as frentes que atua. Obrigada pela paciência, pelo apoio num dos momentos mais difíceis da minha vida, pelo constante incentivo e por ser uma referência a ser seguida.

A Dra. Leni Leite, por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, me fornecendo mil e um artigos, me ajudando com os ensaios e principalmente trocando mil ideias. Obrigada também por todo o carinho e paciência em me ajudar.

À Profa. Renata Simão por comprar a ideia do meu projeto e me apoiar no desenvolvimento da parte de microscopia de força atômica. Com seu sorriso fácil conquista todos os seus alunos!

Aos amigos e profissionais do CENPES/PETROBRAS: Margareth Cravo, Adriana Tinoco, Guilherme Brandão e Diego Fernandes pela super ajuda na execução dos ensaios reológicos e químicos, meu muito obriga para sempre!

Aos funcionários da Metalurgia/UFRJ, Heleno e Márcia Saber pelo grande apoio no desenvolvimento das análises de AFM, juntamente com a estagiária Milene, minha eterna gratidão.

Ao DNIT, em especial ao Eng<sup>o</sup>. Chequer Jabour Chequer e Eng<sup>a</sup>. Prepredigna Delmiro E. A. da Silva, pela oportunidade de me deixarem desenvolver este trabalho. Ao laboratorista Sérgio Romário por não poupar esforços em me ajudar sempre que precisei, viabilizando a execução do experimento e a execução dos ensaios.

Aos meus amigos Leila Kneipp e Reinaldo Castro pela ajuda financeira e pelo incentivo nos tempos de escola. Meu muito obrigada para sempre!

Às empresas Greca Asfaltos, Ipiranga, Pegasus, Betunel e Petrobras pelas amostras de ligantes asfálticos.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

Luciana Nogueira Dantas

Janeiro/2015

Orientadora: Laura Maria Goretti da Motta

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho tem como objetivo utilizar ferramentas FTIR, RNM e AFM para avaliar o efeito do envelhecimento por exposição de filme fino de ligante sob ação de condições climáticas não controladas, especialmente em clima tropical. Visa utilizar estes ensaios para visualizar as mudanças estruturais de ligantes asfálticos brasileiros, submetidos à exposição ao tempo para verificar a eficácia destas técnicas no entendimento do fenômeno do envelhecimento. Para prover diferentes cenários optou-se por estudar asfaltos convencionais e modificados. E para representar duas condições de envelhecimento, adotou-se a condição do ensaio convencional que corresponde ao processo de usinagem da massa asfáltica denominado RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) e a exposição de finas camadas de ligante às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro. Conclui-se que as técnicas utilizadas são promissoras na avaliação e entendimento dos comportamentos dos ligantes, mas sendo técnicas novas, carecem de melhor interpretação.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

## AGING STUDY OF ASPHALT BINDERS

Luciana Nogueira Dantas

January/2015

Advisor: Laura Maria Goretti da Motta

Department: Civil Engineering

This work aims to use tools FTIR, NMR and AFM to evaluate the effect of aging by thin film exposure binder under the action of climate uncontrolled conditions, especially in tropical climate. Aims to use these tests to see structural changes of Brazilian asphalt binders submitted to exposure to time to check the effectiveness of these techniques in the understanding of the aging phenomenon. To provide different scenarios we chose to study conventional and modified asphalt. In addition, to represent two aging conditions, we adopted the standard assay condition that corresponds to the asphalt of the machining process called RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) and the exposure of thin binder layers to the climatic conditions of the city of Rio de Janeiro. As a conclusion. It is concluded that the techniques used are promising in evaluating and understanding the behavior of binders, but being new techniques need further interpretation.

## SUMÁRIO

Pág(s)

<b>Capítulo 1: Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações Iniciais .....	1
1.2 Objetivo .....	4
1.3 Organização do Trabalho .....	6
<b>Capítulo 2: Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
2.1 CAP.....	7
2.2 CAN.....	15
2.3 CAP modificado por polímero.....	17
2.4 Asfalto modificado por borracha de pneu.....	21
2.5 Composição química dos ligantes asfálticos.....	25
2.6 Envelhecimento dos ligantes asfálticos.....	36
2.6.1 Fatores que influenciam o envelhecimento dos ligantes asfálticos .....	46
2.6.1.1 Temperatura de usinagem e aplicação .....	47
2.6.1.2 Espessura do filme de ligante asfáltico .....	48
2.6.1.3 Teor de Vazios .....	50
2.6.1.4 Tempo de espalhamento e compactação .....	52
2.6.1.5 Radiação Ultra-Violeta .....	53
2.6.1.6 Presença de Metais e Enxofre .....	58
2.6.3 Ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos .....	59
2.6.4 Ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos em vigor.....	65
2.6.4.1 TFOT .....	65
2.6.4.2 RTFOT .....	66
2.6.4.3 RFT .....	67
2.6.4.4 PAV .....	68
2.6.5 Ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos em estudo.....	69
2.6.5.1 SAFT .....	69
2.6.5.2 RCAT .....	71
2.6.5.3 Weatherometer.....	72
2.6.5.4 Sun Test.....	73
2.6.5.5 Rapid Microwave Method.....	74

2.6.6 Considerações adicionais sobre os ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos em estudo.....	76
2.6.7 A reologia como ferramenta para avaliar o envelhecimento dos ligantes asfálticos .....	77
2.6.8 A microscopia de força atômica como ferramenta para avaliar o envelhecimento dos ligantes asfálticos .....	88
<b>Capítulo 3: Procedimento Experimental.....</b>	<b>97</b>
3.1 Materiais utilizados .....	97
3.2 Montagem do Experimento.....	97
3.3 Caracterização convencional .....	104
3.4 Caracterização Química.....	104
3.5 RNM.....	105
3.6 Presença de metais e Enxofre.....	107
3.7 AFM.....	109
3.8 DSR .....	111
3.9 Considerações finais .....	114
<b>Capítulo 4: Resultados e Discussões.....</b>	<b>116</b>
4.1 Caracterização convencional .....	116
4.2 Caracterização Química.....	121
4.3 RNM.....	124
4.4 Presença de metais e Enxofre.....	128
4.5 AFM.....	129
4.6 Análise Reológica.....	147
4.6.1 Análise Curva Mestre .....	147
4.6.2 Análise Curva Black .....	167
4.7 Análise conjunta dos resultados para cada um dos 5 ligantes desta pesquisa ..	186
<b>Capítulo 5: Conclusões e Sugestões de Pesquisas Futuras.....</b>	<b>197</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>201</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações Iniciais

As misturas asfálticas têm sido utilizadas como solução de revestimento de pavimentos há muitos anos, tanto no Brasil, como no exterior. Na Europa seu uso começou em 1850 e nos Estados Unidos há mais de 100 anos. No Brasil, com a vinda dos automóveis no início do século XX, passou-se a utilizar revestimentos betuminosos para proteger as estradas que anteriormente eram em leito natural ou revestidas por macadame hidráulico (PREGO, 2001).

Desde que as misturas asfálticas começaram a ser utilizadas, os engenheiros e pesquisadores do ramo à época, logo observaram o “endurecimento” destas misturas logo após a sua aplicação e ao longo de sua vida útil, caracterizando assim o início dos estudos para tentar entender o que é chamado de envelhecimento das misturas asfálticas.

Muito se tem pesquisado visando entender este fenômeno e as consequências por ele desencadeadas no revestimento e a toda estrutura do pavimento. Sabe-se que o envelhecimento observado é proveniente de mudanças ocorridas no ligante asfáltico, que envelhece durante o processo de usinagem, principalmente devido ao processo de volatilização dos componentes mais leves e continua a envelhecer durante a vida de serviço principalmente devido ao processo de oxidação (SHRP, 1989). Estes dois fatores causam mudanças nas características reológicas dos cimentos asfálticos e o consequente endurecimento das misturas asfálticas, o que as tornam mais susceptíveis ao trincamento e posterior desintegração (VALERGA, 1981).

A oxidação é a causa mais importante do envelhecimento e acontece principalmente durante a usinagem do ligante asfáltico e continua, de forma mais lenta, durante seu uso. Além da formação de novos compostos oxigenados, os grupos polares já existentes tendem a se associar, formando aglomerados de micelas de asfaltenos. Dentre os fatores que influenciam estas reações e reestruturações decorrentes da oxidação do ligante asfáltico destacam-se as altas temperaturas no verão, a radiação ultravioleta (UV), o tráfego intenso, o excesso de carga dos veículos e o teor de vazios após a compactação do revestimento.

O envelhecimento de um ligante asfáltico pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que esse sofre durante as etapas de estocagem, usinagem da mistura, aplicação e vida útil da mesma. Ele é o responsável pela alteração de características físicas, químicas e reológicas dos ligantes asfálticos causando um aumento de sua consistência (TONIAL, 2001).

Devido a esse processo de envelhecimento, entende-se que a mistura asfáltica em serviço não terá necessariamente o seu desempenho previsto ao longo de sua vida útil igual ao analisado em laboratório por ocasião do projeto da mistura, feitos pelos ensaios de previsão de desempenho em campo, quer seja a fadiga, o módulo resiliente, a resistência à tração ou qualquer outro (SHRP, 1989).

Um dos primeiros estudos sobre o envelhecimento dos ligantes asfálticos foi desenvolvido por DOW em 1903 visando avaliar o efeito do envelhecimento no ligante asfáltico. Dow submeteu uma amostra de mistura asfáltica a uma temperatura de 149<sup>0</sup>C durante 30 minutos e avaliou no asfalto recuperado as mudanças nos valores da Penetração. Paralelamente, foi realizado um aquecimento na amostra de ligante puro à temperatura de 163<sup>0</sup>C durante 18 e 24h e avaliadas as mudanças de Variação de Peso e Penetração. Era o início das tentativas para se entender o fenômeno do Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos (SHRP, 1989).

Embora este seja um fenômeno muito estudado, entende-se que muitos ensaios não convencionais têm sido utilizados mais recentemente para avaliar e explicar a estrutura dos

ligantes asfálticos, tais como Raios X (AZEREDO, 2011), Espectroscopia por Infravermelho (FTIR), Ressonância Nuclear Magnética (RNM) (MICHON *et al.*, 1996; MALX *et al.*, 2010) e Microscopia de Força Atômica (AFM) (DOURADO, 2011; BACKX, 2014), que podem ser utilizadas para observar a composição do asfalto na escala molecular: as fases dos componentes. Nesta tese estas três últimas ferramentas serão utilizadas. Assim, comparando amostras virgens e envelhecidas por diferentes processos, por hipótese ter-se-á formas de entender as diferenças de comportamento quanto ao envelhecimento dos vários tipos de ligantes asfálticos.

Muitos estudos também citam vários métodos de quantificação do efeito do envelhecimento no comportamento mecânico dos ligantes asfálticos, que, também são ferramentas atuais tais como Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) usado na obtenção de Curvas Mestre e Black e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) que permite obter parâmetros importantes da estrutura dos materiais asfálticos MALX *et al.* (2010).

Como não foram encontradas referências de uso destas ferramentas FTIR, RNM e AFM vinculadas ao efeito do envelhecimento por exposição de filme fino de ligante sob ação de sol e chuva (condições climáticas não controladas), especialmente em clima tropical, esta pesquisa visa utilizar estes ensaios para visualizar as mudanças estruturais de ligantes asfálticos brasileiros, submetidos à exposição ao tempo para verificar a eficácia destas técnicas no entendimento do fenômeno. Para prover diferentes cenários optou-se por estudar asfaltos convencionais e modificados. E para representar duas condições de envelhecimento, adotou-se a condição do ensaio convencional que corresponde ao processo de usinagem da massa asfáltica denominado RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) e a exposição de finas camadas de ligante às condições atmosféricas do Rio de Janeiro.

Sabe-se que na mistura asfáltica compactada no campo, a película de asfalto é micrométrica e as condições de acesso ao ar e aos raios solares é bem distinta. Mas aqui, optou-se por fazer uma exposição acentuada para poder observar as mudanças de cada ligante em um tempo curto. Não se teve a pretensão de reproduzir o “real”, mas testar as técnicas de avaliação das modificações dos vários ligantes, associadas ao intemperismo.

A simulação do envelhecimento que adotou a exposição de filme fino de ligante na condição virgem por 12 meses ao tempo, visou representar a condição de usinagem a baixas temperaturas, por exemplo, a obtida utilizando alguma técnica de mistura morna.

## 1.2 - Objetivo

Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do envelhecimento a curto prazo e o efeito do envelhecimento devido ao intemperismo associado às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro para cinco tipos de ligantes asfálticos comercialmente utilizados no Brasil e que foram denominados por L1, L2, L3, L4 e L5, como segue:

- L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional
- L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional
- L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS
- L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída
- L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

O envelhecimento a curto prazo foi simulado pela estufa de RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test). O envelhecimento devido ao intemperismo foi obtido através da exposição ao tempo de amostras dos referidos ligantes asfálticos durante o período de um ano. Os condicionamentos utilizados foram os seguintes:

- **Condicionamento 0 (C0):** Amostra Virgem;
- **Condicionamento 1 (C1):** Amostra após RTFOT;
- **Condicionamento 2 (C2):** Amostra Virgem + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 6 meses de exposição ao tempo;
- **Condicionamento 3 (C3):** Amostra após RTFOT + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 6 meses de exposição ao tempo;

- **Condicionamento 4 (C4):** Amostra Virgem + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 12 meses de exposição ao tempo;
- **Condicionamento 5 (C5):** Amostra após RTFOT + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 12 meses de exposição ao tempo.

Amostras virgens e amostras previamente condicionadas no RTFOT foram expostas ao tempo com a finalidade de avaliar o impacto causado pelo envelhecimento a curto prazo, visto que este é considerado, segundo a literatura, o responsável pelos maiores impactos no enrijecimento do ligantes asfáltico.

O efeito do envelhecimento foi avaliado por diferentes técnicas, com os seguintes objetivos:

- Espectroscopia por infravermelho (FTIR) - monitorar grupamentos funcionais associados ao envelhecimento.
- Microscopia de Força Atômica (AFM) - acompanhar o comportamento das estruturas “*bees*” presentes na morfologia superficial dos materiais asfálticos.
- Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) - avaliar o impacto nas Curvas Mestre e Black.
- Ressonância Magnética Nuclear (RMN) - avaliar parâmetros estruturais importantes.

Além disso, foi feita a caracterização convencional dos ligantes, pela realização dos ensaios presentes nas especificações técnicas vigentes de cada material, bem como, a avaliação da presença de metais, no intuito de verificar a compatibilidade com os resultados obtidos pelas técnicas descritas.

A proposta deste trabalho é associar os resultados do monitoramento do envelhecimento por meio das diferentes técnicas utilizadas, algumas de forma inédita para este fim, e compará-los para verificação da convergência dos resultados encontrados, visando explicar

as modificações estruturais que ocorrem nos ligantes após simulação do envelhecimento de curto e longo prazo de misturas asfálticas mornas e quentes.

### **1.3 - Organização do Trabalho**

Este trabalho é apresentado em 5 Capítulos, a saber:

#### *Capítulo 1: Introdução*

Introduz o tema da pesquisa, descreve o objetivo e sintetiza o desenvolvimento.

#### *Capítulo 2: Revisão Bibliográfica*

É apresentada uma revisão bibliográfica começando pelos materiais asfálticos utilizados neste estudo e suas especificações técnicas. Descreve-se o fenômeno do envelhecimento dos ligantes asfálticos, fatores que o influenciam e técnicas utilizadas para simular e avaliar seus efeitos. Apresenta-se também, de forma detalhada, os principais métodos de ensaio de envelhecimento a curto e longo prazo que são utilizados no Brasil e em outros países referenciados e também alguns ensaios que estão ainda em fase de desenvolvimento.

#### *Capítulo 3: Materiais e Procedimento Experimental.*

São apresentados os materiais utilizados neste estudo, a montagem do experimento e as técnicas utilizadas para se alcançar os objetivos.

#### *Capítulo 4: Resultados e Discussões.*

São apresentados os resultados de todos os ensaios de caracterização dos materiais, bem como os resultados de todas as técnicas utilizadas neste estudo. A análise dos resultados permitiu gerar as conclusões desta pesquisa.

#### *Capítulo 5: Conclusões e Sugestões de Pesquisas Futuras*

São apresentadas as conclusões da pesquisa desenvolvida e sugestões de continuidade.

# CAPÍTULO 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como finalidade apresentar o conhecimento existente na literatura relacionado ao tema “Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos”. Para um bom entendimento do assunto faz-se necessário primeiramente o conhecimento do material a ser estudado para que se possa inferir sobre as alterações sofridas pelo mesmo em decorrência do envelhecimento. Assim sendo, inicia-se o Capítulo discorrendo sobre obtenção, uso, estrutura e especificações dos ligantes asfálticos que foram objeto de estudo, seguindo-se um relato sobre os principais estudos e metodologias adotadas no Brasil e no mundo para se tentar entender, controlar e simular em laboratório o envelhecimento dos ligantes asfálticos.

### 2.1 - Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

O asfalto é um material aglutinante de cor escura, derivado do petróleo, sendo seu componente predominante o betume (99,5%). O betume, termo muitas vezes usado como sinônimo de asfalto é uma substância aglutinante de cor escura composta principalmente por hidrocarbonetos de alto peso molecular, totalmente solúvel em dissulfeto de carbono. Podem ser utilizados em várias aplicações, como por exemplo, em impermeabilização de construções civis e, principalmente, em obras de pavimentação (ROBERTS *et al.*, 1998).

O asfalto de petróleo é obtido através de uma destilação fracionada de certos tipos de petróleo. Na origem orgânica do petróleo, é comprovada a existência de materiais de origem vegetal e animal, bem como de produtos específicos do metabolismo de seres vivos (GUARÇONI, 1994). A decomposição desses seres na ausência de oxigênio forma os hidrocarbonetos que fazem parte da constituição química do petróleo. Assim, o petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos com os mais diferentes pontos de ebulição contendo ainda pequenas quantidades de compostos

orgânicos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, organo metálicos, água, sais minerais e areia, que é considerada como impureza.

O petróleo é composto basicamente das seguintes frações (GUARÇONI, 1994):

- C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> - gás natural
- C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> - gás liquefeito de petróleo (GLP)
- C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub> - nafta (solventes e gasolina)
- C<sub>11</sub> a C<sub>12</sub> - querosene
- C<sub>13</sub> a C<sub>18</sub> - óleo diesel
- C<sub>18</sub> a C<sub>25</sub> - gasóleo e óleo combustível
- C<sub>25</sub> a C<sub>38</sub> - óleos lubrificantes
- > C<sub>38</sub> - asfalto

O rendimento do petróleo, em termos de asfalto é condicionado ao tipo do óleo cru a ser refinado. Assim, tem-se:

- Petróleo Pesado (naftênico ou asfáltico) - petróleo que possui alto rendimento em asfalto. Exemplo: Boscan, Bachaquero, Lagunillas, Tia Juana, Fazenda Belém e Árabe Pesado.
- Petróleo Médio (intermediário) - petróleo que possui médio rendimento em asfalto. Exemplo: Carmópolis.
- Petróleo Leve - petróleo que possui baixo rendimento em asfalto. Exemplo: Árabe Leve.

Os petróleos mais adequados para produção de CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) são os de base naftênica e intermediários. Os de base naftênica contêm alto teor de resíduos (>45% em volume) e precisam de destilação em apenas um estágio. São exemplos os petróleos venezuelanos Boscan e Bachaquero e o brasileiro Fazenda Belém. Os petróleos intermediários requerem destilação em dois estágios: à pressão atmosférica e à vácuo. São exemplos os petróleos do Oriente Médio, Árabe Médio, Árabe Pesado e Khajfi, e o brasileiro Cabiúnas. Os petróleos mais leves podem gerar CAP desde que submetidos a processos especiais, como no caso da desasfaltação a propano realizada no petróleo Árabe Leve (PETROBRAS, 1996).

O CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo - é o asfalto obtido especialmente para apresentar características adequadas para o uso na construção de pavimentos e que atende às características das especificações técnicas vigentes. É um material complexo que apresenta um comportamento viscoso, caracterizado pela diminuição da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica, caracterizada pela alteração de propriedades (viscosidade, rigidez, consistência) em função da temperatura como mostra a figura 2.1 de ROBERTS *et al.* (1998).

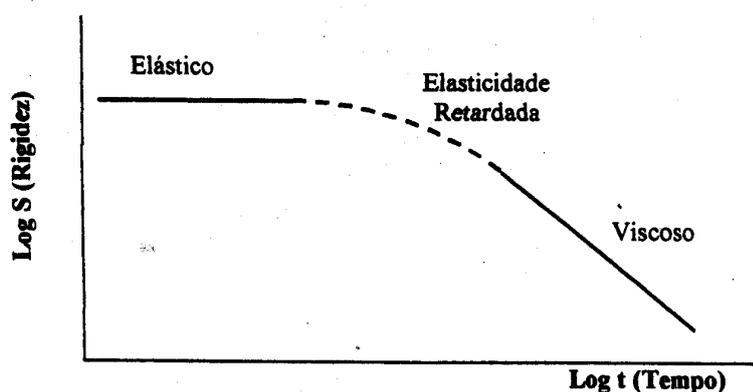


Figura 2.1 - Comportamento do CAP em função do Tempo de Aplicação de Carga (ROBERTS *et al.*, 1998)

Somente sob condições particulares o CAP se comporta como um sólido elástico (baixa temperatura ou pequeno tempo de carregamento) ou como líquido viscoso (alta temperatura ou grande tempo de carregamento). Portanto, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável importante no desempenho de pavimentos, devendo ser quantificada por ensaios reológicos que determinem as propriedades fundamentais dos materiais (ODA, 2000).

Atualmente a classificação do CAP no Brasil baseia-se no ensaio de penetração com resultado expresso em 0,1mm (25<sup>0</sup>C, 100g, 5s) e esta especificação foi aprovada pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Energia) de acordo com Resolução n<sup>o</sup>19, de 11 de julho de 2005 conforme tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Especificação dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (ANP, 2005)

Características	Unidade	Limites				Métodos	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25, °C)	0,1mm	30 a 45	50 a 70	85 a 100	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de Amolecimento	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol	s					NBR 14950	E 102
a 135°C		192	141	110	80		
a 150°C		90	50	43	36		
a 177°C		40 a 150	30 a 150	15 a 60	15 a 60		
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D 4402
a 135°C, SP 21, 20rpm min		374	274	214	155		
a 150°C, SP 21, min		203	112	97	81		
a 177°C, SP 21 min		76 a 285	57 a 285	28 a 114	28 a 114		
Índice de Susceptibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor min.	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, min	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25 °C, min.	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113

Efeito calor e ar a 163 °C, 85 min							D 2872
Varição em massa, máx	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		
Ductilidade a 25 °C	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D113
Aumento do Ponto de Amolecimento	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração Retida (*)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

(\*) Relação entre a penetração após efeito do calor e do ar em estufa RTFOT e a penetração original antes do ensaio do efeito do calor e do ar.

Na Europa a classificação dos cimentos asfálticos de petróleo é regida pela Norma Europeia NF EN 12591 (Spécifications des Bitumes Routiers) desenvolvida pelos membros do CEN (Comité Europeo de Normalización). A NF EN 12591 também classifica o CAP com base no ensaio de penetração (25<sup>0</sup>C, 100g, 5s) conforme mostram as tabelas 2.2 (a) e 2.2 (b). Além dos ligantes apresentados, existem mais 4 tipos de CAP classificados de acordo com a viscosidade absoluta a 60<sup>0</sup>C, que são então chamados de graus moles ou de alta penetração (AENOR, 2009).

As propriedades da tabela 2.2 (a) são especificadas para atenderem a requisitos que assegurem a qualidade e a segurança e devem ser incluídas em todas as especificações. As propriedades da tabela 2.2 (b) são requeridas para cumprir as condições regionais específicas e estão associadas a requisitos regulatórios ou outro tipo de requisito regional.

Nos Estados Unidos, os ligantes asfálticos são classificados de acordo com a Especificação SUPERPAVE (*Superior Performing Asphalt Pavements*) desenvolvida pelo programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*) a partir de 1987. Este Programa focou as propriedades dos ligantes e das misturas asfálticas que se relacionam com questões como deformação permanente, fadiga, envelhecimento, adesão e trincas a baixa temperatura, levando em conta ligantes modificados ou não.

As especificações de ligantes SUPERPAVE se baseiam no conceito de que as propriedades do ligante asfáltico que irá compor a mistura devem estar relacionadas com as condições em que será utilizado, o que envolve condições climáticas e de carregamento bem como considerações sobre o envelhecimento (PAVEMENT INTERACTIVE, 2008).

Tabela 2.2 (a) - Norma Européia NF EN 12591 (AENOR, 2009)

Propriedade	Método de ensaio	Unidade	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220
Penetração a 25° C	EN 1426	0,1mm	20 – 30	30 – 45	35 – 50	40 – 60	50 – 70	70 – 100	100 – 150	160 – 200
Ponto de Amolecimento	EN 1427	°C	55 – 63	52 – 60	50 – 58	48 – 54	46 – 54	43 – 51	39 – 47	35 – 43
Resistência ao endurecimento a 163 °C	EN 12607-1									
Penetração Retida		%	≥ 55	≥ 53	≥ 53	≥ 50	≥ 50	≥ 46	≥ 43	≥ 37
Aumento do Ponto de Amolecimento- Severidade 1		°C	≤ 8	≤ 8	≤ 8	≤ 9	≤ 9	≤ 9	≤ 10	≤ 11
Aumento do Ponto de Amolecimento- Severidade 2		°C	≤ 10	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 11	≤ 12	≤ 12
Variação de massa		%	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,8	≤ 0,8
Ponto de Fulgor	EN ISO 2592	°C	≥ 240	≥ 240	≥ 240	≥ 230	≥ 230	≥ 230	≥ 230	≥ 220
Solubilidade	EN 12592	%	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0	≥ 99,0

Tabela 2.3 (b) - Norma Européia NF EM 12591 (AENOR, 2009)

Propriedade	Método de ensaio	Unidade	20/30	30/45	35/50	40/60	50/70	70/100	100/150	160/220
Índice de Penetração	Calculado	-	-1,5 a +0,7							
Viscosidade Dinâmica 60°C	EN 12596	Pa.s	≥ 440 ou NR	≥ 260 ou NR	≥ 225 ou NR	≥ 175 ou NR	≥ 145 ou NR	≥ 90 ou NR	≥ 55 ou NR	≥ 30 ou NR
Ponto de Ruptura Fraas	EN 12593	°C	NR	≤ -5 ou NR	≤ -5 ou NR	≤ -7 ou NR	≤ -8 ou NR	≤ -10 ou NR	≤ -12 ou NR	≤ -15 ou NR
Viscosidade Cinemática, 135 °C	EN 12595	mm <sup>2</sup> /s	≥ 530 ou NR	≥ 400 ou NR	≥ 370 ou NR	≥ 325 ou NR				

(\*) Quando se seleciona a Severidade 2 esta deve estar associada com os requisitos do Ponto de Fragilidade Fraass e com o Índice de Penetração, sendo ambos medidos com o ligante sem envelhecer, como estabelecido na Tabela 2.2 (b).

NR = Sem requisito. Pode ser usado quando não há regulamentação ou outros tipos de requisitos regionais para a propriedade no local em que o mesmo vá ser utilizado.

Os ligantes asfálticos passaram a ser classificados de acordo com o PG- *Performance Grade* (Grau de desempenho) que corresponde a duas temperaturas que delimitam a faixa de utilização do ligante no campo, dentro da qual suas características de desempenho serão adequadas. Por exemplo, se um ligante asfáltico é classificado como PG 64-22 significa que apresenta propriedades físicas adequadas para utilização entre - 22 °C e 64 °C.

A nomenclatura SUPERPAVE para as classes *Performance Grading* é reportada utilizando-se dois números, o primeiro refere-se à média de temperatura dos sete dias mais quentes da região e o segundo número refere-se à mínima temperatura. Ressalta-se que estas temperaturas são relativas à temperatura do pavimento a 20mm de profundidade e não à temperatura do ar (propriamente, embora relacionada), sendo calculadas por expressões específicas. A tabela 2.3 mostra parte da Especificação por Grau de Desempenho dos ligantes asfálticos na sua versão mais atual (AASHTO, 2010).

As linhas superiores da tabela 2.3 (todas acima da linha “*Original Binder*”) são utilizadas para se escolher o PG desejado. Por exemplo, se a média de temperaturas máximas de sete dias consecutivos for maior que 52 °C, porém menor que 58 °C, escolhe-se a coluna de 58 °C. Dentre as temperaturas mínimas da coluna de 58 °C, escolhe-se a correspondente à mínima temperatura para a região.

Independentemente do PG escolhido, os mesmos testes serão executados. O PG somente determina a temperatura em que os ensaios executados satisfazem os critérios, sendo que os valores a serem atendidos serão avaliados no ligante original, no resíduo após RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) e no resíduo após PAV (Pressure Aging Vessel), visando à caracterização completa do ligante durante seu ciclo de vida. Os equipamentos para os ensaios a serem realizados cujos resultados esperados constam da coluna à esquerda, a saber:

- ✓ *Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) - Estufa de filme fino rolado*
- ✓ *Pressure Aging Vessel (PAV) - Vaso de envelhecimento de pressão*
- ✓ *Rotational Viscometer (RV) - Viscosímetro rotacional*
- ✓ *Dynamic Shear Rheometer (DSR) - Reômetro de cisalhamento dinâmico*
- ✓ *Bending Beam Rheometer (BBR) - Reometria de Flexão*
- ✓ *Direct Tension Test (DTT) - Ensaio de Tração Direta*

Tabela 2.3 - Especificação por Grau de Desempenho dos Ligantes Asfálticos - Parte (AASTHO, 2014)

Performance Grade	PG 46			PG 52						PG 58					
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40
Average 7-day max pavement design temp, °C <sup>b</sup>	<46			<52						<58					
Min pavement design temp, °C <sup>b</sup>	>-34	>-40	>-46	>-10	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40	>-46	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40
Original Binder															
Flash point temp, T 48, min °C	230														
Viscosity, T 316: <sup>c</sup> max 3 Pa·s, test temp, °C	135														
Dynamic shear, T 315: <sup>d</sup> G*/sinδ, min 1.00 kPa <sup>e</sup> test temp @ 10 rad/s, °C	46			52						58					
Rolling Thin-Film Oven Residue (T 240)															
Mass change, max, percent <sup>f</sup>	1.00														
MSCR, T 350: Standard Traffic "S" J <sub>w(1.2)</sub> , max 4.5 kPa <sup>-1</sup> J <sub>w(diff)</sub> , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Heavy Traffic "H" J <sub>w(1.2)</sub> , max 2.0 kPa <sup>-1</sup> J <sub>w(diff)</sub> , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Very Heavy Traffic "V" J <sub>w(1.2)</sub> , max 1.0 kPa <sup>-1</sup> J <sub>w(diff)</sub> , max 75% test temp, °C	46			52						58					
MSCR, T 350: Extremely Heavy Traffic "E" J <sub>w(1.2)</sub> , max 0.5 kPa <sup>-1</sup> J <sub>w(diff)</sub> , max 75% test temp, °C	46			52						58					
Pressurized Aging Vessel Residue (R 28)															
PAV aging temp, °C <sup>g</sup>	90			90						100					
Dynamic shear, T 315: "S" G* sinδ, max 5000 kPa <sup>e</sup> test temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13
Dynamic shear, T 315: "H," "V," "E" G* sinδ, max 6000 kPa <sup>e</sup> test temp @ 10 rad/s, °C	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13
Creep stiffness, T 313: <sup>h</sup> S, max 300 MPa m-value, min 0.300 test temp @ 60 s, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30
Direct tension, T 314: <sup>h</sup> Failure strain, min 1.0% test temp @ 1.0 mm/min, °C	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30

- <sup>a</sup> MSCR testing on RIFTO residue should be performed at the PG grade based on the environmental high pavement temperature. Grade bumping is accomplished by requiring a lower J<sub>w</sub> value while testing at the environmental temperature.
- <sup>b</sup> Pavement temperatures are estimated from air temperatures using an algorithm contained in the LTPP Bind program, may be provided by the specifying agency, or by following the procedures as outlined in M 323 and R 35, excluding the provisions for "grade bumping."
- <sup>c</sup> This requirement may be waived at the discretion of the specifying agency if the supplier warrants that the asphalt binder can be adequately pumped and mixed at temperatures that meet all applicable safety standards.
- <sup>d</sup> For quality control of unmodified asphalt binder production, measurement of the viscosity of the original asphalt binder may be used to supplement dynamic shear measurements of G\*/sinδ at test temperatures where the asphalt is a Newtonian fluid.
- <sup>e</sup> G\*/sinδ = high temperature stiffness and G\* sinδ = intermediate temperature stiffness.
- <sup>f</sup> The mass change shall be less than 1.00 percent for either a positive (mass gain) or a negative (mass loss) change.
- <sup>g</sup> The PAV aging temperature is based on simulated climatic conditions and is one of three temperatures, 90°C, 100°C, or 110°C. Normally the PAV aging temperature is 100°C for PG 58-xx and above. However, in desert climates, the PAV aging temperature for PG 70-xx and above may be specified as 110°C.
- <sup>h</sup> If the creep stiffness is below 300 MPa, the direct tension test is not required. If the creep stiffness is between 300 and 600 MPa, the direct tension failure strain requirement can be used in lieu of the creep stiffness requirement. The m-value requirement must be satisfied in both cases.

O ensaio no DSR determina o Módulo Complexo (G\*) e o ângulo de fase (δ). Detalhes deste ensaio e seus resultados são apresentados de forma mais detalhada na seção 2.6.7. O parâmetro G\* senδ é relacionado ao trincamento por fadiga e o parâmetro G\*/senδ é

relacionado à deformação permanente. Na especificação SUPERPAVE do ligante foram estabelecidos valores mínimos capazes de garantir adequada resistência ao acúmulo de deformações permanentes e de fadiga. Para o ligante original  $G^*/\text{sen}\delta$  deve ser maior que 1,0 kPa e para o ligante envelhecido a curto prazo este valor deve ser maior que 2,2 kPa. Para o ligante envelhecido a longo prazo o valor de  $G^*\text{sen}\delta$  deve ser menor que 5000 kPa para evitar o aparecimento de trincas por fadiga.

A seleção do ligante corresponde a carregamentos de caminhões a velocidades altas. A velocidade de carregamento prevista é de 10 rad/s, que corresponde a um tráfego com velocidade de cerca de 90 km/h (BERNUCCI *et al.*, 2010). Em locais como ponto de ônibus, praças de pedágios, parque de estacionamento onde se imprime velocidades menores que as previstas na especificação, o SUPERPAVE recomenda que o grau a alta temperatura seja elevado de 6 a 12<sup>0</sup>C. Existem também recomendações de aumento do PG para aumento de volumes de tráfego, por exemplo, caso o número N exceda a 10<sup>6</sup>, recomenda-se um aumento de 2 PG ou 12<sup>0</sup>C no grau quente. Resumindo, depois de estabelecido o PG do ligante asfáltico necessário para atender as condições climáticas do local da obra, este poderá ser ajustado de acordo com as condições de carregamento e volume de tráfego e por isso, existem, os PG 76 e 82 apesar de não corresponderem às condições climáticas habituais nos Estados Unidos, ficam disponíveis para que se possa trabalhar em função desses tipos de ajustes.

## **2.2 - Cimento Asfáltico Natural (CAN)**

Os asfaltos podem ser encontrados em estado natural (AN) ou obtidos através do refino do petróleo (AP) como dito no item 2.1. O asfalto natural tem origem na elevação do petróleo à superfície, que sofre uma espécie de destilação natural pela ação do sol e do vento, que retiram os gases e óleos leves, deixando um resíduo muito duro. O asfalto natural ocorre em várias partes do mundo, como por exemplo, na Venezuela, Mar Morto, Suíça, Trinidad e Tobago e no nordeste da Província de Alberta (Canadá) como depósito de areias betuminosas e/ou oleosas (CAVALCANTI *et al.*, 2010). Também são citadas ocorrências sob a forma de rochas, que nada mais são do que rochas porosas que se tornam, naturalmente, impregnadas de asfalto. Entretanto o “*Pitch Lake*” situado em Trinidad e Tobago é o depósito de asfalto natural mais explorado. Uma visão deste lago com cerca de 364m<sup>2</sup> pode ser observada na figura 2.2.

A superfície do lago tem a aparência de uma área uniforme de asfalto cortada por áreas inundadas, com quantidade de água que varia de acordo com a estação. Bombas de água mantêm a superfície seca, permitindo assim a continuidade da remoção do asfalto. A maior parte dessa superfície é suficientemente sólida para o trânsito de pedestres sem perigo, mas há pequenas áreas bastante moles e perigosas. As ondulações na superfície são constantes pela pressão que os gases exercem de baixo para cima (COSTA *et al.* 2008).



Figura 2.2 - Lago de Asfalto Natural em Trinidad ([www.tripadvisor.com](http://www.tripadvisor.com), 02 Abr 2014)

A descoberta do TLA (Trinidad Lake Asphalt) por exploradores europeus se deu no século XVI e foi primeiramente utilizado em 1595 por Sir Walter Raleigh, um membro da Corte Inglesa, para calafetar suas embarcações (CAVALCANTI *et al.*, 2010). Hoje ele é explorado sobretudo pela indústria do asfalto e é ainda uma atração turística.

A formação do TLA se deu durante o “dobramento” Laramaiano no episódio de formação de montanhas da Era Cenozóica e é composto de 53 a 55% de betume, 35 a 37,5% de minerais (sílica, alumina, óxido de ferro, enxofre e potássio), 4,3% de água de hidratação de minerais e 3,2% de outras matérias orgânicas (CAVALCANTI *et al.*, 2010).

No Brasil, seu uso data do início do século XX quando o asfalto natural era então importado sob a forma de barris e sacos usado como único aglomerante dos agregados. Foi a primeira forma de uso de pavimento asfáltico no Brasil a partir de 1906, sendo aplicado na cidade do Rio de Janeiro.

Atualmente, sua utilização ainda é modesta e não mais como ligante único, mas como agente modificador de CAP, recebendo a denominação de CAP TLA. Como efeitos da adição de uma porcentagem de TLA em um Cimento Asfáltico de Petróleo, citam-se (CAVALCANTI *et al.*, 2010):

- Diminuição da susceptibilidade à oxidação;
- Aumento do ponto de amolecimento e da viscosidade;
- Diminuição da penetração;
- Aumento do comportamento elástico;
- Aumento da ductilidade.

As normas internacionais ASTM D 5710-03 (*Standard Specification for Trinidad Lake Modified Asphalt*), ASTM D 6626-01 (*Standard Specification for Graded Trinidad Lake Modified Asphalt Binder*) e a BS 3690: Part 3 (*Specification for Mixtures of Bitumen with Pitch, Tar and Trinidad lake Asphalt*) especificam as características esperadas para ligantes modificados com TLA. No Brasil existe a Especificação de Material DNIT 168/2013 para Cimento Asfáltico de Petróleo modificado por Asfalto Natural do tipo TLA como mostra a tabela 2.4.

### **2.3 - Cimento Asfáltico Modificado por Polímero**

Visando alterar as propriedades do CAP, tem-se feito uso da adição de modificadores para melhorar o desempenho dos ligantes asfálticos e conseqüentemente dos pavimentos. Visa-se aumentar a resistência ao acúmulo de deformação permanente, evitar o aparecimento prematuro de trincas por fadiga e por contração térmica, retardar o envelhecimento do material e melhorar a adesividade (LING *et al.*, 1997).

Os modificadores devem melhorar as propriedades reológicas e físicas dos ligantes asfálticos, serem resistentes às temperaturas de trabalho, terem facilidade de se misturar

ao ligante base, e não menos importante, estarem disponíveis no mercado. Também devem ter um custo apropriado que os levem a serem considerados como uma alternativa na melhoria do desempenho das misturas (REIS, 2002).

Dentre as principais vantagens da incorporação de polímeros ao CAP, pode-se citar (DNER, 1999):

- ✓ Aumento do ponto de amolecimento e da viscosidade;
- ✓ Diminuição da susceptibilidade térmica;
- ✓ Aumento da resistência ao envelhecimento;
- ✓ Menor variação do módulo de rigidez com a temperatura;
- ✓ Revestimentos com características de módulos dinâmicos mais compatíveis com as condições a que são submetidos.

O termo polímero foi criado por Berselius, em 1832, para designar compostos de pesos moleculares múltiplos. São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes (pesos moleculares da ordem de  $10^3$  a  $10^6$ ), em cuja estrutura se encontra repetidas unidades químicas simples.

Segundo BILLMEYER (1984), os polímeros são produtos de origem orgânica, inorgânica ou sintética, de alto peso molecular, cuja estrutura molecular consiste da ligação por reação química de pequenas unidades chamadas monômeros. A essa reação dá-se o nome de polimerização, e à molécula final, macromolécula.

O termo macromolécula engloba os compostos de elevado peso molecular, considerando tanto os compostos que apresentam unidades químicas repetidas (polímeros), quanto os compostos de estruturas moleculares mais complexas.

Os polímeros são classificados de várias maneiras, de acordo com certa característica, sendo as principais (DNER, 1998):

Tabela 2.4 - Especificações de Asfalto Modificado com TLA (DNIT, 2013)

Características	Unidade	CAP-TLA 40/55	Método de Ensaio		
		Limite da Especificação	ABNT/NBR	DNIT- ME	ASTM
Penetração (25°C, 5s, 100g)	0,1 mm	40-55	-	DNIT-155/2010	-
Ponto de Amolecimento, mín.	°C	50	-	DNIT-131/2010	-
Ponto de Fulgor, mín.	°C	232	11341:2008	-	-
Viscosidade Brookfield a 135°C, spindle 21, 20 rpm, mín.	cP	400	15184:2004	-	-
Viscosidade Brookfield a 150°C, spindle 21, 50 rpm, mín.	CP	215	15184:2004	-	-
Viscosidade Brookfield a 175°C, spindle 21, 100 rpm, mín.	cP	80	15184:2004	-	-
Solubilidade em tricloroetileno	%	75 - 90	14855:2002	-	-
Teor de Cinzas	%	7,5-19	9842:2009	-	-
Ductilidade a 25°C, 5 cm/min., mín.	cm	100	-	DNER-163/1998	-
Presença de TLA	-	Presença	-	-	D6608-12
Estabilidade ao Armazenamento, máx.	°C	5	-	DNER-384/1999	-
<b>Efeito do calor e do ar - RTFOT, 163 °C, 85 minutos</b>					
Varição de massa, máx. (1)	% massa	1,0	15235:2009	-	-
Porcentagem da Penetração Original, mín.	%	55	-	DNIT-155/2010	-
Ductilidade a 25°C, 5 cm/min., mín.	cm	50	-	DNER-163/1998	-

- Quanto à ocorrência: naturais e sintéticos
- Quanto à preparação: adição e copolímeros
- Quanto à cadeia: homogêneos e heterogêneos
- Quanto à estrutura: lineares e tridimensionais
- Industrial: elastômeros, plásticos e fibras

Nos polímeros de adição (homopolímero) apenas uma espécie do monômero é utilizado na polimerização. Quando são utilizados dois ou mais monômeros diferentes, tem-se a copolimerização (copolímero).

Os polímeros também podem ser lineares (termosensíveis) e tridimensionais (termofixos ou termoplásticos quando possuem ligações intermoleculares fracas (Van der Waalls) permitindo a deformação por escorregamento nos pontos fracos das ligações entre as moléculas.

Quando as unidades químicas estão dispostas aleatoriamente na cadeia polimérica, têm-se os copolímeros elásticos. Quando há um perfeito escalonamento entre os monômeros têm-se os copolímeros alternados. Os copolímeros em bloco alternam sequências de unidades químicas iguais. Quando há ramificações poliméricas na cadeia principal tem-se o copolímero enxertado ou grafitizado. As representações esquemáticas são apresentadas a seguir:

Monômero A

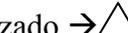
Monômero B

Homopolímero →  A-A-A-A-A

Copolímero alternado →  A-B-A-B-A-B-A 

Copolímero em bloco →  A -...-A-B...-B-A...-A 

Copolímero elástico →  A-B-B-A-A-B-A-B-A-A 

Copolímero grafitizado →  A-A-A-A-A- 

|  
B  
|  
B  
|  
B

A classificação dos polímeros utilizados para modificação dos asfaltos, não seguem muito a classificação acadêmica, sendo a mais conhecida a de DNER (DNER, 1998):

- **Termorrígidos:** são aqueles que sob a ação do calor sofrem degradação e endurecem de forma irreversível, mesmo sob a ação do calor. Ex.: resina epóxi, poliuretano, poliéster, etc.
- **Termoplásticos:** são aqueles que, por ação do calor amolecem de forma reversível, ou seja, amolecem quando aquecidos e endurecem quando resfriados. Ex.: polietileno, polipropileno atático, policloreto de vinila.
- **Elastômeros:** são aqueles que quando aquecidos a temperaturas maiores se decompõem antes de amolecer, e apresentam propriedades elásticas que lembram a borracha. Ex.: SBR (Borracha Estireno- Butadieno).
- **Elastômeros-Termoplásticos:** são aqueles que ao serem aquecidos se comportam como termoplásticos, mas em temperaturas baixas apresentam propriedades elásticas (comportamento termoplástico). Ex.: SBS (Estireno-Butadieno-Estireno) e EVA (Etileno-Acetato de Vinila).

O DNER (Departamento Nacional de Estradas de Rodagem), atual DNIT realizou pesquisa sobre o uso de polímeros SBS como modificador de CAP, que resultou na publicação da Coletânea de Normas de Asfaltos Modificados por Polímeros (DNER, 1999). Atualmente a Coletânea se encontra em processo de revisão. A Especificação de Material do DNIT que rege o uso dos Cimentos Asfálticos Modificados por Polímeros Elastoméricos, baseada na Resolução nº 32 de 21/09/2010 da ANP, é a DNIT 129/2011 - EM apresentada na tabela 2.5.

#### **2.4 - Asfalto Modificado por Borracha de Pneu**

Ainda no século XIX surgiram algumas tentativas de modificar os ligantes asfálticos, como exemplo cita-se a patente que combinou borracha natural com betume, em 1844, para utilização como material de construção de pavimentos que foi realizada por E. E. Cassel. Cita-se também a experiência do “*rubber-bitumen*” de 1898, na Inglaterra. Já no

início do século XX várias pesquisas foram descontinuadas devido à Segunda Guerra Mundial (SPECHT e CERATTI, 2003).

Datam de 1950 as primeiras tentativas de se incorporar borracha de pneus usados para modificação dos ligantes asfálticos. Em 1960, Charles H. Mc Donald (na época funcionário da *U.S. Bureau of Public Roads*, hoje FHWA), observou que a mistura de pó de pneu com asfalto que ele utilizava para selar trincas de seu carro não se deteriorava facilmente e mais tarde ele passou a utilizar essa mistura para tapar buracos da rodovia. Era o início do “*asphalt-rubber*” (SPECHT e CERATTI, 2003).

Em 1963 o HRB (Highway Research Board) publicou os primeiros artigos contendo os resultados científicos sobre o tema e em 1968 o departamento de Transportes do Arizona começou a desenvolver pesquisas mais aprofundadas que levaram ao uso do *asphalt-rubber* como ligante em misturas do tipo concreto asfáltico. A partir daí a tecnologia passou a ser estudada e aplicada em vários locais dos EUA.

Existem duas formas de se incorporar a borracha de pneus: Via Úmida ou Via Seca. No processo Via Úmida, a borracha é adicionada ao CAP aquecido, produzindo o material conhecido como “asfalto-borracha”. No processo Via Seca, a borracha entra como parte do agregado pétreo, produzindo um material conhecido como “agregado - borracha”.

O processo Via Úmida pode ser estocável (*Terminal Blending*) ou não estocável (*Just in time* ou *Continuous Blending*). O *Terminal Blending* é preparado com borracha de pneus finamente moída e misturado em tanques próprios, produzindo assim, um ligante estável que será transportado para a obra. *Just in time* ou *Continuous Blending* é produzido com equipamento misturador na própria obra e deve ser aplicado logo após a incorporação da borracha devido à sua alta instabilidade.

No Brasil, o primeiro trecho construído com asfalto modificado por borracha de pneus inservíveis, via úmida, data de 2001. O trecho, com extensão de 2 km, é localizado perto da cidade de Guaíba (RS) na BR-116 e foi executado sob a parceria da Metrovias, Greca Asfaltos e a UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

Tabela 2.5- Cimentos Asfálticos Modificados por Polímeros Elastoméricos (DNIT 129/2011 - EM)

Características	Unidade	55/75-E	60/85-E	65/90-E	Método de Ensaio	
		Limite da Especificação			ABNT / NBR	DNIT- ME
Penetração 25°C, 5s, 100g	0,1 mm	45 - 70	40-70	40-70	-	155/2010
Ponto de Amolecimento, mín.	°C	55	60	65	-	131/2010
Ponto de Fulgor, mín.	°C	235	235	235	11341	-
Viscosidade Brookfield a 135°C, spindle 21, 20 rpm, máx.	cP	3000	3000	3000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 150°C, spindle 21, 50 rpm, máx.	cP	2000	2000	2000	15184	-
Viscosidade Brookfield a 177°C, spindle 21, 100 rpm, máx.	cP	1000	1000	1000	15184	-
Ensaio de Separação de Fase, máx.	°C	5	5	5	15166	-
Recuperação Elástica a 25°C, 20 cm, mín.	%	75	85	90	-	130/2010
<b>Efeito do calor e do ar - RTFOT, 163 °C, 85 minutos</b>						
Variação de massa, máx., (1)	% massa	1,0	1,0	1,0	15235	-
Variação do PA, máx.	°C	- 5 a +7	- 5 a +7	- 5 a +7	-	131/2010
Percentagem de Penetração Original, mín.	%	60	60	60	-	155/2010
Percentagem de Recup. Elástica Original a 25°C, mín.	%	80	80	80	-	130/2010

A tecnologia mais utilizada no Brasil é a Via Úmida do Tipo *Terminal Blending*. O DER-SP e o DER-PR fizeram as primeiras especificações brasileiras para utilização do produto em serviços asfálticos. Em 2009, o DNIT publicou Especificações Particulares para reger o uso deste material, que são:

DNIT 111/2009-EM Pavimentação flexível - Cimento asfáltico modificado por borracha de pneus inservíveis pelo processo via úmida, do tipo “*Terminal Blending*” - Especificação de material, que é retratada na tabela 2.6.

DNIT 112/2009-ES Pavimentação flexível - Concreto asfáltico modificado por borracha de pneus inservíveis pelo processo via úmida, do tipo “*Terminal Blending*”- Especificação de Serviço.

O DER-RJ vem utilizando, desde 2010, primeiramente em caráter experimental e depois efetivamente na RJ-122, a tecnologia *Just in time*.

Tabela 2.6 - Cimento asfáltico modificado por borracha de pneus inservíveis pelo processo via úmida, do tipo “*Terminal Blending*” (DNIT 111/2009-EM)

Características	Unid.	Asfalto Borracha		Métodos de ensaio
		Tipo AB 8	Tipo AB 22	
Penetração, 100g, 5s, 25°C	0,1mm	30-70	30-70	DNER ME 003/99
Ponto de Amolecimento, min., °C	°C	55	57	DNER ME-247/94
Viscosidade Brookfield, 175°C, 20rpm, Spindle 3	cP	800-2000	2200-4000	NBR 15529
Ponto de Fulgor, min.	°C	235	235	DNER ME 148/94
Recuperação Elástica Ductilômetro, 25°C, 10 cm, mín.	%	50	55	NBR 15086:2006
Estabilidade à estocagem, máx.	°C	9	9	DNER ME-384/99
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163°C				
Varição em massa, máx.	%	1	1	NBR 15235:2006
Varição do Ponto de Amolecimento, máx.	°C	10	10	DNER ME-247/94
Porcentagem de Penetração Original, mín.	%	55	55	DNER ME 003/99
Porcentagem da Recuperação Elástica Original, 25°C, 10cm, mín.	%	100	100	NBR 15086:2006

## 2.5 - Composição Química dos Ligantes Asfálticos

A composição química dos ligantes asfálticos é bastante complexa podendo ter de 20 a 120 átomos de carbono por molécula devido ao fato de ser dependente do tipo de petróleo e do processo de refino utilizado. Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes.

Devido à sua complexidade química, os métodos utilizados para fracionamento do ligante asfáltico, baseiam-se na separação química por grupamentos funcionais. É difícil ter um método de separação individual de seus componentes, já que é muito grande o número de compostos presentes no CAP.

A base dos métodos de separação do asfalto em frações é a utilização de uma propriedade fundamental dos sistemas coloidais, que é a destruição de sua estabilidade pela eliminação da camada de proteção das micelas, o que faz com que elas se associem e precipitem pela ação da gravidade.

O ligante asfáltico pode ser considerado como uma dispersão coloidal de partículas de asfaltenos em um meio oleoso denominado maltenos, constituído por saturados e aromáticos imersos em resinas. Vários pesquisadores desenvolveram metodologias de fracionamento químico baseadas no princípio da solubilidade em solventes específicos, reatividade química e adsorção, com a finalidade de separar conjuntos de substâncias semelhantes entre si. Dentre estas, a metodologia mais utilizada, e também a mais citada na literatura, é aquela do químico Corbett, a qual diz que o ligante asfáltico é um material formado basicamente por quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de frações SARA.

As três primeiras frações constituem a porção maltênica, solúvel em *n*-heptano, e a última denomina-se porção asfáltica, insolúvel em *n*-heptano. Os saturados e aromáticos funcionam como plastificantes das frações de resinas e asfaltenos, com maior massa molar. A figura 2.3 mostra a separação química das frações do ligante asfáltico idealizada por Corbett, segundo SILVA (2005).

Os asfaltenos, sólidos de coloração preta, apresentam massa molar que pode variar de 1.000 a 100.000 g/mol, as resinas de 500 a 50.000 g/mol e os compostos aromáticos e saturados de 300 a 2.000 g/mol. O teor de cada fração, assim como sua massa molar, depende da origem do petróleo e de seu processo de refino. Na figura 2.4 observa-se uma representação esquemática dos componentes dos asfaltos, segundo (WHITEOK, 2003).

Os asfaltenos são os compostos polares e polarizáveis e a proporção deste elemento tem grande influência nas características reológicas do CAP, visto que quanto maior a porcentagem de asfaltenos, mais duro e mais viscoso será o ligante asfáltico.

A estabilidade de uma micela é dada por uma camada de agente peptizante ou por camadas de solvatação, bastando para tal a eliminação da proteção para que haja

sedimentação destas micelas. Uma vez separada a fase micelar (asfaltenos), a fase intermicelar (maltenos) fica solúvel no solvente usado, sendo então fracionada em subgrupos por diferença de reatividade química ou por cromatografia.

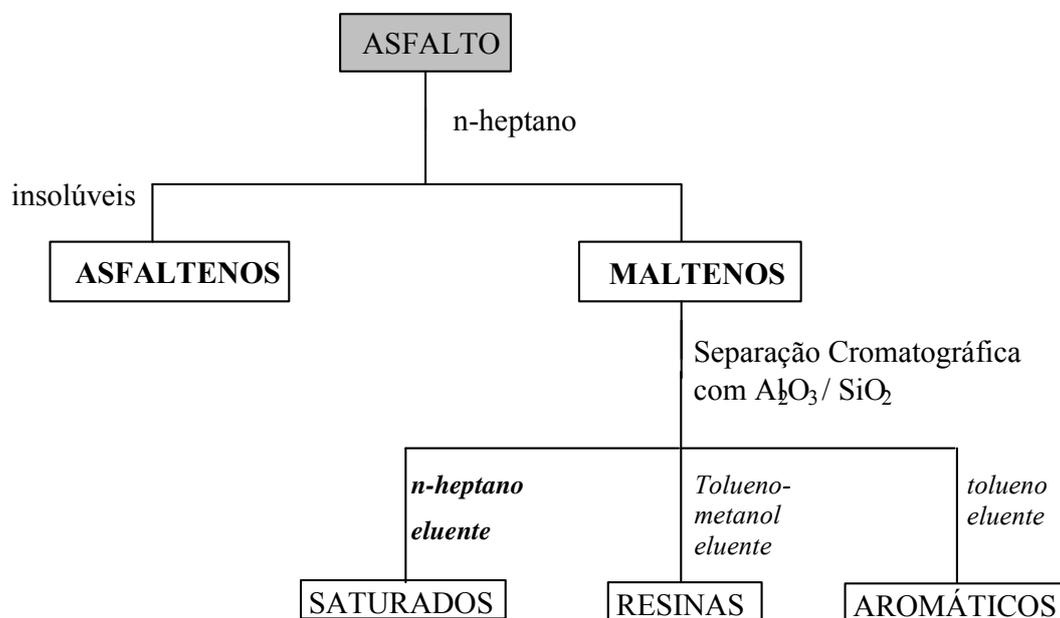


Figura 2.3 - Esquema 1: Separação química do ligante asfáltico segundo Corbett (SILVA, 2005).

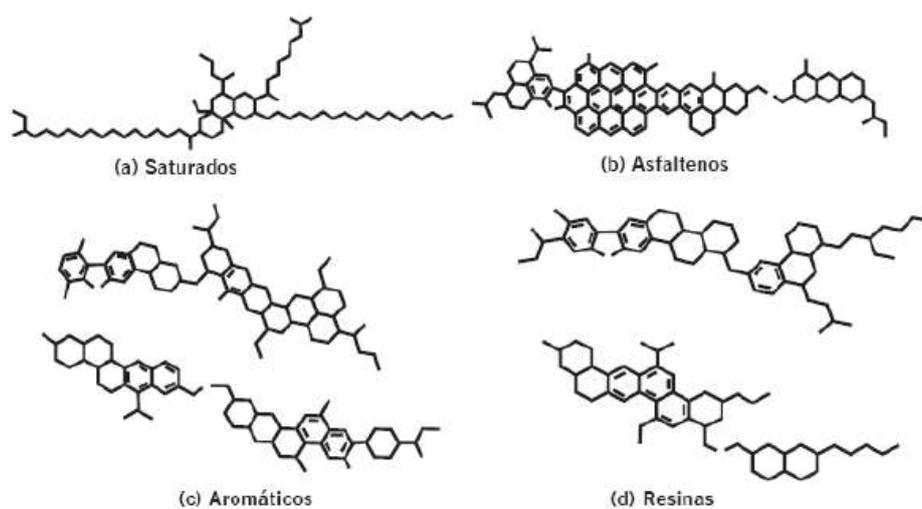


Figura 2.4 - Representação esquemática dos componentes dos asfaltos (WHITEOK, 2003)

Os asfaltenos são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, contendo maior teor de heteroátomos (N, S, O, V, Ni, Fe) apresentando-se, quando isolado, na forma sólida, quebradiça, preta, de alta viscosidade e quimicamente semelhante às resinas. São considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do CAP. A figura 2.5 mostra uma representação da molécula hipotética dos asfaltenos (CORBETT, 1984).

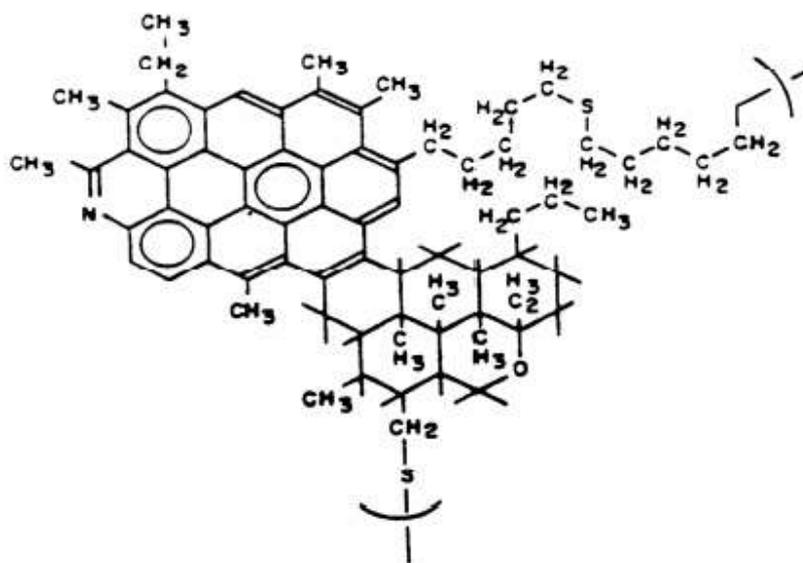


Figura 2.5 - Molécula Hipotética dos Asfaltenos (CORBETT, 1984)

Os maltenos são hidrocarbonetos de menor peso molecular, apresentando-se com aspecto oleoso, podendo ainda ser separados em outras frações, tais como resinas, óleos saturados e óleos aromáticos. São menos viscosos do que os asfaltenos e são sensíveis à oxidação.

A estruturação ou organização das frações químicas SARA foram estudadas através da elaboração de modelos, sendo o mais conhecido o Modelo de Yen que é mostrado na figura 2.6 de REIS (2002). Esse modelo foi proposto nos anos 1960 após a visualização das moléculas de asfaltenos por difusão de Raios X (SILVA, 2005).

A proporção de resinas e de asfaltenos comandam o comportamento coloidal do CAP, que pode ser considerado SOL ou GEL. Os CAPs tipo SOL apresentam maior susceptibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, tornando-os mais moles, com menor resistência à aplicação direta das cargas, mas com maior

facilidade de retorno à posição original após cessada a solicitação da carga (RAMOS *et al.*, 1995). Já os CAP's tipo GEL são mais resistentes à aplicação das cargas e menos susceptíveis ao retorno. O tipo SOL tem alta susceptibilidade térmica e o tipo GEL tem baixa susceptibilidade térmica. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL (WHITEOK, 1990).

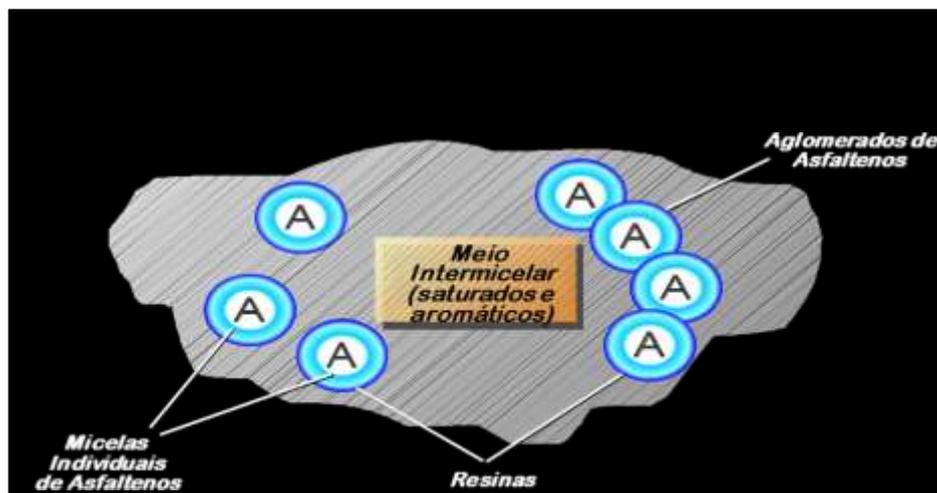


Figura 2.6 - Modelo de estrutura coloidal segundo Yen (REIS, 2002)

O equilíbrio do sistema coloidal está relacionado com as propriedades físicas e reológicas do CAP, e também influencia na previsão da estabilidade coloidal e da compatibilidade com aditivos.

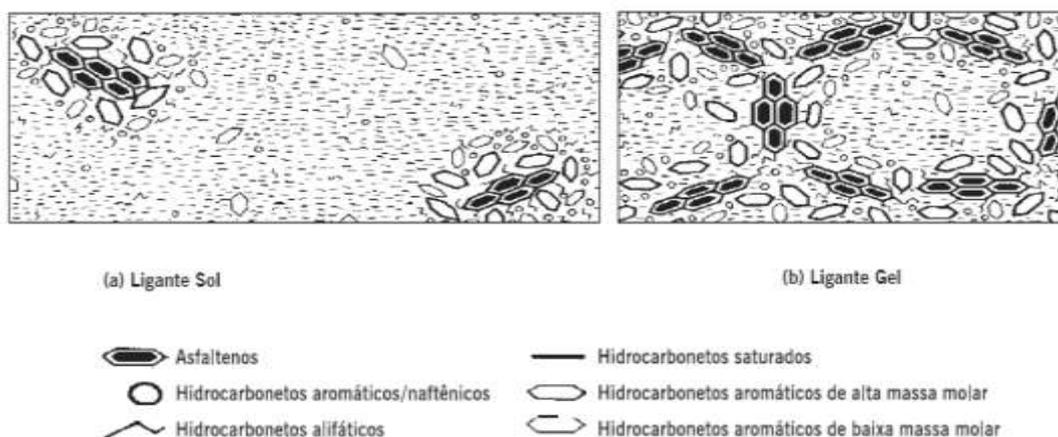


Figura 2.7 - Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL (WHITEOK, 1990)

GAESTEL (1971) definiu o que se chama de  $I_c$ , ou, Índice de Instabilidade Coloidal que retrata o equilíbrio coloidal entre as fases de acordo com a equação 2.1.

$$I_c = (S+A)/(R+Ar) \quad (2.1)$$

Onde:

S = Saturados

A= Asfaltenos

R= Resinas

Ar= Aromáticos

Para valores de  $I_c$  menores que 0,1 têm-se CAPs com comportamento tipo SOL. Para valores de  $I_c$  maiores que 0,5 têm-se CAPs com comportamento tipo GEL. Quando valores de  $I_c$  se situam entre 0,1 e 0,5 têm-se CAPs com comportamento intermediário do tipo SOL-GEL. Quanto maior  $I_c$  maior será a instabilidade coloidal e maior será a dificuldade de se incorporar modificadores (SILVA, 2005).

O modelo estrutural coloidal de Yen, segundo o Programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*) não explica o comportamento reológico do ligante asfáltico em função da temperatura, tampouco seu envelhecimento e seu desempenho em serviço. O SHRP não considera válido o modelo “asfaltenos / maltenos”, preferindo classificar as frações asfálticas em polares e não-polares. Propõe um modelo em que as forças intra e inter-moleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas com o aumento da temperatura. A ação de forças cisalhantes induz a destruição dessas interações, com redução da elasticidade e aumento de suas características viscosas (SILVA, 2005). A figura 2.8 mostra o modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP (LEITE, 2003).

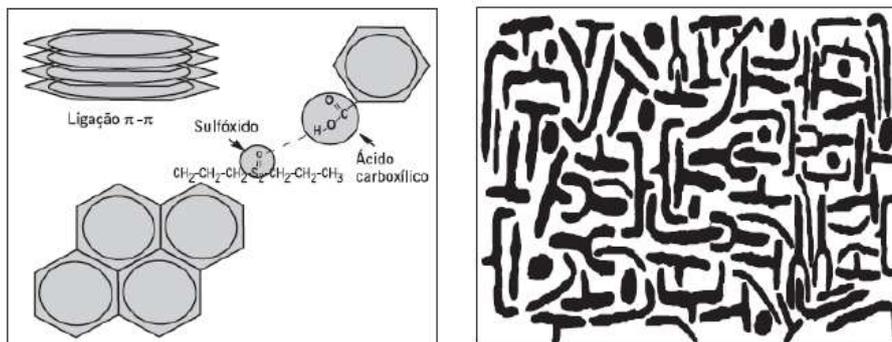


Figura 2.8 - Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP (LEITE, 2003)

### 2.5.1 - FTIR - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier

A Análise FTIR - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier é uma valiosa ferramenta para identificar grupamentos funcionais de compostos químicos e estudar a conformação e a estrutura das macromoléculas. Esta técnica avalia a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, analisando a transição das vibrações normais moleculares. Segundo PIZZORNO (2010) tem as vantagens de permitir a obtenção rápida de informações sobre a amostra e não ser poluente.

A faixa de energia do espectro eletromagnético que corresponde à radiação infravermelha possui três regiões:

- O infra-vermelho próximo:  $13.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $0,8 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ )
- O infra-vermelho mediano:  $4.000 - 2.000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 50 \text{ }\mu\text{m}$ )
- O infra-vermelho distante:  $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$  ( $50 - 1 \text{ }\mu\text{m}$ )

Para ligantes asfálticos a análise FTIR torna-se útil para identificação de grupamentos específicos associados ao material, destacando-se os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, ou seja, caracterização de componentes inorgânicos, orgânicos e poliméricos. A técnica também é válida para acompanhar a evolução de grupamentos associados ao envelhecimento do ligante asfáltico, principalmente grupamentos sulfóxidos (Banda  $1.032 \text{ cm}^{-1}$ ) e grupamentos carbonila (Banda  $1.700 \text{ cm}^{-1}$ ) e o

consumo dos compostos aromáticos em caso de oxidação (Banda  $1.600\text{ cm}^{-1}$ ) (PETERSEN<sup>1</sup> *et al.*, 1993 *apud* BRINGUEL, 2007).

Os grupos formados pelo processo de envelhecimento do ligante asfáltico interagem fortemente levando a um aumento da viscosidade e conseqüentemente alterações nas propriedades de fluxo do ligante. A partir dos grupamentos obtidos é possível se calcular o  $I_{\text{oxi}}$ ,  $I_{\text{S}}$ ,  $I_{\text{aro}}$  e  $I_{\text{cond}}$ , respectivamente, índices de oxidação, sulfóxido, aromático e de condensação.

A figura 2.9 e a tabela 2.8 mostram os resultados de FTIR obtidos por BRINGEL (2007) para um CAP 50/70 da LUBNOR, destilado a vácuo procedente do petróleo Fazenda Alegre localizado no Espírito Santo, a amostra foi denominada CAPFA.

BRINGEL (2007) também avaliou o efeito do envelhecimento através da evolução dos grupamentos químicos obtidos por FTIR. Os espectros apresentados na Figura 2.10 mostram os resultados para o CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105, 135 minutos) e PAV (1200 minutos).

À medida que se aumentou o tempo de aquecimento do ligante asfáltico, principalmente após o envelhecimento no PAV (*Pressure Aging Vessel*), BRINGEL (2007) observou aumento da absorção da banda na faixa de carbonilas ( $1703\text{ cm}^{-1}$ ) e, a partir daí, a evolução de substâncias oxigenadas (cetonas, anidridos e ácidos carboxílicos). A evolução de sulfóxidos (aumento da banda em  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) não teve um comportamento linear entre 0 e 135 minutos de envelhecimento em laboratório.

---

<sup>1</sup> Petersen, J. C.; Branthaver, J. F.; Robertson, R. E.; Harnsberger, P.; Duvalle, J.; E. K. "Effects of Physicochemical Factors on Asphalt Oxidation Kinetics". In: *Transportation Research Record*, vol. 1391, pp. 1-10, 1993.

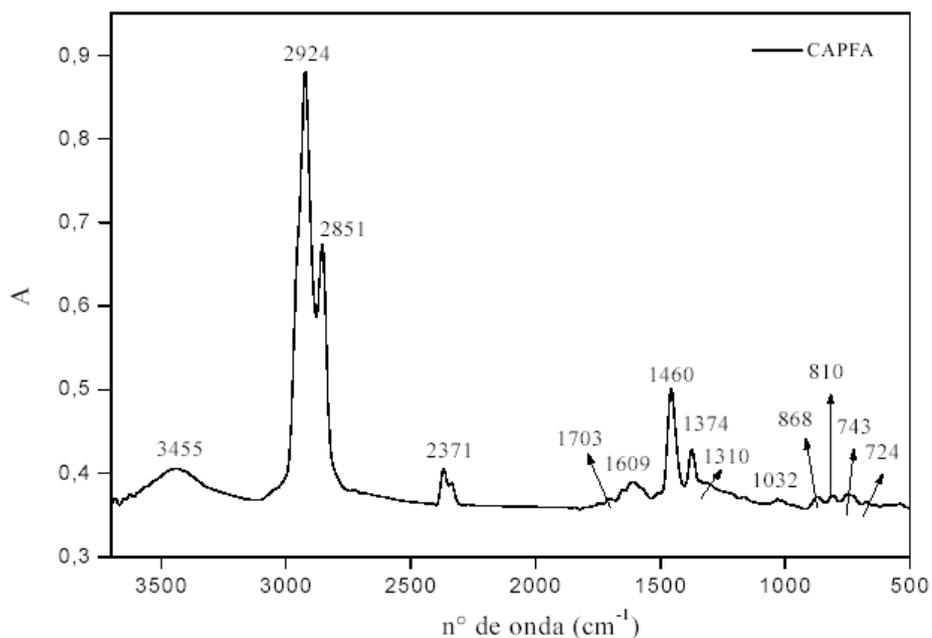


Figura 2.9 - Espectro FTIR do CAPFA (BRINGEL, 2007)

Tabela 2.8 - Atribuições das bandas de absorção mais importantes do CAPFA (BRINGEL, 2007)

Atribuições	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Nº de onda (cm <sup>-1</sup> ) (CAPFA)
$\delta_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 4	722	724
$\delta$ C-H em aromáticos substituídos	746, 814 e 874	743, 810 e 868
$\nu$ S=O	1030	1032
$\nu$ SO <sub>2</sub>	1310	1310
$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub>	1376	1374
$\delta_{ass}$ CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1460	1460
$\nu$ C=C	1600	1609
$\nu$ C=O	1700	1703
$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2860	2851
$\nu$ C-H (CH <sub>3</sub> )	2920	2924
$\nu$ O-H	3450	3455

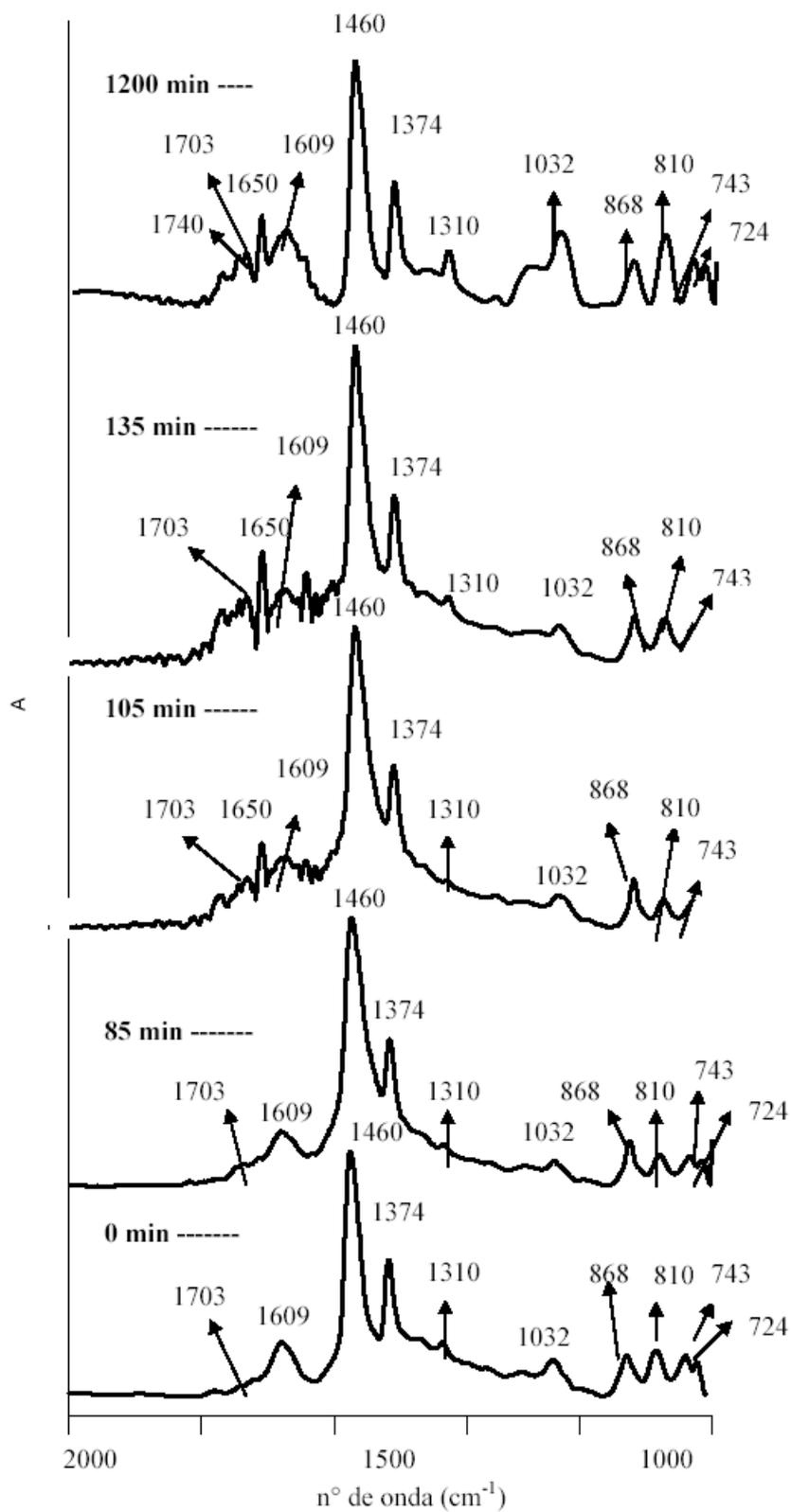


Figura 2.10 - Espectros FTIR do CAPFA antes e após o RTFOT (0, 85, 105, 135 minutos) e PAV (1200 minutos) (BRINGEL, 2007)

Sabe-se que os grupos decorrentes do processo de envelhecimento do ligante asfáltico, formados por ácidos carboxílicos, cetonas, sulfóxidos e anidridos (BRINGEL, 2007) interagem fortemente, ocasionando um aumento na viscosidade e alterações nas propriedades de fluxo do ligante.

Segundo SESHADRI *et al.* (1985), o processo de envelhecimento de asfaltenos leva à formação de uma variedade de compostos oxigenados como éteres, cetonas, ésteres, sulfóxidos entre outros, sendo que as alterações mais significativas no espectro de infravermelho médio são observadas nas regiões entre 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída ao estiramento de carbonilas) e 1030  $\text{cm}^{-1}$  (atribuída ao estiramento dos grupos sulfóxidos). Desta forma, alguns índices baseados na razão entre áreas de regiões específicas do espectro têm sido propostos a fim de se evidenciar o grau de oxidação de asfaltenos e asfaltos. Para monitoramento destas amostras foi proposto o índice de carbonila ( $I_{C=O}$ ) e índice de sulfóxido ( $I_{S-O}$ ).  $I_{C=O}$  é a razão entre a área de absorção na região de 1720 a 1650  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{C=O}$ ), e a área de absorção de 1480 a 1410  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à deformação de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  de cadeias hidrocarbônicas ( $A_{C-H}$ ).

O  $I_{S-O}$  é a razão entre a área de absorção na região de 1050-985  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento das ligações S-O ( $A_{S-O}$ ) e área de absorção 1480 e 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Teoricamente, quanto maior este índice, maior o grau de oxidação da fração.

Outra análise que se pode inferir sobre o FTIR é a avaliação da quantidade e a estabilidade estrutural dos polímeros incorporados ao ligante asfáltico (LAMONTAGNE, 2001).

LIMA (2004) mostra através dos espectros FTIR (antes e após RTFOT) as diferenças na absorção do grupamento Carbonila para um ligante asfáltico puro (LA) comparativamente com um ligante asfáltico modificado com borracha de pneu moído (LABPM) e outro modificado com óleo extensor proveniente do CENPES/PETROBRAS (OE). LIMA (2004) conclui que a borracha de pneus neste caso funcionou como um agente antioxidante, como mostra a figura 2.11.

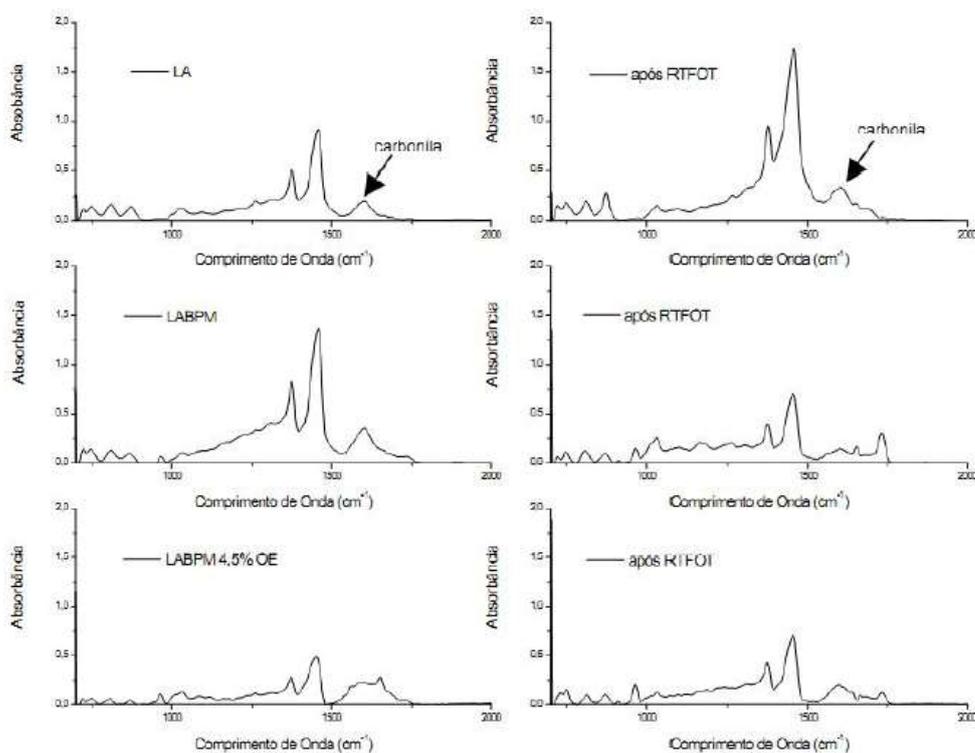


Figura 2.11 - Espectros FTIR antes e após RTFOT de três tipos de ligantes asfálticos (LIMA, 2004)

## 2.6 - Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos

Envelhecimento de um ligante pode ser definido como sendo o processo de endurecimento que esse sofre durante as etapas de estocagem, usinagem da mistura, aplicação e vida útil da mesma. O envelhecimento é o responsável pela alteração de características físicas, químicas e reológicas dos ligantes causando um aumento de sua consistência (TONIAL, 2001).

Segundo AIREY (2003), o endurecimento das misturas asfálticas devido ao envelhecimento pode se traduzir em dois efeitos imediatos: aumento da resistência à deformação permanente devido à maior rigidez da massa ou redução da flexibilidade resultando na formação de trincas.

O ligante começa a envelhecer a partir de sua produção. Ele nasce e começa a envelhecer devido ao seu contato com o oxigênio e continua envelhecendo ao longo de

todo o seu ciclo de vida, em maior ou menor grau, dependendo das condições a ele impostas.

Segundo TONIAL (2011) durante a produção na refinaria o CAP é submetido a altas temperaturas, mas como tem uma baixa superfície específica e praticamente não entra em contato com o ar, considera-se que o envelhecimento é desprezível. Os primeiros sinais de envelhecimento após a produção do ligante asfáltico ocorrem durante a sua estocagem na Refinaria, mas como a superfície em contato com o ar nos tanques é pequena em relação à massa total do ligante asfáltico, este envelhecimento se dá em menor escala quando comparado ao envelhecimento que ocorre durante a usinagem das misturas asfálticas.

Ainda segundo TONIAL (2011) nas refinarias os CAPs são armazenados em tanques de alta capacidade (3000 a 15.000 m<sup>3</sup>), geralmente com altura de 10m e diâmetros variados (19,5 a 43,7m), o que gera uma superfície específica de exposição do CAP ao ar de 0,1m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

A tabela 2.9 mostra um acompanhamento feito pela PETROBRAS em uma de suas refinarias para o CAP-40 (Especificação à época), onde são monitoradas as características de Penetração (0,1mm, 100g, 25°C), Ponto de Amolecimento (°C) e Viscosidade Absoluta à 60°C (Poise). A partir da tabela infere-se que resguardadas as variações de erro dentro do método em questão, as características praticamente se mantêm ao longo do tempo durante a estocagem.

Também é provado que o CAP sofre um envelhecimento desprezível durante o transporte entre a Refinaria e a Usina. No Brasil, muito se discutiu a respeito, mas um estudo realizado pela IMPERPAV Engenharia S/C a pedido da ABCR (Associação Brasileira de Concessionárias de Rodovias) intitulado “Avaliação de Cimentos Asfálticos de Petróleo para Emprego em Pavimentação” comprovou tal situação (ABCR, 2004). Para este estudo citado, amostras de CAP foram coletadas nas refinarias da PETROBRAS, nos caminhões transportadores e nos tanques das usinas produtoras de misturas asfálticas.

Tabela 2.9 - Envelhecimento do CAP em tanque  
(PETROBRAS<sup>2</sup> 1992 *apud* TONIAL, 2001)

Data	Temperatura de Armazenamento = 150°C		
	CAP-40		
	Penetração (0,1mm, 100g, 25°C)	Ponto de Amolecimento (°C)	Viscosidade Absoluta à 60°C (Poise)
04/03/92	47	53,2	4870
07/03/92	47	53,6	4890
10/03/92	48	53,6	4910
13/03/92	48	53,3	4905
16/03/92	49	53,0	4900
19/03/92	48	52,6	4940
22/03/92	48	53,0	5010
25/03/92	48	52,0	5000
28/03/92	50	51,4	5030
31/03/92	49	51,4	5020
03/04/92	48	52,0	5050

Dentre as conclusões, destaca-se: “A ação da insolação e a temperatura ambiente elevada exercem modificações significativas nas características do asfalto”.

A tabela 2.10 elaborada por TONIAL (2011) a partir do referido trabalho da ABCR, mostra as medidas de Viscosidade Absoluta à 60°C no carregamento na refinaria e no descarregamento na usina, onde verifica-se que não há alteração da Viscosidade para distâncias de até 446 km.

<sup>2</sup> PETROBRAS, 1992, *Correspondência interna*.

Tabela 2.10 - Envelhecimento do CAP no transporte (ABCR, 2004)

Variação da Consistência do CAP durante o Transporte							
Amostra	Distância de Transporte (km)	Tempo de Permanência do CAP na Carreta (h)	Temperatura do CAP (°C)		Viscosidade Absoluta do CAP a 60°C (Poise)		Variação da Viscosidade (%)
			No carregamento na Refinaria	No descarregamento na Usina	No carregamento na Refinaria	No descarregamento na Usina	
1	171	6	143,9	136,0	2.607	2.643	1,4
5	72	3	149,0	152,0	3.359	3.359	0
9	76	2	160,0	151,7	2.433	2.393	-1,6
13	140	5	160,0	151,0	2.561	2.548	-0,5
17	466	22	142,7	157,0	2.434	2.355	-3,2
21	166	7	142,0	155,2	2.328	2.388	2,6
25	40	3	140,0	147,1	5.090	5.000	-1,8
29	35	5	139,0	149,0	2.160	2.124	-1,7
33	166	6	143,0	142,0	2.122	2.134	0,6
37	130	23	137,2	151,3	2.649	2.657	0,3

De maneira geral, pesquisadores admitem que o envelhecimento do ligante asfáltico ocorre, principalmente, nas três fases resumidas no Quadro 2.1.

A figura 2.12, extraída do Shell Bitumen Handbook mostra esquematicamente estas proporções das alterações de consistência sofrida pelo ligante durante o processamento, estocagem, transporte, aplicação da mistura asfáltica e ao longo de sua vida de serviço. O índice de envelhecimento representado na figura 2.12 é dado pela razão  $\eta_a/\eta_0$  onde  $\eta_a$  representa a viscosidade no momento em que se quer avaliar o envelhecimento e  $\eta_0$  representa a viscosidade inicial do ligante asfáltico.

Quadro 2.1 - Fases do Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos

Primeira	Segunda	Terceira
<p>Ocorre durante a usinagem da mistura asfáltica. É considerada a fase de maior impacto. Representa cerca de 60% do envelhecimento total sofrido pelo ligante asfáltico.</p>	<p>Ocorre durante a aplicação da mistura, que pode compreender as etapas de estocagem (quando couber), transporte, espalhamento e compactação da mesma. Representa cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante asfáltico.</p>	<p>Ocorre durante a vida útil do ligante como componente da mistura asfáltica. Representa cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante asfáltico e se deve principalmente à ação do meio ambiente.</p>

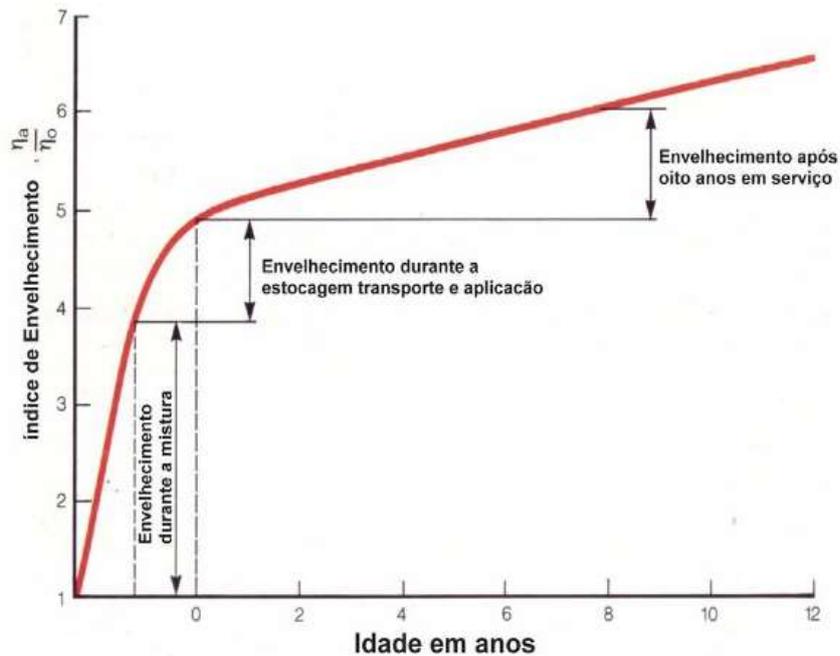


Figura 2.12 - Fases do Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos - Produção, Aplicação e Vida Útil (WHITEOAK, 1990)

Na chamada “Primeira Fase”, o envelhecimento é mais acentuado devido às altas temperaturas de usinagem (160 °C a 180°C), espessura pequena do filme de asfalto (5 a 15µm) e contato de grandes superfícies com o oxigênio, o que também ocorre durante o transporte e aplicação da mistura asfáltica, ou seja, na Segunda Fase. Já durante a Terceira Fase, ou vida de serviço, o asfalto estará sujeito a temperaturas máximas menores (60 °C a 70°C) que às de mistura e aplicação, porém continua envelhecendo devido ao contato da superfície com o oxigênio.

Da literatura, nomeia-se como “*Envelhecimento a Curto Prazo*”, o envelhecimento que ocorre durante a estocagem, usinagem e aplicação (Primeira e Segunda Fase) e nomeia-se “*Envelhecimento a Longo Prazo*” o envelhecimento que ocorre ao longo de toda a vida de serviço da mistura asfáltica (Terceira Fase).

São apontados quatro mecanismos de envelhecimento dos ligantes asfálticos (WHITEOAK, 1990):

1. Oxidação: A oxidação é o processo responsável por combinar uma determinada substância com o oxigênio. O asfalto, assim como outras substâncias orgânicas lentamente se oxida em contato com o ar: grupos polares oxigenados tendem a se associar em micelas com maior peso molecular e conseqüentemente há um aumento da viscosidade.

O asfalto combinado com o oxigênio produz resultados que podem geralmente ser previstos pelas reações conhecidas do oxigênio com pequenas moléculas de hidrocarbonetos. Quando exposto ao oxigênio, o asfalto reage quimicamente (oxida) praticamente em todas as temperaturas, mas a velocidade da reação com o oxigênio é muito sensível à temperatura, e dobra a cada 15°C a mais, acima de 93°C. Por exemplo, a reação química do oxigênio com o asfalto é duas vezes mais rápida a 149°C do que a 135°C. A velocidade poderá ser quatro vezes mais rápida a 163°C do que a 139°C. Como o oxigênio é um gás e o asfalto é um líquido, quanto maior a área do asfalto exposta ao ar, maior será a intensidade da reação química. A reação química é afetada pelo tempo de exposição ao oxigênio. Os elementos estranhos no asfalto, tais como traços de metais, afetam a velocidade e o grau da reação química entre o oxigênio e o asfalto. As

radiações solares em combinação com traços de metais causam também deterioração rápida do asfalto.

Por isso pode-se dizer que a oxidação ocorre principalmente na etapa de usinagem. Durante a vida de serviço a oxidação ocorre de forma mais lenta sendo desencadeada pelos fatores de radiação UV (ultravioleta), IV(infravermelho), excesso de carga dos veículos, altas temperaturas e tráfego intenso que aumenta a pressão interna na mistura (SILVA, 2005).

A oxidação do ligante nas misturas asfálticas em campo ocorre da superfície para seu interior e é agravado pelo aparecimento de fissuras e trincas que propiciam o maior contato do ligante com o oxigênio (GONTIJO, 2000).

A oxidação é uma reação irreversível e pode ocorrer como oxidação térmica ou foto-oxidação (LEITE, 2012).

2. Perda de Voláteis: A evaporação depende da temperatura e das condições de exposição do ligante asfáltico, sendo que o endurecimento resultante da perda de voláteis é pequeno porque o ligante asfáltico não é em sua totalidade volátil.

3. Endurecimento Físico: É devido à reorientação de moléculas e à cristalização de parafinas. Ocorre à temperatura ambiente e é um fenômeno reversível, quando se reaquece o ligante, a viscosidade original é recuperada.

4. Endurecimento por Migração: Os componentes oleosos dos ligantes asfálticos migram para o agregado mineral, portanto é um fenômeno dependente da composição do ligante asfáltico e da porosidade do agregado mineral.

Em 1961, Traxler listou cinco mecanismos por ordem de importância, de envelhecimento dos asfaltos:

1. Oxidação
2. Volatilização
3. Tempo

#### 4. Polimerização induzida pela ação da luz

#### 5. Condensação por aquecimento

TRAXLER (1963) dando continuidade aos seus estudos publicou um artigo onde listou 15 fatores que poderiam levar o asfalto a envelhecer. Além dos fatores anteriormente citados, ressaltou que a ação da água, exsudação da parte oleosa e absorção dos componentes pela superfície sólida. Sugeriu alguns meios de retardar os efeitos do envelhecimento como a adição de aditivos, inibidores de radicais livres e redução do teor de parafinas.

O envelhecimento oxidativo é caracterizado pela formação de grupos sulfóxidos e carbonila. Não se observam mudanças químicas no ligante pelo aquecimento do asfalto de 60 a 130°C na ausência de oxigênio, embora pequenas quantidades de voláteis possam se perder em temperaturas mais altas, causando acréscimo na viscosidade. Acima de 150°C, reações não oxidativas podem causar mudanças químicas no ligante asfáltico. Segundo MILL (1990), existem evidências que o passo inicial do envelhecimento em todos os ligantes é o seguinte: oxigênio reage com hidroaromáticos (HAH) formando hidroperóxidos (ROOH), grupos aromáticos e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, estes subsequentemente reagem com as ligações CH benzílicas e sulfídicas do asfalto formando os sulfóxidos e carbonilas. As expressões seguintes descrevem estas etapas:



Segundo BICHERON (1986), o processo de oxidação é descrito pelas seguintes modificações na composição química do CAP:

- Inércia química dos saturados, cujo teor se mantém praticamente inalterado;
- Oxidação parcial dos aromáticos que se transformam em resinas;
- Oxidação das frações mais pesadas das resinas que se transformam em asfaltenos;
- Uma parte dos próprios asfaltenos se oxida, modificando seu comportamento.

As reações de oxidação envolvem dois tipos de hidrocarbonetos, que por sua vez desencadeiam dois mecanismos diferentes de oxidação. O primeiro envolve policíclicos aromáticos (altamente reativos à oxidação), é rápido e sem período de indução. Os radicais livres formados na primeira reação contribuem para o segundo mecanismo que envolve carbonos benzílicos menos reativos e cuja cinética da reação é mais lenta que a do primeiro mecanismo (PETERSEN<sup>3</sup>, 1998 *apud* LEITE, 2012).

A aromatização que ocorre no envelhecimento dos ligantes asfálticos foi confirmada recentemente através de RMN (Ressonância Magnética Nuclear), indicando que esta aromatização acontece em conjunto com a condensação das estruturas internas do material. Outras rotas de reações podem acontecer durante o envelhecimento, competindo com a aromatização: fragmentação, desalquilação, condensação e a ruptura de ciclos naftênicos, conforme modelo da figura 2.13 (LEITE *et al.*, 2010).

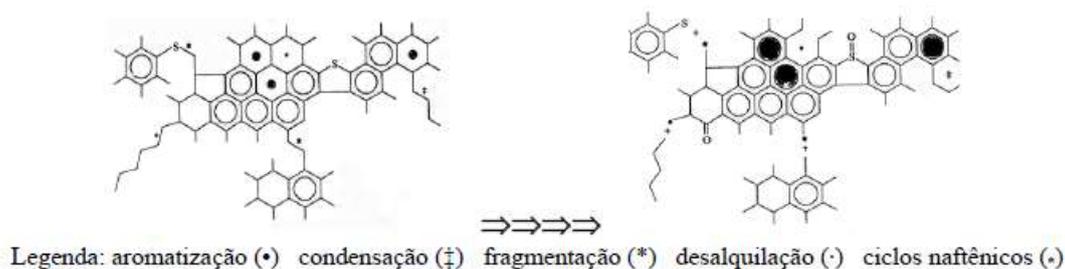


Figura 2.13 - Representação das reações possíveis num ligante asfáltico durante o envelhecimento (LEITE *et al.*, 2010)

A presença de voláteis no CAP também pode provocar o envelhecimento evaporativo que pode ser determinado pelo ensaio de Volatilidade do CAP por cromatografia gás / líquido - Ponto de ebulição verdadeiro (TBP-GLC). O TBP-GLC além de avaliar a volatilidade faz parte do critério Qualagon de volatilidade (5% máximo de destilados a 450<sup>0</sup>C e 11% máximo de destilados a 500<sup>0</sup>C) (LEITE *et al.*, 2010).

<sup>3</sup>PETERSEN J. C. e HARNSBERGER P. M. “Asphalt aging: Dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening”, In: *Annual Meeting of the Transportation Research Board* n°77, pp. 47-55, 1998.

Através da obtenção dos parâmetros  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  por RMN é possível determinar a média de parâmetros estruturais do asfalto como um todo e dos asfaltenos.

Também permite obter informações sobre a percentagem de carbonos aromáticos, carbonos alifáticos, metil carbonos, tamanho de cadeias parafínicas, entre outros componentes importantes para compreensão da composição e do comportamento do material asfáltico (MALX *et al.*, 2010).

A caracterização de ligantes asfálticos e até mesmo de “shale oils” são normalmente obtidas através de técnicas de espectrometria e/ou cromatografia, que permitem identificar a quantidade dos componentes, mas estas técnicas são aplicáveis somente à fração volátil da amostra. As técnicas de espectroscopia como a de solução  $^1\text{H}$  por RMN e também por FTIR permitem uma análise de toda a amostra, desde que solúvel em algum solvente orgânico (BORREGO *et al.*, 1996).

MICHON *et al.* (1996) consideram que uma das mais importantes questões quando se lida com o processo do envelhecimento dos ligantes asfálticos é definir qual componente sofre a maior mudança. Sugere-se que além da análise dos parâmetros  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN, também seja avaliado o parâmetro Si-RMN, por ser mais sensível a técnicas de transferência de polarização.

MALX *et al.* (2010) realizaram um experimento cujo o objetivo foi o de mostrar os efeitos do envelhecimento a curto e longo prazo de um ligante asfáltico através da medida dos parâmetros  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN. O ligante asfáltico estudado foi um AH-70 proveniente de Koch Asphalt Co. LTd da província de Hubei, China. Observaram que a quantidade de hidrogênios aromáticos ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ) diminui com o envelhecimento, indicando que as estruturas aromáticas vão se condensando e são fortemente substituídas enquanto os  $\text{C}_{\text{sat}}$  também decresceram indicando ruptura dos anéis aromáticos. Os resultados encontrados podem ser observados nas tabelas 2.11 e 2.12, onde A1 corresponde ao condicionamento do RTFOT e A4 ao condicionamento RTFOT+PAV.

Durante os estudos realizados no Programa SHRP foram desenvolvidos vários parâmetros de RMN, sendo um deles o parâmetro R, definido como sendo a razão de hidrogênios na posição  $\alpha$  do anel aromático (hidrogênio ligado ao carbono benzílico)

pelo total de hidrogênios saturados. Os  $H_{\alpha}$  são lábeis, ou seja, podem ser mais facilmente atacados pelos radicais livres. Assim sendo, quanto maior o valor de R, maior a tendência à oxidação do ligante (LEITE, 2012).

Tabela 2.11 - Percentagem de distribuição dos Hidrogênios (MALX *et al.*, 2010)

	$H_{\alpha}$	$H_{\beta}$	$H_{\gamma}$	$H_{ar}$
AH70	7.3	61.7	25.4	5.6
A1	7.3	70.6	17.2	4.9
A4	5.3	73.3	18.2	3.2

Tabela 2.12 - Percentagem de distribuição dos Carbonos (MALX *et al.*, 2010)

	$C_{sat}$	$C_{\alpha}$	$CH_{\delta-b}$	$C_{\beta}$	$C_n$	$C_{\gamma}$	$C_{ar}$	$C_{ar-alk}$
AH70	57.9	4.1	4.7	5.3	22.3	7.6	42.1	18.1
A1	56.3	3.9	4.0	5.4	22.9	7.0	43.7	18.2
A4	54.7	2.7	3.9	5.0	23.5	6.3	50.3	18.8

### 2.6.1 - Fatores que influenciam o envelhecimento dos ligantes asfálticos

Conforme dito na seção anterior, o envelhecimento pode ocorrer durante a estocagem, usinagem e aplicação o que é chamado de “Envelhecimento à Curto Prazo”, e ao longo de sua vida de serviço, ou seja, “Envelhecimento à Longo Prazo”.

À “Curto Prazo” ou à “Longo Prazo” o ligante envelhece de formas diferentes dependendo de certos fatores e circunstâncias. Durante a estocagem, grande quantidade de ligante é aquecida a alta temperatura, porém só a superfície está em contato com pequena quantidade de oxigênio livre. Durante a usinagem até o final da compactação o ligante está presente na forma de uma fina camada sobre o agregado e também é submetido a altas temperaturas. Já na vida de serviço, essa mesma fina camada de ligante é exposta a temperaturas menores que a de usinagem, porém, durante um período de tempo maior. Além disso, associam-se as intempéries e as variações de temperatura.

A taxa de envelhecimento depende do tipo de mistura, da sua temperatura, do tempo de usinagem, do teor de betume, da espessura da película de ligante, bem como do tipo de

usina utilizada: gravimétrica (descontínua) ou contínua. É sabido que usinas tipo drum-mixer (contínua) de fluxo paralelo tendem a envelhecer mais os ligantes, quando a chama de aquecimento é paralela à entrada do ligante asfáltico, o que proporciona um contato direto entre a chama e o ligante.

A seguir descrevem-se os principais fatores que influenciam o envelhecimento dos ligantes asfálticos.

### 2.6.1.1 - Temperatura de usinagem e aplicação

Um dos fatores que influenciam o envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto prazo é a temperatura a que o mesmo é submetido durante a usinagem (WHITEOAK, 1990). A figura 2.14 mostra o aumento do Ponto de Amolecimento ( $^{\circ}\text{C}$ ) do ligante recuperado após usinagem, que exprime o endurecimento sofrido proporcional ao aumento da temperatura. Tal endurecimento é devido às altas temperaturas aplicadas ao ligante asfáltico e aos agregados, associada à presença de oxigênio em abundância e em contato com uma grande superfície de exposição. Vale ressaltar que neste gráfico estão usadas temperaturas além das recomendadas como máxima admissível normalmente ( $177^{\circ}\text{C}$ ).

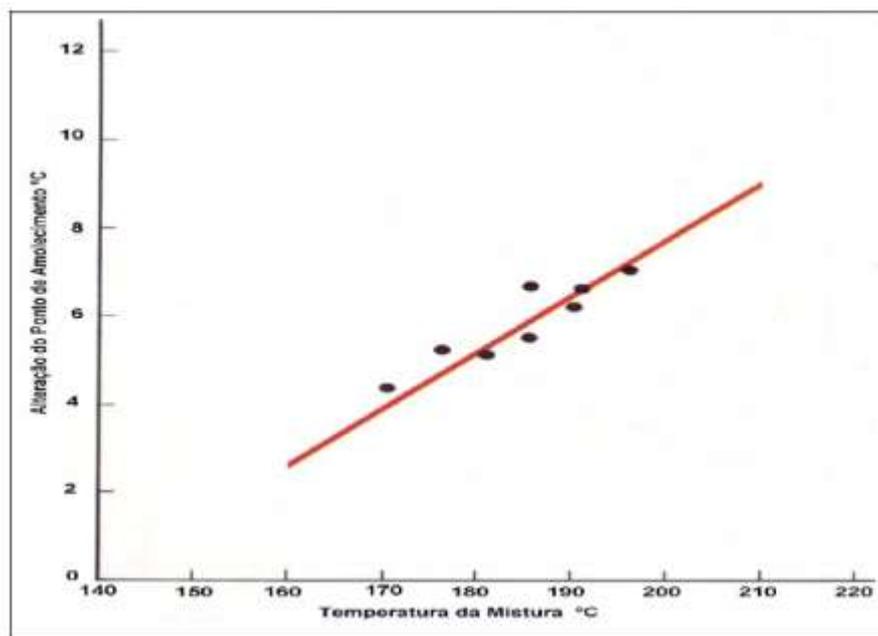


Figura 2.14 - Influência da temperatura de usinagem (WHITEOAK, 1990)

### 2.6.1.2 - Espessura do filme de ligante asfáltico

A espessura do filme de ligante asfáltico tem importância fundamental no processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos. Pesquisadores constataram que quanto mais espesso é o filme asfáltico, menor é o envelhecimento sofrido pelo mesmo, tanto a longo prazo quanto a curto prazo, conforme pode ser observado na figura 2.15, como exemplo. Esse fato pode estar relacionado com a formação de uma película superficial oxidada que impede o envelhecimento igual em toda a espessura. No caso dos ligantes asfálticos, o calor é apontado como sendo o principal fator de degradação durante a produção de misturas asfálticas, e a radiação solar, principal fator desencadeador do processo de envelhecimento a longo prazo (YAMAGUCHI *et al.*, 2004).

As mudanças na composição química do ligante causadas pela radiação UV são maiores nas misturas asfálticas do que em filmes de ligante puro de 3 mm, o que sugere que a espessura do filme influencia tanto no processo de degradação pelo calor quanto pela luz (YAMAGUCHI *et al.*, 2004).

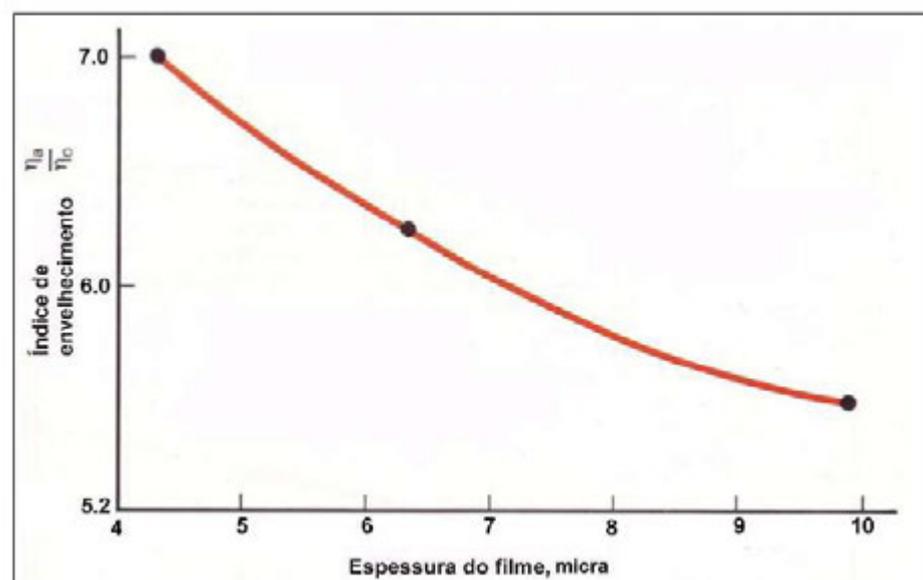


Figura 2.15 - Influência da espessura do filme asfáltico (WHITEOAK, 1990)

Com o intuito de avaliar o efeito do envelhecimento dos ligantes asfálticos em função da temperatura aplicada e da espessura do filme, TONIAL (2001) realizou um experimento que constou do condicionamento de amostras de ligantes asfálticos colocadas em bandejas com área conhecida (1247 cm<sup>2</sup>) de forma a se obter diferentes espessuras do filme asfáltico a diferentes temperaturas expostas a períodos de tempo

também diferenciados. Para a realização do experimento foi utilizado um ligante com Módulo Complexo ( $G^*$ ) de 3,10 kPa antes do RTFOT e de 5,272 kPa após o RTFOT. As espessuras de teste foram de 32,1; 48,1; 64,2 e 80,2 micra que foram condicionadas durante 30 minutos nas temperaturas de 12 °C, 13°C e 200°C. Os resultados encontrados estão representados na figura 2.16 onde observa-se, por exemplo, que para a temperatura de 200°C quando a espessura do filme varia de 80,2 micra a 32,1 micra, o Módulo Complexo original do ligante aumenta de 15 a 60 vezes (TONIAL, 2001).

KHANDAL e CHAKRABORTY (1996) também realizaram testes para avaliar o efeito da espessura do filme asfáltico no envelhecimento através de medidas de viscosidade. Os resultados, que comprovam a variação do envelhecimento com variação de espessura do filme, podem ser visualizados na figura 2.17.

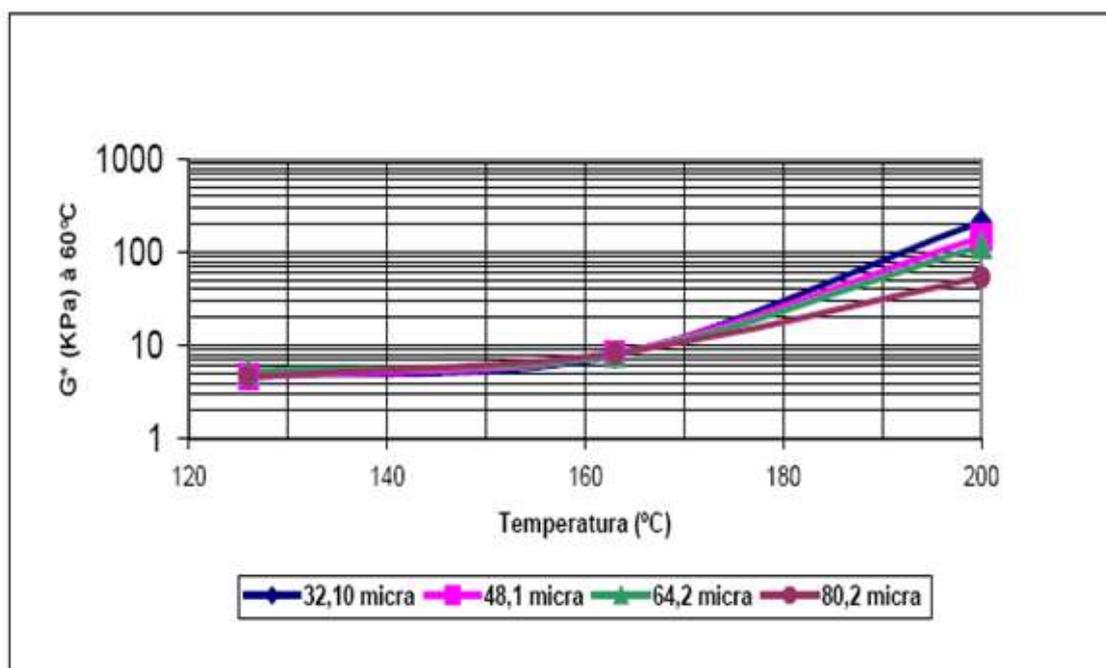


Figura 2.16 - Variação do Módulo Complexo ( $G^*$ ) a 60°C em função da temperatura e da espessura da película de ligante para 30min de condicionamento (TONIAL, 2001)

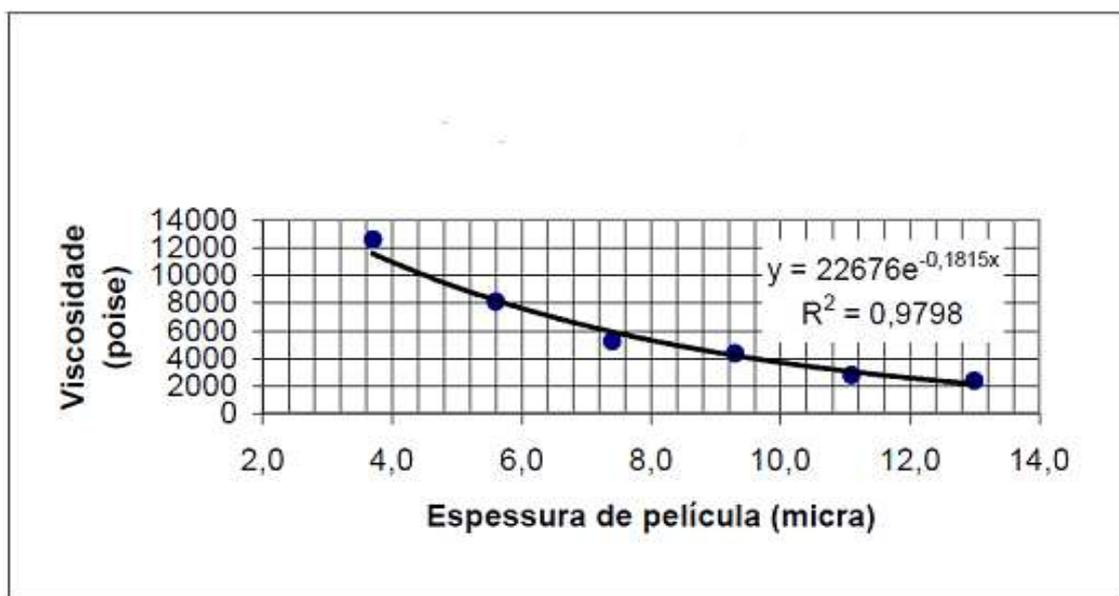


Figura 2.17 - Relação entre a viscosidade a 60 °C (após RTFOT) e a espessura do filme asfáltico (KHANDAL e CHAKRABORTY 1996)

### 2.6.1.3 - Teor de Vazios (%)

O envelhecimento a longo prazo é diretamente influenciado pelo teor de vazios da mistura. WHITEOAK (1991) mostra na figura 2.17 a relação entre o teor de vazios (%) e a penetração (25<sup>o</sup>C, 100g, 5s) do ligante recuperado proveniente de misturas asfálticas com 5 anos de idade. Da figura 2.19 é fácil inferir que, à medida o teor de vazios aumenta, a penetração diminui, retratando assim um envelhecimento mais severo nessas misturas. Isto ocorre devido à maior área de contato da película de ligante com o oxigênio presente nos vazios, bem como a atuação da pressão do ar presente nos vazios da mistura desencadeada pela passagem dos veículos.

Para um mesmo teor de vazios, as misturas descontínuas são consideradas mais duráveis por serem normalmente menos permeáveis ao ar que as misturas contínuas, pois os vazios das misturas densas descontínuas são mais discretos e não são interconectados como os vazios das misturas densas contínuas (WHITEOAK, 1991).

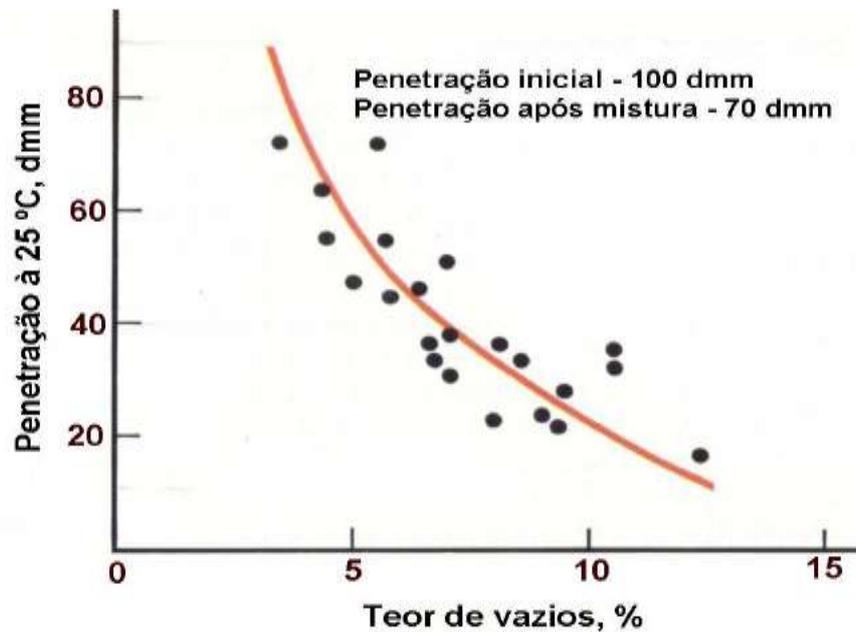


Figura 2.19 - Influência do teor de vazios (WHITEOAK 1991)

Para verificar o efeito do teor de vazios e também do teor de ligantes no envelhecimento de misturas asfálticas, LEITE *et al.* (2010) desenvolveram um projeto, que constou da moldagem de corpos de prova no compactador giratório com teores de vazios de 4,0% e 8,0%, para quatro tipos de ligantes que foram identificados por código da seguinte forma:

- 1270/06 - Processo de produção através de RASF + diluente - Procedência nacional
- 1387/06 - Processo de produção através RV - Procedência Nacional
- 1388/06 - Processo de produção através RASF + diluente - Procedência Importado
- 1386/06 - Processo de produção através RV - Procedência Nacional

Esses corpos de prova foram expostos ao ar, chuva e radiação solar sem tráfego e foram acoplados de modo a formar placas de misturas asfálticas com 2 diferentes teores de vazios e 3 teores de ligantes (TP- Teor de Projeto e  $\pm 0,5$  % do Teor de projeto) conforme mostra a figura 2.18 e a tabela 2.13.



Figura 2.18 - Placas de misturas asfálticas expostas ao tempo (LEITE *et al.*, 2010)

Tabela 2.13 - Teor e tipo de ligante usado nas placas expostas ao tempo  
(LEITE *et al.*, 2010)

Parâmetros		Teor e tipo de ligante			
Volume de vazios (%)	Teor de ligante (%)	1386/06	1270/06	1388/06	1387/06
4,0	TP-0,5%	3,8	4,1	4,1	4,1
	TP	4,3	4,6	4,6	4,6
	TP+0,5%	4,8	5,1	5,1	5,1
8,0	TP-0,5%	3,8	4,1	4,1	4,1
	TP	4,3	4,6	4,6	4,6
	TP+0,5%	4,8	5,1	5,1	5,1

Como resultado de 8 meses de exposição nas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro, LEITE *et al.* (2010) concluíram entre outras coisas, que as misturas nem sempre se comportaram conforme a expectativa, Tanto a variação dos valores de módulo de resiliência como a variação dos resultados de ensaios de consistência do ligante extraído/recuperado não mostraram até o momento do levantamento dos dados para o artigo diferença de comportamento esperada da mistura em relação ao maior ou menor teor de ligante e de vazios.

#### 2.6.1.4 - Tempo de espalhamento e compactação

O tempo decorrido entre o espalhamento da mistura asfáltica e o início da compactação é também um fator que influencia no envelhecimento do ligante asfáltico devido à grande superfície específica exposta à ação do oxigênio do ar (TONIAL, 2001). Se no momento da compactação as condições climáticas forem ainda muito adversas esse problema se agrava. Se a temperatura estiver muito elevada pode-se ter um maior envelhecimento a curto prazo. Se as temperaturas estiverem muito baixas e com vento pode-se ter um maior envelhecimento a longo prazo devido ao baixo grau de compactação e conseqüentemente ao teor de vazios maior.

### 2.6.1.5 - Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação Ultravioleta (UV) é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico visto que a luz do sol atinge a superfície do pavimento e desencadeia uma série de reações (KNOTERUS J.<sup>4</sup>, 1973 *apud* SILVA, 2005).

A energia dos raios de sol na forma de radiação eletromagnética apresenta comprimentos de onda situado entre 200 e 3000nm. Aproximadamente 7% da radiação solar que atinge a superfície da terra é UV (180-400 nm), 42% são bandas visíveis (400-800 nm) e 51% são Infravermelhas (IR) (800-3000 nm). A banda UV divide-se três sub-bandas: UVC (240-280 nm), UVB (280-315 nm) e UVA (315-400 nm). A importância das três bandas é governada pela intensidade e pelo comprimento de onda, sendo que quanto mais curto o comprimento de onda mais agressiva é a radiação (BOCCI e CERNI, 2000).

O efeito das radiações UV e IR, no envelhecimento dos ligantes asfálticos, foi reportado por VALLERGA *et al.* (1957). Estes pesquisadores chegaram à conclusão de que os efeitos da radiação UV foram mais efetivos nas mudanças das propriedades físicas dos ligantes. A radiação solar é expressa em J/cm<sup>2</sup> (joule por centímetro quadrado) no Sistema Internacional. Também é usual ser expressa em Langley (Ly) (1 Ly = 1 cal/cm<sup>2</sup> ou 4.184 J/cm<sup>2</sup>).

É sabido que a radiação UV incide de forma diferente em cada região do mundo e em uma região de clima tropical a radiação UV incidente é mais severa do que em uma região de clima temperado. Essa severidade também é influenciada pela temperatura local, vento, umidade e poluição do ar (SILVA, 2005).

A radiação UV penetra apenas em 10µm da espessura da superfície do ligante asfáltico contribuindo para a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

---

<sup>4</sup>KNOTERUS J. “La longevité des bitumes mesurée par absorption d’oxygène”. In: *Bulletin des Laboratoires de Ponts et Chaussées*. v.68, p.125-140, 1973.

O desencadeamento dessas reações é dependente da quantidade de oxigênio disponível, do pH, da concentração inicial de substrato, da intensidade da radiação UV e da temperatura (GALVEZ e RODRIGUES<sup>5</sup>, 2001 *apud* SILVA, 2005).

Devido a esse efeito, quando da análise do ligante asfáltico, o mesmo deverá ter toda a sua massa considerada, isto é, a camada exposta à radiação UV e também a inferior (CAMPBELL e WRIGHT<sup>6</sup>, 1968 *apud* SILVA, 2005; LEITE, 2012).

O envelhecimento do ligante asfáltico principalmente devido aos raios UV diminui sua vida útil. E este fato é bastante relevante no Brasil, devido ao nível de insolação elevado e a latitude (AMAZONAS, 2007).

SILVA (2005) submeteu amostras de CAP a situações condicionantes diferenciadas no intuito de avaliar o efeito da radiação UV no envelhecimento dos ligantes asfálticos. Os ligantes utilizados tinham as seguintes procedências:

- BRA: Procedente da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) - Canoas (RS) - Brasil
- FRA: Procedente da Companhia ELF - Paris – França

Os dois ligantes foram primeiramente condicionados no RTFOT e depois a 60°C e a 60°C+UV durante 1, 2, 3, 4 e 5 semanas para comparação entre as modificações que ocorrem no ligante frente ao calor e à radiação UV. Após estes condicionamentos as amostras foram levadas ao PAV (Pressure Aging Vessel). SILVA (2005) chamou estes condicionamentos de “efeito calor” e “efeito UV”, respectivamente. A ideia de intercalar a exposição UV entre RTFOT e PAV, se deve a suposição de que este pode ter um efeito iniciador nas reações que se seguem durante o PAV, o qual é mais agressivo devido a suas condições de alta pressão e temperatura.

---

<sup>5</sup>GALVEZ J.B.; RODRIGUEZ S.M. In: *World Solar Programme* pp.245, 2001.

<sup>6</sup>CAMPBELL P.G.; WRIGHT J.R. “Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation”. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards – C. Engineering and Instrumentation*. v.68C, n.2, 1964.

O intercalamento da exposição UV entre RTFOT e PAV, se deve a suposição de que este pode ter um efeito iniciador nas reações que se seguem durante o PAV, o qual é mais agressivo devido a suas condições de alta pressão e temperatura. O esquema do condicionamento está sintetizado na figura 2.19.

Ressalta-se que a temperatura escolhida foi de 60°C por ser a temperatura usual dentro da câmara de UV sendo utilizada uma câmara da Marca ATLAS UV 2000 com intensidade de radiação incidida de 0,77W/m<sup>2</sup>. Esta câmara é usualmente utilizada para ensaios de tintas e por isso teve de ser adaptada através da colocação de uma barra de aço ( $\approx 20$  cm) para receber as placas com o ligante asfáltico. Considerou-se não existir Especificações Técnicas que regulem seu uso para ligantes asfálticos e todo o condicionamento foi realizado no LCPC (*Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*).

A evolução das frações SARA dos ligantes asfálticos nos tempos expostos ao condicionamento “efeito UV” e “efeito calor” são mostrados na figura 2.20 (SILVA, 2005). Observa-se que a evolução é a mesma para os dois ligantes, ou seja, consumo de compostos aromáticos e formação de resinas e asfaltenos, mantendo-se constante a fração de moléculas saturadas.

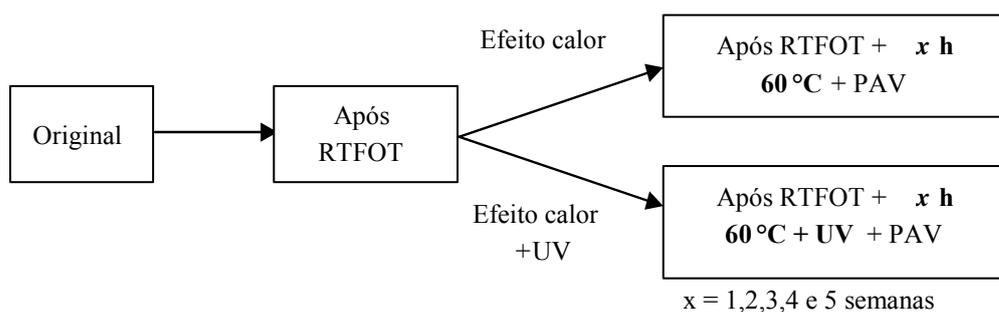


Figura 2.19 - Sequência de ensaios da simulação de UV (SILVA, 2005)

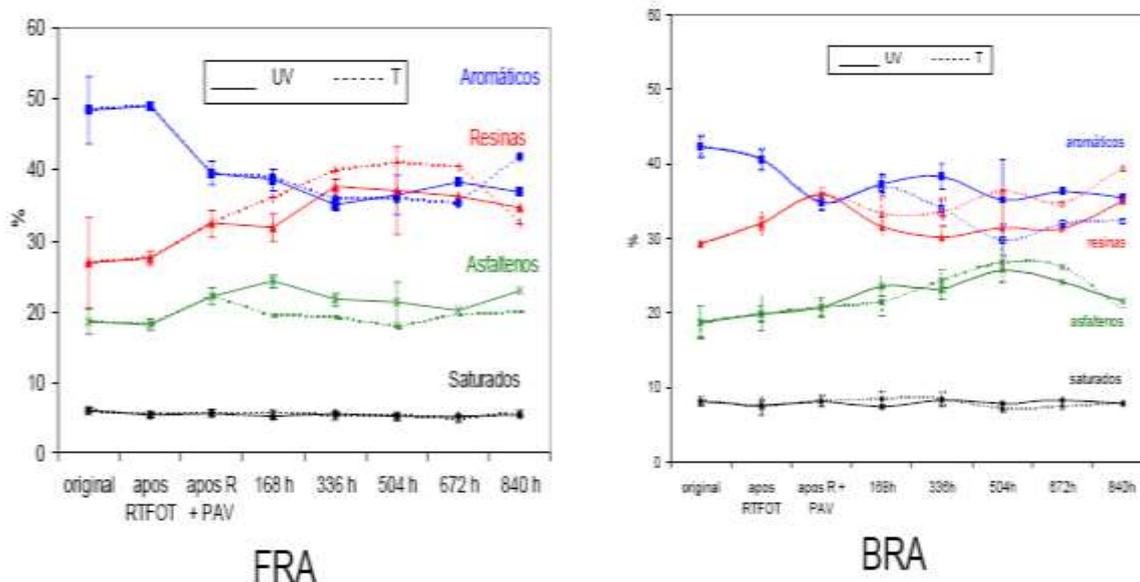


Figura 2.20 - Evolução das frações SARA dos ligantes asfálticos FRA e BRA ao longo das etapas de envelhecimento sob radiação UV e ao calor (T) (SILVA, 2005)

Na figura 2.21 são mostrados os valores de  $I_c$  encontrados por SILVA (2005). Os ligantes apresentaram evoluções diferentes, ou seja, o ligante FRA apresentou uma evolução contínua após RTFOT + PAV, diferenciada para “efeito calor” e “efeito UV” e o ligante BRA apresentou um aumento de  $I_c$  em 3 e 4 semanas de exposição, seja esta ao “calor” ou à “UV”. Tal fato pode estar relacionado à instabilização do sistema coloidal asfáltico pela forte presença de aglomerados de asfaltenos.

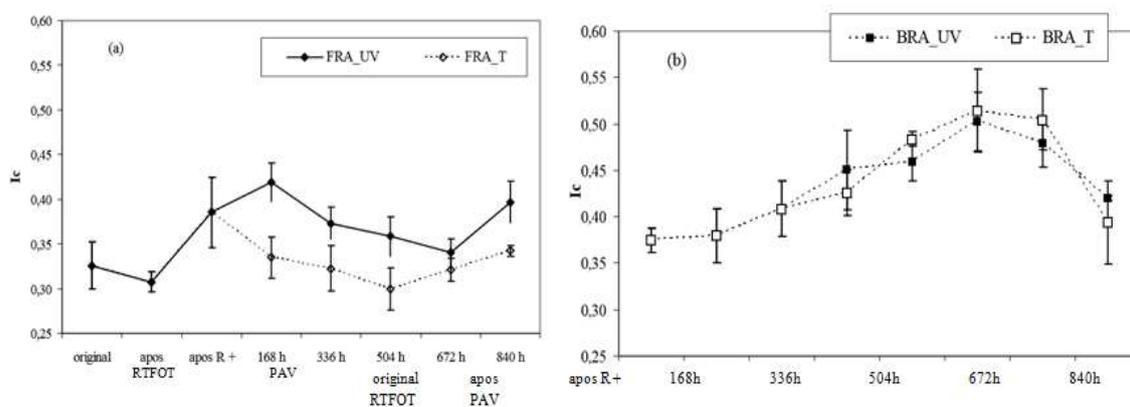


Figura 2.21 - Evolução do  $I_c$  para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) (SILVA, 2005)

SILVA (2005) também apresenta as curvas black dos dois ligantes asfálticos em seu estado original e após “efeito UV” e “efeito calor” mostrados na figura 2.22.

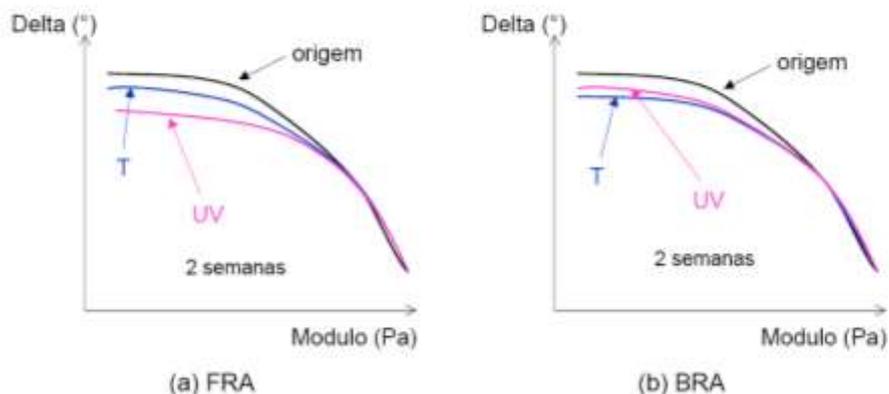


Figura 2.22 - Esquema representativo das curvas black para os ligantes asfálticos FRA (a) e BRA (b) após duas semanas de tratamento UV (60°C + UV) e de tratamento T (60°C) - (SILVA, 2005)

Com base nos resultados encontrados, SILVA (2005) concluiu que no ligante FRA observou-se após 2 semanas de exposição em estufa à 60°C, um endurecimento/envelhecimento em relação ao ligante de origem. Após o mesmo período exposto também à radiação UV, observou-se um envelhecimento ainda maior, o que mostra o “efeito UV” sobre o envelhecimento do ligante FRA.

Para o ligante BRA o comportamento mostrou-se diferente, ou seja, após 2 semanas à 60°C ele é mais duro/envelhecido que após 2 semanas à 60°C + UV, sugerindo que o ligante BRA seria mais envelhecido pelo calor que pela radiação UV. A explicação para este fato segundo a autora estaria na formação de uma película na superfície da amostra quando da exposição à radiação UV, que para o ligante BRA utilizado em sua pesquisa se mostrou mais frágil, conforme pode ser observado na figura 2.23.



Figura 2.23 - Corpo de prova do ligante BRA (a) antes do efeito exposição aos raios UV e (b) depois do efeito exposição aos raios UV (SILVA, 2005)

#### 2.6.1.6 - Presença de Metais e Enxofre

Segundo MIRZA e WITCZAK (1995) um dos fatores que afeta o envelhecimento do ligante asfáltico é a sua composição química original. Ligantes asfálticos susceptíveis à oxidação (envelhecimento) possuem entre outras características, enxofre e traços de alguns metais, como Vanádio e Níquel (SILVA, 2005).

Vários pesquisadores avaliaram o efeito do envelhecimento relacionado ao teor de Vanádio (V), como por exemplo, TRAXLER (1971) e GREEN (1976). Os autores citados dizem que o Vanádio e o Níquel exercem um papel catalítico nas reações de associação molecular envolvidas no envelhecimento do ligante. Além disso, sabe-se que em cada região do mundo o petróleo apresenta diferentes teores de Ni e V, sendo, portanto, utilizado como um parâmetro para identificar a origem do petróleo bruto conforme figura 2.24 (SILVA, 2005).

LÓPEZ e LO MONACO<sup>7</sup>, 2004 *apud* SILVA (2005) realizaram testes para verificar a presença destes elementos na fração maltênica de ligantes asfálticos, ou seja, na fração saturada, de aromáticos e de resinas.

---

<sup>7</sup>LÓPEZ L.; LO MÓNACO S. “Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields”, Venezuela. In: *Fuel*, v.83, pp.365-374, 2004.

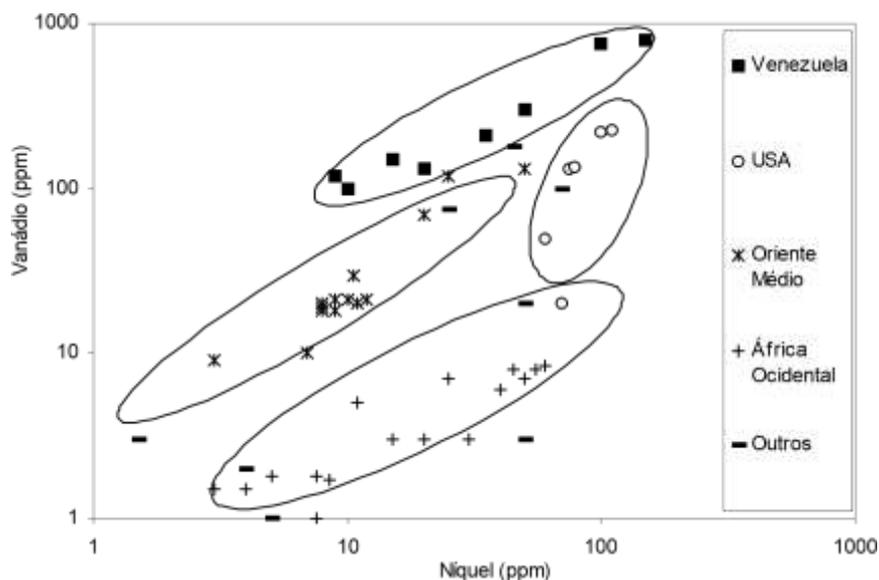


Figura 2.24 - Origem do petróleo bruto em função do teor de Ni e V (SILVA, 2005)

Segundo o estudo, o Ni e o S estariam presentes em todas as frações maltênicas, enquanto que o V apenas na fração de aromáticos e resinas.

YAMADA e HONDA<sup>8</sup>, 1978 *apud* SILVA (2005) verificaram através de microscopia de luz polarizada que a coexistência de compostos sulfurados e de metais, como Ni e V, no ligante asfáltico, provocam modificações na textura da mesofase formada durante o envelhecimento. Os autores sugerem que estes elementos exercem papel catalítico nas reações de associação molecular envolvidas no envelhecimento do ligante asfáltico.

### 2.6.3 - Ensaio de envelhecimento

Por ser um fenômeno de muita importância, cujos efeitos influenciam diretamente no desempenho dos pavimentos, desde 1903, como citado no Capítulo 1, cientistas vêm estudando e tentando desenvolver métodos que simulem os efeitos do envelhecimento em laboratório, para assim prever ou reduzir seus efeitos durante a usinagem e ao longo da vida de serviço.

---

<sup>8</sup>YAMADA Y.; HONDA H. "Influence of organic sulfur compounds and metals on mesophase formation". In: *Carbon*, v.16. n.6, pp. 445-452, 1978

O Quadro 2.2 montado a partir da publicação “*Summary Report on Aging of Asphalt-Aggregate Systems*” (SHRP, 1989) mostra a evolução dos métodos de ensaio de envelhecimento ao longo dos anos.

Observa-se do quadro 2.2 que inicialmente a preocupação dos pesquisadores estava relacionada com o efeito da temperatura sobre as propriedades de consistência, como a penetração, o que pode ser notado nos estudos de DOW em 1903, NICHOLSON em 1937 e de RASCHIG e DOYLE também em 1937. Até 1940, várias foram as tentativas de se padronizar as metodologias, o que aconteceu com o aparecimento do TFOT (Thin Film Oven Test) desenvolvido por LEWIS e WELBORN para simular o efeito do envelhecimento durante a usinagem e depois adotado pela AASHTO e ASTM. VALERGA *et al.* (1957) começaram a se preocupar com outros fatores, diferentes da temperatura, como por exemplo, o efeito dos raios ultravioleta e infravermelho sobre o processo de envelhecimento.

Na tentativa de se aprimorar a estufa de TFOT vários estudos foram desenvolvidos como o de SCHIMIDT e SANTUCI (1969) que abordou o microfilme rotativo já demonstrando a preocupação com a espessura da película mais oxidada formada no TFOT. Mas foi em 1976 que PLANCHER, GREEN e PETERSON apresentaram o RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) que também foi adotado pela AASTHO (*American Association of State Highway and Transportation Officials*) e pela ASTM e mais recentemente pela ABNT. No RTFOT a espessura da película de ligante representa melhor a espessura formada durante a usinagem, bem como seu efeito de rolagem ajuda a sanar o problema de condicionamento não uniforme. O ensaio de RTFOT é adotado nas normas brasileiras de CAP para avaliar o efeito do envelhecimento a curto prazo.

Outro fato relevante que se observa no quadro 2.2 é a mudança quanto à avaliação do método, que passou a não ser somente feita pela alteração da consistência, mas também os estudos se voltaram para as alterações químicas e avaliação mecânica das misturas asfálticas envelhecidas, o que permite considerar o efeito dos agregados.

Quadro 2.2 - Evolução dos métodos de ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico

<b>Data</b>	<b>Investigador</b>	<b>Método de Envelhecimento</b>	<b>Avaliação do Método</b>
1903	Dow	24h a 163°C Mistura asfáltica envelhecida por 30min a 149°C	Varição de Massa, penetração no resíduo. Penetração no Asfalto Recuperado.
1937	Nicholson	15 min à 229°C com ar	Penetração, Dutilidade.
	Raschig e Doyle	15 min à 204°C com ar	Mudança na Penetração.
	Hubbard e Gollomb	Mistura asfáltica, tempo e temperatura variada	Penetração no Asfalto Recuperado.
1939	Lang e Thomas	Ottawa Sand Mixture Mistura asfáltica, envelhecimento em estufa e exposição ambiente	Mudança nas Propriedades da Mistura; Abrasão, Resistência.
1940	Shattwek	Mistura asfáltica, envelhecimento em estufa durante 30 min a 163°C	Penetração, Dutilidade, Ponto de Amolecimento no Asfalto Recuperado.
	Lewis e Welborn	TFOT - Thin Film Oven Test, Shà163°C	Varição de Massa, Penetração e Dutilidade.
1946	Lewis e Halstead	Envelhecimento em estufa de película delgada 5h a 163°C	Varição de Massa, penetração e dutilidade.
1952	Pauls e Welborn	Mistura asfáltica envelhecida à 163°C na estufa TFOT	Resistência à compressão Asfalto recuperado, Resíduo TFOT.
1955	Griffin, Miles e Penther	Teste de Microfilme Shell 2h à 107°C	Viscosidade antes e depois do envelhecimento - Índice de envelhecimento.
1957	Vallerga e Granthen	Ultravioleta e Infravermelho, exposição ao tempo, às intempéries, weathering	Penetração, Ponto de Amolecimento e Dutilidade
	Brown, Sparks e Smith	Resfriamento rápido de amostra de asfalto	Tensile Test
1958	Heithaus e Jonhson	Teste na Rodovia - Envelhecimento em laboratório - Teste de microfilme	
1961	Traxler	TFOT e Microfilme (15 micron film, 2h a 107°C	Microviscosidade a 25°C (antes e após).
	Halstead e Zenewitz	TFOT e Microfilme (15 micron film, 2h a 107°C	Microviscosidade a 25°C.

Continua

Quadro 2.2 - Evolução dos métodos de ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico

Continuação

<b>Data</b>	<b>Investigador</b>	<b>Método de Envelhecimento</b>	<b>Avaliação do Método</b>
1963	Hveen, Bube e Skog	Teste de Microfilme Shell Modificado, 24h à 99°C. TFOT Rotativo e TFOT 50min a 163°C	Microviscosidade à 25°C antes e após o envelhecimento. Viscosidade após RTFOT, TFOT e do asfalto recuperado para efeito comparativo.
1968	Lee	TFOT a 325°C then POB a 150°F, 24,48,96 e 240h, Asfalto e Mistura Asfáltica com Areia	Microviscosidade a 25°C. Tempo para endurecer até 30 megaPoises. Índice de Cisalhamento. Teor de Asfatenos.
1969	Schimidt e Santucci	Microfilme Rotativo a 99°C	Microviscosidade do Resíduo.
1973	Lee	TFOT POB at 150°F e 20 atm. Recuperação do asfalto envelhecido no campo	Microviscosidade a 25°C. Viscosidade a 140° F. Microutilidade, Teste de Ruptura Fraass. Teor de Asfaltenos. Análise Rostler.
1976	Benson	TFOT Actinic Light Misturas asfálticas envelhecidas no campo.	Microviscosidade a 25°C. Penetração a 25°C
	Plancher, Green e Peterson	RTFOT, RMFO Coluna de oxidação. Misturas aquecidas em estufa por 5h a 150°. Cal e asfaltos tratados e misturas.	Microviscosidade a 25°C. % asfaltenos. Análise Química. Módulo Resiliente.
1977	Kumar e Goetz	Asfalto com lâmina de água de 0,5mm é permeado por ar à 60°C durante 1,2,4,6 e 10 dias.	CreepTest (21°C..2°) - Repetir condição de carregamento. - Depois 5 psi por 5min. A inclinação da curva do creep é usada para Penetração a 25°C.

Continua

Quadro 2.2 - Evolução dos métodos de ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico

<b>Data</b>	<b>Investigador</b>	<b>Método de Envelhecimento</b>	<b>Avaliação do Método</b>
1981	Kemp e Predoehl	“ActinicLight Weathering Test”. “Rolling Microfilm Test”. “Ottawa Sand Mixture Aging”. “Shell Microfilm Test” Modificado. Misturas envelhecidas no campo.	Dutilidade a 25°C. Módulo Resiliente. Microviscosidade 77°F. Viscosidade a 140°C.
	Santucci, Godrich e Sundberg	Tilt Oven Test a 113°C durante 168h e a 115°C durante 100h	Viscosidade a 60° e 135°. Penetração a 4°C e 25°C. Dutilidade a 25°
1983	McHattie	RTFOT à 115°C durante 100h	Penetração a 25°C. Viscosidade Cinemática. Módulo Resiliente. EAL Life.
1985	Eddler, <i>et al.</i>	“Wheterometer” - Filme de ligante asfáltico de 100microns colocado no RTFOT durante 8h. Pressão de oxidação durante 96h a 65°C. TFOT modificado - filmes de 100 micron durante 24h	Viscosidade a 45°C Nível de oxidação através do Espectro de Infra-Vermelho.
	Hugo e Kennedy	Misturas Asfálticas na Estufa a 100°C com exposição de UV por 5h e 14 dias.	Microviscosidade a 25°C
1986	Kimetal	Pressão de oxidação 60°C, 100 psi, 0 a 5 dias. Recuperação do ligante de misturas envelhecidas no campo.	Viscosidade 140° Ruptura Fraas. Penetração. Módulo Resiliente e Fadiga. Análise Corbett-Swarbrick.
1988	Von Quintas <i>et al.</i>	Envelhecimento a curto prazo, 135°C, 8, 16,24 e 36h. Pressão de oxidação a longo prazo, 60°C, 100psi. Envelhecimento em estufa a 60°C, 2dias e mais 5 dias a 107°C.	Módulo Resiliente. Tensão Indireta. Creep.
1992	Christenen e Anderson	PAV - Pressure Aging Vessel, condicionamento a 90/110°C, por 20h utilizando 50g do resíduo do TFOT ou RTFOT, Pressão do ar de 2,07 MPa	Mudanças nas propriedades químicas e físicas

Continua

Quadro 2.2 - Evolução dos métodos de ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico

Continuação

<b>Data</b>	<b>Investigador</b>	<b>Método de Envelhecimento</b>	<b>Avaliação do Método</b>
1998	Bahia <i>et al.</i>	RTFOTM - Modified Rolling Thin Film Oven Test, condicionamento a 163 <sup>0</sup> C, por 75 min. de 35g de material com película de 1,25mm	Mudanças nas propriedades químicas e físicas
1999	EN 12607-3	RFT Rotating Flask Test	Mudanças nas propriedades físicas
2000	Parmeggiani	NFOT (Nitrogen), 163 <sup>0</sup> C, 75 min., 35g, espessura de 1,25 mm e Nitrogênio	Mudanças nas propriedades químicas e físicas
2003	Bishara	Rapid Microwave Method	Mudanças nas propriedades reológicas
2005	Silva	RTFOT + UV (5 semanas) + PAV	Mudanças nas propriedades químicas e físicas
2009	TTI, USDOT e FHWA	SAFT (Stirred Airflow Test)	Mudanças nas propriedades químicas e físicas
2012	Farrar <i>et al.</i>	SAT (Simple Aging Test)	Parâmetros Reológicos
2012	Petersen	TFAAT	Parâmetros Reológicos

Os métodos de ensaio em vigor que simulam o envelhecimento a curto prazo são baseados em aquecimento da amostra de ligante durante um determinado período de tempo. Variações das condicionantes dos ensaios são devido à tentativa de se reproduzir o mais fielmente possível a situação encontrada no campo. Dos métodos existentes, os mais utilizados e que se encontram em vigor são o TFOT (Thin Film Oven Test), o RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) e o RFT (Rotatiton Flask Test). Para simulação de envelhecimento a longo prazo o PAV (Pressure Aging Vessel) é o mais utilizado.

O envelhecimento devido à radiação UV não pode ser simulado por um simples acréscimo da temperatura, pois a evolução da composição química segundo o mecanismo UV é bem distinta de um processo foto-catalisador (SILVA, 2005). Devido a este fato existem algumas propostas de se associar aos efeitos do RTFOT + PAV com os efeitos da radiação UV como o apresentado por SILVA (2005), que propõe uma exposição na câmara de UV durante 5 semanas entre os ensaios de RTFOT e PAV. A seguir descrevem-se os ensaios de envelhecimento a curto e longo prazo que são

utilizados no Brasil e em outros países referenciados e também alguns ensaios que estão ainda em fase de desenvolvimento.

## 2.6.4 - Ensaio de envelhecimento de ligantes em vigor

### 2.6.4.1 - TFOT - *Thin Film Oven Test*

Em 1959 a AASHTO normalizou o TFOT através da norma T179 e em 1969 a ASTM fez o mesmo com a publicação da norma D 1754. O método consiste em colocar uma amostra de 50 ml em um recipiente de latão de formato cilíndrico com 14 cm de diâmetro por 0,9 cm de altura, proporcionando assim uma película de ligante da ordem de 3 mm de espessura, que é colocada em estufa com circulação de ar durante 5 horas à temperatura de 163°C.

A variação de massa, expressa como percentagem da massa inicial de amostra, é a variação devido ao aquecimento em película delgada. As especificações geralmente admitem uma variação de no máximo 1,0% para esta perda de massa. Também fixam valores mínimos para a relação entre a penetração determinada na amostra após o condicionamento na estufa e a penetração inicial, definindo, assim, um índice de penetração, que frequentemente deve ser superior a 0,5. Para a relação entre viscosidades (antes e depois) o valor admitido em geral é de 4. As figuras 2.25 e 2.26 mostram, respectivamente, a estufa para TFOT e os pratos utilizados.



Figura 2.25 - Estufa para TFOT de ligante asfáltico



Figura 2.26 - Prato para TFOT com amostra de ligante asfáltico inicial sendo espalhada

#### **2.6.4.2 - RTFOT- *Rolling Thin Film Oven Test***

O RTFOT ou Teste de Estufa de Filme Rotativo foi desenvolvido pela Divisão de Estradas do Departamento de Obras Públicas do Estado da Califórnia. Foi adotado pela ASTM em 1970 sob o número D 2872 e pela AASHTO em 1973, sob o número T 240.

É considerado o ensaio que melhor simula o envelhecimento sofrido pelos ligantes asfálticos convencionais a curto prazo e faz parte do Programa SHRP e das Normas da Comunidade Européia (MORILHA, 2004). No Brasil, o ensaio está especificado na norma ABNT NBR 15235.

O ensaio consiste em se colocar 35g de material dentro de tubos de vidro, especialmente desenvolvidos para que, após a rolagem, tenha-se formando em suas paredes películas muito finas de ligante asfáltico. Estas películas deverão ter espessuras mais similares àquelas formadas sobre o agregado quando do processamento das misturas asfálticas. Esses tubos de vidro são colocados no prato giratório que fica em posição vertical dentro da estufa, o que faz com que os mesmos fiquem em posição horizontal para proporcionar a formação de uma camada fina de ligante asfáltico nas paredes do tubo.

O ensaio é realizado à temperatura de 163<sup>0</sup>C com injeção de ar e tem duração de 85 minutos. Com esses condicionantes, o ensaio de RTFO evita a formação de uma película sobre a amostra do ligante asfáltico proporcionando um envelhecimento mais uniforme de toda a amostra, o que não ocorre no TFOT, que utiliza uma espessura de amostra mais espessa e por isso, menos compatível com a realidade das condições de

usinagem. As figuras 2.27 e 2.28 mostram, respectivamente, a estufa de RTFOT e os frascos utilizados.

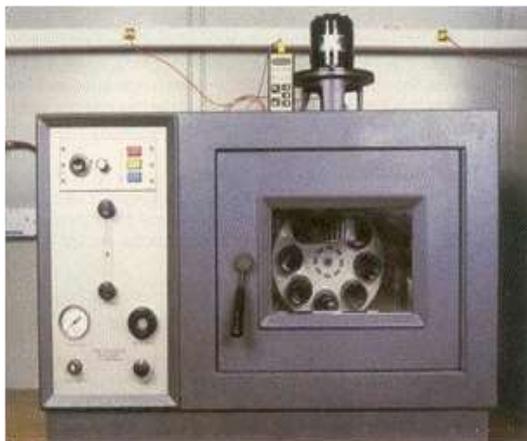


Figura 2.27 - Estufa de RTFOT para envelhecimento de ligantes asfálticos



Figura 2.28- Frascos para RTFOT de ligantes asfálticos

#### **2.6.4.3 - RFT - *Rotating Flask Test***

A norma europeia EN 12607-3 de 1999 especifica um método que utiliza o chamado RFT - *Rotating Flask Test*, para medir o efeito combinado do calor e do ar, em um filme rotativo de ligante asfáltico, simulando o endurecimento que o cimento asfáltico sofre durante a usinagem. Neste ensaio uma amostra de 100g é colocada em um rotavapor à temperatura de 165°C durante 150 min. Como o frasco gira a 20 rpm, evita-se a formação de película na superfície do ligante. Após o condicionamento são medidas a variação de massa e as características do ligante asfáltico após o endurecimento, como por exemplo, a penetração retida, o aumento do ponto de amolecimento e a taxa de

viscosidade dinâmica a 60°C. A figura 2.29 mostra o equipamento do ensaio RFT, que tem como diferencial a possibilidade de coleta dos vapores emanados durante o envelhecimento da amostra.

Como vantagens do uso do RFT são citadas a facilidade de operação, a obtenção de boa quantidade de material envelhecido para análise, boa correlação com o RTFOT, coleta de voláteis, e boa perspectiva de ser aplicado aos ligantes modificados (NCHRP, 2003). Como desvantagem é citado o não conhecimento de seu potencial para simulação de envelhecimento a longo prazo (NCHRP, 2003).



Figura 2.29 - Esquema do RFT para o ensaio de envelhecimento de ligantes asfálticos

#### **2.6.4.4 - PAV - *Pressure Aging Vessel***

O PAV (*Pressure Aging Vessel*) foi desenvolvido no Programa SHRP e é adotado pela ASTM sob o número ASTM D454. Este ensaio consiste em se colocar uma amostra de 50g de material já condicionado no RTFOT, em pratos de 140 mm de diâmetro (aproximadamente 3,2 mm de espessura) e submetê-la a uma pressão de 2,070 kPa durante 20h em um intervalo de temperatura entre 90<sup>0</sup>C e 110<sup>0</sup>C. Tais condições simulam o envelhecimento do ligante asfáltico em serviço por cerca de 10 anos, em tese, para as condições dos EUA.

Estudos mais recentes do SHRP concluíram que o envelhecimento a longo prazo dos ligantes asfálticos é melhor simulado no PAV quando os mesmos são condicionados durante 144h a 60<sup>0</sup>C. Isto parece mais lógico visto que ao se utilizar uma temperatura de condicionamento mais baixa tem-se maior aproximação da média das temperaturas a que o pavimento estará exposto durante sua vida de serviço. A figura 2.30 mostra a estufa PAV.



Figura 2.30 - Estufa PAV para envelhecimento de ligantes asfálticos

### **2.6.5 - Ensaios de envelhecimento de ligantes asfálticos em estudo**

Vários pesquisadores têm se empenhado no desenvolvimento de novas metodologias visando cobrir as lacunas deixadas pelos métodos em vigor até o presente momento. Nos ensaios de curto prazo o grande problema são os asfaltos modificados e nos ensaios de longo prazo a preocupação se volta para simular no laboratório todas as condicionantes de campo, que são muitas.

#### **2.6.5.1 - *Stirred Air-Flow Test (SAFT)***

O SAFT (*Stirred Air-Flow Test*) foi desenvolvido pelo *Texas Transportation Institute (TTI)*, conjuntamente com o *United States Department of Transportation (USDOT)* e o *FHWA (Federal Highway Administration)* para simular os efeitos de envelhecimento a curto prazo dos ligantes. Pretende resolver problemas observados no RTFOT tais como:

não conseguir condicionar ligantes muito viscosos ou modificados, dificuldade de se limpar os frascos após o ensaio e de manuseio do equipamento e da amostra (GLOVER *et al.*, 2009).

O equipamento foi pensado com base no princípio dos asfaltos soprados que são utilizados como impermeabilizantes. Para isso os pesquisadores focaram na técnica “air blowing”, desenvolvendo um equipamento piloto de sopragem para testar de forma eficaz os parâmetros de operação como fluxo de ar e taxa de mistura. Vários ligantes asfálticos foram soprados em diferentes temperaturas para posterior análise de mudanças em suas propriedades físicas, no PG (Performance Grade) e na sua composição química pelo Método de Corbett (ASTM D 4124).

Após vários testes os pesquisadores concluíram que as mudanças ocorridas nos ligantes asfálticos condicionados no SAFT eram compatíveis com as mudanças ocorridas no TFOT e no RTFOT sem as falhas que lhes são peculiares. O procedimento de condicionamento no SAFT dura 45 minutos e a temperatura de ensaio é controlada diretamente na amostra e por isso é mais precisa. O equipamento permite a coleta dos voláteis, diferente do que ocorre no TFOT e no RTFOT que avaliam somente a variação de massa, que por sua vez pode ser uma combinação de perda de massa por volatilização e ganho de massa por oxidação. Os voláteis coletados podem ser posteriormente analisados com considerações sobre o tamanho das moléculas e sua composição. A figura 2.31 mostra o equipamento SAFT proposto para simular o envelhecimento de curto prazo de ligantes asfálticos.



Figura 2.31 - Esquema do SAFT para o ensaio de envelhecimento de ligantes asfálticos (GIBSON, 2005)

### **2.6.5.2 - Rotating Cylinder Ageing Test - (RCAT)**

O Centro de Pesquisas Rodoviárias da Bélgica - BRRC (*Belgian Road Research Centre*) desenvolveu um equipamento para simular o envelhecimento a longo prazo de ligantes asfálticos denominado RCAT (*Rotating Cylinder Ageing Test*) (VERHASSELT e CHOQUET, 1993).

O ensaio é feito de forma dinâmica, sendo a superfície exposta ao envelhecimento constantemente renovada, o que conduz a um envelhecimento uniforme. São colocadas 500g de ligante asfáltico com rotação do cilindro de 1 revolução / minuto formando um filme de 2 a 3mm de espessura. Esta espessura é obtida devido à introdução de uma haste de aço com sulco, que pressiona e distribui o ligante na parede interna do cilindro que é exposto à ação do oxigênio ( $4.5 \pm 0.5$  l/h) a uma temperatura de 85 ou 90°C.

Em tempos predeterminados de exposição, são retiradas amostras de forma a monitorar o processo de envelhecimento. Os tempos de exposição são  $17 \pm 1$  h,  $65 \pm 1$  h e 140 h. A duração total do teste é de 240 h para ensaio realizado a 85°C ou 144 h para ensaio realizado a 90°C.

Como uma grande quantidade de amostra é condicionada por vez, numerosas avaliações podem ser feitas para se verificar a evolução das mudanças nas propriedades químicas e físicas do ligante investigado. A figura 2.32 mostra o equipamento para o ensaio RCAT. Sua maior desvantagem é o tempo de duração do ensaio, sendo que as condições de execução como temperatura, pressão, quantidade de amostra e validade para asfaltos modificados ainda estão sendo questionadas e são objetos de estudo.

Sua maior vantagem é citada como englobar o ensaio de envelhecimento a curto prazo e longo prazo.



Figura 2.32 - Equipamento para RCAT para o ensaio de envelhecimento de ligantes asfálticos (VERHASSELT e CHOQUET, 1993)

### 2.6.5.3 - Weatherometer

Tentando simular as reais condições a que são submetidos os ligantes asfálticos durante sua vida útil foi desenvolvido por EDLER *et al.* (1985) o equipamento chamado Weatherometer, que vem a ser uma câmara com dispositivo de emissão de raios UV, por lâmpadas de xenônio, controle de temperatura e dispositivo de irrigação. Durante o teste para ligantes asfálticos, uma amostra de 100  $\mu\text{m}$  de espessura é colocada em recipientes de 50 x 50 mm à temperatura de 65<sup>0</sup>C durante 2 horas, sendo 102 min submetida a raios UV somente e 18 minutos submetidos a raios UV e spray de água a uma pressão de 300 kPa. Variações na duração do teste também são utilizadas como, por exemplo, 32,5 h; 73,5h; 7 dias ou 14 dias. Temperatura, umidade e radiação solar podem ser facilmente fixadas para adaptação do ensaio a diferentes cenários.

Foi desenvolvido no LCPC, atual IFFSTAR, pesquisa de envelhecimento de filme de ligante asfáltico submetido à radiação ultravioleta - UV no *weatherometer* (equipamento que simula intemperismo em películas delgadas de tintas). Esta metodologia mostrou que os ligantes se oxidam mais pela atuação do UV do que pelo aumento da temperatura, sendo particularmente sensível em ligantes com alto teor de Vanádio (FARCAS, 2010). Um exemplo do equipamento Weatherometer é mostrado na figura 2.33.



Figura 2.33 - Equipamento Weatherometer para o ensaio de envelhecimento de tintas e ligantes asfálticos

#### 2.6.5.4 - Sun Test

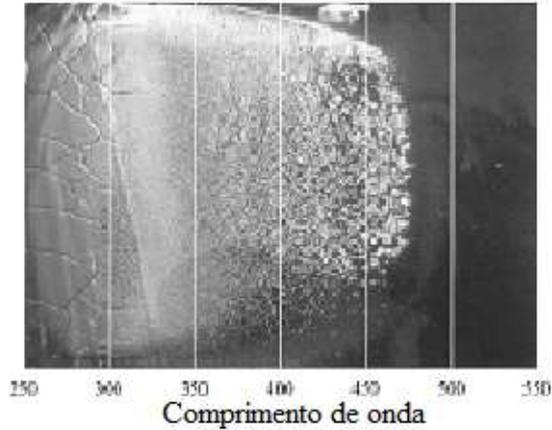
No Japão foram desenvolvidos estudos com o Sun test (YAMAGUCHI, 2005), onde se testa o efeito da fotodegradação em filmes de ligante com espessuras de menos de 200 microns por radiação ultravioleta aplicada por 48 horas através de lâmpada de xenônio, com comprimento de onda variando de 300 a 600 nm.

Diferentemente do Weatherometer, o Sunt Test não possui dispositivo para simular umidade ou calor, sendo utilizado somente para medir efeitos relacionados à exposição dos raios ultra violetas.

A figura 2.34 (a) e (b) mostra um destes equipamentos e o aspecto do filme de asfalto no fim do ensaio. Quando o comprimento de onda varia de 475 a 550 nm a amostra mantém suas características de cor e brilho, sugerindo que para comprimentos de onda acima 550nm degradam pouco a amostra. Por outro lado, comprimentos de onda variando entre 250 e 300 nm causam trincas à amostra, sugerindo forte degradação (YAMAGUCHI, 2005).



(a)



(b)

2.34 - (a) Equipamento Suntest e (b) Aspecto do filme de ligante asfáltico após fotodegradação (YAMAGUCHI, 2005),

#### 2.6.5.5 - *Rapid Microwave Method*

O ensaio de envelhecimento através de microondas foi desenvolvido e tem sido aperfeiçoado por BISHARA (2003) para melhorar a aplicabilidade em ligantes modificados ou não. Também pretende diminuir o tempo de duração do condicionamento em relação ao conjunto RTFOT + PAV. BISHARA propõe o condicionamento de 66g de ligante em uma unidade microondas científica durante 3 horas e 10 minutos à temperatura de 135<sup>0</sup>C e pressão de ar de 3.200 kPa. A unidade de microondas (científica) utilizada foi *Microwave Accelerated Reaction System* (MARS 5) da empresa CEM Corporation. Após este condicionamento, medidas reológicas foram avaliadas e se mostraram compatíveis com o envelhecimento após condicionamento no conjunto RTFOT+PAV.

O uso da radiação por microondas como um tipo de energia para aquecimento (aquecimento dielétrico) tem sido estudado e aplicado por mais de 20 anos tanto em produções industriais como na indústria química e em laboratórios de pesquisa. Dois grupos de pesquisa independentes situados em Ontario (Canadá) e outro na Georgia (EUA) observaram que devido à radiação por microondas há um aumento do número de reações, inclusive a oxidação (BISHARA e SHENOY, 2005).

A *American Chemical Society* também já realizou cursos e palestras sobre os aspectos

práticos das microondas em 2004 e da literatura cita-se que somente entre 1980 e 1996, aproximadamente 250 artigos foram publicados sobre o tema em jornais científicos.

Entretanto, apesar de todas as aplicações relacionadas ao uso desta tecnologia, existe um questionamento a respeito do aumento das reações químicas desencadeadas, ou seja, se elas acontecem simplesmente pelo aquecimento rápido e maior, ou se existe um “efeito microondas”. A energia de microonda é absorvida pela amostra de material, e convertida em energia elétrica que causa a rotação das moléculas polares (cerca de  $4,0 \times 10^9$  ciclos.  $s^{-1}$ ) dentro do campo eletromagnético. Este efeito estaria ligado à direção do aquecimento, no caso dielétrico, do uso de solventes que levem ao superaquecimento e pela dificuldade da medida de temperatura durante o ensaio, levando os pesquisadores a acreditarem que a temperatura real na amostra é maior que a medida no equipamento (BISHARA e SHENOY, 2005).

No caso dos asfaltos, seu envelhecimento com o uso de microondas não envolve o uso de solventes ou catalizadores, mas a estrutura química do asfalto é basicamente formada por hidrocarbonetos e heteroátomos (S, N, O, Ni, V, Fe). Estes elementos que compõem o asfalto apresentam diferentes eletronegatividades e quanto maior a diferença de eletronegatividade entre dois átomos, maior e mais forte será a resposta aos estímulos eletromagnéticos. Isso tem feito os pesquisadores acreditarem que o efeito do aquecimento no asfalto é ocasionado pela maior rotação das moléculas polares

BISHARA e SHENOY (2005) condicionaram 8 diferentes tipos de ligantes asfálticos na estufa de microondas durante 3 horas e 10 minutos e compararam com o efeito RTFOT + PAV (20 horas a  $100^{\circ}\text{C}$ ). Para tal foram utilizados parâmetros reológicos como módulo complexo, e parâmetros que avaliam dureza e relaxação. As diferenças obtidas foram pequenas e o método se mostrou válido tanto para asfaltos modificados quanto para não modificados. Entretanto, BISHARA e SHENOY (2005) atentam para o fato de que nenhuma das duas metodologias estão correlacionadas de forma direta com as condições de temperatura e pressão que se encontram no campo.

### 2.6.6 - Considerações adicionais sobre outros ensaios de envelhecimento em ligantes asfálticos

Além de todos os métodos relatados nos itens anteriores incluindo os em vigor e em estudos, vários outros métodos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos para melhorar e aproximar os ensaios das condições reais de campo como visto no quadro 2.2. Apesar de não terem se tornado oficiais são destacados na literatura mesmo apresentando pequenas mudanças restritas a variações e/ou aperfeiçoamento de algumas condicionantes. Entre eles destacam-se, segundo AIREY (2003), citando várias referências:

a) Ensaios a Curto Prazo (SHRP, 1989):

- ERTFOT (Extended Rolling Thin Film Oven Test): Consiste em aumentar de 85 min para 8 h o tempo de condicionamento do ensaio de RTFOT .
- NRTFOT (Nyrogen Rolling Thin Film Oven Test): Consiste em substituir o oxigênio pelo nitrogênio no ensaio de RTFOT .
- Shell Microfilm Test: Consiste em submeter uma amostra de 5  $\mu\text{m}$  por 2 h a 107°C na estufa de TFOT.
- RMFOT (Rolling Microfilm Oven Test): Consiste em utilizar a estufa de RTFOT, mas com amostras menos espessas (20  $\mu\text{m}$ ) o que é conseguido através da diluição do ligante em benzeno. Após esse procedimento a amostra é condicionada a 99°C por 24h.
- MRTFOT (Modified Rolling Thin Film Oven Test): Para tentar solucionar o problema de condicionamento de ligantes muito viscosos, BAHIA *et al.* (1998) desenvolveram uma haste de 127 mm de comprimento e 6,4 mm de diâmetro para ser colocada dentro dos copos de RTFOT com o intuito de possibilitar que forças de cisalhamento espalhassem melhor o ligante para formação de espessuras mais finas. Estudos mostraram que a haste não trouxe benefícios para o ensaio.

b) Ensaios a Longo Prazo (SHRP, 1989):

- Iowa Durability Test: Consiste em transferir o resíduo do TFOT para um Vaso de Pressão de 2,07 MPa, 65°C durante 1000 h.
- POB (Pressure Oxidative Bomb): Consiste em submeter o resíduo do ERTFOT a uma pressão de 2,07 MPa a 65°C durante 96 h.
- High Pressure Ageing Test: É uma modificação do PAV em que a amostra de ligante asfáltico é condicionada a 85°C durante 65 h.

### **2.6.7 - A Reologia como ferramenta para avaliar o envelhecimento dos ligantes asfálticos**

Reologia é uma parte da física que estuda o fluxo e a deformação da matéria. O termo vem do grego “*rheos*” que significa fluxo, deslocamento, corrente. O nome Reologia foi proposto por E. C. Bingham e M. Reiner em 1929 para descrever o estudo do fluxo e da deformação de todas as formas de matéria (FAXINA, 2006). Na época foi adotado como lema da disciplina a frase de Heráclito: “Tudo flui”.

A reologia tem grande importância no entendimento do comportamento dos pavimentos asfálticos de forma geral, visto que o objetivo de se estudar o comportamento reológico dos materiais asfálticos está em encontrar relações entre tensão, deformação, tempo de aplicação de carga e temperatura (FAXINA, 2006).

O estudo da reologia dos materiais asfálticos não é um tema recente, há muito tempo pesquisadores vêm tentando desenvolver ensaios laboratoriais ou qualquer outra ferramenta que possibilite a previsão do desempenho em campo de ligantes asfálticos. Como exemplos mais significativos, que possibilitam boas análises dos ligantes asfálticos, citam-se: Nomograma de Van Der Poel de 1954 e o Gráfico de Heukelom de 1969.

O Nomograma de Van Der Poel permite estimar a rigidez do ligante asfáltico para um intervalo de temperatura e tempos de carregamento utilizando o PI (Penetration Index), e a figura 2.35 mostra o Nomograma citado.

Ressalta-se o fato de que os ensaios que entram neste gráfico, penetração e viscosidade absoluta são feitos em temperaturas específicas, de respectivamente 25<sup>0</sup>C e 60<sup>0</sup>C. Este intervalo geralmente corresponde às temperaturas impostas ao ligante em campo durante sua vida de serviço, não se tendo nenhuma informação intermediária, impossibilitando inferência sobre como este ligante irá se comportar.

O Gráfico de Heukelom é montado com base nas características de Viscosidade Absoluta, Penetração (a diferentes temperaturas) e Ponto de Amolecimento do ligante asfáltico que se deseja analisar. Com base nessas características são então plotadas duas retas, em escalas especiais, e a partir daí, uma série de análises podem ser feitas. A figura 2.36 mostra um exemplo esquemático de gráfico de Heukelom para classificação de ligantes asfálticos.

A principal inferência que se faz a partir do Gráfico de Heukelom é a classificação do ligante asfáltico em três tipos: S (retas coincidentes), B (retas concorrentes) e W (retas paralelas), sendo o de classe S recomendado para pavimentação e o de classe W sob certas circunstâncias também pode ser utilizado para este fim. Através do Gráfico de Heukelom também pode ser obtido o Índice de Susceptibilidade Térmica do material, que fornece um indicativo do comportamento do ligante frente às mudanças de temperatura.

Além dessas principais funções, o Gráfico de Heukelom também pode auxiliar na escolha do ligante mais adequado para determinada rodovia, dependendo das condições climáticas e de solicitação de tráfego. Faz-se também um esquema de divisão de áreas críticas no Gráfico, onde se pode inferir sobre comportamento frente às trincas térmicas (-25<sup>0</sup>C a -10<sup>0</sup>C), trincamento por fadiga (0<sup>0</sup>C a 35<sup>0</sup>C), deformação permanente (40<sup>0</sup>C a 80<sup>0</sup>C), bem como determinar as temperaturas de trabalho. Este esquema é mostrado na figura 2.37 (BERNUCCI *et al.*, 2010).

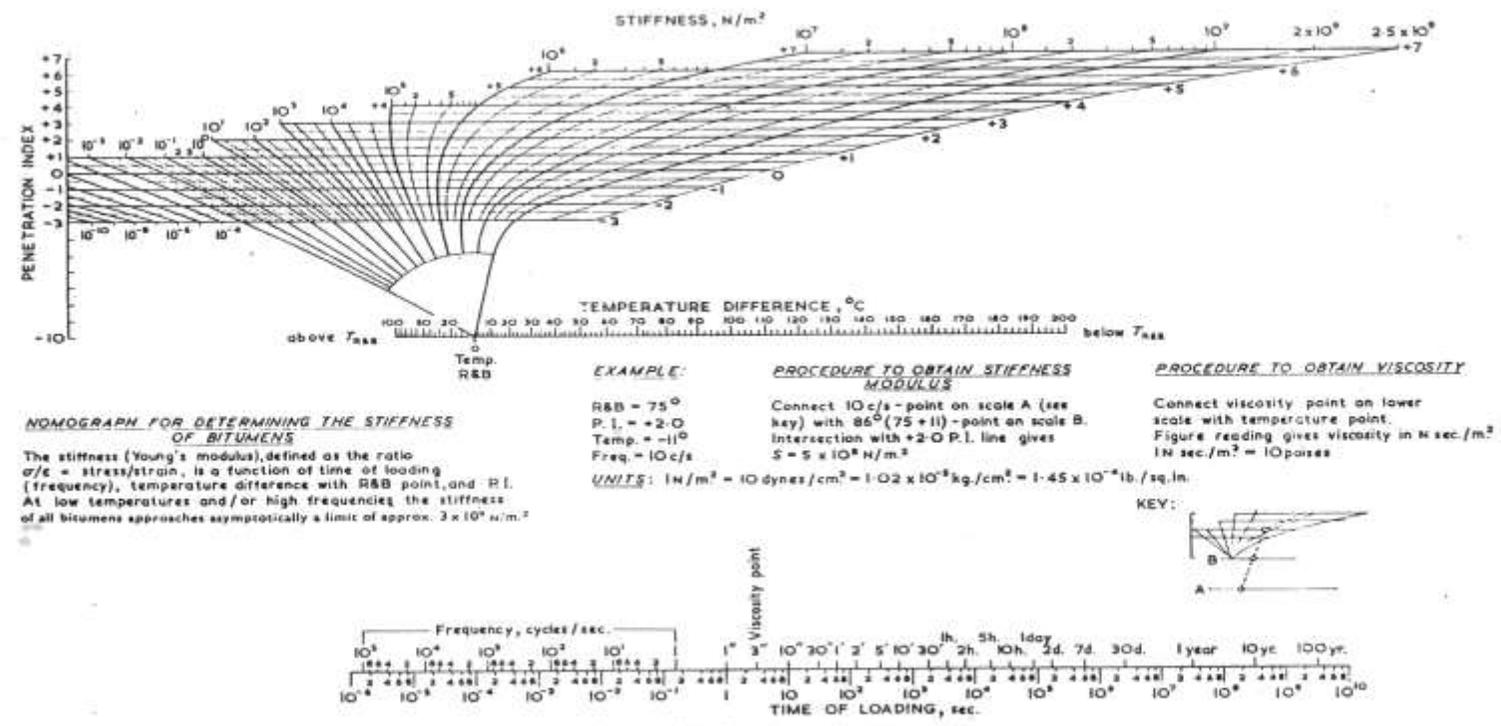


FIG. 6. Nomograph for determining the stiffness of bitumens.

Figura 2.35 - Nomograma de Van Der Poel

J. appl. Chem., 4, May, 1954

# HEUKELOM

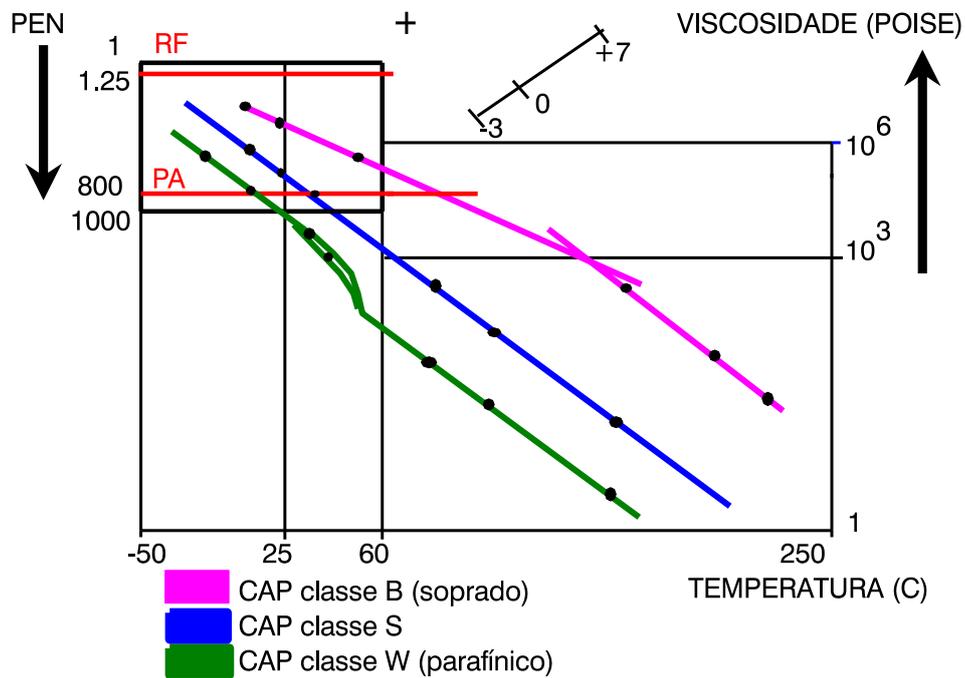


Figura 2.36 - Exemplo esquemático de gráfico de Heukelom para classificação de ligantes asfálticos (BERNUCCI et al., 2010)

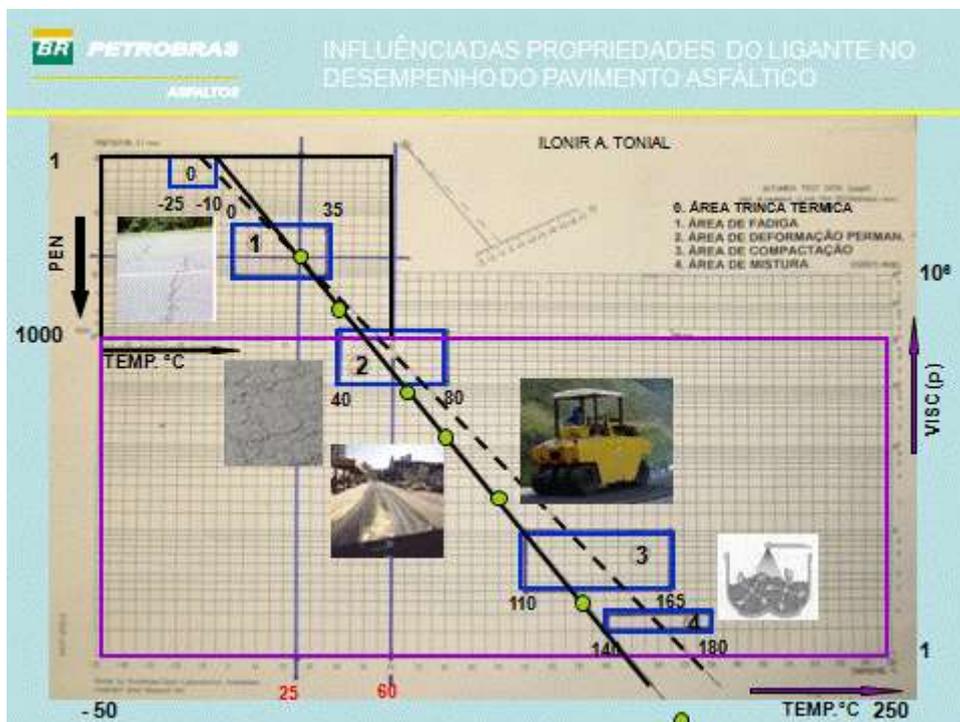


Figura 2.37 - Gráfico de Heukelom com esquema para análise de desempenho de ligantes asfálticos (BERNUCCI et al., 2010)

Para exemplificar, tomar como base dois ligantes asfálticos cujas características de Viscosidade, Penetração e Ponto de Amolecimento deram origem às retas plotadas na figura 2.39. Considerando a escolha entre os dois ligantes o que seja mais adequado para ser utilizado em uma mistura que será submetida a uma temperatura média anual de 55<sup>0</sup>C, o que se pode inferir pelo Gráfico é que o ligante que gerou a linha pontilhada seria o mais adequado por apresentar maior viscosidade na faixa de temperatura (40 a 80<sup>0</sup>C) que influencia a deformação permanente. Além disso, o ligante de linha contínua apresenta maior suscetibilidade térmica.

Como já dito, em 1987, órgãos governamentais e universidades americanas estabeleceram o SHRP (*Strategic Highway Research Program*), que desenvolveu um sistema de especificações de ligantes asfálticos, chamado SUPERPAVE (*Superior Performing Asphalt Pavements*). Este utiliza ensaios mais correlacionados com o desempenho do material, com base no clima e no tráfego do local onde se pretende usar o ligante. Além disso faz a avaliação das propriedades dos ligantes asfálticos que sofreram envelhecimento em laboratório de forma a simular o que ocorre no revestimento ao longo de sua vida de serviço.

O DSR (Dynamical Shear Rheometer) é um dos equipamentos preconizados no SUPERPAVE e tem como objetivo analisar as propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico a temperaturas elevadas e intermediárias. Sabe-se que no intervalo de temperatura entre 0<sup>0</sup> e 60<sup>0</sup>C o ligante possui um comportamento viscoelástico. Para temperaturas inferiores a 0<sup>0</sup>C, seu comportamento tende a ser elástico e dependendo do tipo de ligante em temperaturas maiores que 60<sup>0</sup>C o comportamento é viscoso. Por esse motivo torna-se imperioso se avaliar o comportamento do ligante no intervalo de 0<sup>0</sup> e 60<sup>0</sup>C, visto que é neste intervalo de temperatura que a maioria dos pavimentos trabalha. O ensaio é padronizado pela norma ASTM D 7175: *Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer*.

O DSR avalia a rigidez do ligante asfáltico (Módulo Complexo G\*, e Ângulo de Fase  $\delta$ ), e com os resultados podem ser plotadas Curvas Mestres e Espaço Black que são importantes ferramentas que podem auxiliar na escolha do ligante, bem como auxiliar na análise do efeito do envelhecimento dos ligantes asfálticos.

O  $G^*$  é a razão da taxa de cisalhamento máximo pela deformação máxima e se correlaciona com a medida da resistência total à deformação quando o ligante é sujeito a um carregamento. O  $G^*$  apresenta componentes elásticos e viscosos que são designadas como módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ou dissipação ( $G''$ ):

$$G^* = \tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}} \quad (2.2)$$

$$G^* = G' + i G'' = \tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}} \quad (2.3)$$

A figura 2.38 mostra a representação vetorial das relações  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\delta$ .

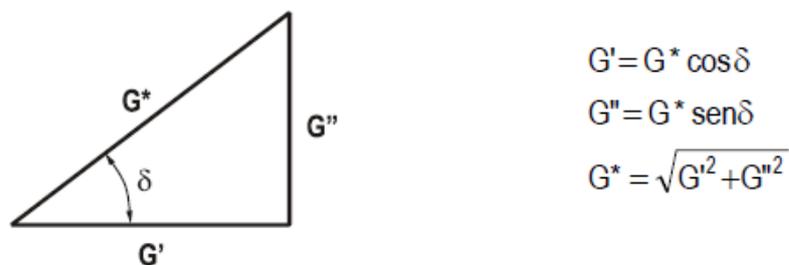


Figura 2.38 - Representação vetorial das relações  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  e  $\delta$  (FAXINA, 2006)

O módulo de armazenamento é a parcela equivalente da energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o teste, mas que pode ser recuperada, posteriormente:

$$G' = G^* \cdot \cos \delta = (\tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}}) \cdot \cos \delta \quad (2.4)$$

O módulo de perda indica a parcela de energia que foi utilizada para iniciar o escoamento e transferida irreversivelmente para a forma de calor:

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta = (\tau_{\text{máx}} / \gamma_{\text{máx}}) \cdot \sin \delta \quad (2.5)$$

Podem ser consideradas as cargas cíclicas na determinação do parâmetro para controle de deformação permanente, a cada ciclo de carga é realizado um trabalho para deformar a superfície asfáltica, sendo que uma parcela deste trabalho é recuperada e outra parcela é dissipada na forma de deformação permanente e calor. Quando se deseja minimizar as

deformações permanentes, a quantidade de trabalho dissipado em cada ciclo deve ser reduzida. O trabalho dissipado por ciclo de carregamento (a tensão constante) é dado pela equação:

$$W_c = \pi \tau_0^2 (1/(G^*/\text{sen } \delta)) \quad (2.6)$$

onde:

$\tau_0$  - tensão aplicada durante o ciclo de carregamento.

Pela equação (2.6) infere-se que o trabalho dissipado é inversamente proporcional a  $G^*/\text{sen } \delta$ , parâmetro utilizado na Especificação SUPERPAVE (BRINGEL, 2004). Para um material puramente viscoso, seu ângulo de mudança de fase é  $90^\circ$  e  $G^* = G''$ . Se o material é puramente elástico seu ângulo de mudança de fase é  $0^\circ$  e  $G^* = G'$ .

O ângulo de fase  $\delta$  é a medida do balanço viscoelástico do comportamento do material. Para materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, o ângulo de fase varia de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ , dependendo da temperatura, sendo este uma combinação da resposta viscosa e elástica (BRINGEL, 2004). O resultado do  $\delta$  pode também ser interpretado pela forma da tangente do ângulo de perda ( $\tan \delta$ ), que é conhecida como fricção interna ou amortecimento, que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada por ciclo:

$$\tan \delta = G''/G' \quad (2.7)$$

O módulo de armazenamento ( $G'$ ) representa o componente em fase do módulo complexo ( $G^*$ ), o módulo de perda ou dissipação como também é chamado ( $G''$ ) representa o componente defasado do módulo complexo ( $G^*$ ). Por vezes estes termos são mal interpretados como módulo elástico e módulo viscoso, mas na realidade o componente elástico da resposta representa apenas parte do módulo de armazenamento e a resposta viscosa apenas parte do módulo de dissipação. Isto porque parte dos materiais viscoelásticos reais apresentam porção significativa de resposta elástica retardada, que é dependente do tempo, porém completamente recuperável (FAXINA, 2006).

O ensaio no DSR consiste em submeter uma pequena amostra de ligante asfáltico a tensões ou deformações oscilatórias de 10 rad/s (1,59Hz) entre duas placas paralelas (sendo uma fixa), e são então obtidas medidas do Módulo Complexo de Cisalhamento ( $G^*$ ) e do Ângulo de Fase ( $\delta$ ) para cada par temperatura e frequência.

As amostras de ligante testadas no DSR têm formato circular de diâmetro e espessura variável: para temperaturas de ensaio entre 40 e 65<sup>0</sup>C utilizam-se espécimes de 25 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e para temperaturas de ensaio entre 10 e 35<sup>0</sup>C utilizam-se espécimes de 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

No ensaio podem ser utilizadas amostras virgens, bem como amostras envelhecidas no RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) ou no PAV (Pressure Aging Vessel), para avaliação do efeito do envelhecimento a curto e longo prazo.

A figura 2.39 mostra exemplos de Reômetro de Cisalhamento Dinâmico e as figuras 2.40 e 2.41 apresentam a forma esquemática dos valores de  $G^*$  e  $\delta$ .



Figura 2.39 - Modelos de Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

Como dito, a partir da determinação do Módulo Complexo ( $G^*$ ) e do Ângulo de Fase ( $\delta$ ) obtém-se o parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$ , sendo este o fator determinante para a classificação PG - Performance Grade do ligante. A pequena oscilação de 10 rad/s imposta no ensaio de DSR corresponde a carregamentos equivalentes de um tráfego à velocidade de aproximadamente 90 km/h com aplicações de carga de 0,1s. Para garantir adequada resistência à deformação permanente de um ligante, os valores de  $G^*/\text{sen}\delta$  devem ser

maiores que 1,0 kPa para amostras virgens e de 2,2 kPa para amostras envelhecidas no RTFOT.

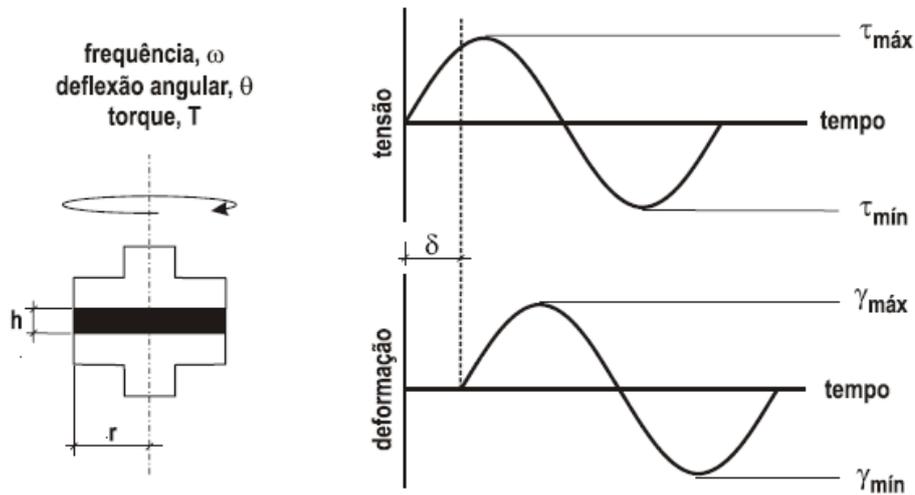


Figura 2.40 - Forma esquemática de obtenção dos parâmetros reológicos obtidos no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) (FAXINA, 2006)

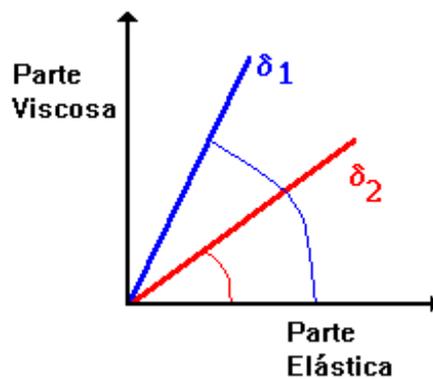


Figura 2.41 - Interpretação Gráfica do Ângulo de Fase (BERNUCCI et al., 2010)

A altas temperaturas  $\delta$  tende a  $90^\circ$  e a baixas temperaturas  $\delta$  tende a  $0^\circ$ . O parâmetro  $G^*/\text{sen}\delta$  é usado para temperaturas altas ( $>46^\circ\text{C}$ ) e o parâmetro  $G^*\text{sen}\delta$ , para temperaturas intermediárias (entre  $7^\circ\text{C}$  e  $34^\circ\text{C}$ ) como forma de avaliar a rigidez do ligante.

O reômetro pode operar por tensão controlada com aplicação de um torque fixo para obter uma dada deformação cisalhante, ou por deformação controlada com aplicação de um torque variável para obter uma deformação cisalhante fixa (BERNUCCI *et al.*, 2010).

O DSR permite descrever a resposta viscoelástica do material, visto que fornece, para cada par temperatura e frequência, o Módulo Complexo e o Ângulo de Fase, e a partir destes parâmetros pode-se construir isotermas e/ou isocronas. Isotermas são curvas que descrevem o comportamento do  $G^*$  e/ou  $\delta$  para um intervalo de frequência (0,01 a 25 Hz) a uma determinada temperatura. Isocronas são curvas que descrevem o comportamento do  $G^*$  e/ou  $\delta$  para um intervalo de temperatura a uma determinada frequência.

Diversos autores confirmaram a validade do princípio da superposição tempo-temperatura, que usa a equivalência entre frequência e temperatura para expressar o comportamento viscoelástico linear de asfaltos puros e modificados por polímeros como relata BRINGEL (2007). O método da superposição tempo-temperatura permite que se obtenham as curvas mestras das funções viscoelásticas linear. A figura 2.42 mostra uma relação entre a dependência da temperatura e o desempenho de pavimento.

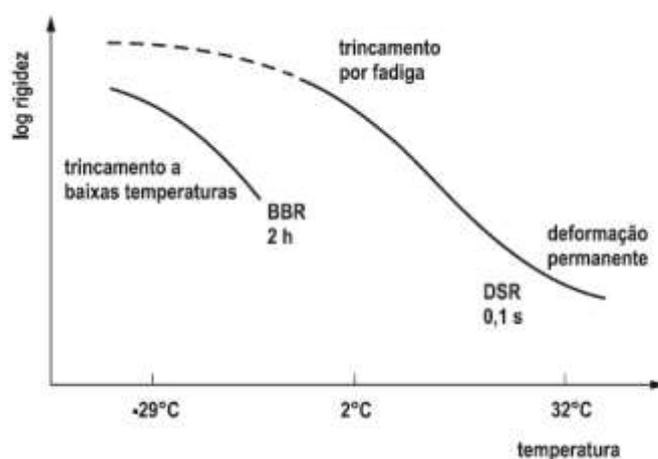


Figura 2.42 - Relação entre temperatura e o desempenho de pavimento  
(ANDERSON e KENNEDY<sup>9</sup>, 1993 *apud* FAXINA, 2006)

<sup>9</sup>ANDERSON, D. A., KENNEDY, T. W., "Development of SHRP binder specification", In.: *Journal of the association of asphalt paving technologists*, With Bear Lake, V. 62, pp.481-507.

A curva mestre é a união de várias isotermas ou isócronas que são unificadas por um deslocamento  $a_T$  (shift) determinado de acordo com a temperatura pelo princípio de superposição tempo-temperatura como no exemplo mostrado na figura 2.4 (ROWE *et al.*, 2009).

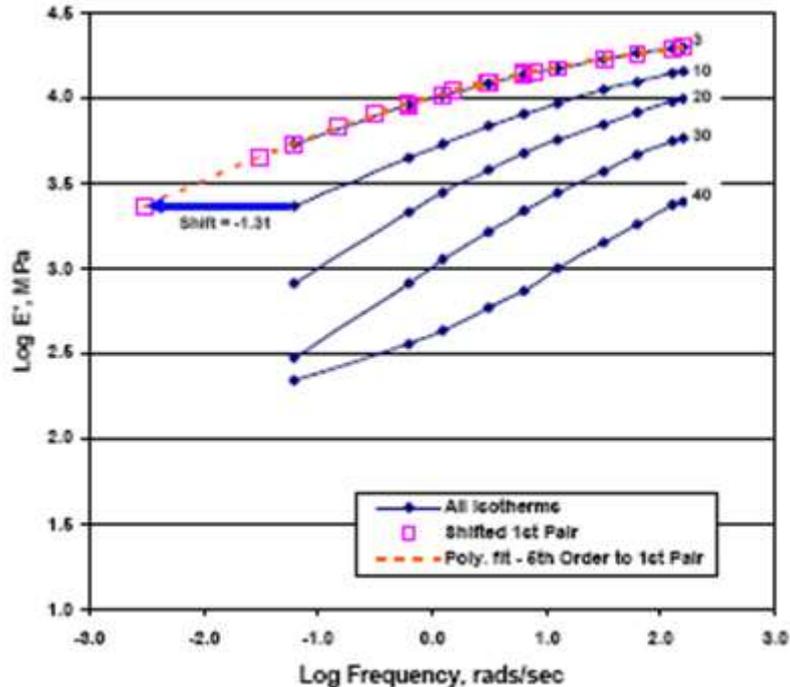


Figura 2.43 - Exemplo de construção da Curva Mestre (ROWE *et al.*, 2009)

Entre as funções da Curva Mestre e do Espaço Black, citam-se:

- Previsão do comportamento do material ao longo de um amplo espectro de tempo/frequência de carregamento com ensaios de curta duração;
- Determinação do parâmetro estrutural R a partir do Espaço Black, que se relaciona à composição do asfalto, ou seja, à natureza dos crus e ao processo de fabricação;
- Detecção da presença de frações cristalizáveis;
- Avaliação do efeito do envelhecimento, que aumenta o valor  $G^*$ ;
- Avaliação do efeito dos modificadores;
- Análise de susceptibilidade térmica.

Ressalta-se que uma das grandes vantagens da Curva Mestre é o tempo de realização do ensaio e a partir dos seus resultados muito se pode inferir sobre o comportamento do ligante em serviço devido a variações de carregamento (tráfego) e frequência (velocidade de carregamento), saindo do empirismo dos ensaios tradicionais.

### **2.6.8 - Microscopia de força atômica como ferramenta para avaliar o envelhecimento dos ligantes asfálticos**

Os conhecidos microscópios óticos auxiliam na observação das estruturas dos materiais fornecendo importantes informações sobre as mesmas. A utilização de microscópios óticos data de 1863 quando Sorby apresentou à Royal Society suas observações sobre estruturas de aços (PIZZORNO, 2010). Os microscópios óticos são formados por duas lentes: a ocular e a objetiva. A figura 2.44 mostra o esquema de um microscópio ótico.

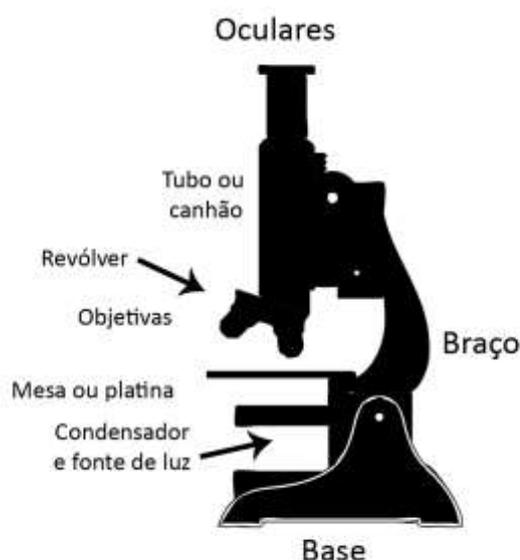


Figura 2.44 - Esquema de um Microscópio Ótico ([www.focobiométrico.blogspot.com](http://www.focobiométrico.blogspot.com), acesso em 02 Abr 2014)

A microscopia por varredura de sonda teve seu início em 1980 e é realizada em microscópios que trabalham com uma sonda ou agulha, localizada na extremidade livre de uma haste, varrendo a superfície do material que está sendo analisado. Enquanto a sonda varre a superfície, a força de interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície do material é medida por meio das deflexões sofridas pela haste, que são

então convertidas em imagens. Esta varredura só é possível porque todo microscópio de ponta faz uso de um conjunto de cerâmicas piezoelétricas que conseguem realizar deslocamentos a nível subnanométrico de alta precisão pela aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos.

A figura 2.45 mostra esquematicamente um Microscópio de Força Atômica - AFM, que tem como princípio básico fazer uma varredura no filme que se quer analisar utilizando-se de um sistema de alinhamento com feixe de laser incidindo sobre o cantilever, uma haste flexível cuja parte inferior é acrescida de uma ponta com dimensão de poucos microns, e refletindo em um sensor de quatro quadrantes. O AFM fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle que corrige então a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra durante a varredura e permitir a obtenção da imagem (PIZZORNO, 2010).

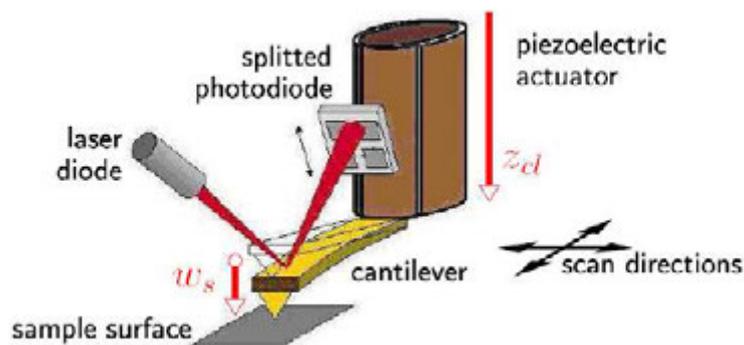


Figura 2.45 - Esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica (PIZZORNO, 2010)

Um AFM contém (PIZZORNO, 2010):

- Ponteira para analisar a superfície da amostra com alguns microns de comprimento e de diâmetro na ponta menor que 10nm;
- Haste com 100 a 200 microns de comprimento. Esta é defletida pelas forças entre a agulha e a amostra;
- Detector que mede a deflexão da haste enquanto ela se move sobre a superfície;
- Computador que gera um mapa da topografia da superfície pela deflexão da haste.

Os modos de varreduras se classificam em: modo de não contato, modo contato intermitente e modo de contato.

- Modo contato: a ponteira se encontra a menos de alguns angstroms da superfície. Sua força é repulsiva;
- Modo não contato: a ponteira está a dezenas / centenas de angstroms da superfície. Sua força é atrativa;
- Modo contato intermitente: a amplitude de vibração é mantida constante, a vibração da haste é intermitente e a mesma se encontra próxima à amostra.

Na figura 2.46, apresenta-se a deflexão da haste do AFM, nos respectivos modos de operação.

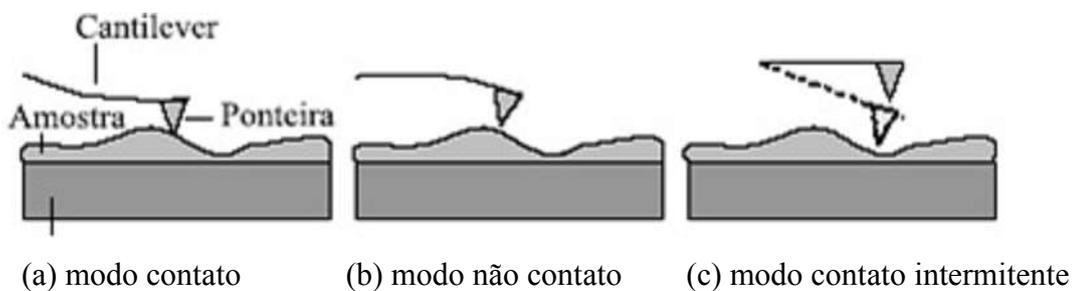


Figura 2.46 - Deflexão da haste do AFM nos diferentes modos de operação.

(DOURADO, 2011)

Outra maneira de definir os modos de varredura é pela distância mantida entre a ponta e a superfície da amostra. A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se pretende fazer. As forças entre a ponteira e a amostra dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Quando a ponta se aproxima da amostra, ela é primeiramente atraída pela superfície, devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração aumenta, até que a ponteira aproxime-se muito da amostra, e nessa situação, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos

começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui.

Quando as forças se tornam positivas pode-se dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato, e as forças repulsivas acabam por dominar. Na figura 2.47, representam-se as forças que atuam entre a ponta e a superfície da amostra, em função da distância de separação. Na região acima da linha zero (horizontal), as forças são repulsivas, e são originadas da interação entre dois ou mais átomos. Na região abaixo da linha zero as forças são atrativas.

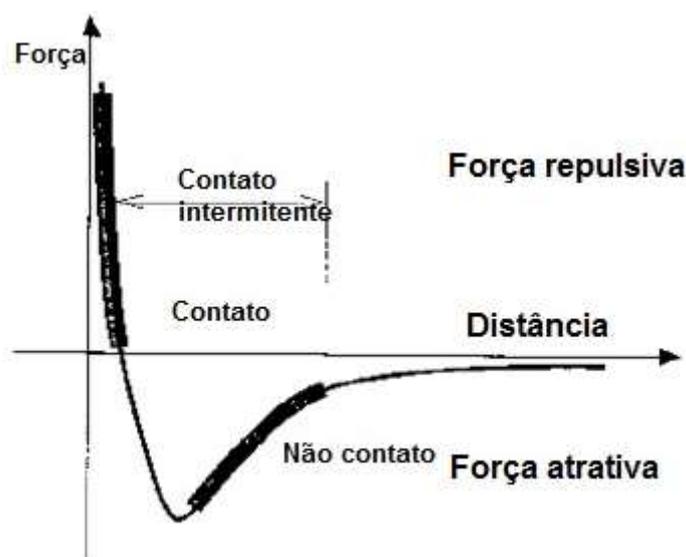


Figura 2.47 - Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas (PIZZORNO, 2010).

Quando se observam amostras de ligante asfáltico no AFM nota-se a presença de uma estrutura de aparência de abelhas (“*bees*”), que tem como características intrínsecas, protuberâncias e depressões denominadas de “fase catana” (PIZZORNO, 2010).

Estruturas tipo “*bee*” estão presentes na morfologia superficial dos materiais asfálticos e podem ser observadas pela utilização do Microscópio de Força Atômica (MORAES *et al.*, 2009), conforme mostra a figura 2.48.

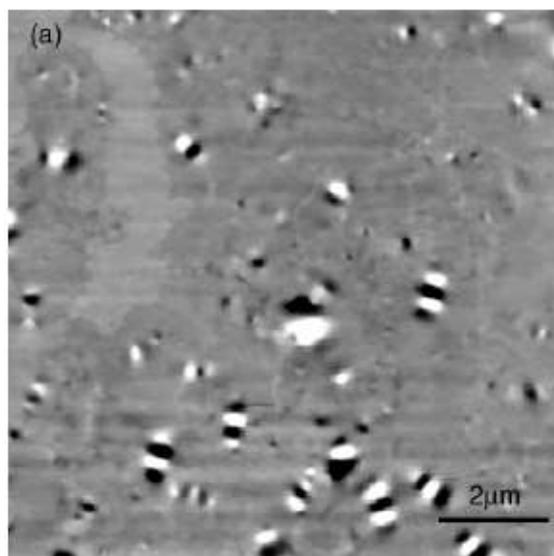


Figura 2.48 - Estrutura “bee” em amostra de CAP observadas no AFM  
(MORAES *et al.*, 2009)

A observação dos “bees” só foi possível devido ao avanço das técnicas de microscopia que anteriormente eram restritas aos asfaltenos após precipitação por solventes (PIZZORNO, 2010).

MORAES *et al.* (2009) realizaram um experimento para avaliar o comportamento das estruturas “bees” dos ligantes asfálticos frente ao aquecimento elevando a temperatura de uma amostra de 25°C a 50°C a uma taxa de aquecimento de 0,3 °C/min. Quando a amostra atingiu a temperatura de 50°C, essa temperatura foi mantida durante 83 minutos e em seguida resfriada até retornar a 25°C com a mesma taxa. Observaram que a morfologia da abelha é dependente da temperatura e do período (tempo) de aquecimento.

Na figura 2.49 (a), que corresponde à superfície da amostra a 25°C, observam-se as três fases distintas: a fase abelha, uma matriz em torno da abelha e essas dispersas na fase macia, o que já não é mais tão evidente após o aquecimento de 50°C, como observado na figura 2.54 (b).

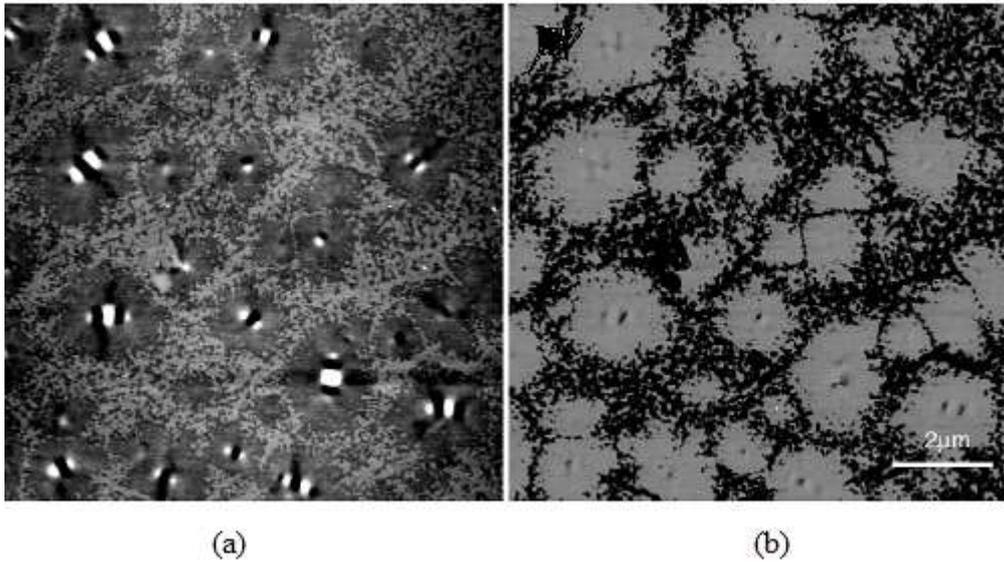
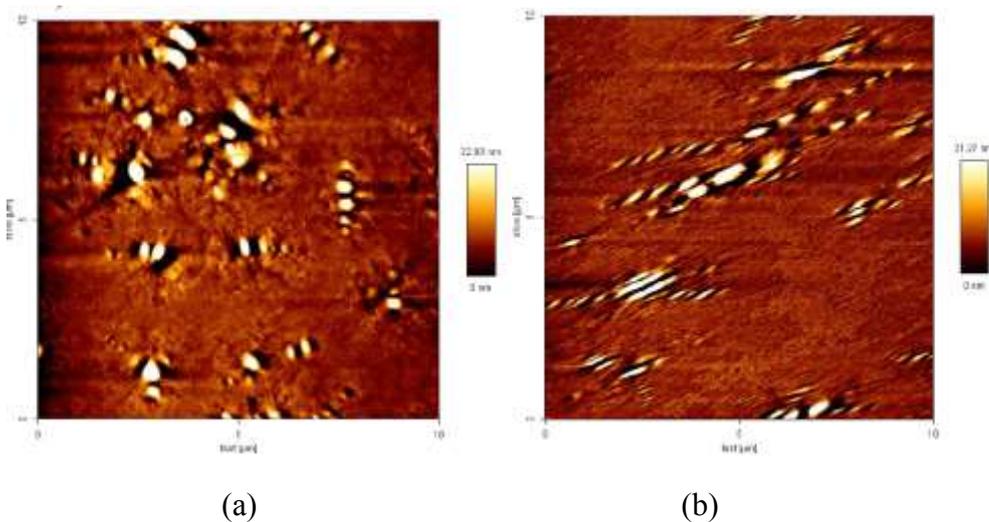
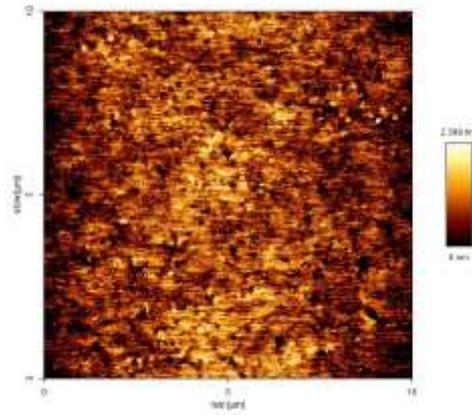


Figura 2.49 - (a) Imagem da amostra aquecida a 25°C (b) - Imagem da amostra após aquecimento de 50°C durante 83 minutos (MORAES *et al.*, 2009)

DOURADO (2010) estudou também o efeito da temperatura sobre as estruturas dos “bees” tomando por base um CAP 50/70 (Procedência: Repar) que teve sua superfície analisada à temperatura ambiente e 50 minutos após o aquecimento a 35°C e 70°C. As imagens das figuras 2.50 (a), (b) e (c) mostram claramente o alongamento dos “bees” a 35°C e sua “diluição” a 70°C.





(c)

Figura 2.50 - (a) Imagem da amostra à temperatura ambiente, (b) Imagem da amostra 50 minutos após aquecimento a 35°C (c) Imagem da amostra 50 minutos após aquecimento a 70°C (DOURADO, 2010)

DOURADO (2010) concluiu que a estrutura “*bee*” vai se desfazendo com o aumento da temperatura e a fase que cerca o “*bee*” vai se espalhando pela superfície.

OSSA (2012) mostra o que chama de microestrutura de um ligante asfáltico convencional (sem modificação) que caracteriza as três fases dessa microestrutura descritas a seguir:

- (a) Fase “*tipo abeja*” (LOEBER *et al.*, 1995 *apud* OSSA, 2012), depois denominada por MASSON *et al.* (2006) como Fase Catana devido à sua morfologia ondulatória. Esta fase corresponde às regiões mais rígidas, sendo associadas aos asfaltenos. Estudos anteriores mostraram ser a região dos asfaltenos e de suas quantidades o fator responsável pela rigidez do material. As características morfológicas dos *bees* estão relacionadas com o conteúdo de Níquel e Vanádio de acordo com correlações de (MASSON<sup>10</sup> *et al.*, 2006 *apud* OSSA (2012)).

<sup>10</sup>Masson, J-F., V. Leblond, e J Margeson. “Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy”» *Journal of Microscopy*, 2006: 17-29.

- (b) A Segunda Fase é chamada Perifase e corresponde às resinas que envolvem os asfaltenos e que apresentam uma cor mais escura. As Resinas são compostos mais polares que os maltenos e de menor dureza que os asfaltenos e funcionam como surfactantes e, junto com os asfaltenos, formam micelas que se espalham por toda a matriz asfáltica (LOEBER<sup>11</sup> *et al.*, 1995 *apud* OSSA, 2012).
- (c) A Terceira Fase é chamada de Parafase e corresponde à fase mais leve e responsável pela susceptibilidade térmica dos materiais e trabalham como floculantes das micelas (OSSA, 2012). As três fases podem ser claramente observadas na figura 2.51.

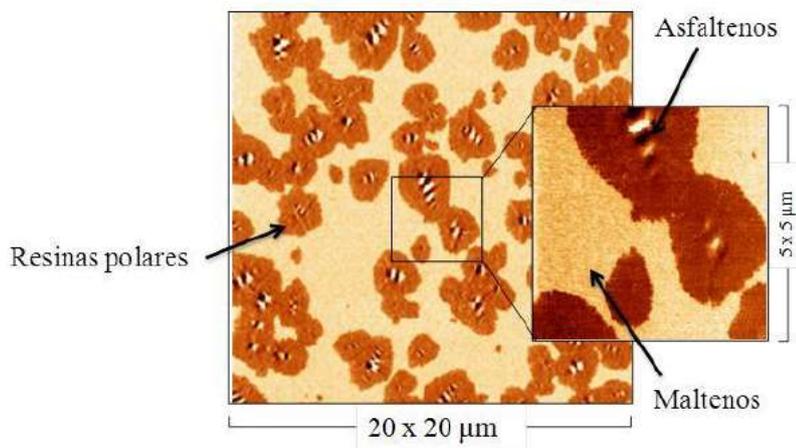


Figura 2.51 - Imagem AFM de uma amostra de Asfalto Cru (OSSA, 2012)

OSSA (2012) também estudou imagens obtidas por AFM de um asfalto modificado por polímero SBS. Os polímeros em geral se segregam em pequenas regiões que se dispersam na matriz contínua, estas fases são mais claras e são chamadas de Fase Dispersa. Nos asfaltos modificados com SBS a Fase Catana é menos evidente quando comparada com os asfaltos sem modificadores. A presença do SBS não distorce a estrutura composta pelas três fases, mas o SBS interage com as frações mais leves, estas interações se caracterizam pelo inchamento do SBS (GONZALEZ *et al.*, 2010 *apud* OSSA, 2012). Essas constatações podem ser observadas na figura 2.52.

<sup>11</sup>LOEBER, L., O. SUTTON, J. MOREL, J. M. VALLETON, E G. MULLER. "New direct observations of asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy" In: *Journal of Microscopy*, pp. 39-39, 1995.

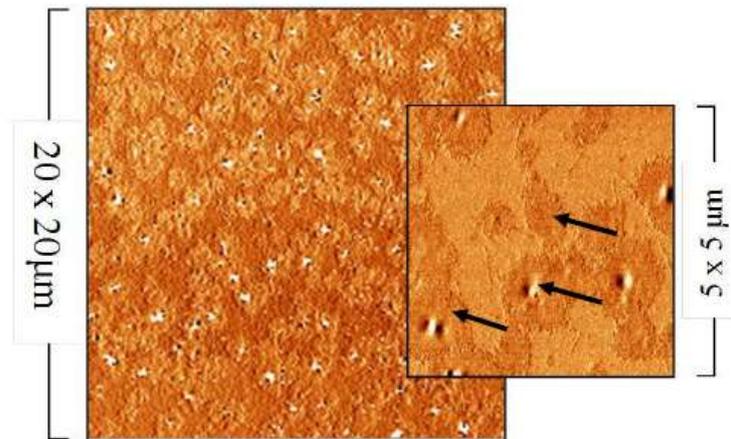


Figura 2.52 - Imagem AFM do asfalto modificado com polímero SBS (OSSA, 2012)

Amostras de asfalto modificado por borracha de pneu também foi avaliada por OSSA (2012). Como observado na figura 2.53 a borracha de pneu quando adicionada faz com que a Fase Catana diminua de tamanho e fique mais dispersa, não ficam evidentes a Perifase e a Parafase. Segundo OSSA (2012) há pouca interação entre as partículas de borracha e a matriz asfáltica, pelo fato da mesma se encontrar vulcanizada.

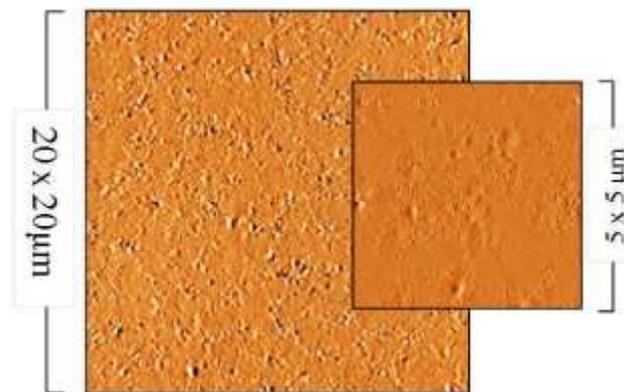


Figura 2.53 - Imagem AFM do Asfalto modificado Borracha de Pneu (OSSA, 2012)

PIZZORNO (2014) estudou o impacto da morfologia do Sistema micelar presente em filmes de CAP 30/45 através de modificações do CAP puro por acréscimo de suas frações fundamentais (asfaltenos, maltenos e parafinas). A autora conclui os filmes modificados com asfaltenos apresentaram incremento na parte clara do “bee” referente aos asfaltenos e que a adição de maltenos aumentou a extensão da matriz, bem como a adição das parafinas permitiu concluir que o ligante utilizado apresentou teor parafínico.

# CAPÍTULO 3

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste Capítulo é apresentada a organização da parte experimental desta tese e os métodos adotados para alcance dos objetivos propostos.

### 3.1 - Materiais Utilizados:

Foram selecionados cinco tipos de ligantes asfálticos usualmente comercializados no Brasil, que receberam a denominação L1, L2, L3, L4 e L5. A procedência e o tipo desses ligantes são descritas a seguir:

- L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional
- L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional
- L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS
- L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída
- L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

### 3.2 - Montagem do Experimento:

O Brasil é um país de dimensões continentais, com área de 8.515.767,049 km<sup>2</sup> e com cinco tipos de climas: Tropical, Sub-Tropical, Tropical Úmido, Tropical de Altitude, Semiárido e Equatorial, como pode ser observado na figura 3.1. O experimento deste estudo foi realizado na cidade do Rio de Janeiro, localizada a 22° 53' 44" S de latitude e 43° 13' 27" W de longitude, com temperaturas anuais do ar variando entre 10° C e 40° C, alta umidade relativa e chuvas intensas. As figuras 3.2, 3.3 e 3.4 mostram, respectivamente, as condições de temperatura, radiação e precipitação a que ficaram sujeitas as amostras durante o período de exposição de um ano.



Figura 3.1 - Mapa Climático do Brasil (GIRARDI, 2005)

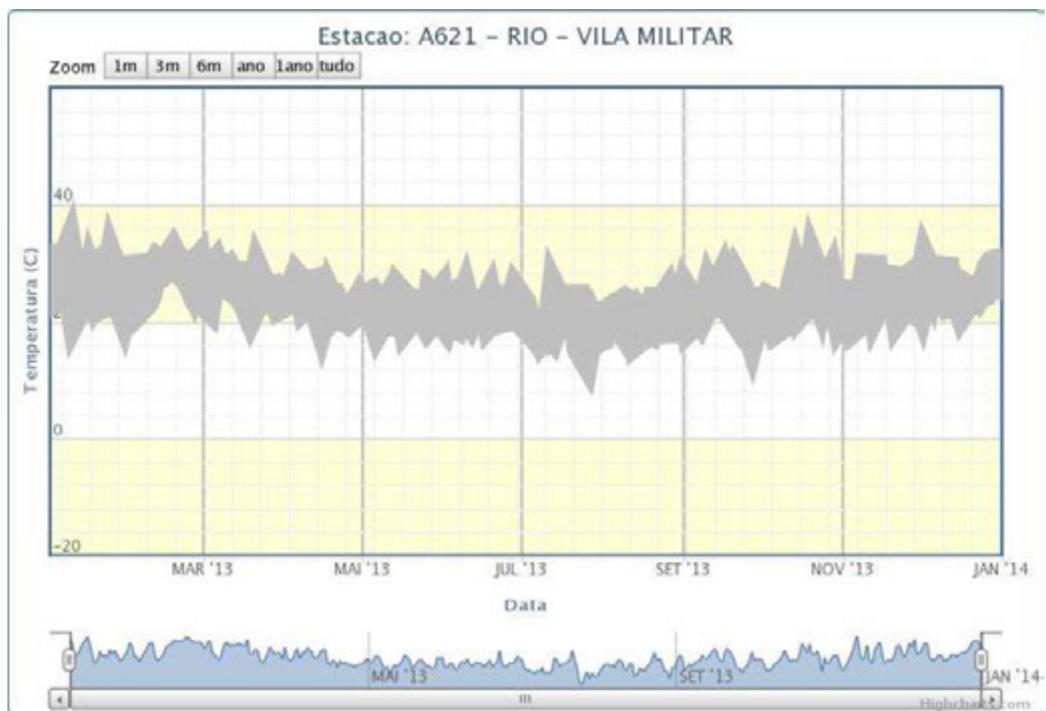


Figura 3.2 - Variação das Temperaturas no ano de 2013 na Estação da Vila Militar – Rio de Janeiro (Fonte: [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br), 2014)

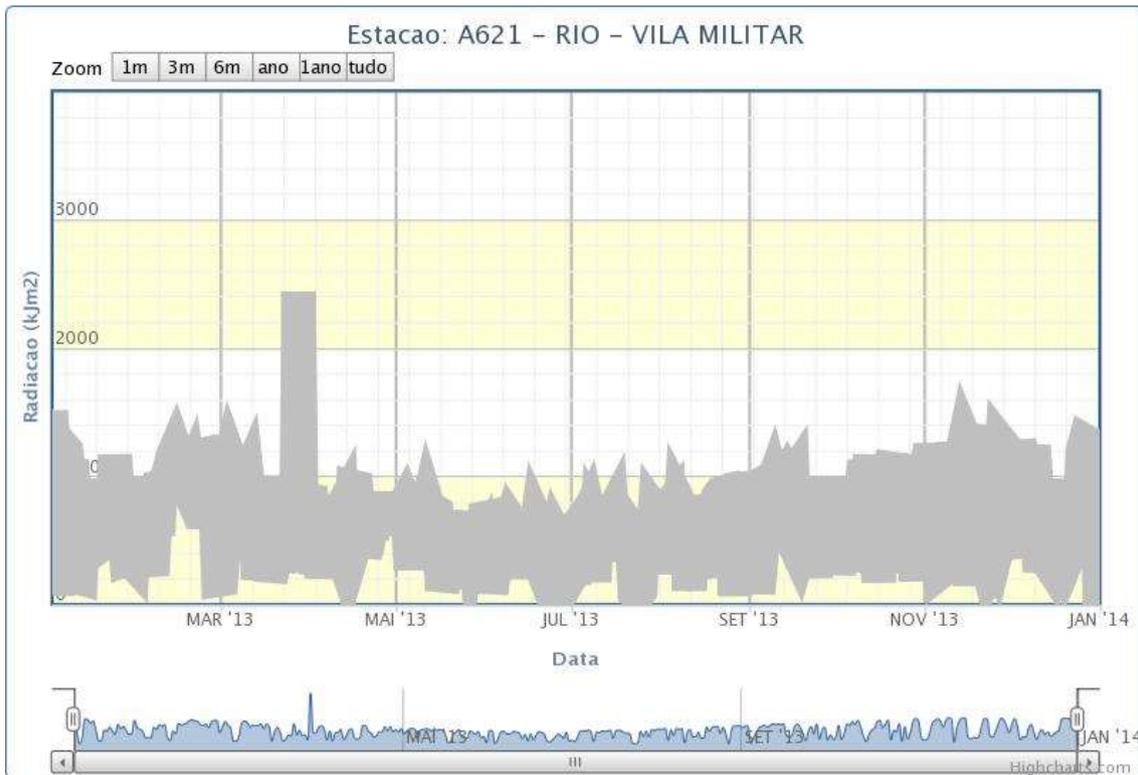


Figura 3.3 - Variação da Radiação no ano de 2013 (Fonte: [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br), 2014)

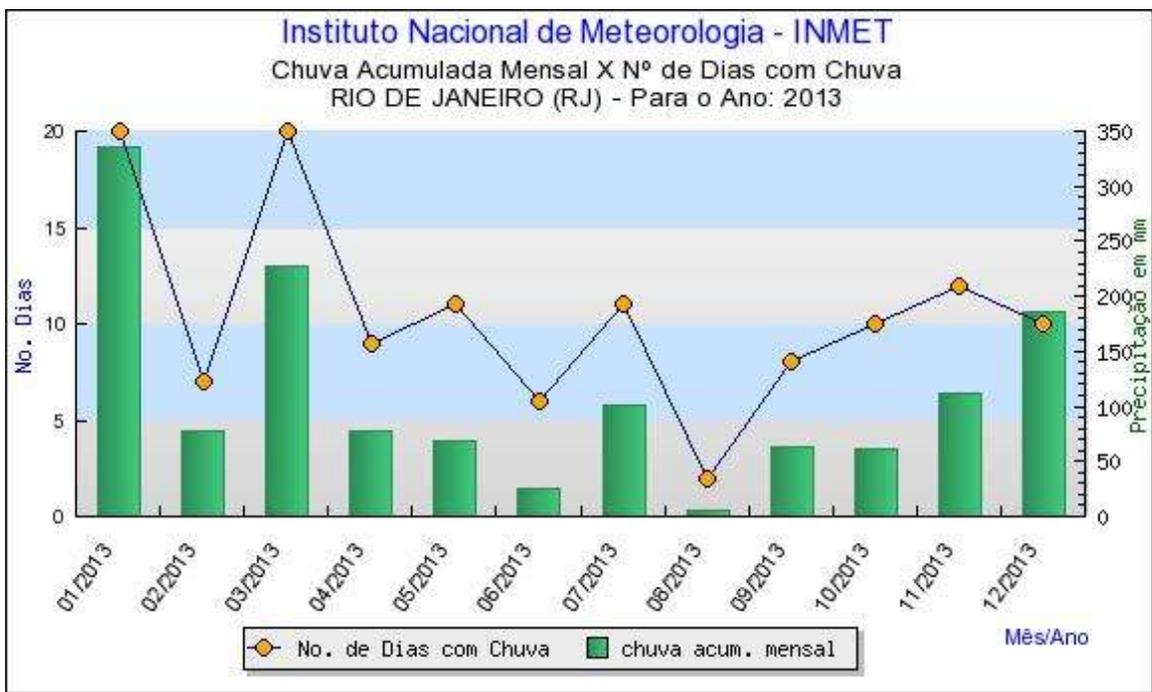


Figura 3.4 - Precipitação e dias chuvosos no ano de 2013 (Fonte: [www.inmet.gov.br](http://www.inmet.gov.br), 2014)

Para avaliação do efeito da condição climática da cidade do Rio de Janeiro sobre o envelhecimento das amostras de ligante asfáltico, o experimento foi montado da seguinte forma: 16g dos ligantes em estudo foram colocados em recipientes de 70 mm diâmetro para obtenção de uma espessura de 1 mm. Essa espessura foi escolhida com base em pesquisas bibliográficas de experimentos similares e também para que ao final de cada etapa houvesse material suficiente para realizar todas as análises propostas nesta pesquisa. Para cada tipo de ligante foram moldados 8 (oito) recipientes, sendo 4 (quatro) com amostras virgens e 4 (quatro) com amostras após condicionamento no RTFOT, realizado conforme NBR 15235, totalizando 40 (quarenta) recipientes. Após 6 (seis) meses metade das amostras de cada tipo de ligante foi recolhida para verificação do envelhecimento sofrido e depois, após 1 (um) ano de exposição ao tempo, a outra metade foi retirada e novas análises foram realizadas para verificação do envelhecimento relativo ao ciclo de um ano climático, ou seja, 4 (quatro) estações na cidade do Rio de Janeiro.

Todos os recipientes foram fixados a uma base de madeira e cobertos por uma fina rede para proteger as amostras da ação de animais e colocadas ao tempo, no telhado do Prédio dos Laboratórios do IPR, localizado na Rodovia Presidente Dutra Km 163. A figura 3.5 (a), (b), (c) e (d), mostra as etapas de montagem do experimento. A figura 3.6 (a), (b) mostram uma visão geral das amostras sobre o telhado dos Laboratórios do IPR.

As seguintes datas são importantes registrar:

Data da colocação das amostras ao tempo: 13/12/2012

Data da coleta após 6 (seis) meses: 12/06/2013

Data da coleta após 12 (doze) meses: 12/12/2013



(a)



(b)

Figura 3.5 - (a) Montagem do experimento Amostras do ligante L4 e (b) Amostras dos ligantes L1, L2, L3, L4 e L5



(c)



(d)

Figura 3.5 - (c) Montagem do experimento e (d) Colocação da tela de proteção



(a)

(b)

Figura 3.6 (a) e (b) - Visão geral das amostras sobre o telhado dos Laboratórios do IPR

Os cinco ligantes foram submetidos aos seguintes condicionamentos:

**Condicionamento 0 (C0):** Amostra Virgem;

**Condicionamento 1 (C1):** Amostra após RTFOT;

**Condicionamento 2 (C2):** Amostra Virgem + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 6 meses de exposição ao tempo;

**Condicionamento 3 (C3):** Amostra após RTFOT + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 6 meses de exposição ao tempo;

**Condicionamento 4 (C4):** Amostra Virgem + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 12 meses de exposição ao tempo;

**Condicionamento 5 (C5):** Amostra após RTFOT + Condicionamento Climático da cidade do Rio de Janeiro após 12 meses de exposição ao tempo.

Todos os ligantes foram submetidos às seguintes análises:

- Caracterização Convencional (Ensaio de acordo com a Norma vigente correspondente ao tipo de material) - Para os seguintes condicionamentos: C0.
- Caracterização Química (Espectroscopia por Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR) - Para os seguintes condicionamentos: C0, C1, C4 e C5.

- Ressonância Nuclear Magnética RMN - Para os seguintes condicionamentos: C0, C4 e C5.
- Análise da Presença de Metais em óleo por Absorção Atômica - Para os seguintes condicionamentos: C0.
- Microscopia de Força Atômica (AFM) - Para os seguintes condicionamentos: C0, C1, C4 e C5.
- Caracterização Reológica (DSR) - Para os seguintes condicionamentos: C0, C1, C2, C3, C4 e C5.

Após um mês de exposição ao tempo as amostras já começaram a formar uma película superficial conforme mostra a figura 3.7.



Figura 3.7 - Aparência das Amostras (L1→L5) após um mês de exposição ao tempo

A figura 3.8 mostra a película formada na amostra L1 após 1 ano de exposição ao tempo, onde após leve aquecimento e com a ajuda de uma espátula pode-se empurrar esta película e observar o ligante mais conservado no interior da amostra.



Figura 3.9 - Aparência da Amostra (L1) após um ano de exposição ao tempo

### **3.3 - Caracterização Convencional**

Foram realizados todos os ensaios constantes das especificações técnicas vigentes no Brasil para cada um dos cinco ligantes deste estudo. As especificações, os ensaios e suas respectivas normativas se encontram elencadas no Capítulo 2, subitens 2.1 a 2.4. Os resultados serão mostrados no Capítulo 4.

### **3.4 - Caracterização Química**

A caracterização química dos ligantes estudados foi realizada através da Análise FTIR - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier. Como dito no Capítulo 2 a espectroscopia na região do Infravermelho é uma valiosa ferramenta para identificar grupamentos funcionais de compostos químicos e estudar a conformação e a estrutura das macromoléculas.

Neste estudo a análise FTIR foi utilizada para acompanhar a evolução de grupamentos associados ao envelhecimento do ligante asfáltico. Foram analisadas as variações dos grupamentos sulfóxidos (Banda  $1.032\text{ cm}^{-1}$ ) e grupamentos do tipo Carbonila (Banda  $1.700\text{ cm}^{-1}$ ). Para isso foram detectadas as percentagens desses grupamentos nas amostras virgens, após RTFOT e após 12 meses de condicionamento nas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro.

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho médio utilizando-se o espectrômetro Nicolet Avatar 360 com um acessório de reflectância total atenuada (ATR- Smart Golden Gate) com janela de diamante de uma reflexão. Os espectros na região de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  foram obtidos com 32 acumulações e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução. O branco das análises foi o ar atmosférico. Os ensaios foram realizados nos laboratórios do CENPES/PETROBRAS. Os resultados serão mostrados no Capítulo 4.

### **3.5 - Ressonância Nuclear Magnética - RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$**

Técnicas de espectroscopia tal como a Ressonância Magnética Nuclear estão sendo utilizadas para identificar os componentes dos ligantes asfálticos por serem ferramentas que conduzem a informações adicionais sobre as características químicas dos mesmos conforme dito no Capítulo 2.

Foram obtidos os parâmetros  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN dos cinco ligantes na condição virgem (C0) e na condição após 12 meses de intemperismo (C4 e C5). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectrometria do CENPES/PETROBRAS. Os resultados serão mostrados no Capítulo 4.

#### **3.5.1-Dados sobre o equipamento e a metodologia (Fonte: CENPES/PETROBRAS)**

Aparelhagem

1. Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear.
2. Tubos de 5 mm de diâmetro para Espectrômetro de Ressonância magnética Nuclear.
3. Balança Analítica

Preparo das Soluções

- a) Solução de clorofórmio deuterado com 0.1% de tetrametilsilano:
- b) Solução 0.05M de acetilacetato de cromo em clorofórmio deuterado:
- c) Solução de clorofórmio deuterado e Tetracloroetileno (1:1 v/v)

Procedimento para obtenção do Espectro de  $^{13}\text{C}$

Preparo da solução 40% de amostras fluidas, pastosas ou sólidas e aquisição do espectro nas condições apresentadas na tabela 3.1, a seguir.

Tabela 3.1 - Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Fonte: CENPES/PETROBRAS)

Núcleo observado	$^{13}\text{C}$
Frequência de observação	Do $^{13}\text{C}$ no espectrômetro a ser utilizado.
Largura Espectral	18761,7 Hz ( Em espectrômetro de 7.1T )
Tempo de Aquisição	1,300 s
Solvente	$\text{CDCl}_3$ contendo entre 0,05 e 0,1 v/v de TMS e 0,05M de $\text{Cr}(\text{acac})_3$
Concentração	40% v/v
Relação sinal/ruído	aproximadamente 200
Intervalo entre pulsos	6 s
Pulso	$90^\circ$
Nº de transientes acumulados	aproximadamente 2048
Temperatura	ambiente
Tubo	5 mm
Modo do desacoplador	"Gated"

**Procedimento para obtenção do espectro de  $^1\text{H}$ :**

Preparo da solução 5% de amostras fluidas, pastosas ou sólidas e aquisição do espectro nas condições apresentadas na tabela 3.2, a seguir.

Tabela 3.2- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fonte: CENPES/PETROBRAS)

Núcleo observado	$^1\text{H}$
Frequência de observação	Do $^1\text{H}$ no espectrômetro a ser utilizado.
Largura Espectral	4500 Hz ( Em espectrômetro de 7.1T )
Tempo de Aquisição	1,778 s
Solvente	$\text{CDCl}_3$ e $\text{C}_2\text{Cl}_4$ (1:1 v/v)
Concentração	5% v/v
Relação sinal/ruído	aproximadamente 200
Intervalo entre pulsos	1 s
Pulso	$45^\circ$
Nº de transientes acumulados	128
Temperatura	ambiente
Tubo	5 mm

### 3.6 - Presença de Metais

Como exposto no Capítulo 2, um dos fatores que afetam o envelhecimento do ligante asfáltico é a sua composição original, sendo que ligantes asfálticos susceptíveis à oxidação possuem entre outras características, enxofre e traços de alguns metais, como Vanádio e Níquel. Os teores de Ni e V também estão associados à origem do petróleo sendo, portanto, parâmetros para identificar a origem do petróleo bruto.

Com o intuito de verificar a presença de metais nos ligantes estudados e assim tentar correlacionar esta informação com as análises feitas nas amostras envelhecidas, foi realizado no laboratório do CENPES/PETROBRAS o ensaio de Metais em Óleo por Absorção Atômica, por um método semi quantitativo. Também foram verificados os teores de Enxofre (S). Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica, associado a um nebulizador de fluxo ajustável, corretor de Background e Lâmpadas de catodo oco de Cu, Fe, Zn, Pb, Na, Al, Ca, Li, Mg, K, V e Ni.

Para realização do ensaio é necessário pesar uma quantidade de amostra preparada e devidamente homogeneizada, de acordo com a tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Massa de amostra para ensaio de metais em óleo

Elemento	Massa de Amostra (g)	Solvente	Massa de Solvente (g)
Cu - Li - K - Na - Ca - Ni - Mg - Zn - Al - V - Pb	5	QAV percolado	10
Fe	5	QAV percolado	20

- Cálculo do Limite de Detecção:

$$LD = (3S \times Cp)/A_p \quad (3.1)$$

Onde:

LD = limite de detecção

Cp = concentração do padrão

A<sub>p</sub> = Média das absorvâncias do padrão

- Cálculo do Limite de Detecção:

$$LQ = (10S \times Cp)/A_p \quad (3.2)$$

Onde:

LQ = limite de quantificação

Cp = concentração do padrão

A<sub>p</sub> = Média das absorvâncias do padrão

O resultado é expresso como "menor que limite de quantificação" ( $<$ ), em mg/kg para Al e V e em mg/kg para os demais elementos. Os resultados serão mostrados no Capítulo 4.

### 3.7 - Microscopia de Força Atômica - AFM

Para os ensaios no AFM, as amostras foram previamente preparadas com o objetivo de criar um filme fino e homogêneo de espessura de 1 nm. Para isso, cada amostra foi aquecida a uma temperatura de 120° C, colocada sobre uma lâmina de vidro e levada ao equipamento Spin Coating, que possui um movimento de rotação para possibilitar a formação do filme fino, funcionando a uma velocidade de 25 RPM durante 6 segundos conforme esquema da figura 3.10.

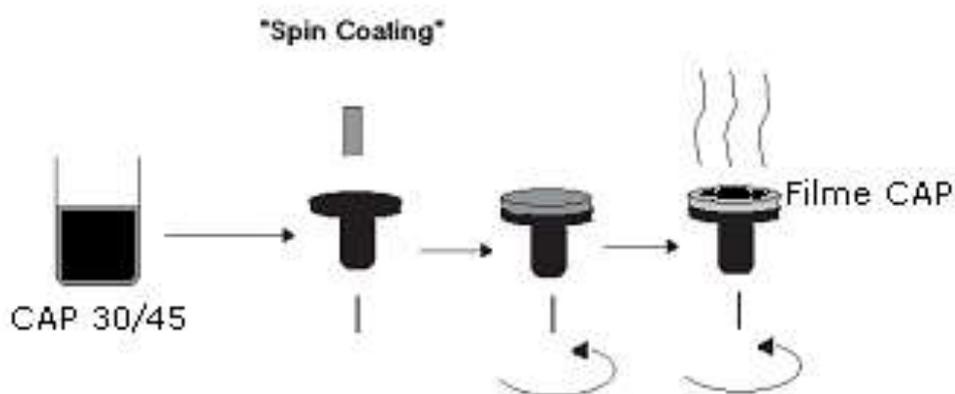


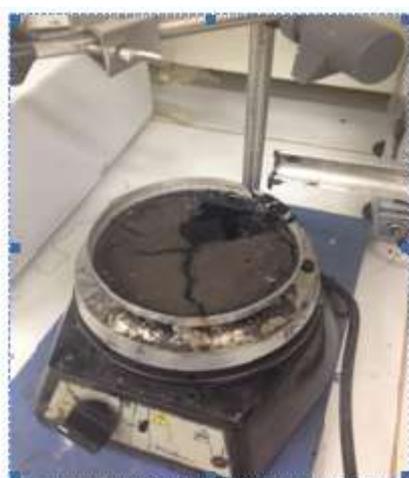
Figura 3.10 - Esquema de funcionamento do Spin Coating

A figura 3.11 mostra o equipamento de esterilização prévia das lâminas. Já na figura 3.12 (a) e (b) observa-se o equipamento de aquecimento da amostra e o Spin Coating, respectivamente. A preparação dos filmes foi realizada no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas e a análise por Microscopia de Força Atômica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Superfícies, ambos pertencentes ao Programa de Engenharia Metalúrgica da UFRJ.

Na figura 3.13 pode ser observado o aspecto da amostra após leve aquecimento e ao final da preparação, sobre o substrato de vidro (lâmina), prontas para serem levadas ao AFM.



Figura 3.11 - Equipamento de esterelização das lâminas para uso no AFM usado nesta pesquisa



(a) Aquecimento



(b) Spin Coating

Figura 3.12 - Equipamentos de preparação da amostra para análise no AFM usado nesta pesquisa

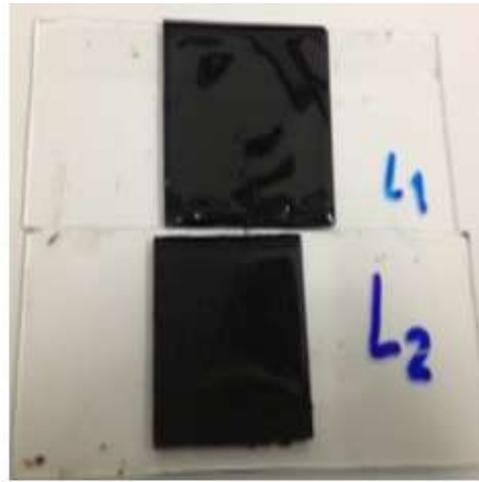
As placas são resfriadas à temperatura ambiente e acondicionadas em um dessecador com temperatura e umidade controladas (25°C, 50%) por um período de no mínimo 24 horas para depois serem realizadas as análises morfológicas. A espessura dos filmes de ligante asfáltico é de aproximadamente 1 (um) mm.

Posteriormente, as amostras foram levadas para análise com o equipamento de AFM Modelo JPK Nano Wizard, usando uma agulha de Soft Tapping Mode Modelo NCSTR-50 para análise de superfície, que pode ser observado na figura 3.14 (a) e (b). Para

obtenção das imagens topográficas foi utilizado o modo Contato Intermitente (Tapping). Os resultados serão mostrados no Capítulo 4.



(a) Amostra L1 aquecida



(b) Amostras L1 e L2 preparadas por Spin Coating

Figura 3.13- Aspectos da preparação de algumas amostras para análise no AFM nesta pesquisa

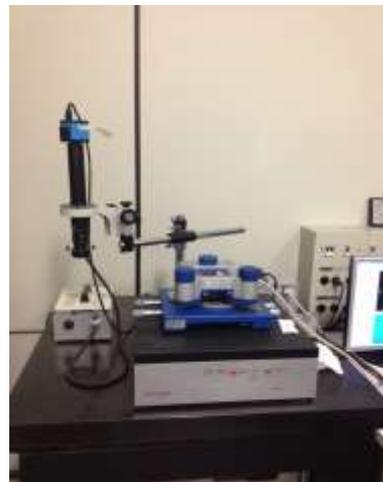


Figura 3.14 - Microscópio de Força Atômica utilizado nesta pesquisa no Laboratório de Caracterização de Superfícies da Engenharia Metalúrgica da UFRJ

### 3.8 - Reômetro de Cisalhamento Dinâmico – DSR

Ensaio sob solicitação senoidal no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR), permitem descrever a resposta do material viscoelástico por meio do módulo complexo,

característica mecânica que se presta bem a modelização de fenômenos viscoelásticos e a sua interpretação. O equipamento fornece para cada par temperatura e frequência, o módulo complexo  $|G^*|$  e ângulo de fase ( $\delta$ ). A partir destes parâmetros podem-se construir isotermas de  $|G^*|$  e isócronas de  $|G^*|$ , e ainda as partes reais  $G'$  e imaginárias  $G''$ . O mesmo procedimento pode ser aplicado à função compliância  $|J^*|$  e a viscosidade  $|\eta^*|$  (CORTÉ, 2005).

Pode-se construir as seguintes curvas mestras:

- Por eliminação de temperatura e frequência:  
Espaço Black:  $\delta = f(\log |G^*|)$
- Por transposição tempo-temperatura de curvas isotermas ou isócronas:  
 $\log G^* = f(\log (\text{frequência}))$

Informações obtidas pelo emprego da Curva Mestre e Espaço Black:

- Previsão do comportamento do material ao longo de um espectro amplo de tempos/frequências de carregamento com ensaios de laboratório de curta duração;
- Obtenção de resposta de um material viscoelástico a tensões de cisalhamento senoidais (DSR) se relaciona à mobilidade das moléculas da amostra. À temperaturas baixas, a mobilidade é pequena, à medida que a temperatura aumenta, a mobilidade molecular aumenta. Temperatura alta e frequência baixa resultam em aumento da mobilidade. Temperatura baixa e frequência alta resultam em redução da mobilidade (aumento da rigidez);
- Avaliação do efeito do envelhecimento. Associado ao enrijecimento do ligante que pode prejudicar o desempenho das misturas asfálticas, contribuindo para a falência prematura do pavimento. O envelhecimento reduz a sensibilidade do  $G^*$  e do  $\delta$  ao efeito da temperatura e/ou frequência;
- Avaliação do efeito de modificadores. Valores mais altos de  $G^*$  e mais baixos de  $\delta$  são favoráveis à resistência à deformação permanente. Enquanto que para avaliação de resistência a trincas de fadiga devida ao tráfego,  $G^*$  mais altos não são favoráveis e  $\delta$  mais baixos são favoráveis dependendo do tipo de pavimento e do mecanismo de ruptura por fadiga (tensão ou deformação controlada).

Para avaliar o comportamento dos cinco ligantes asfálticos frente ao envelhecimento do experimento utilizou-se o DSR (ASTM D 7175) para obtenção das Curvas Mestre e Espaço Black.

O reômetro de cisalhamento dinâmico consiste de placas metálicas paralelas, uma câmara climatizada, um dispositivo de carregamento, e um sistema de controle e aquisição de dados. Os ensaios foram realizados no Laboratório do CENPES/PETROBRAS.

Este procedimento é usado para a determinação do módulo complexo de cisalhamento ( $G^*$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) do ligante asfáltico utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) e geometria de placas paralelas. É aplicado para ligantes asfálticos que possuem módulos de cisalhamento dinâmico na faixa de 100 Pa a 10 MPa. A faixa de temperatura de obtenção destes módulos se situa entre 5 e 65°C.

As amostras são moldadas na forma de cilindros com 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro quando submetidas a temperaturas de 35 a 65°C e com 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro quando submetidas a temperaturas entre 5 a 30°C são colocadas entre as placas paralelas metálicas. Durante o teste, uma das placas paralelas é posta em oscilação, em relação à outra, a uma faixa de frequência previamente selecionada e amplitudes de deformação rotacional (ou amplitude de torque). A amplitude requerida depende do valor do módulo complexo de cisalhamento do ligante asfáltico ora testado. As amplitudes requeridas devem ser selecionadas de tal forma que as medidas estejam na região de comportamento linear. A amostra é mantida à temperatura do teste, a menos de 0,1°C, pelo resfriamento/aquecimento das placas superior/inferior.

As frequências de oscilação do carregamento usados neste método podem variar de 0,1 a 40 Hz usando uma onda de forma senoidal. São determinadas isotermas a temperaturas de 5°, 10°, 15°, 20°, 25°, 30°, 35°, 40°, 45°, 50°, 55°, 60° e 65°C. O módulo complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ) são calculados automaticamente pelo *software* fornecido pelo fabricante do reômetro. Estes dados podem ser plotados diretamente obtendo-se o Espaço Black que apresenta a variação do módulo complexo com o ângulo de fase. A técnica de superposição frequência-temperatura a as equações de Arrhenius existentes no software do equipamento possibilitam a obtenção das curvas

mestre que apresenta a variação do Módulo complexo versus uma ampla faixa de frequência ( $10^{-4}$  a  $10^{+4}$ Hz). A figura 3.14 mostra o esquema das placas paralelas do DSR e suas dimensões.

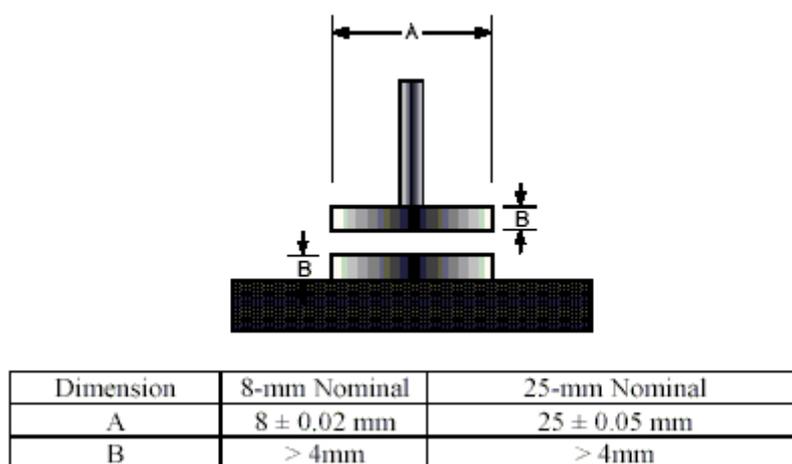


Figura 3.14 - Esquema e dimensões das placas paralelas do DSR

### 3.9 - Considerações Finais

Os ligantes utilizados no presente estudo foram selecionados a partir dos tipos mais empregados na pavimentação rodoviária no Brasil e englobam ligantes convencionais (L1 e L2) e ligantes modificados (L3, L4 e L5). Esta escolha permitirá a análise do comportamento desses ligantes frente ao envelhecimento nas condições propostas nesta pesquisa.

As técnicas utilizadas foram escolhidas com base em levantamentos da literatura como explicado no Capítulo 2, visto que, para se tentar entender, avaliar e reproduzir em laboratório os efeitos do envelhecimento, muitas técnicas têm sido propostas no Brasil e no mundo.

Tem-se que ligantes com maior presença de metais têm maior tendência ao envelhecimento. Com intuito de verificar se essa informação é válida para os ligantes estudados nesta pesquisa, será feito o ensaio de presença de metais e o envelhecimento será avaliado através do monitoramento do grupamento Carbonila (FTIR) e também por meio dos parâmetros de RMN, considerados mais recentemente como boas ferramentas para este fim.

De forma inédita serão avaliadas as superfícies dos materiais por AFM, em todas as etapas deste estudo, visando então monitorar a evolução dos “*bees*” que são associados às moléculas de asfaltenos, para tentar explicar o padrão de envelhecimento apontado pelas técnicas FTIR e RMN.

Por fim, as construções das Curvas Mestres e Black ao longo do experimento desta pesquisa servirão para comparar o desempenho de cada um dos ligantes frente ao envelhecimento imposto neste estudo e juntamente com as outras técnicas ajudarão na compreensão do comportamento de cada uma dos ligantes, diferentes entre si, mas cada um com sua aplicabilidade.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste Capítulo são apresentados e discutidos os resultados das análises proposta para avaliação do envelhecimento dos cinco tipos de ligantes utilizados no estudo por serem tipos de CAP mais usualmente comercializados no Brasil:

- L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional
- L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional
- L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS
- L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída
- L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

### **4.1 - Caracterização Convencional dos Ligantes Asfálticos:**

Nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 encontram-se os resultados de caracterização convencional dos cinco ligantes, os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Misturas Asfálticas do IPR/DNIT, e os métodos de ensaio e correspondentes normas técnicas, são amplamente conhecidos e se encontram devidamente referenciados nas referidas tabelas e também no Capítulo 2.

Conforme observado nas tabelas apresentadas os ligantes asfálticos utilizados enquadram-se nas Especificações Brasileiras vigentes correspondentes ao tipo de material.

**Tabela 4.1 - Caracterização do ligante L1 deste estudo**

Características	Amostra L1		Metodologias	
	Valores Encontrados	Valores Especificados	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C), 0,1 mm	37	30-45	NBR6576	D5
Ponto de Amolecimento, °C	54	52	NBR6560	D36
Viscosidade Brookfield a 135 °C, mín., cP	645	374	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 150 °C, mín., cP	280	203	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 177 °C, mín., cP	102	76 a 285	NBR15184	D4402
Índice de Suscetibilidade Térmica	- 0,94	(-1,5) a (+0,7)	Cálculo	-
Ponto de Fulgor, °C	349	235	NBR11341	D92
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>100	60	NBR6293	D113
<i>Efeito do calor e do ar a 163 °C por 85 mín. (RTFOT)</i>				
Varição em massa, máx., %	-0,05	0,5	NBR15235	D2872
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>100	10	NBR6293	D113
Aumento do Ponto de Amolecimento, °C, máx.	4	8	NBR6560	D36
Penetração Retida, mín., %	72	60	NBR6576	D5

**Tabela 4.2 - Caracterização do ligante L2 deste estudo**

Características	Amostra L2		Metodologias	
	Valores Encontrados	Valores Especificados	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C), 0,1 mm	52	50 a 70	NBR6576	D5
Ponto de Amolecimento, °C	48,8	46	NBR6560	D36
Viscosidade Brookfield a 135 °C, mín., cP	392	274	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 150 °C, mín., cP	197	112	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 177 °C, mín., cP	75	57 a 285	NBR15184	D4402
Índice de Suscetibilidade Térmica	-1,0	(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de Fulgor, °C	386	235	NBR11341	D92
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>100	60	NBR6293	D113
<i>Efeito do calor e do ar a 163 °C por 85 mín. (RTFOT)</i>				
Variação em massa, máx., %	-0,02	0,5	NBR15235	D2872
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>100	20	NBR6293	D113
Aumento do Ponto de Amolecimento, °C, máx.	2	8	NBR6560	D36
Penetração Retida, mín., %	61	55	NBR6576	D5

**Tabela 4.3 - Caracterização do ligante L3 deste estudo**

Características	Amostra L3		Metodologias	
	Valores Encontrados	Valores Especificados	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C), 0,1 mm	47	40-70	NBR6576	D5
Ponto de Amolecimento, °C	70	65	NBR6560	D36
Viscosidade Brookfield a 135 °C, spindle 21, 20 RPM, mín., cP	1248	3000	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 150 °C, mín., cP	685	2000	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 177 °C, mín., cP	258	1000	NBR15184	D4402
Recuperação Elástica a 25°C, 20 cm, mín.	78	anotar	NBR15086	D6084
Ponto de Fulgor, °C	359	235	NBR11341	D92
<i>Efeito do calor e do ar a 163°C por 85 mín. (RTFOT)</i>				
Varição em massa, máx., %	0,04	1,0	NBR15235	D2872
Varição do Ponto de Amolecimento, máx., °C	2	-5 a +7	NBR6560	D36
Penetração Retida, mín., %	70	60	NBR6576	D5
Porcentagem da Recup. Elástica Original a 25°C, mín., %	88	80	NBR15086	D6084

**Tabela 4.4 - Caracterização do ligante L4 deste estudo**

Características	Amostra L4		Metodologias	
	Valores Encontrados	Valores Especificados	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C), 0,1 mm	36	30-70	NBR6576	D5
Ponto de Amolecimento, °C	51	55	NBR6560	D36
Viscosidade Brookfield a 175 °C, mín., 20 RPM, spindle 3,cP	890	800-2000	NBR15184	D4402
Recuperação Elástica, 25°C, 10 cm, mín.,%	82	50	NBR15086	D6084
Ponto de Fulgor, °C	320	235	NBR11341	D92
<i>Efeito do calor e do ar a 163 °C por 85 mín. (RTFOT)</i>				
Variação em massa, máx., %	0,4	1	NBR15235	D2872
Aumento do Ponto de Amolecimento, °C, máx.	5	10	NBR6560	D36
Penetração Retida, mín., %	64	55	NBR6576	D5
Porcentagem da Recuperação Elástica Original a 25°C, mín., %	100	100	NBR15086	D6084

**Tabela 4.5 - Caracterização do ligante L5 deste estudo**

Características	Amostra L5		Metodologias	
	Valores Encontrados	Valores Especificados	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C), 0,1 mm	32	40-55	NBR6576	D5
Ponto de Amolecimento, °C	55	50	NBR6560	D36
Viscosidade Brookfield a 135 °C, mín., cP	580	400	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 150 °C, mín., cP	277	215	NBR15184	D4402
Viscosidade Brookfield a 177 °C, mín., cP	96	80	NBR15184	D4402
Ponto de Fulgor, °C	344	232	NBR11341	D92
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>100	100	NBR6293	D113
<i>Efeito do calor e do ar a 163 °C por 85 mín. (RTFOT)</i>				
Variação em massa, máx., %	0,06	1	-	D2872
Dutilidade a 25 °C, mín., cm	>50	50	NBR6293	D113
Penetração Retida, mín., %	59	55	NBR6576	D5

#### 4.2 - Caracterização Química

A caracterização química dos ligantes estudados foi realizada através da Análise FTIR - Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier e tiveram como objetivo avaliar a evolução do grupamento Carbonila (C=O) considerado um parâmetro associado ao envelhecimento dos ligantes asfálticos.

Os ensaios de foram realizados no CENPES/PETROBRAS e os resultados encontrados são apresentados na tabela 4.6, e visualizado na figura 4.1.

Tabela 4.6 - Resultados da análise FTIR dos ligantes desta pesquisa

Ligante/ Grupo Funcional	Virgem	RTFOT	Virgem +12int	RTFOT +12int
L1/Carbonila, %	ND*	1,8	ND*	7,2
L2/Carbonila, %	ND*	3,5	5,3	31
L3/Carbonila, %	1,4	2,1	1,6	5,3
L4/Carbonila, %	ND*	2,2	ND*	6,8
L5/Carbonila, %	ND*	4,5	4,0	3,9

\*ND - Não Detectado

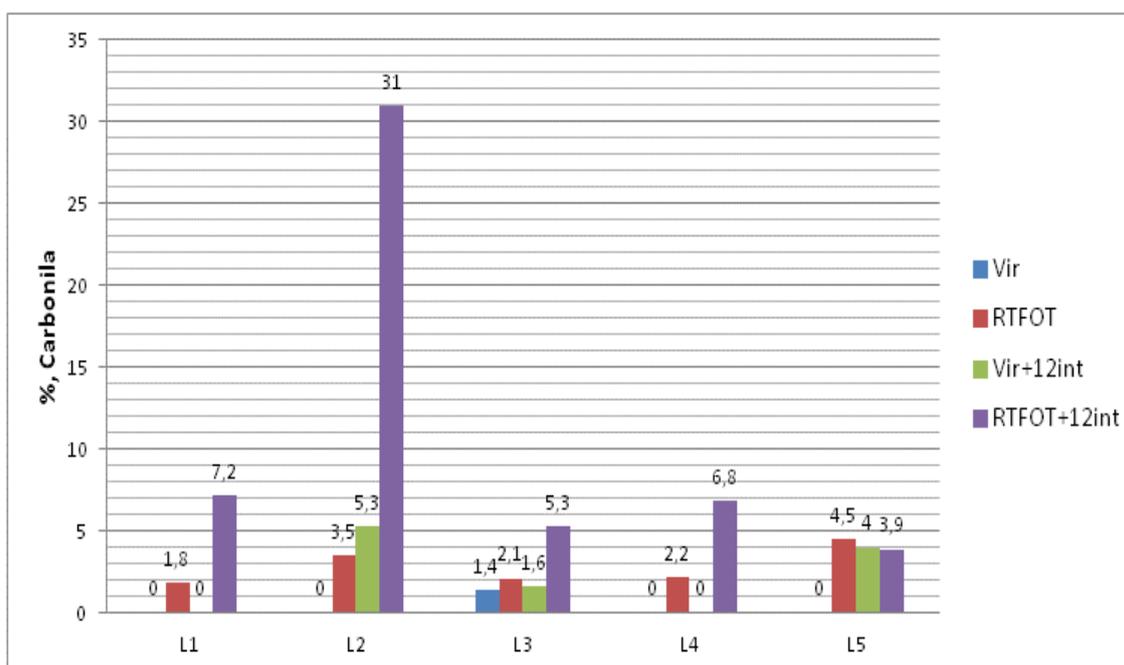
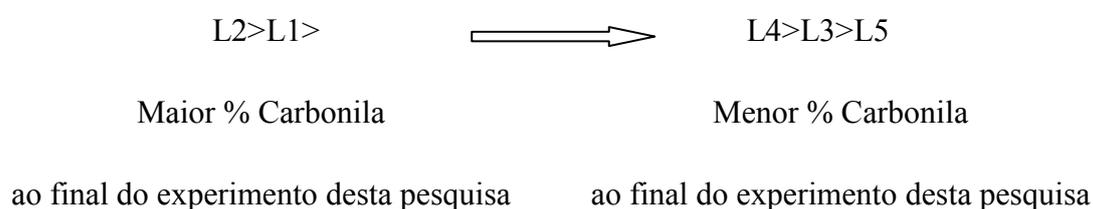


Figura 4.1 - Evolução do grupamento Carbonila, % dos ligantes desta pesquisa

Com base nos resultados encontrados na análise FTIR, observa-se:

- O condicionamento no RTFOT desencadeia reações que conduzem ao aparecimento de grupamentos carbonilas, sendo maior nas amostras L2 e L5 desta pesquisa.
- As amostras que não foram previamente condicionadas no RTFOT, mesmo após 12 meses de exposição ao intemperismo, nas condições climáticas do Rio de Janeiro, se mantiveram sem a presença do grupamento carbonila, caso dos ligantes L1 e L4, ou a quantidade é bem menor quando comparada às amostras que passaram pelo RTFOT.
- Para os ligantes na condição RTFOT + 12 meses de intemperismo, as maiores alterações foram observadas para os ligantes L1 e L2, convencionais, sem modificação.
- O ligante L5 apesar de inicialmente apresentar os maiores índices, com o passar do tempo não teve seus valores alterados. Talvez devido a ser modificado com TLA, um asfalto naturalmente envelhecido, ou seja, o impacto inicial é grande, mas a exposição ao intemperismo não acentua esta condição.
- Portanto, com base nesta análise química pode-se dizer que os ligantes modificados apresentaram ao final do experimento desta pesquisa uma menor percentagem de grupamento Carbonila que é associado ao envelhecimento.
- A seguir faz-se uma análise dos resultados da presença do grupamento, baseado no fato de que quanto maior a percentagem deste grupamento Carbonila ao final do experimento desta pesquisa, mais envelhecido ficou o ligante.



- Uma observação deve ser feita: devido ao fato das amostras ficarem expostas ao tempo, as carbonilas formadas podem ter se transformado em ácido carboxílico e estes podem ter sido carreados pela ação da água (PRI, 2013).

### 4.3 - Ressonância Magnética Nuclear - RMN

Na tabela 4.8 são apresentados os resultados compilados dos índices de interesse para análise específica do presente estudo, obtidos por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para a condição Virgem (C0).

Tabela 4.8 - Resultados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os ligantes Virgens (C0)

Índices, (%)	L1	L2	L3	L4	L5
R, %	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
C <sub>arom</sub> Total, %	27,4	28,3	30,3	27,9	29,2
H <sub>arom</sub> Total, %	5,8	5,7	6,9	5,7	6,6
H <sub>α</sub> , %	14,2	12,7	16,8	13,2	13,1
ISA*, %	4,7	4,9	4,3	4,9	4,4

\* Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Com relação aos resultados da tabela 4.8, pode-se dizer que:

- Quanto ao parâmetro R (Índice de Oxidação) não há diferença significativa entre os valores encontrados.
- Quanto ao parâmetro C<sub>arom</sub> também não se observa grande diferença nos valores obtidos, o maior valor para o L3 está associado ao SBS que acrescentou um grande número de carbonos aromáticos à amostra.
- Quanto ao parâmetro H<sub>α</sub> os ligantes L1 e L3 por terem os maiores valores, seriam os ligantes com maior tendência ao envelhecimento, já que os H<sub>α</sub> são fáceis de se associarem a outras moléculas desencadeando reações de envelhecimento.

Após 12 meses de intemperismo, as amostras foram novamente analisadas, e os parâmetros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  obtidos são apresentados nas tabelas 4.9 e 4.10, sem RTFOT e após este ensaio, respectivamente.

Tabela 4.9 - Resultados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os ligantes Virgens + 12 meses de intemperismo (C4)

Índices, (%)	L1	L2	L3	L4	L5
R, %	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1
C <sub>arom</sub> Total, %	30,1	28,9	31,7	29,7	32,1
H <sub>arom</sub> Total, %	6,3	6,0	6,6	6,7	3,8
H <sub>α</sub> , %	11,5	25,5	14,0	16,8	11,7
ISA*, %	4,7	4,8	4,8	4,4	8,4

\* Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Tabela 4.10 - Resultados de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os ligantes após RTFOT + 12 meses de intemperismo (C5)

Índices, (%)	L1	L2	L3	L4	L5
R, %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1
C <sub>arom</sub> Total, %	29,6	29,5	33,6	40,4	30,3
H <sub>arom</sub> Total, %	4,0	5,7	6,6	6,3	5,6
H <sub>α</sub> , %	9,9	11,4	14,2	15,7	11,8
ISA*, %	7,4	5,1	5,0	6,4	5,4

\* Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Com base na figura 4.2, que mostra graficamente a comparação entre os resultados das três tabelas, em relação à evolução dos C<sub>ar</sub>, pode-se dizer que os resultados seguiram o que se encontra na literatura (SIDDIQUI *et al.*, 1999; MALX *et al.*, 2010), ou seja, com o processo do envelhecimento os valores aumentaram, indicando ocorrência de reações de desalquilação e também substituição de grupamentos alquila. Destaca-se que o envelhecimento a curto prazo associado ao intemperismo causou mais impacto no aumento da % C<sub>ar</sub> do ligante L4.

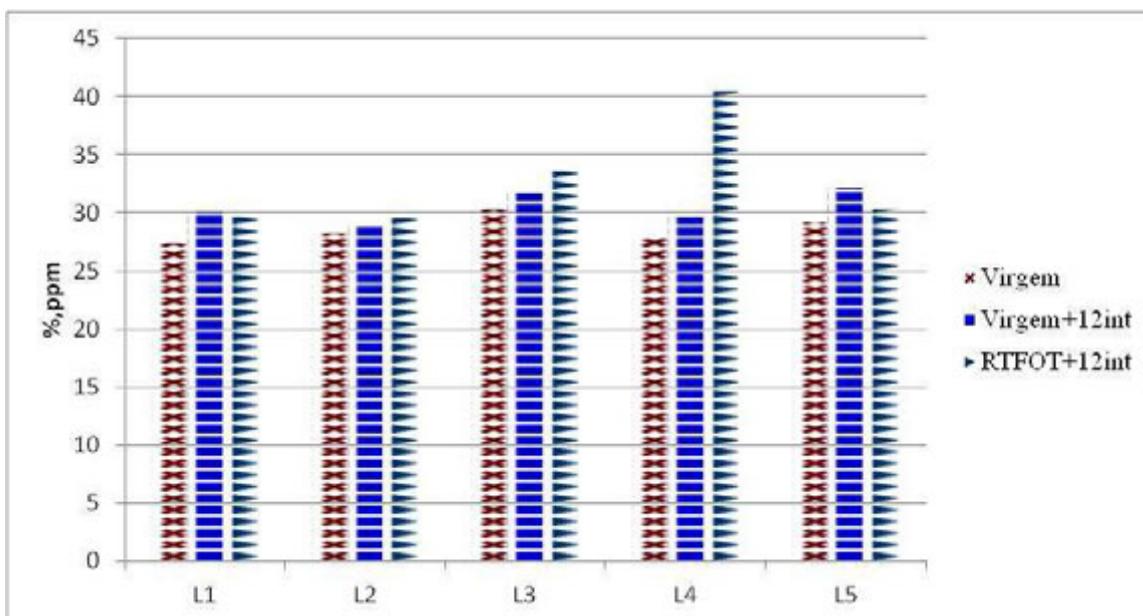


Figura 4.2 - Evolução do parâmetro  $C_{ar}$  nos ligantes desta pesquisa

Com relação à evolução do parâmetro  $H_{arom}$ , da literatura (SIDDIQUI *et al.*, 1999; MALX e HUANG, 2010) espera-se que haja uma diminuição com o envelhecimento, entretanto as pesquisas citadas foram realizadas em ligantes sem modificações e condicionados nas estufas RTFO e PAV somente. Na presente pesquisa, para os ligantes L1 e L2, conforme Figura 4.3, essa tendência ocorre, sendo que a maior diminuição se dá quando se associa RTFOT+12meses de intemperismo. Essa diminuição segundo SIDDIQUI *et al.* (1999) e MALX e HUANG (2010) indica que as estruturas aromáticas estão se condensando e foram fortemente substituídas. Para os outros três tipos de ligantes L3, L4 e L5 essa tendência não é observada, o que talvez possa ser um dos fatores que explicariam o menor envelhecimento dos ligantes modificados. Os resultados estão mostrados na figura 4.3.

Da evolução do parâmetro  $H_{\alpha}$ , conforme figura 4.4, os ligantes L1 e L3 foram os que apresentaram os maiores valores iniciais indicando serem os mais susceptíveis ao envelhecimento. Após RTFOT+12 meses de intemperismo, os que apresentaram os menores valores de  $H_{\alpha}$  foram os ligantes L1 e L2, que não foram modificados. Essa diminuição de  $H_{\alpha}$  indica que reações, provavelmente de oxidação, já ocorreram.

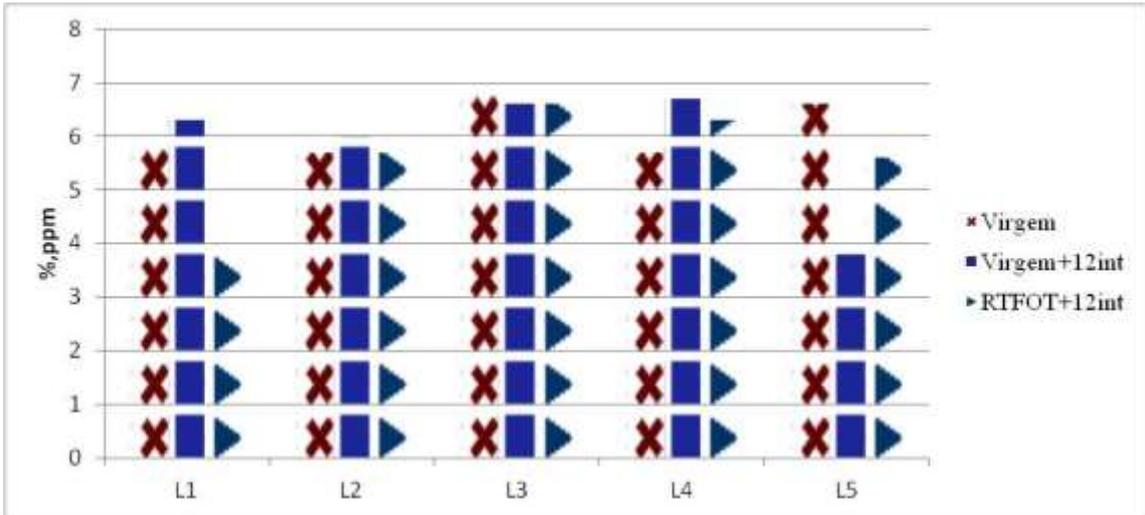


Figura 4.3 - Evolução do parâmetro  $H_{arom}$  nos ligantes desta pesquisa

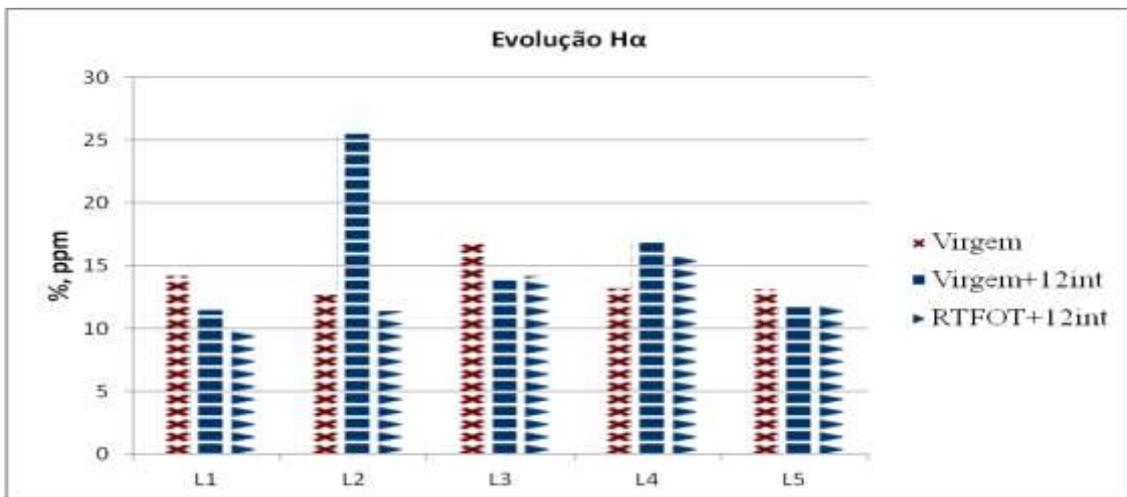


Figura 4.4 - Evolução do parâmetro  $H_{\alpha}$  nos ligantes desta pesquisa

O índice de oxidação R, conforme figura 4.5, teve comportamento distinto para os cinco ligantes, apesar dos valores encontrados serem bem próximos. Para os ligantes L3 e L5 o R ficou inalterado independente das reações desencadeadas tanto pelo RTFOT quanto pelo intemperismo no campo. O ligante L1 que apresentava um dos maiores valores iniciais, teve o valor de R diminuído. O L4 teve o valor de R aumentado para as condições de envelhecimento e o L2 teve o valor de R após o condicionamento de 12 meses de intemperismo aumentado e quando se associou o efeito do RTFOT, o valor voltou a diminuir.

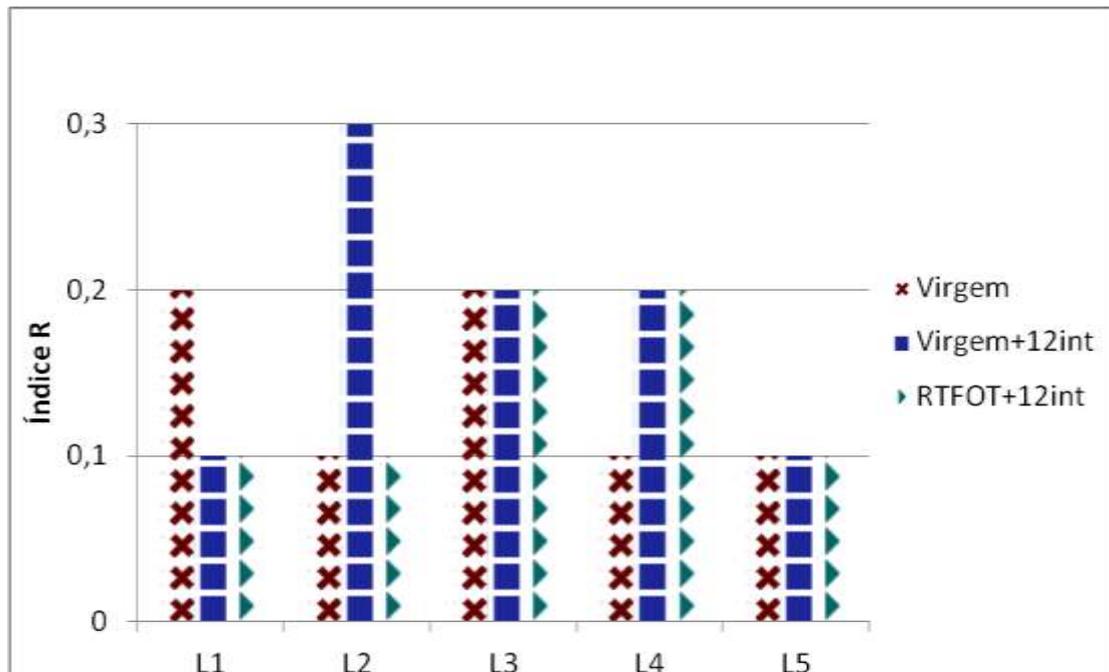


Figura 4.5 - Evolução do parâmetro R nos ligantes desta pesquisa

#### 4.4 - Presença de Metais e Enxofre

Com o intuito de verificar a presença de metais nos ligantes estudados na presente pesquisa e assim correlacionar esta informação com as análises feitas nas amostras envelhecidas, foi realizado no laboratório do CENPES/PETROBRAS o ensaio de Absorção Atômica, nas amostras virgens, por método semi quantitativo. Também foram verificados os teores de Enxofre (S). Os resultados encontrados são apresentados na tabela 4.11.

Pelos resultados obtidos e citadas no Capítulo 2 fazem-se as seguintes análises:

- Devido à presença de Enxofre:

$$L5 > L3 > L4 > L2 > L1$$

Maior Percentagem de Enxofre  $\Longrightarrow$  Menor Percentagem de Enxofre

- Devido à presença de Vanádio:

$$L5 > L4 > L2 > L3 > L1$$

Maior Percentagem de Vanádio  $\Longrightarrow$  Menor Percentagem de Vanádio

Tabela 4.11 - Resultados da Presença de Metais e Enxofre nas amostras virgens da presente pesquisa

Elementos	Ligantes				
	L1	L2	L3	L4	L5
Fe (mg/Kg)	9,1	7,1	9,0	7,1	8,9
V(mg/Kg)	43	50	44	52	109
Ni (mg/Kg)	37	32	30	36	71

Assim sendo, pela análise elementar da presença de metais e enxofre, para os ligantes estudados nesta pesquisa, o ligante L5 de acordo com as referências bibliográficas citadas no Capítulo 2, teria mais propensão ao envelhecimento e o ligante L1 o de menor propensão, o que avaliado no final do experimento pelas diferentes técnicas desta pesquisa.

#### 4.5 - Microscopia de Força Atômica - AFM

Os ensaios de Microscopia de Força Atômica foram realizados nos Laboratórios de Caracterização de Superfícies e de Superfícies Poliméricas e Asfálticas da UFRJ. As amostras foram previamente preparadas com o objetivo de criar um filme fino e homogêneo, para posteriormente serem captadas as imagens da superfície dos filmes de asfalto no microscópio de força atômica. O AFM tem como princípio básico fazer uma varredura no filme em questão utilizando um sistema de alinhamento com feixe de laser, que incidindo sobre o cantilever, e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação da posição para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra durante a varredura e permitir a obtenção da imagem (PIZZORNO, 2014).

A seguir apresentam-se as imagens obtidas para cada um dos ligantes desta pesquisa nas várias condições de ensaio.

##### 4.5.1 - L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional

As figuras 4.6 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), mostram as imagens da topografia das superfícies obtidas no AFM, para o ligante L1 correspondentes aos condicionamentos: virgem, RTFOT, virgem +12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo.

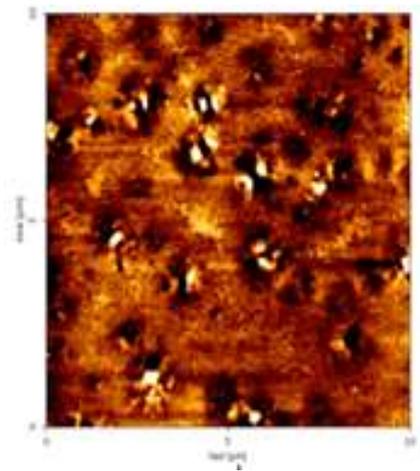
Na figura 4.6 (a), que corresponde à topografia do filme Virgem, observam-se claramente as três fases típicas das superfícies de ligantes asfálticos em acordo com as imagens observadas em literatura mais atual: Fase catana, Perifase e Parafase (OSSA, 2012 e PIZZORNO, 2014), ou seja, os “bees” estão presentes, bem visíveis e distribuídos pela superfície.

Na figura 4.6 (b) onde se avalia o efeito do RTFOT, nota-se um desarranjo do equilíbrio entre as três fases, evidenciando o efeito do envelhecimento a curto prazo, traduzido pelo menor número de “bees”, porém com seu tamanho relativamente maior.

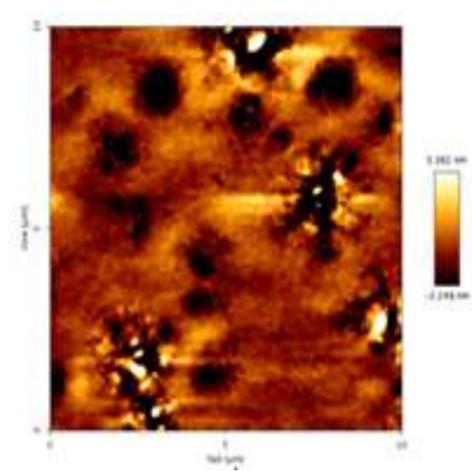
Na figura 4.6 (c) e (d) que correspondem ao envelhecimento sofrido pela amostra Virgem + 12 int, observa-se que os “bees” não só se regeneraram como também começam a se “ramificar”.

Na figura 4.6 (d) e (e) que correspondem ao envelhecimento sofrido pela amostra após RTFOT + 12 int, observa-se que os “bees” não só se regeneraram como também as “ramificações” observadas nas imagens (c) se agruparam formando uma grande rede. Esta imagem pode estar associada ao envelhecimento da amostra pelas reações de oxidação que transformam as resinas em asfaltenos, aumentando assim seu teor. Também desequilibra a estrutura do ligante asfáltico, tornando-o mais rígido e conseqüentemente aumentando sua resistência à deformação permanente, porém mais susceptível ao trincamento por fadiga.

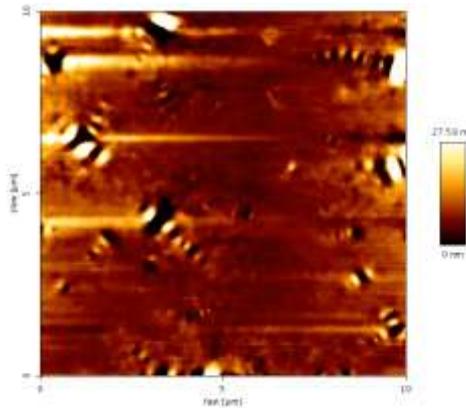
Nas imagens topográficas em 3D (d) e (f) percebe-se maior incidência das protuberâncias para amostra que foi inicialmente condicionada no RTFOT, que estão relacionadas com a fase clara do “bee” que são mais rígidas.



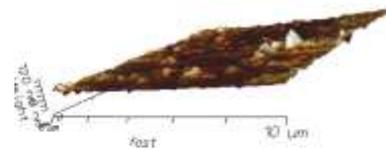
(a) Topografia L1 Virgem



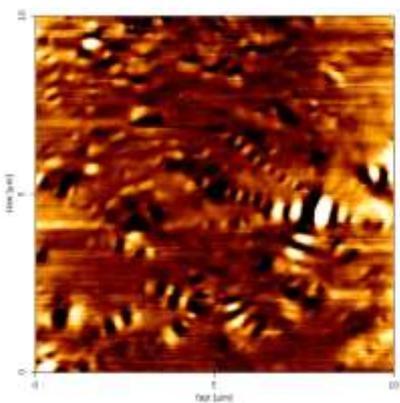
(b) Topografia L1RTFOT



(c) Topografia L1 Virgem + 12 int



(d) Imagem topográfica em 3D



(e) Topografia L1 RTFOT + 12 int



(f) Imagem topográfica em 3D

Figura 4.6 - Análise de superfície pelo AFM da Amostra L1 desta pesquisa nas várias condições de envelhecimento

#### 4.5.2 - L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional

As figuras 4.7 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), mostram as imagens da topografia das superfícies obtidas no AFM, para o ligante L2 correspondentes aos condicionamentos: virgem, RTFOT, virgem +12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo.

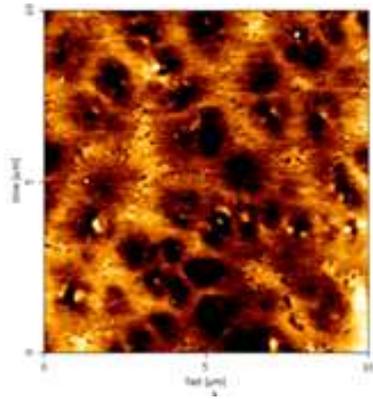
Na figura 4.7 (a), que corresponde à topografia do filme Virgem também se notam as Fases catana, Perifase e Parafase, entretanto a quantidade de bees é menor quando comparada com o L1. Isto pode ser explicado por se tratar de um ligante menos rígido, menos viscoso, com menor teor de asfaltenos quando comparado com o L1 e também observa-se a presença de várias áreas escuras.

Na figura 4.7 (b) onde se avalia o efeito do RTFOT, nota-se um desarranjo do equilíbrio entre as três fases, o que caracteriza mudança devido ao envelhecimento a curto prazo, com destaque para menor número de “bees” com tamanhos maiores, como ocorreu com o L1.

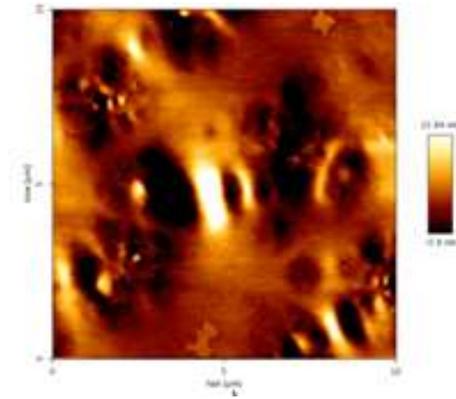
Nas figuras 4.7 (c) e (d) que correspondem ao envelhecimento sofrido pela amostra virgem + 12 int, observa-se poucos “bees” de tamanhos maiores e um desequilíbrio entre as três fases.

Na figura 4.7 (e) e (f) que corresponde ao envelhecimento sofrido pela amostra após RTFOT + 12 int, observa-se que os “bees” se agruparam, mas de forma bem menos intensa quando comparada ao L1 na mesma condição e as ramificações não são tão evidentes como no L1, bem como é menor a presença da fase clara dos “bees”.

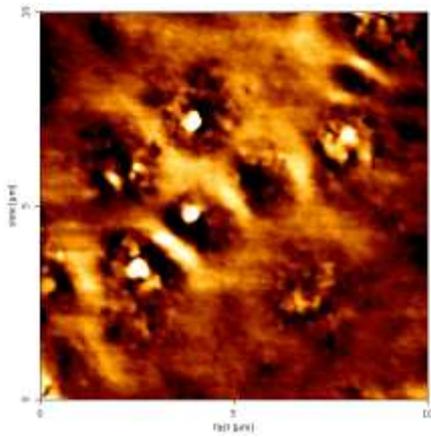
O fato de não haver tantas associações dos “bees”, pode ser devido à menor “rigidez” do ligante quando comparado ao L1, podendo exibir ainda características de flexibilidade, visto que sua parafase ainda traz traços da matriz contínua de origem, de compostos orgânicos de baixo peso molecular, hidrocarbonetos saturados e óleos aromáticos.



(a) Topografia L2 Virgem



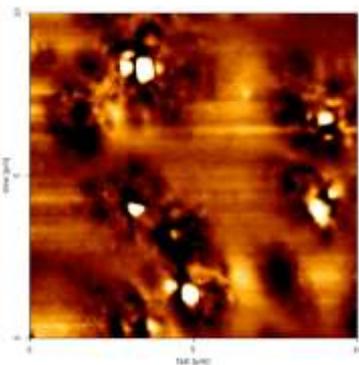
(b) Topografia L2 RTFOT



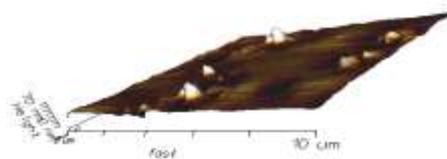
(c) Topografia L2 Virgem + 12 int



(d) Imagem topográfica em 3D



(e) Topografia L2 RTFOT + 12 int



(f) Imagem topográfica em 3D

Figura 4.7 - Análise de superfície pelo AFM da Amostra L2 desta pesquisa nas várias condições de envelhecimento

#### **4.5.3 - L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS**

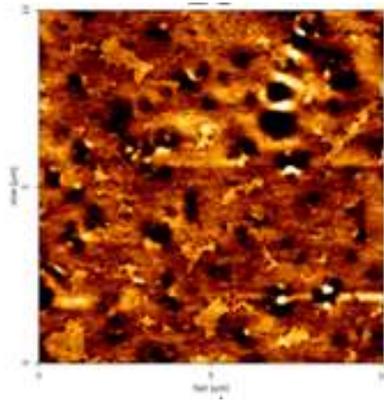
As figuras 4.8 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), mostram as imagens da topografia das superfícies obtidas no AFM para o ligante L3 correspondentes aos condicionamentos: virgem, RTFOT, virgem +12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo.

Na figura 4.8 (a) que corresponde à topografia do filme Virgem observam-se claramente as três fases típicas das superfícies de ligantes asfálticos de acordo com a literatura atual: Fase Catana, Perifase e Parafase. Entretanto também são visíveis regiões mais claras ao longo da matriz contínua (Parafase). Essas regiões mais claras correspondem aos polímeros que em geral se segregam em pequenas regiões que se dispersam na matriz contínua formada pelo ligante, conforme relatado em OSSA (2012). Estas pequenas regiões que aparecem em menor proporção são conhecidas como fases discretas JIMENEZ *et al.*(1996) e BURAK *et al.* (2007)

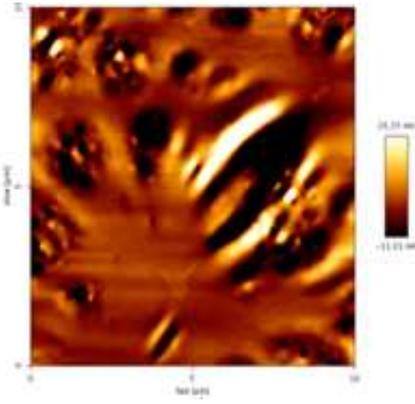
Nas figuras 4.8 (b) onde se avalia o efeito do RTFOT, nota-se um desarranjo do equilíbrio entre as três fases, o que caracteriza mudança devido ao envelhecimento a curto prazo, com destaque para o menor número de “bees” com tamanhos maiores, assim como aconteceu com L1 e L2.

Nas figuras 4.8 (c) e (d) que correspondem ao envelhecimento sofrido pela amostra Virgem + 12 int, observa-se que os “bees” se regeneraram, começaram a se ramificar, mas não se agruparam tão intensamente como nos ligantes sem modificação e também continuam visíveis as partes mais claras relativas aos polímeros.

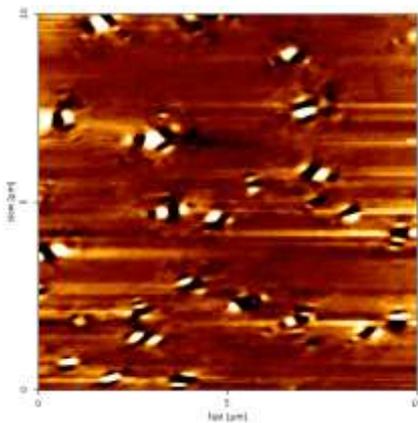
Nas figuras 4.8 (e) e (f) que correspondem ao envelhecimento sofrido pela amostra após RTFOT + 12 int, observa-se que os “bees” se regeneraram mais em comparação com Virgem + 12 int, mas não tão intensamente como nos ligantes sem modificação. Também continuam visíveis as partes mais claras relativas aos polímeros. Esta imagem mostra que o número de bees e suas dimensões são menores quando comparados às imagens dos ligantes L1 e L2. Este fato pode explicar o menor envelhecimento deste ligante modificado: como a fase catana se alterou pouco não se tem grande aumento da rigidez e da viscosidade, tão característicos do processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos convencionais.



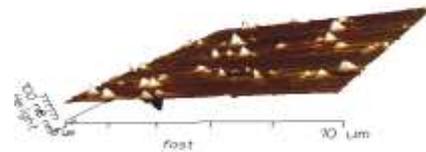
(a) Topografia L3 Virgem



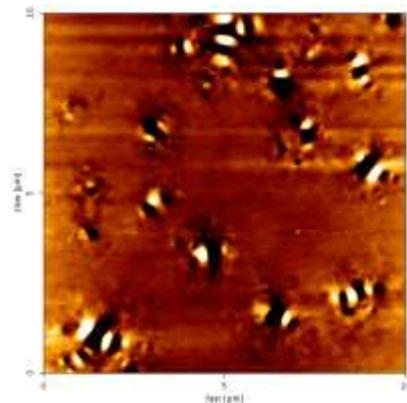
(b) Topografia L3 RTFOT



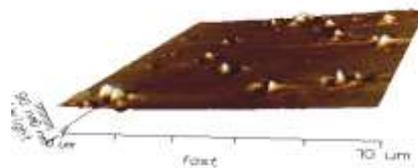
(c) Topografia L3 Virgem + 12 int



(d) Imagem topográfica em 3D



(e) Topografia L3 RTFOT + 12 int



(f) Imagem topográfica 3D

Figura 4.8 - Análise de superfície pelo AFM da Amostra L3 desta pesquisa nas várias condições de envelhecimento

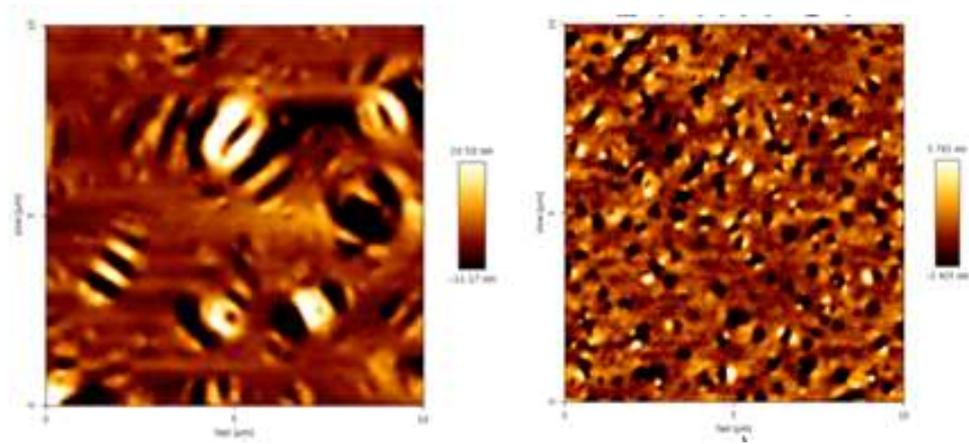
#### **4.5.4 - L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída**

As figuras 4.9 (a), (b), (c) e (d) mostram as imagens da topografia das superfícies obtidas no AFM para o ligante L4 correspondente aos condicionamentos: virgem, RTFOT, virgem +12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo.

Na figura 4.9 (a) observa-se a presença da fase catana bem destacada com “bees” bem maiores que os presentes nos ligantes sem modificação, entretanto não se visualiza a perifase, mostrando uma estrutura diferente dos ligantes sem modificação.

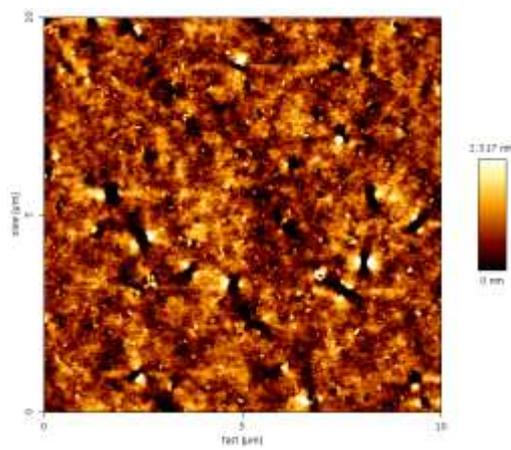
Na figura 4.9 (b) onde se avalia o efeito do RTFOT, nota-se o aumento do número de “bees”, mas em tamanhos bem reduzidos, o que pode ter relação com o fato da borracha eventualmente completar sua “digestão”, ou seja, sua incorporação à matriz asfáltica durante a usinagem, verificado pelo aumento da propriedade de Retorno Elástico (25°C) após o RTFOT, o que não ocorre com outros modificadores. Porém, apesar do aumento do número de “bees”, eles não se associaram, o que pode ser reflexo do menor envelhecimento. Destaque para o maior número de “bees” com tamanhos menores e fases claras correspondendo à presença de polímeros.

Na figura 4.9 (c) virgem +12 meses de intemperismo nota-se ainda a presença de “bees” e muitas regiões claras ainda são verificadas. Na figura 4.9 (d) que avalia RTFOT + 12 meses de intemperismo observa-se um número maior de “bees” e uma distribuição mais parecida com a figura 4.9 (b), isto mostra que o efeito do RTFOT sobre o L4 fez com que ao final do experimento os “bees” não se associassem, continuando pequenos quando comparado com o ligante virgem e bem distribuído na matriz asfáltica. Este efeito pode explicar o fato das misturas com asfalto borracha possuírem na maior parte das vezes um melhor comportamento à deformação permanente.

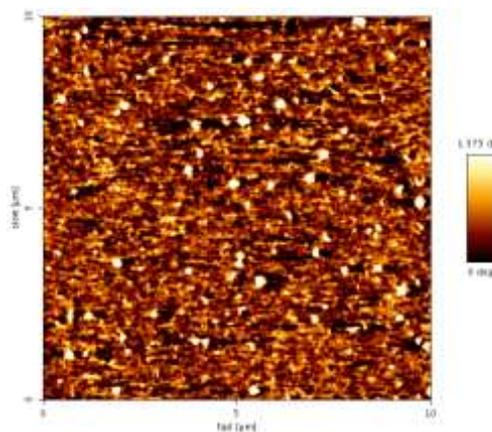


(a) Topografia Virgem L4

(b) Topografia RTFOT L4



(c) Topografia L4 Virgem + 12 int



(d) Topografia L4 RTFOT + 12 int

Figura 4.9 - Análise de superfície pelo AFM da Amostra L4 desta pesquisa nas várias condições de envelhecimento

#### 4.5.5 - L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

As figuras 4.10 (a), (b), (c), (d), (e) e (f), mostram as imagens da topografia das superfícies obtidas no AFM para o ligante L5 correspondente aos condicionamentos: virgem, RTFOT, virgem +12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo.

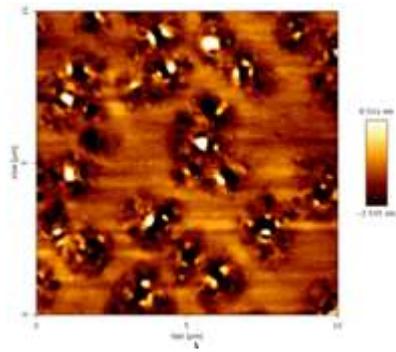
Na figura 4.10 (a) observam-se as três fases típicas das superfícies de ligantes asfálticos: Fase catana, Perifase e Parafase. Entretanto, observa-se que os “bees” são maiores e já apresentam ramificações e um certo agrupamento quando comparados com os ligantes sem nenhum modificador. Isto pode ser explicado pelo fato do L5 ser modificado com TLA, um asfalto natural que sofreu envelhecimento prévio, natural, ao longo do tempo.

Na figura 4.10 (b) onde se avalia o efeito do RTFOT, nota-se maior agrupamento dos “bees” que também apresentam tamanhos maiores, quando comparados com o ligante virgem.

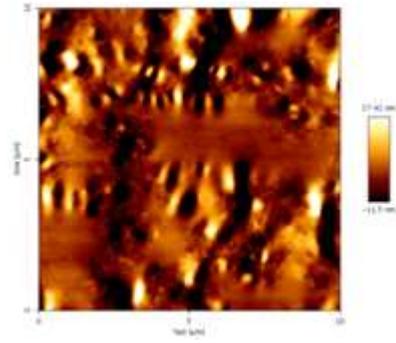
Na figura 4.10 (c) e (d) que corresponde ao envelhecimento sofrido pela amostra virgem + 12 int, observa-se que existe uma tendência a retornar à estrutura original, mas os “bees” aparecem em menor número e menos associados.

Nas figuras 4.10 (e) e (f) que corresponde ao envelhecimento sofrido pela amostra após RTFOT + 12 int, observa-se que existe uma tendência a retornar à estrutura original com “bees” maiores. Esta imagem mostra que o número de “bees” e suas dimensões são menores quando comparados às imagens dos L1 e L2.

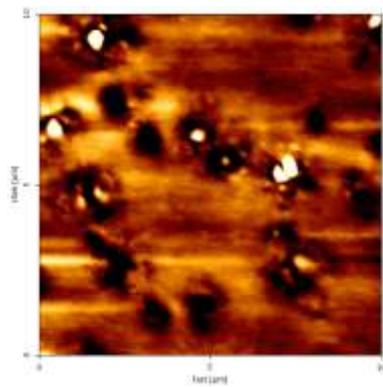
Este fato pode explicar a razão pela qual alguns modificadores diminuem o envelhecimento do ligante: como a fase catana se alterou pouco não se tem um aumento da rigidez e da viscosidade, tão característicos do processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos. Nas imagens em 3D, nota-se pouca presença de picos claros dos “bees”. Mesmo após exposição ao clima o L5 ainda exhibe características de flexibilidade, visto que sua parafase ainda traz traços da matriz contínua de origem, de compostos orgânicos de baixo peso molecular, hidrocarbonetos saturados e óleos aromáticos.



(a) Topografia L5 Virgem



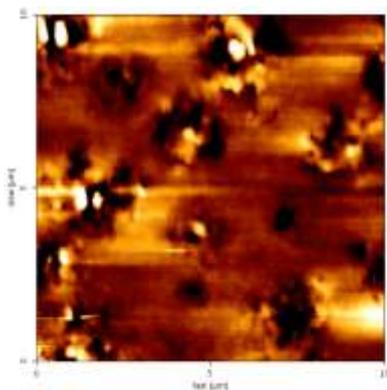
(b) Topografia L5 RTFOT



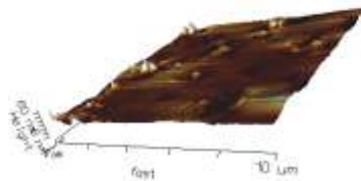
(c) Topografia L5 Virgem + 12 int



(d) Imagem topográfica 3D



(c) Topografia L5 RTFOT + 12 int



(d) Imagem topográfica em 3D

Figura 4.10 - Análise de superfície pelo AFM da Amostra L5 desta pesquisa nas várias condições de envelhecimento

Por fim, fazendo uma análise geral das imagens dos 5 ligantes desta pesquisa algumas conclusões podem ser feitas, tais como as que seguem.

Das imagens obtidas muito se pode inferir sobre a composição dos ligantes asfálticos e seu comportamento diferenciado, dependente do tipo de ligante, frente ao envelhecimento. O modelo de micelas idealizado por Yen (1991) pode ser observado nas imagens obtidas para todos os ligantes Virgens estudados, mas cada ligante traz consigo alterações na relação entre as três fases (Fase Catana, Perifase e Parafase). Também é notório observar que o comportamento frente ao envelhecimento, quer seja a curto prazo (RTFOT) ou devido às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro, ocorre de maneira diferenciada, explicando as diferenças nas características reológicas tão conhecidas e divulgadas na literatura para estes ligantes.

As imagens obtidas por AFM ajudam na compreensão e explicação deste comportamento dos ligantes asfálticos deste estudo frente ao envelhecimento.

Os resultados referentes às propriedades de adesão, elasticidade e rigidez para as amostras virgem e após RTFOT também foram observados e os resultados se encontram na tabela 4 12.

Os resultados das características calculadas são coerentes com as imagens obtidas para os ligantes desta pesquisa. Os ligantes L1 e L5 são os mais rígidos, compatível com o maior número de “*bees*” observados nas imagens e também nos ensaios de penetração a 25°C (100g, 5s) do ligante virgem. Após o RTFOT, as amostras L1 e L2 foram as que tiveram um aumento significativo na rigidez e os CAP modificados L5 e L3 foram os que obtiveram menor aumento na rigidez o que era esperado, visto que os ligantes asfálticos sem modificação são os que sofrem maior envelhecimento.

O ligante L4, apesar de ser modificado, foi o que sofreu maior aumento na rigidez após RTFOT, cerca de 30%, o que pode ser explicado pelo fato da digestão da borracha no CAP ser completada durante a usinagem, representado pelo ensaio.

Em relação à adesão, pode-se constatar que os ligantes não modificados, L1 e L2 foram os que sofreram menor variação, respectivamente 6% e 15%, já os ligantes modificados,

L3, L4 e L5, sofreram as maiores variações, 35%, 26% e 26%. Isto significa que os ligantes modificados, durante o envelhecimento, sofreram maiores alterações químicas.

As figuras 4.11 a 4.20 mostram as curvas de forças associados aos resultados da tabela 4.11, para as condições de condicionamento dos ligantes desta pesquisa.

Tabela 4.12 - Resultados de adesão, elasticidade e rigidez por AFM para a condição virgem e após RTFOT

Amostras	Adesão (nN)	Aumento da Adesão	Módulo de Elasticidade (Nm <sup>-1</sup> )	Rigidez (Nm <sup>-1</sup> )	Aumento da Rigidez (%)
L1	35,5±3,268	6	1,589±0,0827	2,003	12
L1 RTFOT	37,85±3,227		1,750±0,081	2,292	
L2	33,53±9,420	15	1,305±0,207	1,584	16
L2 RTFOT	39,37±2,820		1,666±0,113	2,150	
L3	40,05±7,553	35	1,703±0,123	2,212	1
L3 RTFOT	62,43±6,589		1,713±0,3	2,228	
L4	29,14±4,216	26	1,340±0,1	1,636	30
L4 RTFOT	39,34±3,493		1,774±0,106	2,333	
L5	39,31±4,551	26	1,809±0,105	2,394	5
L5 RTFOT	52,90±6,687		1,857±0,110	2,479	

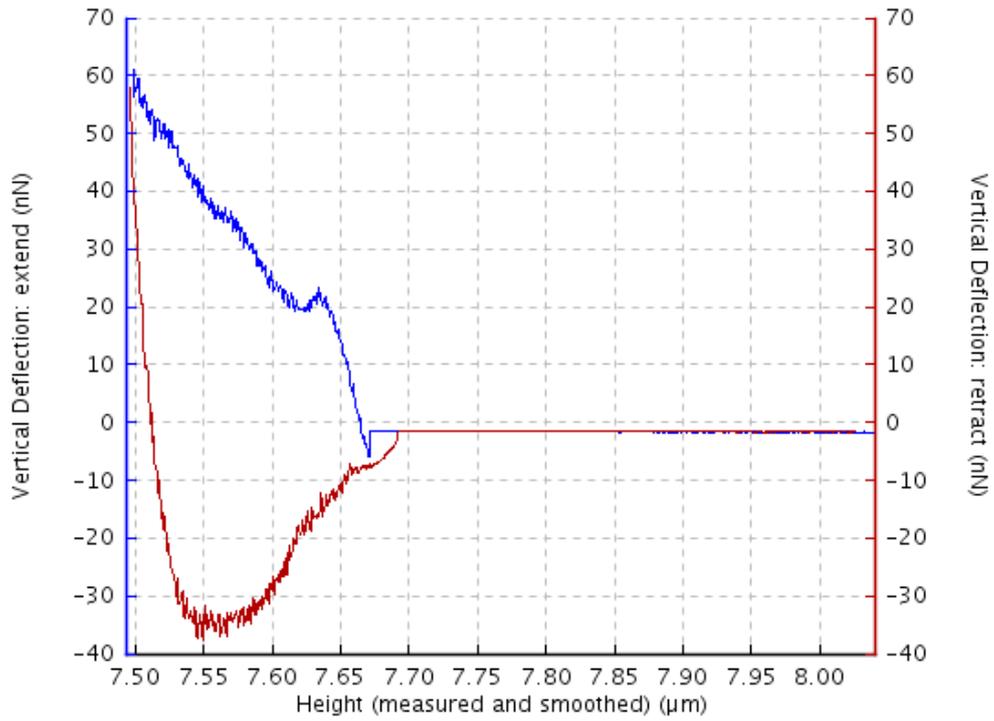


Figura 4.11 - Curvas de Força do ligante L1 Virgem desta pesquisa

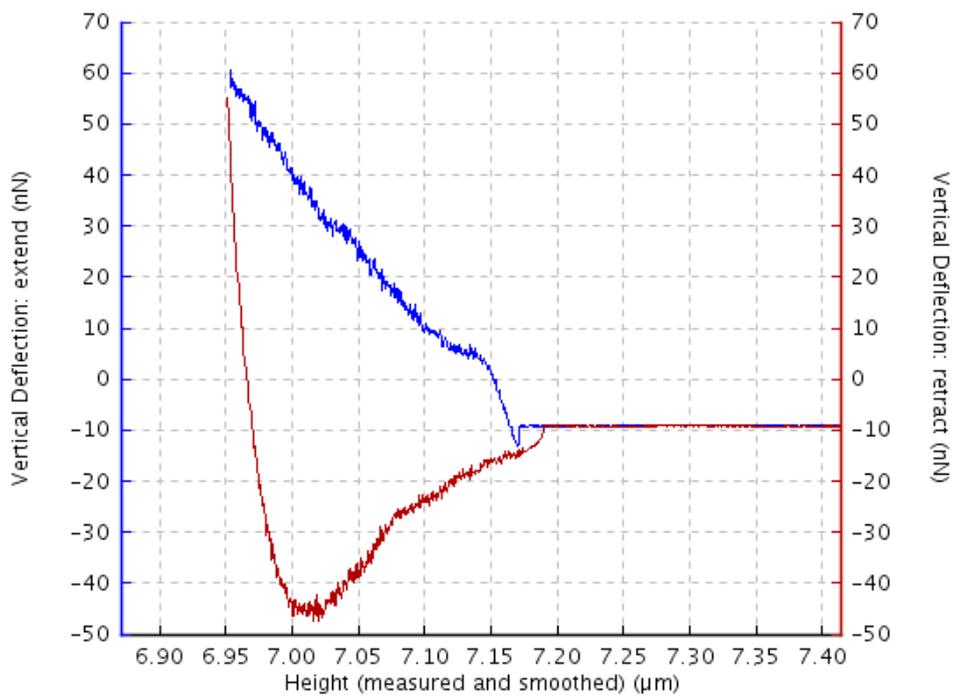


Figura 4.12 - Curvas de Força do ligante L1 RTFOT desta pesquisa

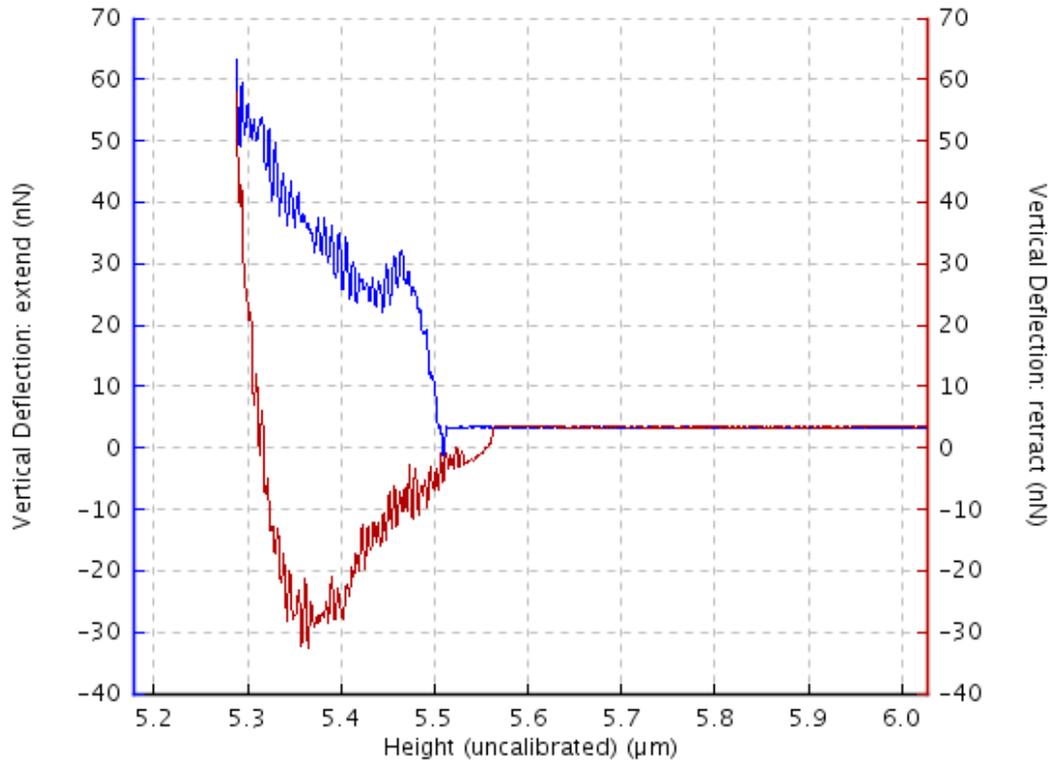


Figura 4.13 - Curvas de Força do ligante L2 Virgem desta pesquisa

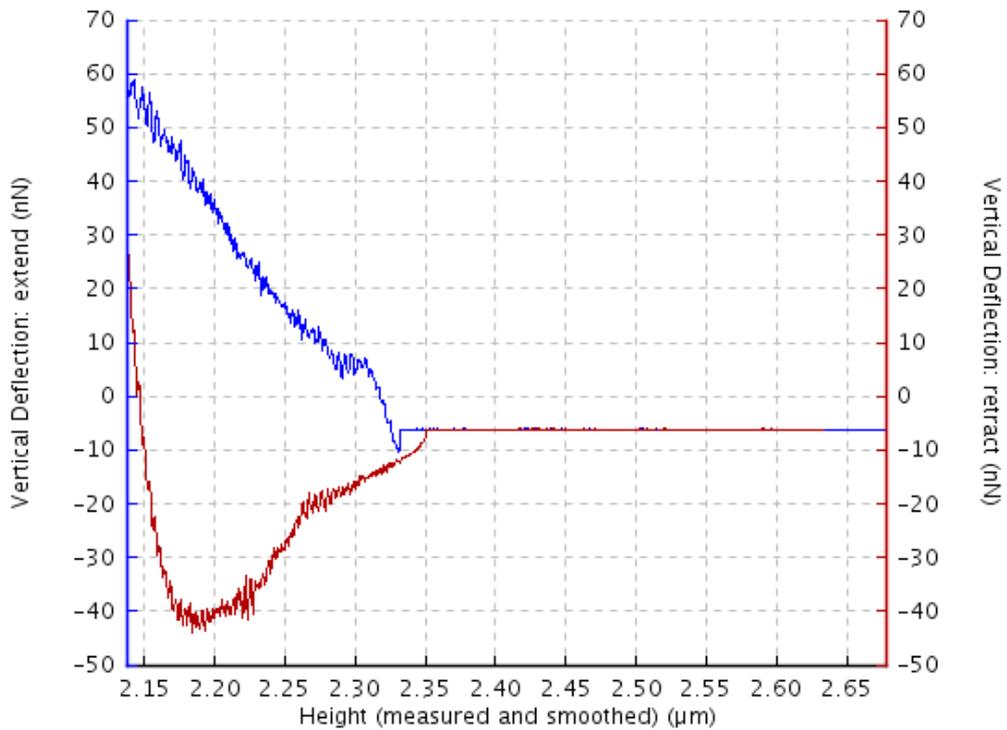


Figura 4.14 - Curvas de Força do ligante L2 RTFOT desta pesquisa

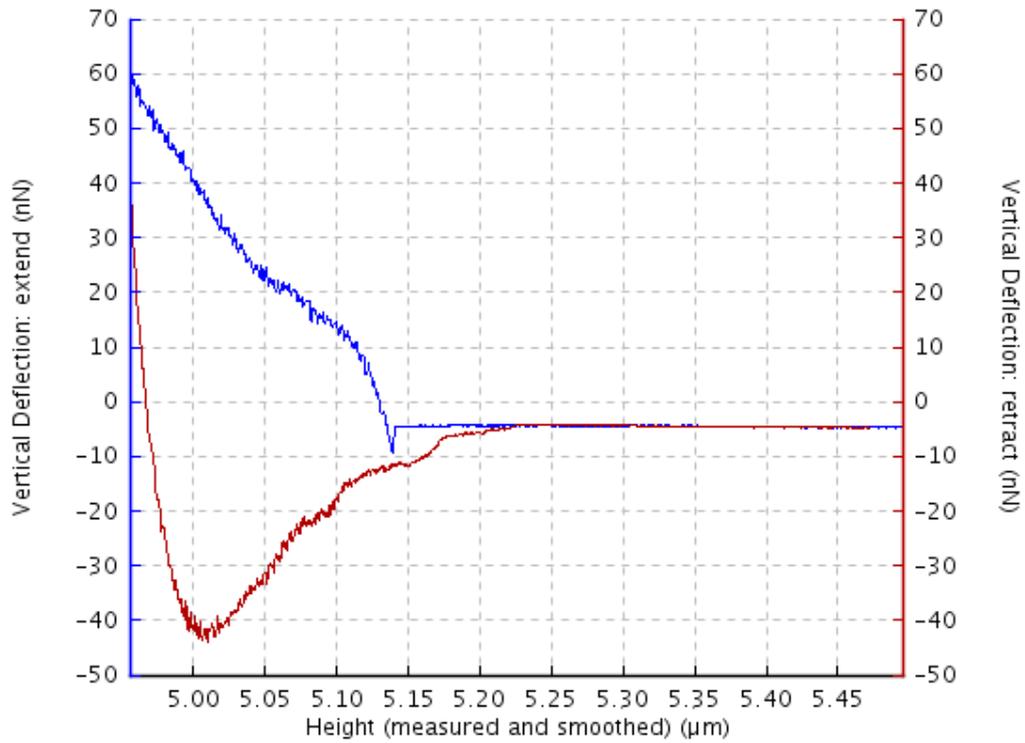


Figura 4.15 - Curvas de Força do ligante L3 Virgem desta pesquisa

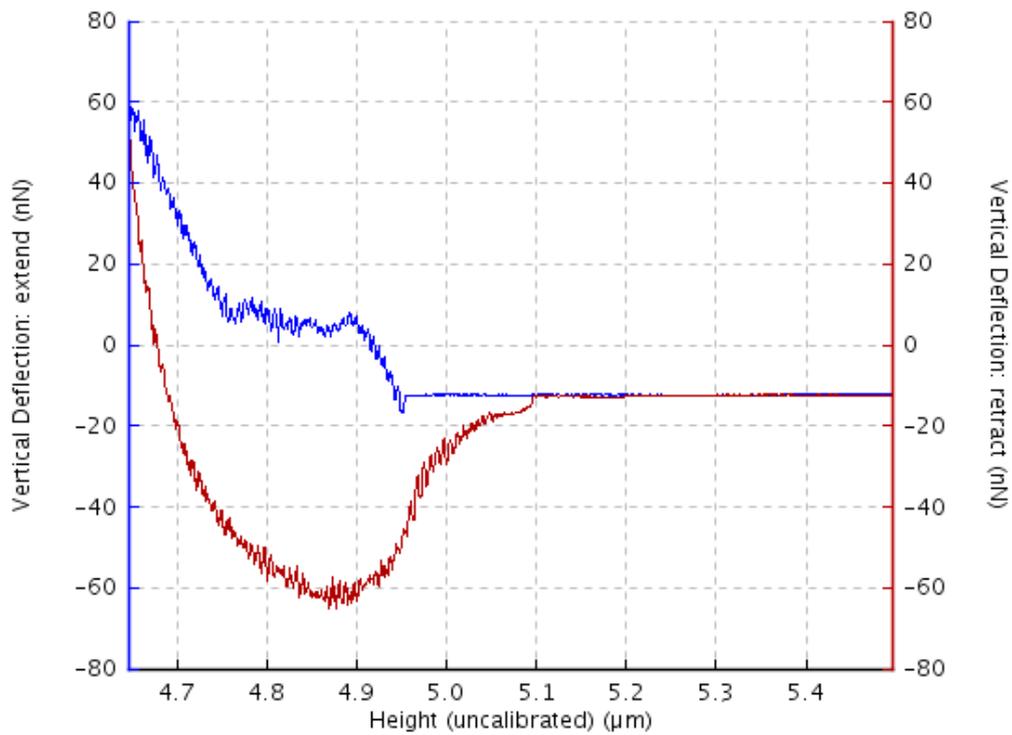


Figura 4.16 - Curvas de Força do ligante L3 RTFOT desta pesquisa

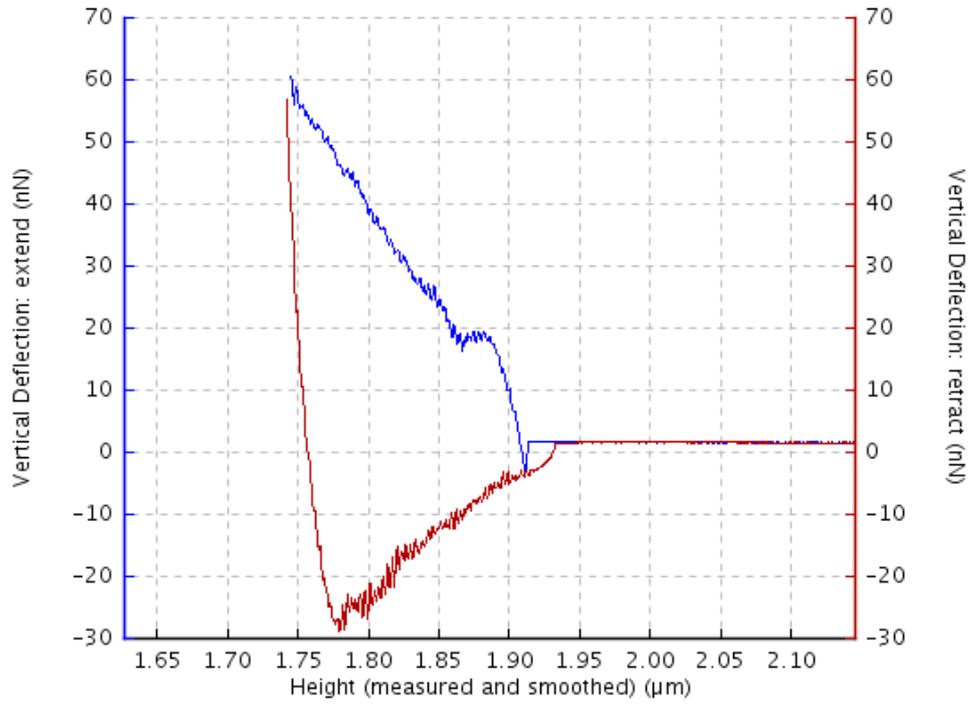


Figura 4.17 - Curvas de Força do ligante L4 Virgem desta pesquisa

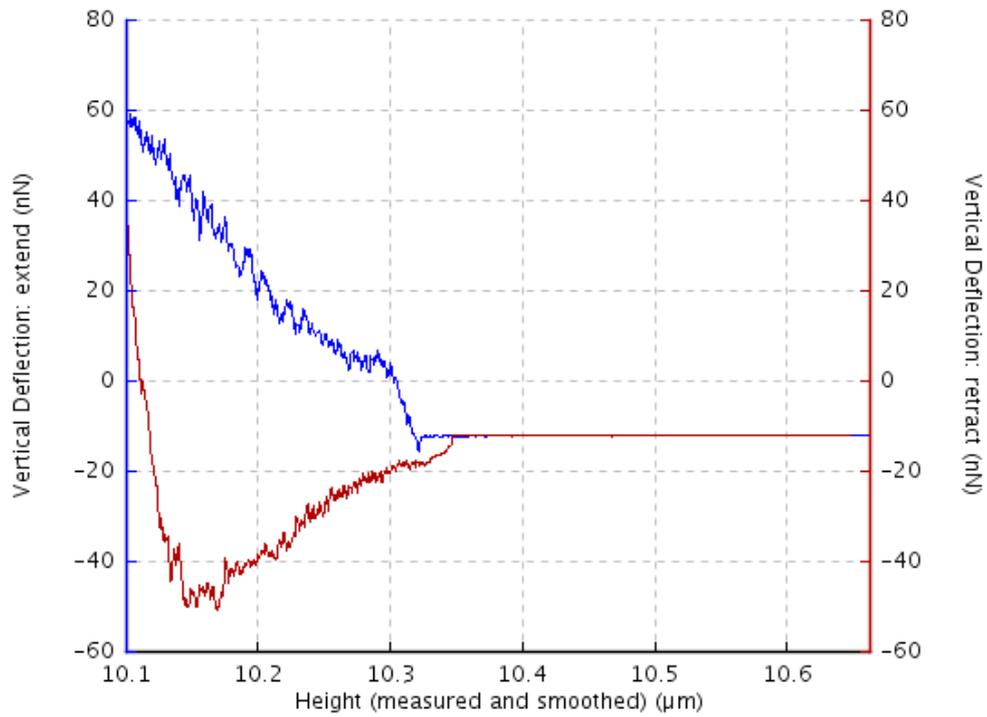


Figura 4.18 - Curvas de Força do ligante L4 RTFOT desta pesquisa

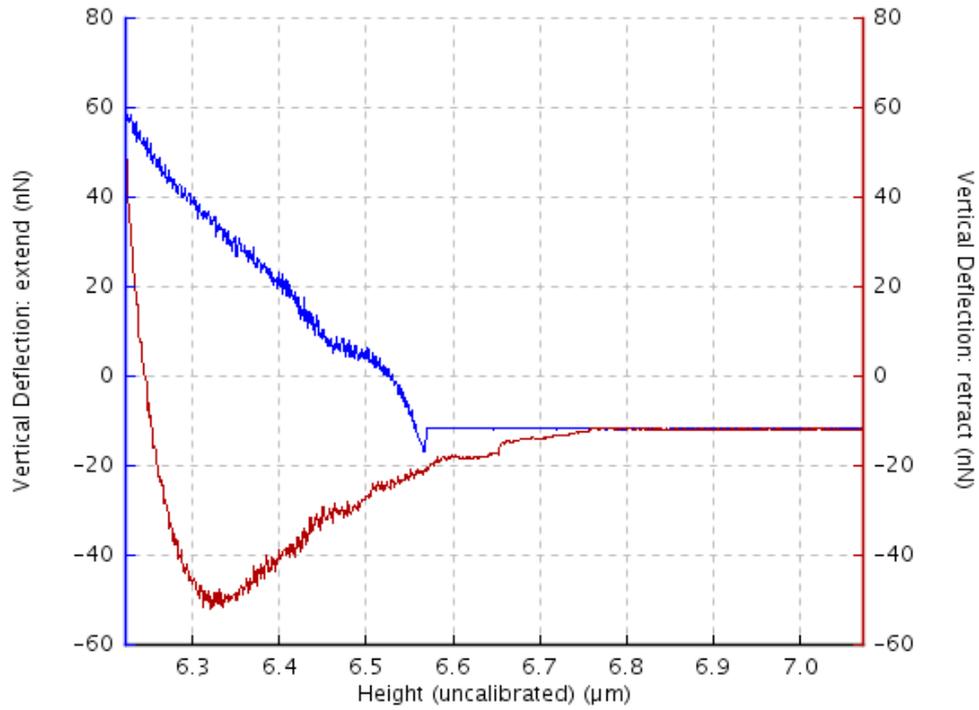


Figura 4.19 - Curvas de Força do ligante L5 Virgem desta pesquisa

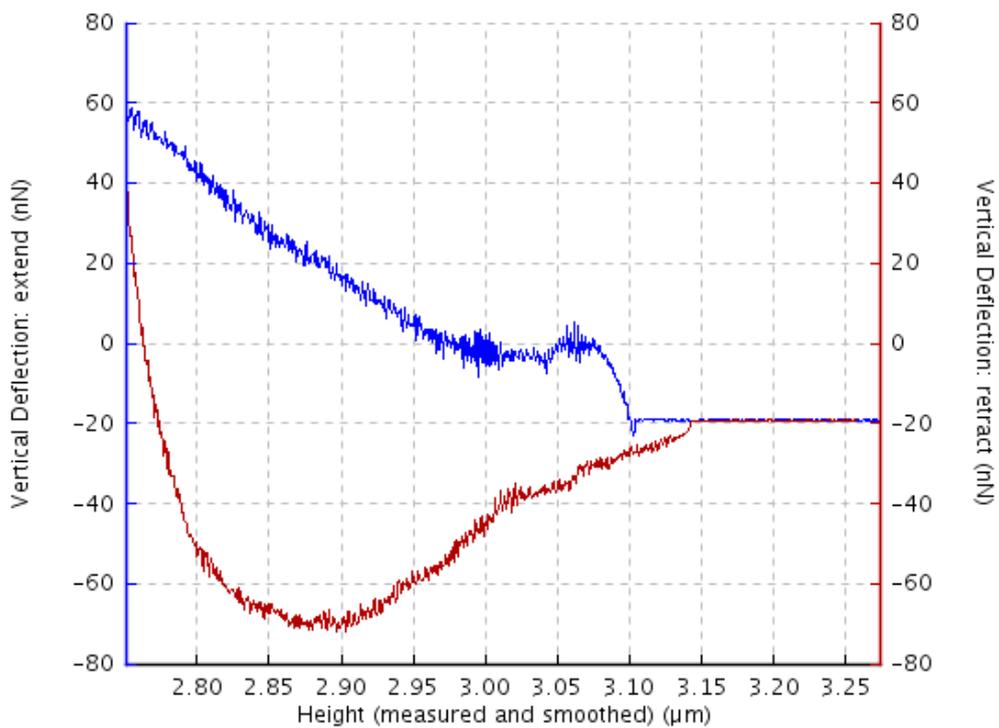


Figura 4.20 - Curvas de Força do ligante L5 RTFOT desta pesquisa

## **4.6 - Análise Reológica por DSR**

Para avaliar o comportamento reológico dos cinco ligantes asfálticos frente às condições de envelhecimento desta pesquisa utilizou-se o DSR (ASTM D 7175) para obtenção das Curvas Mestre e Black. Os ensaios foram realizados do Laboratório do CENPES/PETROBRAS.

O reômetro de cisalhamento dinâmico foi empregado a temperaturas de 10 °C a 65°C numa varredura de frequência de 0,01 a 25 Hz para obtenção do módulo complexo ( $G^*$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ) que possibilitaram a construção das Curvas Mestre e Espaço Black para as condições: virgem, RTFOT, Virgem + 6 meses de intemperismo, RTFOT + 6 meses de intemperismo, Virgem + 12 meses de intemperismo, RTFOT + 12 meses de intemperismo.

### **4.6.1 - Análise das Curvas Mestre**

#### **4.6.1.1 - L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional**

Na figura 4.21 observa-se para a região de baixas frequências ou altas temperaturas que o Módulo Complexo  $G^*$  do L1 após RTFOT aumentou indicando que o envelhecimento a curto prazo alterou positivamente seu comportamento quanto às deformações permanentes. Já para as regiões de altas frequências ou baixas temperaturas, os módulos do material, virgem e após RTFOT, estão bem próximos, indicando pouca variação quanto à sua resistência ao trincamento por fadiga.

As figuras 4.22 e 4.23 mostram as curvas mestre do L1 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. O que se observa é que após 6 meses para toda faixa de frequência da amostra condicionada no RTFOT houve aumento do Módulo Complexo  $G^*$ . Após 12 meses as curvas são praticamente coincidentes, porém com valores de Módulo Complexo  $G^*$  maiores que os observados para 6 meses.

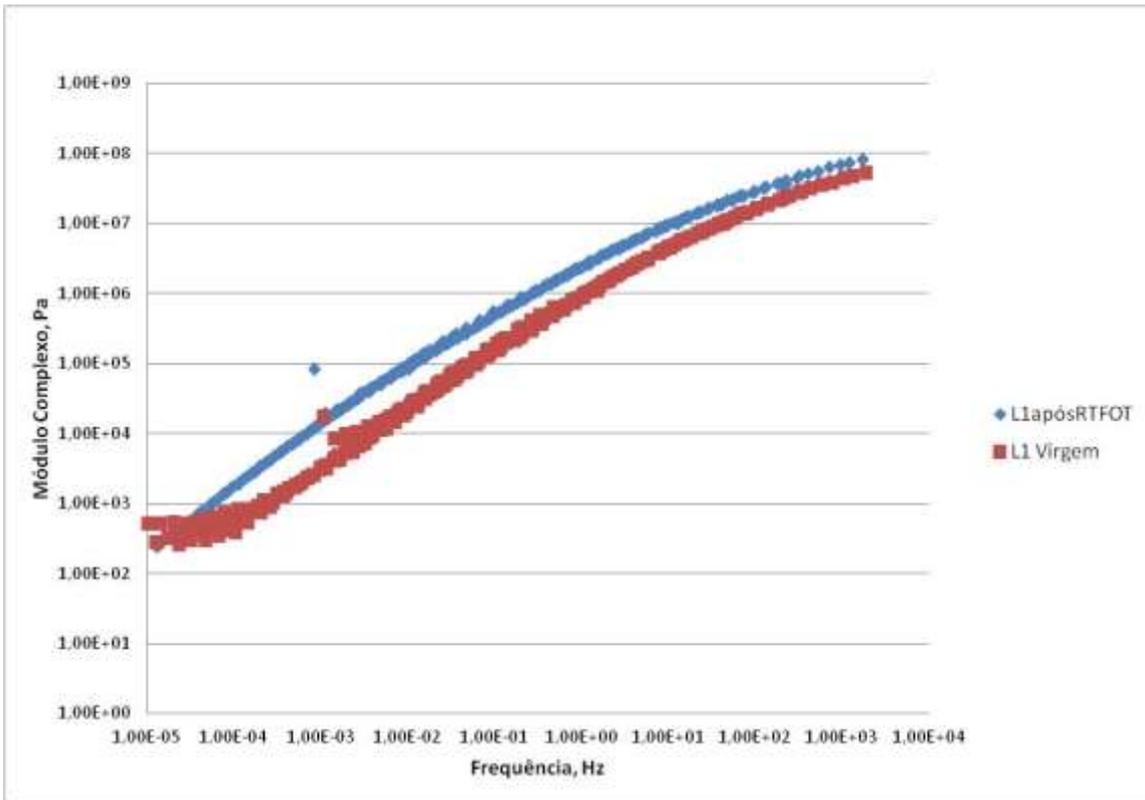


Figura 4.21 - Curvas Mestre do ligante L1 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

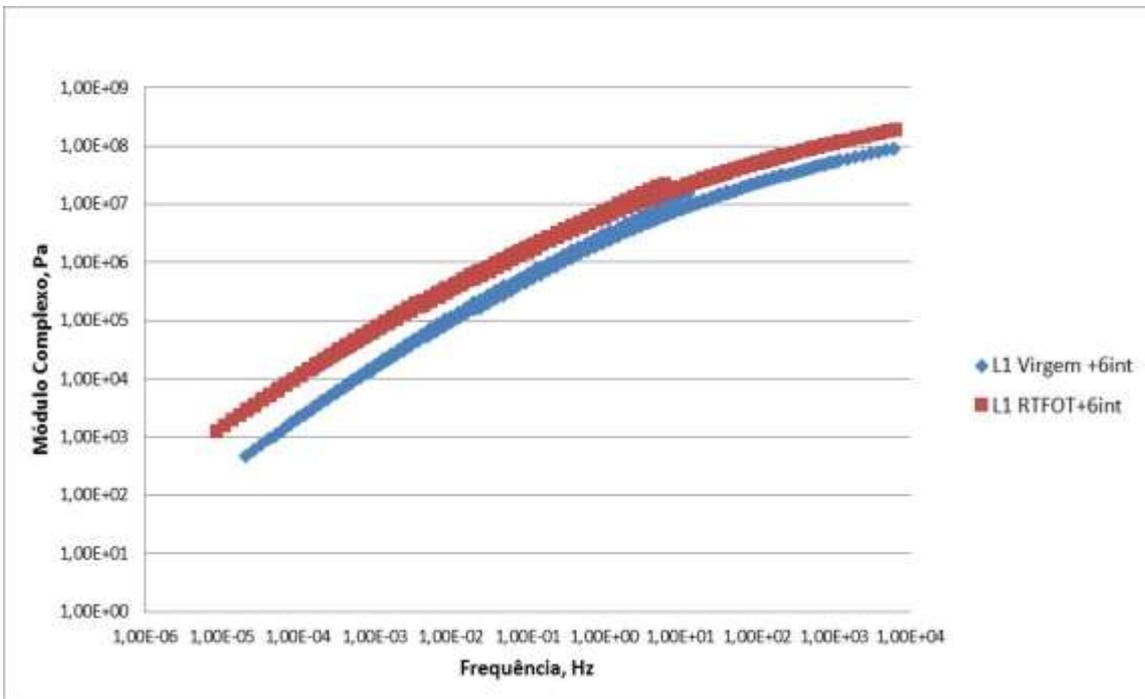


Figura 4.22 - Curvas Mestre do ligante L1 após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

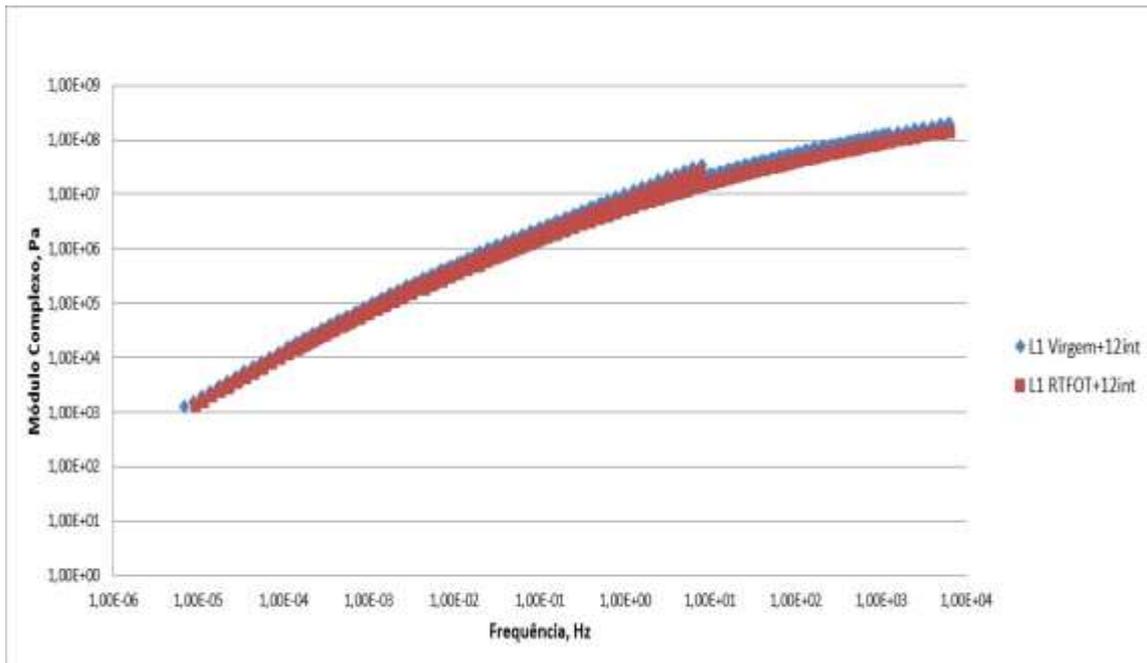


Figura 4.23 - Curvas Mestre do ligante L1 após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.24 e 4.25 mostram a evolução das curvas mestre do ligante L1 Virgem e do ligante L1 após RTFOT. Quando se trata do ligante virgem fica nítido o aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas e uma tendência à convergência dos valores para as altas frequências/baixas temperaturas, como esperado. Para a amostra L1 RTFOT fica evidente a coincidência das curvas associadas à exposição de 6 meses e 12 meses.

Como as curvas RTFOT+12 meses de intemperismo e Virgem+12 meses de intemperismo são coincidentes assim como as curvas RTFOT+12 meses de intemperismo e RTFOT+6 meses de intemperismo, pode-se inferir que o efeito do envelhecimento a curto prazo (RTFOT) no  $G^*$  para o ligante L1 corresponde aproximadamente ao efeito de 6 meses de envelhecimento causado pelo intemperismo.

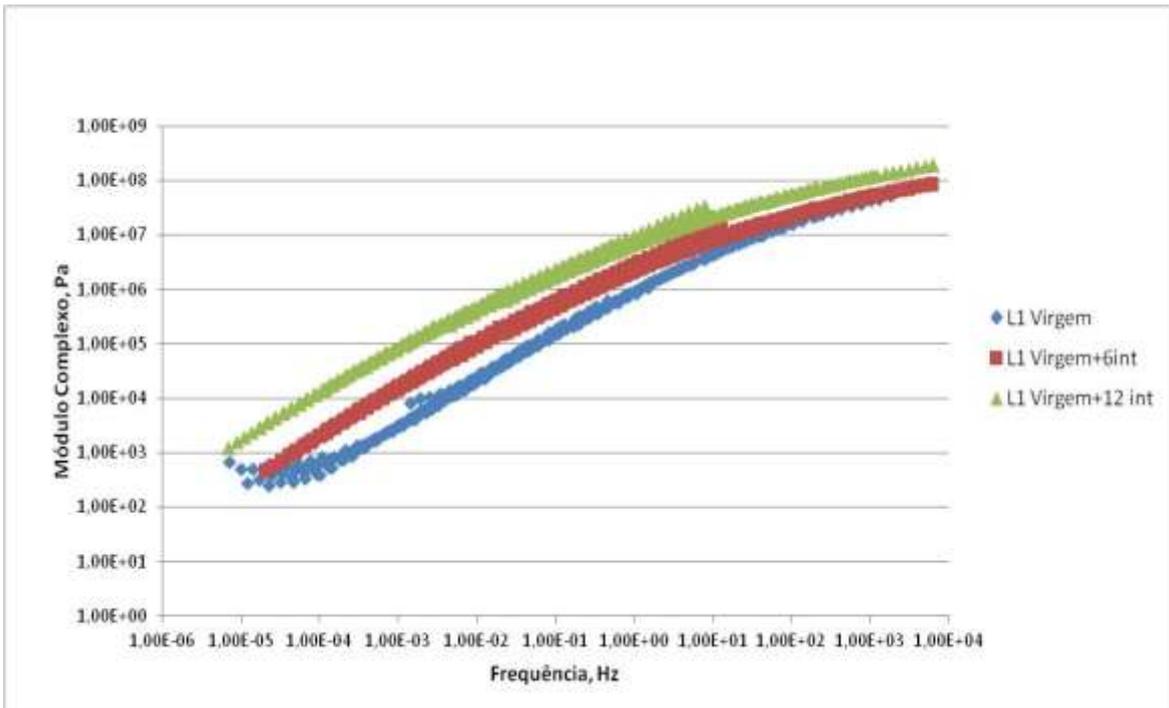


Figura 4.24 - Curvas Mestre do ligante L1 Virgem e após condições de intemperismo desta pesquisa

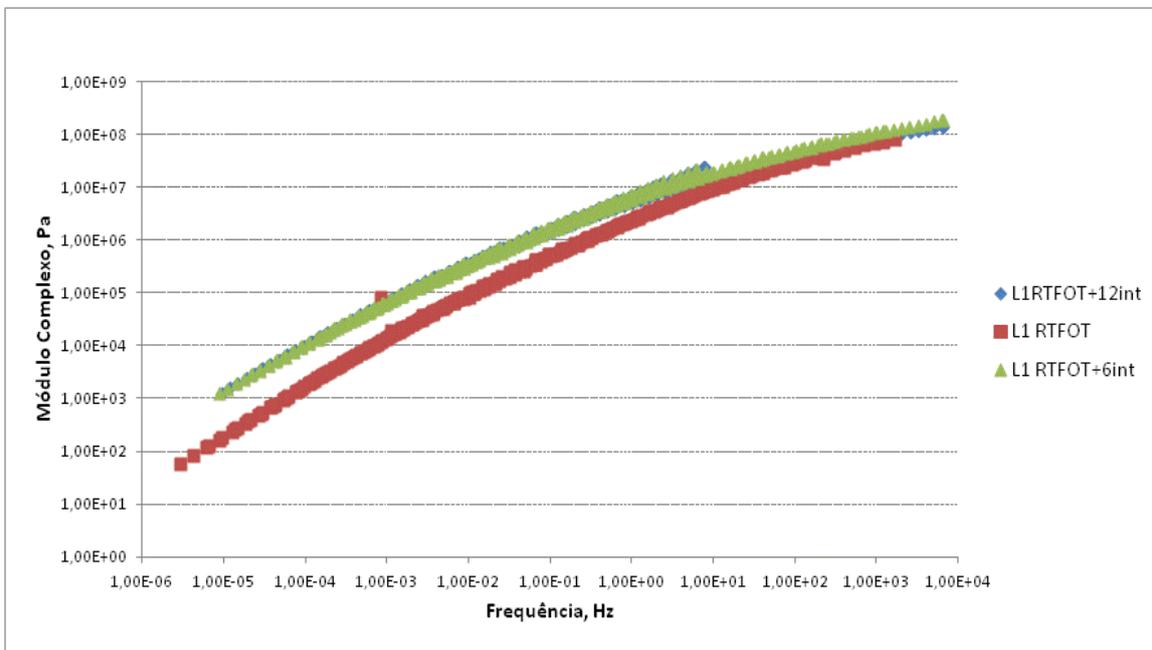


Figura 4.25 - Curvas Mestre do ligante L1 RTFOT nas condições de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.1.2 - L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional

Da figura 4.26 infere-se que para a região de baixas frequências ou altas temperaturas o Módulo Complexo  $G^*$  do ligante envelhecido quase não se altera, indicando que o envelhecimento deste ligante não altera muito seu comportamento quanto às deformações permanentes. Já para as regiões de altas frequências ou baixas temperaturas houve diminuição do Módulo, o que não era esperado, pois normalmente o envelhecimento ocasiona aumento de módulo, mas este fato é positivo podendo indicar melhoria em sua resistência a baixas temperaturas e/ou intermediárias.

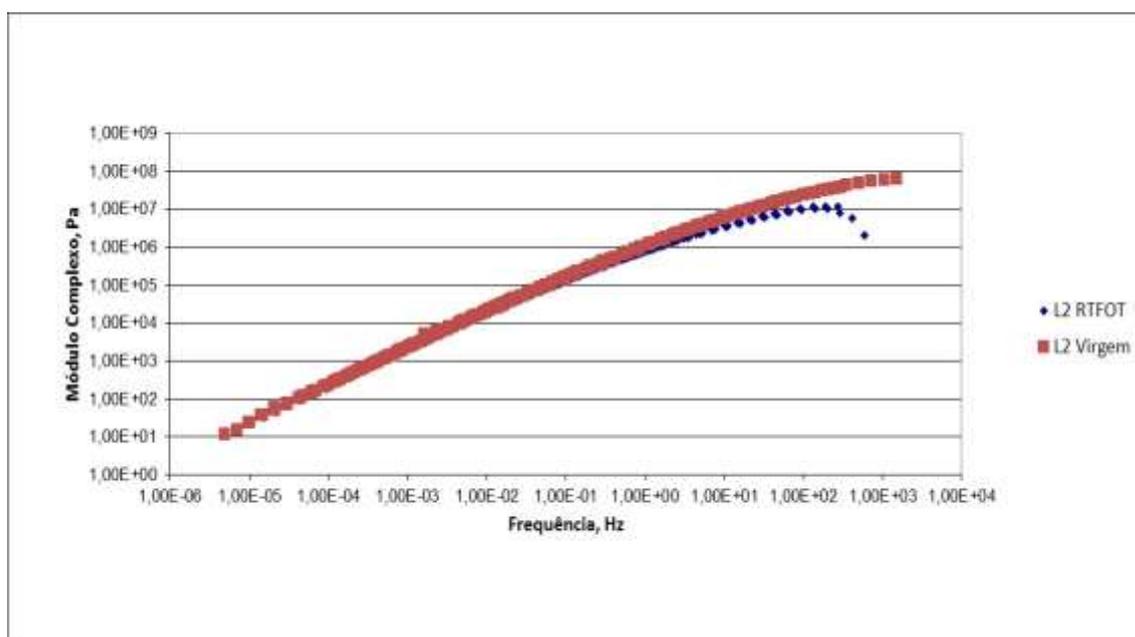


Figura 4.26 - Curvas Mestre do ligante L2 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.27 e 4.28 mostram as curvas mestre do L2 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. O que se observa é que após 6 meses para toda faixa de frequência as curvas do Módulo Complexo  $G^*$  são coincidentes. Após 12 meses o mesmo se observa: as curvas também são praticamente coincidentes, porém com valores de Módulo Complexo  $G^*$  maiores que os observados para 6 meses de intemperismo.

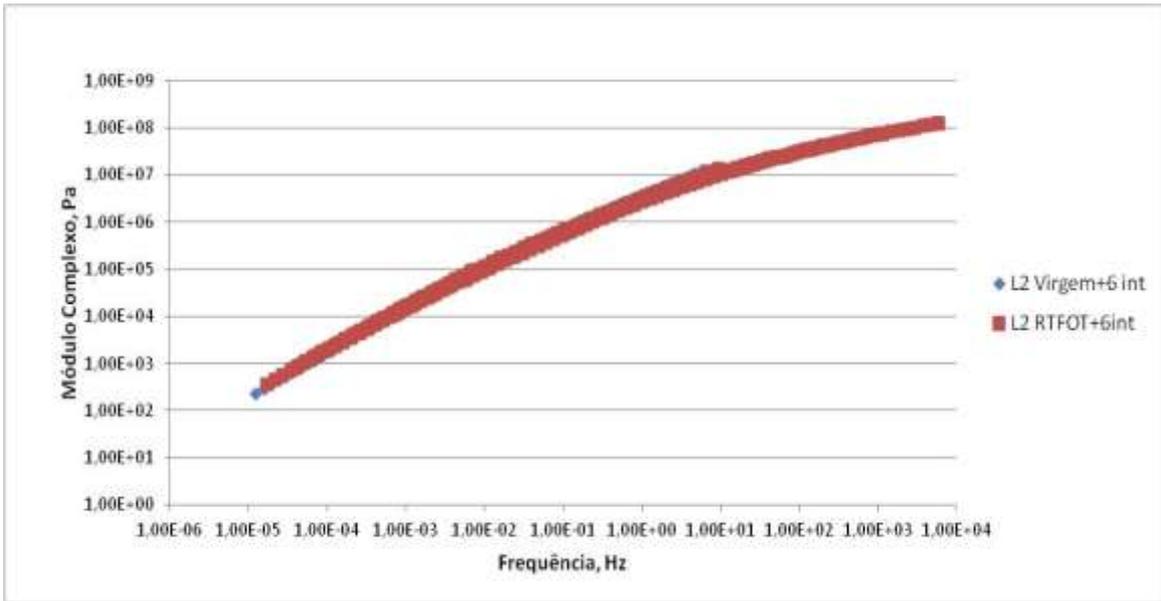


Figura 4.27 - Curvas Mestre do ligante L2 Virgem e L2 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

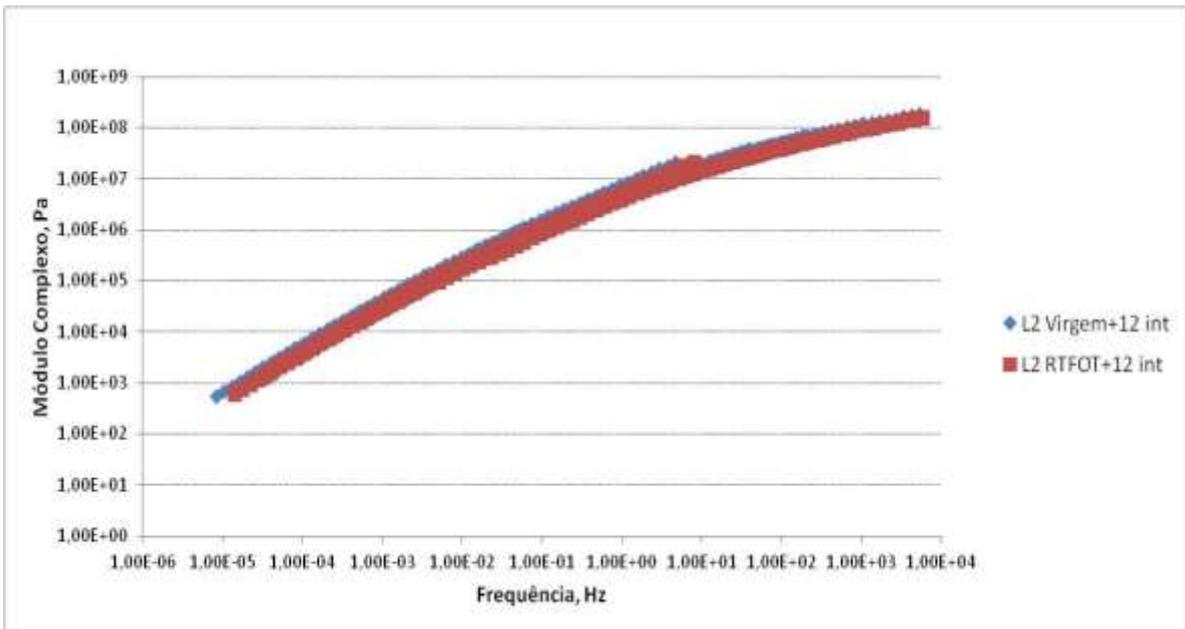


Figura 4.28 - Curvas Mestre do ligante L2 Virgem e L2 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.29 e 4.30 mostram a evolução das curvas mestre do ligante L2 Virgem e do ligante L2 após RTFOT nas condições de intemperismo. Quando se trata do ligante virgem fica nítido o aumento gradual do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas e uma tendência à convergência dos valores para altas

frequências/baixas temperaturas. Para L2 após RTFOT houve aumento mais sutil do Módulo Complexo  $G^*$  em toda a faixa de frequência e ao longo do tempo.

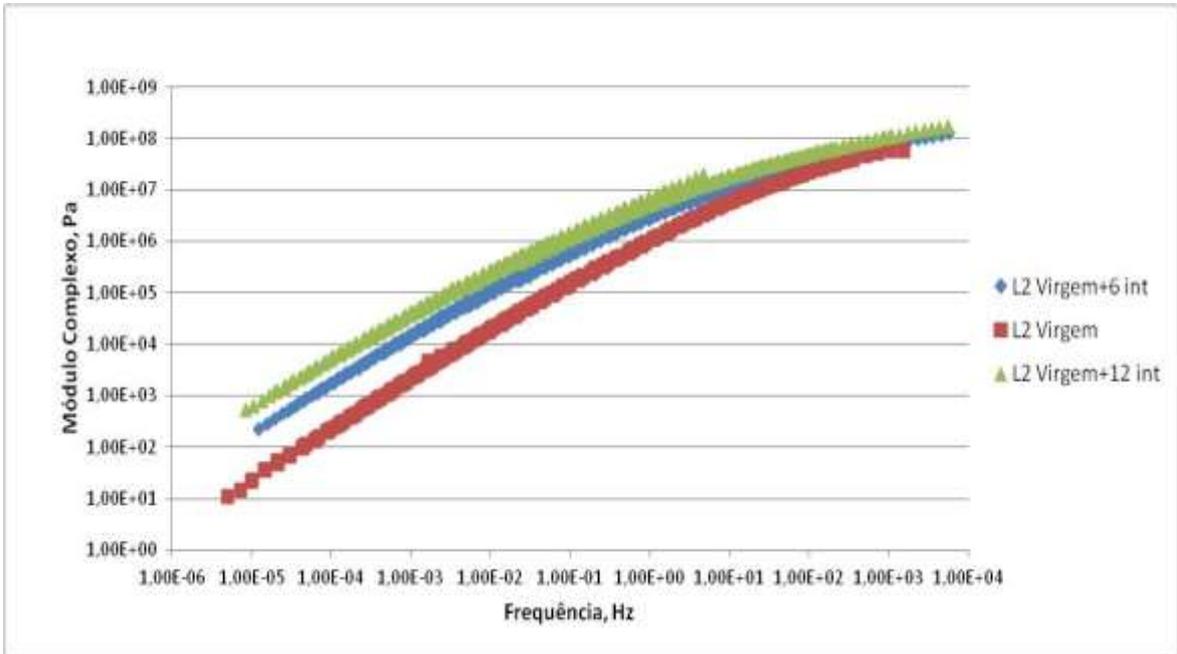


Figura 4.29 - Curvas Mestre do ligante L2 Virgem nas duas condições de intemperismo desta pesquisa

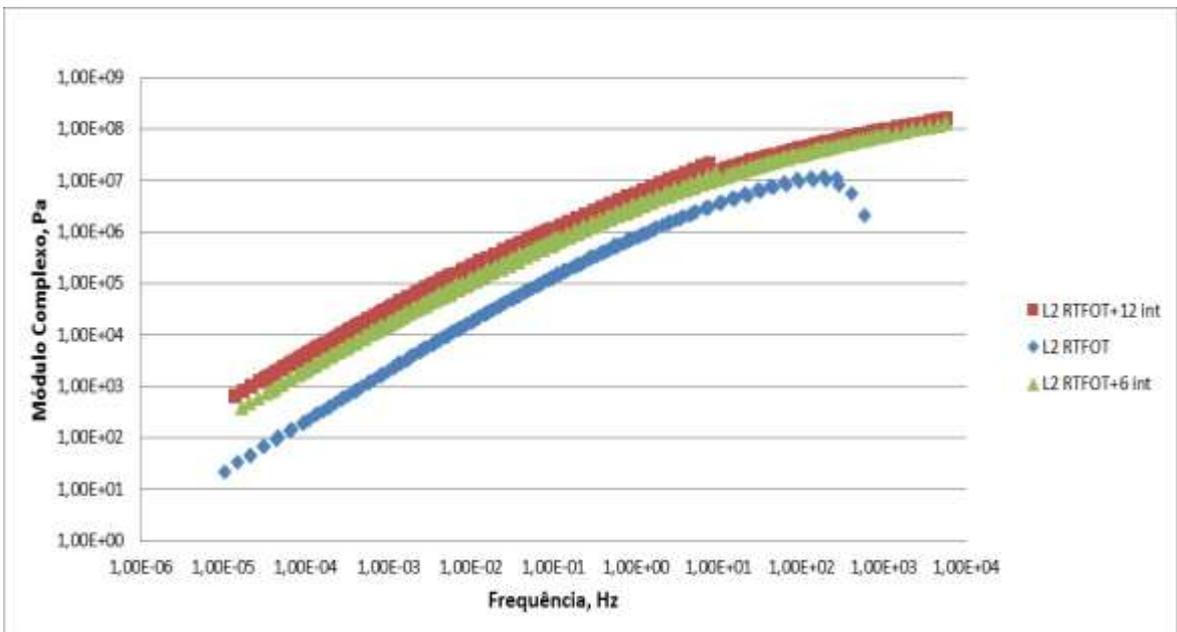


Figura 4.30 - Curvas Mestre do ligante L2 RTFOT nas duas condições de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.1.3 - L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS

Na figura 4.31 está apresentada a Curva Mestre do ligante L3, que mostra que, para qualquer frequência, o Módulo Complexo  $G^*$  da amostra envelhecida reduziu em relação à virgem, provavelmente devido a quebra de ligações butadiênicas do SBS durante o envelhecimento indicando que o envelhecimento a curto prazo deste ligante diminuiu ligeiramente sua resistência quanto às deformações permanentes, mas melhorou sua resistência a trincas por fadiga.

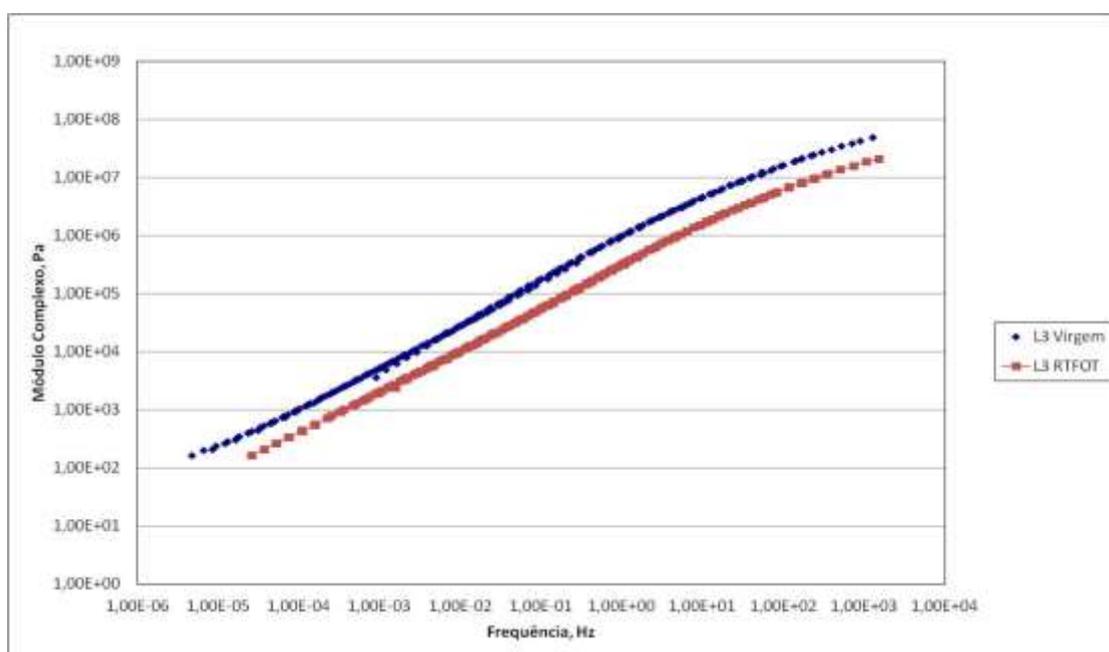


Figura 4.31- Curvas Mestre do ligante L3 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.32 e 4.33 mostram as curvas mestre do L3 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. O que se observa é que após 6 meses, para toda faixa de frequência, as curvas Módulo Complexo  $G^*$  são praticamente coincidentes. Após 12 meses as curvas são ainda bem próximas, mas já tendendo a um afastamento, porém com valores de Módulo Complexo  $G^*$  maiores que os observados para 6 meses.

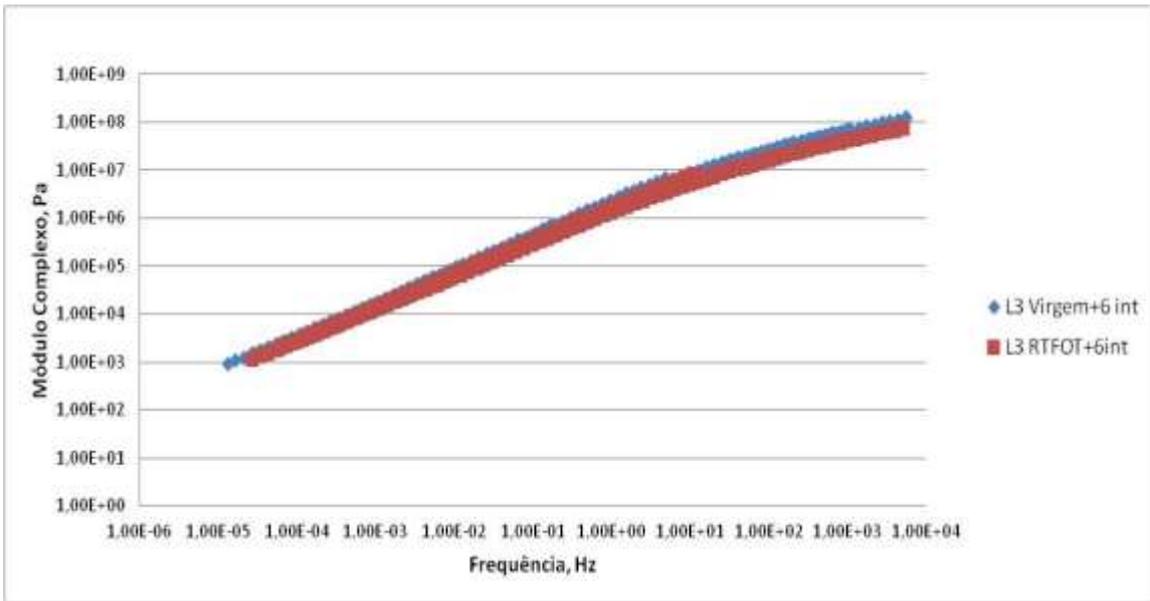


Figura 4.32 - Curvas Mestre do ligante L3 e L3 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

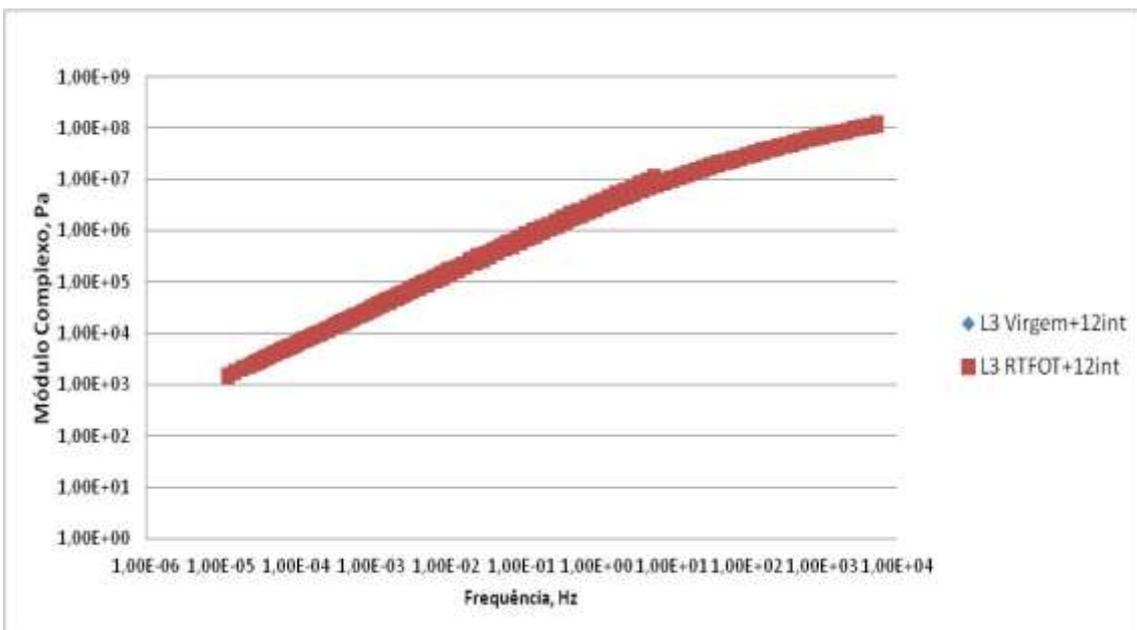


Figura 4.33 - Curvas Mestre do ligante L3 e L3 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.34 e 4.35 mostram a evolução das curvas mestre do ligante L3 Virgem e do ligante L3 após RTFOT após os dois tempos de intemperismo. Quando se trata do ligante virgem fica nítido o aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas, que é desejável, pois tem-se melhoria frente às

deformações permanentes e uma tendência à convergência dos valores para altas frequências/baixas temperaturas, ou seja, com o envelhecimento o comportamento frente às trincas por fadiga não se altera. O mesmo ocorreu com as curvas do L3 após RTFOT.

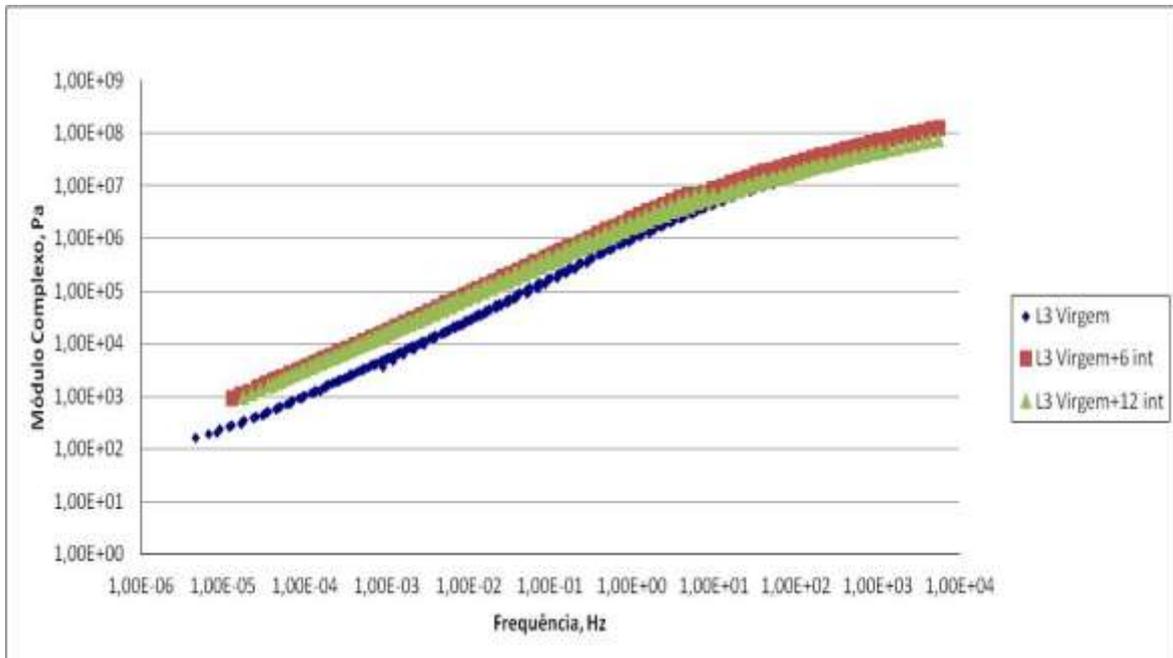


Figura 4.34 - Curvas Mestre do ligante L3 Virgem e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

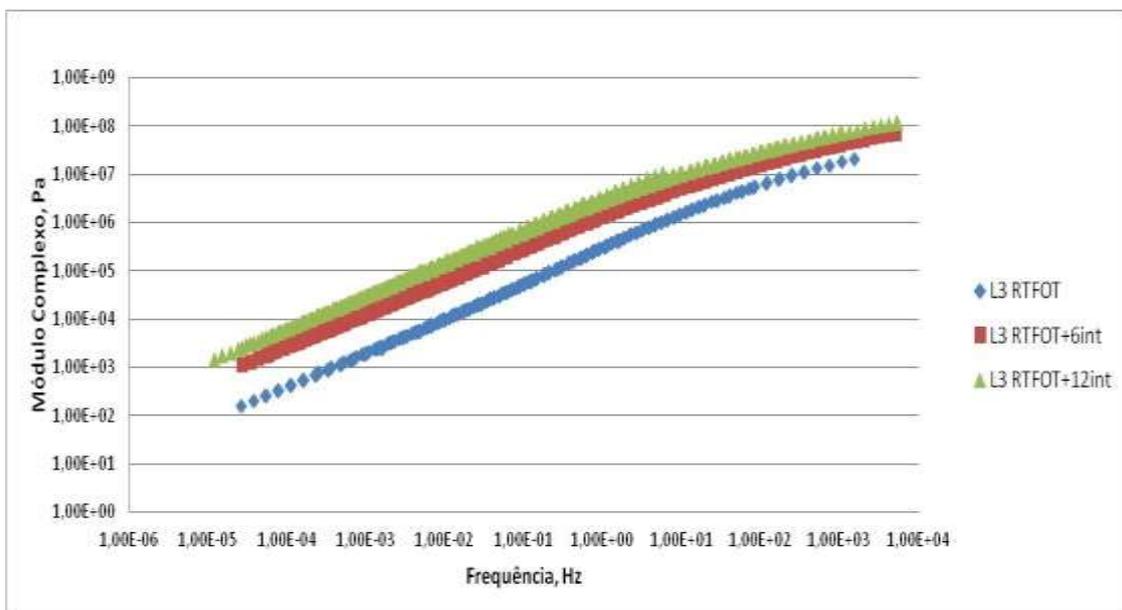


Figura 4.35 - Curvas Mestre do ligante L3 RTFOT e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.1.4 - L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída

Na figura 4.36, observa-se a Curva Mestre do ligante L4 onde, para baixas frequências ou altas temperaturas, o módulo  $G^*$  da amostra após RTFOT aumentou em relação à condição virgem, indicando que o envelhecimento deste ligante aumentou sua resistência quanto às deformações permanentes. No entanto, para altas frequências ou baixas temperaturas os valores de módulo da amostra após RTFOT se assemelham ao da amostra virgem, mantendo sua característica quanto à resistência a trincas por fadiga.

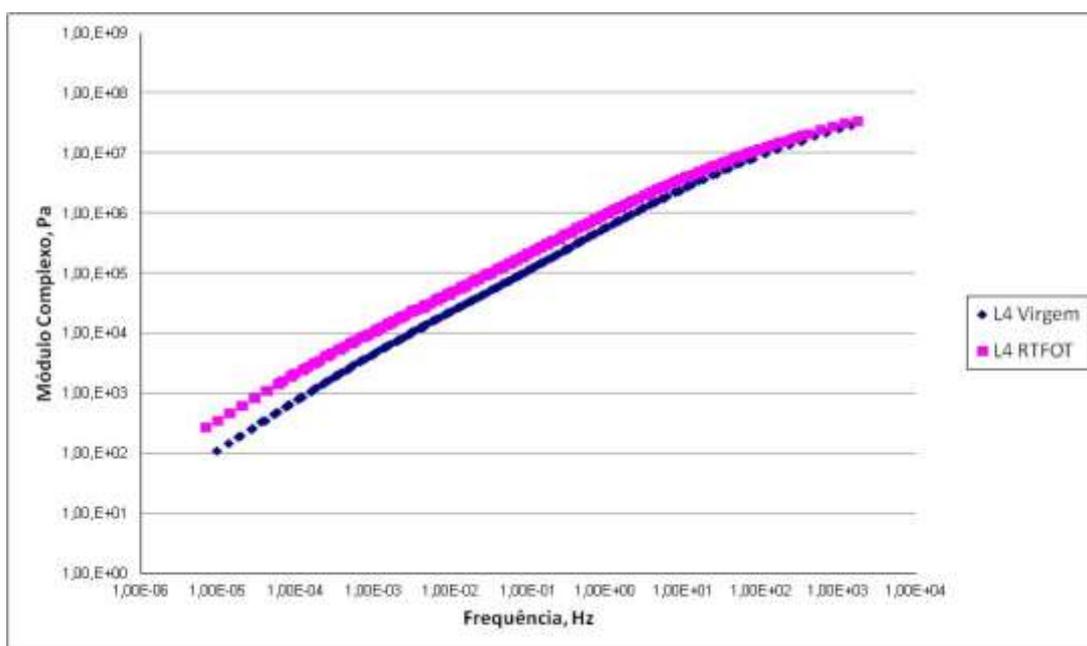


Figura 4.36 - Curvas Mestre do ligante L4 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.37 e 4.38 mostram as curvas mestre do L4 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. O que se observa é que após 6 meses, para toda faixa de frequência, o Módulo Complexo  $G^*$  da amostra L4 RTFOT é maior que para a amostra L4 Virgem. Após 12 meses as curvas são praticamente coincidentes, porém com valores de Módulo Complexo  $G^*$  um pouco menores para o L4 RTFOT na região de alta frequência/baixa temperatura.

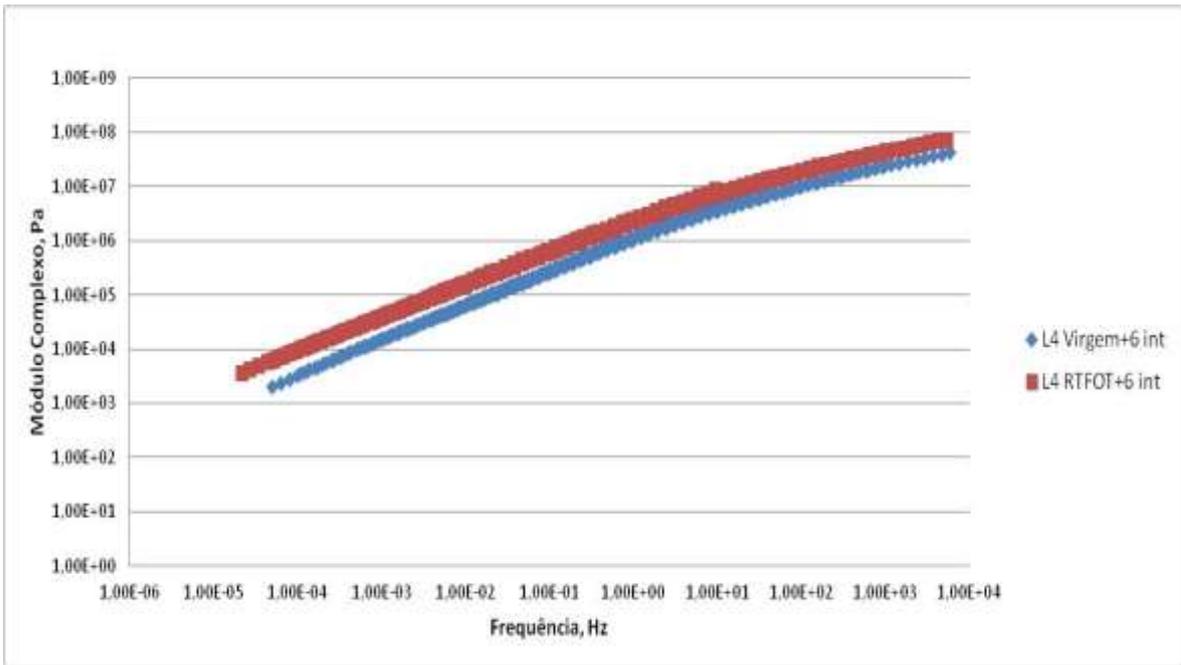


Figura 4.37 - Curvas Mestre do ligante L4 e L4 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

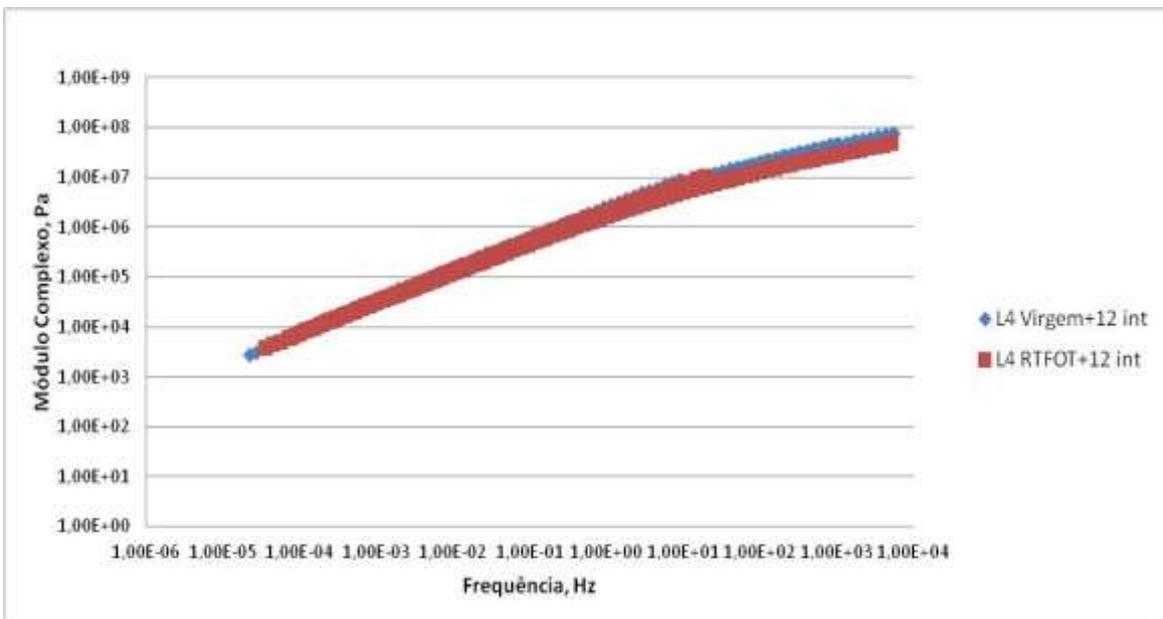


Figura 4.38 - Curvas Mestre do ligante L4 e L4 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.39 e 4.40 mostram a evolução das curvas mestre do ligante L4 Virgem e do ligante L4 após RTFOT após os dois períodos de envelhecimento. Quando se trata do

ligante L4 virgem nota-se o aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas, que é desejável, pois melhora para deformações permanentes. Há tendência à convergência dos valores para altas frequências/baixas temperaturas, ou seja, com o envelhecimento somente devido às condições climáticas, o comportamento frente às trincas térmicas não se altera. Para a amostra L4 RTFOT observa-se o aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas, que é desejável, pois melhora para deformações permanentes e uma tendência à diminuição dos valores para altas frequências/baixas temperaturas, ou seja, maior resistência frente ao trincamento por fadiga.

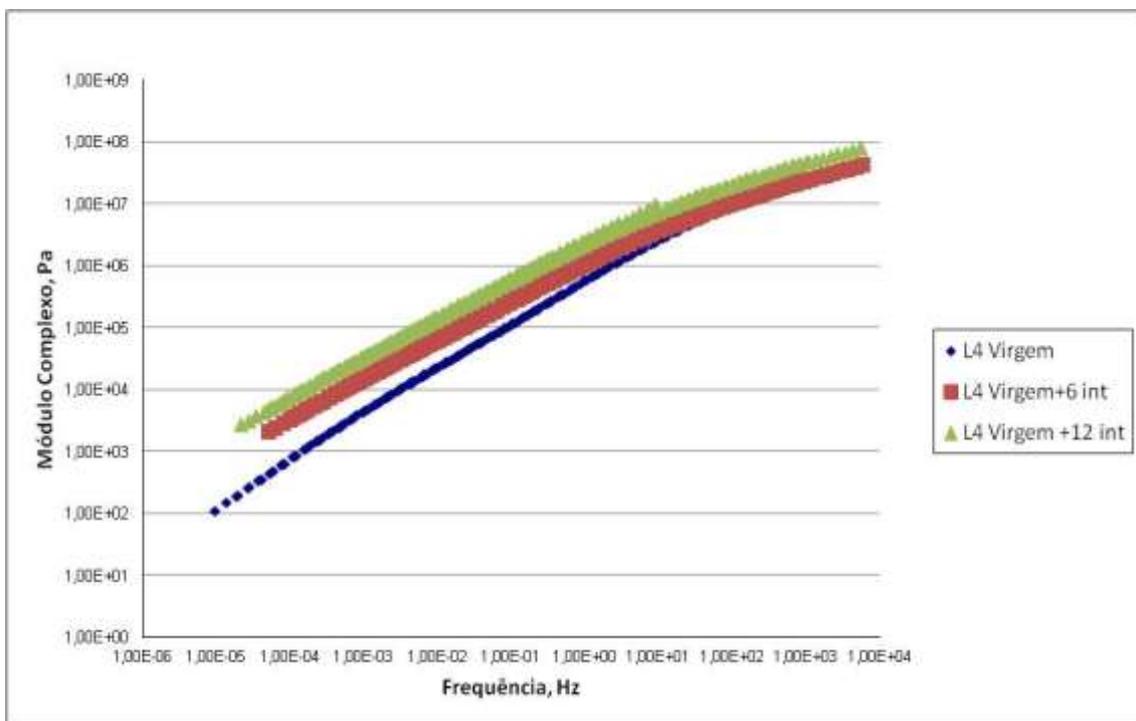


Figura 4.39 - Curvas Mestre do ligante L4 Virgem e nas duas condições de intemperismo desta pesquisa

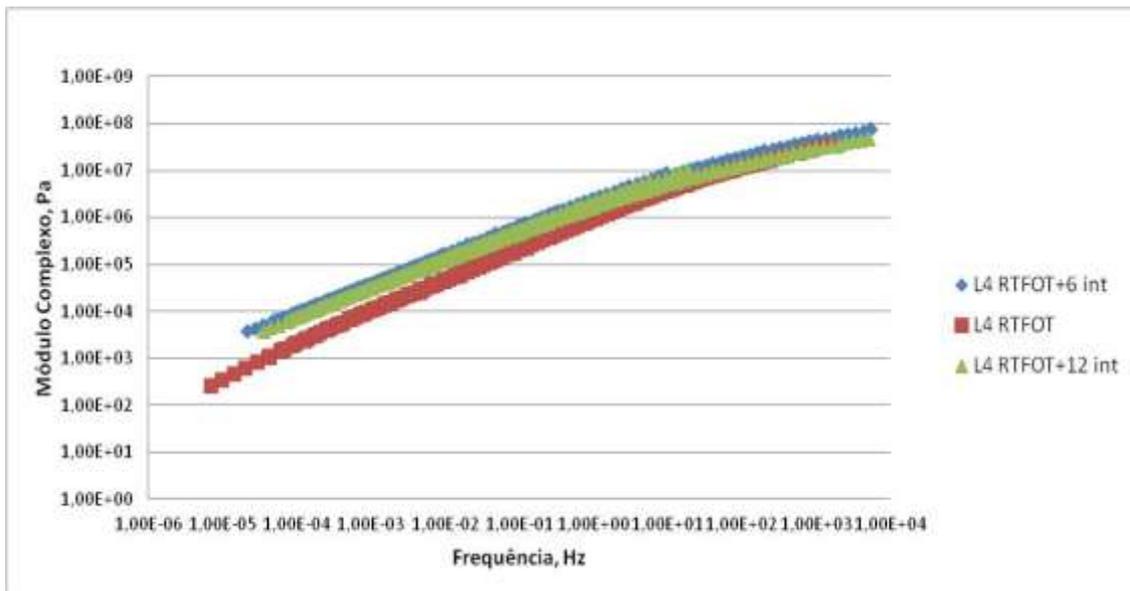


Figura 4.40 - Curvas Mestre do ligante L4 RTFOT e após as duas condições de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.1.5 - L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

Nas figuras 4.41 observa-se a Curva Mestre do ligante L4 onde, para baixas frequências ou altas temperaturas, o módulo da amostra após RTFOT aumentou em relação à virgem, indicando que o envelhecimento deste ligante aumentou sua resistência quanto às deformações permanentes. No entanto, para altas frequências ou baixas temperaturas os valores de módulo da amostra após RTFOT se assemelham ao da amostra virgem, significando pouca alteração quanto à resistência ao trincamento por fadiga.

As figuras 4.42 e 4.43 mostram as curvas mestre do L5 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. O que se observa é que após 6 meses, para toda faixa de baixa frequência/alta temperatura, o Módulo Complexo  $G^*$  da amostra L5 RTFOT aumenta pouco. Após 12 meses os valores de Módulo Complexo  $G^*$  são maiores para a amostra L5 RTFOT do que L5 virgem.

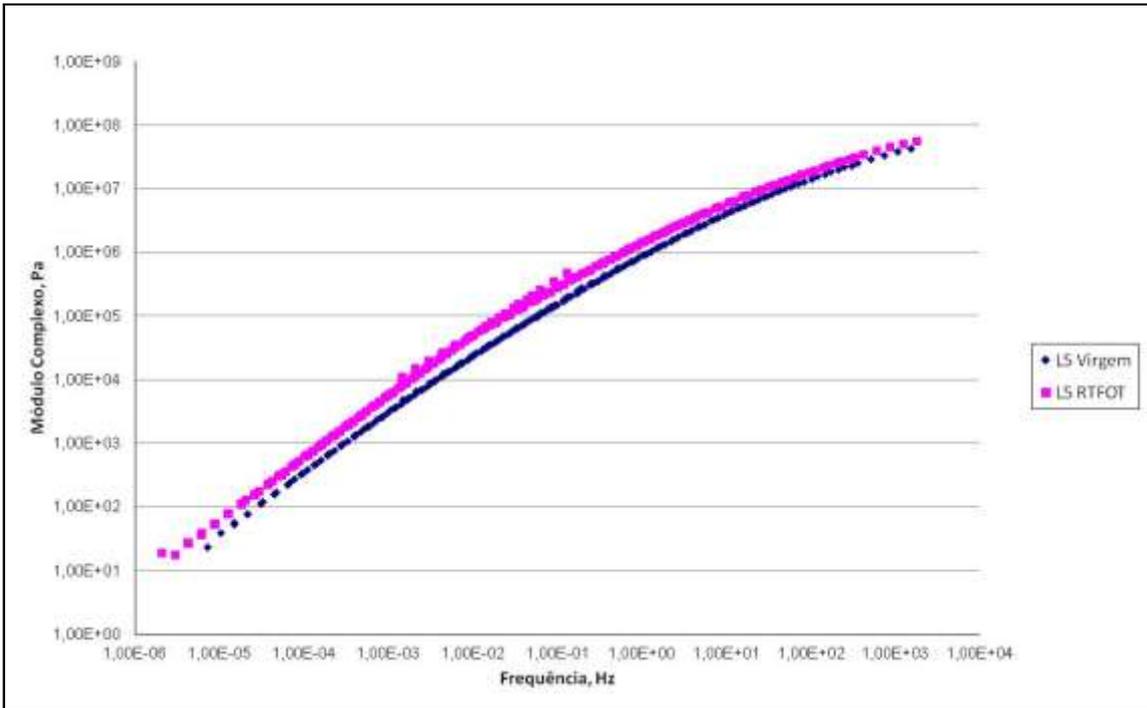


Figura 4.41 - Curvas Mestre do ligante L5 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

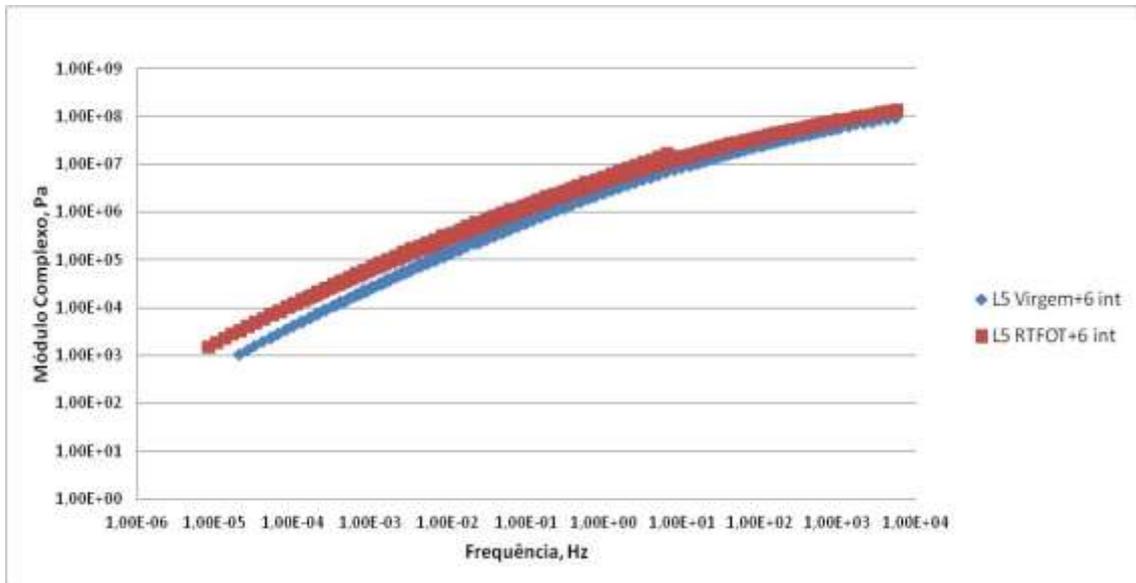


Figura 4.42 - Curvas Mestre do ligante L5 e L5 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

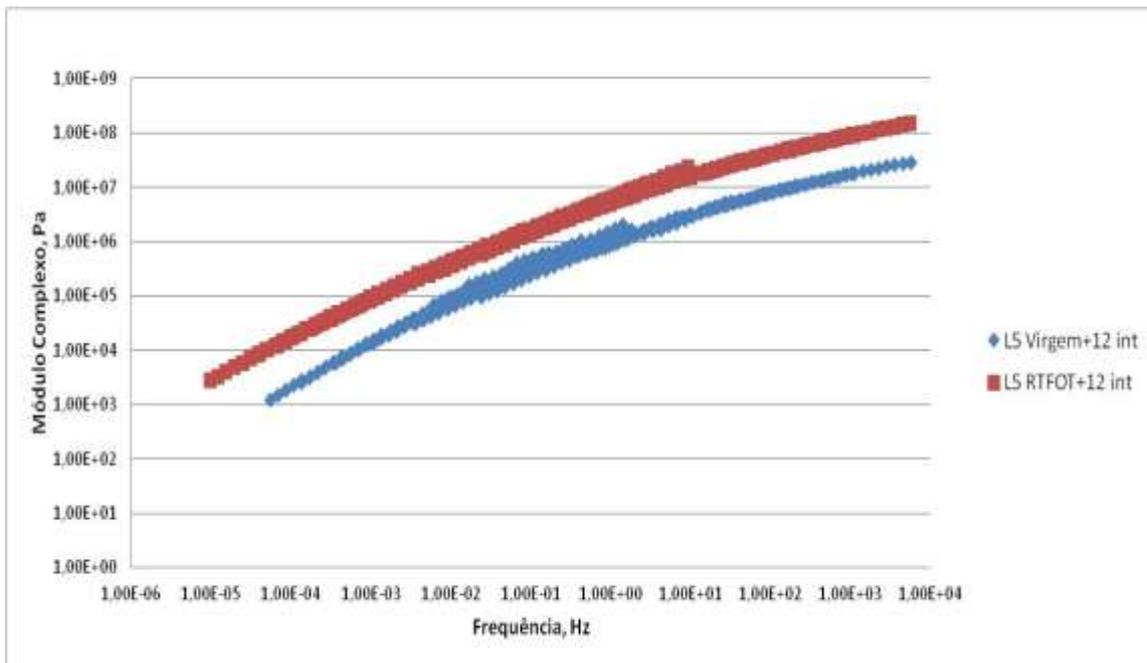


Figura 4.43 - Curvas Mestre L5 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.44 e 4.45 mostram a evolução das curvas mestre do ligante L5 Virgem e do ligante L5 após RTFOT após os dois períodos de intemperismo. Quando se trata do L5 Virgem observa-se o aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas, resultando uma melhoria para deformações permanentes e tendência à diminuição dos valores para altas frequências/baixas temperaturas, ou seja, com o envelhecimento somente devido às condições climáticas, o comportamento frente às trincas por fadiga é melhor. Além disso, para a amostra L5 RTFOT tem-se também um aumento do Módulo Complexo  $G^*$  para baixas frequências/altas temperaturas, e tendência à manutenção dos valores para altas frequências/baixas temperaturas, ou seja, com o envelhecimento o comportamento frente às trincas por fadiga não se altera muito.

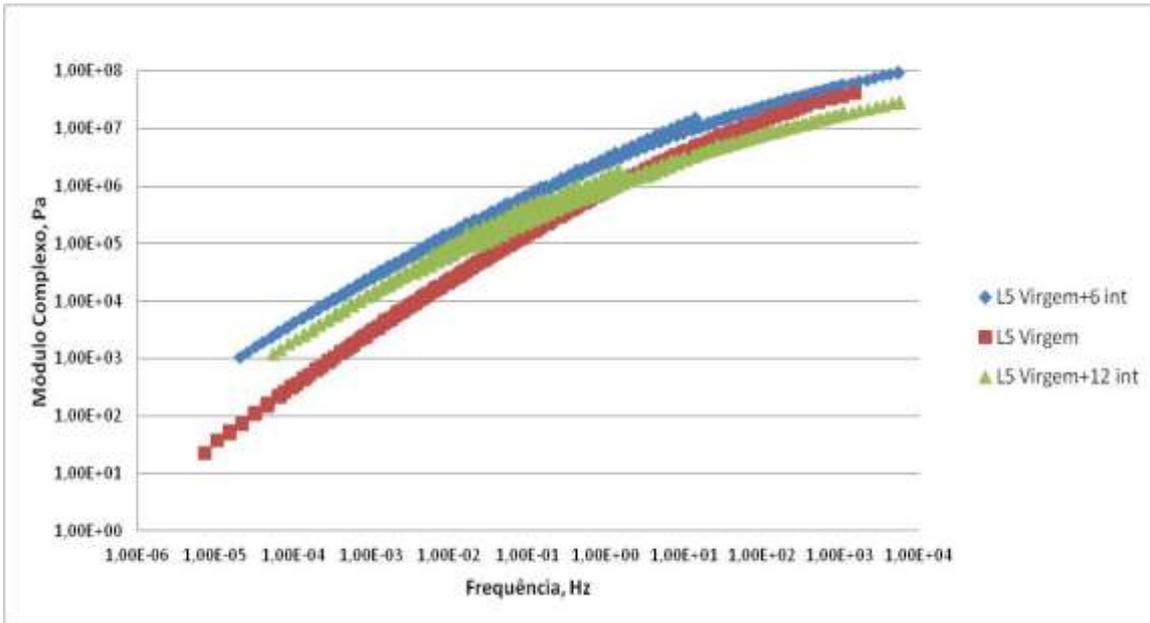


Figura 4.44 - Curvas Mestre do ligante L5 Virgem nas duas condições de intemperismo desta pesquisa

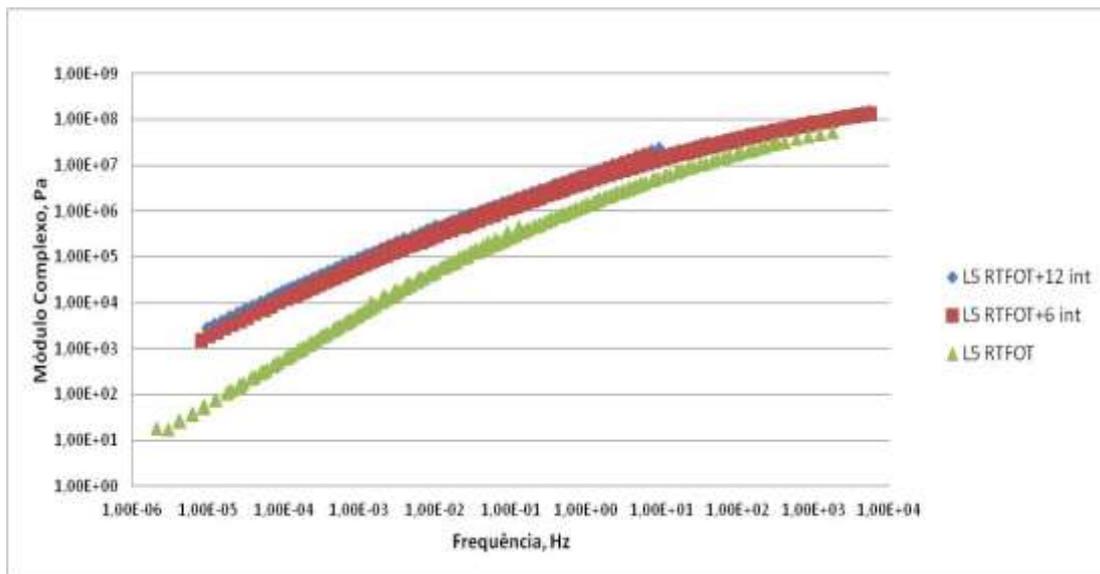


Figura 4.45 - Curvas Mestre do ligante L5 RTFOT nas duas condições de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.1.6 - Análise conjunta dos cinco ligantes:

As figuras 4.46 a 4.51 mostram respectivamente as Curvas Mestre de todos os cinco ligantes estudados na condição Virgem, após RTFOT, Virgem + 6 meses de

intemperismo, RTFOT + 6 meses de intemperismo, Virgem + 12 meses de intemperismo, RTFOT + 12 meses de intemperismo.

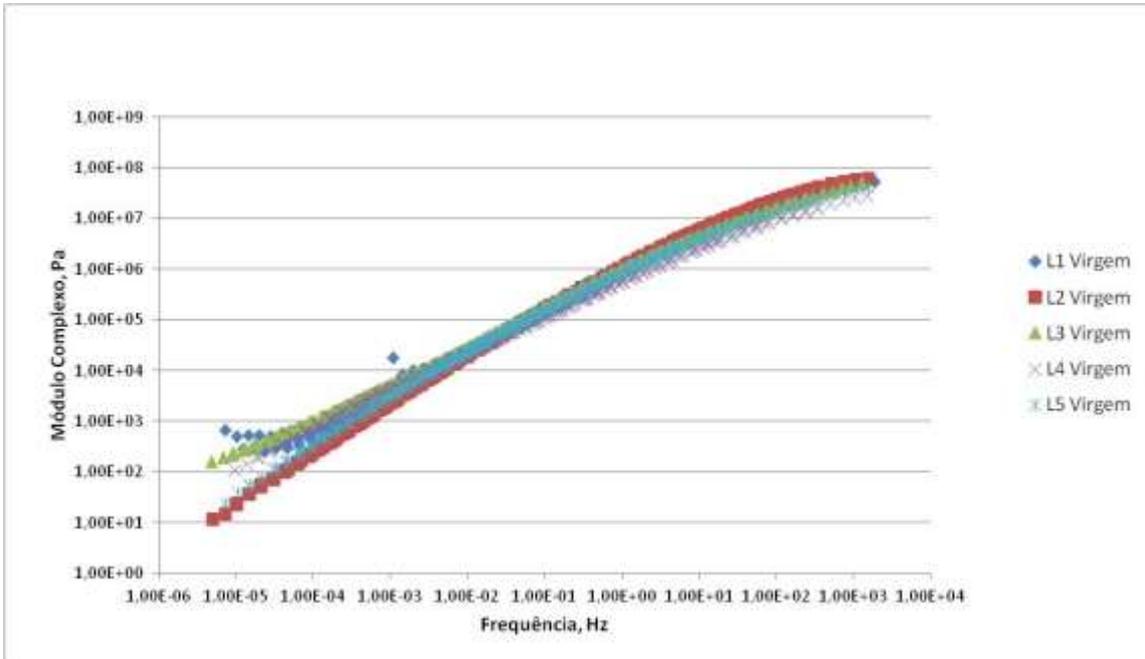


Figura 4.46 - Curvas Mestre de todos os ligantes virgens desta pesquisa

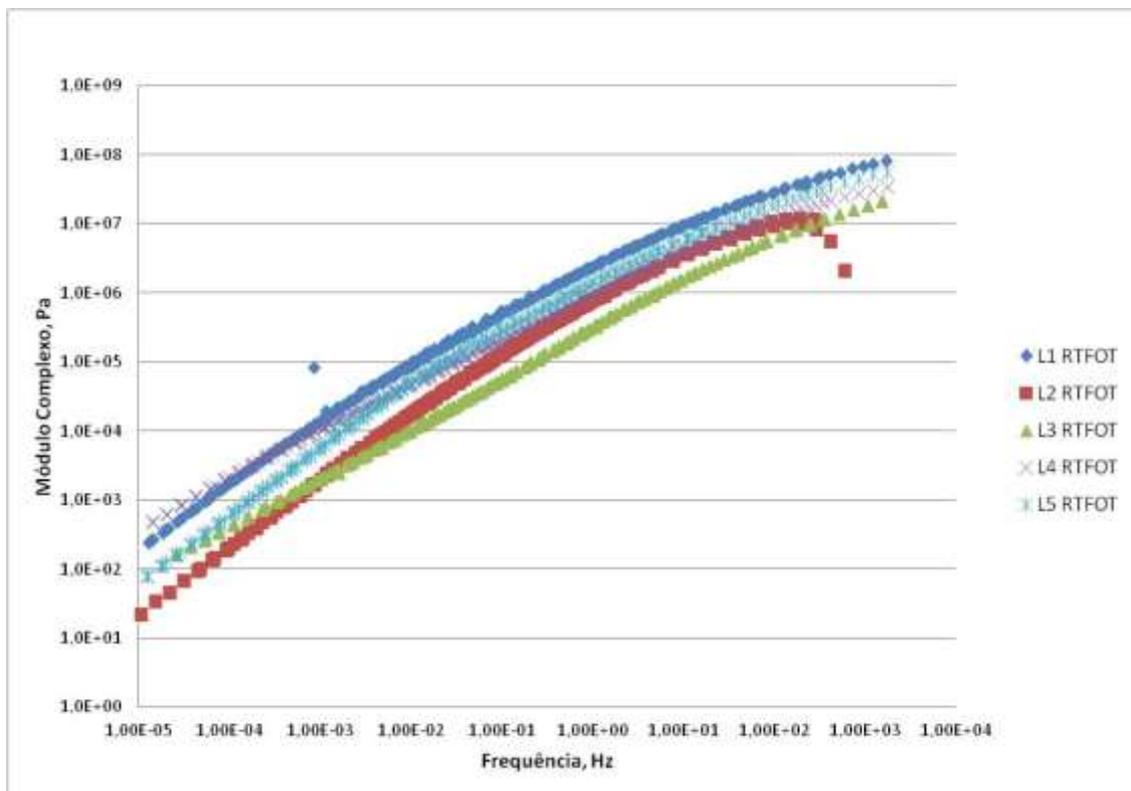


Figura 4.47 - Curvas Mestre de todos os ligantes desta pesquisa após RTFOT

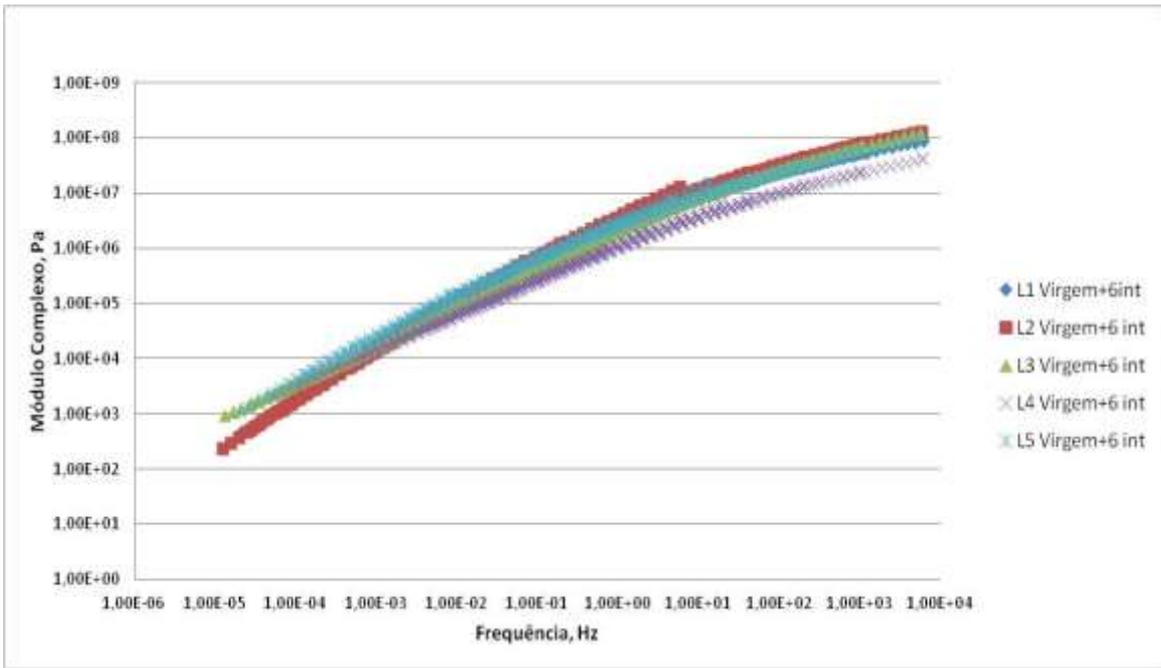


Figura 4.48 - Curvas Mestre dos Ligantes Virgens + 6 meses de intemperismo desta pesquisa

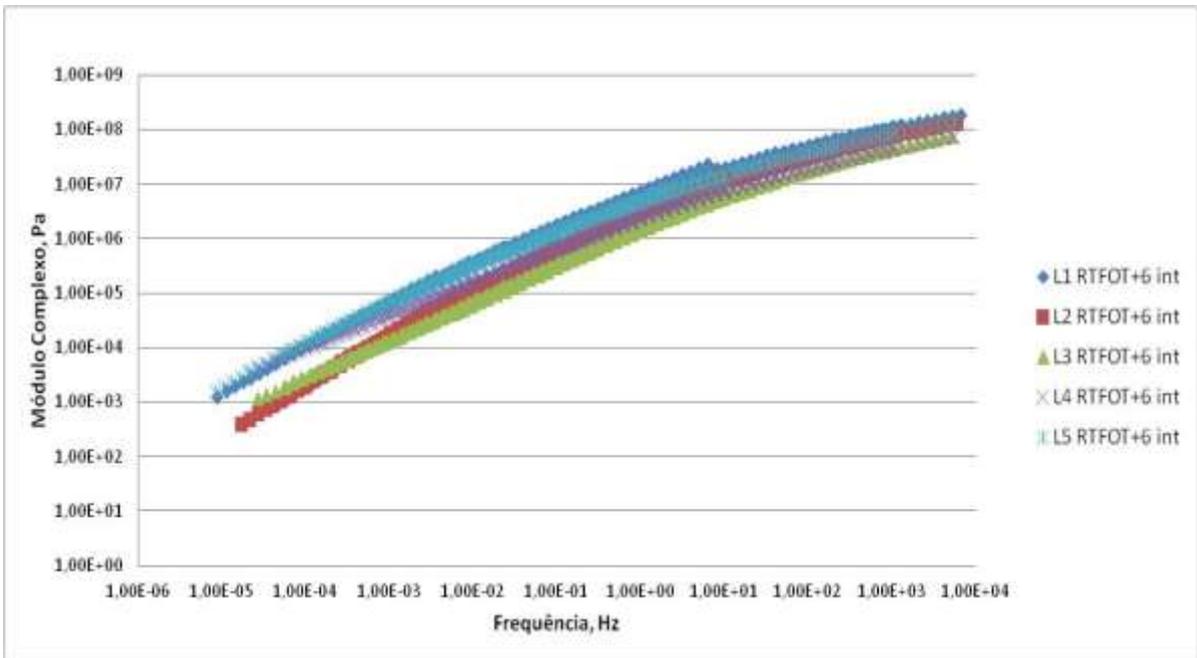


Figura 4.49 - Curvas Mestre dos Ligantes desta pesquisa após RTFOT + 6 meses de intemperismo desta pesquisa

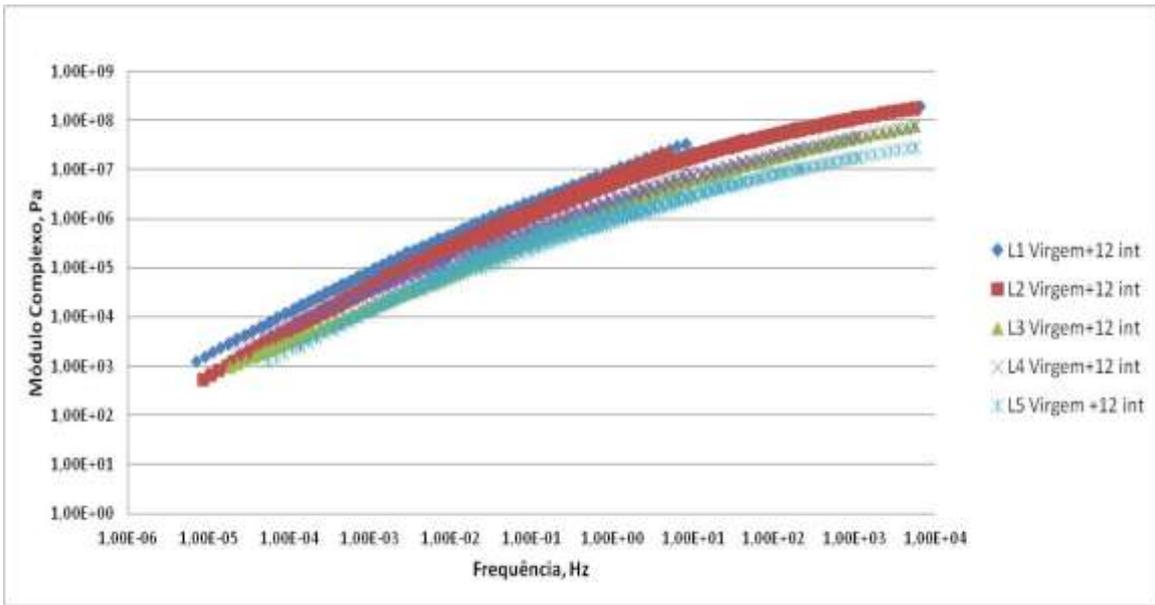


Figura4.50 - Curvas Mestre dos Ligantes Virgens desta pesquisa + 12 meses de intemperismo desta pesquisa

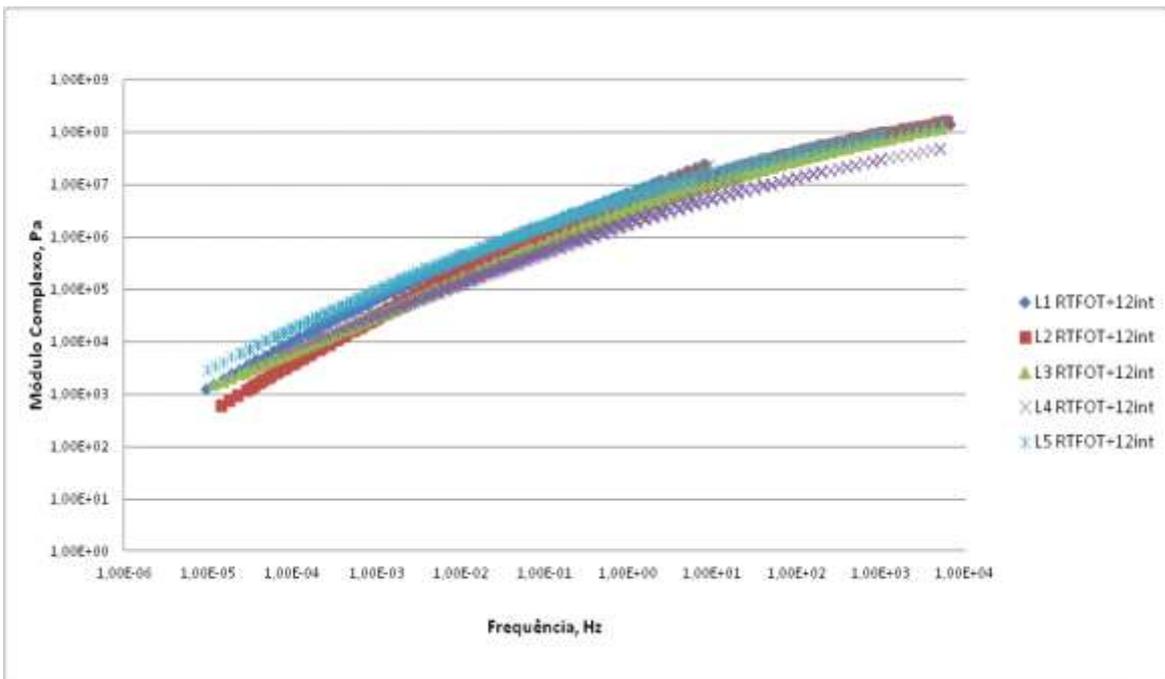


Figura 4.51 - Curvas Mestre dos Ligantes desta pesquisa após RTFOT + 12 meses de intemperismo desta pesquisa

Das figuras o que se pode observar é um melhor comportamento dos ligantes modificados, embora os resultados para os ligantes sem modificação também sejam adequados. Comparativamente, tanto frente às deformações permanentes quanto às trincas por fadiga os modificadores imprimem ganho para o ligante quanto à resistência ao envelhecimento.

Para as amostras L1, L2, L3 e L4 após 12 meses de intemperismo, o efeito do envelhecimento simulado pelo RTFOT praticamente se iguala, em termos de evolução do Módulo Complexo  $G^*$ , pois as curvas são praticamente coincidentes tanto para as amostras Virgens quanto para as que foram condicionadas previamente no RTFOT.

#### **4.6.2 - Análise das Curvas Black**

As Curvas Black são montadas a partir da relação entre  $G^*$  (Módulo Complexo) e  $\delta$  (Ângulo de Fase), conforme descrito no Capítulo 2, subitem 2.6.7. Apresenta-se nesta seção o Espaço Black para condições: virgem, RTFOT, Virgem + 6 meses de intemperismo, RTFOT + 6 meses de intemperismo, Virgem + 12 meses de intemperismo, RTFOT + 12 meses de intemperismo.

Em várias Curvas aparecem “*outliers*” que estão associados à mudança da geometria dos pratos de 8mm para 25 mm, que são os adequados para a faixa de temperatura de 30°C a 40°C.

##### **4.6.2.1 - L1: CAP 30/45 - Procedência: PETROBRAS - Convencional**

A figura 4.52 mostra a Curva Black para o L1 Virgem e o L1 após condicionamento no RTFOT. O que se observa para o ligante L1, convencional a evolução do  $\delta$  se apresentou conforme esperado e citado na literatura: um ligante com comportamento viscoelástico com valores próximos a 90° para temperaturas altas devido à aproximação do comportamento completamente viscoso ou completa dissipação de energia em fluxo viscoso e valores próximos de 0° para altas temperaturas. O efeito do RTFOT provocou diminuição mais significativa do  $\delta$ , para regiões de temperaturas intermediárias a altas.

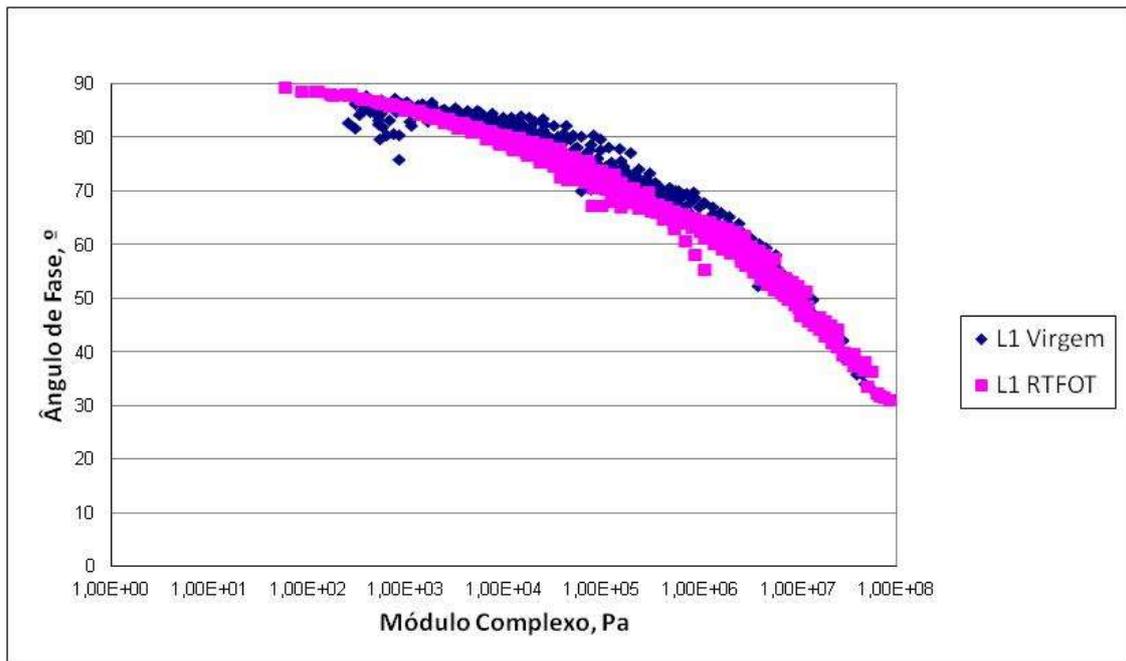


Figura 4.52 - Curva Black do ligante L1 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.53 e 4.54 mostram as curvas Black do L1 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. Observa-se que para as curvas de 6 meses a tendência de diminuição do  $\delta$  para regiões de temperaturas intermediárias a altas continua significativa. Entretanto, ao se analisar as curvas de 12 meses nota-se uma tendência à inversão deste comportamento, com uma diminuição do  $\delta$  para baixas temperaturas.

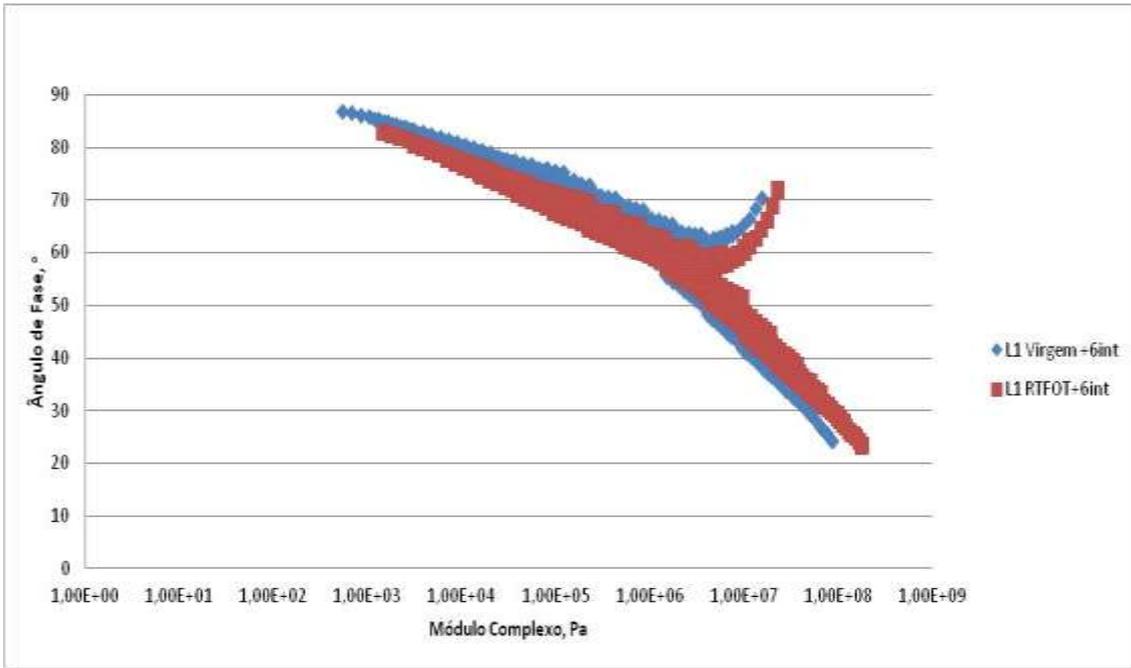


Figura 4.53 - Curva Black do ligante L1 e L1 RTFOT após seis meses de intemperismo desta pesquisa

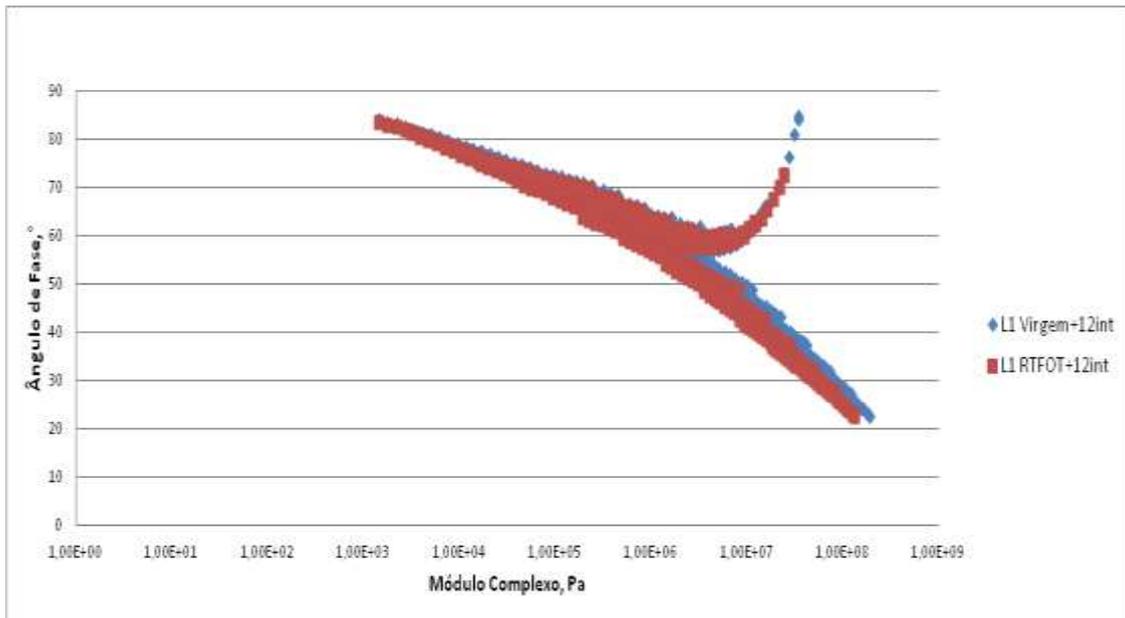


Figura 4.54 - Curva Black do ligante L1 e L1 RTFOT após doze meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.55 e 4.56 mostram a evolução das curvas Black do ligante L1 Virgem e do ligante L1 após RTFOT. O que se observa é que não há mudanças muito significativas dos valores do Ângulo de Fase  $\delta$  quando o ligante L1 foi submetido ao intemperismo,

mas observa-se tendência à diminuição dos valores para altas temperaturas e um ligeiro aumento na região de baixas temperaturas.

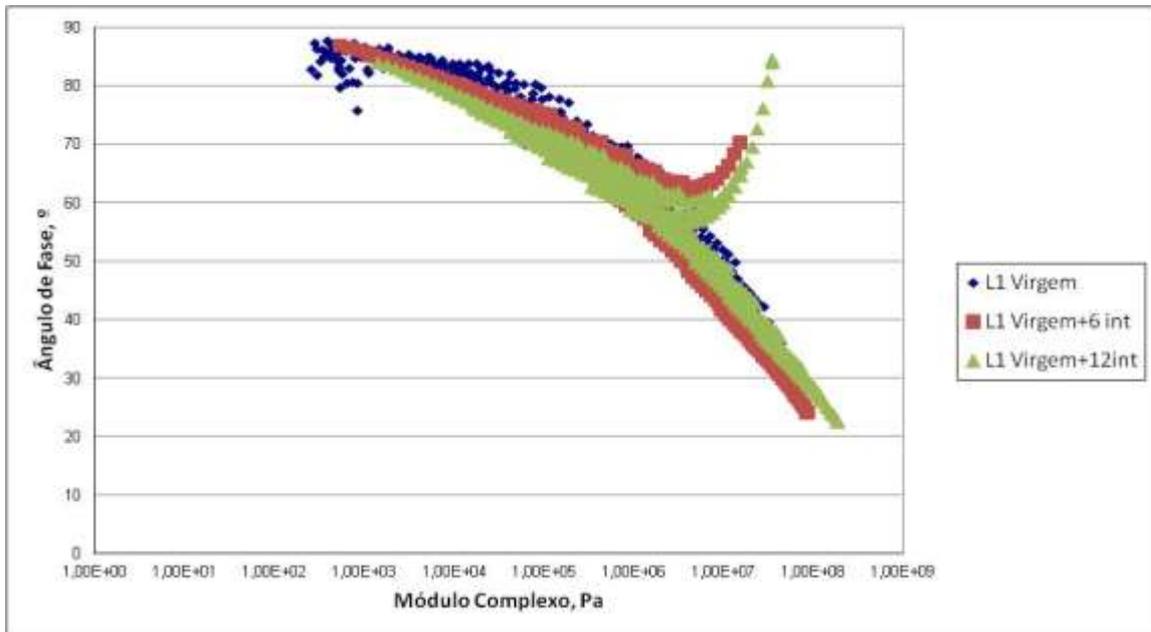


Figura 4.55 - Curva Black do ligante L1 Virgem e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

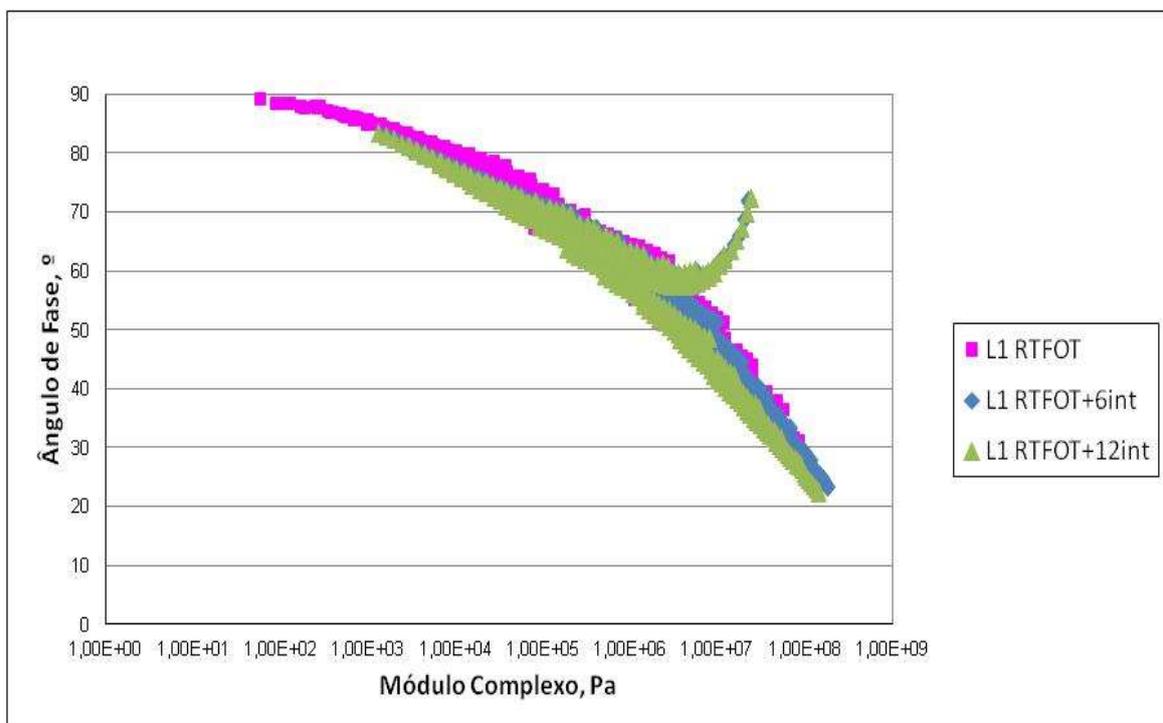


Figura 4.56 - Curva Black do ligante L1 RTFOT e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.2.2 - L2: CAP 50/70 - Procedência: BETUNEL - Convencional

A figura 4.57 mostra a Curva Black para o L2 Virgem e o L2 após condicionamento no RTFOT. O que se observa é que para o ligante L2, que é um ligante sem nenhuma modificação, a evolução do  $\delta$  se apresentou conforme esperado e citado na literatura: um ligante com comportamento viscoelástico com valores próximos a  $90^\circ$  para temperaturas altas devido à aproximação do comportamento completamente viscoso ou completa dissipação de energia em fluxo viscoso e valores próximos de  $0^\circ$  para altas temperaturas. O efeito do RTFOT provocou uma diminuição mais significativa do  $\delta$  para regiões de temperaturas intermediárias e baixas.

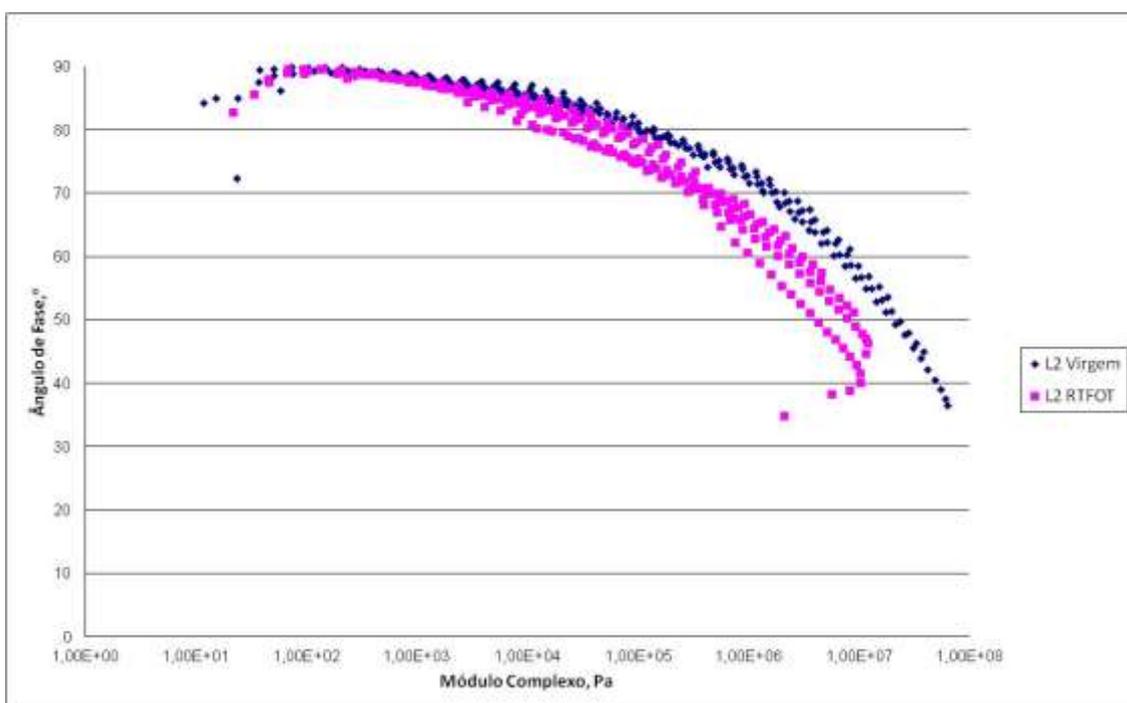


Figura 4.57 - Curva Black L2 Virgem e após RTFOT

As figuras 4.58 e 4.59 mostram as curvas Black do L2 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. Observa-se uma tendência à coincidência nas curvas de 6 meses e, ao se analisar as curvas de 12 meses, nota-se uma perfeita coincidência das mesmas, mostrando que o efeito inicial de diminuição do Ângulo de Fase  $\delta$  devido ao efeito do RTFOT ao longo de um ano equivale ao efeito quando a amostra não sofre este condicionamento.

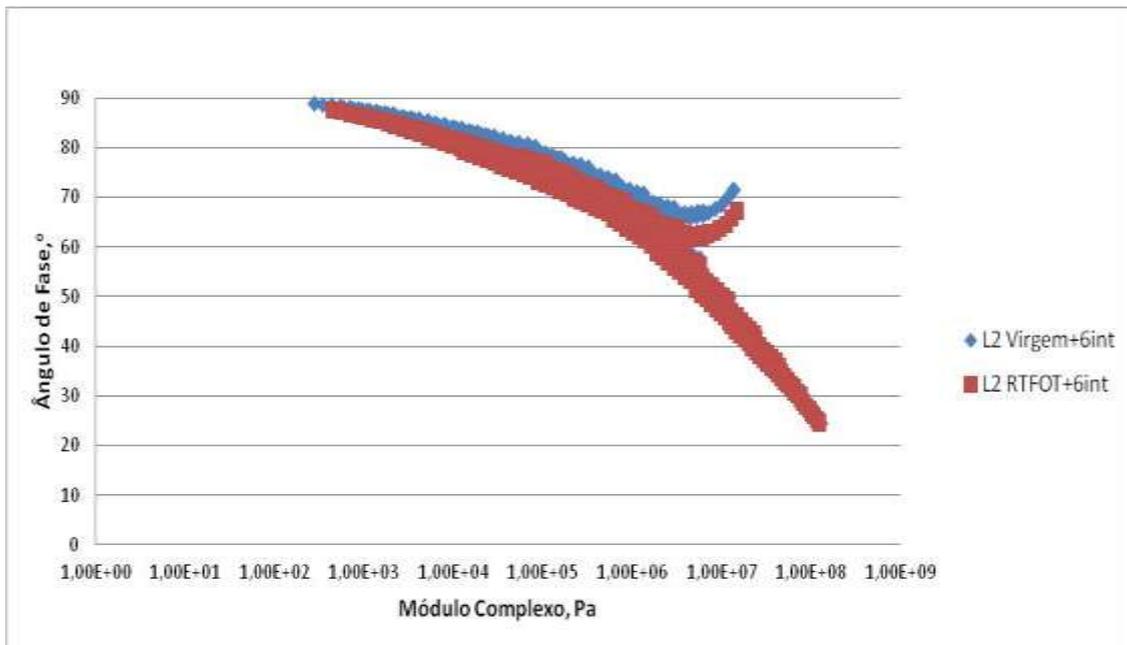


Figura 4.58 - Curva Black do ligante L2 e L2 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

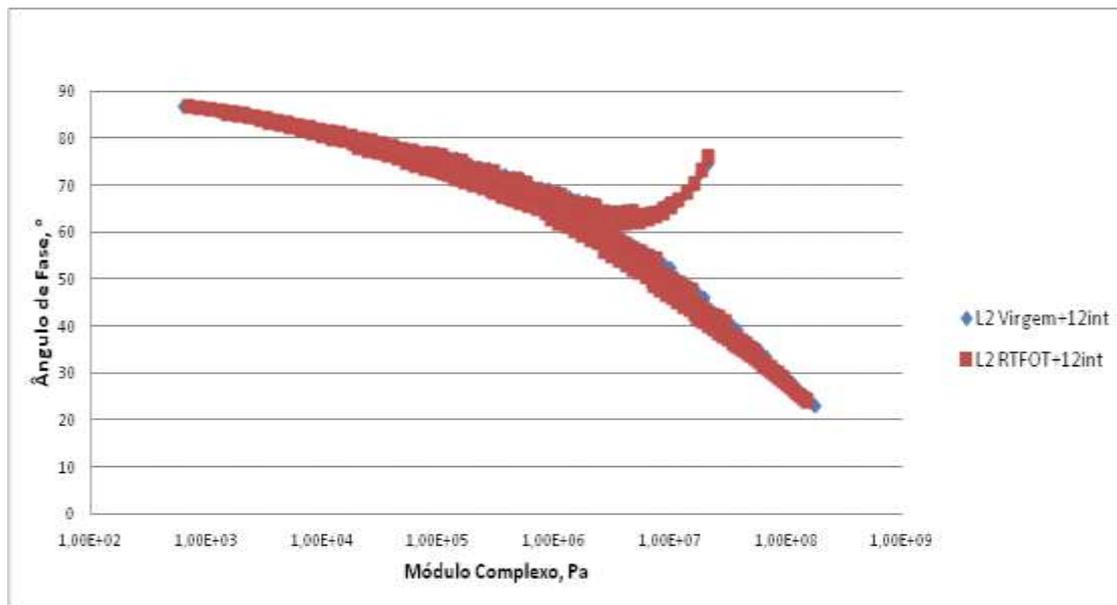


Figura 4.59 - Curva Black do ligante L2 e L2 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.60 e 4.61 mostram a evolução das curvas Black do ligante L2 Virgem e do ligante L2 após RTFOT. O que se observa nas Curvas Black do L2 Virgem é uma diminuição gradativa do Ângulo de Fase  $\delta$  ao longo de toda faixa à medida que fica exposto ao intemperismo. Já as curvas do L2 RTFOT são muito próximas levando a

entender que após modificação sofrida devido ao RTFOT o Ângulo de Fase  $\delta$  não se altera muito com a exposição ao intemperismo.

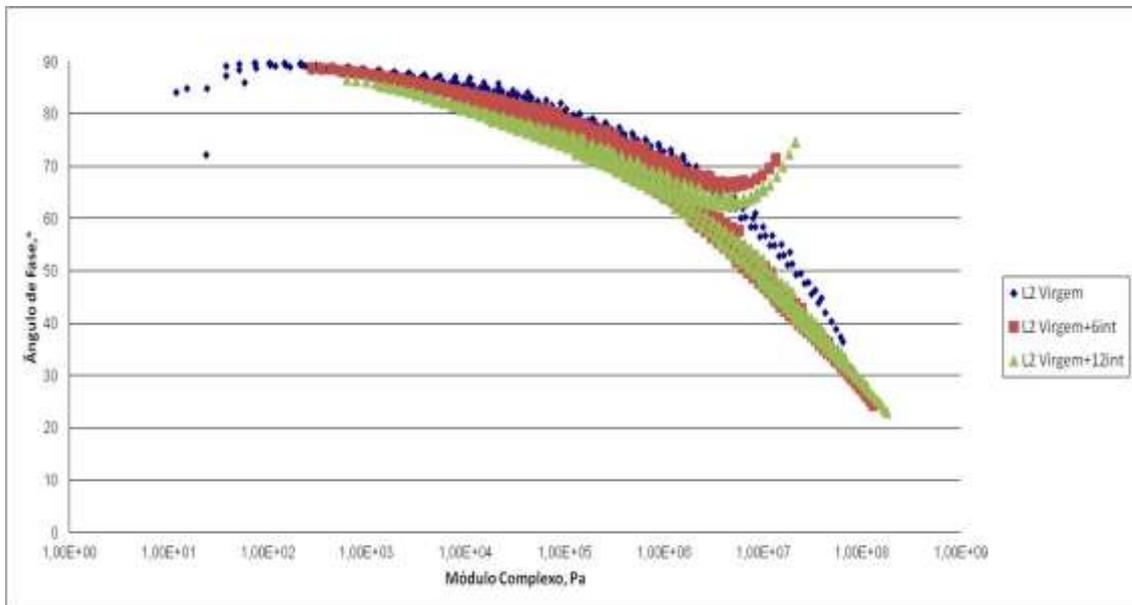


Figura 4.60 - Curva Black do ligante L2 Virgem desta pesquisa e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

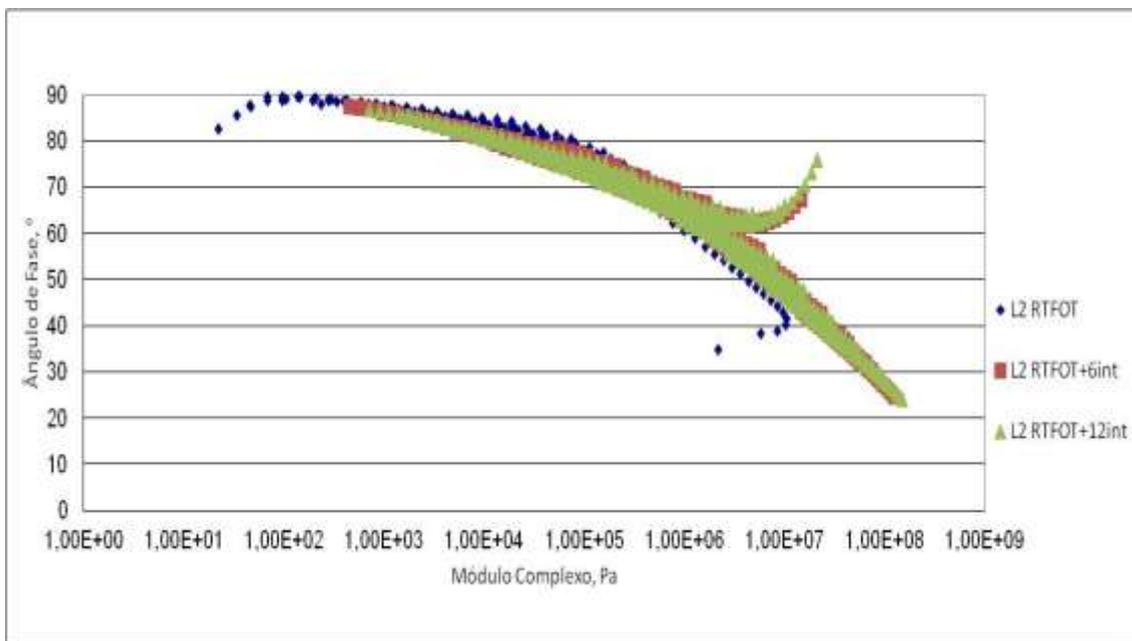


Figura 4.61- Curva Black do ligante L2 RTFOT desta pesquisa e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.2.3 - L3: CAP-E 65/90 - Procedência: IPIRANGA - Modificado com polímero SBS

A figura 4.62 mostra a Curva Black para o L3 Virgem e o L3 após condicionamento no RTFOT. O que se observa é que o ligante L3 tanto Virgem quanto após RTFOT, por ser modificado por SBS, apresenta valores de  $\delta$  inferiores a  $90^\circ$  o que comprova o trabalho da parcela Elástica, também muito comum em ligantes modificados, observa-se a formação de um platô. Esse platô significa que a componente elástica ( $G'$ ) e viscosa ( $G''$ ) do Módulo Complexo variam na mesma proporção, desta maneira o Ângulo de Fase não muda. Este platô indica que a incorporação do polímero diminuiu a susceptibilidade térmica. Comparativamente após RTFOT, o  $\delta$  diminui para baixas temperaturas e tende a aumentar para altas temperaturas.

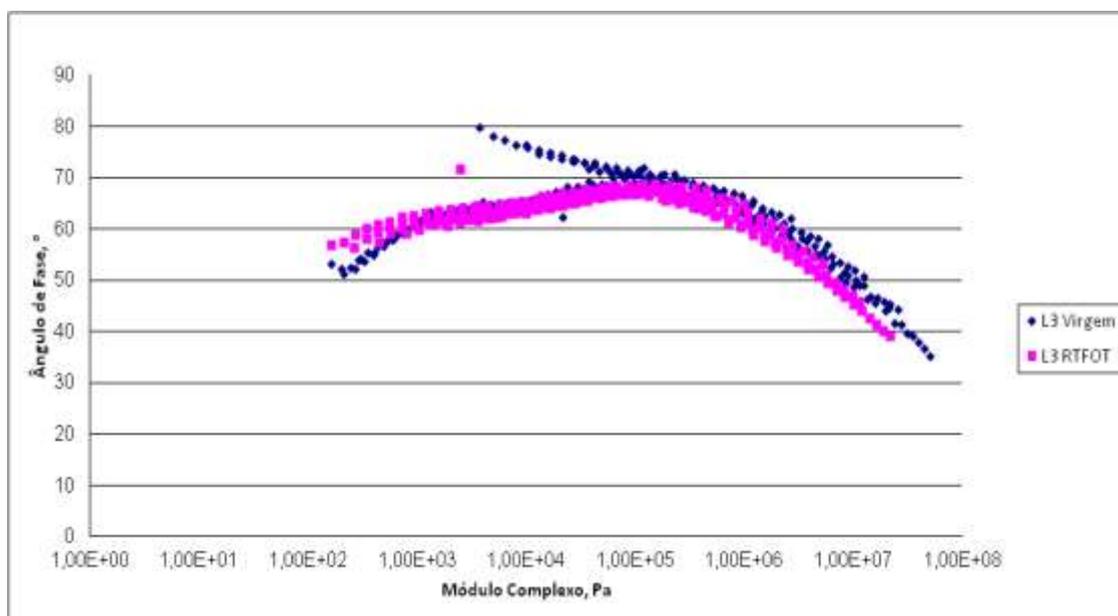


Figura 4.62 - Curva Black do ligante L3 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.63 e 4.64 mostram as curvas Black do L3 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. Observa-se a manutenção do platô e o mesmo comportamento visto nas curvas iniciais, ou seja, na curva L3 RTFOT o  $\delta$  diminui para baixas temperaturas e tende a aumentar para altas temperaturas.

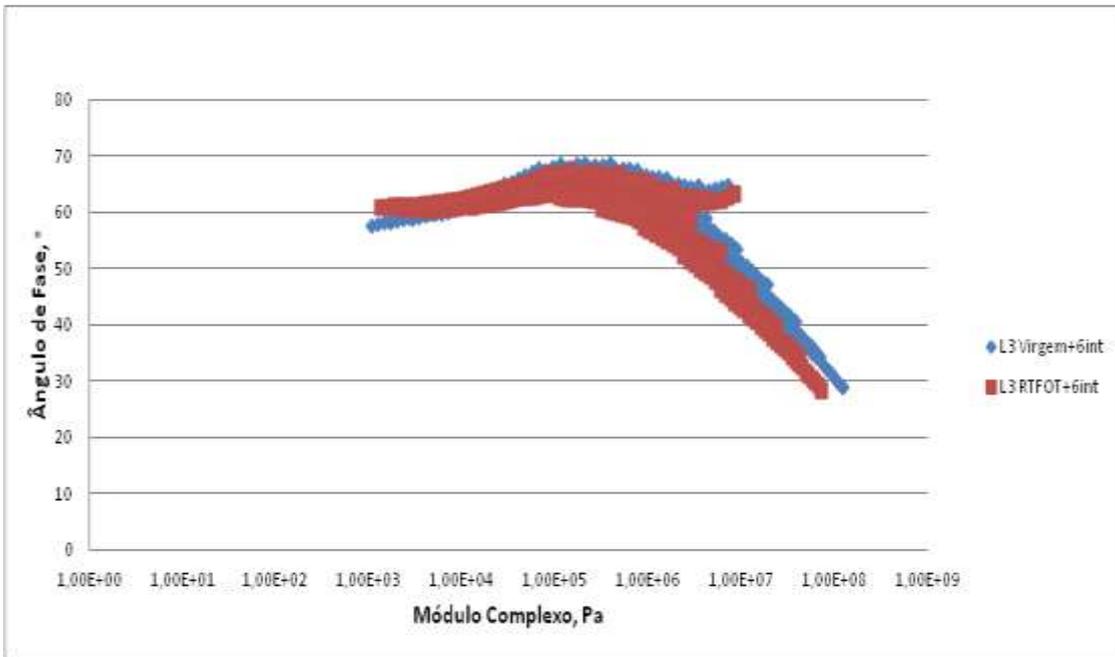


Figura 4.63 - Curva Black do ligante L3 e L3 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

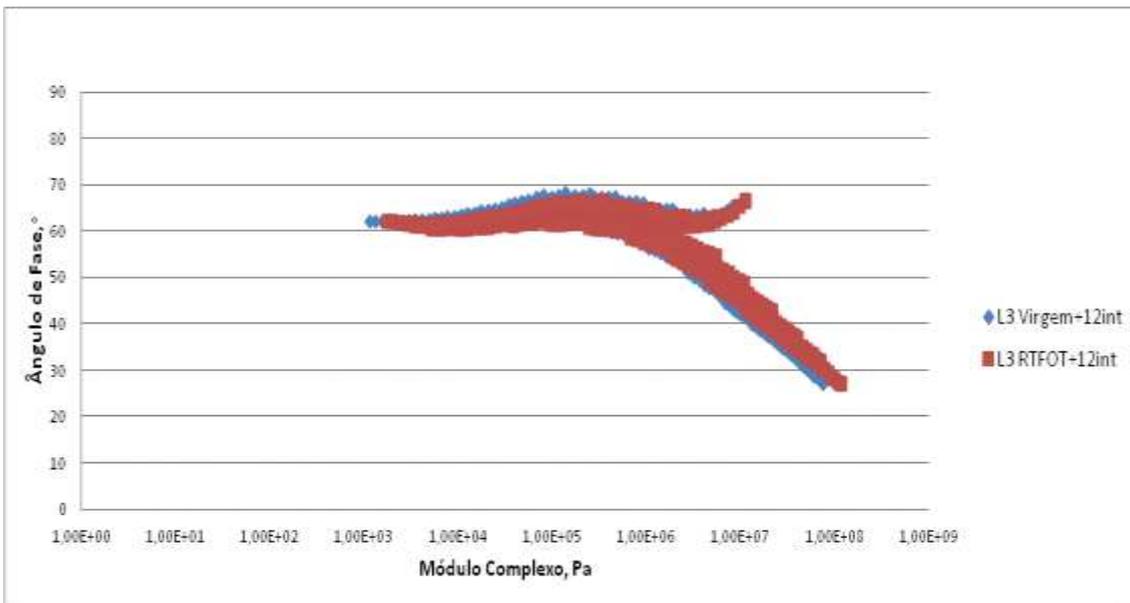


Figura 4.64 - Curva Black do ligante L3 e L3 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.65 e 4.66 mostram a evolução das curvas Black do ligante L3 Virgem e do ligante L3 após RTFOT. O que se observa nas Curvas Black do L3 Virgem é uma diminuição gradativa do Ângulo de Fase  $\delta$  para a região de baixa temperatura à medida que

fica exposto ao intemperismo e um aumento gradativo do Ângulo de Fase  $\delta$  para a região de alta temperatura. Já as curvas do L3 RTFOT são muito próximas levando a entender que após modificação sofrida devido ao RTFOT o Ângulo de Fase  $\delta$  não se altera muito com a exposição ao intemperismo, principalmente nas regiões de baixas temperaturas. Os platôs continuam evidentes ao longo do tempo, indicando a boa interação do polímero ao ligante base.

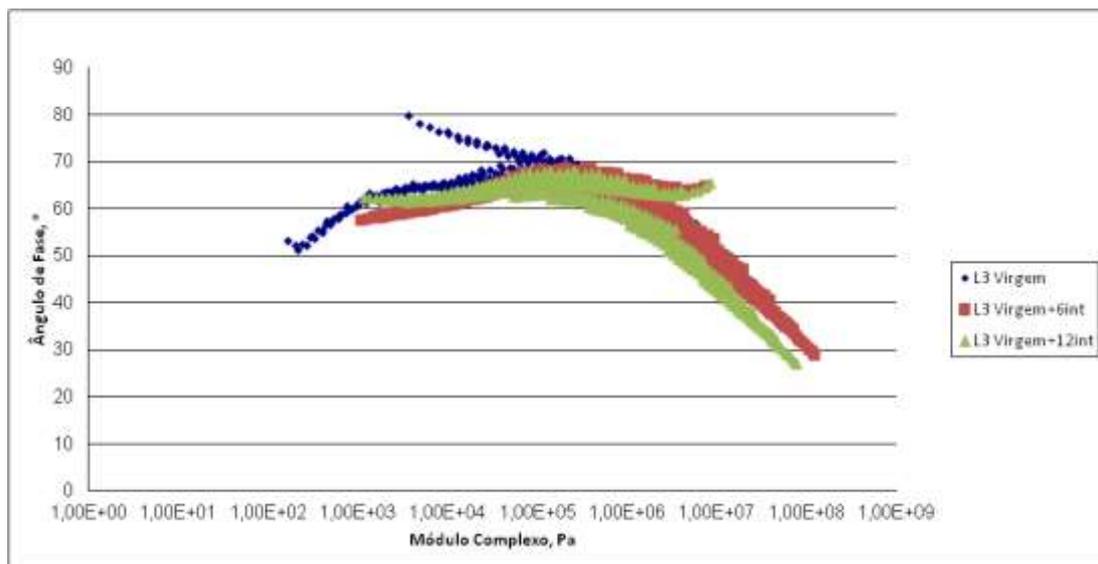
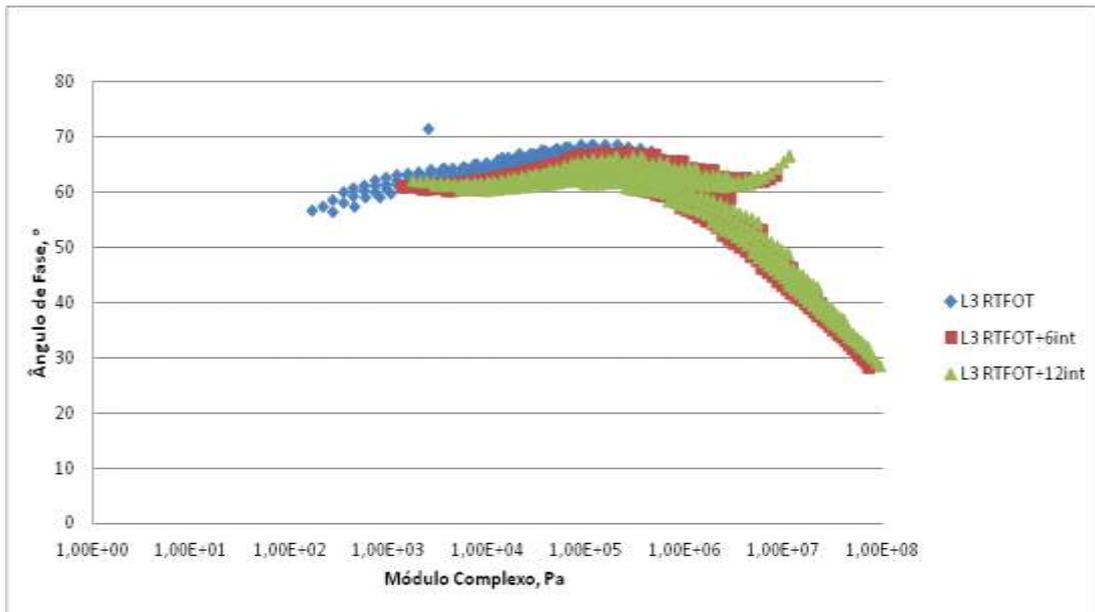


Figura 4.65 - Curva Black do ligante L3 Virgem e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa



Fig

ura 4.66 - Curva Black do ligante L3 RTFOT e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.2.4 - L4: CAP-AB 8 - Procedência: GRECA - Modificado com borracha de pneu moída

A figura 4.67 mostra a Curva Black para o L4 Virgem e o L4 após condicionamento no RTFOT. O que se observa é que o ligante L4 tanto Virgem quanto após RTFOT, assim como aconteceu com o ligante L3, apresenta valores  $\delta$  inferiores a  $90^\circ$  o que comprova a eficiência da parcela Elástica. Observa-se a formação de um platô, também muito comum em ligantes modificados por borracha de pneus. Esse platô significa que a componentes elástica ( $G'$ ) e viscosa ( $G''$ ) do Módulo Complexo variam na mesma proporção, desta maneira o Ângulo de Fase não muda. Porém, diferente do L3, o platô formado no L4 está restrito a uma faixa de temperatura menor. Comparativamente, após RTFOT, o  $\delta$  diminui para altas temperaturas e se mantém para baixas temperaturas.

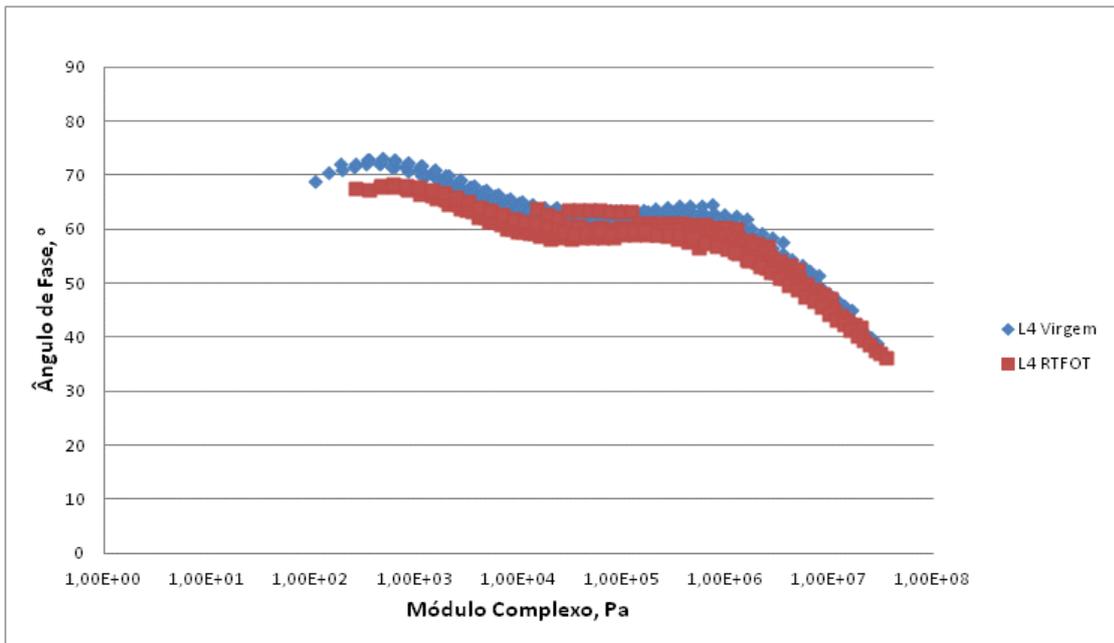


Figura 4.67 - Curva Black do ligante L4 Virgem e após RTFOT desta pesquisa

As figuras 4.68 e 4.69 mostram as curvas Black do L4 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. Observa-se a manutenção do platô em ambas as curvas e na curva do L4 RTFOT+6int o  $\delta$  diminui para temperaturas altas a intermediárias e tende a aumentar para baixas temperaturas. Nas curva relacionadas a 12 meses de intemperismo, nota-se uma diminuição do Ângulo de Fase em toda a faixa para a amostra que foi condicionada no RTFOT.

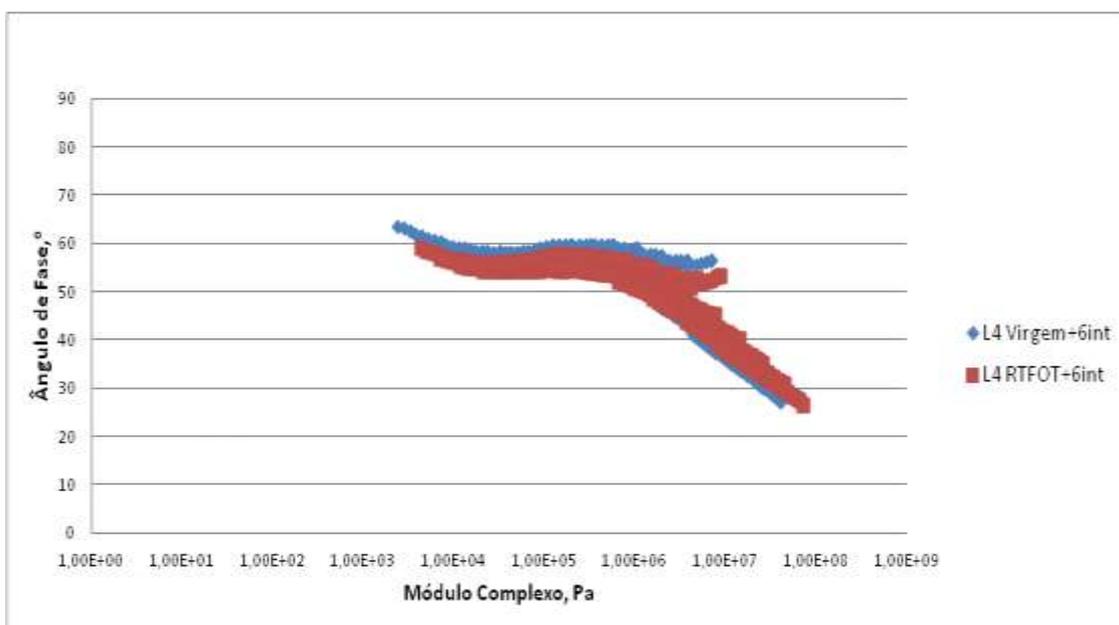


Figura 4.68 - Curva Black do ligante L4 e L4 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

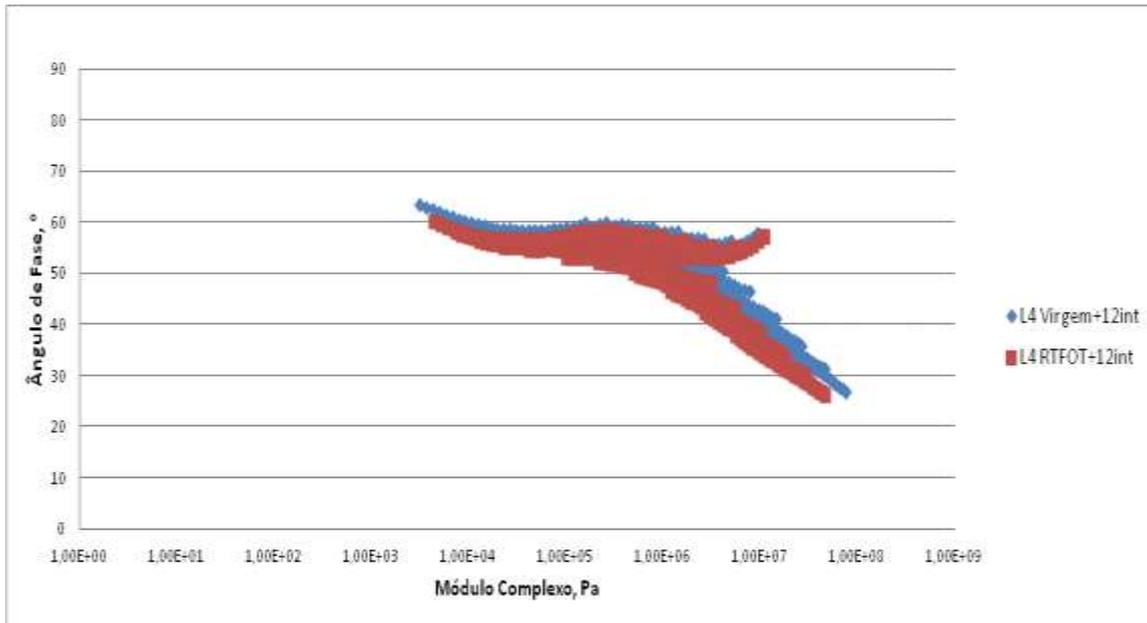


Figura 4.69 - Curva Black do ligante L4 e L4 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.70 e 4.71 mostram a evolução das curvas Black do ligante L4 Virgem e do ligante L4 após RTFOT e após os dois tempos de intemperismo. O que se observa nas Curvas Black do L4 Virgem é uma diminuição gradativa do Ângulo de Fase  $\delta$  para a região de baixa temperatura à medida que fica exposto ao intemperismo durante 6 meses. Após 12 meses percebe-se um leve aumento quanto se trata da exposição de 12 meses e também uma diminuição do Ângulo de Fase  $\delta$  para a região de alta temperatura. Já as curvas do L4 RTFOT são muito próximas, mas nota-se um ligeiro decréscimo do valor do Ângulo de Fase  $\delta$  para toda a faixa de temperatura. Os platôs continuam evidentes ao longo do tempo, indicando a boa dispersão dos grânulos de borracha no ligante base.

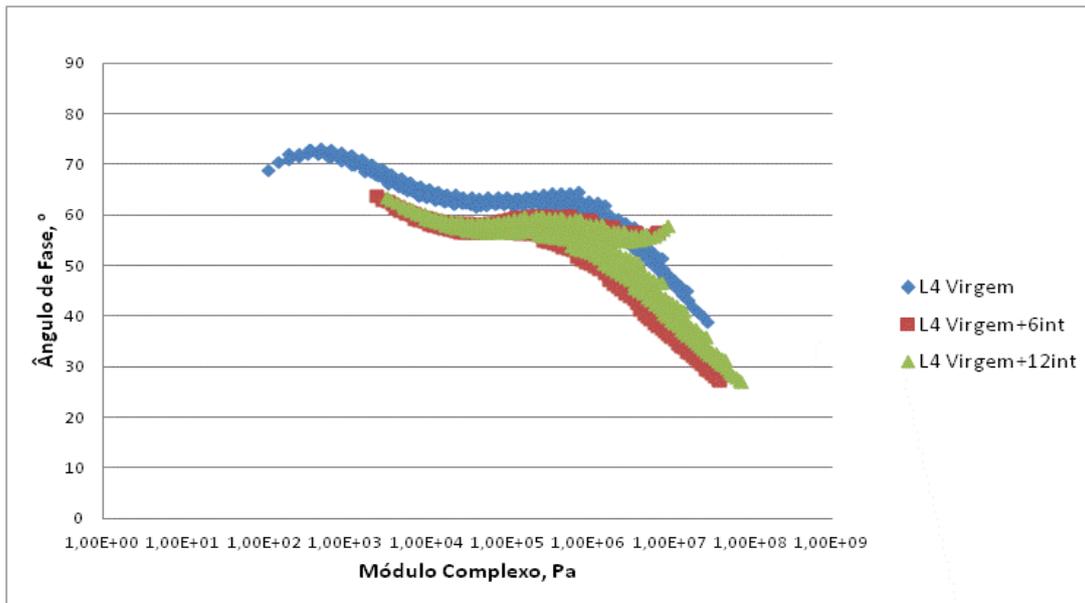
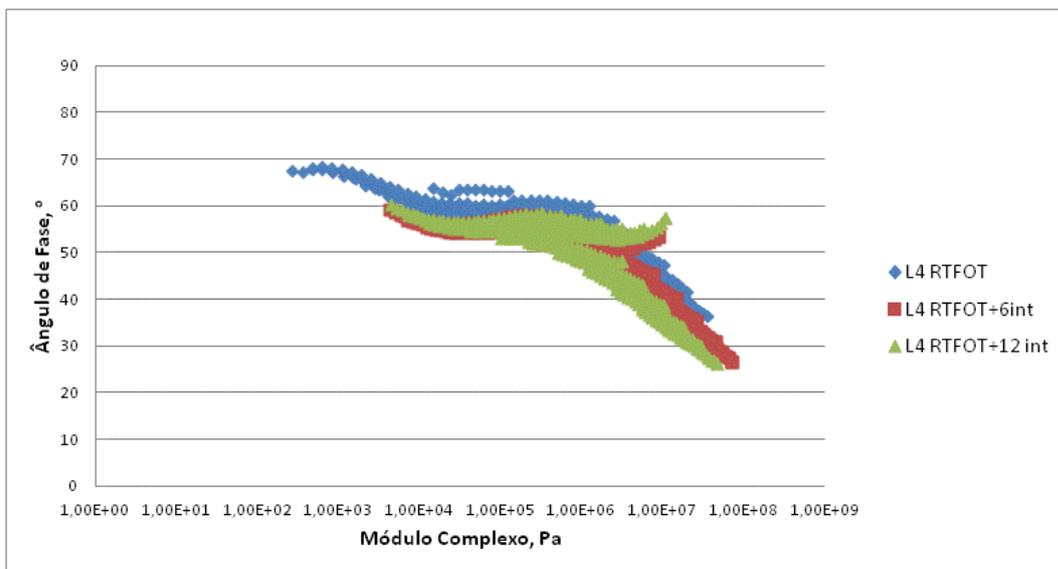


Figura 4.70 - Curva Black do ligante L4 Virgem e e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa



a 4.71 - Curva Black do ligante L4 RTFOT e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.2.5 - L5: CAP PG 70-16 - Procedência: BETUNEL - Modificado com TLA

A figura 4.72 mostra a Curva Black para o L5 Virgem e o L5 após condicionamento no RTFOT. O que se observa é que para o ligante L5, assim como aconteceu com os ligantes L1 e L2, apresenta valores  $\delta$  próximos a  $90^\circ$  a altas temperaturas. Comparativamente a curva Black do Ligante após RTFOT apresentou comportamento bem distinto, para distintas regiões

apresentando uma descontinuidade: menores ângulos de fase a baixas temperaturas e maiores ângulos de fase a altas temperaturas em relação ao ligante virgem. Essa descontinuidade também é vista no ligante virgem, mas bem menos acentuada.

As figuras 4.73 e 4.74 mostram as curvas Black do L5 Virgem e condicionado por RTFOT associado ao envelhecimento causado pelas condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro durante, respectivamente, 6 e 12 meses. Observa-se que as curvas de 6 meses de intemperismo são praticamente coincidentes. Nas curvas relacionadas a 12 meses de intemperismo, nota-se que para amostra L5 RTFOT houve uma diminuição do Ângulo de Fase para regiões de altas temperaturas e um aumento nas regiões de baixas temperaturas.

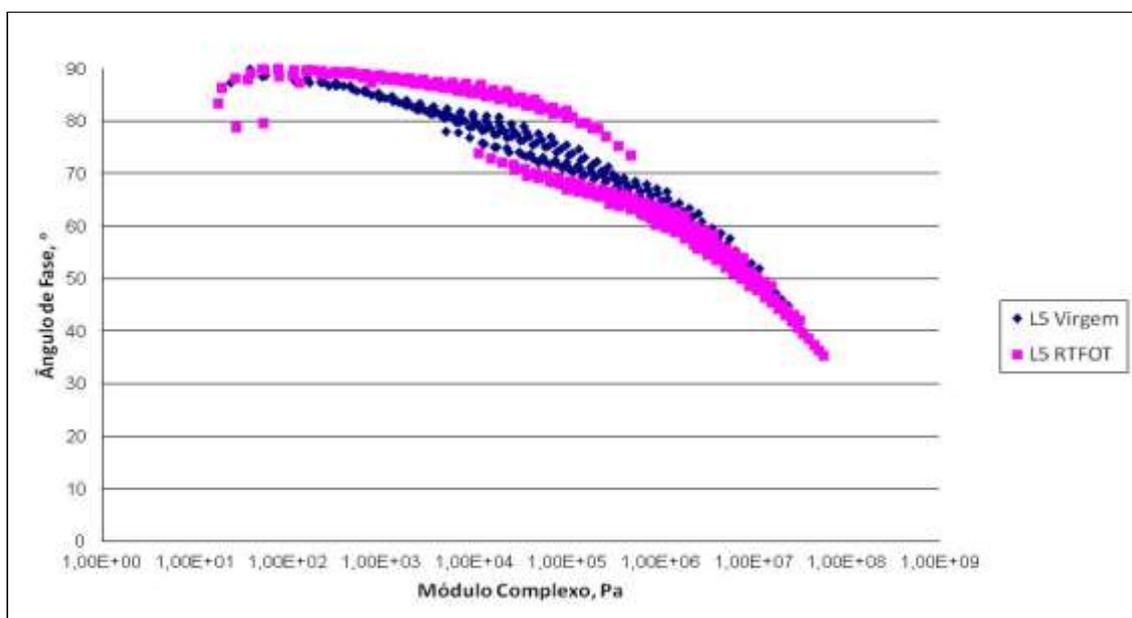


Figura 4.72 - Curva Black do ligante L5 Virgem após RTFOT desta pesquisa

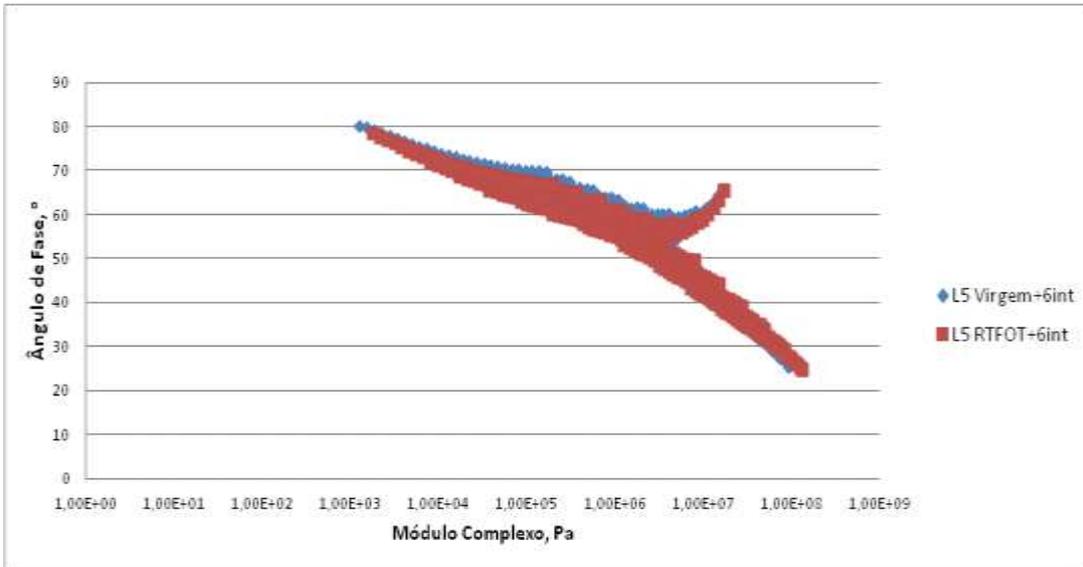


Figura 4.73 - Curva Black do ligante L4 e L4 RTFOT após 6 meses de intemperismo desta pesquisa

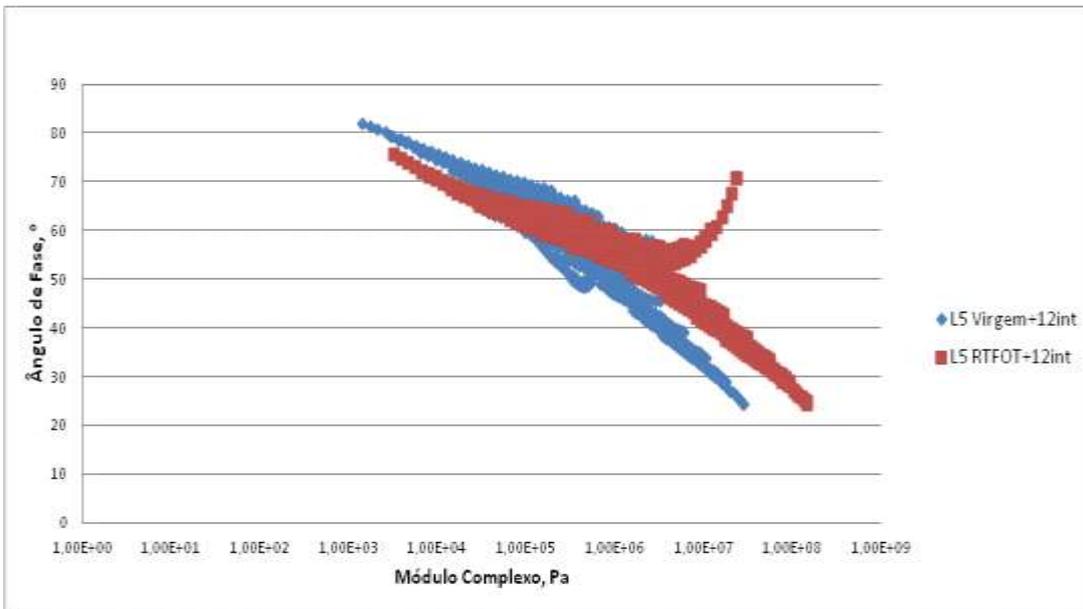


Figura 4.74 - Curva Black L4 e L4 RTFOT após 12 meses de intemperismo desta pesquisa

As figuras 4.75 e 4.76 mostram a evolução das curvas Black do ligante L5 Virgem e do ligante L5 após RTFOT e após os dois períodos de intemperismo. O que se observa nas Curvas Black do L5 Virgem é uma diminuição gradativa do Ângulo de Fase  $\delta$  para toda a faixa de temperatura. Já nas curvas do L5 RTFOT nota-se uma diminuição do valor

do Ângulo de Fase  $\delta$  para a faixa alta a intermediária temperatura e uma tendência à convergência na região de baixa temperatura.

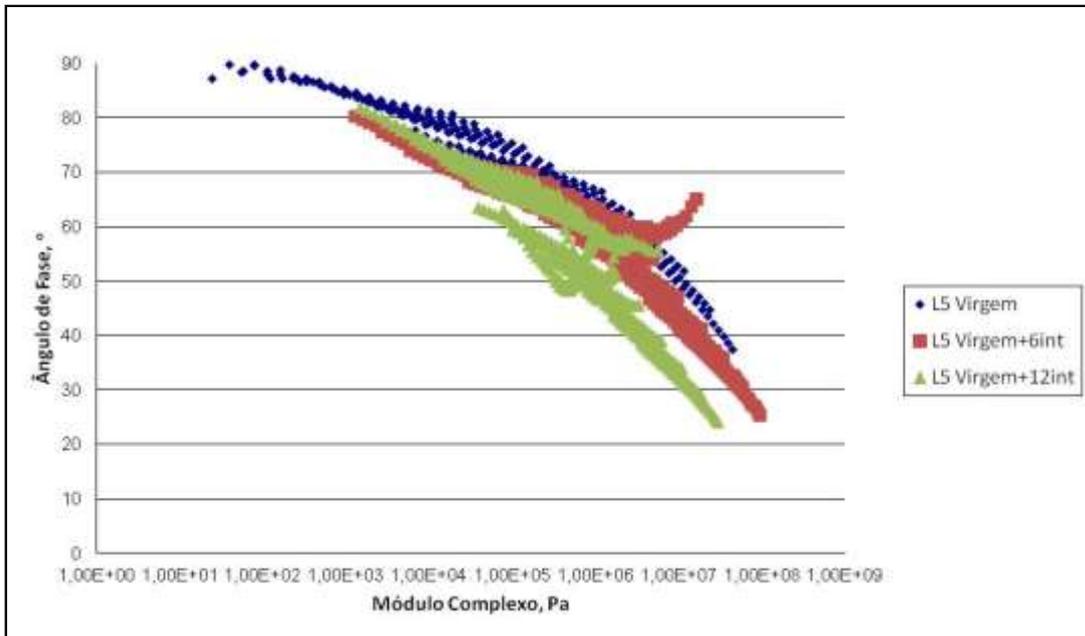


Figura 4.75 - Curva Black do ligante L5 Virgem e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

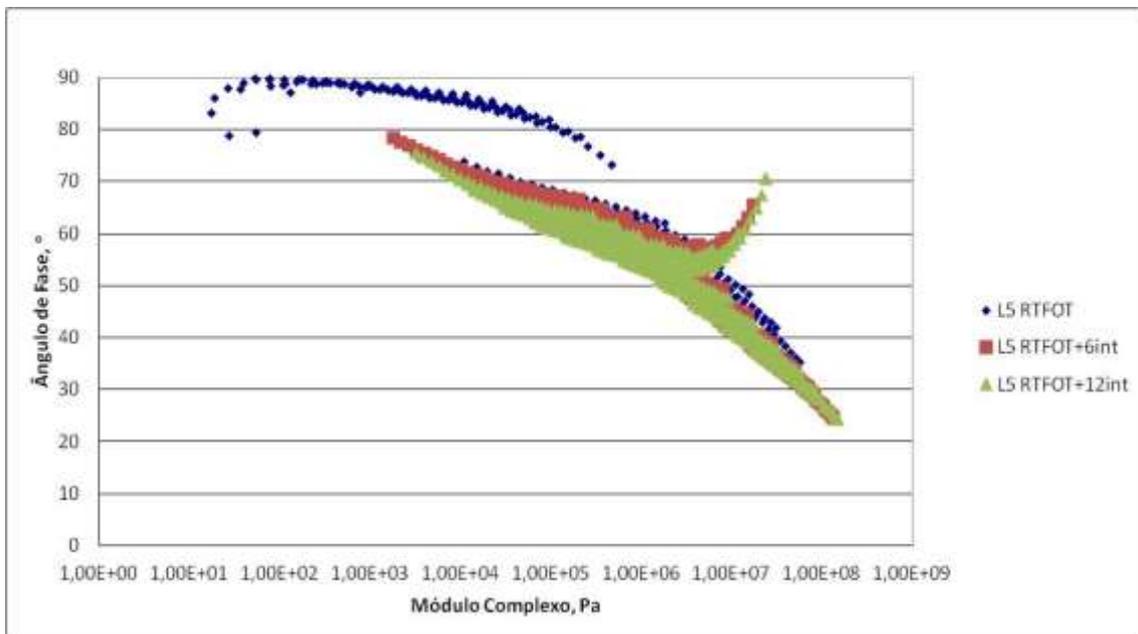


Figura 4.76 - Curva Black do ligante L5 RTFOT e após os dois períodos de intemperismo desta pesquisa

#### 4.6.2.6 - Análise conjunta das Curvas Black dos cinco ligantes desta pesquisa:

As figuras 4.77 a 4.82 mostram, respectivamente, as Curvas Black de todos os cinco ligantes estudados na condição Virgem, após RTFOT, Virgem + 6 meses de intemperismo, RTFOT + 6 meses de intemperismo, Virgem + 12 meses de intemperismo, RTFOT + 12 meses de intemperismo.

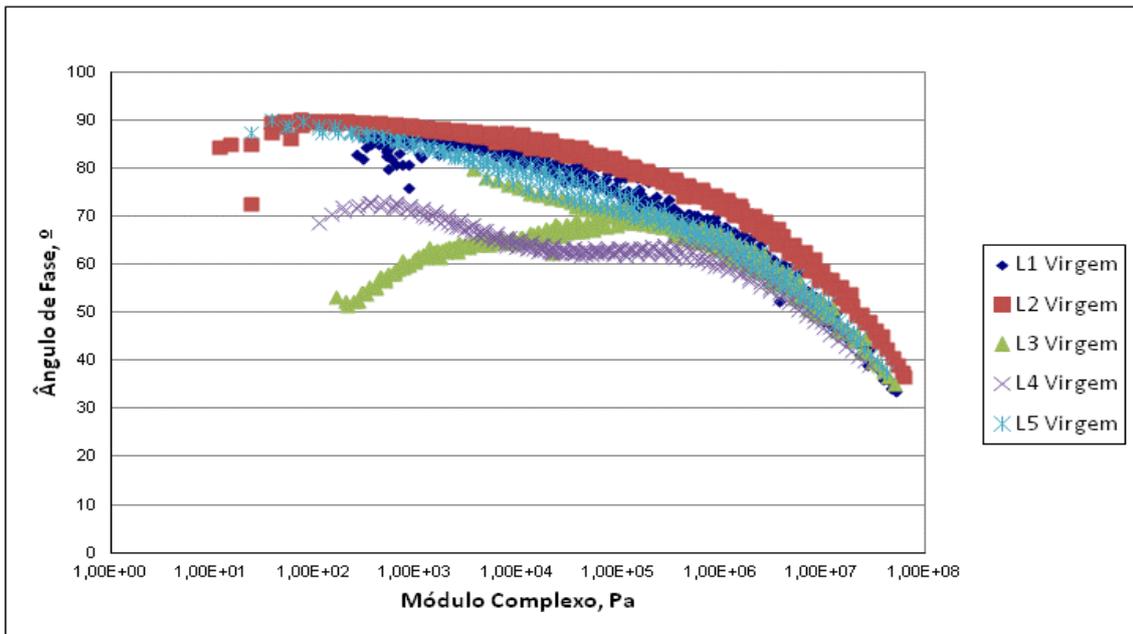


Figura 4.77 - Curva Black de todos os ligantes Virgem desta pesquisa

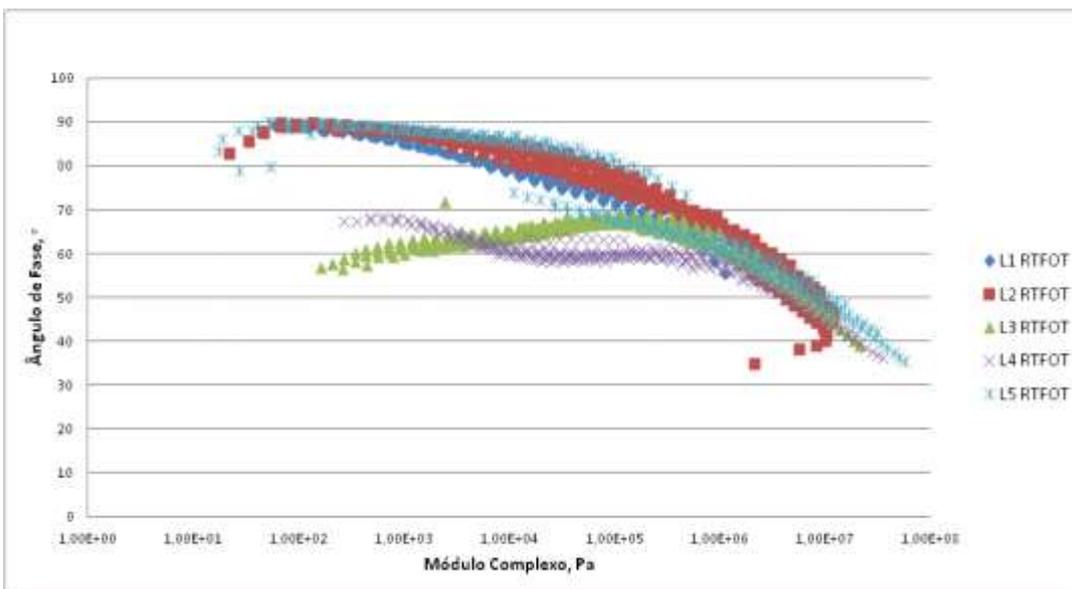


Figura 4.78 - Curva Black de todos os ligantes após RTFOT desta pesquisa

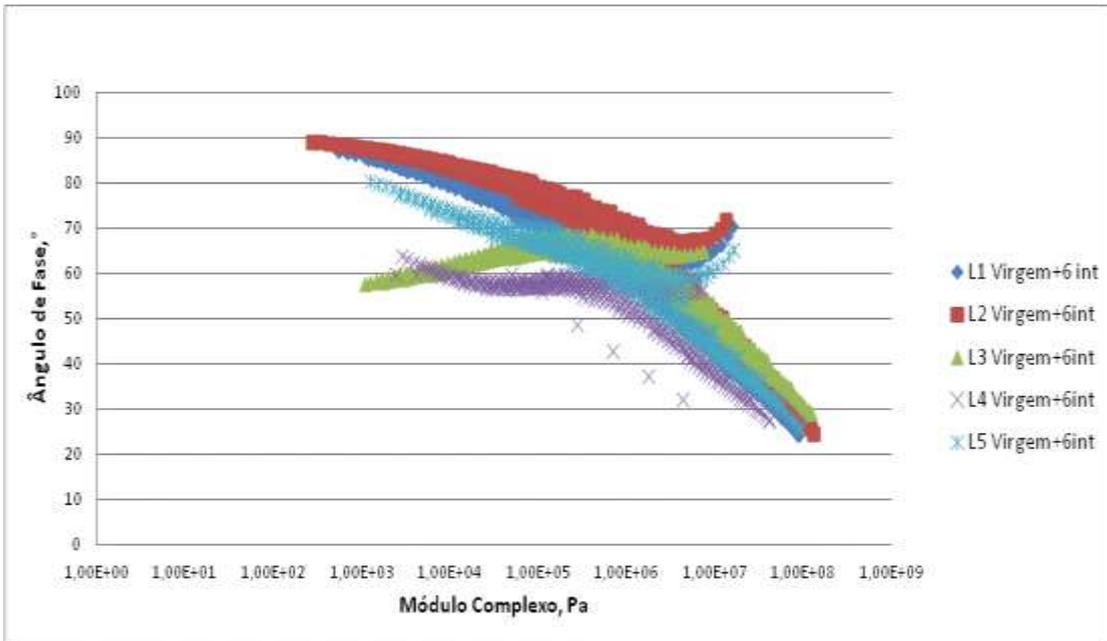


Figura 4.79 - Curva Black de todos os ligantes Virgem + 6 meses de intemperismo desta pesquisa

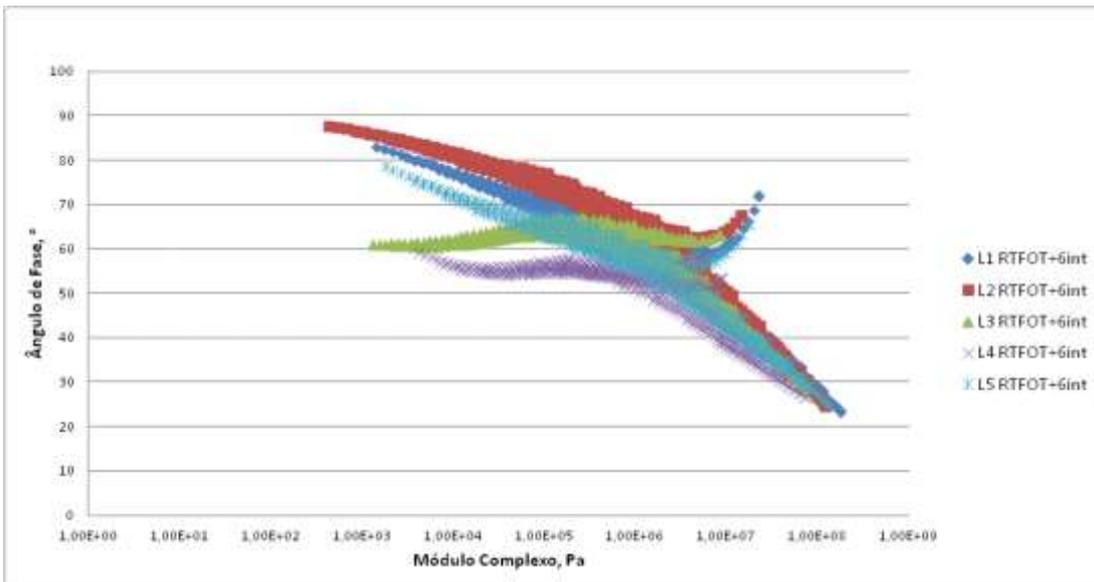


Figura 4.80 - Curva Black de todos os ligantes RTFOT + 6 meses de intemperismo desta pesquisa

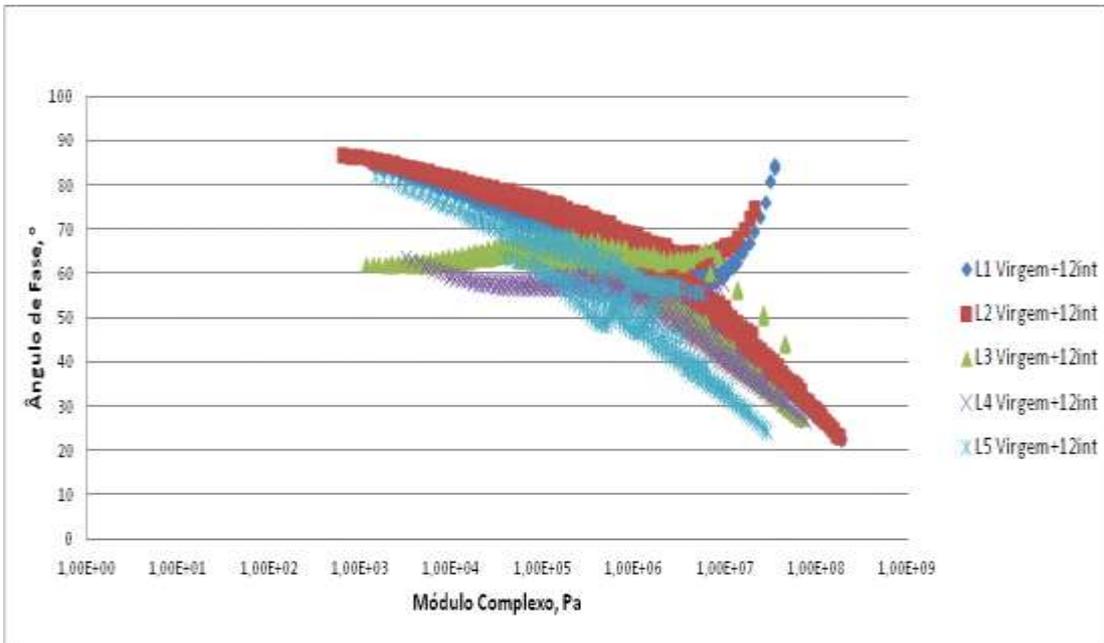


Figura 4.81 - Curva Black de todos os ligantes Virgem + 12 meses de intemperismo desta pesquisa

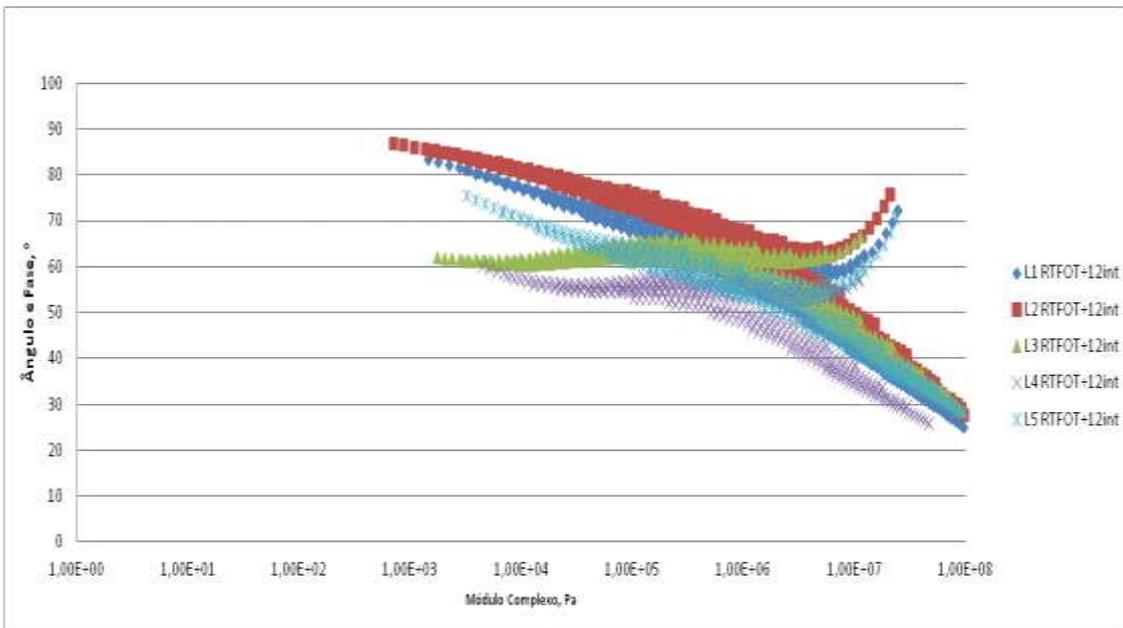


Figura 4.82 - Curva Black de todos os ligantes RTFOT + 12 meses de intemperismo desta pesquisa

A partir das figuras 4.77 a 4.82 observa-se:

- O Ângulo de Fase  $\delta$  dos ligantes modificados L3 e L4 continuam menores que os valores encontrados para os não modificados mesmo com a exposição ao tempo. O ligante L5 modificado com TLA também apresenta valores menores de ( $\delta$ ), quando comparado com L1 e L2.
- Os platôs, que são características das curvas Black dos ligantes modificados por polímeros também se mantiveram com o passar do tempo, indicando a boa interação entre o asfalto base e o modificador polimérico. Observa-se que o platô do L3 é maior que o platô do L4 podendo indicar a maior estabilidade do polímero no ligante L3.
- O ligante L3 se mantém como o mais elástico até as observações de 6 meses de intemperismo. Para tempo de exposição de 12 meses de intemperismo, há uma troca e o L4 passa a ser o de melhor comportamento elástico dado pelo menor valor de ( $\delta$ ), isso se refletirá na prática em maior resistência à deformação permanente.
- Observa-se uma tendência à convergência das curvas para baixas temperaturas no início do experimento. Com o passar do tempo as curvas tendem a se afastar principalmente as amostras que foram condicionadas no RTFOT, ou seja, pode-se inferir que o efeito do envelhecimento a curto prazo tem maior influência no comportamento dos ligantes a baixas temperaturas, que são relacionadas com a resistência aos trincamentos.

#### **4.7 - Análise conjunta dos resultados para cada um dos 5 ligantes desta pesquisa**

As tabelas 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 apresentam um resumo dos resultados obtidos através das técnicas de FTIR, RMN, AFM, presença de metais e DSR.

Também são apresentadas variações no Módulo Cross Over ( $G^*_c$ ) que vem a ser o ponto onde a resposta da parte viscosa do ligante é igual à da parte elástica ( $G' = G''$ ), conforme figura 4.83, segundo UNDERWOOD, S. *et al.* (2014). Na pesquisa de UNDERWOOD, S. *et al.* (2014) com o envelhecimento devido à oxidação, houve uma

diminuição do valor do Módulo Cross Over ( $G_c^*$ ), que também está relacionada com alterações de parâmetros químicos como o teor de Carbonilas.

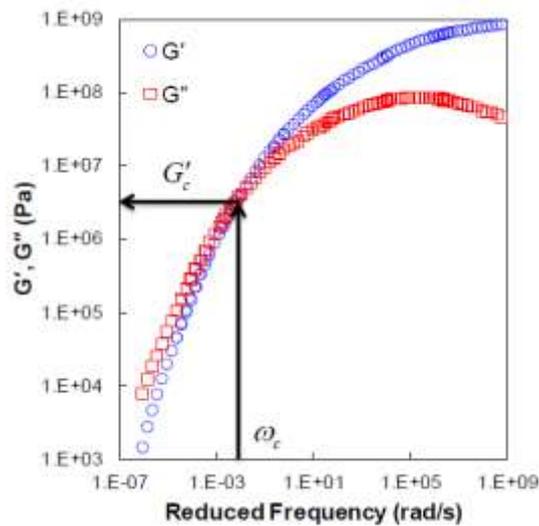


Figura 4.83 - Esquema de interpretação do Módulo Cross Over ( $G_c^*$ )  
(UNDERWOOD, S. *et al.*, 2014)

Entretanto a obtenção dos valores exatos do Módulo Cross Over ( $G_c^*$ ) ainda é uma questão que vem sendo pesquisada visto que cada ponto da curva Black é na verdade uma “nuvem de pontos”, como mostra a figura 4.84. Por isso vários modelos já foram propostos como o de Christensen-Anderson-Marasteanu Model (CA Model) e também o Modified CA Model, porém ainda sem uma correlação boa com os resultados reais (FARRAR, 2013).

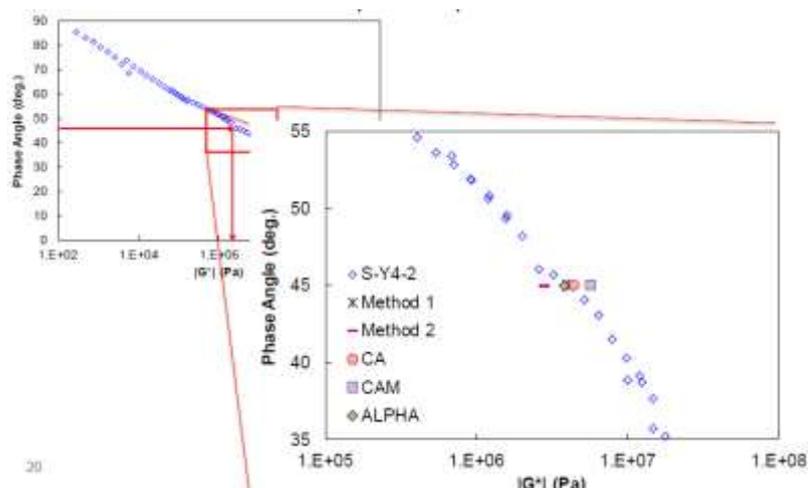


Figura 4.84 - Esquema de comparação do Espaço Black (UNDERWOOD, S. *et al.*, 2014).

Tabela 4-12 - Resumo dos resultados do ligante L1 desta pesquisa

	<b>Virgem (1)</b>	<b>RTFOT (2)</b>	<b>Virgem+12 int (3)</b>	<b>RTFOT +12 int (4)</b>
<b>Carbonilas</b>	ND*	1,8	ND*	7,2
<b>RMN</b>				
R, %	0,2	-	0,1	0,1
C <sub>arom</sub> total, %	27,4	-	30,1	29,6
H <sub>arom</sub> total, %	5,8	-	6,3	4
H <sub>a</sub> , %	14,2	-	11,5	9,9
ISA <sup>**</sup> , %	4,7	-	4,7	7,4
<b>Elementos</b>				
Fe (mg/Kg)	9,1	-	-	-
V(mg/Kg)	43	-	-	-
Ni (mg/Kg)	37	-	-	-
S (%)	0,8	-	-	-
<b>AFM</b>				
Topografia (observação quanto à presença dos “bees”)	“bee”	“bee” maior	“bee” maior	“bee” maior + mais agregados
Aumento da adesão	6		-	
Aumento da rigidez	12		-	
<b>Curva Mestra - DSR</b>				
G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	3,23E+03	1,49E+04	1,02E+05	6,64E+04
G* 10 <sup>3</sup> Hz, Pa	4,38E+07	7,12E+07	1,26E+08	8,34E+07
Varição de G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	1,17E+04 (2-1)		9,88E+04 (3-1)	5,15E+04 (4-2)
Varição de G*10 <sup>3</sup> Hz, Pa	2,74E+07 (2-1)		8,22E+07 (3-1)	1,22E+07 (4-2)
<b>Espaco Black - DSR</b>				
G*c δ=45° (G`=G``), Pa	1,67E+07	2,1E+07	1,60E+07	9,88E+06
Varição de G*c δ=45° (G`=G``), Pa	4,30E+06 (2-1)		-7,00E+05 (3-1)	-1,11E+07 (4-2)

ND\* = Não Detectado ISA\*\* = Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Tabela 4-13 - Resumo dos resultados do ligante L2 desta pesquisa

	<b>Virgem (1)</b>	<b>RTFOT (2)</b>	<b>Virgem+12 int (3)</b>	<b>RTFOT +12 int (4)</b>
<b>Carbonilas</b>	ND*	3,5	5,3	31
<b>RMN</b>				
R, %	0,1	-	0,3	0,1
C <sub>arom</sub> total, %	28,3	-	28,9	29,5
H <sub>arom</sub> total, %	5,7	-	6,0	5,7
H <sub>a</sub> , %	12,7	-	25,5	11,4
ISA*, %	4,9	-	4,8	5,1
<b>Elementos</b>				
Fe (mg/Kg)	7,1	-	-	-
V(mg/Kg)	50	-	-	-
Ni (mg/Kg)	32	-	-	-
S (%)	0,92	-	-	-
<b>AFM</b>				
Topografia (observação quanto à presença dos "bees")	"bee"	"bee" maior	"bee" maior	"bee" maior + mais agregados
Aumento da adesão	15		-	
Aumento da rigidez	16		-	
<b>Curva Mestra - DSR</b>				
G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	2,33E+03	2,15E+03	4,22E+04	2,99E+04
G* 10 <sup>3</sup> Hz, Pa	6,0E+07	2,00E+06	1,16E+08	9,55E+07
Variação de G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	-1,80E+02 (2-1)		3,99E+04 (3-1)	2,78E+04 (4-2)
Variação de G*10 <sup>3</sup> Hz, Pa	-5,80E+07 (2-1)		5,60E+07 (3-1)	9,35E+07 (4-2)
<b>Espaco Black - DSR</b>				
G*c δ=45° (G'=G''), Pa	3,06E+07	7,15E+06	1,75E+07	1,49E+07
Variação de G*c δ=45° (G'=G''), Pa	-2,35E+07 (2-1)		-1,31E+07 (3-1)	7,85E+06 (4-2)

ND\* = Não Detectado ISA\*\* = Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Tabela 4.14 - Resumo dos resultados do ligante L3 desta pesquisa

	<b>Virgem (1)</b>	<b>RTFOT (2)</b>	<b>Virgem+12 int (3)</b>	<b>RTFOT +12 int (4)</b>
<b>Carbonilas</b>	1,4	2,1	1,6	5,3
<b>RMN</b>				
R, %	0,2	-	0,2	0,2
C <sub>arom</sub> total, %	30,3	-	31,7	33,6
H <sub>arom</sub> total, %	6,9	-	6,6	6,6
H <sub>a</sub> , %	16,8	-	14,0	14,2
ISA*, %	4,3	-	4,8	5,0
<b>Elementos</b>				
Fe (mg/Kg)	9,0	-	-	-
V(mg/Kg)	44	-	-	-
Ni (mg/Kg)	30	-	-	-
S (%)	1,07	-	-	-
<b>AFM</b>				
Topografia (observação quanto à presença dos “bees”)	“bee”	“bee” maior	“bee”	“bee” + poucos agregados
Aumento da adesão	35		-	
Aumento da rigidez	1		-	
<b>Curva Mestra - DSR</b>				
G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	5,30E+03	2,00E+03	1,83E+04	3,13E+04
G* 10 <sup>3</sup> Hz, Pa	4,00E+07	1,87E+07	4,65E+07	7,21E+07
Varição de G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	-3,30E+03 (2-1)		1,30E+04 (3-1)	2,93E+04 (4-2)
Varição de G*10 <sup>3</sup> Hz, Pa	-2,130E+07 (2-1)		6,560E+06 (3-1)	5,34E+07 (4-2)
<b>Espaco Black - DSR</b>				
G*c δ=45° (G`=G``), Pa	1,90E+07	9,95E+06	8,70E+06	1,54E+07
Varição de G*c δ=45° (G`=G``), Pa	-9,05E+06 (2-1)		-1,03E+07 (3-1)	5,45E+06 (4-2)

ND\* = Não Detectado ISA\*\* = Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Tabela 4.15 - Resumo dos resultados do ligante L4 desta pesquisa

	<b>Virgem (1)</b>	<b>RTFOT (2)</b>	<b>Virgem+12 int (3)</b>	<b>RTFOT +12 int (4)</b>
<b>Carbonilas</b>	ND*	2,2	ND*	6,8
<b>RMN</b>				
R, %	0,1	-	0,2	0,2
C <sub>arom</sub> total, %	27,9	-	29,7	40,4
H <sub>arom</sub> total, %	5,7	-	6,7	6,3
H <sub>a</sub> , %	13,2	-	16,8	15,7
ISA*, %	4,9	-	4,4	6,4
<b>Elementos</b>				
Fe (mg/Kg)	7,1	-	-	-
V(mg/Kg)	52	-	-	-
Ni (mg/Kg)	36	-	-	-
S (%)	0,97	-	-	-
<b>AFM</b>				
Topografia (observação quanto à presença dos “bees”)	“bee”	Mais “bee” menores	“bee”	“bee” menores +dispersos
Aumento da adesão	26		-	
Aumento da rigidez	30		-	
<b>Curva Mestra - DSR</b>				
G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	4,56E+03	1,09E+04	3,66E+04	3,21E+07
G* 10 <sup>3</sup> Hz, Pa	2,55E+07	3,00E+07	4,79E+07	3,10E+07
Variação de G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	6,34E+03 (2-1)		3,20E+04 (3-1)	3,21E+07 (4-2)
Variação de G*10 <sup>3</sup> Hz, Pa	4,50E+06 (2-1)		2,24E+07 (3-1)	1,00E+06 (4-2)
<b>Espaco Black - DSR</b>				
G*c δ=45° (G`=G``), Pa	1,38E+07	1,09E+07	4,07E+06	1,71E+06
Variação de G*c δ=45° (G`=G``), Pa	-2,90E+06 (2-1)		-9,73E+06 (3-1)	-9,19E+06 (4-2)

ND\* = Não Detectado ISA\*\* = Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Tabela 4.16 - Resumo dos resultados do ligante L5 desta pesquisa

	<b>Virgem (1)</b>	<b>RTFOT (2)</b>	<b>Virgem+12 int (3)</b>	<b>RTFOT +12 int (4)</b>
<b>Carbonilas</b>	ND*	4,5	4,0	3,0
<b>RMN</b>				
R, %	0,1	-	0,1	0,1
C <sub>arom</sub> total, %	29,2	-	32,1	30,3
H <sub>arom</sub> total, %	6,6	-	3,8	5,6
H <sub>a</sub> , %	13,1	-	11,7	11,8
ISA*, %	4,4	-	8,4	5,4
<b>Elementos</b>				
Fe (mg/Kg)	8,9	-	-	-
V(mg/Kg)	109	-	-	-
Ni (mg/Kg)	71	-	-	-
S (%)	1,14	-	-	-
<b>AFM</b>				
Topografia (observação quanto à presença dos “bees”)	“bee”	“bee” maior	“bee” maior	“bee” maior + mais agregados
Aumento da adesão	26		-	
Aumento da rigidez	5		-	
<b>Curva Mestra - DSR</b>				
G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	3,29E+03	6,26E+03	1,36E+04	9,58E+04
G* 10 <sup>3</sup> Hz, Pa	3,88E+07	5,04E+07	1,85E+07	9,42E+07
Variação de G* 10 <sup>-3</sup> Hz, Pa	2,97E+03 (2-1)		1,03E+04 (3-1)	8,95E+04 (4-2)
Variação de G*10 <sup>3</sup> Hz, Pa	1,16E+07 (2-1)		-2,03E+07 (3-1)	4,38E+07 (4-2)
<b>Espaco Black - DSR</b>				
G*c δ=45° (G`=G``), Pa	1,86E+07	1,96E+07	1,41E+06	5,32E+06
Variação de G*c δ=45° (G`=G``), Pa	1,00E+06 (2-1)		-1,72E+07 (3-1)	-1,43E+07 (4-2)

ND\* = Não Detectado ISA\*\* = Relação entre % C<sub>arom</sub>/ H<sub>arom</sub>

Da tabela 4.12 observa-se que para o ligante L1 houve aumento de módulo com envelhecimento pelo RTFOT para a faixa de alta e baixa temperatura (baixas e altas frequências) coerente com aumento de rigidez no AFM, e com o maior tamanho dos “bees”, o mesmo acontecendo com o intemperismo. Este fato é observado nos resultados de RMN (ISA, H $\alpha$  e Harom). O envelhecimento RTFOT causou também aumento do Módulo Cross Over, enquanto que o envelhecimento associado ao intemperismo acarretou a redução do mesmo, que é o que se espera deste tipo de módulo com o envelhecimento.

Da tabela 4.13 observa-se que para o ligante L2 o envelhecimento propiciou redução de módulo após o RTFOT na faixa de alta e baixa temperatura (baixas e altas frequências) e um aumento quando submetido ao intemperismo. Com relação ao Módulo Cross Over, houve redução do seu valor após RTFOT em consonância com o aumento de rigidez por AFM. Para o condicionamento RTFOT+12int houve um aumento do mesmo, O intemperismo acarretou mudanças significantes no teor de hidrogênios lábeis H $\alpha$ . A comparação dos parâmetros de RMN após RTFOT +12intemperismo com os obtidos para a condição virgem mostram que a amostra se modificou pouco estruturalmente.

Da tabela 4.14 observa-se que para o ligante L3 o envelhecimento pelo RTFOT propiciou redução de módulo na faixa de alta e baixa temperatura (baixas e altas frequências) sendo coerente com a evolução da rigidez no AFM, porém não convergente com a redução do Módulo Cross Over. Ocorreu ainda grande aumento da adesão provavelmente relacionado ao aumento de polaridade. O intemperismo ocasionou pequena mudança estrutural nos parâmetros de RMN em relação a amostra virgem e para o condicionamento RTFOT+12int houve aumento de módulo que deve estar associado a processo de envelhecimento sem quebra de cadeia. Esses resultados são coerentes com as imagens AFM para esta condição, onde tem-se “bees” dispersos pela matriz asfáltica.

Da tabela 4.15 observa-se para o ligante L4 que o envelhecimento pelo RTFOT propiciou aumento de módulo na faixa de alta e baixa temperatura (baixas e altas frequências), redução do Módulo Cross Over e aumento da adesão e rigidez medidas por AFM, que também mostra “bees” bem menores, porém muitos dispersos em toda a matriz asfáltica, o que pode ajudar a entender todas essas alterações. Este processo foi

acompanhado de aumento de carbonila e aumento da adesão. O intemperismo levou a aumento de módulo na faixa de altas temperaturas e redução na faixa de baixas temperaturas, concomitantemente houve redução de módulo cross over, aumento de carbonilas e ainda formação de hidrogênio lábeis e aumento significativo do teor de aromáticos, sendo um processo de oxidação que não favoreceu a quebra de cadeias.

Da tabela 4.16 observa-se que para o ligante L5 qualquer tipo de envelhecimento sofrido foi acompanhado de aumento de módulo na faixa de alta e baixa temperatura (baixas e altas frequências), aumento de Módulo Cross Over no envelhecimento RTFOT e pequeno aumento de rigidez por AFM. No envelhecimento por intemperização houve redução do módulo cross over. Os parâmetros estruturais não sofreram grande variação. O envelhecimento por RTFOT também causou aumento da adesão.

Algumas outras observações se fazem necessárias:

- Pela análise da presença de metais, o ligante L5 apresentou a maior percentagem de Vanádio, portanto era de se esperar que seu comportamento fosse o pior frente o envelhecimento, o que não se verificou. Pelo monitoramento do grupamento Carbonila, o ligante L5 foi o que apresentou no final do experimento a menor percentagem. Além disso, apresentou bom comportamento quanto à resistência à deformação permanente e fadiga, observada pela evolução da curva mestre.

- O parâmetro  $H_{\alpha}$  indicava no início do experimento que os ligantes L1 e L3 seriam os ligantes com maior tendência ao envelhecimento por apresentarem a maior percentagem deste e pelo monitoramento do grupamento Carbonila ao final do experimento. Isso não se confirmou para o ligante L3. Para o ligante L3 o Ângulo de Fase ( $\delta$ ) apresenta baixos valores mesmo com a exposição ao tempo mostrando sua resistência ao envelhecimento.

- As imagens das superfícies dos ligantes obtidas por AFM mostraram que ao final do experimento desta pesquisa os ligantes convencionais L1 e L2 apresentaram tamanhos de estruturas “bees” maiores que as apresentadas pelos ligantes modificados L3 e L4 dando suporte aos resultados obtidos pela percentagem do grupamento Carbonila e parâmetros RMN. Ligantes mais envelhecidos apresentam maior percentagem de Carbonila, menores valores de  $H_{\text{arom}}$  e  $H_{\alpha}$  e visualmente maiores tamanhos de “bees”.

- Nos ligantes modificados L3 e L4 ao final do experimento as estruturas “*bees*” permanecem separadas, fato que pode estar associado ao efeito da modificação, impedindo reações de envelhecimento que teria como resultado final o aumento dos asfaltenos.
- Da análise das curvas mestres e blacks tem-se que os ligantes modificados mesmo após o intemperismo imposto pela pesquisa continuam a ter bom comportamento frente à resistência à deformação permanente e ao trincamento por fadiga, o que já era esperado. As estruturas “*bees*” vistas nas superfícies dos ligantes obtidas por AFM ajudam a compreender este comportamento.
- Os valores de Módulo Cross Over foram obtidos diretamente dos parâmetros para construção das curvas mestras. Outras formas de se calcular o Módulo Cross Over estão sendo propostas na literatura, mas ainda em caráter incipiente (UNDERWOOD, S. *et al.*, 2014).

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES e SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS

Como conclusões tiradas do presente estudo citam-se:

- Este trabalho teve como objetivo principal explorar novas técnicas e avaliar seu potencial para verificar os efeitos do envelhecimento nas condições deste estudo. Conclui-se que as técnicas utilizadas nem sempre forneceram resultados coerentes entre si. São técnicas novas e os resultados ainda carecem de melhor interpretação. São necessários mais estudos em ligantes virgens e envelhecidos, bem como em misturas asfálticas no laboratório e no campo para obtenção de correlação de resultados das técnicas em questão.
- Não existem na literatura limites estabelecidos para carbonilas por FTIR, topografia, adesão e rigidez por AFM, hidrogênio alfa e carbonos aromáticos por RMN nem para os módulos por DSR. A associação destas técnicas com ensaios de desempenho em misturas ou com monitoramento em campo pode vir a definir estes limites. Por enquanto, verificou-se a variação dos parâmetros obtidos pelas técnicas com o tipo de envelhecimento proposto no estudo;
- Verificou-se que a intemperização ao ar induz a mecanismos de oxidação por vezes diferentes daqueles da estufa RTFOT, levando a quebra de cadeias ou geração de hidrogênios lábeis.
- Verificou-se que até mesmo um ligante convencional pode não se enrijecer com o envelhecimento RTFOT.
- Observou-se variação do teor de hidrogênios lábeis, precursores de reações de oxidação ao longo do processo de envelhecimento, mostrando a ocorrência de alteração

de estrutura e a possibilidade de geração de produtos ainda mais lábeis durante o envelhecimento.

- Das análise das curvas mestre em conjunto com todos os cinco ligantes experimento (RTFOT +12 meses) constata-se ao final do experimento (RTFOT +12 meses) um melhor comportamento dos ligantes modificados, principalmente frente às deformações permanentes. Os modificadores imprimem um ganho para o ligante, com alterações nos valores do Módulo Complexo ( $G^*$ ).

- À medida que as amostras ficam expostas ao tempo percebe-se uma aproximação das curvas Virgem com as curvas que foram previamente condicionadas no RTFOT. As curvas mestres virgem + 6 meses de intemperismo e RTFOT + 6 meses de intemperismo tendem a se aproximar. As curvas mestres virgem + 12 meses de intemperismo e RTFOT + 12 meses de intemperismo são praticamente coincidentes levando à conclusão que o impacto nos valores dos Módulos ao longo do período de um 1 ano de exposição às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro são os mesmos tanto para as amostras virgens quanto para as RTFOT, exceção para o ligante L5 que continua com a curva RTFOT com valores maiores ao longo de toda faixa de frequência.

- Quando se compara as curvas mestre sob mesmas condições virgens ou condicionadas no RTFOT observa-se quase uma sobreposição das mesmas. Este fato pode ser explicado pela formação de películas mais oxidadas na superfície do ligante, quando da retirada dos ligantes do telhado no qual ficaram expostos após um ano de exposição, confirmando que o envelhecimento é mais severo na superfície, este envelhecimento já pode ser observado logo no primeiro mês do experimento.

- O Ângulo de Fase  $\delta$  das amostras previamente condicionadas no RTFOT praticamente não se altera com a exposição às condições climáticas, levando a crer que o maior impacto no ganho elástico é dado pelo efeito do RTFOT.

- O Ângulo de Fase  $\delta$  dos ligantes modificados L3 e L4 continuam menores que os valores encontrados para os não modificados mesmo com a exposição ao tempo.

- Os platôs, que são características das curvas Black dos ligantes modificados por polímeros também se mantêm com o passar do tempo, indicando a boa interação entre o

asfalto base e o modificador polimérico mesmo frente ao intemperismo imposto pelo presente estudo.

- O Microscópio de Força Atômica se mostrou uma ferramenta promissora no estudo dos ligantes asfálticos. Das imagens ajudaram na compreensão do comportamento diferenciado frente ao envelhecimento, que é dependente do tipo de ligante

- O modelo de micelas idealizado por Yen (1991) pode ser observado nas imagens AFM obtidas para todos os ligantes Virgens estudados (Fase Catana, Perifase e Parafase), mas cada ligante observa-se um comportamento diferenciado frente ao envelhecimento, quer seja a curto prazo (RTFOT) ou devido às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro, evidenciando as diferenças nas características reológicas tão conhecidas e divulgadas em literatura.

- Todos os ligantes apresentaram uma redução do tamanho dos “bees” com o passar do tempo frente às condições climáticas da cidade do Rio de Janeiro, porém a tendência geral observada é que para ligantes não modificados aparecem ramificações e associações formando grandes redes e nos ligantes modificados esse comportamento não é verificado.

- O efeito causado pelo RTFOT desencadeia a formação de grupamentos carbonila que nas amostras virgens não são detectados. Esse efeito inicial fez com que ao final de 1 ano as amostras obtivessem o maior índice.

- A caracterização clássica dos ligantes asfálticos, com destaque para ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidades, não refletem no comportamento dos ligantes ao longo do tempo. Ligantes considerados mais rígidos sob a óptica desses ensaios não serão necessariamente os mais adequados frente às deformações permanentes associadas ao envelhecimento.

- Os resultados obtidos por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  se mostraram bem promissores na avaliação do envelhecimento, principalmente os parâmetros  $\text{H}_{\text{ar}}$  e  $\text{H}_{\alpha}$ .

- A avaliação feita pelo resultado da presença de metais e enxofre não se mostrou compatível com os resultados das outras análises realizadas para as amostras de ligantes estudadas.

- Avaliar o efeito do condicionamento de amostras no PAV e câmaras de UV e comparar com dados de campo, tanto por AFM quanto DSR.
- Obtenção de imagens por AFM para criação de um banco de imagens.
- Avaliar o efeito do envelhecimento através de Módulo Cross Over.
- Obter mais dados de monitoramento dos parâmetros de RMN que ajudarão na compreensão do comportamento dos ligantes asfálticos frente ao envelhecimento.
- Monitorar o efeito do envelhecimento por período mais estendido e para mais tipos de ligantes asfálticos e em diferentes regiões do país.
- Validar para as condições brasileiras os parâmetros SUPERPAVE de  $G^* \text{sen}\delta$  e  $G^{*/} \text{sen}\delta$
- Quantificar a topografia das imagens AFM e interpretar melhor os dados de rigidez e adesão por indentação.
- Melhorar a técnica de obtenção do valor de Módulo Cross Over a partir das curvas mestre.
- Efetuar ensaios de determinação de carbonila por FTIR em mais de uma amostra para diminuir dúvidas quanto aos valores finais.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CONCESSÕES RODOVIÁRIAS “Avaliação de cimentos asfálticos de petróleo para emprego em pavimentação”, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE ASFALTOS ABEDA, *Manual Básico de Emulsões Asfálticas - Soluções para pavimentar sua Cidade*, Rio de Janeiro, 2001.

AIREY, G. D. “State of the art report on ageing test methods”. In: *International Journal of Pavement Engineering*, Volume (4), pp. 165-176, Nottingham, UK, September, 2003.

ARAÚJO, M. F. A. “*Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento do Concreto Betuminoso Usinado a Quente*”, Dissertação e Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, 2007.

AZEREDO, S. R. “*Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos usando a técnica de espalhamento de corrente de raios X*”, Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

BACKX, B.P. “*Cimento Asfáltico de Petróleo puro e modificado com suas frações fundamentais: Um estudo por microscopia de força atômica*”, Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

BAHIA, H. U.; VAN de VEM, M. F. C. e JENKINS, K. J. “Concepts used for development of bitumen specifications”, In.: 8 th Conference on Asphalt Pavements for Southern Africa, Sun City, África, 2004.

BECHARA M. F. “Avaliação dos Efeitos dos Envelhecimentos a curto e longo prazo por meio de Curvas-Mestre”, In: *19º Encontro de Asfalto*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

BICHERON, G.; BRULÉ B.; MIGLIORI, F. “*Régénération des liants pour enrobés: méthodologie d’étude em laboratoire example de quelques câs de chantiers*”, Liaison Labo. P. Ch., vol. 143, PP. 104-110, 1986.

BERNUCCI L. B. et al. *Pavimentação Asfáltica - Formação Básica para Engenheiros*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

BOCCI, M. e CERNI, G. “The ultraviolet radiation in short and long term aging bitumen”, In: *2nd Euroasphalt & Eurocitumen Congress*, Session 1: Performance Testing and Specifications for Binder and Mixtures, Barcelona, pp.83-90, 2000.

BOREGO A. G.; BLANCO C. G.; PRADO J. G.; DIAZ C. e GUILLÉN M. D. “*<sup>1</sup>H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of bitumen and shale oil from selected Spanish oil Shales*”, In: I & EC Analytical Edition, American Chemical Society, Energy Fuels, pp. 77-84, Espanha, 1996.

BRINGEL, R. M. “Estudo Químico e Reológico de Ligantes Modificados por polímeros e aditivos” Dissertação de mestrado, UFC, Fortaleza, 2007.

BURAK, S., TOPAL A. e ISIKYAKAR G. “Morphology and image analysis of polymer modified bitumen”, In: *Construction and Building Materials*, pp. 50-57, 2007.

CASTRO, L. N. “*Reciclagem a frio ‘in situ’ com espuma de asfalto*”, Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil 2003.

CASTRO, L. N.; LEITE, L. F. M e MOTTA, L. M. G. “Emprego da reologia para previsão do envelhecimento de ligantes asfálticos”, In: XVI CILA Congresso Ibero Latino Americano, Rio de Janeiro, 2011.

CAVALCANTI, L. *Efeitos de alguns modificadores de Ligantes na Vida de Fadiga e Deformação Permanente de Misturas Asfálticas*, Dissertação de mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

CORTÉ J.F. e DI BENEDETTO H. “Matériaux routiers bitumineux 1 - description et propriétés des constituants” Editora Lavoisier, 2005.

COSTA, G. et al. “Mistura Asfáltica com uso do modificador TLA”, In: *39ª Reunião Anual de Pavimentação*, Recife, Brasil, 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM, *Pesquisa de Asfaltos Modificados por Polímeros*, Tomos I, II e III, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

DOURADO, E. R. “*Análise de Superfícies de Ligantes Asfálticos Convencionais e Modificados*”, Tese de doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

EDLER, A. C. et al., “Use of ageing tests to determine the efficacy of hydrated lime additions to asphalt in retarding its oxidative hardening”, *Proc. Assn. Asphalt Paving Technol.*, 54, pp. 118-139, 1985.

FAXINA, A. L., “*Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligante asfalto borracha*” Tese de Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

FARRAR, M., TURNER, T., PLANCHE, J. P., et al. “Evolution of the Crossover Modulus with Oxidative Aging - Method to Estimate Change in Viscoelastic Properties of Asphalt Binder with Time and Depth on the Road” In: *Transportation Research Board of the National Academies*, Volume 2370, Asphalt Materials and Mixtures, 2013.

FARRAR, M. J. et al. “A New Method for Aging Bitumen in the Laboratory.” In: *European Roads Review*, RGRA, Spring, pp.39-46, 2012.

FARCAS F., COSTA M., SANTOS F., EUZÉBIO M., “Chemical and Thermal Characterization of Road Bitumen Ageing”, In.: *Journal: Materias Science Forum - MATER SCI FORUM* , vol. 636-637, pp. 273-279, 2010.

GIBSON, N. “*Modified Asphalt Research*”, Activities of FHWA, Orlando, EUA, 2005.

GLOVER, C. J.; DAVISON, R. R.; VASSILLIEV N. “A New Method for Simulating Hot-Mix Plant Asphalt Ageing”, In: *Project Summary Report*, Texas, EUA, 2009.

GONTIJO, P. R. A. “A técnica da reciclagem a quente empregando materiais oriundos da fresagem de camadas asfálticas - Procedimentos Essenciais”, In: *32<sup>o</sup> Reunião Anual de Pavimentação*”, Brasília, Brasil, 2000.

GONZÁLEZ, V., MARTÍNEZ-BOZA, F.J., NAVARRO, C. GALLEGOS, et al. “Thermomechanical properties of bitumen modified with crumb tire rubber”, In: *Fuel Processing Technology*, pp. 1033-1039 , 2010.

GUARÇONI, DILMA DOS S. *Petróleo - Refino e Fracionamento Químico do Asfalto*, Departamento Nacional de Estradas de Rodagem, Rio de Janeiro, 1994.

HEUKELOM W. “A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on mechanical behavior of asphaltic bitumen”, *Journal of the Institute of Petroleum*, volume 55, no. 546, pp. 404-417, 1969.

KANDHAL, P.S., CHAKRABORTY, S., 1996 “Effect of Asphalt Film Thickness on Short and Long-Term Aging of Asphalt Paving Mixtures”. *Transportation Research Record* 1535.

JIMÉNEZ, M., JUAN, M., QUINTERO, L. C. et al. “Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.” In: *Fuel*, pp. 1691-1700, 1996.

LAMONTAGNE J. et al. “New investigations on ageing of polymer modified asphalts by infrared micro spectroscopy imaging”. In: *Pittsburgh Conference*, 2001, New-Orleans, Proceedings of 52st Pittsburgh Conference, 2001.

LEITE, L. F. M “*Estudo do Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero*”, Tese de Doutorado em Ciências, IMA – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

LEITE, L. F. M “Compatibilidade interna à resistência ao envelhecimento de ligantes asfálticos”, CENPES/PDAB/LPE, 2012.

LEITE, L. F. M., ODA S., NASCIMENTO L. H. et al., “Estudo do envelhecimento do cimento asfáltico de petróleo: Efeito dos parâmetros de dosagem da mistura asfáltica”, In: *XXIV ANPET Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*, Salvador, 2010.

LEITE, L. F. M; MARTINS, A. T.; CRAVO, M. C. “Reologia de cimentos asfálticos de petróleo: ferramenta para previsão do desempenho em serviço de ligantes asfálticos”, In: *5 Congresso Venezuelano de Asfalto*, Venezuela, 2012.

LING, M.; CURTIS, C. W.; HANSON, D. I.; HOLL, J. N. "Quantitative Analysis of Polymers and Crumb Rubber in Hot-Mix Asphalts" In: *Transportation Research Record*, n° 1586, pp 57-67, TRB, Washington, DC, 1997.

LIMA C. S. et al. “Estudo das propriedades químicas e reológicas do ligante asfalto borracha”. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2004.

MALX, WUSP e HUANG J. F. “Investigation of chemical properties by NMR during the laboratory aging of asphalt”, In: *Journal of Wuhan University of Technology*, vol. 32, número 17, 2010.

MANO, E. B. *Introdução a Polímeros*, Editora Edgard Blucher Ltda., 1985.

MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR “Method for Quantification of Styrene-Butadiene Type Copolymers in Bitumen”. In: *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p. 1034-1041, 2001.

MICHON, LAURENT; SIRI OLIVIER e HANQUET BERNARD “Qualitative and Quantitative Functional Determination in Bitumen Acidic Fractions by NMR”, In: *Energy e Fuels*, pp. 1142-1146, 1996.

MILL, T. e TSE, D. “Oxidation and Photo Oxidation of asphalts”, Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, In.: *20<sup>th</sup> Inc. and Fuel Chemistry American Society*, pp. 26-31, EUA, 1990.

MORAES, M. B.; SIMAO, R.; LEITE, L., 2009. “The Structure of bitumen as revealed by hot stage atomic force microscopy”, In: *V LASPM 2009*, Valparaíso, Chile, 2009.

MORILHA A. *Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil, 2004.

ODA, S. *Análise da Viabilidade Técnica da utilização do Ligante Asfalto-borracha em Obras de Pavimentação*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 251 p., 2000.

OSSA, J. C. M. “*Modificación Polimérica de Asfaltos*”, Dissertação de Mestrado, Medellín, 2012.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., *Manual de Serviços de Pavimentação*, 1996.

PIZZORNO, B. de S. “*Efeito do Solvente e da Temperatura na Morfologia Superficial do Cimento Asfáltico de Petróleo*”, Dissertação de mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.

PREGO, A. S. da S. “*A Memória da Pavimentação no Brasil*”, Rio de Janeiro, 2001.

PRI ASPHALT TECHNOLOGIES, Inc. “Accelerated Pavement Weathering System”, In: *Petersen Asphalt Research Conference and P3 Symposium*, Laramie, Wyoming, 2013.

RAMOS, C. R. et al. “Três anos de observação do trecho experimental Rio-Orla”, IN : *12<sup>o</sup> Encontro de Asfalto*”, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

ROBERTS, F. L.; KANDHAL, P. S.; BROWN, E. R. et al., *Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction*, NAPA Educational Foundation, Lanham, Maryland, 1998.

SESHADRI, L. S., YOUNG, D. C. e CRONAUE R, D. C. “*Characterization of Coal liquids by <sup>13</sup>C NMR and FTIR spectroscopy – fractions of oils of SRC-I asphaltenes and pre asphaltenes of SRC-I and SRC-II*”. In: *Fuel*, v.64, pp. 22-28, 1985.

SIDDIQUI M. M., ALI M. F. “*Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt*”, Department of Chemistry, Kind Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharam, Saudi Arabia, pp. 1407-1416, 1999.

SILVA L. S. *Ligantes Asfálticos: Influência da Adição de Polímeros e Comportamento frente à Radiação UV*, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

TONIAL I. A. *Influência do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos*, Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2001.

TONIAL I. A. “*Efeito do tempo temperatura de transporte da massa asfáltica sobre o envelhecimento do CAP*”, In: CILA, Rio de Janeiro, 2011.

TRAXLER, R. N. “Durability of asphalt cements”, In: *Proc. Assn. Asphalt Paving Technol.*, 32, pp. 44-58, 1963.

UNDERWOOD, S., FARRAR M., HINTZ, C. *et al.* “Evaluation of Methodologies for Crossover Modulus Determination”, In: 51st Petersen Asphalt Conference Western Research Institute, Laramie, Wyoming, 2014.

VALLERGA, B. A. “Pavement deficiencies related to asphalt durability”, *Proc. Assn. Asphalt Paving Technol.*, 50, pp. 481-491, 1981

VERHASSELT, A. F. e CHOQUET F. S. “A new approach to studying the kinetics of bitumen ageing”, In: *Symposium Chemistry Bitumen, Volume II*, pp. 686-705, Roma, Itália, 1993.

WHITEOAK, C. D. “*Shell Bitumen Handbook*”, Surrey, UK, 1990.

XIAONING, Z. e JUAN, J. “Modification of the rolling thin film oven test for modified asphalt”, IN: *Southern African Transport Conference*, pp. 979-986, África do Sul, 2005.

YAMAGUCHI, K., IWAO S., ITARU, N. *et al.* “Effects of film thickness wavelength and Carbon Black on Photodegradation of Asphalt”, In: *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48, (3), pp. 150-155, Japão, 2005.

<<http://www.tripadvisor.com>> Acesso em: 02 de abril de 2014.

<<http://www.focobiométrico.blogspot.com>> Acesso em: 02 Abr 2014.↵