

**EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO E FOTOQUÍMICO EM LIGANTES
ASFÁLTICOS, MÁSTIQUE E MATRIZ DE AGREGADOS FINOS**

Margareth Carvalho Coutinho Cravo

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.

Orientadoras:

Laura Maria Goretti da Motta

Leni Figueiredo Mathias Leite

Rio de Janeiro

Junho de 2016

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO E FOTOQUÍMICO EM LIGANTES
ASFÁLTICOS, MÁSTIQUE E MATRIZ DE AGREGADOS FINOS

Margareth Carvalho Coutinho Cravo

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:

Prof.^a Laura Maria Goretti da Motta, DSc.

Prof.^a Leni Figueiredo Mathias Leite, DSc.

Prof. Francisco Thiago Sacramento Aragão, PhD.

Prof.^a Maria Adelina Santos Araújo, DSc.

Prof. Paulo Cícero Nascimento, PhD.

Prof.^a Kamilla Vasconcelos Savasini, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2016

Cravo, Margareth Carvalho Coutinho

Efeitos do Envelhecimento Térmico e Fotoquímico em Ligantes Asfálticos, Mástique e Matriz de Agregados Finos / Margareth Carvalho Coutinho Cravo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXIX, 251 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadoras: Laura Maria Goretti da Motta

Leni Figueiredo Mathias Leite

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 237-251.

1. Ligantes asfálticos. 2. Envelhecimento. 3. Ultravioleta. 4. Reologia. 5. Mástique. 6. MAF. 7. Infravermelho. I. Motta, Laura Maria Goretti da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Glória (in memoriam)
e Sylvio (in memoriam), sem os
quais eu nada seria.*

AGRADECIMENTOS

Ao Autor da vida. Sempre!

Aos meus pais, meus maiores incentivadores!

Aos meus filhotes Victor e Luiza, que compreenderam e aceitaram ter uma “irmã” mais nova chamada “tese”!

Ao meu doce Walter, companheiro de todas as horas, conselheiro, confidente e amigo.

À minha querida tia Nura, pelo suporte e infra que nunca faltaram!

À minha querida e amada família: irmãos, irmãs, cunhados, cunhadas, sobrinhos, sobrinhas e sobrinhos-netos. Começando pelo primogênito Paulo, e depois seguindo para Beth, Regina, Claudio, César, Rosângela, Gilson, Beto, Nana, Jaquinha, Cristiane, Paolo, Gabriel, Júlio, Rebeca, Ana Rachel, Maria Laura, Lipe, Aninha, Daniel, Clarinha e Lucas. Para os que não sabem sou a caçula de seis irmãos, quando nasci minha mãe estava prestes a completar 48 anos de vida!

Este trabalho teve a contribuição de muitas mãos, sem as quais eu não teria conseguido completar este desafio que aceitei. Gosto muito de citar nomes pois acho que assim os leitores irão verdadeiramente se identificar, mas isto não é uma tarefa fácil de realizar pois tenho a chance de injustamente não citar alguém, mas esse é um risco que terei de correr.

Então vamos lá: começo pelas minhas queridas amigas e orientadoras professoras Laura e Leni muito obrigada pela paciência e compreensão com uma engenheira química no mundo da Engenharia Civil.

Aos meus queridos e incansáveis amigos: Dri, Di, Ju. Muito obrigada pelas caronas até a COPPE, conversas, aulas, dicas, ensaios de última hora e força!

Especial agradecimento às minhas gerentes Vânia Periquito e Maria Helena Ramos.

Aos queridos amigos da Petrobras: Rosana, Dani, Luis Alberto, Ulisses, Vlander, Sérgio, Guilherme, José André, Luiz Fernando, Eduardo, Verinha e aos demais integrantes da Gerência de Lubrificantes e Produtos Especiais.

Aos amigos da Gerência de Química: Luiz Silvino, Soneca, Adriana, Íris, Raphael, Marcão, Ítalo, Priscila, Flávio, Cristiano e Ricardo.

Aos amigos da BR: Alexander, Ricardo, Junqueira, Fabinho e Tonial.

Ao super atencioso amigo Fernando da IMPERPAV, que me salvou com a extração Abson.

Todos os meus queridos amigos da GEOTECNIA/COPPE que estavam sempre prontos a me ajudar a qualquer instante: Mariluce, Álvaro, Beto, Leandro, Maria Alice, Márcia, Verinha, Glória e Andreia. Especial agradecimento para Cayto e Marcos. Vocês são os melhores em LAS de MAF, Concentração Crítica e Vazios de Rigden!

À minha querida banca, é um privilégio ter uma banca de examinadores formada somente por amigos. Professores Maria Adelina, Kamilla, Paulo e Thiago.

Às amigas que ganhei na Biblioteca do CENPES: me acolheram e providenciaram todos os artigos que precisei.

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

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO E FOTOQUÍMICO EM LIGANTES ASFÁLTICOS, MÁSTIQUE E MATRIZ DE AGREGADOS FINOS

Margareth Carvalho Coutinho Cravo

Junho de 2016

Orientadoras: Laura Maria Goretti da Motta

Leni Figueiredo Mathias Leite

Programa: Engenharia Civil

Os materiais asfálticos durante sua aplicação e serviço ficam expostos a uma série de fenômenos que intensificam a sua degradação. Os ensaios de laboratório que simulam o envelhecimento a curto e a longo prazo, realizados em estufa e vaso de pressão respectivamente, submetem as amostras ao envelhecimento sob temperaturas altas e em presença de ar, mas não contemplam a influência da radiação Ultravioleta (UV) no sistema e tampouco a participação do agregado mineral. Diante deste cenário, este trabalho tem o objetivo de estudar as transformações químicas ocorridas durante os diferentes processos degradativos (térmico e fotoquímico) utilizando técnicas como o Infravermelho, Cromatografia Líquida, Parâmetro de Heithaus, Ressonância Magnética Nuclear e Distribuição de Peso Molecular em amostras de CAP puras e aditivadas com lignina (antioxidante natural). Para o estudo do comportamento reológico utilizou-se o Modelo de Christensen-Anderson para calcular o parâmetro R e o ensaio de Varredura Linear de Amplitude para se conhecer a tolerância ao dano deste material. Ensaio reológico de curva mestra e LAS também foram realizados na Matriz de Agregados Finos (MAF) composta por Cal Hidratada, para se compreender o comportamento destas estruturas face os diferentes tipos de envelhecimento. A análise química e reológica, em todos os ensaios, evidenciou caminhos diferentes entre o envelhecimento térmico e fotoquímico. Além disso, a lignina teve boa resposta como antioxidante para ambos os processos degradativos. E por último, a participação do filer como inibidor ou catalisador das reações de oxidação dependerá do tipo de processo degradativo ao qual ele estará exposto.

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

THERMAL AND PHOTOCHEMICAL AGING EFFECTS IN ASPHALT BINDER,
MASTICS AND FINE AGGREGATE MATRIX

Margareth Carvalho Coutinho Cravo

June, 2016

Advisors: Laura Maria Goretti da Motta
Leni Figueiredo Mathias Leite

Department: Civil Engineering

The bituminous materials during its application and in service are exposed to a series of phenomena that enhance degradation. The laboratory tests simulating the short and long term aging, performed in oven and pressure vessel, submit the samples to aging at high temperatures and the presence of air, but does not include the influence of Ultraviolet radiation (UV) in the system and nor the participation of mineral aggregate. In this scenario, this work aims to study the chemical changes that occur during the different degradative processes, thermal and photochemical, using techniques such as Infrared, Liquid Chromatography, Heithaus Parameter, Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Weight Distribution in neat asphalt binder and or with lignin (natural antioxidant). To study the rheological behavior it was used the Christensen-Anderson model to calculate the R parameter and the linear amplitude sweep test to know the damage tolerance of this material. Master curve and LAS were also carried out on fine aggregate matrix (FAM) and mastic of hydrated lime and granite filler, to understand the behavior of these structures against different types of aging. The chemical and rheological analysis, in all tests showed different paths between the thermal and photochemical aging. In addition, lignin had a good response as an antioxidant for both degradative processes. Finally, the participation of fillers as an inhibitor or catalyst for oxidation reactions depend on the type of degradative process to which it is exposed.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	5
1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. LIGANTE ASFÁLTICO	7
2.1.1. Composição Química	7
2.1.2. Modelo da Estrutura Coloidal do Asfalto	14
2.1.3. Processo de envelhecimento no ligante asfáltico.....	22
2.1.4. Mecanismos de Oxidação Química	26
2.1.5. Tipos de reação durante envelhecimento	28
2.2. INFLUÊNCIA DOS AGREGADOS MINERAIS NO LIGANTE ASFÁLTICO	29
2.2.1. Uso de Fíler	30
2.2.2. Influência do Mástique nas Propriedades das Misturas Asfálticas	32
2.2.3. MAF – Matriz de Agregados Finos.....	35
2.3. ANTIOXIDANTE – LIGNINA.....	37
2.4. QUÍMICA.....	45
2.4.1. Papel do Enxofre	46
2.4.2. Papel dos Metais – Complexação dos Metais em Ligantes Asfálticos .	49
2.4.3. SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)	50
2.4.4. GPC – <i>Gel Permeation Chromatography</i>	51
2.4.5. RMN – Ressonância Magnética Nuclear	57
2.4.6. FTIR – <i>Fourier Transform Infrared</i> – Infravermelho.....	63

2.4.7.	AFT – <i>Automatic Flocculation Test</i> – Heithaus	64
2.5.	REOLOGIA	70
2.5.1.	Curva Mestra	72
2.5.2.	Espaço Black	76
2.5.3.	LAS – <i>Linear Amplitude Sweep</i>	78
2.6.	RADIAÇÃO SOLAR	82
2.6.1.	Mecanismo de Fotoenvelhecimento	85
2.7.	MECANISMO DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO	92
2.8.	CONSIDERAÇÕES GERAIS	97
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	98
3.1.	FÍLER	98
3.2.	LIGANTES	99
3.3.	ANTIOXIDANTES	102
3.4.	PROGRAMA EXPERIMENTAL E MÉTODOS	103
3.4.1.	Combinação de Materiais e Métodos	104
3.5.	MÉTODO PROPOSTO DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO 107	
3.6.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DOS LIGANTES	109
3.7.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR	110
3.7.1.	Absorção Atômica	110
3.7.2.	Fluorescência de Raio-X	110
3.8.	MÉTODOS DE ENVELHECIMENTO EM LABORATÓRIO	111
3.8.1.	Envelhecimento a curto prazo – RTFOT	111
3.8.2.	Exposição ao Ultravioleta – Ensaio de Simulação Solar	112
3.8.3.	Envelhecimento em estufa sem exposição à radiação ultravioleta	115

3.8.4.	Envelhecimento a longo prazo – PAV (Pressure Aging Vessel).....	115
3.9.	MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO	116
3.9.1.	Infravermelho – FTIR (Método CENPES PE-4CE-00896-0)	116
3.9.2.	SARA (Método CENPES PE-4CE-00347-B).....	118
3.9.3.	GPC (Método CENPES PE-4CE-00342-0)	118
3.9.4.	RMN – Ressonância Magnética Nuclear (Método CENPES PE-4CE-00474-B)	119
3.9.5.	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico - DSR	121
3.10.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FÍLERES	126
3.10.1.	Caracterização da Fração Fina por Meio de Absorção de Azul de Metileno (NBR 14949).....	126
3.10.2.	Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Raio Laser (Método CENPES PE-4CD-00633-F).....	127
3.10.3.	Vazios de Rigden (UNE-EN 1097-4 ou AASHTO TP 117-15).....	127
3.10.4.	BET (Área Superficial) – Método CENPES (PE-4CD-00466-E)	128
3.10.5.	Determinação da distribuição de mesoporos e macroporos por intrusão de mercúrio Método CENPES (PE-4CD-01016-A).....	129
3.10.6.	Difração de Raios-X.....	130
3.11.	MÁSTIQUE	131
3.11.1.	Recuperação do Ligante.....	131
3.12.	MAF – Matriz de Agregados Finos	132
3.12.1.	Mistura e Compactação.....	132
3.12.2.	Envelhecimento	135
3.12.3.	Curva Mestra	136
3.12.4.	Varredura Linear de Deformação.....	137

4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	138
4.1.	LIGANTES.....	138
4.1.1.	Especificação Brasileira.....	139
4.1.2.	Especificação Americana – <i>SUPERPAVE</i>	142
4.1.3.	Caracterização Elementar.....	147
4.1.4.	Infravermelho.....	148
4.1.5.	SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).....	150
4.1.6.	GPC (<i>Gel Permeation Chromatography</i>).....	155
4.1.7.	RMN (Ressonância Magnética Nuclear).....	159
4.1.8.	Parâmetro de Heithaus – <i>Automatic Flocculation Test</i> (ATF).....	162
4.1.9.	Curva Mestra.....	166
4.1.10.	Parâmetro R.....	175
4.1.11.	LAS (<i>Linear Amplitude Sweep</i>).....	185
4.2.	MÁSTIQUE.....	197
4.2.1.	Avaliação do Filer.....	198
4.2.2.	Curva Mestra.....	203
4.2.3.	Avaliação Físico-Química do ligante recuperado.....	210
4.2.4.	LAS (<i>Linear Amplitude Sweep</i>).....	218
4.3.	MAF.....	220
4.3.1.	Envelhecimento da MAF.....	221
4.3.2.	Curva Mestra.....	222
4.3.3.	LAS.....	223
4.4.	PROPOSTA DO ENSAIO DE ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO– BOMBA ROTATÓRIA.....	225

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	228
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	230
6.1. CONCLUSÕES	230
6.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	235
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	237

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Cadeias parafínicas saturadas lineares	8
Figura 2.2: Cadeias parafínicas saturadas ramificadas.....	8
Figura 2.3: Exemplo de ciclo naftênico saturado.....	8
Figura 2.4: Anel aromático.....	9
Figura 2.5: Exemplo de ligação dupla das olefinas	9
Figura 2.6: Exemplo da estrutura da fração de saturados.....	10
Figura 2.7: Exemplo de estrutura da fração aromática.....	11
Figura 2.8: Exemplo da estrutura da fração resina.....	11
Figura 2.9: Estrutura hipotética dos asfaltenos nos ligantes asfálticos – Modelo proposto por Yen (1991).....	12
Figura 2.10: Esquema de separação química do ligante asfáltico segundo Corbett (1969).....	13
Figura 2.11: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno segundo Yen (1961).13	
Figura 2.12: Corte transversal de um modelo de micela de asfaltenos (EL BEZE, 2008).	14
Figura 2.13: Macroestrutura dos asfaltenos (YEN, 1972).....	15
Figura 2.14: Representação do modelo de estrutura Coloidal segundo Yen (SILVA, 2005)	16
Figura 2.15: Estrutura SOL do ligante (SWANSON, 1942 <i>apud</i> EL BEZE, 2008).	18
Figura 2.16: Estrutura GEL do ligante (SWANSON, 1942 <i>apud</i> EL BEZE, 2008)	19
Figura 2.17: Esquema do desempenho SOL e GEL com os principais defeitos do pavimento Moraes (2014).	20
Figura 2.18: Modelo de estrutura do ligante proposto por SHRP-A-369.....	21

Figura 2.19: Exemplo das funções químicas presentes nos ligantes: (a) originais e (b) após envelhecimento, (PETERSEN, 1986 <i>apud</i> EL BEZE, 2008).....	27
Figura 2.20: Representação hipotética de tipos de reações em estruturas de ligante durante envelhecimento (SIDDIQUI e ALI, 1999).....	28
Figura 2.21: Mástique = Ligante + Fíler.....	33
Figura 2.22: Ilustração da MAC com destaque para a MAF e os agregados graúdos. (COUTINHO, 2012)	36
Figura 2.23: Esquema de representação da Lignina (SANTOS, 2011).	37
Figura 2.24: Unidades básicas da lignina (SANTOS, 2011).	38
Figura 2.25: Base estrutural da lignina <i>Hardwood</i> com as suas respectivas unidades básicas (FERNANDES, 2005).	39
Figura 2.26: Composição da biomassa lignocelulósica (BANDEIRA, 2012).	42
Figura 2.27: Diagrama de blocos representativo do processo de obtenção do etanol de segunda geração (2G) (BANDEIRA, 2012).	42
Figura 2.28: Lignina 2G utilizada <i>in natura</i> no trabalho de Cravo <i>et al.</i> (2014)	44
Figura 2.29: Possível mecanismo de formação de sulfóxidos (MILL, 1996)	47
Figura 2.30: Distribuição do percentual de enxofre nas frações ácida (AF), Básica (BF) e Neutra (NF) antes e após envelhecimento no SUNTEST dos maltenos. (CARVALHO <i>et al.</i> , 2015).....	48
Figura 2.31: Distribuição do percentual de enxofre nas frações ácida (AF), Básica (BF) e Neutra (NF) antes e após envelhecimento no SUNTEST dos asfaltenos. (CARVALHO <i>et al.</i> , 2015)	48
Figura 2.32: Exemplo de estruturas porfirinicas e não-porfirinicas contendo Vanádio (YEN, 1972).....	49
Figura 2.33: Exemplo de uma cromatografia de permeação em gel (GPC), (MORAES, 2014).	52

Figura 2.34: Cromatograma GPC típico de um CAP 50/70 com os tempos de retenção das três frações (MORAES, 2014).....	53
Figura 2.35: Área dos compostos de Maior Massa Molar para uma amostra de CAP Francês envelhecido. (SILVA, 2005).....	55
Figura 2.36: Área dos compostos de Maior Massa Molar para uma amostra de CAP Brasileiro envelhecido. (SILVA, 2005).....	55
Figura 2.37: Representação da população de spins $\frac{1}{2}$ alinhados aleatoriamente, a favor (população de spins α) ou contra (população de spins β) ao campo B_0	57
Figura 2.38: Representação no sistema de coordenadas do efeito do campo magnético oscilante (B_1) sobre a magnetização resultante (excitação e detecção do sinal).....	60
Figura 2.39: Registro senoidal do FID.....	60
Figura 2.40: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 (11,75 Tesla, 500 MHz) do CAP 50/70B.	61
Figura 2.41: (A) Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear e (B) Tubo de Ressonância com amostra de CAP, ambos do laboratório de Ressonância Magnética da Gerência de Química do CENPES.....	62
Figura 2.42: Espectro de Infravermelho de um CAP envelhecido no SUNTEST e outro sem envelhecimento do presente estudo.....	64
Figura 2.43: Esquema do Titulador Automático de Flocculação (AFT). Fonte: Manual do Equipamento	66
Figura 2.44: Exemplo da curva de FR máximo e C mínimo (PAULI e Schabron; 2003).	67
Figura 2.45: Exemplo de uma curva mestra para um CAP 50/70 com vários níveis de envelhecimento.....	73
Figura 2.46: Modelo Christensen-Anderson que relaciona, R , G_g e ω_c	76
Figura 2.47: Exemplo de uma curva no Espaço <i>Black</i>	77
Figura 2.48: Exemplo do ponto de determinação do tamanho da fissura na ruptura (HINTZ, 2012).....	79

Figura 2.49: Exemplo de determinação do comprimento da fissura na ruptura de ligantes asfálticos, a_f – comparação da/dN e torque versus a. (HINTZ, 2012).	80
Figura 2.50: Curva de dano típica de um CAP 50/70 (HINTZ, 2012).....	81
Figura 2.51: Representação das Estações do ano e do movimento da terra em torno do Sol. Fonte: MAGNOLI & SCALZARETTO, 1998	82
Figura 2.52: Espectro eletromagnético da Radiação Solar. Fonte: ATLAS	83
Figura 2.53: Diagrama de Jablonski dos processos de excitação da molécula (VALEUR, 2001)	86
Figura 2.54: Mecanismo Tipo I (COUTINHO, 1999).....	89
Figura 2.55: Mecanismo Tipo II de foto-oxidação (COUTINHO, 1999).....	90
Figura 2.56: Mecanismo Tipo IIb de foto-oxidação (COUTINHO, 1999).....	90
Figura 2.57: Mecanismo Tipo III (COUTINHO, 1999).....	91
Figura 2.58: Distribuição eletrônica para o oxigênio singlete (VALEUR, 2001).	91
Figura 2.59: Energia necessária para dissociação das ligações carbono-hidrogênio..	93
Figura 2.60: Sequência de reações para oxidação de policicloaromáticos (PETERSEN e GLASER, 2011)	94
Figura 2.61: Modelo oxidativo de envelhecimento de asfalto (PETERSEN e GLASER, 2011).	95
Figura 3.1: Produção de asfalto – CAP 50/70 A (TONIAL e BASTOS, 1995).....	100
Figura 3.2: Mistura de RASF e Diluente – CAP 50/70 B (TONIAL e BASTOS, 1995).	101
Figura 3.3: Fluxograma de combinação dos ensaios e materiais com CAP A.....	105
Figura 3.4: Fluxograma de combinação dos ensaios e materiais com CAP B.....	106
Figura 3.5: (A) Frasco de vidro com a amostra de CAP. (B) Equipamento RPVOT com ensaio adaptado para avaliação de ligantes asfálticos.....	108

Figura 3.6: Tela do programa que controla o RPVOT durante um ensaio com CAP.	108
Figura 3.7: Corte transversal do SUNTEST utilizado na presente pesquisa (Fonte: Manual do Equipamento).....	113
Figura 3.8: Superposição dos espectros da lâmpada do Suntest com o espectro da emissão solar natural (Fonte: Manual do Equipamento).	113
Figura 3.9: (a) Equipamento SUNTEST usado nesta pesquisa, (b) bandeja com amostra virgem, (c) bandeja com a amostra já irradiada no SUNTEST.	115
Figura 3.10: Banda de absorção de carbonila de algumas funções químicas.	117
Figura 3.11: Áreas das absorções entre 1720 cm ⁻¹ e 1650 cm ⁻¹ e 1480 cm ⁻¹ e 1410 cm ⁻¹ utilizadas no cálculo do índice de carbonila de um ligante asfáltico.	117
Figura 3.12: Reômetro de cisalhamento dinâmico – AR-G2 da TA Instruments do laboratório de ligantes asfálticos da Gerência de Produtos do CENPES.	122
Figura 3.13: Esquema do bloco compactador para realização do ensaio Vazios de Rigden.	128
Figura 3.14: Imagem do compactador para determinação dos Vazios de Rigden.....	128
Figura 3.15: Esquema do ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio. (Fonte: http://www.micromeritics.com)	130
Figura 3.16: Amostras retiradas do corpo de prova da MAF.	132
Figura 3.17: Mistura manual dos agregados e o CAP 50/70 A para esta pesquisa. ..	134
Figura 3.18: CP de MAF moldado no compactador giratório (<i>Superpave</i>).	134
Figura 3.19: Corte topo e base do CP de MAF moldado no compactador giratório... ..	134
Figura 3.20: Extração das amostras da MAF para ensaios no DSR.....	135
Figura 3.21: Amostras da MAF na posição horizontal para serem envelhecidas na Estufa.	135
Figura 3.22: Amostras da MAF na posição vertical para serem envelhecidas no Suntest.	136

Figura 3.23: Reômetro do Laboratório de Geotecnia da COPPE utilizado para os ensaios de LAS no MAF.	137
Figura 4.1: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) Puro Virgem e envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST).....	151
Figura 4.2: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) 1,5% de Lignina Comercial (C) Virgem e Envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST).	152
Figura 4.3: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) 15% de Lignina 2G Virgem e envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST).....	153
Figura 4.4: Comparação da Instabilidade Coloidal entre as amostras virgens e envelhecidas na Estufa (ES) e Suntest (ST)	154
Figura 4.5: Distribuição dos percentuais de Alto Massa Molar (AMM)	157
Figura 4.6: Distribuição dos percentuais de Média Massa Molar (MMM) dos ligantes desta pesquisa.....	157
Figura 4.7: Distribuição dos percentuais de Baixa Massa Molar (BMM) dos ligantes desta pesquisa.....	158
Figura 4.8: Espectro de RMN ¹ H com discreta identificação do grupo metoxilado do CAP 50/70B com 15% de lignina 2G desta pesquisa.....	160
Figura 4.9: Resultados dos Parâmetros P para as amostras de CAP A (1) e B (2) virgens e envelhecidas por Estufa e Suntest	164
Figura 4.10: Comparação do parâmetro P entre as amostras de CAP A e B antes e após envelhecimento na Estufa e Suntest nesta pesquisa, (1), (2) e (3).....	166
Figura 4.11: Curva Mestre das amostras dos ligantes CAP 50/70 A (1) e 50/70 B (2) sem aditivação e nas condições de envelhecimento RTFOT, SUNTEST e Estufa desta pesquisa.	167
Figura 4.12: Curva Mestre das amostras dos ligantes CAP 50/70 A (1) e 50/70 B (2) aditivados com lignina 2G e nas condições de envelhecimento RTFOT, Estufa e SUNTEST desta pesquisa.	168

Figura 4.13: Curva Mestra das amostras dos ligantes CAP 50/70 A e 50/70 B aditivados com lignina Comercial e nas condições de envelhecimento RTFOT , SUNTEST e Estufa desta pesquisa.	169
Figura 4.14: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% lignina comercial (3) após envelhecimento por RTFOT desta pesquisa.	171
Figura 4.15: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% Lignina comercial (3) após envelhecimento no RTOFT e Estufa desta pesquisa.	172
Figura 4.16: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% Lignina comercial (3) após envelhecimento por no RTOFT e SUNTEST (UV) desta pesquisa.....	173
Figura 4.17: Comparação entre o desempenho dos aditivos nos CAPs 50/70 A (1) e 50/70 B (2) para envelhecimento por Ultravioleta.	174
Figura 4.18: Índice Reológico, R, para CAP A puro e aditivado.	176
Figura 4.19: Índice Reológico, R, para CAP B puro e aditivado desta pesquisa.....	177
Figura 4.20: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) Puros desta pesquisa.....	179
Figura 4.21: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina C 1,5% desta pesquisa. ...	180
Figura 4.22: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina 2G 15% desta pesquisa. ..	181
Figura 4.23: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) Puros desta pesquisa.	182
Figura 4.24: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina C 1,5% desta pesquisa.	183
Figura 4.25: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina 2G 15% desta pesquisa.....	184

Figura 4.26: Variação do Parâmetro A da curva de fadiga do CAP 50/70 A com o tipo de envelhecimento desta pesquisa.	190
Figura 4.27: Variação do Parâmetro B da curva de fadiga do CAP 50/70 A com o tipo de envelhecimento desta pesquisa.	190
Figura 4.28: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) puros nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).	193
Figura 4.29: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) aditivados com 1,5% de lignina comercial nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).	194
Figura 4.30: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) aditivados com 15% de lignina 2G nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).	195
Figura 4.31: Efeito do envelhecimento na curva de fadiga das amostras envelhecidas no RTFOT, PAV convencional, PAV Duplo (D PAV) e PAV Quádruplo (Q PAV) (HINTZ <i>et al.</i> , 2011).	196
Figura 4.32: Ilustração das áreas superficiais do filer granito e cal hidratada (LESUEUR, 2009).	199
Figura 4.33: Sobreposição das curvas de distribuição de tamanho da Cal Hidratada e do filer Granito usados na presente pesquisa.	200
Figura 4.34: Comparação entre os tipos de envelhecimento para a amostra de mástique (CAP A) com filer granito desta pesquisa.	203
Figura 4.35: Comparação entre os tipos de envelhecimento para a amostra de mástique (CAP A) com Cal Hidratada desta pesquisa.	204
Figura 4.36: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de 1×10^{-3} Hz.	206
Figura 4.37: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de	207
Figura 4.38: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de $1 \times 10^{+3}$ Hz.	208

Figura 4.39: Valores de SARA para amostras recuperadas (REC) de mástique com 20% de Cal Hidratada e envelhecidas por Estufa (1) e Suntest (2) comparados com o SARA do ligante puro no mesmo tipo de envelhecimento.....	212
Figura 4.40: Valores de SARA para amostras recuperadas (REC) de mástique com 20% de Granito e envelhecidas por Estufa (1) e Suntest (2) comparados com o SARA do ligante puro no mesmo tipo de envelhecimento.	213
Figura 4.41: Tipos de envelhecimento nas amostras de mástique. (1) Suntest e (2) Estufa.	214
Figura 4.42: Comparação dos valores de GPC entre amostras recuperadas de mástique e os ligantes puros envelhecidos no Suntest nesta pesquisa.	216
Figura 4.43: Comparação dos valores de GPC entre amostras recuperadas de mástique e os ligantes puros envelhecidos na Estufa, nesta pesquisa.	217
Figura 4.44: Curva de fadiga para CAP A com 20% de Granito envelhecido na Estufa e Suntest	218
Figura 4.45: Comparação das curvas de fadiga entre as amostras de CAP A com 20% de fíler granito e 20% de cal hidratada desta pesquisa envelhecidas no Suntest (1) e na Estufa (2).	219
Figura 4.46: Amostras extraídas do CP de MAF com fíler de granito que apresentaram exsudação.	220
Figura 4.47: Imagem das amostras da MAF antes e após o envelhecimento na Estufa e no Suntest.	221
Figura 4.48: Curva Mestre das amostras de MAF sem envelhecimento, envelhecida na Estufa (ES) e envelhecida no Suntest (ST).....	222
Figura 4.49: Curva de Fadiga da amostra de MAF Cal Hidratada nos três tipos de envelhecimentos.....	224

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Resultados do índice de carbonila do estudo de Cravo <i>et al.</i> (2014).....	44
Tabela 2.2: Teores Ni e V encontrados para amostras de CAP da ELF e REFAP (SILVA, 2005).....	54
Tabela 2.3: Resultados dos Parâmetros de Compatibilidade Interna das amostras nacionais e importadas (LEITE <i>et al.</i> , 2010b)	69
Tabela 3.1: Parâmetros para o espectro de RMN ¹ H utilizados nesta pesquisa.....	120
Tabela 3.2: Parâmetros para o espectro de RMN ¹³ C utilizados nesta pesquisa.....	121
Tabela 3.3. Classificação segundo AASHTO M 332-14 para uma amostra PG MSCR (AASHTO M 332).....	123
Tabela 3.4: Granulometria das MAFs utilizadas nesta pesquisa.	133
Tabela 4.1: Ensaio da Especificação Brasileira para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP 50/70 A.....	140
Tabela 4.2: Ensaio da Especificação Brasileira para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP 50/70 B.....	141
Tabela 4.3: Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP A.....	143
Tabela 4.4: Continuação dos Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos do CAP 50/70 A.....	144
Tabela 4.5: Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP B.....	145
Tabela 4.6: Continuação dos Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos do CAP 50/70 B.....	146
Tabela 4.7: Determinação de metais por Fluorescência de Raio X nos CAP's CAP 50/70 A e CAP 50/70 B.....	147

Tabela 4.8: Determinação de Ni e V por Espectroscopia de Absorção Atômica nos CAP's A e B.....	148
Tabela 4.9: Resultados dos Índices de Carbonila (Ic) das amostras de ligante desta pesquisa.	149
Tabela 4.10: Valores obtidos pelo SARA para os ligantes desta pesquisa.....	150
Tabela 4.11: Resultados do ensaio de distribuição de massa molar (GPC) para as amostras de ligantes puros e aditivados desta pesquisa.	156
Tabela 4.12: Resultados de ¹³ C para as amostras de CAP 50/70A e B, puros e aditivados, desta pesquisa.....	161
Tabela 4.13: Resultados de ¹ H para as amostras de CAP 50/70A e B, puros e aditivados, desta pesquisa.....	162
Tabela 4.14: Resultados dos Parâmetros Pa, P ₀ e P do ensaio de ATF para as amostras de CAP 50/70 A e B desta pesquisa.....	163
Tabela 4.15: Resultados do Índice Reológico para amostras do CAP A em várias condições desta pesquisa.....	175
Tabela 4.16: Resultados do Índice Reológico para amostras do CAP B desta pesquisa em várias condições.	177
Tabela 4.17: Condição de rigidez inicial a 19°C dos ligantes desta pesquisa.	186
Tabela 4.18: Resultados do ensaio LAS a 19°C dos ligantes desta pesquisa em várias condições.	188
Tabela 4.19: Parâmetros das curvas de fadiga obtidas no LAS a 19°C dos ligantes desta pesquisa em várias condições	189
Tabela 4.20: Resultados do Ponto de Amolecimento para as amostras de mástique.	197
Tabela 4.21: Resultados da avaliação de características físicas da Cal Hidratada e do fíler Granito usados na presente pesquisa.....	198
Tabela 4.22: Elementos Químicos presentes no fíler granito por ordem de abundância.	201

Tabela 4.23: Elementos Químicos presentes na Cal Hidratada por ordem de abundância.....	202
Tabela 4.24: Valores de módulo para o Mástique CAP 50/70 A + 20 % fíler granito desta pesquisa.....	205
Tabela 4.25: Valores de Módulo para o Mástique CAP 50/70 A + 20 % Cal Hidratada desta pesquisa.....	205
Tabela 4.26: Valores de módulo para o CAP 50/70 A puro desta pesquisa.	205
Tabela 4.27: Resultados de Infravermelho para amostras do CAP A recuperado dos mástiques deste estudo.	210
Tabela 4.28: Resultados de SARA para amostras do CAP A recuperado dos mástiques deste estudo.	211
Tabela 4.29: Resultados de GPC para amostras de ligante recuperado dos mástiques desta pesquisa.....	215
Tabela 4.30: Valores dos parâmetros do ensaio LAS para as amostras de MAF desta pesquisa.	223
Tabela 4.31: Parâmetros das curvas de fadiga das amostras de MAF.	224
Tabela 4.32: Ensaio de Estabilidade à Oxidação dos produtos derivados de Petróleo (FARAH, 2012)	225
Tabela 4.33: Resultados da Bomba Rotatória para as amostras CAP 50/70 A desta pesquisa.	226
Tabela 4.34: Verificação da repetibilidade do ensaio de Estabilidade à Oxidação de ligantes pela Bomba Rotatória.	227
Tabela 4.35: Resultados da Bomba Rotatória para as amostras CAP 50/70 B desta pesquisa.	227

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	20
Equação 2.2	58
Equação 2.3	66
Equação 2.4	66
Equação 2.5	67
Equação 2.6	67
Equação 2.7	68
Equação 2.8	74
Equação 2.9	75
Equação 2.10	75
Equação 2.11	80
Equação 3.1	133
Equação 4.1	175
Equação 4.2	191
Equação 4.3	191
Equação 4.4	191
Equação 4.5	192
Equação 4.6	204

LISTA DE QUADROS

Quadro 2-1: Composição da Lignina nas diferentes fontes vegetais (SANTOS, 2011)	38
Quadro 2-2: Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa (FERNANDES, 2005).	40
Quadro 2-3: Trabalhos publicados utilizando a técnica de GPC para ligantes asfálticos. Fonte: autora	56
Quadro 2-4: Exemplos de trabalhos publicados utilizando a técnica de RMN. Fonte: autora.	62
Quadro 2-5: Exemplos de trabalhos publicados utilizando a técnica de Infravermelho	63
Quadro 2-6: Descrição dos parâmetros do ensaio AFT	67
Quadro 2-7: Exemplos de trabalhos publicados utilizando o envelhecimento por UV. Fonte: autora	85

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A e B	Parâmetros do espaço de Whöler relacionados às propriedades do material
a	Tamanho da fissura
AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
a_f	Tamanho da fissura na ruptura
AFT	<i>Automatic Flocculation Test</i>
APM	Alto Peso Molecular
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBR	<i>Bending Beam Rheometer</i> – Reômetro de Flexão em Viga
BPM	Baixo Peso Molecular
C	Parâmetro de integridade do material
C_0 , C_1 , e C_2	Coefficientes do modelo da lei de potência
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CV	Coefficiente de variação
D	Intensidade do dano
DESVPAD	Desvio padrão
D_f	Dano acumulado na ruptura.
DSR	<i>Dinamic Shear Rheometer</i> – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
ES	Estufa
f	Frequência
FFL	Fator de Fadiga do Ligante
FHWA	<i>Federal Highway Administration</i>
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
$ G^* $	Módulo dinâmico de cisalhamento
$ G^* \cdot \sin \delta$	Parâmetro de fadiga SUPERPAVE
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
I_D	Valor inicial $ G^* $ do material, antes de ocorrer o dano
IV	Infravermelho
J_{nr}	Complância não-recuperada
LAS	<i>Linear Amplitude Sweep</i> – Varredura Linear de Amplitude
LVE	Viscoelasticidade linear
m	Coefficiente angular

MAF	Mistura de Agregados Finos
MPM	Médio Peso Molecular
MSCR	<i>Multiple Stress Creep Recovery</i> - Fluência e relaxação sob carregamento em tensão múltipla
N	Número de ciclos, vida de fadiga
N_f	Número de ciclos na ruptura
PA	Ponto de Amolecimento
PAV	<i>Pressure Aging Vessel</i> – vaso de pressão para envelhecimento de longo prazo
PEN	Penetração
PG	<i>Performance grade</i> ou grau de desempenho
RASF	Resíduo da Desasfaltação
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTFOT	<i>Rolling Thin-Film Oven Test</i> – Estufa de filme fino rotativo para envelhecimento de curto prazo
S	Módulo de rigidez de fluência
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
ST	Suntest (Ultravioleta-Visível)
SUPERPAVE	<i>Superior Performing Asphalt Pavements</i>
S-VECD	<i>Simplified Viscoelastic Continuum Damage</i> – Dano Contínuo Viscoelástico Simplificado
T_I	Temperatura intermediária
TS	<i>Time Sweep Test</i> – ensaio de cisalhamento contínuo no DSR
t-TS	Princípio da superposição tempo-temperatura
UV	Ultravioleta
VECD	<i>Viscoelastic Continuum Damage</i> – Dano Contínuo Viscoelástico
VIS	Vível
WLF	Modelo de Williams-Landel-Ferry
WRI	<i>Western Research Institute</i>
δ	Ângulo de fase
α	Constante que representa as propriedades do material não danificado
Δ	Constante de regressão da envoltória de ruptura
γ	Deformação cisalhante
σ	Tensão aplicada

1. INTRODUÇÃO

O pavimento asfáltico permite o deslocamento de pessoas, bens e cargas de um ponto a outro no modal rodoviário. O tempo gasto neste trajeto vai depender, entre outros fatores, das condições em que se encontra a rodovia utilizada. Em locais onde as vias de rolamento são devidamente mantidas, o usuário desloca-se com segurança em seu percurso. Porém, em locais onde o pavimento está em condições precárias o tempo de percurso e a segurança ficam totalmente comprometidos.

A existência de um pavimento danificado, além de impactar diretamente nos custos operacionais, também é uma das causas de acidentes. A má condição da superfície de rolamento das rodovias, com depressões, recalques e/ou buracos pode levar à perda de aderência do pneu/pavimento e, conseqüentemente, à dificuldade em manter os veículos na trajetória desejada. Isto pode levar a colisões frontais por causa da mudança brusca de direção e perda do controle do veículo. Dentre as causas do surgimento destes defeitos pode-se citar as condições climáticas atuantes, o uso do ligante asfáltico inadequado, a dosagem não equilibrada da mistura asfáltica do revestimento e o dimensionamento não apropriado do pavimento em função do tráfego.

O desafio de projetar um pavimento reside no fato de conceber uma obra de engenharia que cumpra todas as demandas estruturais e funcionais escolhendo ligantes adequados a todas as solicitações e ao clima local. O envelhecimento do ligante asfáltico leva ao consumo de suas frações mais leves e, por oxidação, transforma parte destas frações em resinas de maior massa molar, que em seguida são transformadas em moléculas pesadas, denominadas asfaltenos. O processo de envelhecimento resulta em um aumento da consistência do ligante asfáltico e em maior rigidez da mistura asfáltica. Este “ressecamento”, ou endurecimento do ligante asfáltico, combinado com a ação do tráfego, acarreta o surgimento de fissuras e a degradação do pavimento.

O conceito de durabilidade descreve a resistência de um material às mudanças causadas pela exposição ambiental e também está associado ao conceito de envelhecimento do ligante. A resistência ao envelhecimento de um pavimento rodoviário tem sido um importante objeto de estudo e investigação desde o século

passado. Por volta de 1930, se entendia que o endurecimento do ligante era o resultado de dois fenômenos de envelhecimento: (1) envelhecimento oxidativo irreversível e (2) endurecimento estérico reversível. O primeiro se estabelece como um fenômeno químico no qual o oxigênio do ambiente reage com o ligante, alterando suas propriedades químicas. O asfalto se torna rígido e quebradiço. Observou-se que envelhecimento oxidativo era específico de cada ligante: alguns envelheciam e enrijeciam mais rápido que outros. Este fato criou a necessidade de se caracterizar o comportamento do envelhecimento e o desempenho de diferentes tipos de ligantes. (SHRP-A-369, 1994).

Cimentos asfálticos endurecem não só durante as operações de mistura e aplicação, como também durante a sua vida em serviço. A compreensão dos mecanismos deste endurecimento durante a mistura e a aplicação vem de que devido às altas temperaturas, o ligante envelhece não só por causa da perda dos compostos mais voláteis como também devido às reações de oxidação que acontecem nessas temperaturas. Durante a vida em serviço as temperaturas no pavimento são muito menores do que as de mistura e aplicação, porém neste caso o processo oxidativo é considerado o principal mecanismo de envelhecimento, (ANDERSON,1994) o que pode ser justificado, entre outros fatores, pela exposição aos raios ultravioletas.

O processo de degradação de um revestimento asfáltico ocorre pela presença de oxigênio e da radiação na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), pelas variações de temperatura e pela solicitação imposta pelo tráfego de veículos.

Diversos autores já citaram a influência da radiação ultravioleta na degradação do material asfáltico. Esta influência foi primeiramente descrita por Niepce em 1822 (BONNET e MARIGNIER, 2003), que já havia observado mudanças causadas pela luz em uma fina camada de ligante. Como exemplo destes estudos, a seguir estão citados alguns mais recentes somente para situar o problema.

Em 2000, Bocci e Cern, da Universidade de Ancona, Itália, observou a influência da radiação UV no envelhecimento a curto e a longo prazo, no sentido de uniformizar um procedimento de envelhecimento utilizando um simulador da radiação solar. Durante este estudo Bocci foi capaz de quantificar a influência dos processos fotoquímicos nos parâmetros reológicos do ligante.

No Brasil, pesquisadores como Silva (2005), Araújo (2012) e Dantas (2015) apresentaram à comunidade acadêmica seus estudos sobre envelhecimento do pavimento em decorrência da radiação Ultravioleta. Silva (2005) avaliou a influência

das propriedades dos polímeros no processo degradativo do ligante modificado exposto à radiação solar e concluiu que a presença deste modificador reduz o efeito do envelhecimento na amostra, além de ter observado que o envelhecimento térmico segue um mecanismo de reação química diferente do foto-envelhecimento. Já Araújo (2012), além de estudar o envelhecimento de ligantes modificados com outros polímeros, também estudou a influência da Cal Hidratada e do Ácido Polifosfórico no processo degradativo causado pelo intemperismo, que inclui não só a ação da radiação ultravioleta como também a influência da chuva e orvalho. Neste trabalho Araújo (2012) observou mudanças químicas e físicas nas amostras irradiadas utilizando técnicas como infravermelho, Termogravimetria e Difração de raios-X, tornando-se capaz de elencar as mais resistentes ao processo degradativo. E finalmente, Dantas (2015) verificou a viabilidade de se utilizar ferramentas analíticas como Infravermelho, Ressonância Magnética e Microscopia de Força Atômica para avaliar o envelhecimento de um filme fino de ligante asfáltico sob a ação de condições climáticas não controladas que representam a ação de intemperismo na cidade do Rio de Janeiro. Neste trabalho Dantas (2015) concluiu que as técnicas utilizadas foram promissoras na avaliação e no entendimento do comportamento das amostras estudadas.

Durrieu *et al.* (2007) mostram as diferenças encontradas no desempenho das amostras envelhecidas em laboratório somente expostas a oxigênio e temperatura, sem a influência da radiação UV, com aquelas envelhecidas em campo, com total exposição à luz solar. Com o uso de técnicas como o Infravermelho foi observado que após 10 horas de exposição ao UV o nível de oxidação foi similar ao das amostras envelhecidas no RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) + PAV (*Pressure Aging Vessel*). O RTFOT é um ensaio que simula o envelhecimento a curto prazo correspondente ao que o ligante sofre durante a usinagem. Neste ensaio 35 g da amostra são colocados em um recipiente cilíndrico que fica na posição horizontal girando em torno do seu próprio eixo durante 85 min a 163°C com ar soprado em seu interior. Em seguida, 50 g da mesma amostra são colocados no PAV que simula o envelhecimento sofrido em serviço, mantendo a amostra a 100°C por 20 horas em um sistema pressurizado a ar a 2,10 MPa. Após esta sequência de envelhecimento foi avaliado o nível de oxidação da amostra.

Já os autores Lee *et al.* (2009), da Universidade Estadual do Texas, se preocuparam em avaliar o envelhecimento térmico das amostras de misturas asfálticas, utilizando ensaios mecânicos e também uma técnica conhecida como GPC (*Gel*

Permeation Chromatography) com recuperação do ligante utilizando o solvente THF (Tetra Hidro Furano). Nesta técnica pode-se observar a mudança na distribuição do tamanho de moléculas entre a amostra virgem e a envelhecida.

Grande parte dos trabalhos apenas avalia o efeito do envelhecimento por temperatura e ar no ligante asfáltico. Nestes estudos a amostra é caracterizada, antes e após o envelhecimento, e o seu nível de oxidação é avaliado utilizando técnicas, como: reologia, viscosimetria, consistência, espectroscopia ao infravermelho, SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) entre outras.

O Brasil é um país que, por sua localização geográfica, recebe grande incidência de raios solares que tornam o pavimento suscetível às ações da radiação ultravioleta. Não há na literatura consultada nenhuma proposta de um ensaio que seja capaz de prever a tendência ao envelhecimento de um ligante asfáltico levando em conta esta radiação. Além disso, o mecanismo da reação química de envelhecimento por radiação ultravioleta ainda é pouco explorado. As publicações científicas dos últimos dez anos, praticamente não citam e nem propõem nada de novo nesta área.

Considerando o processo de envelhecimento do pavimento como um todo, o ligante não está sozinho, há também a influência do agregado mineral, que de acordo Anderson *et al.* (1994) pode atuar como um catalisador ou inibidor da reação de oxidação.

Neste contexto, estudos com antioxidantes podem contribuir para que as reações de oxidação sejam retardadas ou até mesmo reduzidas. Conhecer a rota química mais provável das reações de envelhecimento permitirá também conhecer a atuação do antioxidante.

Assim sendo, o presente estudo teve o objetivo principal de se conhecer a contribuição química dos antioxidantes nos processos de envelhecimento dos ligantes asfálticos no que tange à fotodegradação e à presença de material pétreo e ainda propor um ensaio para previsão do comportamento do asfalto quanto ao envelhecimento. Foram estudados dois ligantes asfálticos, de origem e rotas de refino diferentes nas condições de amostras virgens, envelhecidas, aditivadas com antioxidantes e, por fim, misturadas aos finos de materiais pétreos com diferentes características de área superficial e vazios de Rigden para obtenção dos mástiques que representarão a influência do agregado mineral no envelhecimento da mistura.

1.1. OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo principal explorar as diferenças químicas e reológicas entre amostras de ligantes asfálticos envelhecidas térmica e fotoquimicamente, aditivadas com antioxidante de origem vegetal. Conhecer a influência do filler mineral, cal hidratada e granito, durante estes dois tipos de processos degradativos e propor um ensaio expedito para ranquear amostras de ligantes asfálticos com relação à sua estabilidade à oxidação.

Os objetivos específicos são:

- Analisar a influência do processo de obtenção do ligante na susceptibilidade ao envelhecimento.
- Avaliar as diferenças no perfil de distribuição de peso molecular das amostras de ligantes asfálticos após diferentes processos degradativos em amostras com e sem aditivos fenólicos.
- Utilizar técnicas analíticas como Cromatografia Líquida, Espectrometria ao Infravermelho, Titulação Turbidimétrica e Ressonância Magnética Nuclear, como ferramentas para acompanhar as diferenças nas mudanças após o envelhecimento.
- Verificar a eficácia da utilização do rejeito do processo de produção do etanol de segunda geração, rico em lignina, como antioxidante fenólico para reduzir os efeitos de degradação causada pela ação da luz e/ou calor.
- Comparar o desempenho, como antioxidante, da lignina, oriunda do rejeito do processo de produção do etanol de segunda geração, com os resultados de amostras aditivadas com uma lignina comercial de alto grau de pureza.
- Estudar a influência dos fíleres Cal Hidratada e Granito no envelhecimento térmico e fotoquímico dos ligantes asfálticos utilizando mástique e MAF.
- Avaliar a correlação entre os resultados de um modelo matemático de análise de Curva Mestre, o *CA Model*, com ensaios químicos como Instabilidade Coloidal e Índice de Carbonila.
- Estudar o comportamento da Matriz de Agregados Finos (MAF) antes e após o envelhecimento térmico e fotoquímico por meio de análises reológicas como Curva Mestre e tolerância ao dano por Varredura Linear de Amplitude (LAS).

1.2. ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado nos seguintes capítulos:

Capítulo 1 – É o presente capítulo de introdução no qual constam a justificativa e os objetivos.

Capítulo 2 – Apresenta uma revisão bibliográfica dos itens relevantes para o entendimento de conceitos referentes aos seguintes tópicos:

- Ligante asfáltico: composição química, estrutura coloidal e tipos de reações químicas e mecanismos de oxidação;
- Agregados Minerais, influência do fíler e Matriz de Agregados Finos;
- Antioxidante, lignina, origem, unidades básicas, estruturas e obtenção;
- Química do ligante, papel do enxofre, metais Níquel e Vanádio e técnicas analíticas;
- Reologia, Curva Mestra, Espaço-Black e LAS;
- Radiação solar, espectro eletromagnético e mecanismo de foto envelhecimento;
- Considerações gerais.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos.

Capítulo 4 – Resultados experimentais e a discussão dos mesmos.

Capítulo 5 – Considerações finais.

Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para pesquisas futuras.

Referências Bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contempla o levantamento bibliográfico sobre o ligante asfáltico puro, composição química, estrutura coloidal e processos de envelhecimento além de informações sobre radiação solar, antioxidante, mecanismos de oxidação, reologia e influência do material pétreo no processo degradativo do pavimento.

2.1. LIGANTE ASFÁLTICO

O asfalto, ou ligante asfáltico, é obtido industrialmente pela destilação do petróleo bruto. O petróleo é constituído por uma variedade de hidrocarbonetos, desde os mais simples e leves até os mais complexos e pesados, sendo que sua composição depende da sua origem. Dentre os milhares de petróleos, apenas cerca de 10% têm características para produzir ligantes asfálticos para pavimentação rodoviária.

Em geral, nas refinarias brasileiras produtoras de asfalto as unidades de destilação possuem duas torres, uma chamada atmosférica e outra a vácuo. O petróleo bruto inicialmente é destilado sob pressão atmosférica a fim de separar as frações mais leves (glp, nafta, querosene e gasóleo) das mais pesadas (gasóleos de vácuo e asfalto). Em seguida, as frações mais pesadas são submetidas à destilação a vácuo. O resíduo desta destilação quando enquadrado na especificação emitida na Resolução de número 19 de 11 de julho de 2005 da ANP (Agência Nacional de Petróleo) passa a ser classificado como Cimento Asfáltico de Petróleo, ou CAP. Este produto a temperatura ambiente é um semi-sólido de cor preta.

2.1.1. Composição Química

O asfalto se apresenta a temperatura ambiente como um material sólido de características viscoelásticas, na cor preta, que passa para o estado líquido a temperaturas superiores a 100°C.

A análise elementar de um asfalto destaca a presença majoritária de átomos de carbono (80% a 87% em massa) e hidrogênio (8% a 12% em massa). Além disso, os heteroátomos tais como o enxofre (1% a 9% em massa), nitrogênio (0% a 1,5% em massa) e oxigênio (0,5% a 1,5% em massa) também estão presentes. Em menor quantidade encontram-se metais como: vanádio (10 mg/kg a 2000 mg/kg) e níquel (20 mg/kg a 200 mg/kg), além de traços de elementos como alumínio, silício, cromo, cobre, zinco e chumbo. (EL BEZE, 2008).

A composição química do asfalto determina suas propriedades físicas, e, portanto, sua performance, sendo totalmente dependente do petróleo de origem e do seu processo de obtenção. Deste modo, a variação da composição do asfalto define suas propriedades mecânicas, sua reatividade química e a quantidade e o tipo de produtos gerados após um processo de envelhecimento oxidativo. (IQBAL *et al.*, 2006).

O asfalto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de massas molares e estruturas químicas complexas contendo anéis naftênicos e aromáticos e ramificações de diversos tipos. As estruturas moleculares do ligante asfáltico consistem de unidades de hidrocarbonetos de quatro tipos:

- Ramificações saturadas lineares (Figura 2.1) ou ramificadas sem anel (Figura 2.2)

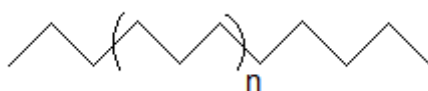


Figura 2.1: Cadeias parafínicas saturadas lineares

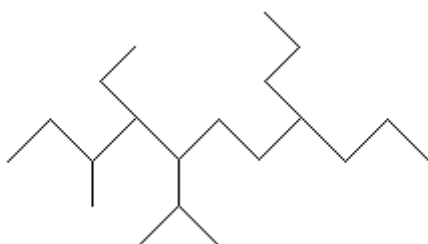


Figura 2.2: Cadeias parafínicas saturadas ramificadas.

- Ciclo naftênico saturado, ou seja, com ligações cíclicas simples (Figura 2.3)

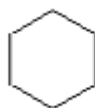


Figura 2.3: Exemplo de ciclo naftênico saturado

- Compostos aromáticos, presença de pelo menos um anel aromático (Figura 2.4)

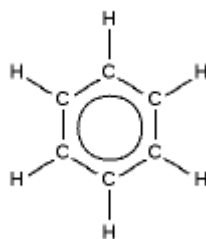


Figura 2.4: Anel aromático

- Insaturados, olefinas que se apresentam em cadeias contendo uma ou mais ligações duplas (Figura 2.5)

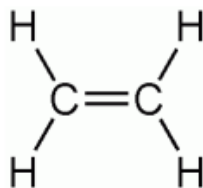


Figura 2.5: Exemplo de ligação dupla das olefinas

No entanto, raras são as moléculas presentes no ligantes que são constituídas por apenas uma dessas variações. As moléculas podem ter suas estruturas compostas por ciclos aromáticos e/ou naftênicos ligados a cadeias parafínicas lineares ou saturadas.

Esta diversidade e o grande número de moléculas presentes no asfalto torna a determinação exata da sua composição química uma tarefa extremamente complexa. Assim, para caracterizar os seus vários constituintes será necessário utilizar uma abordagem reducionista, fracionando o asfalto em famílias de acordo com a sua solubilidade. Assim, para viabilizar a determinação qualitativa e quantitativa dos seus

componentes principais estes são divididos em dois grupos genéricos, a saber: os Maltenos e os Asfaltenos.

O primeiro grupo chamado de maltenos é constituído por três famílias: saturados, aromáticos e resinas.

Saturados: Fração oleosa normalmente incolor ou ligeiramente amarelada, composta por: hidrocarbonetos alifáticos não polares sem duplas ligações, mas com cadeias lineares e ramificadas; cicloalcanos que possuem um ou mais ciclos com várias cadeias alifáticas laterais. A proporção dos saturados no petróleo normalmente decresce com o aumento da massa molar das frações, deste modo as frações com maiores teores de saturados são as frações mais leves do petróleo. Representam aproximadamente 10% do asfalto e têm massa molar na faixa de 300 g/mol a 2000 g/mol. (Figura 2.6)

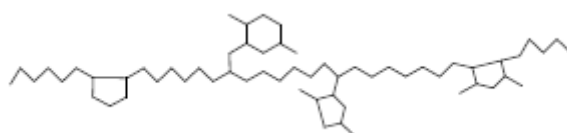


Figura 2.6: Exemplo da estrutura da fração de saturados.

Aromáticos: Fração oleosa mais viscosa, de cor vermelho-marrom escuro, constituída de cadeias de carbono com alta habilidade de dissolução. Os aromáticos têm viscosidade maior do que os saturados e conferem elasticidade ao asfalto. Os aromáticos são presença comum em todos os petróleos, e a maior parte deles contém cadeias alquílica e de cicloalcanos, juntamente com os anéis aromáticos. Dependendo do número de anéis aromáticos presentes na molécula, podem ser classificados como mono, di e tri aromáticos. São polares e representam de 50% a 70% da composição do asfalto. A massa molar é da mesma ordem de grandeza dos saturados (Figura 2.7) (EL BEZE, 2008).

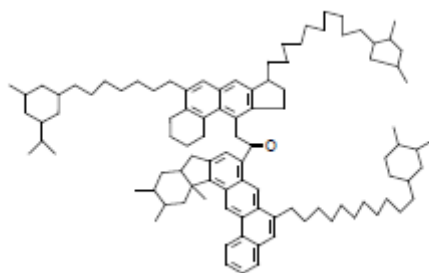


Figura 2.7: Exemplo de estrutura da fração aromática.

Resinas: Esta fração é composta por moléculas polares com teores de heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio ou enxofre, mais altos do que os saturados e aromáticos (Figura 2.8). As resinas possuem uma razão hidrogênio/carbono entre 1,2 e 1,7 que é maior que a dos asfaltenos que fica entre 0,9 e 1,2. (MUSSER e KILLPATRICK, 1998). São estruturas similares aos asfaltenos, porém com menor massa molar (<1000 g/mol). A fração das resinas tem a função de dispersar (peptizar) os asfaltenos em toda a fração maltênica para proporcionar um líquido homogêneo que confere ductilidade ao asfalto. Resinas são compostos adesivos altamente polares, possuem cor marrom escuro e apresentam consistência de um semi-sólido. O aumento do teor desta fração no ligante confere maior viscosidade e dureza ao asfalto. Ácidos naftênicos são geralmente considerados como parte da fração de resina (TAREFEDER e ARISA, 2011).

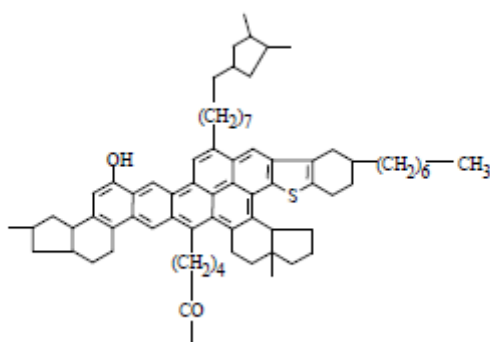


Figura 2.8: Exemplo da estrutura da fração resina

Asfaltenos: São compostos de cor escura (marrom para preto), altamente polares e amorfos (Figura 2.9). Normalmente representam de 5% a 20% do ligante (LESUEUR, 2009). A fração asfáltica, assim como as resinas, é definida por sua classe de solubilidade, sendo reconhecida como a fração que se precipita na presença de alcanos leves como o pentano, hexano e heptano. Este precipitado é solúvel em solventes aromáticos como benzeno e tolueno. Os asfaltenos são responsáveis pela alta viscosidade e comportamento coloidal do ligante (TAREFEDER e ARISA, 2011). A fração asfáltica contém o maior percentual de heteroátomos (oxigênio, enxofre e nitrogênio) e constituintes organo-metálicos (níquel, ferro e vanádio) do petróleo de origem. Acredita-se que a estrutura dos asfaltenos consista em um aglomerado de anéis aromáticos policíclicos substituídos com várias cadeias alquílicas laterais (SHEU e MULLINS, 1995). A quantificação da massa molar dos asfaltenos se torna difícil devido a sua tendência de agregação, mas estima-se que seja da ordem de 500 g/mol a 2000 g/mol (SHEU, 2002).

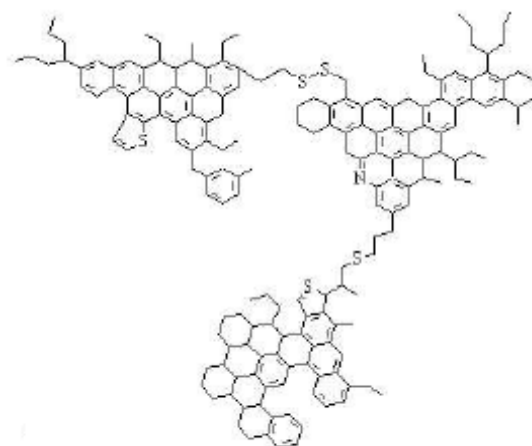


Figura 2.9: Estrutura hipotética dos asfaltenos nos ligantes asfálticos – Modelo proposto por Yen (1991).

De acordo com o químico Corbett (1969), o material asfáltico pode então, ser separado por diferença de solubilidade e polaridade nestas quatro frações: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, conhecida por SARA (Figura 2.10).

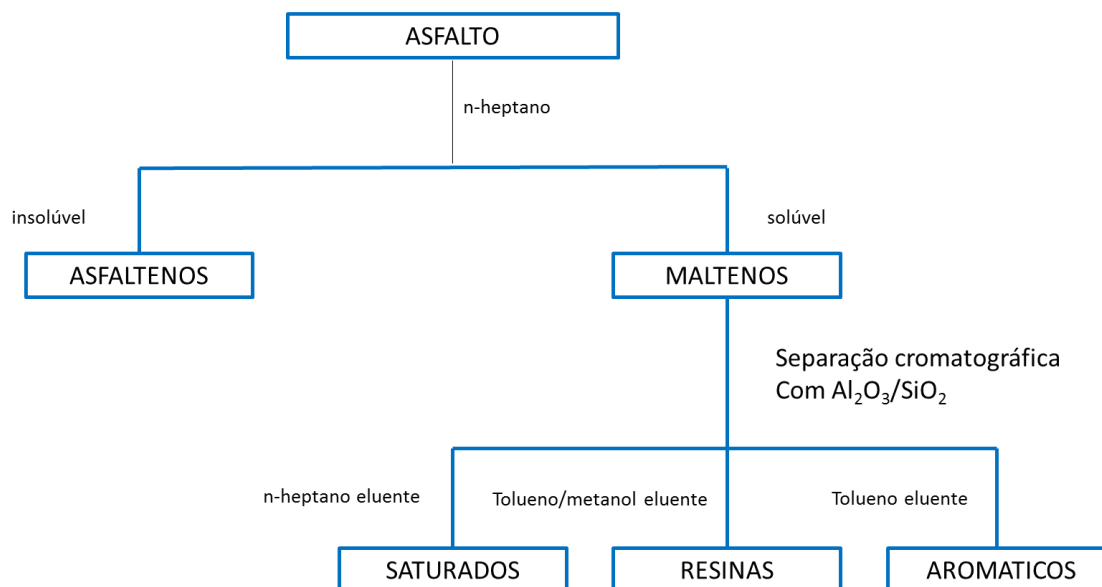


Figura 2.10: Esquema de separação química do ligante asfáltico segundo Corbett (1969)

Considerado um fator importante no que diz respeito às propriedades do ligante asfáltico, sobretudo as reológicas, os asfaltenos foram objeto de vários estudos, desde sua solubilidade em diferentes solventes e sob diferentes condições, até sua composição química e massa molar. Segundo Yen, (1961) a molécula hipotética de asfalteno, apresentada na Figura 2.11, é constituída de anéis aromáticos condensados e substituídos por heterociclos, grupamentos funcionais, metilas e cadeias alquilas.

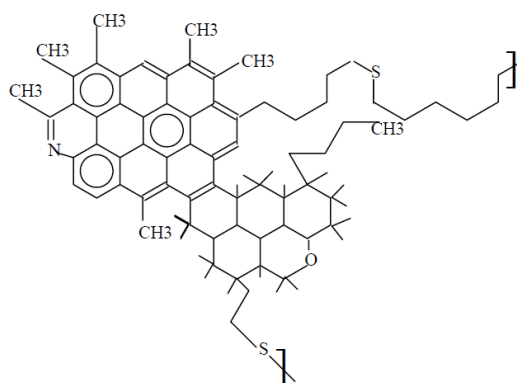


Figura 2.11: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno segundo Yen (1961).

2.1.2. Modelo da Estrutura Coloidal do Asfalto

Após a descrição da composição do ligante asfáltico em suas quatro frações genéricas, é necessário especificar a estrutura deste material. Vários autores têm procurado entender como todas as espécies presentes no asfalto com polaridades e aromaticidades diferentes organizam-se nesse ambiente. Este entendimento da estrutura será de suma importância, pois afetará em especial as propriedades reológicas deste material.

Normalmente o asfalto é visto como uma dispersão coloidal dos asfaltenos em uma matriz oleosa formada por saturados, aromáticos e resinas, conhecida como fração maltênica. O modelo mais aceito para relatar propriedades físicas do ligante é o modelo de Yen de 1960, (YEN, 1972). Ele considera o asfalto como uma mistura heterogênea em um meio coloidal complexo, onde aglomerados dispersos de micelas (asfaltenos) são distribuídos numa fase contínua (maltenos). Após visualizações das moléculas de asfaleno por difusão de Raios-X, Yen e colaboradores mostraram que os planos de anéis aromáticos apresentados na Figura 2.12 são unidos por pontes de hidrogênio ou pontes com átomos de enxofre e oxigênio, formando “pilhas” de três a cinco planos. Estas partículas, que possuem um raio de 8,5 Å a 15 Å e espessura de 16 Å a 20 Å, se associam em partículas coloidais, seja sob a forma de micelas, seja sob a forma de aglomerados de micelas. Assim Yen definiu um arranjo tridimensional para o ligante asfáltico. (EL BEZE, 2008).

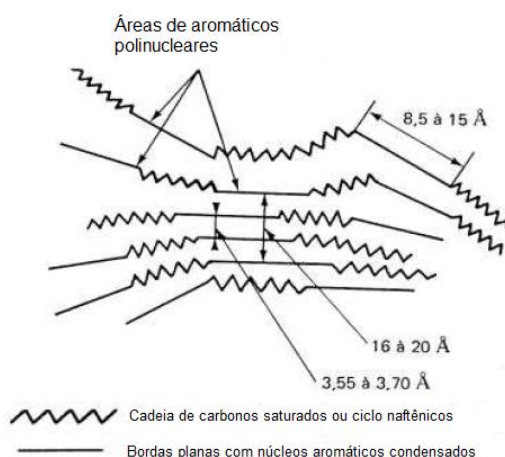


Figura 2.12: Corte transversal de um modelo de micela de asfaltenos (EL BEZE, 2008).

Esta estrutura em camadas seria composta por 4 a 6 zonas de poliaromáticos (YEN, 1991; BOULET *et al.*, 1991). Tais camadas de asfaltenos parecem estar regularmente empilhadas em estruturas lamelares. Dispersas em um solvente, estas camadas unitárias podem se combinar para formar micelas. A coesão do conjunto das micelas é assegurada pelas interações entre elétrons π das áreas de anéis aromáticos condensados. O modelo de Yen não está limitado à formação de micelas, também admite a possibilidade de criar estruturas de complexos formados por associação de várias micelas que são verdadeiros aglomerados tal como mostrado na Figura 2.13 (YEN, 1972). A formação destes aglomerados está ligada a interações intermoleculares.

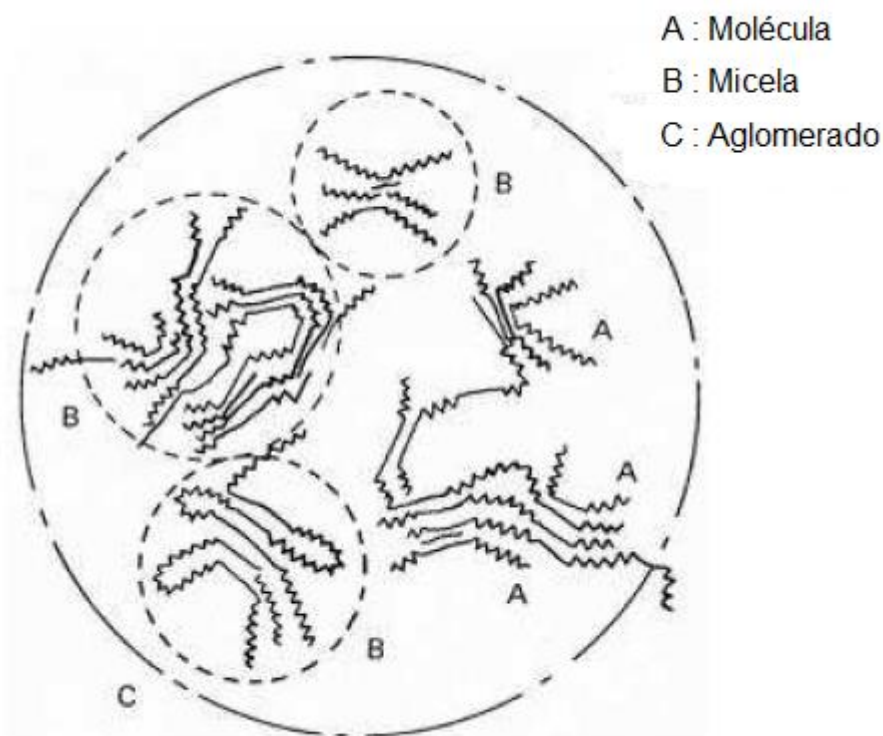


Figura 2.13: Macroestrutura dos asfaltenos (YEN, 1972).

Esta macroestrutura de asfaltenos tem um tamanho entre 40 Å e 2000 Å. Yen introduziu o conceito da existência simultânea de três entidades substancialmente distintas nesta macroestrutura, que são: molécula, micela e o aglomerado.

Dependendo do seu grau de interação, estas entidades definem a estrutura coloidal do asfalto.

Nesta estrutura coloidal as resinas funcionam como agentes peptizadores, os quais se adsorvem nas moléculas de asfaltenos a fim de permitir a dispersão destas no meio de óleos saturados e aromáticos. Sendo assim, o ligante asfáltico é definido como um meio coloidal complexo, no qual moléculas isoladas constituem a fase contínua e as micelas e os aglomerados de micelas constituem a fase dispersa, criando-se assim um equilíbrio entre moléculas, micelas e aglomerados. A Figura 2.14 mostra o modelo de Yen para esta estrutura coloidal do asfalto segundo Silva (2005

).

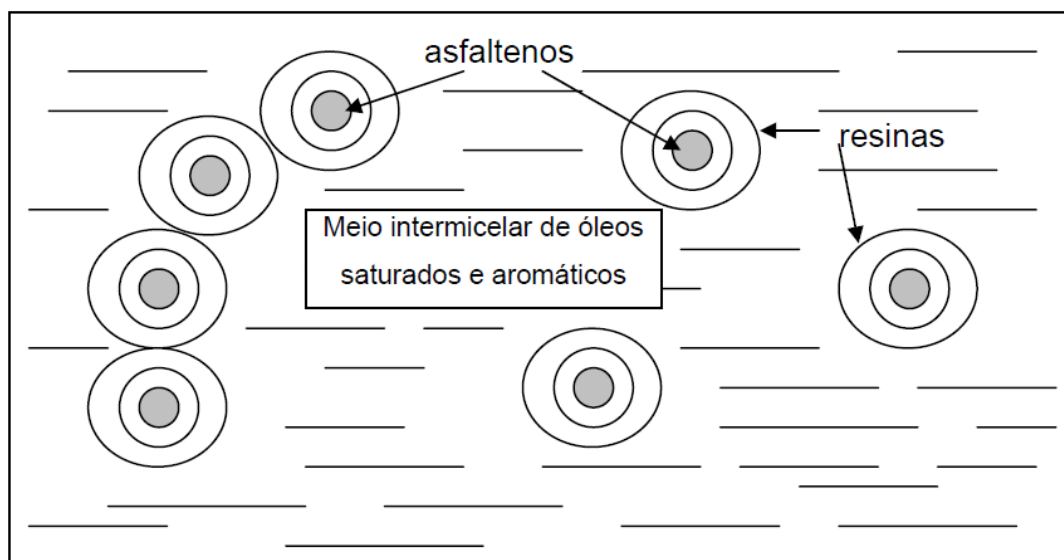


Figura 2.14: Representação do modelo de estrutura Coloidal segundo Yen (SILVA, 2005)

O equilíbrio deste sistema está intimamente relacionado às propriedades físicas e reológicas do ligante asfáltico, pois a ação das resinas no processo de aglomeração e precipitação dos asfaltenos é considerada muito importante. Devido à sua constituição molecular, asfaltenos e resinas têm um efeito intrínseco mútuo na estabilidade da sua estrutura coloidal, seja na forma de agrupamento entre resinas e asfaltenos, a qual promove a dispersão dos asfaltenos, ou na forma da associação asfaleno-asfaleno a

qual promove a aglomeração e precipitação dos asfaltenos. (ORTEGA-RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

Asfaltenos e resinas são responsáveis pelas propriedades viscoelásticas do asfalto à temperatura ambiente (READ *et al.*, 2003). Isto é devido à associação das moléculas polares que geram estruturas maiores, em alguns casos até mesmo a redes tridimensionais, por exemplo, o sistema coloidal chamado GEL. O grau de associação desta estrutura depende da temperatura, da distribuição da massa molar, da concentração dos compostos aromáticos polares e do poder de solvência dos saturados e aromáticos na fase maltênica. Se a concentração e a massa molar dos asfaltenos forem relativamente baixas, o resultado será um asfalto com sistema coloidal tipo SOL. Estes estados coloidais definem as propriedades reológicas do asfalto.

Três tipos de estrutura são diferenciados em função da proporção relativa de diferentes famílias genéricas (EL BEZE, 2008): SOL, GEL e SOL-GEL.

A estrutura tipo SOL (Figura 2.15) é uma suspensão diluída de asfaltenos num ambiente altamente estruturado pelas resinas. Neste caso, não há interação entre os asfaltenos e a estrutura apresenta característica de um líquido Newtoniano. Esta estrutura ocorre na fase maltênica do ligante rica em aromáticos quando a concentração e a massa molar dos asfaltenos são baixas (SWANSON, 1942 *apud* EL BEZE, 2008).

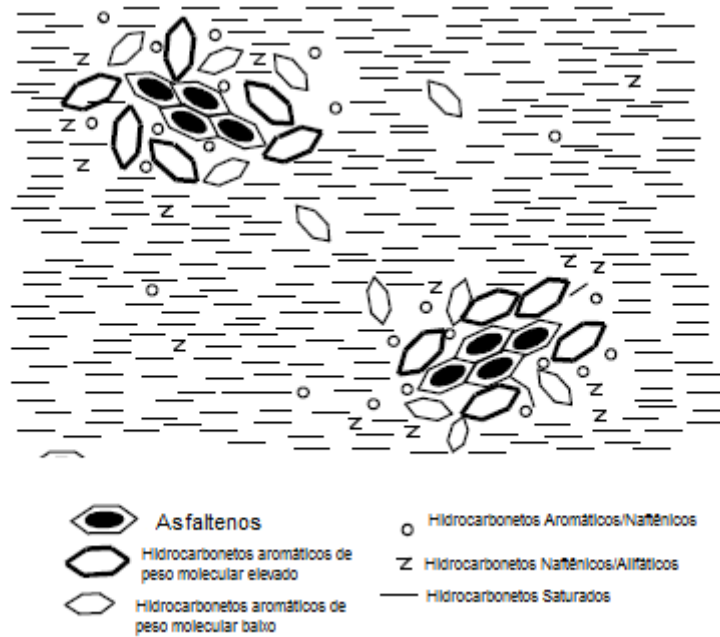


Figura 2.15: Estrutura SOL do ligante (SWANSON, 1942 *apud* EL BEZE, 2008).

Diferentemente, a estrutura tipo GEL (Figura 2.16) é formada por uma rede de asfaltenos semelhante a um esqueleto. À temperatura ambiente, os asfaltenos conduzem o ligante a uma estruturação por meio dos seus grupos polares. O meio de dispersão é fracamente estruturado pelas resinas. Este tipo de ligante asfáltico é rico em asfaltenos e exibe uma fase maltênica pobre em hidrocarbonetos aromáticos. Esta estrutura tem as características de líquidos não newtonianos (comportamento elástico).

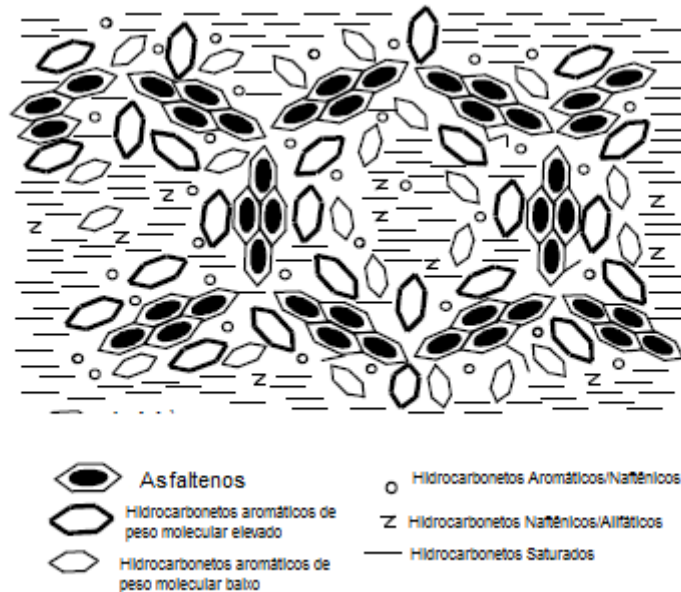


Figura 2.16: Estrutura GEL do ligante (SWANSON, 1942 *apud* EL BEZE, 2008)

Ainda existe a estrutura coloidal tipo SOL-GEL que é uma estrutura intermediária entre os tipos SOL e GEL. A maioria dos asfaltos usados nos revestimentos das estradas têm essa estrutura intermediária e exibem um comportamento viscoelástico.

As reações de oxidação modificam as proporções relativas das diferentes frações do ligante asfáltico, mostrando um aumento do teor de asfaltenos e paralelamente uma diminuição do teor de maltenos, se traduzindo por redução de fração naftenoaromática, enquanto que as frações de saturados e resinas permanecem constantes. Isto leva a aumento do índice de Instabilidade Coloidal, favorecendo as associações de micelas e de aglomerados de asfaltenos, favorecendo a estrutura gel.

Deve-se notar que o ligante asfáltico oxidado que foi submetido a processos degradativos como reações de desidrogenação e polimerização de resinas e asfaltenos são considerados um sistema coloidal do tipo GEL. Desta forma, o balanço coloidal do ligante, é o resultado de vários fenômenos termodinâmicos como o poder peptizante das resinas nos asfaltenos, solubilidade das resinas nos aromáticos e o equilíbrio entre as resinas adsorvidas nos asfaltenos e as resinas restantes na solução. No entanto, todos estes fatores dependem da temperatura e da pressão, o que é essencial quando se qualifica um sistema coloidal tipo SOL, SOL-GEL ou somente GEL (EL BEZE, 2008).

Na Figura 2.17, Moraes (2014) apresenta um esquema relacionando as estruturas coloidais, SOL e GEL, com os danos mais comuns dos pavimentos asfálticos.

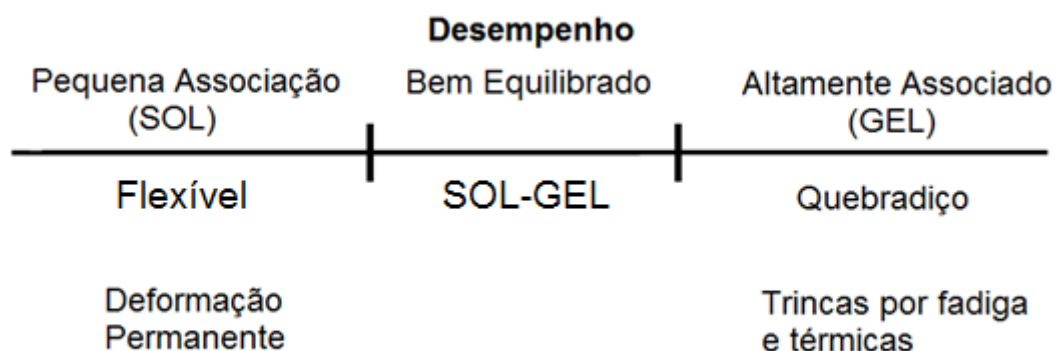


Figura 2.17: Esquema do desempenho SOL e GEL com os principais defeitos do pavimento Moraes (2014).

Gaestel *et al.* (1971) definiu um índice chamado Índice de Instabilidade Coloidal, I_c , para caracterizar este equilíbrio entre as fases. Este índice é calculado conforme a Equação 2.1.

$$I_c = \frac{\text{asfaltenos+saturados}}{\text{resinas+aromaticos}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Ligantes asfálticos com I_c inferior a 0,1 são ligantes pouco associados, cujo comportamento pode ser chamado de SOL. Valores de I_c superiores a 0,5 representam um ligante altamente estruturado, com comportamento de GEL. Valores na faixa de 0,1 e 0,5 representam um ligante asfáltico SOL-GEL, ou seja, apresentam um comportamento intermediário. Considera-se também, que quanto maior for o I_c , maior será a instabilidade coloidal do asfalto (SILVA, 2005).

O modelo “coloidal” proposto por Yen (Figura 2.14), não é unanimidade na comunidade científica, existem outros modelos disponíveis. Christensen e Anderson (1992), por exemplo, propuseram um modelo no qual o ligante é descrito como um fluido homogêneo e polar, que consiste em espécies de tamanho e polaridade variados.

Redhelius e Soenen (2000) dizem que o modelo tradicional que descreve o asfalto como uma dispersão coloidal de micelas de asfalto em um meio oleoso não é adequado. Consideram que o modelo mais apropriado que se assemelha ao ligante asfáltico é uma solução que reúne vários tipos de moléculas cujas propriedades de solubilidade e intensidade de interação (polaridade e pontes de hidrogênio) determinam a estabilidade interna.

O modelo estrutural coloidal de Yen, segundo o Programa SHRP-A-369 (*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-A-369 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 2.18 mostra o modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP-A-369.

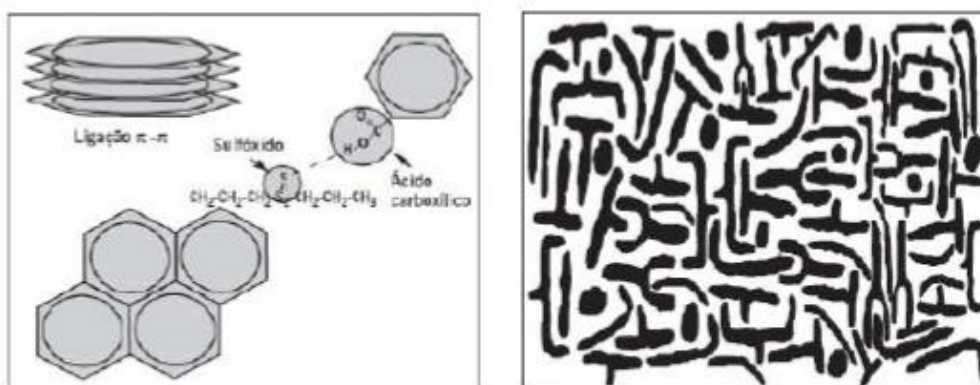


Figura 2.18: Modelo de estrutura do ligante proposto por SHRP-A-369.

Porém, Lesueur validou por meio da reologia o modelo de Yen, mostrando que este modelo permitiu associar corretamente as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos com a sua estrutura interna. Na verdade, ele provou que a reologia do ligante é bimodal (LESUEUR, 1996):

- em altas temperaturas, o relaxamento observado é atribuído ao movimento browniano dos asfaltenos.

- a baixa temperatura, uma relaxação correspondente à vitrificação de maltenos marca a passagem de um comportamento de escoamento viscoelástico para o comportamento de um sólido. Conseqüentemente, estas informações indicam a existência de uma estrutura coloidal para o ligante. Além disso, medições de difração de raios-X confirmam a existência de partículas de tamanho compatíveis com a estrutura coloidal do asfalto proposto por Yen (1972).

2.1.3. Processo de envelhecimento no ligante asfáltico

De acordo com El Beze (2008) os principais fatores responsáveis pela oxidação do asfalto, tanto a alta temperatura nos diferentes procedimentos construtivos, quanto a temperatura mais baixa, no nível do que ocorre no pavimento em serviço, estão relacionados com intemperismo e são os seguintes:

- (a) A luz: A exposição do asfalto à luz induz reações de foto-oxidação cuja a velocidade depende do comprimento de onda da radiação e de sua intensidade. As reações de foto-oxidação produzem os mesmos efeitos que as reações de oxidação pelo oxigênio: as resinas se polimerizam em asfaltenos. É necessário, contudo, notar que a radiação ultravioleta penetra na mistura asfáltica do revestimento do pavimento somente alguns micrômetros.
- (b) A temperatura: Um aumento de temperatura acelera a difusão do oxigênio e é responsável por parte da energia de ativação das reações de oxidação. A taxa de oxidação varia diretamente com a temperatura, mas o fenômeno não é linear, é exponencial, aproximadamente a cada 10°C dobra-se a taxa de envelhecimento. A temperatura pode ainda ser responsável pela evaporação das substâncias mais voláteis do asfalto. A composição varia e as propriedades reológicas também.
- (c) A água: A água em estado líquido ou gasoso favorece a degradação do asfalto. Ela pode solubilizar os produtos de degradação.
- (d) O oxigênio: O oxigênio penetra lentamente no pavimento asfáltico por difusão. Em temperaturas muito elevadas, a quantidade de oxigênio que permanece no ligante asfáltico é muito baixa. Porém em temperaturas ambiente ou pouco elevadas, o oxigênio está quimicamente unido ao ligante. A profundidade na qual o oxigênio penetra depende da velocidade de difusão e da velocidade de reação. Parece, contudo, que a profundidade de penetração não passa de 2,5 mm em relação ao topo do revestimento após oxidações conduzidas por longos períodos.

São lembrados também mais alguns fatores que contribuem para o envelhecimento do pavimento como a espessura do filme de asfalto que reveste o material pétreo, a

natureza do asfalto, em particular sua reatividade frente ao oxigênio, poluentes externos, como o ozônio, vindo da dissociação dos óxidos de nitrogênio (poluição dos automóveis e das indústrias) e por fim as características de desgaste mecânico do pavimento.

Em sua tese de doutorado, El Beze (2008) considera também a alteração biológica do ligante por certos microrganismos, como as bactérias, por exemplo, em seus estudos de degradação do material asfáltico. Para este caso alguns fatores associados à biodegradação do asfalto são levados em consideração, tais como: o tipo de microrganismo, a temperatura de crescimento, o efeito do pH, as condições do meio (aeróbias ou anaeróbias) e a composição do asfalto. Os estudos da biodegradação dos asfaltos mostram que os micro-organismos estão sempre presentes. Sua presença, sejam quais forem as condições de exposição do asfalto, constitui uma hipótese válida. Seja em meio aeróbio ou anaeróbio, o asfalto é degradado, mas a velocidades diferentes (as taxas de degradação mencionadas são equivalentes entre 20 g/m².ano a 50 g/m².ano de asfalto em meio aeróbio e entre 0,2 g/m².ano a 0,6 g/m².ano de asfalto em meio anaeróbio).

A oxidação é um processo degradativo que aumenta o número de moléculas polares nos ligantes envelhecidos. Devido à associação de moléculas polares dentro de uma matriz que está dispersa em materiais menos polares ou apolares, o processo oxidativo altera de maneira significativa o estado da dispersão dos componentes do ligante asfáltico. Tal fato resulta em uma mudança de mobilidade e de reatividade química nas moléculas do ligante susceptíveis a oxidação. (ROBERTSON, 1991; PETERSEN *et al.*, 1996).

Durante o processo de envelhecimento oxidativo dos ligantes asfálticos, a concentração de grupos com função química polar aumenta, resultando em uma imobilização das moléculas devido à uma associação intermolecular (PETERSEN, 2009). Por isso, as moléculas ou aglomerados moleculares perdem a mobilidade necessária para fluir um após o outro sob tensão mecânica ou em alta temperatura. Tal fato fragiliza o ligante e o torna mais susceptível a trincas e fraturas e mais resistente à deformação permanente (TAREFEDER e ARIZA, 2011).

Resinas e asfaltenos possuem heteroátomos que estão fortemente associados aos grupos de função química polar. Portanto, estas moléculas têm uma forte interação e são altamente reativas com o oxigênio que é altamente eletronegativo (TAREFEDER e ARIZA, 2011).

As mudanças nas frações do ligante asfáltico durante a oxidação têm sido observadas como uma conversão de componentes das frações apolares para as frações polares, como por exemplo, aquelas que contêm grupamentos de funções químicas oxigenadas nas moléculas do ligante (PETERSEN, 2009).

O processo de envelhecimento em um pavimento asfáltico pode ser prejudicial quando ocorre excessiva rigidez, o que agrava o surgimento e propagação de trincas térmicas e por fadiga. Por outro lado, o envelhecimento pode ser benéfico quando o processo oxidativo enrijesse uma mistura adequadamente prevenindo contra a deformação permanente do revestimento asfáltico do pavimento.

De maneira geral, a comunidade científica concorda com a existência de duas etapas distintas no processo de envelhecimento da mistura asfáltica: (1) Envelhecimento a curto prazo, que ocorre durante a construção (usinagem, aplicação e compactação) e (2) Envelhecimento a longo prazo, que ocorre durante a vida útil do pavimento. Envelhecimentos significativos ocorrem a curto prazo, quando o ligante asfáltico é submetido a altas temperaturas durante a usinagem. Nesta etapa de envelhecimento, tanto o processo de oxidação como o de volatilização ocorrem. Já na etapa do desempenho durante a vida útil do pavimento, o seu enrijecimento ocorre principalmente devido ao processo oxidativo.

De acordo com a literatura (LU e ISACSSON, 2002; DEHOUCHE *et al.*, 2012), o envelhecimento oxidativo aumenta a fração de moléculas maiores e diminui o teor dos compostos menores, conduzindo a um aumento na massa molar dos ligantes asfálticos. Isto é devido às várias frações do ligante que têm diferentes reatividades em relação à oxidação. Durante o processo de envelhecimento é observada uma redução do teor de aromáticos acompanhada de um aumento dos teores de resinas e asfaltenos. (DEHOUCHE *et al.*, 2012). O processo oxidativo conduz a fração maltênica (naftenos aromáticos e saturados) à conversão em resinas, enquanto as resinas são convertidas em asfaltenos. A mudança na razão asfalto/malteno que ocorre durante o processo oxidativo afeta as propriedades de rigidez. (O'SULLIVAN, 2011). As mudanças no teor de saturados são quase insignificantes, devido à sua natureza inerte.

De acordo com Tarefeder e Arisa (2011) a associação, a aglomeração e a interação entre asfaltenos e resinas, dependem principalmente da temperatura e da quantidade de oxigênio disponível. Asfaltenos têm menor propensão a se oxidarem com o ar a temperatura ambiente. Entretanto, em temperaturas perto de 160°C, ocorre um

aumento da mobilidade molecular que dissocia asfaltenos e resinas e os torna susceptíveis à oxidação.

De acordo com Petersen e Hamsberger (1998), ligantes com altos teores de asfaltenos apresentam um lento aumento de compostos carbonilados, e também uma mudança significativa no módulo do cisalhamento dinâmico. Entretanto, uma tendência inversa foi observada em ligantes com baixos teores de asfaltenos, que apresentaram um rápido crescimento de compostos carbonilados associado a uma pequena mudança no módulo de cisalhamento dinâmico durante o processo de envelhecimento.

Em 1976 o pesquisador Plancher e seus colaboradores já tinham mostrado que a fração de asfaltenos é o componente dominante que controla a viscosidade do ligante, e que os seus efeitos sobre esta propriedade dependem do petróleo de origem. Mais tarde, Petersen et al. (1996) observaram que o aumento da viscosidade do ligante está diretamente relacionado com a formação de cetonas, onde cada ligante tem uma peculiar razão cetona/viscosidade. Neste estudo foi proposto que a função química cetona sozinha não é responsável pelo aumento da viscosidade, mas sua formação muda sensivelmente a polaridade, e deste modo a solubilidade dos componentes dos anéis aromáticos associados, levando-os a se aglomerarem e a se tornarem parte da fração asfáltica, aumentando a viscosidade. Tal acontecimento implica diretamente que as cetonas formadas durante o envelhecimento são responsáveis pela formação adicional de asfaltenos (MORAES, 2014).

Em geral, de acordo com envelhecimento do ligante asfáltico a sua viscosidade aumenta e o material se torna mais rígido. Os seguintes fatores têm sido considerados como contribuintes no enrijecimento do ligante asfáltico durante a usinagem e/ou em serviço:

- (a) Oxidação: reação do oxigênio com o ligante. A taxa depende da composição do material e da temperatura. De acordo com Petersen (2009), o envelhecimento dos ligantes ocorre quando hidrocarbonetos altamente instáveis reagem com o oxigênio da atmosfera e se inicia uma reação química de mecanismo radicalar que resulta em compostos oxigenados, como cetonas, ácidos carboxílicos, anidridos e sulfóxidos. A reação de oxidação é a maior responsável pelo endurecimento irreversível do asfalto. (Petersen 2009).
- (b) Volatilização: é a evaporação das frações mais leves dos ligantes e ocorre principalmente em função da temperatura acima do ponto de ebulição dos compostos mais leves (aproximadamente 150°C). Segundo Roberts *et al.*

(1996) este não é um fator com contribuição significativa para o envelhecimento a longo prazo do pavimento.

- (c) Polimerização: É a combinação de moléculas menores para formar compostos de maior massa molar resultando em um progressivo endurecimento. Em baixas temperaturas a associação é considerada lenta devido à alta viscosidade do material. (MORAES, 2014)
- (d) Tixotropia: é a designação dada para o fenômeno no qual o material de estrutura coloidal muda seu estado de GEL para SOL ou SOL para GEL. Trata-se de uma propriedade de um fluido não-Newtoniano que apresenta uma alteração em sua viscosidade dependente do tempo.
- (e) Sinerese: é a separação dos líquidos menos viscosos dos mais viscosos da estrutura coloidal do ligante asfáltico. A perda de líquido enrijece o asfalto e é causada pela contração ou rearranjo da estrutura do ligante asfáltico devido às suas mudanças físicas e químicas.
- (f) Separação: é a remoção dos constituintes oleosos, resinas ou asfaltenos do ligante pela adsorção de algum tipo de agregado poroso. (MORAES, 2014)

2.1.4. Mecanismos de Oxidação Química

Uma sequência de dois mecanismos de oxidação foi proposta por Petersen and Harnsberger (1998), para envelhecimento do ligante. Neste estudo foi proposto que a etapa inicial do processo oxidativo ocorre de forma rápida sendo o resultado de uma reação do oxigênio com hidrocarbonetos altamente reativos. Os produtos finais deste processo seriam sulfóxidos e, mais provavelmente, compostos aromáticos. Durante esta etapa, uma reação lenta de oxidação dos carbonos benzílicos é iniciada e seus produtos finais são sulfóxidos e cetonas. Foi encontrado que a relação entre cetonas e sulfóxidos formados e a taxa de enrijecimento oxidativo são dependentes da temperatura e da pressão de oxigênio. Este estudo mostrou que a relação entre cetonas e sulfóxidos é altamente dependente da compatibilidade interna do ligante, pois quanto mais compatível maior será o rendimento de cetonas em relação aos sulfóxidos.

As reações de oxidação modificam as porções relativas de diferentes frações contidas no asfalto. O estudo das frações genéricas quanto ao envelhecimento mostra um aumento da fração de asfaltenos e paralelamente uma diminuição da fração de maltenos em quantidades idênticas. Dentro dos maltenos, esta evolução se traduz em uma diminuição da fração nafteno-aromática enquanto que as frações de saturados e

resinas permanecem constantes. Assim a hipótese é que a origem do processo de envelhecimento se situa nos maltenos. A evolução possível pode ser a seguinte:



Isto aumenta a instabilidade coloidal, favorecendo a associação de micelas e a aglomeração de asfaltenos dando ao asfalto uma estrutura de gel. A consequência é notadamente um aumento da viscosidade do material. Esta modificação do meio coloidal é resultado de uma evolução das funções químicas. Na verdade, quando ocorre o envelhecimento químico, há a formação de grupamentos polares (Figura 2.19) que contêm oxigênio, como as cetonas, sulfóxidos, ácidos, anidridos, etc...

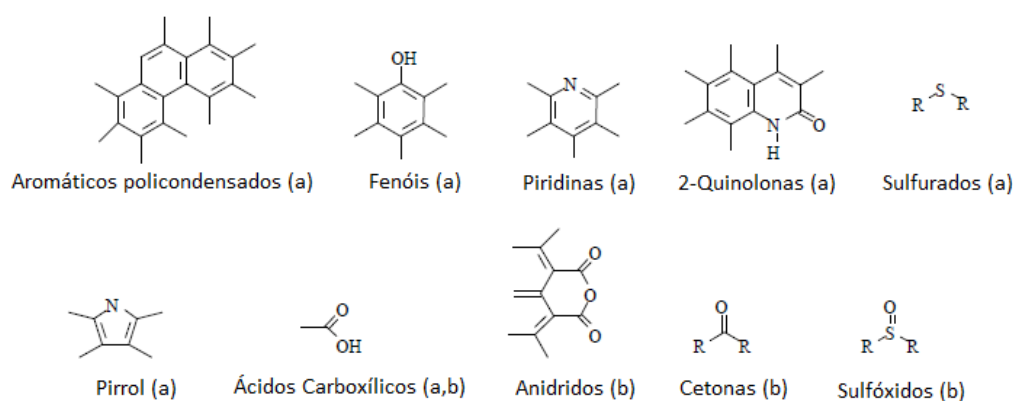


Figura 2.19: Exemplo das funções químicas presentes nos ligantes: (a) originais e (b) após envelhecimento, (PETERSEN, 1986 *apud* EL BEZE, 2008)

O papel representado pelas funções químicas parece ser determinante no processo de envelhecimento, mas é importante distinguir os fenômenos de oxidação que ocorrem a altas temperaturas daqueles ocorridos a baixas temperaturas. Nos processos de oxidação a alta temperatura (>150°C) que correspondem às etapas de estocagem e de aplicação dos asfaltos, foi mostrado que a oxidação levava à formação de funções sulfóxidos e carbonilas. No caso de envelhecimento de asfaltos a temperatura intermediária, ou seja, quando do uso da estrada, as funções que se formam são sobretudo os sulfóxidos, mas há também formação de cetonas, ácidos e anidridos carboxílicos.

2.1.5. Tipos de reação durante envelhecimento

A aromatização das estruturas durante envelhecimento corresponde à formação de ciclos benzênicos o que leva ao aumento do percentual da fração aromática dos maltenos que normalmente diminui no envelhecimento. Vários estudos concluíram pela existência deste fenômeno, seguida do aumento do teor de carbonos aromáticos medidos por RMN (Ressonância Magnética Nuclear), vista como uma aromatização das estruturas naftênicas (HALEY, 1975 *apud* EL BEZE, 2008). Esta aromatização foi confirmada em estudos posteriores como o de Yutai (2000), e Siddiqui e Ali (1999), que está ilustrada na Figura 2.20.

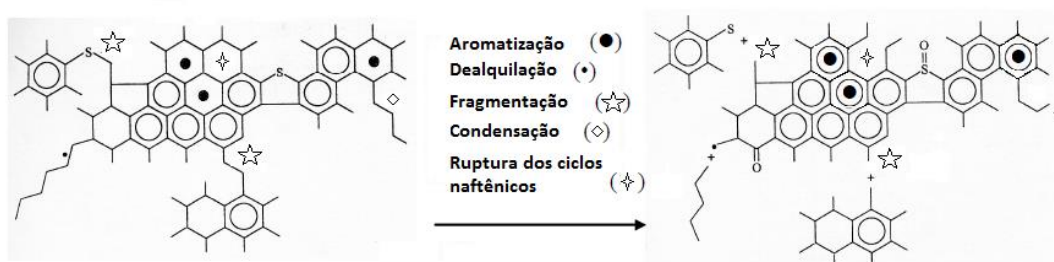


Figura 2.20: Representação hipotética de tipos de reações em estruturas de ligante durante envelhecimento (SIDDIQUI e ALI, 1999)

Estes trabalhos indicam que a reação de aromatização é concomitante à reação de condensação destas estruturas. Além disso, outras reações podem competir com a aromatização, tais como a fragmentação das estruturas, a dealquilação e a ruptura dos ciclos naftênicos. Pesquisadores como Doumenq *et al.* (1991) e Pieri (1994) utilizaram as técnicas de FTIR (*Fourier Transform Infrared*) e SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) para confirmar as reações de aromatização nos seus ensaios de envelhecimento. A determinação do aumento do teor de aromáticos foi seguida pela evolução da banda de 1600 cm^{-1} , característica de C=C de anéis aromáticos. No entanto, o alargamento desta banda pode ser igualmente devido à presença de fenóis, o que limita seu caráter quantitativo. De qualquer modo os estudos de espectrometria de fluorescência UV EES (Ultravioleta em modo de Emissão de Excitação Síncrona) permitiu confirmar a policondensação das estruturas aromáticas (PIERI *et al.*, 1996).

2.2. INFLUÊNCIA DOS AGREGADOS MINERAIS NO LIGANTE ASFÁLTICO

Os agregados minerais têm potencial para absorver (recolher em si) ou desorver (permitir aderência) componentes asfálticos em sua superfície. Embora os agregados tenham diferentes propriedades de absorção, as diferenças na velocidade de envelhecimento das misturas feitas com os mesmos ligantes, porém com agregados diferentes, ficam por conta da capacidade, maior ou menor, de absorção do material agregado. A superfície do agregado mineral também tem o potencial para orientar as moléculas polares na interface do ligante com o agregado. (ANDERSON *et al.*, 1992).

Davis *et al.* (1966) e Petersen (1974) foram os pioneiros a usar a técnica chamada Cromatografia Inversa Líquida-Gasosa para estudar a oxidação do asfalto em colunas de agregados revestidas por uma película fina de ligante. As descobertas deste estudo foram extremamente importantes na avaliação do fenômeno de adsorção e suas consequências. Os resultados mostraram que, dependendo da composição do mineral, os agregados podem ter um papel duplo na oxidação do asfalto: podem trabalhar como catalisadores promovendo a formação de produtos de oxidação nas frações genéricas de baixa polaridade (saturados e naftalenos aromáticos), ou podem adsorver as frações altamente polares, tornando o ligante menos oxidável, pois isolam a fração altamente polar na superfície do mineral inibindo sua reação com o oxigênio, e, ao mesmo tempo, reduzindo seu efeito catalítico na promoção da oxidação dos saturados e naftalenos aromáticos.

A adsorção da fração altamente polar pode ter outro efeito: o revestimento na superfície do mineral o torna inacessível às frações de baixa polaridade reduzindo a ação catalítica da superfície.

Petersen (1974) estudou quatro tipos diferentes de ligantes asfálticos e de agregados minerais e observou que os agregados que tinham o menor poder de adsorção das frações altamente polares (por exemplo, quartzo) exibiram um grande efeito catalítico na oxidação do asfalto; e aqueles com maior poder de adsorção (como por exemplo, cal hidratada) exibiram o menor efeito catalítico. Em conclusão, Petersen indicou que o principal efeito catalítico é interno e devido à fração altamente polar. Assim, o papel principal dos agregados é a desativação, tanto física quanto química, destes catalisadores internos. Anderson (1994) indicou que certos tipos de Cal Hidratada podem reduzir a oxidação do asfalto como um resultado da sua alta atividade de adsorção.

Em um pavimento asfáltico o ligante sempre está associado aos agregados minerais, esta interação entre estes elementos é sempre um ponto de atenção, pois estudos já apontaram a influência dos agregados minerais nas reações de oxidação seja catalisando ou retardando estas reações. Read e Whiteoak (2003) também observaram que agregados com baixa adsorção de frações altamente polares, por exemplo o quartzito, apresentam grande efeito catalítico nas reações de oxidação, enquanto que agregados com alta absorção, como por exemplo o calcário, demonstram um pequeno efeito catalítico.

Estudos anteriores já indicavam que a presença de material mineral atrasa o aumento da viscosidade dos ligantes após o envelhecimento quando comparado com o ligante sem o mineral para tempos equivalentes de envelhecimento. Esta diferença na viscosidade acredita-se que venha da participação do material pétreo que absorve alguns grupamentos funcionais prevenindo o aumento da viscosidade.

A mistura asfáltica é normalmente formada por três constituintes principais: agregado mineral (fino e graúdo), ligante asfáltico e ar. O envelhecimento oxidativo pode produzir mudanças químicas significativas na interface ligante-agregado. Em uma mistura asfáltica a maior área de interface ligante-agregado corresponde aos agregados de granulometria abaixo de 0,075 mm. Problemas como fadiga estão relacionados a fenômenos de pequena escala, ocorrendo na parte fina da mistura asfáltica e sendo totalmente governados pelas propriedades do ligante e do fíler (COUTINHO, 2012). Assim, muitos estudos são conduzidos utilizando misturas que representem esta parte fina como o mástique (mistura de ligante asfáltico, fíler e ar) e MAF (Matriz de Agregados Finos).

Neste trabalho designa-se por fíler a fração mineral de granulometria abaixo da peneira de número 200 (#0,075 mm) adicionada à mistura asfáltica para complementar a curva granulométrica. Este material pode ser proveniente da própria rocha britada ou pode ser de origem industrial como a Cal e o Cimento Portland, entre outros.

2.2.1. Uso de Fíler

Há muito tempo se tem reconhecido o importante papel do fíler no comportamento de misturas asfálticas. O fíler tanto preenche os vazios entre os agregados graúdos nas misturas quanto altera as propriedades dos ligantes asfálticos, pois age como parte ativa do mástique. (MOTTA e LEITE, 2000).

Segundo Santana (1995) o fíler é definido como sendo um material constituído de partículas minerais provenientes dos agregados graúdos e/ou miúdos empregados na mistura asfáltica, ou de outras fontes, como, por exemplo, pó calcário, cal hidratada, cimento Portland, etc., que pode melhorar o comportamento reológico, mecânico, térmico e de sensibilidade à água, desde que obedecidos os limites para sua granulometria e plasticidade.

Na dosagem, o mástique influencia a lubrificação das partículas de agregados maiores e afeta os vazios do agregado mineral, as características de compactação e o teor ótimo do ligante asfáltico (BARDINI, 2010).

O fíler é utilizado como material de enchimento dos vazios entre agregados graúdos e miúdos, contribuindo para fechamento da mistura, modificando a sua trabalhabilidade, a resistência à água e a resistência ao envelhecimento. Em decorrência do pequeno tamanho das partículas e de suas características de superfície, o fíler age como material ativo, fato manifestado nas propriedades da interface fíler/ligante asfáltico, não sendo, portanto, apenas um material inerte, como é apresentado na definição geral do DNER EM 367/97.

Craus *et al.* (1978) consideraram que o fíler tem dois caminhos de atuação nas misturas asfálticas densas:

- As partículas maiores do fíler são parte do agregado mineral e preencherão os vazios e interstícios dos agregados graúdos, promovendo o contato pontual entre as partículas maiores e dando maior resistência às misturas.
- As partículas menores do fíler se misturam com o ligante asfáltico, aumentando sua consistência e cimentando as partículas maiores, ou seja, formando o mástique.

A densificação e a rigidez de uma mistura asfáltica são afetadas pela porcentagem de material passante na peneira nº 200 (0,075 mm de abertura), mas também são influenciadas pela forma, natureza e granulometria das partículas abaixo desse diâmetro (MOTTA e LEITE, 2000). Se a maior parte do material de enchimento que passa na peneira nº 200 é relativamente grossa, vai cumprir a função de encher os vazios do esqueleto mineral, reduzindo o índice de vazios e alterando o teor ótimo de ligante asfáltico. No entanto, um fíler ultrafino, com porcentagem significativa de material menor que 20 µm, e até com alguma porção menor que 5 µm, tende a ser

incorporado ao ligante asfáltico, compondo uma película ou mástique que envolve as partículas de agregados miúdos e graúdos (AASHTO, 1991).

O índice de vazios de Rigden, modificado por Anderson, Bahia e Dongre em 1992, é um método para analisar o efeito do fíler na mistura asfáltica. É determinado sob condições padronizadas, em que os vazios da mistura fíler-ligante asfáltico resultam em uma máxima densificação do fíler. Com isso é possível avaliar o teor de ligante asfáltico que preencherá os vazios e ainda avaliar o volume de ligante em relação ao teor determinado para a mistura. Motta e Leite (2000) comentam que, teoricamente, quando a quantidade de ligante aumenta além do índice de vazios Rigden, as partículas perdem o contato entre elas e a quantidade adicional de ligante promove lubrificação entre as partículas. Quando a quantidade livre de ligante asfáltico diminui, a rigidez da mistura aumenta. Quanto mais fino for o fíler, menor deve ser a razão fíler/ligante, pois o volume livre de ligante é que aumenta a espessura de recobrimento das partículas dos agregados.

O uso de fíleres é importante para aumentar a uniformidade na consistência e na suscetibilidade térmica, que podem advir de eventuais irregularidades na produção de ligantes asfálticos e na confecção da massa asfáltica (SANTANA, 1995). O fíler, além de preencher os vazios, aumenta a viscosidade – diminuindo a penetração – do ligante asfáltico. O fíler ativa o asfalto, espessando-o e encorpando-o, fazendo com que o mástique tenha maior viscosidade que o ligante asfáltico correspondente. Simultaneamente, têm-se aumento do ponto de amolecimento, diminuição da suscetibilidade térmica, aumento da resistência aos esforços de cisalhamento (estabilidade), do módulo de rigidez e da resistência à tração na flexão. Segundo Motta e Leite (2000), quanto menor o tamanho da partícula de fíler, maior a incorporação do mineral no ligante, aumentando a rigidez da mistura.

2.2.2. Influência do Mástique nas Propriedades das Misturas Asfálticas

O mástique asfáltico é um material composto do ligante asfáltico (matriz viscoelástica) e o fíler mineral (fase dispersa) que são os finos passantes na peneira de nº 200 do material pétreo (ou de produtos industriais).

O mástique sempre foi considerado como uma mistura de fíler e de ligante asfáltico que envolve e aglutina os agregados grossos das misturas asfálticas, além de preencher os vazios existentes no esqueleto mineral de modo a garantir compacidade, impermeabilidade e trabalhabilidade às misturas asfálticas.

A qualidade do mástique influencia todas as respostas mecânicas das misturas asfálticas, assim como a sua trabalhabilidade. O processo de fadiga, fenômeno afetado pelo desenvolvimento e crescimento de microfissuras no mástique, está fortemente relacionado às características do ligante asfáltico, às propriedades do fíler e à interação físico-química entre os dois, que é afetada principalmente pela finura e característica de superfície do fíler. A rigidez do mástique influencia as tensões desenvolvidas e a resistência à fadiga a temperaturas intermediárias, bem como afeta a resistência à deformação permanente da mistura asfáltica a altas temperaturas e a resistência ao trincamento a baixas temperaturas.

O mástique (Figura 2.21), constituído pelos elementos mais finos da mistura asfáltica (ligante e fíler), forma uma matriz com um comportamento viscoplástico que envolve e mantém ligados os agregados mais graúdos, considerados elementos elásticos embebidos no mástique. O aglutinante das misturas asfálticas é constituído por ligante asfáltico e fíler, ou seja, o mástique. As propriedades do mástique são determinadas pelo tipo e pela quantidade dos seus componentes, pelas propriedades reológicas do ligante asfáltico, pela forma e estrutura dos grãos de fíler. O mástique tem grande influência no comportamento da mistura asfáltica em um nível microestrutural. Assim, os ensaios sobre o mesmo permitem a previsão das propriedades das misturas asfálticas em um nível macroestrutural por extrapolação.

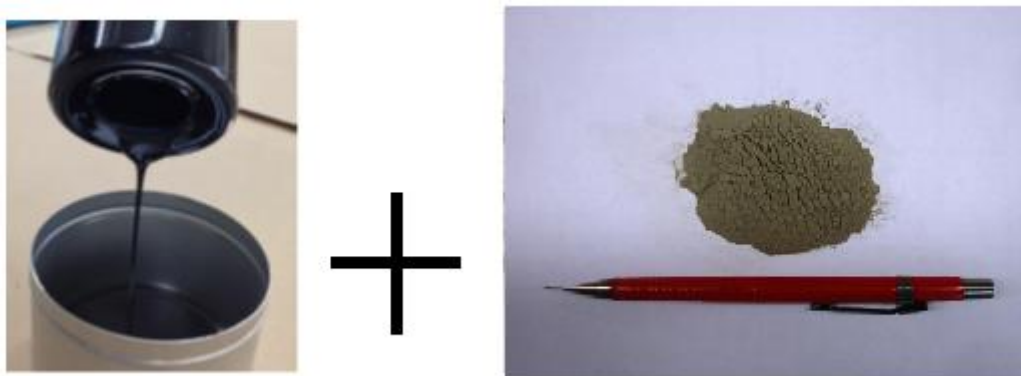


Figura 2.21: Mástique = Ligante + Fíler.

As propriedades reológicas do mástique são o resultado da combinação das características elástica, viscoelástica ou viscosa do ligante asfáltico e da natureza

elástica do filer mineral, o que afeta as propriedades mecânicas da mistura asfáltica composta por esses materiais. Com isso, o estudo das propriedades reológicas do mástique permite avaliar como esse componente pode afetar as propriedades da mistura asfáltica total (BECHARA *et al.*, 2008).

O surgimento dos ensaios que têm por princípio a avaliação das propriedades fundamentais dos materiais, como é o caso da Especificação Superpave, permite a simulação de solicitações de tráfego e intemperismo semelhantes às aquelas em que os ligantes asfálticos e, conseqüentemente, os mástiques são submetidos em campo (ANDERSON *et al.*, 1994). Um dos ensaios mais utilizados é o de cisalhamento em regime oscilatório no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR – *Dynamic Shear Rheometer*), que pode gerar a curva-mestre, uma representação do comportamento reológico do material em função da frequência (ou tempo) de carregamento. (COUTINHO, 2012)

Moraes (2014) observou durante seus estudos sobre mástique que as propriedades do ligante puro sofrem influência do material fino durante o envelhecimento. O nível de comprometimento será de acordo com a intensidade de interação entre estes dois materiais, o que irá depender das características do material pétreo, tais como área superficial, granulometria, reatividade, etc. Dentre as suas conclusões mais importantes está a de que, em relação ao G^* da curva mestra, foi observado que o envelhecimento das amostras de mástique resultou em uma inversão da inclinação desta curva, revelando um mástique menos rígido a baixas temperaturas após o envelhecimento. Tal descoberta é muito significativa pois pode indicar que as propriedades mecânicas atribuídas ao ligante puro envelhecido, as quais são normalmente creditadas ao aumento da rigidez do material, não serão tão importantes quando em presença do material pétreo. Porém, todos estes resultados não levaram em consideração a influência da radiação ultravioleta neste processo de envelhecimento. Não se tem conhecimento de um estudo que contemple a relação ligante-fíler-ultravioleta considerando o comportamento químico e reológico destas interações.

2.2.3. MAF – Matriz de Agregados Finos

Problemas como fadiga estão relacionados a fenômenos de pequena escala. Estes são afetados pelo teor de ligante, pelas características dos agregados (forma, tamanho e distribuição de partículas), bem como pelas propriedades da interface ligante-agregado. Coutinho (2012) cita trabalho de Tebaldi (2012) que afirma que o trincamento de misturas asfálticas é governado pelas propriedades do CAP e dos fíleres que compõem a mistura. A redução do teor de ligante pode diminuir a susceptibilidade da mistura com relação à deformação permanente. O correspondente aumento na fração volumétrica de agregados pode aumentar a susceptibilidade da mistura ao trincamento por fadiga. Um dos desafios no projeto de misturas asfálticas é encontrar a fração volumétrica ótima para cada componente, a fim de fornecer um material com bom desempenho para a aplicação considerada.

Diante deste cenário, os pesquisadores Kim *et al.* (2003) propuseram utilizar a parte fina das misturas asfálticas denominada de Matriz de Agregados Finos (MAF) para estudar a caracterização de dano por fadiga e o potencial para regeneração de trincas (healing). Segundo Castelo Branco (2008), por definição a MAF é composta por agregados miúdos, fíler e ligante asfáltico. De acordo com Coutinho (2012), o estudo da parte fina das misturas asfálticas como passo intermediário para estimar o comportamento da Mistura Asfáltica Completa (MAC), composta por cimento asfáltico, agregados graúdos, agregados miúdos e fíler, é motivado pela indicação de que o dano por fadiga, ocasionado na mistura completa, inicia-se na parte fina da mistura (Figura 2.22). Com isso, o conhecimento da resistência ao dano por fadiga da parte fina da mistura e o quanto esta parte pode influenciar no comportamento da MAC auxiliam o processo de escolha/combinção de materiais (CAP, agregados e curva granulométrica) de modo a formar misturas mais resistentes à fadiga e à deformação permanente. Outro fato relevante é que a Matriz de Agregados Finos (MAF), possui estrutura interna mais uniforme do que a MAC. Isto faz com que os ensaios realizados na MAF apresentem menor variação nos resultados para amostras de uma mesma mistura.

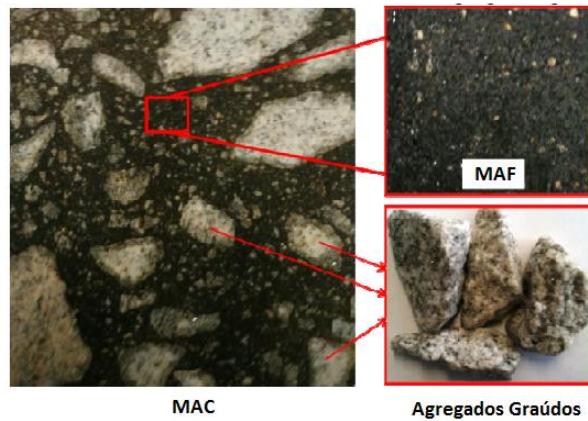


Figura 2.22: Ilustração da MAC com destaque para a MAF e os agregados graúdos.
(COUTINHO, 2012)

Durante seu trabalho, Castelo Branco (2008) propôs um novo método para caracterizar trinca por fadiga em MAF utilizando DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). Este estudo abordou a identificação de vários mecanismos de dissipação de energia durante a formação de trinca por fadiga que são: (a) deformação viscoelástica não-linear, (b) fratura e (c) deformação permanente. Os índices de energia foram derivados para quantificar cada um desses mecanismos de dissipação de energia e também quantificar a trinca por fadiga independentemente do modo de carregamento (tensão ou deformação controlada).

2.3. ANTIOXIDANTE – LIGNINA

A lignina é um dos principais constituintes de materiais vegetais. Sua função biológica é de proteger o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de microorganismos além de dar estrutura, força e flexibilidade ao vegetal. (Figura 2.23). As ligninas estão presentes em muitas espécies vegetais em teores que variam de 15% a 36%, mas não possuem a mesma estrutura química em todas elas. Portanto, a lignina não deve ser considerada como uma substância química única (de estrutura definida), mas sim, como uma classe de materiais correlatos, constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio, o que faz dela uma importante fonte desses elementos.

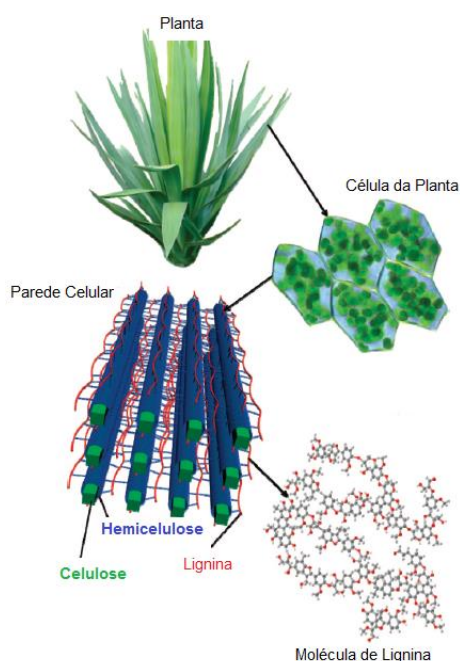


Figura 2.23: Esquema de representação da Lignina (SANTOS, 2011).

A lignina é reconhecida como um antioxidante natural em produtos agrícolas, cujo mecanismo de ação é por terminação de radicais livres. A lignina é um polímero de natureza aromática com alta massa molar que tem como base estrutural unidades de fenil-propano e provavelmente está ligada aos polissacarídeos (polioses) do material vegetal. Esta macromolécula tem a sua estrutura fundamentada em três unidades básicas de monômeros (Figura 2.24) que possuem diferentes graus de metoxilação: o *p*-cumaril álcool (que dá origem as unidades hidroxifenil “**H**” na estrutura da lignina), o coniferil álcool (que originam as unidades guaiacil “**G**”) e o sinapil álcool (que formam as unidades siringil “**S**”) (SANTOS, 2011).

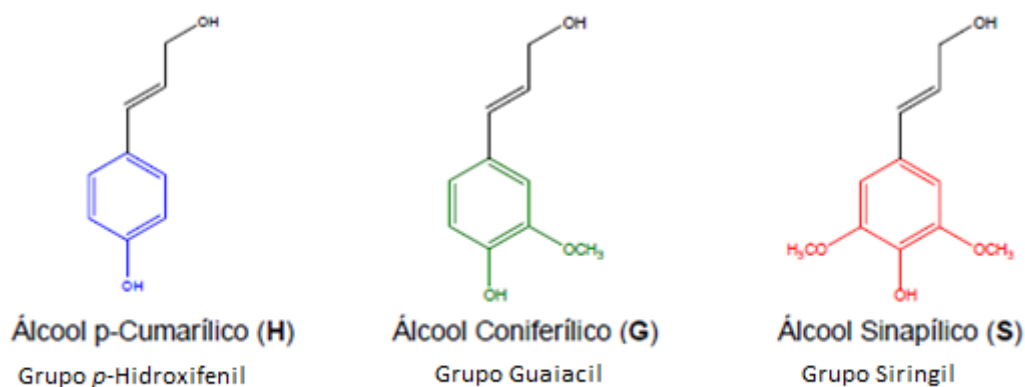


Figura 2.24: Unidades básicas da lignina (SANTOS, 2011).

Cada planta terá uma proporção típica destas três estruturas básicas em seu material lignocelulósico, isto vai conferir aos vegetais uma diversidade na constituição das suas ligninas. No Quadro 2-1 estão representados os principais grupos vegetais e suas constituições com relação às três unidades de monômeros.

Quadro 2-1: Composição da Lignina nas diferentes fontes vegetais (SANTOS, 2011)

Fonte	% de Lignina	Composição
Madeiras Moles – <i>Softwood</i> (gimnospermas ou coníferas)	27-33	Lignina guaiacil (G) – Contém principalmente as unidades de Guaiacila – cerca de 90%
Madeiras Duras – <i>Hardwood</i> (angiosperma ou folhosas)	18-25	Lignina guaiacil-siringil (GS) – Contém quantidades semelhantes entre guaiacila e siringila
Gramíneas – <i>Grasses</i>	17-24	Lignina <i>p</i> -hidroxifenil- guaiacil-siringil (HGS) – Contém três unidades, porém a <i>p</i> -hidroxifenil em menor quantidade que as outras.

Por estes aspectos a comunidade científica é unânime em afirmar que a estrutura química exata de qualquer lignina não pode ser completamente resolvida. A Figura

2.25 é apenas uma representação esquemática em que estão as unidades fundamentais da lignina ligadas entre si pelos anéis aromáticos e pelas cadeias alifáticas, formando estruturas tridimensionais extremamente complexas. Além das ligações entre monômeros, existe uma grande variedade de grupos funcionais, que influenciam igualmente nas características, na reatividade e nas propriedades das ligninas, que são os grupos metoxila, hidroxila, carbonila, éter, éster, além das insaturações presentes (FERNANDES, 2005).

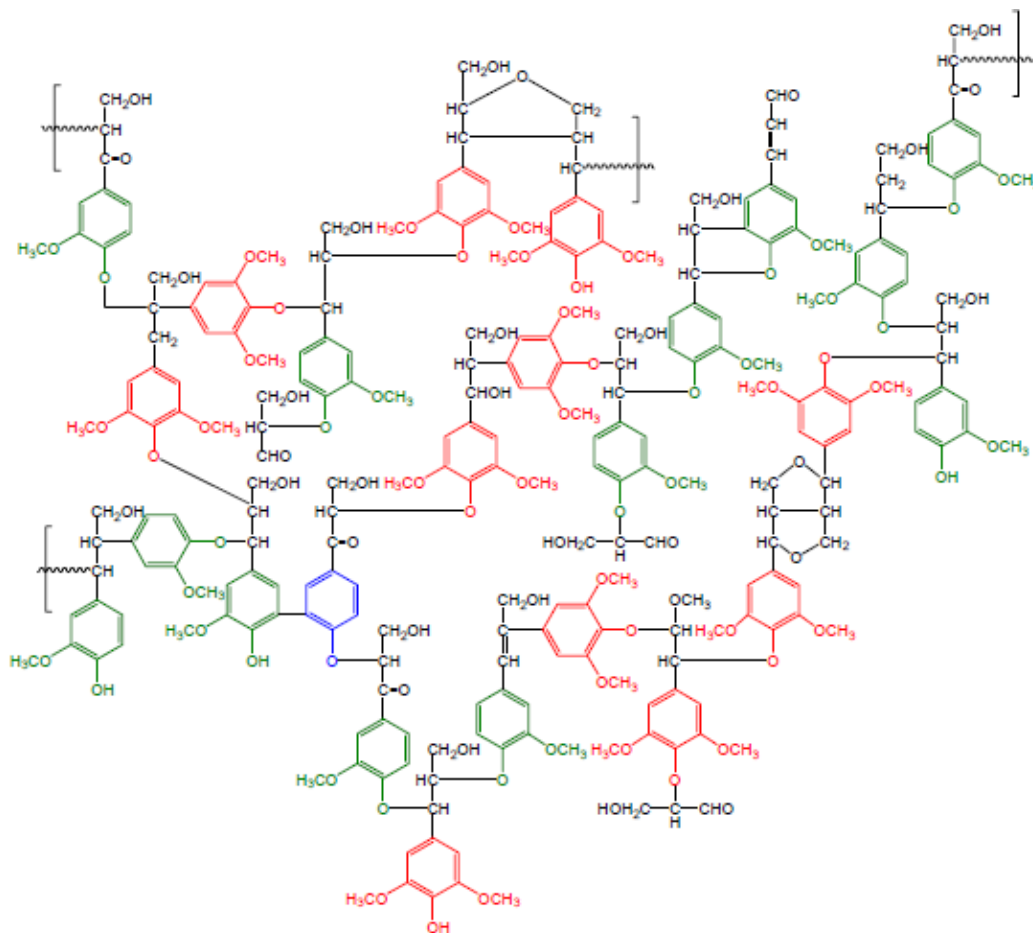


Figura 2.25: Base estrutural da lignina *Hardwood* com as suas respectivas unidades básicas (FERNANDES, 2005).

Existem diversos processos para isolamento e remoção da lignina da estrutura vegetal, para que se possa utilizá-la para fins industriais. Cada processo apresenta vantagens e desvantagens de caráter operacional e econômico que devem ser verificadas quando da escolha do melhor método em cada caso, em especial dentro do conceito de

sustentabilidade. Desta forma o Quadro 2-2 contempla os principais processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa.

Quadro 2-2: Processos de isolamento/remoção da lignina a partir da biomassa (FERNANDES, 2005).

Tipo de processo	Vantagens	Desvantagens
Kraft	Processa praticamente qualquer matéria-prima lignocelulósica	Impacto ambiental
Lignosulfonatos	Forma comercializada em âmbito mundial	São impuros
Organosolv	Volatilidade do solvente orgânico utilizado facilita a recuperação por destilação do licor negro. Menor impacto ambiental quando comparado com outros processos.	Custos mais elevados associados à manipulação e recuperação do solvente orgânico
Pirolítico	Possibilita a conversão de produtos aromáticos	Elevado consumo de carboidratos
Explosão com vapor	Ausência de preocupações ambientais relacionadas ao enxofre que é usado no processo Kraft	Não apresenta impacto ambiental
Tratamento com ácidos diluídos	Hidrólise ácida é um processo quimicamente barato e simples	Necessidade de reatores resistentes a corrosão. Processo de recuperação do ácido torna o custo elevado.

As propriedades físicas e químicas da lignina dependem do método de isolamento/remoção utilizado. Além disso, características como solubilidade também dependem da sua estrutura química, de sua formação, do tipo de solo e da planta que lhe deu origem. Entretanto, de modo geral a lignina apresenta algumas características padrões que são abordadas a seguir.

Tendo em vista a sua natureza, a lignina é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, por isso o seu isolamento é difícil. No entanto, quando ocorre a sua separação, a estrutura molecular é sempre comprometida. Embora não seja possível extrair a lignina sem degradá-la, estima-se que a massa molar possa estar na faixa de 1 000 – 20 000 unidades. As ligninas isoladas apresentam uma cor escura e são facilmente oxidadas, devido ao seu alto teor de anéis aromáticos. São relativamente estáveis em soluções ácidas inorgânicas e solúveis em bases aquosas aquecidas (*PURE LIGNIN*, 2015).

Outra característica marcante observada é que quando exposta à radiação ultravioleta a lignina absorve em grande parte esta radiação. Experimentos nos quais amostras de madeira e de materiais lignocelulósicos foram irradiados com lâmpada de UV confirmaram que a presença de lignina retarda a degradação fotoquímica da celulose. Este comportamento é explicado pela alta capacidade que a lignina possui de absorver a radiação UV e também pela sua grande capacidade de auto-oxidação. (FERNANDES, 2005). A lignina é sujeita a várias reações de oxidação, hidrólise, descoloração, redução e reações enzimáticas. O amarelamento do papel é um problema muito conhecido provocado pela lignina residual ou por seus derivados, podendo ser atribuído às estruturas quinoides e demais grupos cromóforos presentes na estrutura da lignina.

Observa-se também que a lignina apresenta geralmente um baixo nível de toxicidade. Extensivos testes em animais, bem como a experiência humana direta revelaram que todas as ligninas livres de solvente orgânico são atóxicas (BOZELL *et al*, 2007). Além disso, possuem aprovação da *Food, Drugs and Administration* (FDA) para o uso seguro na fabricação e aplicação em alimentos (SANTOS, 2011).

Baseado numa demanda energética mundial crescente, vários pesquisadores têm concentrado seus esforços em estudos com combustíveis de fontes renováveis, numa tentativa de não depender totalmente dos combustíveis fósseis. Este interesse fomentou na comunidade científica o desenvolvimento de algumas tecnologias a partir de materiais lignocelulósicos, como por exemplo, o etanol de segunda geração. Neste processo se faz necessário a remoção total da lignina desta biomassa, para que certos açúcares como a celulose e a hemicelulose sejam disponibilizados para os processos enzimáticos e fermentativos. Desta forma, para a evolução do processo de obtenção do etanol de segunda geração é necessário realizar uma etapa de designificação, que significa, desorganizar a estrutura da fibra da biomassa (Figura 2.26) e promover a retirada da lignina gerando um rejeito rico neste composto.

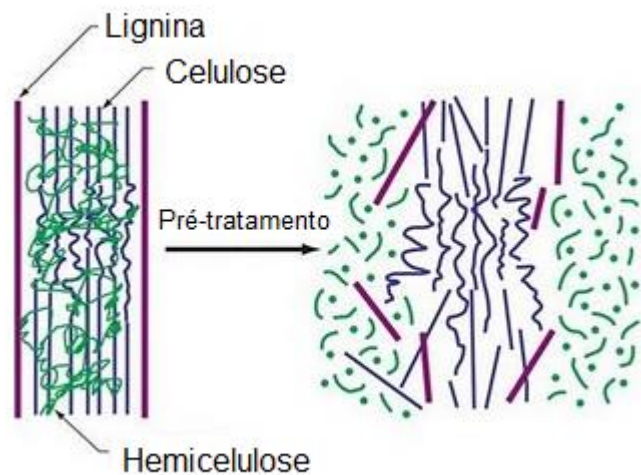


Figura 2.26: Composição da biomassa lignocelulósica (BANDEIRA, 2012).

Em 2009, o CENPES juntamente com a PETROBRAS BIOCMBUSTÍVEL estabeleceu uma estratégia para o domínio tecnológico do etanol de segunda geração (2G) que utiliza o bagaço de cana-de-açúcar (lignocelulósico) como insumo para produção do etanol. A Figura 2.27 representa o diagrama de blocos do processo desenvolvido pela Petrobras para obtenção do etanol 2G (BANDEIRA, 2012).

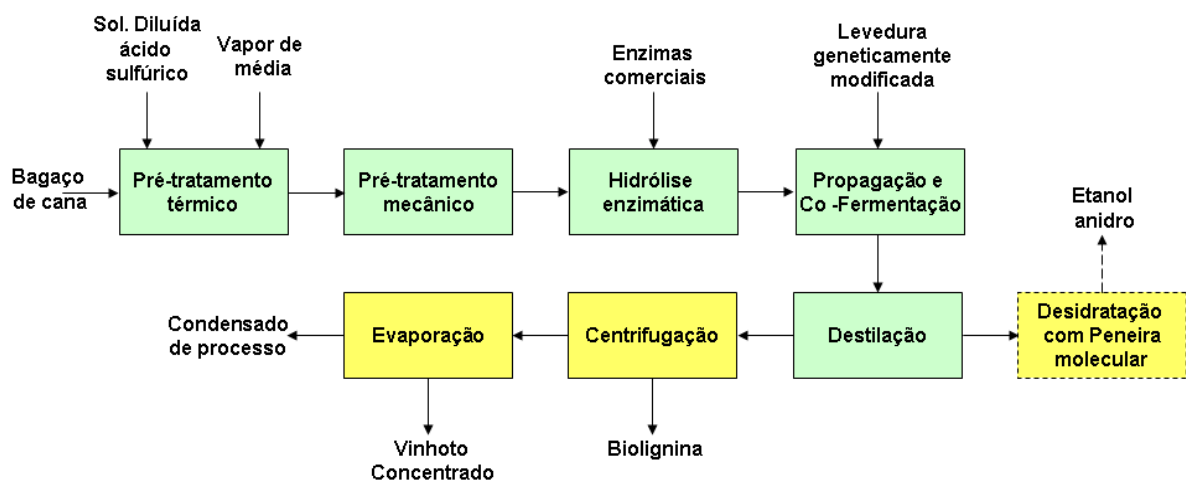


Figura 2.27: Diagrama de blocos representativo do processo de obtenção do etanol de segunda geração (2G) (BANDEIRA, 2012).

De acordo com o diagrama de blocos, durante o processo de obtenção do Etanol 2G foram utilizadas em série duas tecnologias de pré-tratamento para isolamento da

lignina: a explosão com vapor e o tratamento com ácidos diluídos. O método de explosão com vapor é um meio rápido para tratamento de materiais lignocelulósicos, que libera componentes da biomassa por meio de impregnação de vapor sob compressão e descompressão rápidas. Já a tecnologia que utiliza o tratamento com ácidos diluídos tem como objetivo a hidrólise da porção celulósica da biomassa para utilizá-la como matéria-prima (SANTOS, 2011). Após este pré-tratamento o processo segue sua marcha e a biolignina, como é chamada a lignina deste processo, é retirada mais a frente durante a etapa de centrifugação. Considerada como rejeito esta biolignina se torna um passivo ambiental, porém segundo McCready e Williams (2007) teria propriedades antioxidantes quando utilizado em ligantes asfálticos.

McCready e Williams (2007) apresentaram resultados do seu estudo sobre o emprego de lignina derivadas de milho, madeira e álcool nos teores de 3% a 12 % m/m no ligante asfáltico. A adição da lignina causa um ligeiro enrijecimento dependendo da quantidade e do tipo de lignina usada. A separação de fases só ocorreu no teor de 12% em massa. Nos teores de 6% e 9% o ligeiro enrijecimento a alta temperatura foi compensado por manutenção de rigidez a temperaturas intermediárias revelando que a adição propicia a melhoria da resistência à fadiga. Robertson *et al.* (2006) testaram dois tipos de lignina nos teores de 2%, 4%, 7% e 10%. O índice de envelhecimento a 25°C foi melhorado nas proporções de 4% e 7 %.

Partindo desta premissa, Cravo *et al.* (2014), a autora da presente tese, como estudo exploratório, testou a biolignina, retirada do processo de produção de etanol 2G (Figura 2.28), como antioxidante em seus estudos de envelhecimento de ligante por exposição à radiação ultravioleta, comparando o seu desempenho com o do Negro de Carbono, que já tem esta ação reconhecida inclusive comercialmente, além da própria lignina comercial que atuou como controle. Neste estudo, Cravo *et al.* (2014) utilizaram a lignina sem nenhum tratamento ou beneficiamento, sua condição era *in natura* e possuía todos os contaminantes do processo, como açúcares, resíduos de ácido diluído e etanol, enzimas, material biológico, e grande quantidade de fibras e material lignocelulósico. Tal fato justifica o uso de 15% em massa deste material na aditivação do ligante, pois segundo McCready e Williams (2008) este material contém de 10% a 15% em massa de lignina nominal. Nesse trabalho foi, então, observado que a amostra aditivada com esta biolignina foi consideravelmente mais resistente ao envelhecimento, quando comparada com a amostra pura envelhecida, pois apresentou um índice de carbonila bem menor. (Tabela 2.1). Também teve resultado satisfatório

em relação aos seus controles com o negro de carbono e a lignina comercial, portanto prosseguiu a pesquisa com este componente.



Figura 2.28: Lignina 2G utilizada *in natura* no trabalho de Cravo *et al.* (2014)

Tabela 2.1: Resultados do índice de carbonila do estudo de Cravo *et al.* (2014)

Amostras	Índice de Carbonila
CAP 50/70 Puro	9,0
CAP 50/70 + 1,5% Lignina Comercial	0,5
CAP 50/70 + 15% Lignina 2G	3,3
CAP 50/70 + 5% Antioxidante Negro de Carbono	1,8

2.4. QUÍMICA

Sabe-se que o processo degradativo sofrido pelo asfalto vem de alterações químicas irreversíveis que comprometem o desempenho do pavimento. O envelhecimento químico dos ligantes envolve um conjunto de reações como oxidação, polimerização, fragmentação e condensação que vão ocorrer simultaneamente, ou competir umas com as outras. Tudo irá depender da composição do material asfáltico.

Para se conhecer plenamente o que realmente acontece com um ligante durante o seu processo de envelhecimento seria ideal uma identificação completa do seu conteúdo, porém, o ligante asfáltico é uma matriz química de alta complexidade em sua constituição. A identificação total de sua composição seria um trabalho extremamente exaustivo e nunca seria absoluto, pois sua composição é sensível ao petróleo de origem e ao processo de obtenção. Além disso, o ambiente externo consegue alterar mais ainda esta condição com os processos degradativos (envelhecimento). Desta forma, a utilização de recursos em uma escala macro, que fracione os ligantes em famílias genéricas torna a difícil tarefa de desvendar a composição química deste material em um interessante estudo da influência dos processos degradativos na reorganização destas famílias.

É a composição química dos asfaltos que determina suas propriedades físicas, e, portanto, o seu desempenho (IQBAL *et al.*, 2006). A presença de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre e traços de metais como níquel e vanádio são os responsáveis pelo comportamento físico e químico único do asfalto. Estes átomos podem substituir os átomos de carbono nas moléculas do asfalto e ter a habilidade de formar associações com outras moléculas por ligações com hidrogênio (TAREFEDE e ARISA, 2011). Estas ocorrências contribuem para aumentar a polaridade dentro destas moléculas. Similarmente, os produtos de oxidação formados após o envelhecimento são polares e contribuem para um aumento de polaridade do sistema como um todo. A polaridade entre as moléculas do asfalto varia grandemente e as propriedades físicas do ligante são governadas pelo equilíbrio entre os componentes polares e não-polares (ROBERTSON, 1991). Os componentes polares tendem a se associar, enquanto que os menos polares podem levar à dissociação.

2.4.1. Papel do Enxofre

O enxofre é o terceiro elemento químico mais abundante (em massa) nos ligantes asfálticos após o carbono e hidrogênio. É encontrado principalmente nos compostos de massa molar mais elevada, por isto, as frações de asfaltenos são ricas em enxofre.

Germanaud (1990) demonstrou que o enxofre tem papel importante no envelhecimento do CAP a alta temperatura, uma vez que a adição de 5% a 10% em massa deste elemento a 200°C conduziu à formação de asfaltenos em seu experimento. Este processo corresponde a uma desidrogenação com formação do dióxido de enxofre (SO₂) e com incorporação de 30% do enxofre adicionado ao ligante.

O enxofre pode ser sensibilizado de diferentes maneiras diante de um processo oxidativo, vai depender da composição do ligante e/ou da estrutura dos asfaltenos. No entanto, independente do tipo de oxidação, em alta temperatura (usinagem) ou em intermediária (serviço), a formação de sulfóxidos, é inevitável. Estudos realizados por diversas técnicas mostraram que o enxofre estava presente nos produtos pesados sob a forma tiofênica (60% a 80%) e como um sulfeto (20% a 40%), mas, em alguns casos, a presença de sulfóxidos foi observada também no ligante não envelhecido (WALDO *et al.*, 1992).

Diversos autores como Sarret *et al.* (2002), Wiltfong *et al.* (2005), e Carvalho *et al.* (2015) observaram que a principal forma em que o enxofre se encontra no ligante asfáltico são os tiofenos, sulfetos e sulfóxidos. De acordo com Carvalho *et al.* (2015), as formas de enxofre tiofênico são benzotiofenos e dibenzotiofenos e estão completamente envolvidos nos processos de degradação.

De acordo com Mill (1996), durante o envelhecimento, as funções do tipo tiofênicas são pouco reativas ao processo oxidativo, ao contrário dos sulfetos alifáticos que sofrem importante ataque do oxigênio para formar os sulfóxidos. No caso de oxidação química, a presença de sulfonas foi destacada. O mecanismo envolvido corresponde à ação de hidroperóxidos sobre os sulfetos alifáticos dentro do esquema reacional indicado na Figura 2.29.

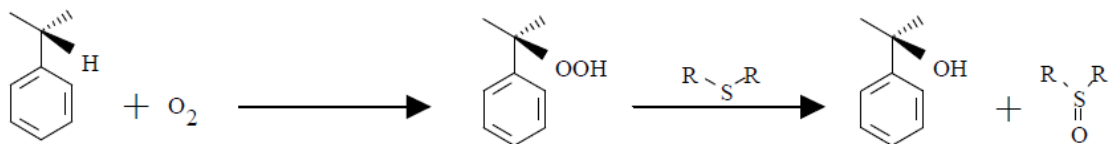


Figura 2.29: Possível mecanismo de formação de sulfóxidos (MILL, 1996)

Quando se considera as proporções relativas dos produtos da oxidação de enxofre (sulfóxidos, sulfonas, sulfonatos e sulfatos) nos asfaltenos, se observa que ocorre uma considerável alteração com relação à sua composição genérica, pois, quanto maior for a proporção das espécies de enxofre oxidadas, menor será a quantidade de sulfetos remanescente.

Esta tendência foi observada por Sarret *et al.* (1999) em todas as séries analisadas, independente da origem do ligante. Além disso, a especiação do enxofre está linearmente correlacionada com o estado geral de oxidação dos asfaltenos. A funcionalidade química das espécies do enxofre nos asfaltenos também se aplica para as outras frações do ligante como Saturados, Resinas e Aromáticos.

Siddiqui e Ali (1999) relatam a importância da especiação de enxofre no ligante asfáltico para entender o seu papel durante os processos de envelhecimento, já que se sabe da sua influência nas propriedades físico-químicas e reológicas no ligante causada principalmente pela interação de grupos funcionais sulfurados. Baseado nestas informações Carvalho *et al.* (2015), seguindo o método de separação de Green *et al.* (1984), quantificaram a distribuição do enxofre total nas frações de caráter ácido, básico e neutro, tanto dos maltenos quanto dos asfaltenos do ligante asfáltico envelhecido e não-envelhecido, e puderam com isso observar as transformações químicas ocorridas durante o processo de degradação, conseguindo assim, utilizar as espécies sulfuradas como marcadores de envelhecimento e indicadores de qualidade do ligante. Neste trabalho, os autores citados começaram observando o comportamento dos asfaltenos e maltenos frente os tipos de ensaios de envelhecimento (RTFOT, RTFOT+PAV e RTFOT + SUNTEST) e confirmaram o que já se sabia da literatura, ou seja, que estas frações seguem caminhos diferentes durante o processo degradativo. Nos asfaltenos, independentemente do tipo de envelhecimento (RTFOT, PAV ou SUNTEST), o seu teor aumenta, enquanto que nos maltenos é observado um comportamento mais conservador para o envelhecimento no RTFOT e a redução do seu teor vai ficando mais pronunciada à medida que o processo de degradação vai ficando mais severo, passando pelo PAV e finalmente o

SUNTEST. Continuando o estudo, Carvalho *et al.* (2015) realizaram a separação tanto dos asfaltenos quanto dos maltenos baseada no caráter ácido, básico e neutro dos compostos sulfurados presentes. Estas espécies sulfuradas foram quantificadas em cada fração e foi identificado que tanto nos maltenos quanto nos asfaltenos o teor majoritário de compostos sulfurados está na fração de caráter neutro, e que após o envelhecimento por radiação ultravioleta (SUNTEST) as frações mais reativas, que são as polares, aumentaram em teor e a neutra diminuiu em teor (Figura 2.30 e Figura 2.31).

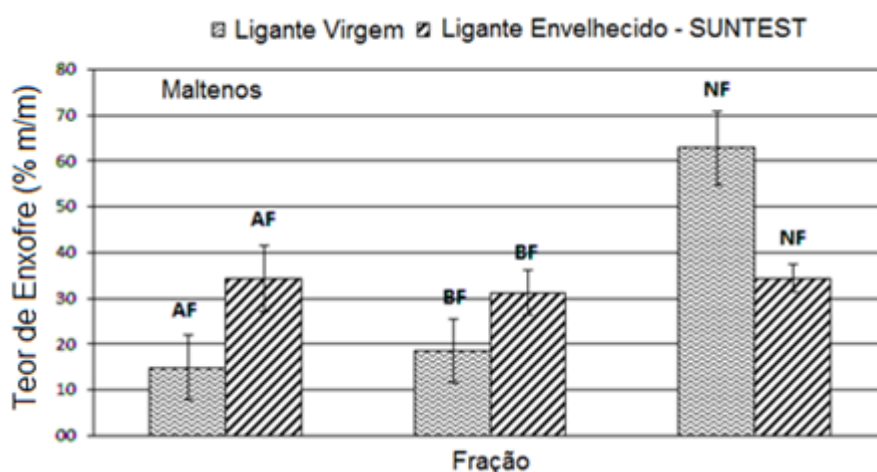


Figura 2.30: Distribuição do percentual de enxofre nas frações ácida (AF), Básica (BF) e Neutra (NF) antes e após envelhecimento no SUNTEST dos maltenos. (CARVALHO *et al.*, 2015)

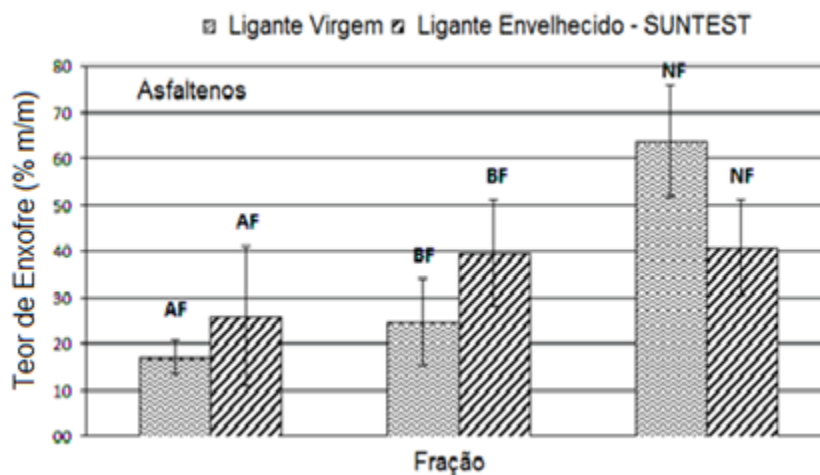
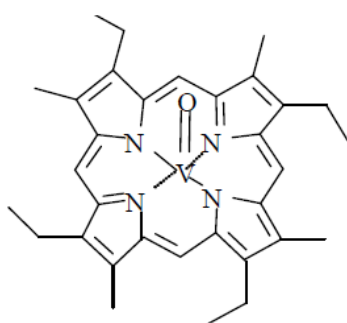


Figura 2.31: Distribuição do percentual de enxofre nas frações ácida (AF), Básica (BF) e Neutra (NF) antes e após envelhecimento no SUNTEST dos asfaltenos. (CARVALHO *et al.*, 2015)

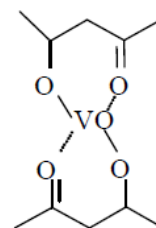
De acordo com os autores citados, tal fato se deve a fenômenos como volatilização, aglomeração e reações de condensação formando compostos sulfurados de alta polaridade, e que estas reações também podem levar a transformações de compostos aromáticos em resinas e resinas em asfaltenos. Além disso, a transformação de aromáticos neutros em compostos polares (resinas) pode estar relacionada a reações de abertura de anel dos compostos tiofênicos que são os compostos mais reativos durante o processo de envelhecimento.

2.4.2. Papel dos Metais – Complexação dos Metais em Ligantes Asfálticos

De acordo com Yen (1972) os metais podem se complexar com o ligante através de duas formas: porfirinas e não-porfirinas (Figura 2.32). As porfirinas pertencem a uma classe de moléculas orgânicas com uma estrutura geral de macrociclo tetrapirrólico (formado por quatro anéis pirrólicos), ligados entre si por carbonos e que possui no seu centro um espaço apropriado para acomodar um íon metálico que irá se ligar aos quatro átomos do azoto (nitrogênio) da porfirina.



Etioporfirina de Vanádio



Complexo de Acetilcetonato de Vanádio

Figura 2.32: Exemplo de estruturas porfirinicas e não-porfirinicas contendo Vanádio (YEN, 1972)

Os petróleos podem conter várias famílias de porfirina como as de níquel e vanádio. Embora a existência de porfirinas de ferro e de cobre tenha sido relatada em óleos

pesados, em ligantes, na prática, os complexos presentes são quase todos porfirínicos de níquel e vanádio (EL BEZE, 2008).

Os asfaltenos contêm uma quantidade significativa de metais pesados, tal como níquel (20 mg/kg a 110 mg/kg) e vanádio (4 mg/kg a 1400 mg/kg). A fração de metais contidos nos asfaltenos representa, além disso, a maior parte do montante de metais contidos no ligante. No entanto, as resinas podem conter uma pequena quantidade.

Em 1971, Traxler e Scrivner estabeleceram uma relação entre o endurecimento do ligante asfáltico e o seu teor de Vanádio. Mais tarde, em 1988, foi confirmada por Glita a capacidade do Vanádio de ser um fotocatalisador das reações de oxidação do ligante, além de ser um agregador molecular. Este autor também observou que o Vanádio normalmente se apresenta complexado em uma estrutura porfirínica. Com sua estrutura de geometria plana, estes complexos podem se inserir entre outras moléculas ou ainda se fixar por meio de ligações vanádio-oxigênio (V=O). Glita (1988) também observou que este elemento está presente nas frações de maior massa molar, ou seja, nos asfaltenos, e a análise do ligante após o ensaio de RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*), mostrou um aumento do teor de Vanádio na fração asfalteno, o que pode indicar uma migração dos metalo-orgânicos (Resina-Vanádio) da fração maltênica para a porção asfaltênica durante o envelhecimento do material.

2.4.3. SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)

Muitas técnicas, como o método SARA, por exemplo, permitem separar diretamente os constituintes do ligante asfáltico em função da sua polaridade, obtendo-se assim quatro famílias químicas: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. A partir do teor de cada fração pode-se monitorar a evolução da composição química do ligante, após diferentes simulações de envelhecimento, além de também ser possível determinar o Índice de Gaestel, que indica o grau de instabilidade coloidal do ligante asfáltico.

Autores como Zaidullin *et al.* (2013), acreditam que os asfaltenos podem ser subdivididos em frações menos e mais reativas. Esta condição vai depender da organização das moléculas dos asfaltenos: por exemplo, estruturas cujo núcleo consiste em anéis aromáticos policondensados são classificadas como *continente* e pertencem à fração mais reativa. Já os asfaltenos cujas estruturas são compostos policíclicos unidos por cadeias alifáticas flexíveis são chamados de *arquipélago* e são mais estáveis. Acredita-se que as estruturas chamadas de arquipélago unidas às resinas formam uma camada no entorno dos aglomerados chamados de *continente* que irá impactar na estabilidade coloidal do sistema. Tal técnica também permitiu

descobertas como a que foi relatada no estudo Freitag e Verkoczy (2005) onde observaram a reatividade das frações do SARA de forma isolada e depois de forma composta com as quatro frações. Nestes dois estudos os autores concluíram que durante o processo oxidativo a fração dos saturados é mais reativa quando se encontra isolada das outras famílias e praticamente inerte quando integrada ao grupo de famílias. A presença das frações aromáticas e das resinas inibem a oxidação da fração saturada.

2.4.4. GPC – Gel Permeation Chromatography

Outra técnica de análise química também utilizada é a Cromatografia de Permeação em Gel que observa por famílias a composição do asfalto, porém agora não mais por polaridade e sim por distribuição de tamanho molecular. Neste método, o ligante asfáltico é dissolvido em um solvente (THF – Tetrahidrofurano) e injetado no cromatógrafo. A amostra injetada passa por uma série de colunas que separam o ligante em frações baseadas no tamanho molecular. A fração do ligante com maior massa/tamanho molecular tem menor tempo de retenção, ou seja, é a primeira a sair e a passar pelo sistema de detecção. Já a fração com as partículas de menor massa/tamanho molecular ficam retidas dentro dos poros das colunas e como consequência apresentam maior tempo de retenção (Figura 2.33) segundo Moraes (2014).

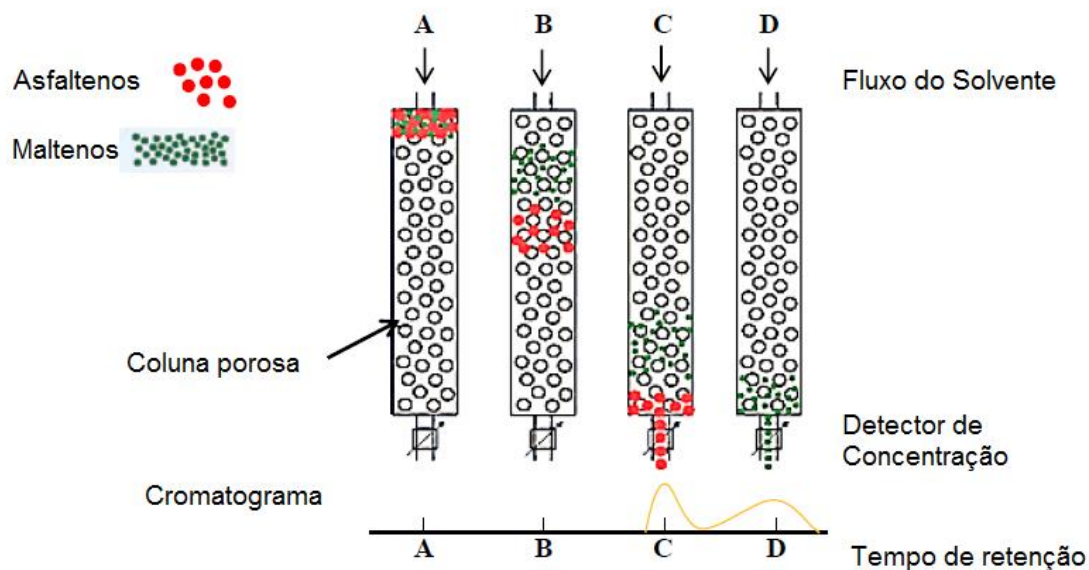


Figura 2.33: Exemplo de uma cromatografia de permeação em gel (GPC), (MORAES, 2014).

Uma das grandes vantagens da cromatografia de permeação em gel (GPC) é a sua capacidade para separar por tamanho molecular ao invés de solubilidade ou de adsorção. A GPC é uma técnica simples de separação disponível que tem relação com a massa molar por si só, sem sofrer nenhuma interferência da característica química da amostra. Tal fato torna esta técnica especialmente adequada para o fracionamento de misturas complexas, como ligantes asfálticos. Para materiais complexos, como este que está sendo estudado, os métodos de fracionamento comuns falham porque eles são geralmente baseados em solubilidade, que por sua vez se apropria tanto da característica química como também da massa molar da amostra.

Este ensaio foi inicialmente desenvolvido para as indústrias de polímeros, entretanto, desde 1969 vem sendo adotado para avaliação do ligante asfáltico por meio da distribuição da massa molar por análise dos perfis cromatográficos (GPC) *vide* informações no Quadro 2-3. O cromatograma é dividido em 3 áreas com o mesmo tempo de retenção: AMM (Alta Massa Molar), Média Massa Molar (MMM) e por último o Baixa Massa Molar (BMM). A primeira terça parte que é eluída são os compostos de AMMs, logo em seguida apontam as estruturas de MMM e finalmente por último a faixa dos compostos de BMM. A Figura 2.34 mostra um cromatograma típico para uma amostra de asfalto com o tempo de eluição dividido em três partes. Como resultado,

tem-se uma distribuição de tamanho molecular, que pode ser análoga a uma distribuição granulométrica.

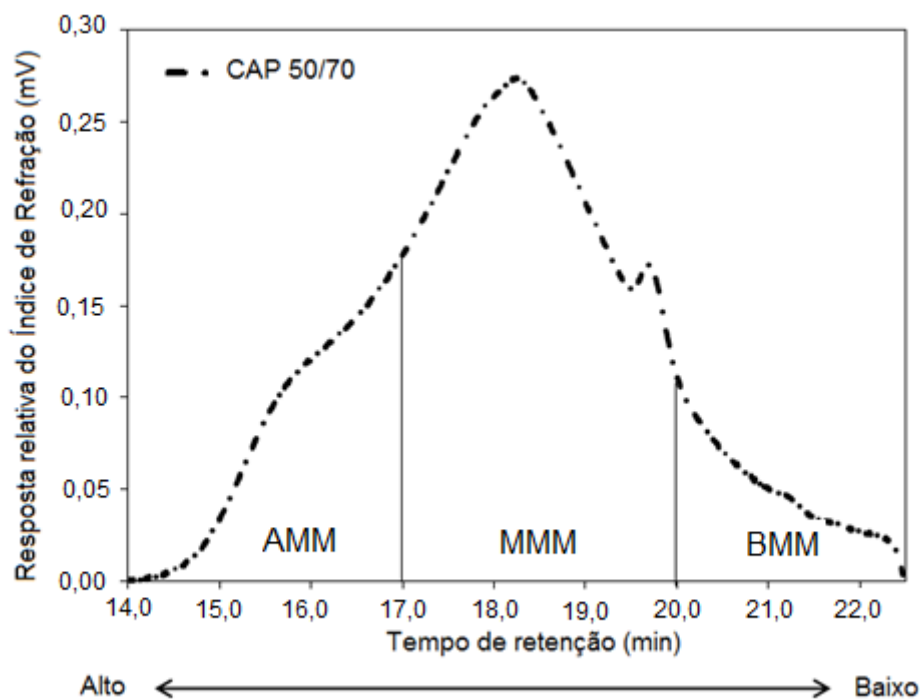


Figura 2.34: Cromatograma GPC típico de um CAP 50/70 com os tempos de retenção das três frações (MORAES, 2014).

Esta distribuição do tamanho molecular pode ter um efeito significativo sobre as propriedades físicas do ligante como a viscosidade, a penetração, a susceptibilidade à temperatura. Além disso, a classificação com base no tamanho molecular, é eficaz para a análise do processo de envelhecimento que afeta o asfalto, porque estão relacionados com a consistência de material e, conseqüentemente, com suas propriedades físicas (MORAES, 2014). A distribuição fornece algumas indicações sobre quais frações do ligante foram afetadas após o envelhecimento oxidativo.

Silva (2005) utilizou esta técnica em sua tese de Doutorado para avaliar amostras de cimentos asfálticos de origem e composição química diferentes que foram envelhecidas. O primeiro ligante da Companhia francesa ELF foi classificado de acordo a especificação Européia AFNOR NF EN 125921 como 35/50 e o segundo um

CAP brasileiro da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) especificado de acordo com a Resolução ANP número 19 de 2005 como um CAP 50/70. Por análise elementar este trabalho apontou diferentes teores de Ni e V para estes ligantes, sendo o CAP francês o mais rico nestes elementos (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Teores Ni e V encontrados para amostras de CAP da ELF e REFAP (SILVA, 2005)

Metais	CAP ELF	CAP REFAP
Vanádio, mg/kg	149,5	77,5
Níquel, mg/kg	54	39,5

A técnica de GPC permitiu ao citado autor perceber que apenas o ligante da ELF apresentou mecanismos diferenciados frente os efeitos do envelhecimento por calor e por radiação ultravioleta (Figura 2.35), o que é explicado, segundo o autor, pelo efeito fotocatalisador do vanádio (abundante no CAP francês). Pelas informações no estudo de EL Beze (2008) o vanádio está complexado em estruturas orgânicas chamadas de Metaloporfirinas Já o CAP brasileiro não foi sensível ao tipo de envelhecimento, ocorrendo praticamente o mesmo nível de formação de aglomerados para os dois efeitos (Figura 2.36).

Esta análise fornece informações sobre a influência do processo oxidativo na distribuição de massa molar do ligante. Após envelhecimento, a fração de AMM tende a aumentar (GLOVER *et al.*, 1988). É notório na comunidade científica, que este incremento na fração de AMM devido ao envelhecimento é responsável pelo aumento da viscosidade (JENNINGS *et al.*, 1980). Já a fração de MMM tem sido relacionada às trincas térmicas de pavimentos (JENNINGS *et al.*, 1980). Glover *et al.* (1988) também foram precursores da informação de que quanto menor a fração de AMM em relação a fração BMM menor será a sua consistência.

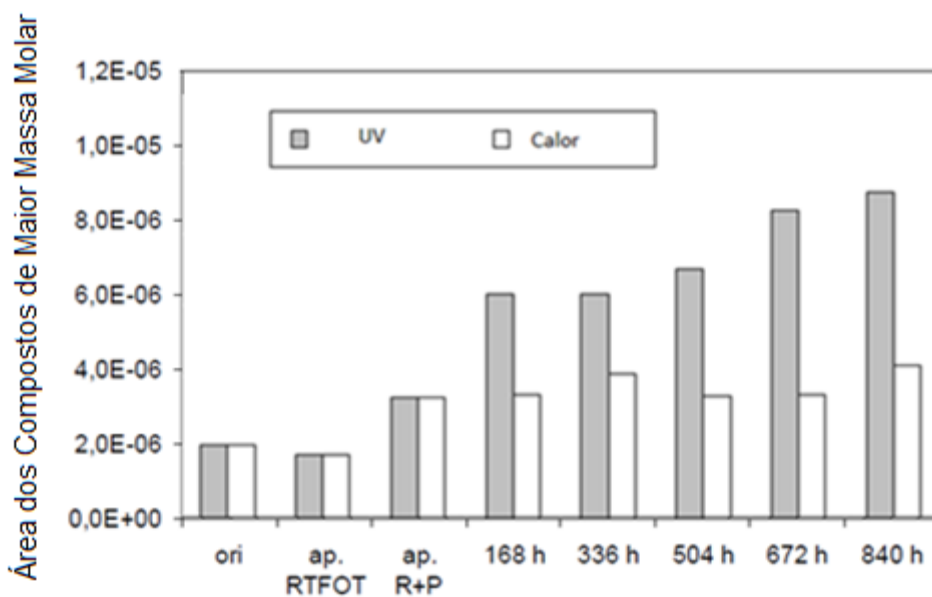


Figura 2.35: Área dos compostos de Maior Massa Molar para uma amostra de CAP Francês envelhecido. (SILVA, 2005)

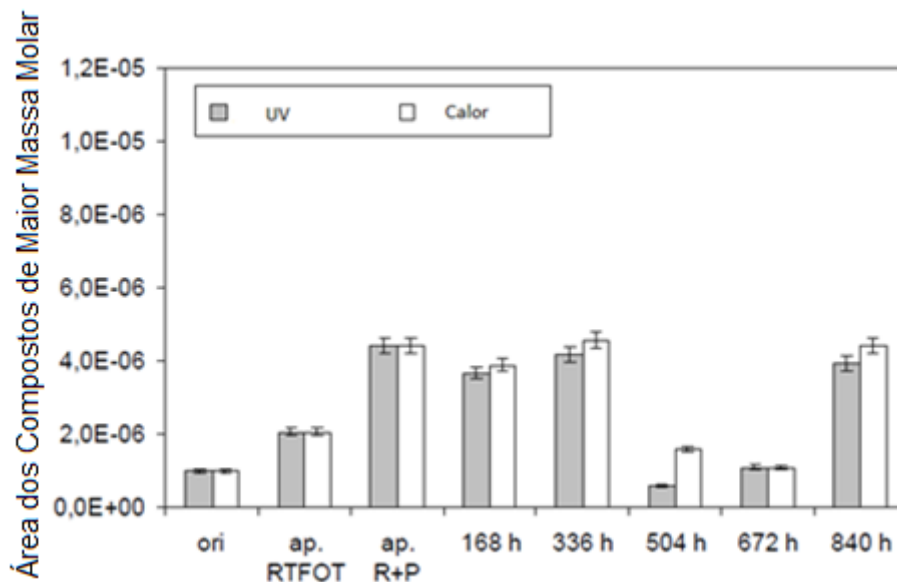


Figura 2.36: Área dos compostos de Maior Massa Molar para uma amostra de CAP Brasileiro envelhecido. (SILVA, 2005)

Quadro 2-3: Trabalhos publicados utilizando a técnica de GPC para ligantes asfálticos.

Fonte: autora

Aplicação da Técnica GPC na pesquisa com ligantes asfálticos	Autores
Determinação da distribuição da massa molar dos ligantes	Snyder, 1969; Ying <i>et al.</i> , 2013.
Caracterização de Cimentos Asfálticos de diferentes petróleos por GPC	Leite <i>et al.</i> , 1989
Uso da técnica de GPC para caracterizar as propriedades do asfalto	Jennings <i>et al.</i> , 1980; Jennings <i>et al.</i> 1993
Avaliação dos efeitos do envelhecimento oxidativo nos ligantes asfálticos e misturas por meio da técnica de cromatografia de permeação em gel	Kim & Burati, 1993; Siddiqui & Ali, 1999; Lu & Isacsson, 2002; Doh <i>et al.</i> , 2008; Lee <i>et al.</i> , 2009.
Correlação entre o aumento da fração de Alta Massa Molar (AMM) com o nível de oxidação e a instabilidade coloidal	Baginska e Gawel, 2004
A técnica GPC foi utilizada para estimar a viscosidade absoluta de ligantes envelhecidos	Kim <i>et al.</i> , 2006.
GPC permitiu avaliar os efeitos do envelhecimento no ligante com antioxidante a base de Zinco (ZnDTP)	Ouyang <i>et al.</i> , 2006
Utilizando a técnica de GPC foi possível avaliar o envelhecimento de ligantes modificados com borracha moída de pneu	Shen <i>et al.</i> , 2007.
Identificação de ligantes modificados com polímeros com uso da técnica de GPC	McCann <i>et al.</i> , 2011.
Investigação dos níveis de envelhecimento oxidativo de amostras modificadas com polímero para serem aplicadas em mistura morna com a técnica GPC	Kim <i>et al.</i> , 2013.
Correlação entre o aumento da fração de Alta Massa Molar (AMM) com o módulo de cisalhamento dinâmico $ G^* $ do ligante asfáltico	Zhao <i>et al.</i> , 2013.
A técnica de GPC permitiu avaliar a eficiência do asfalto reciclado	Bowers <i>et al.</i> , 2014.
O GPC foi utilizado para avaliar o envelhecimento de ligantes modificados com SBS tanto em campo quanto em laboratório	Liu <i>et al.</i> , 2014

2.4.5. RMN – Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma forma de espectroscopia de absorção. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequências (rf). Quando se coloca uma substância química contendo pelo menos um isótopo magneticamente ativo em sua estrutura (isótopo com número quântico de spin $I \neq 0$), como por exemplo ^1H e ^{13}C , num campo magnético de magnitude B_0 , e simultaneamente se irradia a amostra com energia eletromagnética, os núcleos magneticamente ativos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. A radiação utilizada no espectrômetro de RMN situa-se na faixa das ondas de radio (da ordem de MHz) e possui baixa energia (da ordem de 10^{-6} kcal/mol). A absorção desta radiação pelos isótopos magneticamente ativos é quantizada e produz um espectro regido pelas características estruturais da amostra. Os espectrômetros medem a absorção de energia pelos isótopos que estão sendo observados na amostra, como por exemplo, ^1H e de ^{13}C .

No caso de núcleos com spin $\frac{1}{2}$ como ^1H e ^{13}C , existem dois níveis de energia com um pequeno excesso de população no estado de energia mais baixa ($N_\alpha > N_\beta$), alinhado a favor de B_0 (Figura 2.37).

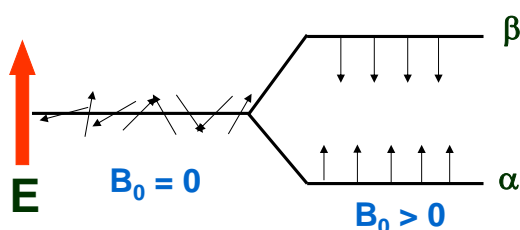


Figura 2.37: Representação da população de spins $\frac{1}{2}$ alinhados aleatoriamente, a favor (população de spins α) ou contra (população de spins β) ao campo B_0 .

A diferença ou excesso populacional entre os dois níveis (N) está relacionada com a diferença de energia de acordo com a distribuição de *Boltzmann* (Equação 2.2). Cada nível de energia tem uma determinada população de spins. Existe sempre um pequeno excesso de núcleos alinhados a favor de B_0 (excesso populacional) que será explorado pela técnica de RMN, e que efetivamente dará origem ao sinal de ressonância.

$$\frac{N\alpha}{N\beta} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde, em equilíbrio térmico, para núcleos com spin $\frac{1}{2}$:

$N\alpha$ = população no estado fundamental

$N\beta$ = população no estado excitado

ΔE = diferença de energia entre estados de spins

k = constante de *Boltzmann* ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T = temperatura (*Kelvin*)

Os aparelhos de RMN modernos de “alto” campo, utilizam ímãs supercondutores com campos magnéticos muito intensos (na faixa de 7 Tesla a 22 Tesla, correspondente a cerca de 300 MHz a 950 MHz para frequência de ressonância do ^1H) e pulsos curtos de radiofrequência, que provocam a absorção de energia pelos isótopos magneticamente ativos da amostra.

O processo de excitação da amostra e de detecção do sinal de ressonância pode ser descrito da seguinte forma:

1º) Na condição de ressonância, o pulso de radiofrequência (campo magnético oscilante – B_1), ver Figura 2.38a, excita o excesso de população em N_α (representado pelo vetor em verde) para N_β , ou em outras palavras, a magnetização que inicialmente estava no eixo Z é arremessada para o plano X-Y (Figura 2.38b).

2º) na ausência do campo B_1 , a magnetização resultante retorna à condição de equilíbrio, durante o processo de relaxação (Figura 2.38c);

3º) o crescimento da magnetização no eixo Z (Figura 2.38d) ocorre simultaneamente ao desaparecimento da magnetização no plano X-Y (Figura 2.38e), por meio de um movimento de precessão ao redor do eixo Z do campo magnético B_0 , de maneira análoga à de um pião sob influência de um campo gravitacional;

4º) este movimento oscilatório gera um campo magnético flutuante que induz uma corrente elétrica oscilante na bobina de detecção. Esta corrente oscilante é o sinal analógico que origina o decaimento livre de indução (FID) que pode ser descrito como um interferograma em decaimento, por se tratar de um decaimento da magnetização no eixo X-Y ao longo do tempo (geralmente dezenas de milissegundos), até retornar ao equilíbrio. O FID (Figura 2.39) é o sinal livre da influência do campo de rf, que foi induzido na bobina e que decai até retornar ao equilíbrio;

5º) o FID é uma medida do retorno ao equilíbrio térmico (devido ao fenômeno da relaxação), onde há o restabelecimento do equilíbrio da população ($N_\alpha > N_\beta$) e a perda de coerência de fase dos spins. O FID deve ser submetido a uma transformação de *Fourier* em um computador, de forma a se obter um espectro no domínio da frequência, contendo informação estrutural valiosa, e em alguns casos única, a respeito das moléculas existentes na amostra (Figura 2.39)

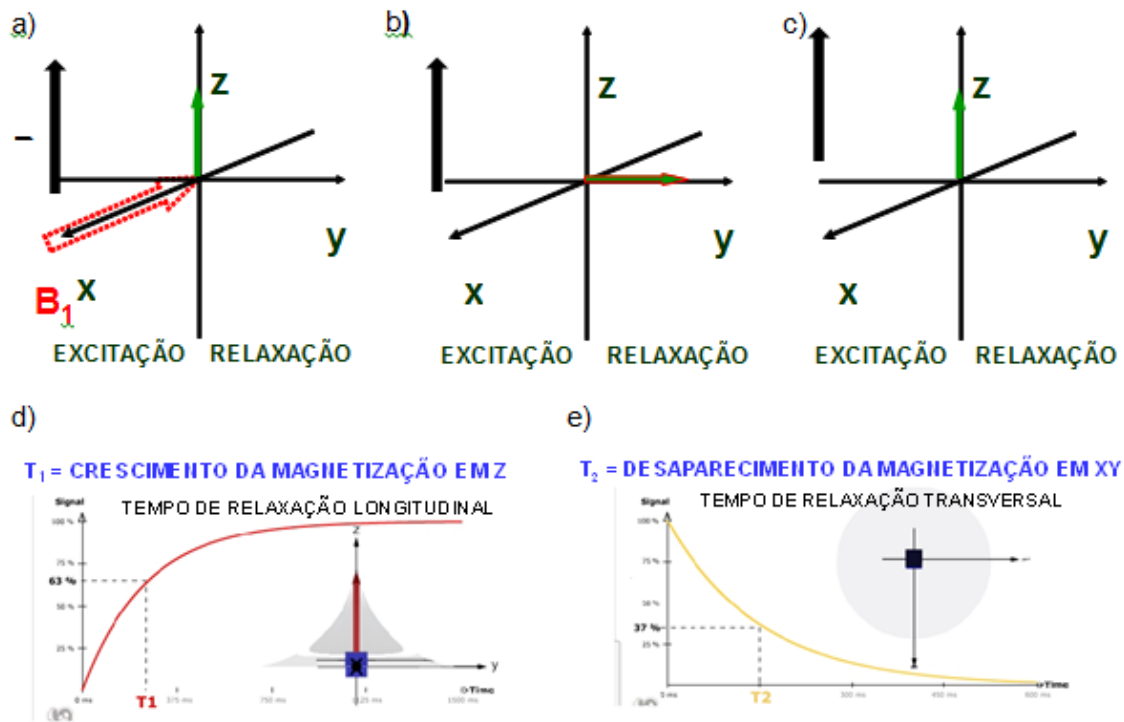


Figura 2.38: Representação no sistema de coordenadas do efeito do campo magnético oscilante (B_1) sobre a magnetização resultante (excitação e detecção do sinal).

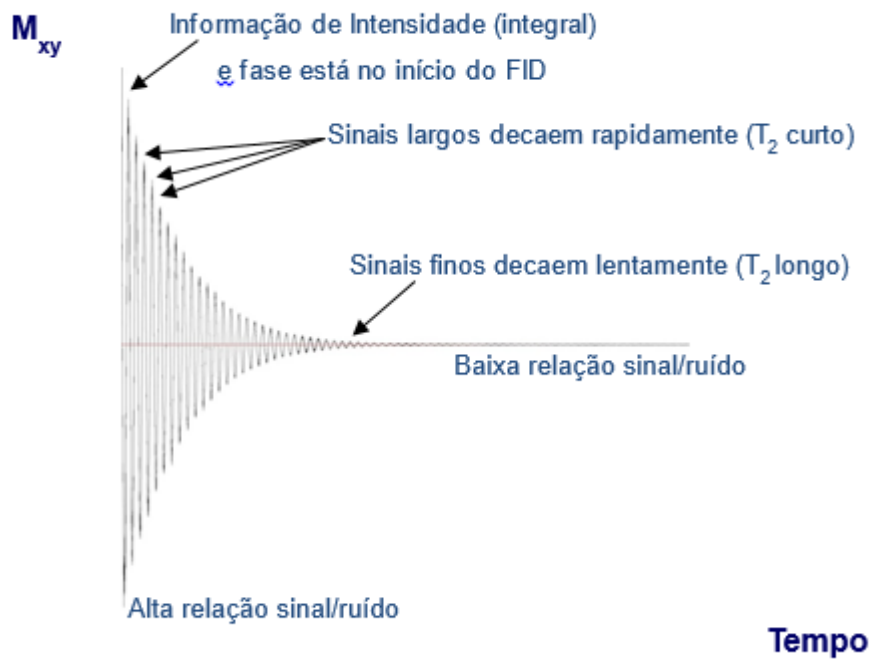


Figura 2.39: Registro senoidal do FID.

Os ensaios de espectroscopia por Ressonância Magnética (tanto ^1H e ^{13}C) são muito bem aceitos na comunidade acadêmica para estudar alterações nas estruturas químicas dos ligantes asfálticos. Diversos pesquisadores têm baseado seus estudos na avaliação de ligantes asfálticos pela técnica espectroscópica por RMN (Figura 2.40). Além disso, os resultados de RMN têm sido confrontados com os de outras técnicas como Infravermelho e Reologia e têm apresentado boa correlação. (Quadro 2-4). Esta técnica permite obter informações sobre a composição química da amostra, em termos médios de parâmetros estruturais, de forma rápida e com detalhes de características composicionais que não podem ser obtidos por nenhuma outra técnica. A Figura 2.41 ilustra um equipamento de Ressonância Magnética Nuclear com o tubo de amostra utilizado durante os ensaios.

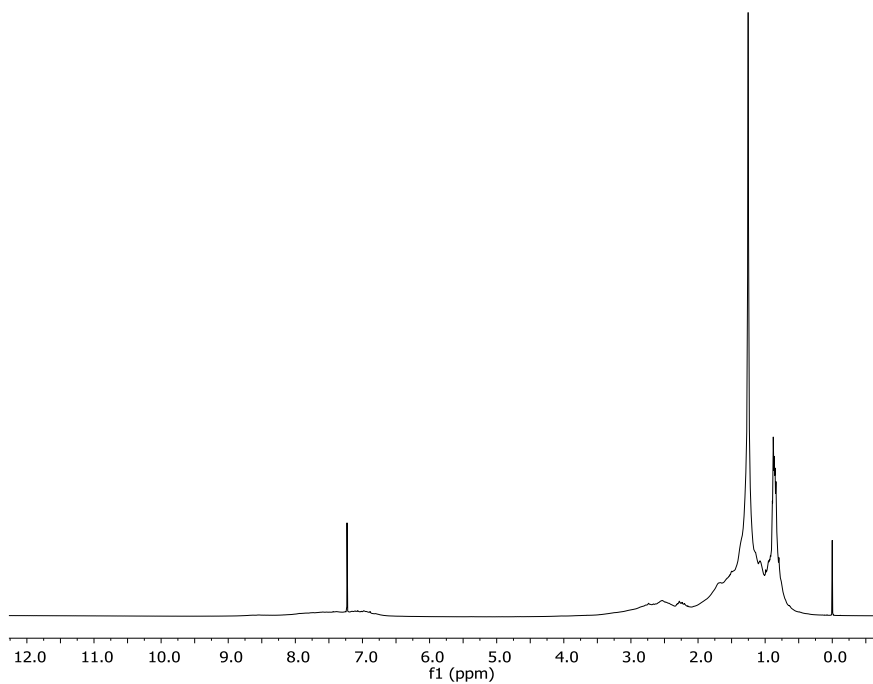


Figura 2.40: Espectro de RMN de ^1H em CDCl_3 (11,75 Tesla, 500 MHz) do CAP 50/70B.

Quadro 2-4: Exemplos de trabalhos publicados utilizando a técnica de RMN. Fonte: autora.

Aplicação da técnica de RMN em ligantes	Pesquisador/ano
Caracterização estrutural do ligante	Hasan <i>et al.</i> , 1984
Investigação das transformações químicas ocorridas durante o envelhecimento do ligante asfáltico de origem Árabe.	Sidiqqi e Ali, 1999
Utilização da técnica de RMN para caracterização do asfalto borracha	Filippelli <i>et al.</i> , 2014
Pesquisa de características estruturais em asfalto borracha	Zhang e Hu, 2015

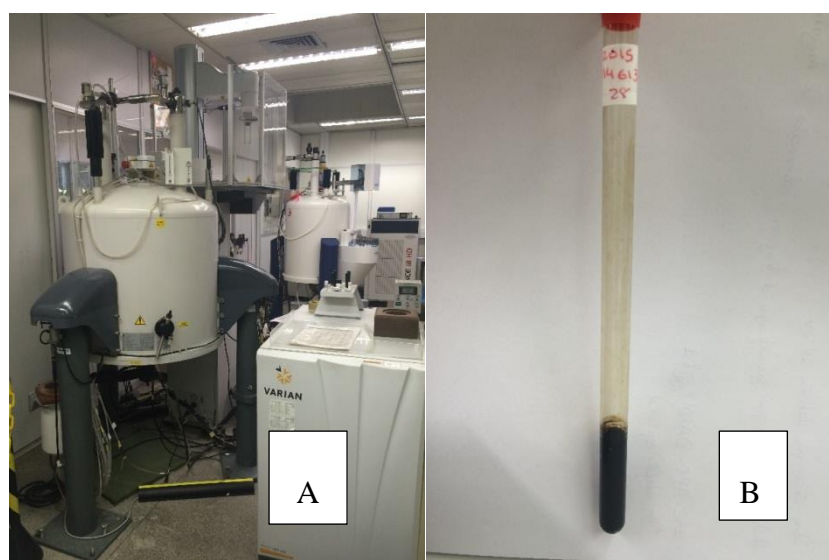


Figura 2.41: (A) Equipamento de Ressonância Magnética Nuclear e (B) Tubo de Ressonância com amostra de CAP, ambos do laboratório de Ressonância Magnética da Gerência de Química do CENPES.

2.4.6. FTIR – *Fourier Transform Infrared* – Infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho tem sido um recurso amplamente utilizado na investigação de compostos formados durante processos oxidativos no asfalto (Quadro 2-5). Por ser um ensaio confiável, relativamente acessível e rápido esta análise tem sido indicada para caracterizar o nível de degradação do ligante asfáltico pela da presença de compostos carbonilados e sulfurados.

O infravermelho possui uma relação linear bem estabelecida entre o aumento do logaritmo da viscosidade e o aumento da formação de produtos carbonilados durante processo oxidativo. Além disso, independentemente da amostra ser modificada ou não, do processo de envelhecimento (RTFOT, PAV, UV, etc.) e do seu nível de degradação, a técnica de infravermelho será sempre oportuna para identificação do grau de oxidação da amostra.

A Figura 2.42 ilustra o espectro de uma amostra de CAP, deste trabalho, antes e após envelhecimento no SUNTEST e pode-se observar a formação da banda de Carbonila na amostra degradada.

Quadro 2-5: Exemplos de trabalhos publicados utilizando a técnica de Infravermelho.

Utilização da técnica de espectroscopia por IV no estudo com ligantes asfálticos	Pesquisadores/ano
A técnica de IV é uma das ferramentas utilizadas para investigar as mudanças químicas em amostras de ligante envelhecidas	<i>Lu et al.</i> , 2002
Utiliza a técnica de IV para identificar produtos carbonilados em amostras envelhecidas por UV	<i>Yamaguchi et al.</i> 2005 <i>Feng et al.</i> 2013
Identifica por IV se a estrutura do polímero tem alguma influência no envelhecimento por UV	Mouillet e Farcas, 2008 Ali e Siddiqui, 2001
Verificou por IV a eficiência da biolignina como antioxidante de ligantes asfálticos	<i>Cravo et al.</i> , 2014

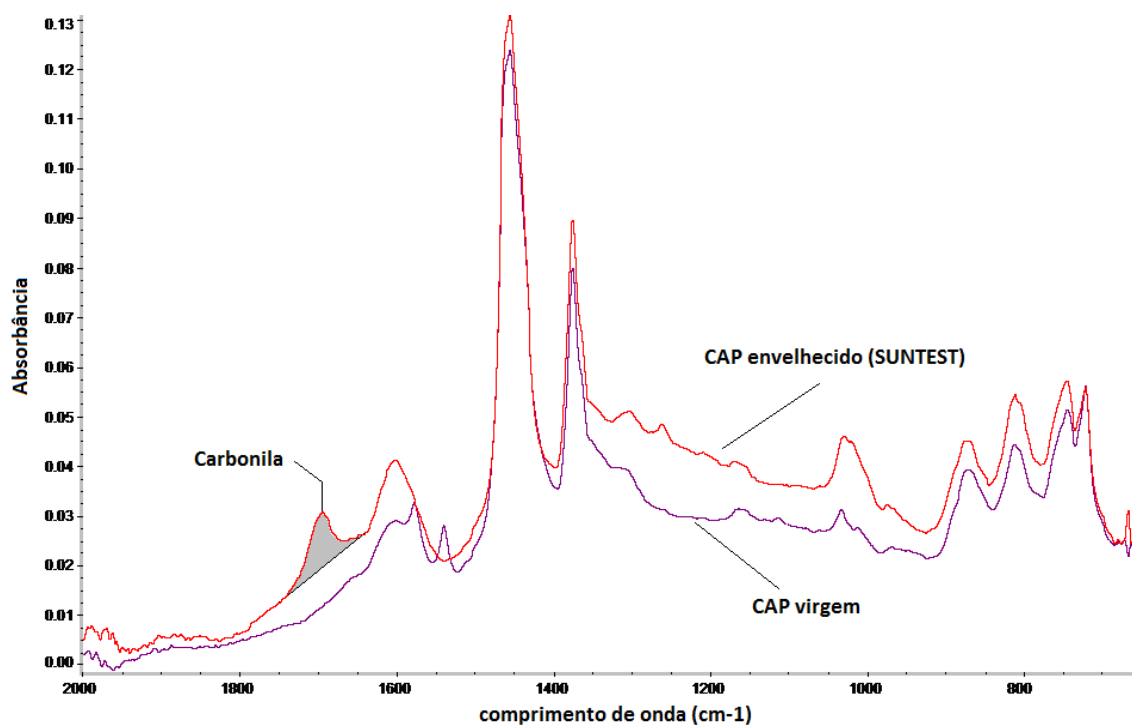


Figura 2.42: Espectro de Infravermelho de um CAP envelhecido no SUNTEST e outro sem envelhecimento do presente estudo.

2.4.7. AFT – Automatic Flocculation Test – Heithaus

Conforme citado, um sistema coloidal é baseado nas diferenças entre as composições químicas e a proporção relativa de cada um dos componentes da mistura, e esta estrutura coloidal pode ser dividida entre três tipos: SOL, SOL-GEL e GEL. Como descrito no item 2.1.2 são denominações oriundas do modelo de estrutura coloidal do ligante proposto por Yen (YEN, 1991). Dentro deste modelo o tipo GEL é caracterizado por comportamento não newtoniano, pouco susceptível a temperatura e com baixa ductilidade, enquanto que o tipo SOL apresenta comportamento newtoniano, alta susceptibilidade térmica, sendo mais dútil. Na maioria das vezes os cimentos asfálticos de petróleo são de natureza intermediária (LEITE *et al.*, 2010). O tipo SOL é denominado compatível, e o GEL de incompatível. Os métodos utilizados para avaliar este sistema são principalmente titulação turbidimétrica e o Índice de Gaestel (LI, 2009).

A mistura entre resíduos de diferentes petróleos nem sempre resulta em um produto com as características esperadas, pois, dependendo das propriedades peptizantes de cada um deles, a parte maltênica de um pode não ser compatível com a do outro, podendo então ocorrer uma incompatibilidade entre os componentes. A abordagem proposta por Heithaus (1962) cita que, se essa compatibilidade interna for inadequada,

podem ocorrer problemas de desempenho em aplicações rodoviárias e impermeabilizantes, tendo em vista a influência da compatibilidade nas propriedades físicas e no comportamento reológico.

O ponto final da titulação turbidimétrica é de difícil determinação, pois a solução de tolueno com o ligante é muito escura e compromete totalmente a visualização da virada. Por ser escura, a solução tolueno-ligante absorve quase toda a luz incidente de tal maneira que a titulação convencional não pode ser aplicada às amostras com esta característica. Desta forma, Heithaus (1962) propôs um método chamado “Taxa de Flocculação”, utilizando um microscópio para observar o ponto final da titulação. Tempos depois, Pauli (1996) aprimorou o método de Heithaus e desenvolveu um método experimental de titulação turbidimétrica automática.

Este titulador automático de flocculação – AFT (Figura 2.43), desenvolvido em 2003, pode ser usado para medir a compatibilidade de um sistema coloidal pela determinação de um parâmetro denominado P, que é a medida de estabilidade coloidal. Heithaus desenvolveu ainda mais dois parâmetros: poder de solubilidade dos maltenos – P0 e peptibilidade dos asfaltenos – Pa. A massa de amostra do ligante, o volume de solvente e o volume do titulante são registrados para determinação do início da flocculação. Estas três variáveis são usadas para calcular os três parâmetros de compatibilidade de Heithaus, usando um programa computacional especialmente desenvolvido para este equipamento (PAULI e Schabron; 2003).

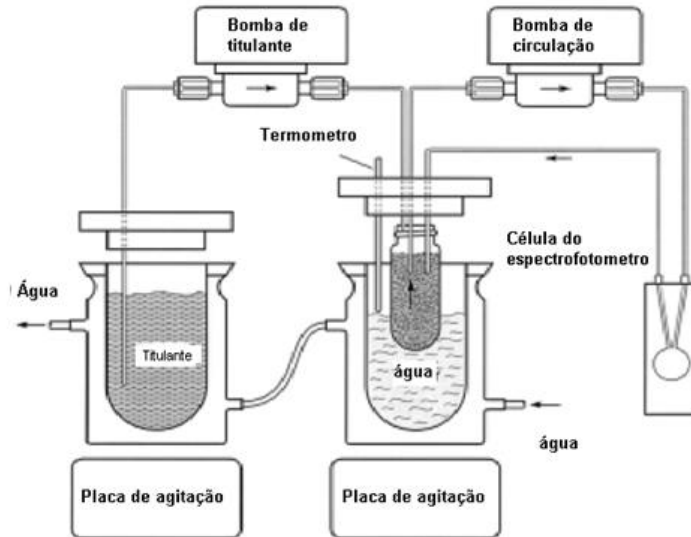


Figura 2.43: Esquema do Titulador Automático de Floculação (AFT). Fonte: Manual do Equipamento

A titulação turbidimétrica pode ser utilizada sem fracionar o ligante asfáltico em maltenos e asfaltenos, além de também não ser necessária a determinação da composição química para a avaliação do estado coloidal do ligante. O uso da razão entre os parâmetros: Razão de Floculação (Equação 2.3) e Razão de Diluição (Equação 2.4), calculados por meio da titulação turbidimétrica automática, fornecerá o estado coloidal da amostra em análise.

$$FR = \frac{V_s}{V_s + V_t} \quad \text{Equação 2.3}$$

$$C = \frac{W_a}{V_s + V_t} \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde V_s é o volume do solvente tolueno, V_t é o volume do titulante (isooctano) e finalmente W_a que é a massa do ligante. A partir da massa da amostra, do volume de solvente e do volume do titulante, constrói-se a curva de índice de floculação versus a Razão da diluição, conforme a Figura 2.44.

Nesta curva obtém-se os valores de índice de floculação máxima (FR máximo) e diluição mínima (C mínima) que são as variáveis que definem os parâmetros de Heithaus, listados no quadro 2-6.

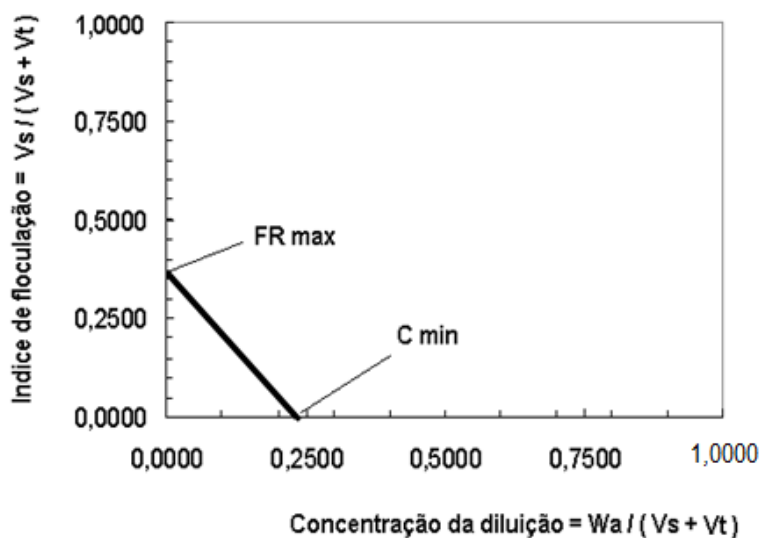


Figura 2.44: Exemplo da curva de FR máximo e C mínimo (PAULI e Schabron; 2003).

Quadro 2-6: Descrição dos parâmetros do ensaio AFT

$P_o = FR \text{ max } [(1/C_{\text{min}}) + 1]$	poder de solubilização dos maltenos
$P_a = 1 - FR \text{ max}$	peptibilidade de asfaltenos
$P = [P_o / (1 - P_a)]$	estabilidade coloidal ou compatibilidade de Heithaus

O método e as definições para avaliação da estabilidade coloidal podem ser vistos nas equações: Equação 2.5, Equação 2.6 e Equação 2.7.

$$P_a = 1 - FR_{\text{max}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde o P_a é a solubilidade da maioria das moléculas insolúveis no ligante. Um baixo valor de P_a indica que o ligante contém material de difícil solubilidade. Os asfaltenos são fáceis de se precipitarem.

$$P_0 = FR \max \left(\frac{1}{c_{min}} + 1 \right) \quad \text{Equação 2.6}$$

Na Equação 2.6 P_0 indica a capacidade de dissolução dos maltenos ou a capacidade dos maltenos de manterem os asfaltenos dispersos.

$$P = \frac{P_0}{1 - P_a} \quad \text{Equação 2.7}$$

Já na Equação 2.7, P é o índice de compatibilidade do estado coloidal do ligante. Quando o valor de P é alto, o sistema coloidal é mais estável. Caso contrário, quando P for um valor baixo, a estrutura coloidal será instável e fácil de se precipitar.

Leite *et al.* (2010b) estudaram os parâmetros da compatibilidade interna dos CAPs brasileiros (virgens e envelhecidos) produzidos por diluição do resíduo da desasfaltação, pois estes são considerados no ramo rodoviário brasileiro, como materiais não compatíveis, susceptíveis ao envelhecimento e à separação do diluente durante a aplicação. Os valores encontrados foram comparados com os de ligantes nacionais provenientes da destilação direta e de amostras importadas do Programa SHRP (Tabela 2.3).

Tabela 2.3: Resultados dos Parâmetros de Compatibilidade Interna das amostras nacionais e importadas (LEITE *et al.*, 2010b)

Amostras	Virgens			Envelhecidas		
	Pa	P ₀	P	Pa	P ₀	P
RASF + Diluyente	0,63	1,53	4,14	0,7	0,93	3,15
Destilação Direta	0,71	0,98	3,42	0,78	0,73	3,34
AAA-1	0,66	1,17	3,44	0,57	1,23	2,83
AAB-1	0,65	1,24	3,52	0,54	1,36	2,98
AAD-1	0,62	1,3	3,34	0,48	1,31	2,54
AAM -1	0,89	1,3	12,51	0,9	1,52	17

Neste trabalho, Leite e colaboradores observaram que os ligantes oriundos da desasfaltação não são diferentes dos derivados de resíduo de vácuo e apresentam a mesma tendência de comportamento diante do processo de envelhecimento, enquanto que as amostras de CAPs importadas tiveram um comportamento inverso tanto no poder de peptização dos Asfaltenos (Pa) quanto no poder de solubilização dos maltenos (P₀) durante a degradação. Fato este que, de acordo com os autores, necessita de um estudo mais profundo incluindo mais amostras e caracterização química completa, antes e após envelhecimento, para concluir a razão de tal comportamento.

2.5. REOLOGIA

Reologia é a resistência do material à deformação avaliando a sua resposta com relação ao tempo e a temperatura. A reologia pode ser utilizada para entender materiais que exibem propriedades plásticas, elásticas e viscosas afetadas pela temperatura. As propriedades dos ligantes asfálticos variam grandemente de acordo com a temperatura: para as mais altas, alcançadas durante a usinagem e compactação, o material age como um fluido viscoso Newtoniano. Nas temperaturas de serviço entre 10°C a 70°C, o ligante se comporta como material viscoelástico. Para as mais baixas se apresenta como um material elástico com menores taxas de deformação se tornando um sólido frágil. Abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g) o ligante é descrito como um sólido vítreo.

Coutinho (2012) apresenta em seu estudo vários trabalhos publicados tanto no Brasil como no exterior que afirmam que o material asfáltico apresenta um comportamento que pode ser bem representado pelo modelo viscoelástico, pois em geral não são nem sólidos elásticos ideais que respondem à Lei de Hooke, e nem tão pouco líquidos viscosos ideais (Newtonianos), entretanto apresentam propriedades combinadas tanto de um como de outro, em função do tempo de aplicação de carga e da temperatura a que estão sujeitos.

De uma maneira simples, o comportamento dos materiais viscoelásticos pode ser interpretado como uma combinação dos comportamentos dos materiais elásticos e viscosos. Isto pode ser feito porque quando materiais viscoelásticos são submetidos a carregamentos rápidos (altas frequências), estes exibem um comportamento próximo ao dos sólidos elásticos. Em contrapartida, quando se aplicam carregamentos a uma taxa lenta (baixas frequências), o material apresenta deformações permanentes com o passar do tempo, assemelhando-se ao comportamento dos fluidos viscosos.

Um sólido elástico ideal, quando submetido a uma determinada força constante, sofre deformação proporcional à amplitude desta força. Para um material elástico linear, em um ensaio de tração unidirecional, a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo material é então chamada de módulo de Rigidez ou módulo de Young. Este módulo é constante para um sólido elástico e não depende nem da temperatura e nem do tempo de carregamento. Para o caso de uma carga aplicada muito rapidamente e a baixas temperaturas em um ligante, este comporta-se como um

sólido elástico, onde a deformação é proporcional à carga aplicada e o retorno ao estado inicial é total se a carga for anulada rapidamente.

No entanto, se a tensão é aplicada lentamente a temperaturas elevadas, o ligante se comporta como um líquido viscoso e tem uma deformação permanente proporcional à carga aplicada. A literatura mostra que a temperatura é um fator que tem grande influência na resposta viscoelástica. Verifica-se que, o aumento da temperatura aumenta a parcela viscosa do comportamento viscoelástico, enquanto que a redução da temperatura aumenta a parcela elástica, tornando o material mais rígido.

Assim, a dependência do comportamento do ligante em função da temperatura e da velocidade de carregamento caracteriza-o como um sólido viscoelástico, cuja quantificação normalmente é feita a partir de ensaios de carregamento cíclicos senoidais. Neste tipo de ensaio observa-se um ângulo de atraso, também conhecido como ângulo de fase, na deformação resultante da tensão aplicada e que está associado ao módulo de rigidez da amostra. As propriedades reológicas como o módulo dinâmico e o ângulo de fase são medidos com o uso de um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). O módulo dinâmico de cisalhamento, G^* , é a resistência total a deformação do material sob uma tensão. O ângulo de fase, δ , é a distribuição da resposta entre o módulo de armazenamento, elástico, e o módulo de perda, viscoso, dos componentes do material viscoelástico. A curva mestra pode ser criada quando a variação do módulo dinâmico e do ângulo de fase forem observados em função da varredura de frequência a uma temperatura constante.

Uma vez que o programa americano SHRP (*Strategic Highway Research Program*) delineou os principais mecanismos de dano e realizou a transição dos testes empíricos para reológicos, foi necessário se determinar os parâmetros para cada mecanismo e como seria esse ajuste nos ensaios de laboratório. As propriedades e o desempenho dos ligantes asfálticos estão segmentados em quatro faixas de temperatura. A maior parte dos ligantes são fluidos newtonianos e se comportam como completamente viscosos em temperaturas acima de 100° C. Entretanto esta condição térmica é exclusiva para os processos de usinagem e compactação das misturas que contêm os ligante e todas as outras etapas da vida útil de um pavimento ocorrem em temperaturas inferiores.

2.5.1. Curva Mestra

As propriedades reológicas de materiais viscoelásticos, como ligantes e misturas asfálticas podem ser investigadas utilizando as suas curvas mestras. Para descrever o comportamento reológico deste tipo de material na faixa linear da viscoelasticidade, é primordial considerar sua dependência tempo-temperatura.

A literatura mostra que a temperatura é um fator que tem grande influência na resposta viscoelástica. Os ligantes asfálticos em temperaturas extremamente baixas atuam como um sólido vítreo. Porém, se a temperatura sair dessa zona extrema e começar a aumentar o ligante fará a transição de material vítreo para um sólido elástico. Para temperaturas intermediárias, terá um comportamento de material viscoelástico e finalmente será um líquido viscoso para temperaturas muito altas. Verifica-se, então, que em materiais asfálticos, o aumento da temperatura aumenta a parcela viscosa do comportamento viscoelástico, enquanto que a redução da temperatura aumenta a parcela elástica. Com isso, os materiais viscoelásticos apresentam comportamento estrutural dependente do tempo e da taxa de aplicação de carga (ou deslocamento) (SCHAPERLY, 1969; CHRISTENSEN, 1982; LU e WRIGHT, 2000; ELSEIFI *et al.*, 2006).

Os materiais asfálticos, portanto, apresentam comportamento termo-viscoelástico, ou seja, um comportamento mecânico dependente da frequência de carregamento e da temperatura. Baseado nas diferentes respostas reológicas que são obtidas a diferentes temperaturas, esses materiais podem ser classificados como Materiais Termo-reologicamente Simples (MTS) ou Materiais Termo-reologicamente Complexos (MTC).

Se a temperatura afeta principalmente a propriedade do material com relação à dependência do tempo, e caso o efeito da temperatura possa ser incorporado pelo simples uso de um fator de deslocamento, *shift factor* - a_t , na escala de tempo, o material pode ser considerado MTS. De acordo com a literatura (SHANES e COZZARELLI, 1997), quando os materiais viscoelásticos se encontram em sua fase linear e o Princípio de Superposição Tempo Temperatura (PSTT) pode ser aplicado, estes podem ser classificados como Materiais Termo-reologicamente Simples.

O PSTT afirma que, dados de propriedades do material obtidos para diferentes temperaturas podem ser superpostos em uma curva mestra. Isto é feito através de

deslocamentos horizontais (por meio dos chamados fatores de deslocamento), ao longo do eixo logarítmico da frequência ou do tempo para MTS.

As curvas mestras servem para avaliar o desenvolvimento de uma propriedade reológica qualquer em função da frequência, ou do tempo de aplicação do carregamento, descrevendo o comportamento reológico do material para uma única temperatura em um espectro amplo de tempos ou frequências de carregamento. Com base nos fatores de deslocamento obtidos na geração das curvas mestras, é possível deslocar horizontalmente a curva mestra gerada na temperatura de referência e obter uma nova curva, capaz de descrever o comportamento reológico do material ao longo do mesmo espectro de frequências ou tempos de carregamento, na temperatura desejada.

Para se construir uma Curva Mestre (Figura 2.45) é necessário adquirir os dados de uma varredura de frequência em várias temperaturas. Após isso, o módulo dinâmico de cisalhamento e o ângulo de fase para cada temperatura são plotados e se utiliza o *shift factor* para construir a Curva Mestre com a temperatura de referência.

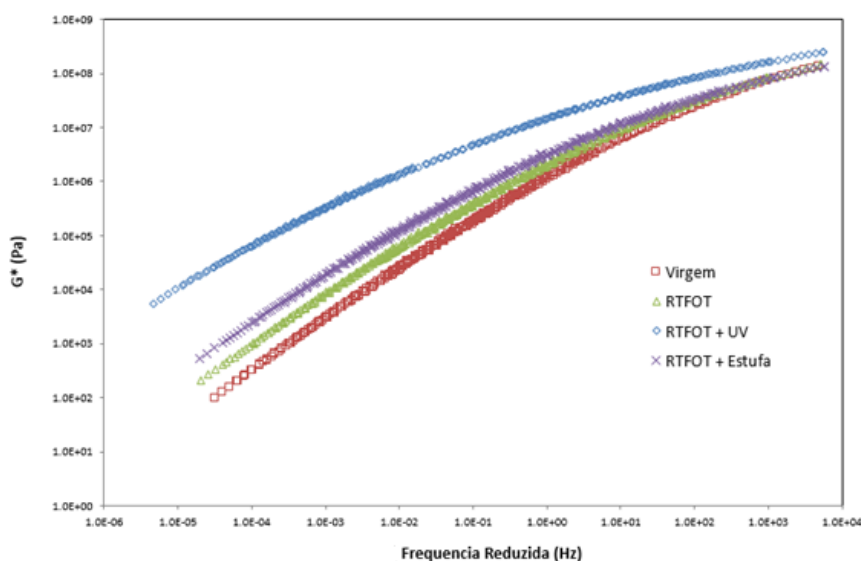


Figura 2.45: Exemplo de uma curva mestra para um CAP 50/70 com vários níveis de envelhecimento

O fator de deslocamento (a) pode ser determinado de diferentes formas. As duas formas mais conhecidas na literatura são: equação de Arrhenius e equação de Williams-Landel-Ferry (WLF). De acordo com Cheung (1995), caso a diferença entre a temperatura a ser deslocada e a temperatura de referência ($T-T_{ref}$) seja menor ou

igual a 20°C, a equação de Arrhenius fornece um melhor ajuste dos resultados. Por outro lado, quando essa diferença (T-Tref) é maior do que 20°C, a equação de WLF é a mais indicada. Para cada caso, uma temperatura arbitrária de referência é escolhida e ela terá o valor do *shift factor* igual a uma unidade.

A partir da curva mestra, pode-se caracterizar o comportamento dos materiais para uma ampla faixa de frequência a uma dada temperatura. Baixas frequências representam o comportamento a altas temperaturas e baixas velocidades de carregamento, enquanto que frequências altas representam baixas temperaturas e velocidades altas, e, em geral a curva mestra engloba toda a faixa de serviço do asfalto na pavimentação.

Diferentes modelos analíticos estão disponíveis para descrever curvas mestras de ligantes e misturas asfálticas (ASGHARZADEH *et al.*, 2013). Cada modelo tem seus pontos fortes e fracos, que dependem do tipo da curva mestra do ligante a ser modelada. Os modelos são fórmulas matemáticas desenvolvidas para fornecer parâmetros que caracterizam a reologia e alterações em uma amostra.

Desenvolvido durante o programa SHRP (1994), o Modelo Christensen-Anderson (*CA Model*) é uma ferramenta para o tratamento da curva mestra, razoavelmente preciso e matematicamente simples para permitir cálculos diretos. Este modelo é apresentado a seguir como uma série de equações para as funções viscoelásticas.

Para o módulo dinâmico a função matemática da equação seguinte poderá ser utilizada. (Equação 2.8)

$$G^*(\omega) = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{(\log 2)/R} \right]^{-R/(\log 2)} \quad \text{Equação 2.8}$$

Onde,

$G^*(\omega)$ = Módulo dinâmico em Pa, medido na frequência ω , em rad/s

G_g = *Glassy Modulus*, tipicamente 1 GPa

ω_c = frequência no *crossover*, rad/s

R = Índice Reológico (*shape factor*)

A Equação 2.9 se aplica para o ângulo de fase.

$$\delta(\omega) = 90 / [1 + (\omega/\omega_c)^{(\log 2)/R}] \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde

$\delta(\omega)$ = ângulo de fase, em graus, na frequência ω em rad/s.

ω_c = frequência no *crossover*, rad/s

R = Índice Reológico (*shape fator*)

As equações: Equação 2.8 e Equação 2.9 podem ser combinadas e algebricamente manipuladas para colocar em evidência o Índice Reológico, que é dado pela Equação 2.10. Esta equação é bastante útil quando o valor do índice reológico é desejado. Usando esta equação para calcular R, o *Glassy Modulus* pode ser assumido como sendo igual a 1 GPa. A Equação 2.10 é bastante precisa dentro da região onde o ângulo de fase está aproximadamente entre 10° e 70°. No entanto, os melhores resultados são obtidos quando a frequência está perto do ponto de *crossover* no qual δ será igual a 45°.

$$R = \frac{(\log 2) \times \log \left(\frac{G^*(\omega)}{G_g} \right)}{\log 1 - \frac{\delta(\omega)}{90}} \quad \text{Equação 2.10}$$

As equações (Equação 2.8, Equação 2.9 e Equação 2.10) representam o modelo de Christensen-Anderson (*CA Model*) em função da frequência reduzida, utilizando três parâmetros: o *glassy modulus* G_g , o Índice Reológico, R, e a frequência *crossover*, ω_c (Figura 2.46).

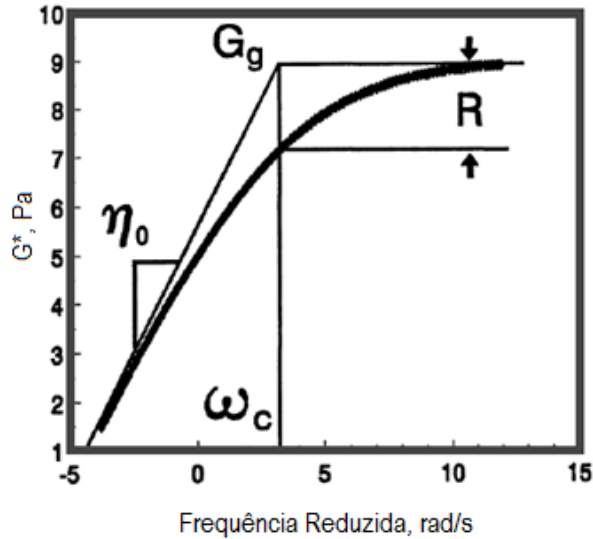


Figura 2.46: Modelo Christensen-Anderson que relaciona, R , G_g e ω_c

Sendo sensível às alterações no comportamento reológico de dependência Tempo-Temperatura ocorridas no ligante asfáltico durante processos degradativos como o envelhecimento, o Índice Reológico, R , do Modelo de Christensen-Anderson (*CA Model*), será uma ferramenta muito útil para capturar e evidenciar as mudanças ocorridas durante o envelhecimento.

2.5.2. Espaço Black

Os gráficos do Espaço Black são muito úteis para a determinação ou detecção de erros nos dados experimentais. Estes gráficos permitem visualizar algum comportamento atípico ou inesperado da amostra, que pode ser devido a um *trimming* incorreto, torque impróprio ou *compliance issue* antes que seja criada a Curva Mestre. Desde que o asfalto não exiba mudanças repentinas em seu comportamento com relação ao tempo e a temperatura, qualquer ponto fora na curva do espaço Black durante a varredura de frequência pode ser indicação de algum erro durante a realização do ensaio. O gráfico do Espaço Black deve ser construído plotando o ângulo de fase *versus* log do módulo dinâmico de cisalhamento (δ *versus* $\log |G^*|$). O Espaço Black deve ser uma curva suave se o material for linear, termoreologicamente simples e se não houver erros de execução. Se estas condições não forem alcançadas o diagrama será uma série de linhas desarticuladas. Para altas

temperaturas o gráfico do Espaço Black (Figura 2.47) deverá alcançar uma assíntota horizontal conforme vai se aproximando da região de comportamento viscoso linear (Newtoniano). Esta figura mostra um exemplo de ensaio bem sucedido.

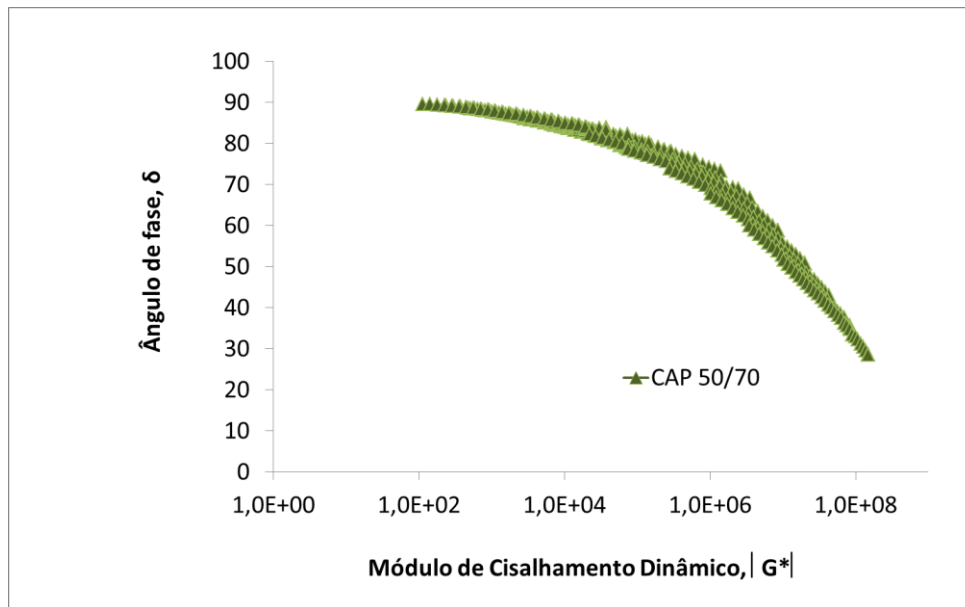


Figura 2.47: Exemplo de uma curva no Espaço *Black*

Leite *et al.* (2010) relataram em seu trabalho a importância de se determinar os parâmetros reológicos dos ligantes asfálticos como forma de prever o desempenho em pavimentos, os efeitos causados pela modificação por aditivos, a presença de compostos como parafinas e principalmente os efeitos do envelhecimento. A especificação brasileira atual para Cimentos Asfálticos de Petróleo contempla o uso de vários equipamentos como penetrômetro, ponto de amolecimento e viscosímetro cujos resultados só podem ser relacionados em gráficos empíricos, sem conseguir cobrir toda a faixa de módulos que o ligante apresenta durante as várias etapas da sua vida útil. Leite e seus colaboradores verificaram que tanto a curva mestra quanto o Espaço *Black* fornecem informações relevantes quanto ao comportamento dos ligantes em uma grande faixa de frequência, permitindo prever o seu desempenho em uma ampla faixa de temperatura, o que não poderia ter sido obtido com os ensaios empíricos da especificação atual.

2.5.3. LAS – *Linear Amplitude Sweep*

O ensaio de Varredura Linear de Amplitude de Deformação (LAS) tem sido utilizado recentemente para a determinação de parâmetros relacionados à fadiga do ligante, que é um importante dano encontrado na pavimentação. A formação de trincas por fadiga reduz a capacidade de suporte do pavimento e possibilita a entrada da água na estrutura, permitindo o avanço de processos degradativos afetando o pavimento funcional e estruturalmente. Estes danos são incrementais e ocorrem gradualmente devido às tensões induzidas pelo carregamento provocado pelo tráfego de veículos. O mecanismo deste fenômeno é bastante complexo e está associado também a processos de envelhecimento. O enrijecimento do material asfáltico devido a processos oxidativos reduz a capacidade de autoregeneração (*healing*) e de relaxação das tensões, tornando-o mais frágil para suportar o carregamento repetido, e as microfissuras começam a aparecer e evoluem até se coalescerem e formarem microfissuras que comprometem o desempenho do pavimento. (MARTINS, 2014)

Este ensaio, feito no reômetro DSR, consiste de duas partes. A primeira é uma varredura de frequência de 1 Hz a 30 Hz, em uma amplitude de deformação reduzida (0,1%), para obtenção das propriedades reológicas do material na condição inicial, sem dano, dadas pelo parâmetro α . Após este procedimento, faz-se uma varredura linear de amplitude de deformação em rampa que é aumentada sistematicamente à taxa de 1% até chegar a 30% de amplitude de deformação, em uma frequência constante de 10 Hz. Nesta condição se obtém o a_f que é definido como o valor do tamanho da fissura na ruptura, que é um parâmetro adotado para estimar a tolerância ao dano dado pela taxa de crescimento da fissura até atingir um tamanho crítico, ou seja, critério de ruptura. Todo o procedimento de aquisição dos dados dura aproximadamente dez minutos. (HINTZ, 2012)

O tamanho da fissura na ruptura (a_f), em milímetros, é obtido a partir do ponto mínimo entre os picos, onde ocorre a coalescência das microtrincas, e é seguido de um rápido aumento da taxa de crescimento da fissura, até um segundo pico. O valor de a_f é correspondente ao ponto onde a resistência ao carregamento (representado pelo torque) começa a se reduzir rapidamente confirmando a ruptura do material (Figura 2.48). Quanto maior o tamanho da fissura na ruptura melhor, pois indica que o ligante consegue manter a integridade para um dado tamanho de fissura antes que ocorra a rápida propagação de trincas (MARTINS, 2014).

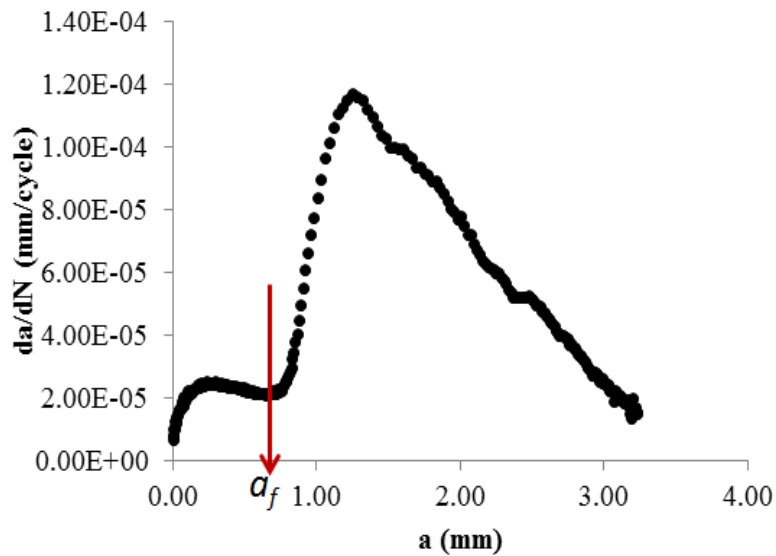


Figura 2.48: Exemplo do ponto de determinação do tamanho da fissura na ruptura (HINTZ, 2012).

A curva da/dN versus a (Figura 2.48) apresenta dois picos. Segundo Hintz e Bahia (2013), o primeiro é devido à iniciação da fissura, uma vez que o corpo de prova não possui uma fissura inicial (*notched*). A partir deste ponto, a taxa de crescimento da fissura de ligantes asfálticos segue a mesma tendência de outros materiais quando submetido a carregamento cíclico torsional. O segundo pico representa a formação da macrotrinca. Após este ponto, ocorre uma redução na taxa de crescimento da fissura.

O tamanho da fissura na ruptura (a_f), em milímetros, é obtido a partir do ponto de mínimo entre os picos, onde ocorre a coalescência das microtrincas, e é seguido de um rápido aumento na taxa de crescimento da fissura, até o segundo pico. O valor de a_f é correspondente ao ponto onde a resistência ao carregamento (representado pelo torque) começa a se reduzir rapidamente, confirmando a ruptura do material (Figura 2.49).

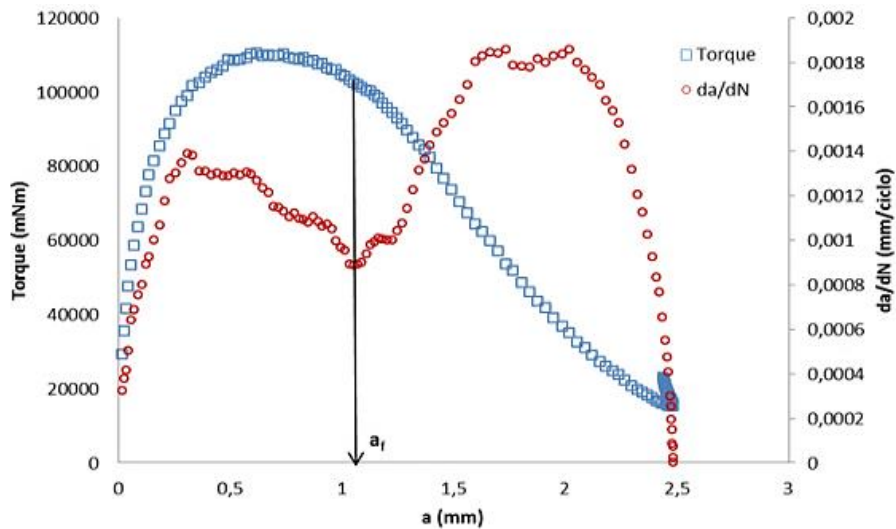


Figura 2.49: Exemplo de determinação do comprimento da fissura na ruptura de ligantes asfálticos, a_f – comparação da/dN e torque versus a . (HINTZ, 2012).

O parâmetro de integridade do material, C , junto com as informações do dano acumulado, S , são adotados na construção da curva característica de Dano. Esta curva (Figura 2.50) é obtida e ajustada pela Lei da Potência de acordo com o modelo da Equação 2.11.

$$C = C_0 - C_1 (S)^{C_2} \quad \text{Equação 2.11}$$

Onde C é o parâmetro de integridade do material, e C_0 , C_1 e C_2 são os coeficientes do modelo. Obtidos experimentalmente. C_1 e C_2 são obtidos pelo melhor ajuste da curva aos dados experimentais, e C_0 é igual a 1, pois corresponde ao material íntegro.

Com a informação do tamanho da fissura na ruptura (a_f), por retroanálise, obtém-se o ponto de falha no parâmetro de integridade do material, C_f , que irá determinar o ponto final da curva característica de Dano.

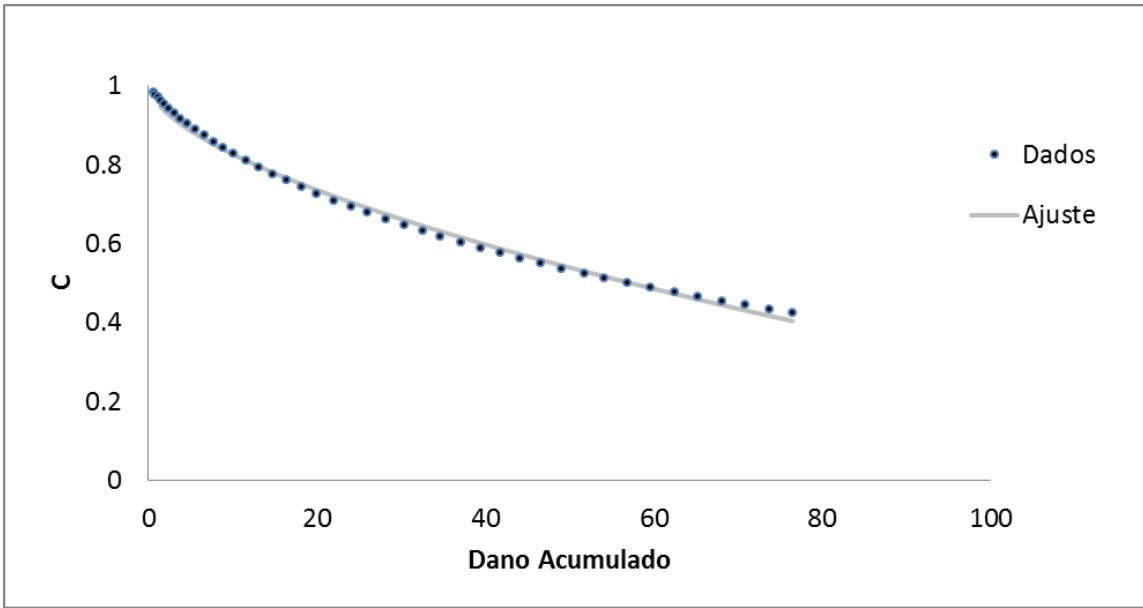


Figura 2.50: Curva de dano típica de um CAP 50/70 (HINTZ, 2012).

2.6. RADIAÇÃO SOLAR

A Terra realiza diferentes movimentos e esse processo é responsável pela alternância da radiação solar em um determinado ponto terrestre. Além das condições atmosféricas (nebulosidade, umidade relativa do ar, etc.), a disponibilidade de radiação solar, também denominada energia total incidente sobre a superfície terrestre, depende da latitude local e da posição no tempo (hora do dia e dia do ano).

Isso se deve à inclinação do eixo imaginário em torno do qual a Terra gira diariamente (movimento de rotação) e à trajetória elíptica que a Terra descreve ao redor do Sol (translação ou revolução), como ilustrado na Figura 2.51 (MAGNOLI & SCALZARETTO, 1998).



Figura 2.51: Representação das Estações do ano e do movimento da terra em torno do Sol. Fonte: MAGNOLI & SCALZARETTO, 1998

Na Figura 2.52 pode-se observar que a energia dos raios solares se apresenta na forma de radiação eletromagnética em uma faixa de comprimento de onda que começa em 200 nm e vai até 3000 nm. Aproximadamente 7% da radiação solar que alcança a superfície da terra é radiação ultravioleta (UV = 200 nm a 400 nm), outros 42% chegam na forma de luz visível (400 nm a 800 nm) e os 51% restantes chegam na forma de calor, que é a radiação Infravermelha (IV=800 a 3000 nm), segundo Bocci e Cern (2000).

Na região do ultravioleta, três diferentes faixas podem ser identificadas: UVA (400 nm – 320 nm, também chamada de “luz negra”), UVB (320 nm – 280 nm) e UVC (280 – 100 nm, também chamada de “germicida”). A maior parte da radiação UV emitida pelo sol é absorvida pela atmosfera terrestre. A quase totalidade (99%) dos raios ultravioleta que efetivamente chegam à superfície da Terra são do tipo UV-A. A radiação UV-B é parcialmente absorvida pelo ozônio da atmosfera e sua parcela que chega à Terra é responsável por danos à pele humana. Já a radiação UV-C é totalmente absorvida pelo oxigênio e o ozônio da atmosfera e não chega à Terra (AIREY, 2003).

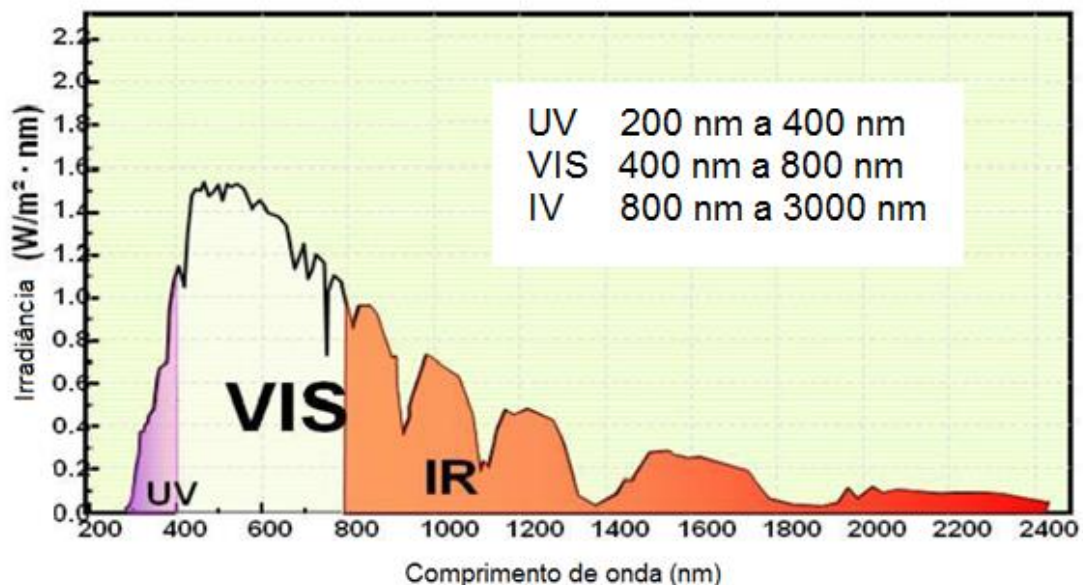


Figura 2.52: Espectro eletromagnético da Radiação Solar. Fonte: ATLAS

A intensidade da radiação é governada pela energia do seu comprimento de onda, pois quanto menor o tamanho da onda, maior será a energia destes raios para interagir com o material exposto. A radiação UV contida no espectro solar é um importante iniciador de reações de degradação que ocorrem na superfície do pavimento asfáltico. Devido à sua localização geográfica, o Brasil recebe grande incidência de raios solares (Ultravioleta, Visível e Infravermelho) que tornam o pavimento suscetível à fotodegradação.

A presença de Vanádio na composição química dos ligantes é determinante no envelhecimento sob radiação UV, comportando-se como um fotocatalisador na formação de aglomerados de macromoléculas na superfície do material. Galvez e Rodriguez (2001) observou que a radiação UV é mais facilmente absorvida na presença de metaloporfirinas, que é a forma química em que o Vanádio se encontra. A ruptura da ligação normalmente é homolítica, ou seja, ocorre quebra de ligação do par de elétrons, na qual um elétron vai para cada fragmento formando os radicais livres que são extremamente reativos e propagam a reação.

A utilização da radiação ultravioleta e infravermelha no envelhecimento de ligantes asfálticos foi reportada por VALLERGA *et al* (1957), onde um filme de ligante asfáltico foi envelhecido em frascos de TFOT (*Thin Filme Oven Test*). A exposição a radiação Ultravioleta foi mais efetiva, no sentido de mudanças nas propriedades físicas do ligante, do que somente ao calor.

No Quadro 2-7, a autora da presente tese reuniu alguns trabalhos que utilizaram a radiação UV em laboratório e campo para observar seus efeitos sobre o CAP em várias situações e combinações de materiais.

Quadro 2-7: Exemplos de trabalhos publicados utilizando o envelhecimento por UV.

Fonte: autora

Trabalhos em envelhecimento de ligantes por radiação ultravioleta (UV)	Pesquisador/ano
Envelhecimento a curto e a longo prazo por radiação ultravioleta	Bocci e Cern, 2000
Efeito do <i>Carbon Black</i> no envelhecimento do ligante por UV	Yamaguchi <i>et al.</i> , 2005
Observa mecanismos diferentes para ligantes envelhecidos por UV	Yi-Qiu <i>et al.</i> 2007
Estudo de fotodegradação de ligantes modificados por elastômero SBS	Silva, 2005; Mouillet e Farcas, 2008
Avalia as propriedades da fadiga no ligante e na mistura envelhecidos por UV	Wu <i>et al.</i> 2011
Estudo reológico de ligantes modificados com absorvedores de radiação UV	Feng <i>et al.</i> , 2012; Feng <i>et al.</i> , 2013
Tese sobre o efeito da radiação solar no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados.	Araújo, 2012
Estuda o efeito da radiação UV na reologia de Misturas Mornas.	Xiao <i>et al.</i> , 2013
Verifica o uso de antioxidante natural no envelhecimento por radiação UV em ligantes asfálticos	Cravo <i>et al.</i> , 2014
Efeito da radiação UV em ligantes modificados por OLDH	Xu <i>et al.</i> , 2015
Envelhecimento de filme de ligante asfáltico em condições de intemperismo não controladas	Dantas, 2015

2.6.1. Mecanismo de Fotoenvelhecimento

O princípio básico da fotoquímica diz que somente pode ocorrer transformações fotoquímicas se a luz é absorvida. A energia associada à radiação luminosa na região do ultravioleta (180 a 400 nm) e do visível (400 a 700 nm) é suficiente para promover transações eletrônicas em moléculas capazes de absorver luz (cromóforos) nessa

região do espectro. Ao absorver luz de um determinado comprimento de onda a molécula sofre uma transição eletrônica tornando-se excitada, a energia é absorvida e a molécula tende a voltar para o estado de mais baixa energia. A perda de energia absorvida se dá pelos diferentes processos (Coutinho, 1999). Estes processos estão esquematicamente representados na Figura 2.53 de Valeur (2001) que ilustra o chamado Diagrama de Jablonski.

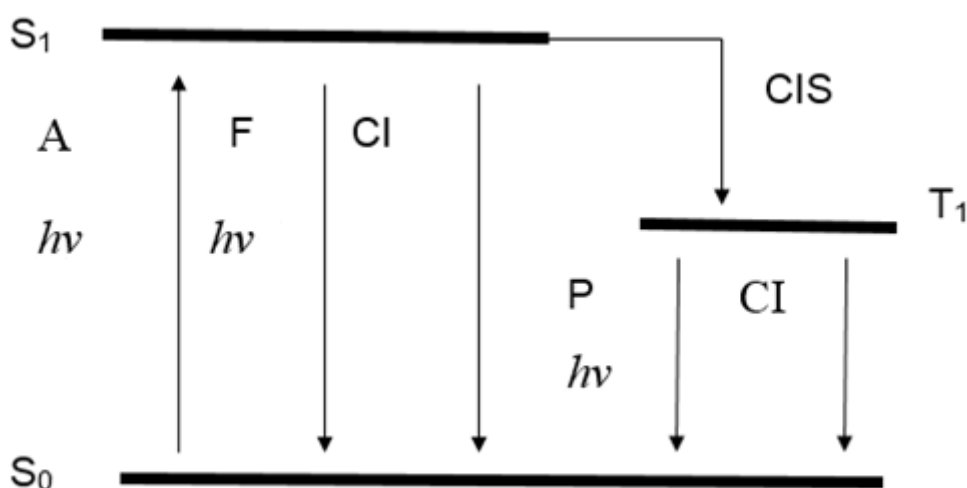


Figura 2.53: Diagrama de Jablonski dos processos de excitação da molécula (VALEUR, 2001)

No Diagrama de Jablonski **S₀** representa o estado fundamental, de menor energia; **A** representa a absorção de luz ($h\nu$) pela molécula ou grupo cromóforo; **S₁** é o estado excitado singlete de maior energia, que pode ser convertido para o estado tripleto, **T₁**, por conversão inter-sistemas, **CIS**; que pode ainda transferir energia para outra molécula que porventura esteja por perto, o que não é difícil de acontecer com o petróleo e os seus derivados, já que possuem alta concentração de moléculas orgânicas potencialmente capazes de suprimir os estados excitados singletes (WANG e MULLIS, 1994).

As interações intermoleculares que ocorrem com um estado excitado são chamadas de supressão, que pode ser física, quando ocorre apenas transferência de energia, ou química, quando há algum tipo de transformação decorrente do encontro de uma espécie do meio com o estado excitado. Essas interações implicam numa diminuição do tempo de vida desse transiente.

Outro caminho possível para o desaparecimento de S_1 é a perda da energia absorvida por emissão de luz. Esse processo é chamado de Fluorescência, F , que nada mais é do que um decaimento radioativo. O tempo de vida de S_1 é da ordem de nanossegundos, assim apenas reações químicas ou processos físicos muito rápidos podem ocorrer com este estado excitado. Reações envolvendo moléculas da fração aromática, bem como reações via radical livre, podem explicar, por exemplo, o aumento da massa molar observado durante irradiação. (VALEUR, 2001).

O estado Triplete T_1 , resultante de uma inversão do *spin* que sofreu a transição eletrônica decorrente da interação com a radiação luminosa, tem um tempo de vida mais longo: na faixa de microssegundos ou mais. A molécula no estado triplete pode agir como um di-radical, abstraindo hidrogênio, ou ainda como um agente redutor ou oxidante, transferindo elétrons. Esse último processo depende da natureza do solvente, ocorre principalmente em solventes de alta constante dielétrica, e da energia do estado excitado triplete, que é menor que a do estado excitado singlete. A desativação do estado excitado triplete para o estado fundamental por emissão de luz, que também é um decaimento radioativo, é chamada de fosforescência (P). Este decaimento em geral, é observado somente em temperaturas muito baixas, onde os níveis vibracionais dos estados excitado e fundamental não se sobrepõem impedindo o processo preferido em temperaturas mais altas, que é a conversão intersistema (CIS). Os ligantes asfálticos têm uma grande concentração de grupos que podem suprimir o triplete e desativá-lo fisicamente ou ainda quimicamente, por exemplo, transferindo (doando ou recebendo) elétrons de, ou para, espécies presentes no meio, gerando um par de íons radicais.

Os estados excitados S_1 e T_1 podem sofrer decaimento não radioativo, que consiste na perda de energia na forma de calor para o meio. Esse processo é chamado de conversão interna CI representado na figura do Diagrama de Jablonski. Este caminho consiste na desativação por acoplamento entre níveis vibracionais de mais alta energia do estado fundamental e os níveis eletrônicos de energia mais baixa de um estado excitado S_1 e T_1 .

Este fenômeno inicia o processo de fotodegradação de qualquer material exposto à radiação ultravioleta e que seja capaz de absorvê-la. A natureza mecânica deste processo oxidativo, aparentemente envolve um número distinto de caminhos onde alguns poderiam ser considerados como interativos devido aos passos comuns de iniciação, propagação e/ou terminação de radicais livres. Dos mecanismos propostos na literatura, existem três que são considerados predominantes na fotodegradação e

que têm sido agrupados pela natureza única das reações de propagação e iniciação, como tipos I, II, IIb e III representados respectivamente pelas figuras: Figura 2.54, Figura 2.55; Figura 2.56 e Figura 2.57.

No mecanismo tipo I, em que um dos passos iniciais envolve a interação de um sensibilizador (grupo cromóforo que no caso de um ligante pode ser um Hidrocarboneto Policíclico Aromático – HPA) no estado excitado com o oxigênio tripleto no estado fundamental para formar o oxigênio no estado excitado singleto (Figura 2.58). No petróleo e seus derivados existem sensibilizadores naturais, como por exemplo os HPAs. Estes sensibilizadores são passíveis de produzir oxigênio singleto que reagem diretamente com outros componentes do ligante asfáltico, como por exemplo, compostos sulfurados heterocíclicos que são aceptores desta energia e são capazes de desencadear um processo altamente reativo de formação de radicais livres (GORMAN, 1992). Várias classes de compostos presentes nos ligantes podem sofrer a retirada de Hidrogênio, e na forma de radicais reagir com Oxigênio gerando hidroperóxidos, que em sua maioria são extremamente instáveis e transformam-se em produtos de oxidação carbonilados. As reações do mecanismo tipo I estão indicadas na Figura 2.54 (COUTINHO, 1999).

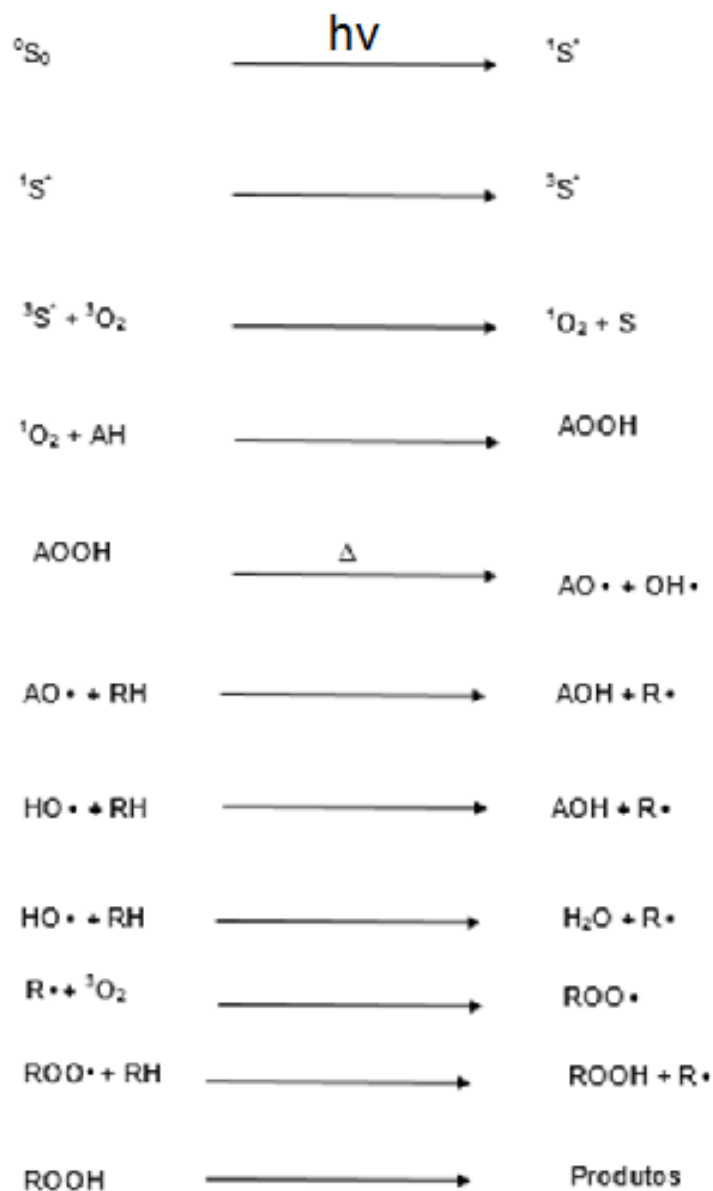


Figura 2.54: Mecanismo Tipo I (COUTINHO, 1999).

Onde S é um composto chamado de sensibilizador que pode ser qualquer composto que tenha a capacidade de absorver a energia ($h\nu$). 0S_0 representa o sensibilizador no estado fundamental, e ${}^1S^*$ representa o sensibilizador no estado excitado singlete, que sofrerá uma conversão intersistemas (CIS) e passará para o estado excitado triplete ${}^3S^*$ e que retornará ao seu estado fundamental passando sua energia para a molécula de oxigênio que sairá do seu estado fundamental para o estado excitado singlete e iniciar as reações de oxidação.

No mecanismo tipo II, radicais de hidrocarbonetos podem ser formados tanto diretamente (tipo II), ou por meio de um iniciador (tipo IIb) que está presente no sistema. Um iniciador difere de um sensibilizador, pois o primeiro é a própria fonte de radicais. Estes radicais então interagem com o oxigênio tripleto no estado fundamental para formar radicais peróxidos que propagam o mecanismo. No mecanismo Tipo IIb usa-se como iniciador os compostos fenólicos. Estas reações estão sintetizadas nas figuras: Figura 2.55 e Figura 2.56 (COUTINHO, 1999)

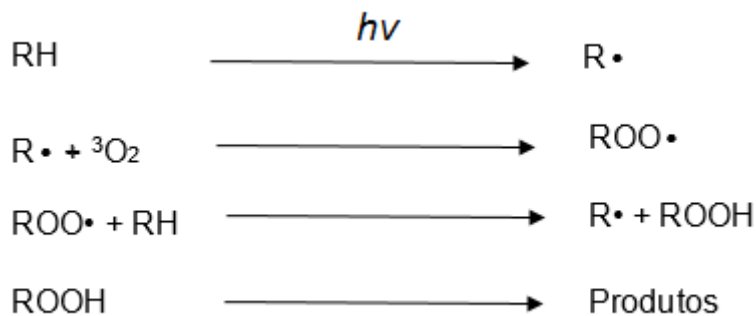


Figura 2.55: Mecanismo Tipo II de foto-oxidação (COUTINHO, 1999).

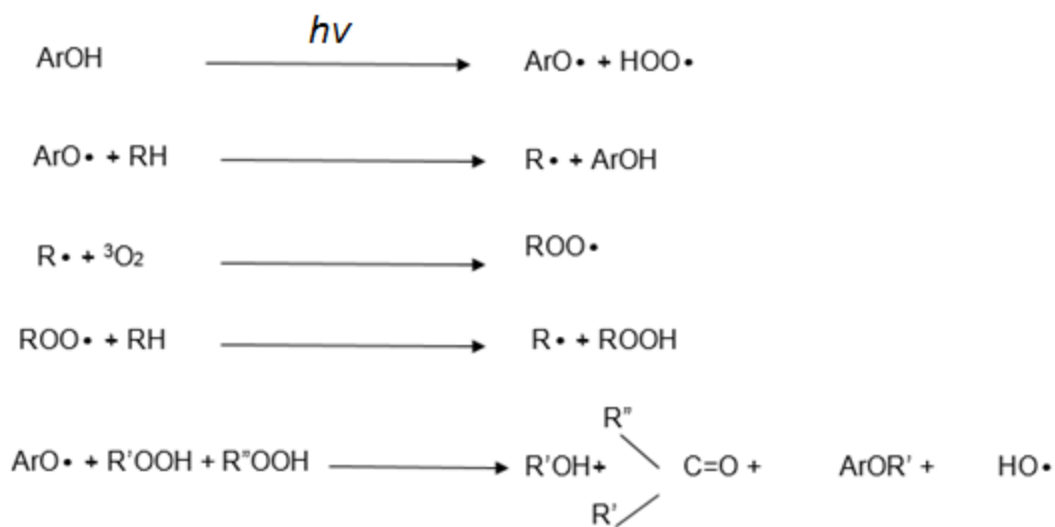


Figura 2.56: Mecanismo Tipo IIb de foto-oxidação (COUTINHO, 1999).

Na Figura 2.56 tem-se:

ArOH = Fenol

R' e R'' = Hidrocarbonetos com menos carbonos que R.

No mecanismo de fotodegradação tipo III, um sensibilizador interage diretamente com um substrato hidrocarbônico para formar um hidrocarboneto radical que se liga com o oxigênio para iniciar uma propagação em cadeia radicalar. Na Figura 2.57 indicam-se as principais reações segundo Coutinho (1999).

Mecanismo Tipo III

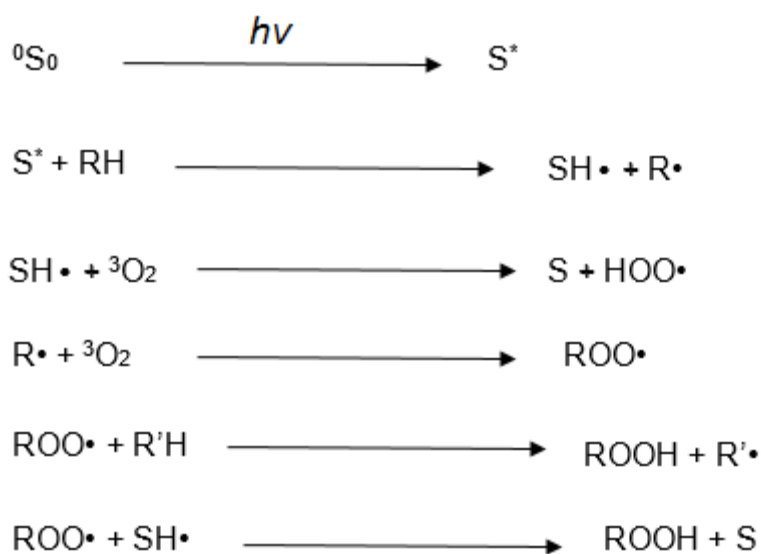


Figura 2.57: Mecanismo Tipo III (COUTINHO, 1999).

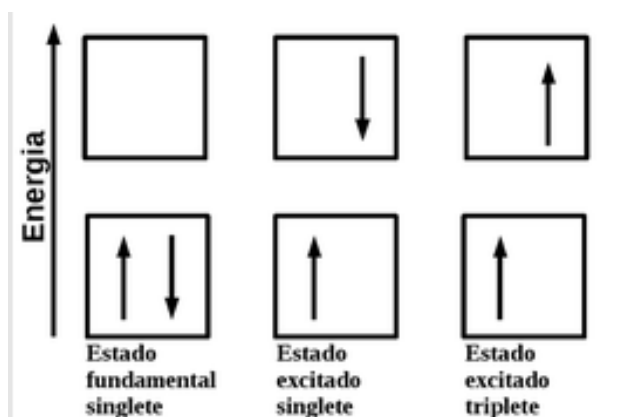


Figura 2.58: Distribuição eletrônica para o oxigênio singlete (VALEUR, 2001).

2.7. MECANISMO DE ENVELHECIMENTO TÉRMICO

O efeito mais significativo do endurecimento do ligante asfáltico por efeito térmico ocorre na usinagem e aplicação, devido à perda de voláteis e à oxidação superficial. Este processo pode ser minimizado pelo controle da temperatura de usinagem e também pela diminuição desta por uso de agentes especiais de mistura morna. A espessura de filme de ligante envolvendo os agregados também é um fator importante. A ação fotoquímica da luz especialmente da radiação ultravioleta é outra variável na taxa de oxidação superficial mas esta não ocorre nesta fase, e sim no pavimento em uso.

O envelhecimento oxidativo é caracterizado pela formação de grupos sulfóxido e carbonila, mostrados pelo espectro no infravermelho. Não se observam mudanças químicas no ligante pelo aquecimento do asfalto de 60 °C a 130°C na ausência de oxigênio, embora pequenas quantidades de voláteis possam se perder em temperaturas mais altas, causando acréscimo na viscosidade. Petersen e Harnsberger (1998) verificaram que cetonas e sulfóxidos são os principais produtos de oxidação formados durante envelhecimento oxidativo, que envolve o aumento do teor de asfaltenos e resinas e a redução de aromáticos, causando redução da penetração e aumento de ponto de amolecimento e da viscosidade. Anos mais tarde Petersen (2009) reforça em seus estudos que o principal componente dos produtos carbonilados formados durante a oxidação são as cetonas. Estas têm a sua gênese na oxidação de carbonos benzílicos ligados por cadeias laterais a grandes sistemas de anéis aromáticos condensados. A formação de cetonas tem sido identificada como a maior causa do aumento do teor de asfaltenos durante os processos oxidativos. E este aumento nos asfaltenos têm relação direta com o aumento da viscosidade durante o envelhecimento. Petersen (2011) propõe que o grupamento funcional das cetonas formadas não é diretamente responsável pelo aumento da viscosidade, mas a sua formação é suficiente para mudar a polaridade, e deste modo, alterar a solubilidade dos componentes de anéis aromáticos associados levando a uma aglomeração que aumenta a fração asfáltica e finalmente aumenta a viscosidade.

A Figura 2.59 mostra um composto químico hipotético com os seus possíveis pontos de dissociação C-H e as respectivas energias relacionadas da dissociação. Confirmando os estudos de Petersen e Hansberger (1998) sobre a formação de

cetonas benzílicas, a referida figura mostra que a menor energia requerida para a dissociação de uma ligação carbono-hidrogênio pertence ao grupamento benzílico.

Como nas reações químicas também prevalece a lei do menor esforço, o caminho mais fácil, de menor energia, será a rota prioritária. Tal fato explica a grande formação de cetonas em grupamentos benzílicos, pois estes têm facilidade em liberar o hidrogênio ligado ao carbono em posição alfa.

Estrutura								
átomo de Hidrogênio ligado ao grupamento	Benzil	Alquil	Terc-Butil	Sec-Propil	Etil	Metil	Fenil	Vinil
Energia de dissociação da ligação carbono-hidrogênio (Kcal/mol)	85	88	93	95	98	103	110	112

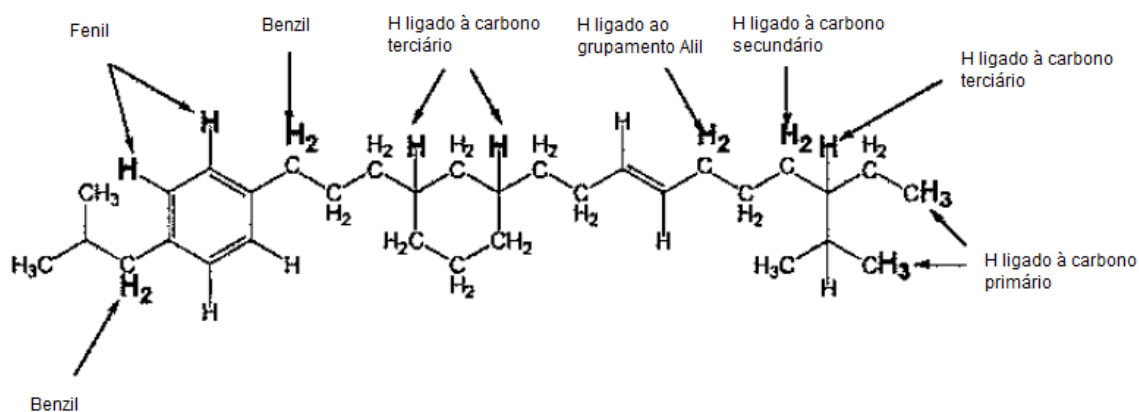


Figura 2.59: Energia necessária para dissociação das ligações carbono-hidrogênio.

Petersen e Glaser (2011) propuseram que as reações de oxidação envolvem dois diferentes tipos de hidrocarbonetos associados a dois mecanismos: o primeiro com policíclicos aromáticos (altamente reativos à oxidação), que é rápido e sem período de indução. O fato de a reação ser rápida foi a razão de outros pesquisadores não terem conseguido visualizar sua ocorrência. A Figura 2.60 mostra este mecanismo a partir do di-hidro-antraceno, onde há formação de peróxidos e de sulfóxidos. A aromatização faz com que as estruturas mais planas e suscetíveis à associação contribuam para o aumento da viscosidade. Algumas moléculas de hidroperóxidos se decompõem para formar radicais livres.

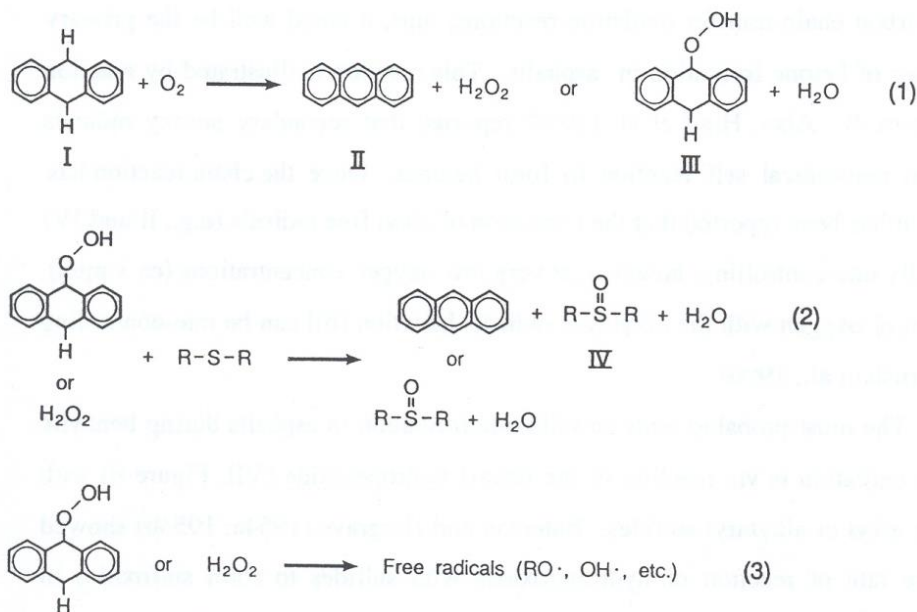


Figura 2.60: Sequência de reações para oxidação de policicloaromáticos (PETERSEN e GLASER, 2011)

Os radicais livres formados na primeira reação contribuem para o segundo mecanismo que envolve carbonos benzílicos menos reativos e cuja cinética de reação é mais lenta. A oxidação de carbonos benzílicos leva a formação de cetonas e sulfóxidos. Petersen *et al.* (1998) propuseram também um modelo de envelhecimento oxidativo a baixas e altas temperaturas, concluindo que a cinética de envelhecimento, na temperatura de serviço do pavimento, dos ligantes altamente dispersos é dominada pela imobilização de moléculas polares. A Figura 2.61 apresenta um modelo do envelhecimento oxidativo. A polaridade e a reatividade das frações do asfalto com oxigênio é maior para os asfaltenos, depois para as resinas, para os aromáticos e por último para os saturados. Os hidrocarbonetos mais oxidáveis são as frações asfaltênicas e resínicas. Em asfaltos muito dispersos, as resinas são solvatadas e por isso apresentam alta mobilidade. De outro lado, as moléculas mais polares em asfaltos altamente associados interagem para formar uma microestrutura que reduz a mobilidade molecular. A imobilidade molecular reduz a reatividade com oxigênio. Os asfaltenos e resinas de asfaltos altamente dispersos apresentam mobilidade a alta e baixa temperatura sendo a cinética de envelhecimento similar numa extensa faixa de temperatura.

A velocidade de envelhecimento de asfaltos altamente associados, por outro lado, são dependentes da temperatura. A baixa temperatura as moléculas inerentemente reativas são imobilizadas por uma associação que fisicamente inibe sua oxidação.

Quando a temperatura de oxidação é aumentada, as moléculas polares reativas ganham mobilidade por dissociação da microestrutura, tornando-as disponíveis para oxidação.

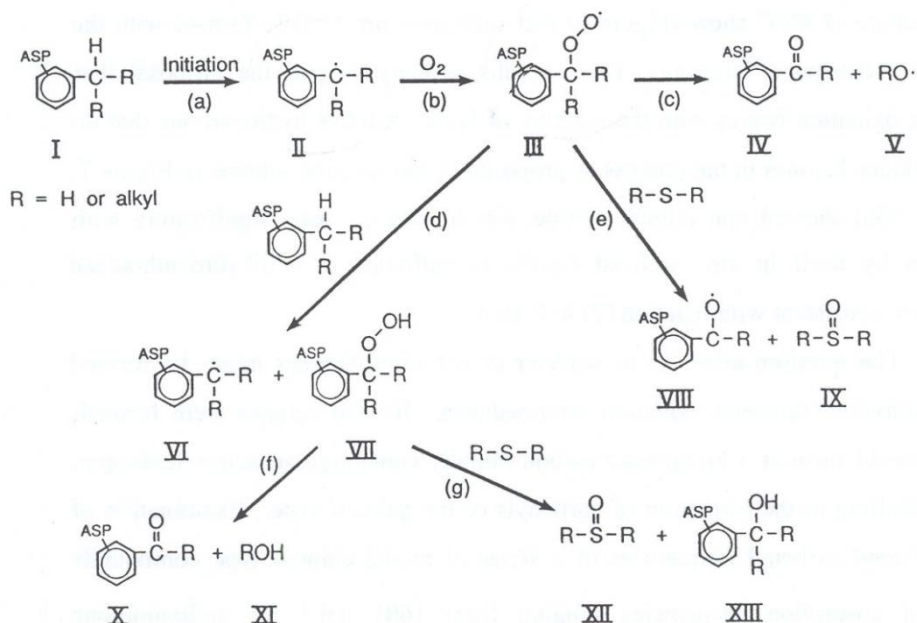


Figura 2.61: Modelo oxidativo de envelhecimento de asfalto (PETERSEN e GLASER, 2011).

Com relação aos compostos sulfurados, os sulfetos de alquila são os mais suscetíveis à oxidação e se transformam em sulfóxidos (Figura 2.61) em maior extensão do que os grupos mais inertes sulfetos aromáticos e os tiofenos. O alto teor de enxofre não necessariamente indica menor resistência à oxidação, como por exemplo, no CAP oriundo de petróleo Lloydminster, pois a maior parte dos sulfurados pode estar sob a forma de aromáticos-sulfetos e, portanto pouco oxidáveis.

A primeira alteração da estrutura química do CAP após sua produção ocorre durante a usinagem, espalhamento e compactação da mistura betuminosa e depois ocorre uma evolução mais lenta, durante o tempo de serviço do pavimento. Segundo Bicheron e Migliori (1986), o processo de oxidação pode ser descrito pelas seguintes modificações na composição química do CAP:

- Inércia química dos saturados, cujo teor se mantém praticamente inalterado;
- Oxidação parcial dos aromáticos que passam à fração resinas;

- Oxidação das frações mais pesadas das resinas que passa à fração asfaltenos;
- Uma parte dos próprios asfaltenos se oxida, modificando seu comportamento.

2.8. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O processo de degradação é um fenômeno intrínseco a todo e qualquer material que está exposto ao ambiente em que vivemos. Retardá-lo ou até mesmo impedi-lo é o desejo de todos. Sabe-se que a radiação ultravioleta que chega à terra através da radiação solar tem grande parcela de contribuição nas reações de degradação, pois a energia das suas ondas interage com o material exposto formando compostos instáveis que são iniciadores de reações radiculares. O Brasil por sua localização geográfica tem grande incidência da luz solar e tal fato coloca o pavimento asfáltico totalmente suscetível a esta forma de energia.

O trabalho ora apresentado possui característica multidisciplinar e sua linha de pesquisa é o envelhecimento de ligantes asfálticos, destacando os principais recursos disponíveis da química analítica como ferramenta para conhecer e identificar as transformações ocorridas nas amostras pela exposição à luz solar ou tão somente pelo calor. A reologia, com sua riqueza de dados e opções de construção das suas análises, dá a sua contribuição para se estimar o comportamento em serviço diante da temperatura e frequência (tempo) de carregamento para os principais danos do pavimento como a deformação permanente e a fadiga.

Visando pesquisar uma forma de diminuir o processo de degradação do CAP viu-se que uma possibilidade é a adição de lignina. Assim, nesta tese foi utilizada uma lignina que é um antioxidante de origem vegetal que tem um forte apelo ambiental, considerado rejeito do processo de produção do etanol de segunda geração.

Como o ligante nunca está sozinho no pavimento, este estudo também contemplou a influência do material pétreo, seja na forma de mástique ou de MAF (Matriz de Agregados Finos) no processo degradativo.

Por fim, tendo em vista toda a revisão bibliográfica feita, percebeu-se que não existe um método de previsão da sensibilidade de cada ligante aos vários tipos de envelhecimento, sendo a maioria dos métodos atuais de “constatação” do efeito de temperatura, do ar ou do ultravioleta nas características dos CAPs. Desta forma, foi proposto neste trabalho um método expedito de avaliação do ligante asfáltico com relação a sua estabilidade à oxidação. Este método, utilizado originalmente para avaliar a estabilidade de óleos lubrificantes aos processos degradativos, apresentou boa correlação com os demais ensaios de envelhecimento do asfalto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. FÍLER

Neste estudo dois tipos de fíleres com diferentes mineralogias foram utilizados: Cal Hidratada e pó de Granito. O fíler, ou material de enchimento, é definido neste trabalho, como um material constituído de partículas minerais, passante na peneira de 0,075 mm de abertura de malha quadrada.

O óxido de cálcio (mais conhecido como cal virgem) é obtido por decomposição térmica do calcário a 900°C em um processo conhecido como calcinação. A cal hidratada tem sua gênese na reação exotérmica da cal virgem com a água dando origem ao composto Hidróxido de Cálcio, Ca(OH)_2 , popularmente conhecido como cal hidratada.

Já o granito é um tipo comum de rocha ígnea ou magmática resultante da solidificação do magma, e é composta essencialmente pelos minerais quartzo, mica e feldspato. Neste estudo foi utilizado o material britado passante na peneira de 0,075 mm (número 200) de agregados graníticos provenientes da Pedreira Sepetiba/RJ.

A seguir estão as principais propriedades determinadas nestes dois materiais e que ajudarão na distinção entre cada fíler indicando ao final do estudo qual perfil terá maior participação no processo oxidativo. A saber:

- Caracterização de Finos com Azul de Metileno
- Distribuição de Tamanho
- Vazios de Rigden
- BET (Área Superficial)
- Porosidade de Mercúrio, Hg
- Difração de Raio-X
- Fluorescência de Raio-X

3.2. LIGANTES

Duas amostras de CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) foram cedidas pela Petrobras para este trabalho: uma amostra de CAP 50/70 A e outra de CAP 50/70 B. Estes ligantes asfálticos foram obtidos por diferentes rotas de produção. O primeiro CAP foi produzido por destilação a vácuo (Figura 3.1) tendo como petróleo majoritário o Jubarte P-57, e para o CAP 50/70 B a sua carga de processo contou com os petróleos Marlim Sul P-56, Agbami, e Marlim Sul P-40 no seu elenco principal. O processo de produção por diluição do resíduo da desasfaltação a proprano (RASf) com o gasóleo pesado para enquadrá-lo na especificação vigente da ANP de número 19 de 2005 para ligantes asfálticos (Figura 3.1 e Figura 3.2).

Estes ligantes foram avaliados puros, e aditivados. Cabe ressaltar que cada um foi obtido por uma rota diferente conforme indicado a seguir:

- CAP 50/70 A – Destilação a Vácuo – Figura 3.1
- CAP 50/70 B – Mistura de RASf e Diluente – Figura 3.2

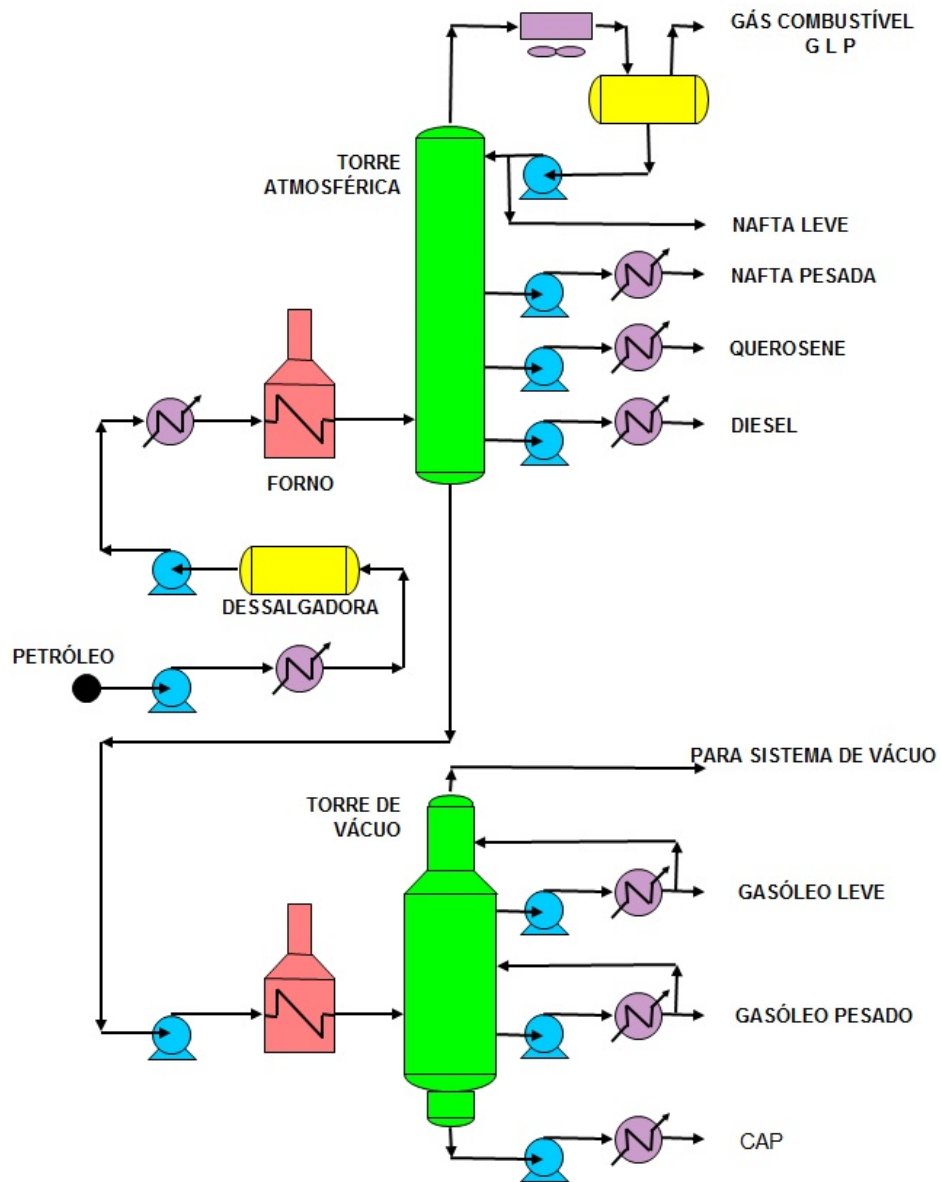


Figura 3.1: Produção de asfalto – CAP 50/70 A (TONIAL e BASTOS, 1995).

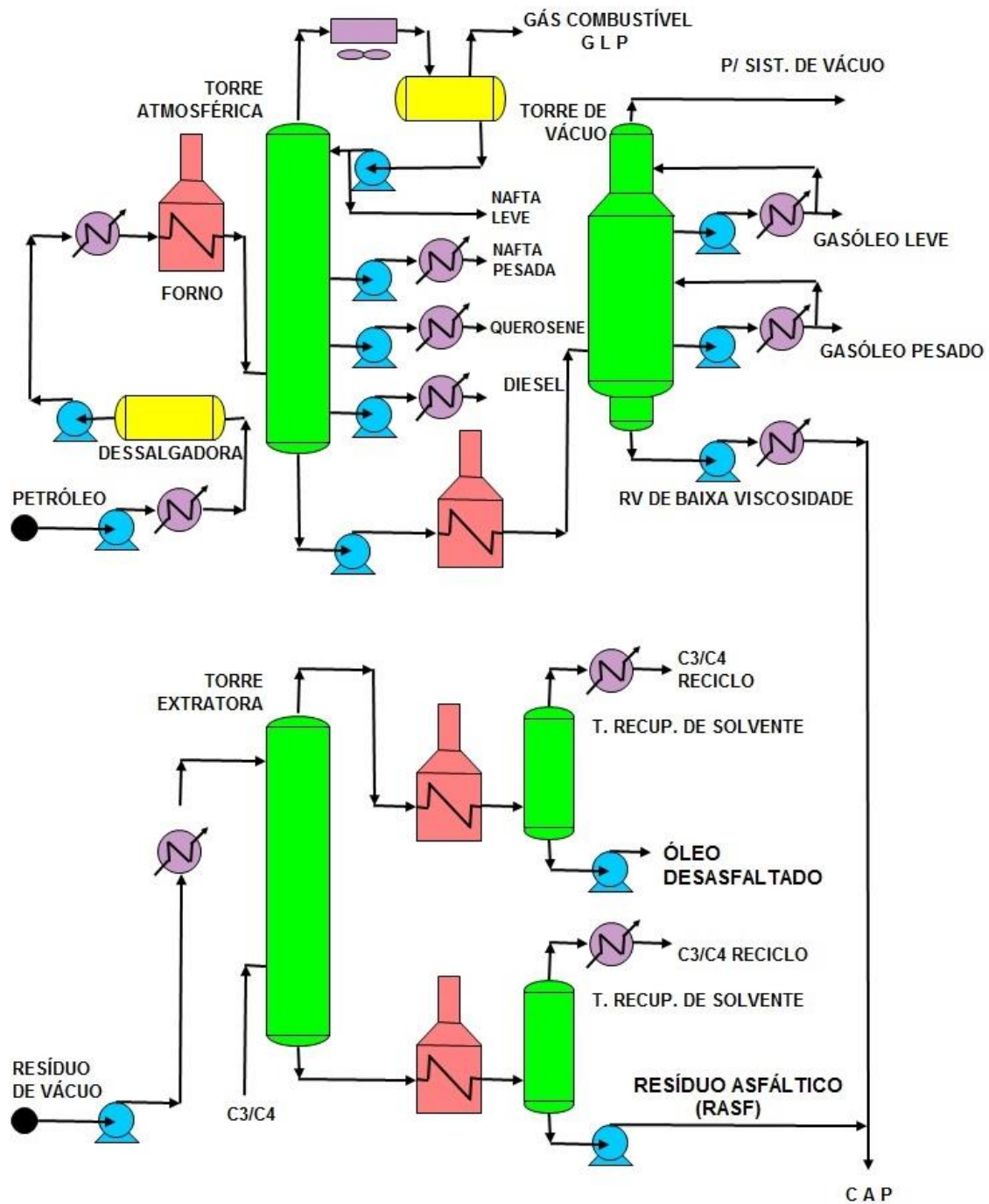


Figura 3.2: Mistura de RASF e Diluente – CAP 50/70 B (TONIAL e BASTOS, 1995).

3.3. ANTIOXIDANTES

Neste trabalho foi usado como antioxidante um derivado da lignina oriundo da fabricação do Etanol de Segunda Geração. Esta amostra de lignina é um rejeito do processo da hidrólise enzimática da biomassa (bagaço de cana de açúcar) chamada de licor negro. Por conter muitas impurezas que são eliminadas ao longo do processo, há a necessidade de se confirmar o poder antioxidante apenas da parte fenólica, então, uma lignina comercial de alta pureza foi utilizada como controle.

- Lignina Comercial (C) – SIGMA – ALDRICH
- Lignina 2G (2G) – (Produção de Etanol 2G)

3.4. PROGRAMA EXPERIMENTAL E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental deste estudo contemplou a análise do processo oxidativo de dois ligantes asfálticos, de origem e rotas de refino diferentes nas condições de amostras virgens, envelhecidas, aditivadas com antioxidantes e por fim misturadas aos finos de materiais pétreos com diferentes características de área superficial e vazios de Rigden para obtenção dos mástiques e MAFs (Matriz de Agregados Finos), usados para medir a influência do agregado mineral no envelhecimento da mistura.

Além disso, este trabalho teve como inovação a proposta de se utilizar uma técnica comumente aplicada em óleos lubrificantes para prever a estabilidade à oxidação de ligantes e mástiques asfálticos. Esta estabilidade foi medida pela determinação do Período de Indução, que é o tempo que a amostra leva, em condições controladas, para iniciar seu processo oxidativo. Desta forma, foi possível prever tendências, maiores ou menores, de degradação de todas as amostras em estudo. Tal técnica já é difundida para óleos lubrificantes, e até onde se pode pesquisar, este trabalho é pioneiro no uso desta técnica para a determinação do período de indução de amostras asfálticas.

Resumidamente, esta pesquisa foi conduzida com amostras de ligantes asfálticos de diferentes origens, mas que são normalmente aplicados em rodovias brasileiras. Devido à localização tropical do nosso país, os ligantes estão completamente expostos às influências dos raios UV-VIS, além de altas temperaturas. Amostras de ligantes puros e aditivados foram envelhecidas no RTFOT (simulação da usinagem – curto prazo) e logo a seguir foram expostas a dois tipos de envelhecimento: um por irradiação por UV-VIS no equipamento Suntest, simulando o envelhecimento por radiação solar e o outro somente por calor, no qual as amostras ficaram na mesma condição de tempo e temperatura que as amostras irradiadas, porém sem a interferência dos raios UV.

A intensidade de envelhecimento foi observada por algumas técnicas como: espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, SARA, GPC, RMN e Heithaus. Já, o desempenho em serviço e os danos causados pela fadiga foram avaliados por meio de ensaios reológicos nas amostras dos ligantes puros e aditivados, virgens e envelhecidos além das misturas finas como mástique e o MAF.

O estudo do efeito da irradiação ultravioleta em ligantes betuminosos, aditivados ou não, torna as simulações de envelhecimento em laboratório mais próximas da realidade da pista, além de agregar informações que permitam uma melhor compreensão do processo oxidativo que o intemperismo potencializa.

3.4.1. Combinação de Materiais e Métodos

O fluxograma a seguir mostra de forma detalhada como o trabalho desta pesquisa foi conduzido no que se refere às combinações das amostras de CAP A (Figura 3.3) e CAP B (Figura 3.4) com os materiais, como lignina 2G, Lignina Comercial, fíleres de Cal Hidratada e de Granito e números de amostras geradas com os seus respectivos tipos de envelhecimento e ensaios de avaliação.

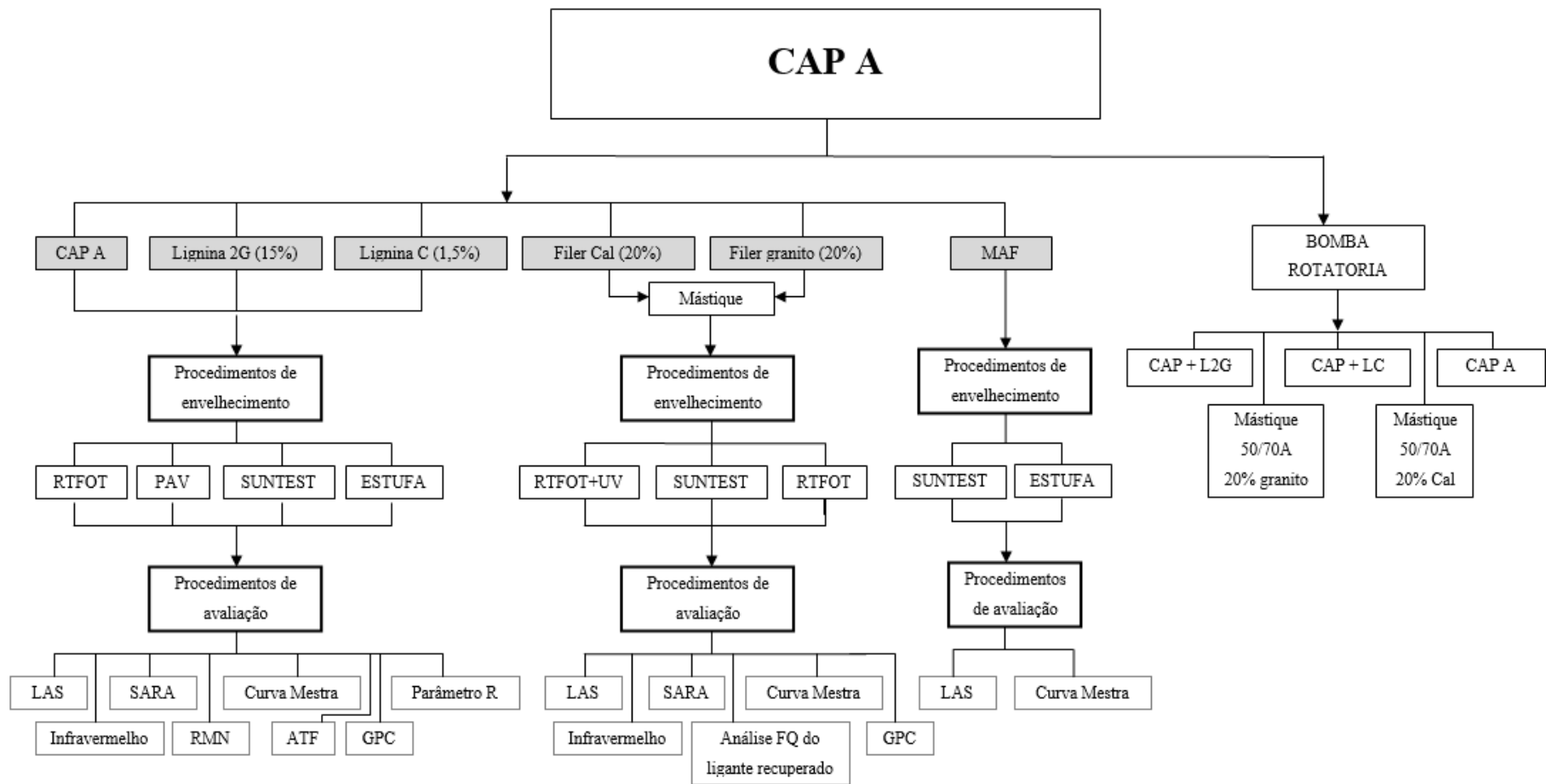


Figura 3.3: Fluxograma de combinação dos ensaios e materiais com CAP A.

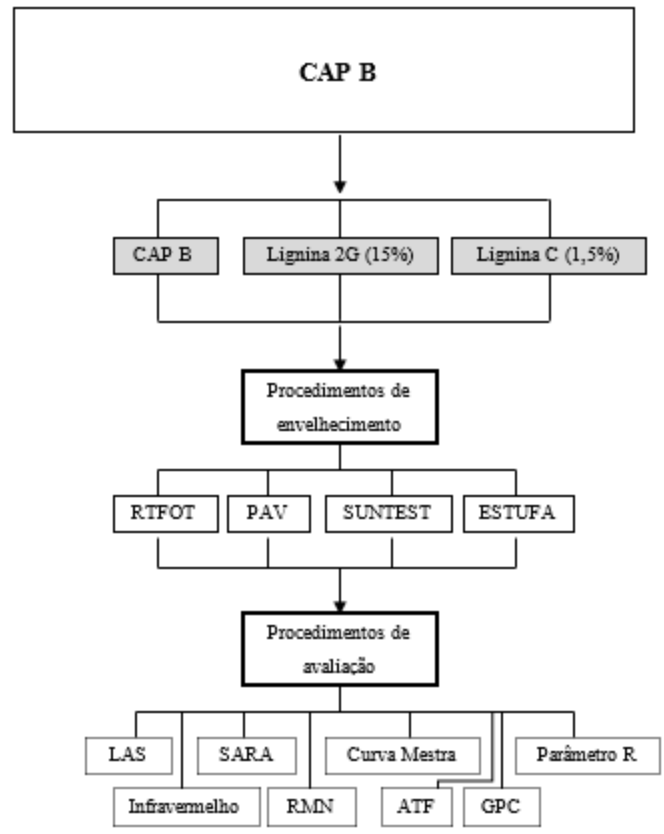


Figura 3.4: Fluxograma de combinação dos ensaios e materiais com CAP B.

3.5. MÉTODO PROPOSTO DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO

Nesta tese é proposto um novo método expedito de avaliação da estabilidade à oxidação de ligantes asfálticos. Atualmente nenhum método em vigor considera uma avaliação rápida do perfil oxidativo da amostra sem incluir ensaios prévios de envelhecimento como por exemplo: RTFOT, PAV ou RCAT que consomem muito tempo, amostra e necessitam de outros ensaios para então, avaliar o grau de envelhecimento do ligante.

Neste ensaio proposto, 50 g da amostra de ligante são colocados em um frasco de vidro que é conectado a um sistema pressurizado com oxigênio (O₂) a 90 psi e, em seguida, todo o sistema é mantido em um banho de silicone a 150°C com uma rotação de 100 rpm e inclinação de 30 graus com a horizontal. O tempo necessário para consumo do oxigênio equivalente a uma redução na pressão de 25 psi é medido. Quanto maior este tempo, mais resistente à oxidação será a amostra.

Esta proposta é uma adaptação do Método ASTM D2272 - 2014 (RPVOT – *Rotating Pressure Vessels Oxidation Test*) aplicado para avaliar a estabilidade à oxidação em óleos lubrificantes industriais, mais conhecido como Bomba Rotatória.

A Figura 3.5 (A) e (B) ilustram o ensaio de estabilidade a oxidação sugerido nesta tese para avaliar as amostras de CAP. A imagem (A) mostra o frasco de vidro com medidas padronizadas em que se coloca 50 g de amostra. Na figura (B) está o equipamento RPVOT, cuja tampa frontal é removida para alocar o frasco de vidro com a amostra e logo após o sistema é fechado e então pressurizado.



Figura 3.5: (A) Frasco de vidro com a amostra de CAP. (B) Equipamento RPVOT com ensaio adaptado para avaliação de ligantes asfálticos

Na Figura 3.6, está a tela do programa que monitora a evolução da pressão durante o ensaio, registrando a curva Pressão *versus* temperatura. A linha vermelha é a isoterma a 150°C mantida durante todo o ensaio. Já a linha azul representa a pressão em psi à qual a amostra está submetida. Este parâmetro vai decaindo conforme o oxigênio na célula de teste for sendo consumido pelas reações de oxidação. O teste se encerra quando a pressão cair 25 psi abaixo do valor inicial.

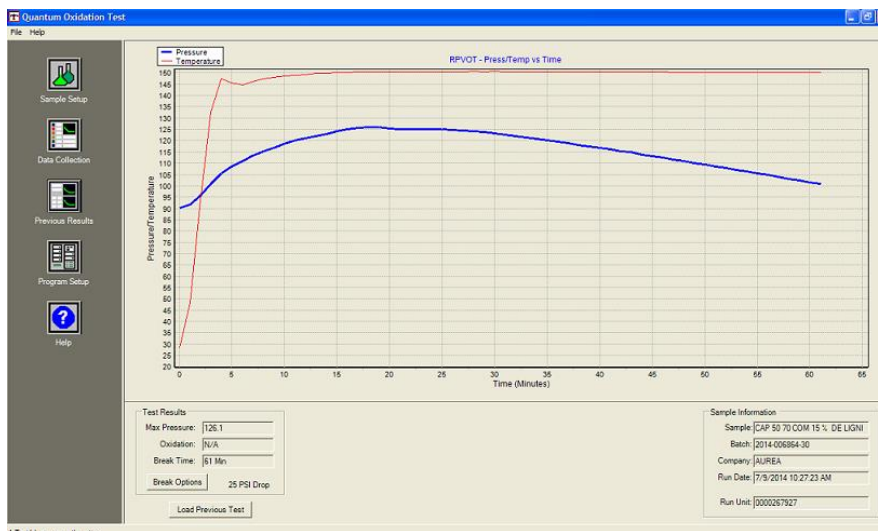


Figura 3.6: Tela do programa que controla o RPVOT durante um ensaio com CAP.

3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DOS LIGANTES

A caracterização das amostras dos ligantes asfálticos para verificar o seu desempenho foi realizada com base na especificação brasileira para CAP (resolução ANP n° 19 de 2005) e na especificação americana SUPERPAVE, conforme ensaios listados a seguir:

- Penetração (PEN) a 25°C, 100g, 5s; ASTM D 5 (2013);
- Ponto de amolecimento (PA); ASTM D 36 (2014);
- Viscosidade rotacional a 135°C; ASTM D 4402 (2015);
- Envelhecimento de curto prazo em estufa de filme fino rotativo – RTFOT; ASTM D 2872 (2012);
- Envelhecimento de longo prazo em vaso de pressão – PAV; ASTM D 6521 (2013);
- Cisalhamento dinâmico a temperaturas altas, $|G^*|/\text{sen}\delta$ (kPa) e intermediárias, $|G^*|\cdot\text{sen}\delta$ (MPa); ASTM D 7175 (2015);
- Fluência e relaxação sob carregamento em tensão múltipla – MSCR; J_{nr} (kPa^{-1}); ASTM D 7405 (2015);
- Flexão em viga a baixas temperaturas; módulo de rigidez de fluência – S (MPa) e coeficiente de relaxação – m ; ASTM D 6648 (2008);

3.7. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR

3.7.1. Absorção Atômica

A absorção da luz pelos átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio de que os átomos livres no estado fundamental podem absorver luz a um certo comprimento de onda alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes num dado caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve o mesmo comprimento de onda. AAS é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

3.7.2. Fluorescência de Raio-X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X, ou raios gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

3.8. MÉTODOS DE ENVELHECIMENTO EM LABORATÓRIO

Ao longo dos últimos setenta anos foram realizadas inúmeras tentativas de se correlacionar ensaios de envelhecimento acelerado em laboratório com o desempenho em campo de materiais asfálticos. A maior parte dessas pesquisas têm utilizado estufas de filme fino para envelhecer o ligante de uma forma acelerada.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de envelhecimento:

- 3.8.1 – Envelhecimento a curto prazo – RTFOT
- 3.8.2 – Exposição ao Ultravioleta – Ensaio de Simulação Solar
- 3.8.3 – Envelhecimento em Estufa sem exposição a radiação ultravioleta
- 3.8.4 – Envelhecimento a longo prazo – PAV (*Pressure Aging Vessel*).

3.8.1. Envelhecimento a curto prazo – RTFOT

Esta técnica foi provavelmente a mudança mais significativa no ensaio TFOT (*Thin Film Oven Test*), que foi desenvolvido por Lewis e Welborn em 1940, para diferenciar ligantes com diferentes características de volatilidade e endurecimento. (HVEEM *et al.*, 1963).

O RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) foi desenvolvido pela Divisão de Rodovias da Califórnia e utiliza oito frascos de vidro contendo cada um 35 g de amostra de ligante, colocados horizontalmente em uma bandeja rotativa com um fluxo de ar em cada frasco quando em sua posição mais baixa durante a rotação. Durante o teste o ligante flui continuamente pela superfície interna do frasco com uma espessura aproximada de 1,25 mm, a 163°C por 75 minutos. A bandeja com os frascos tem uma rotação de 15 rpm e o fluxo de ar é ajustado para 4 000 mL/min. Este método garante que todo o ligante presente no frasco seja exposto ao calor e ao fluxo de ar. Além disso, o movimento contínuo impede a formação de alguma película que pudesse proteger o ligante do envelhecimento.

Muitas modificações foram feitas no RTFOT, entretanto a maioria delas foi pequena, como por exemplo, Edler *et al* (1985) desenvolveu o ERTFOT (*Extended Rolling Thin Film Oven Test*) onde utilizou um período de tempo estendido de 8 horas de teste contra os 75 minutos do método padronizado. Outra modificação foi realizada por Parmeggiani em 2000, que substituiu o fluxo de ar comprimido por Nitrogênio para determinar com maior precisão a perda dos voláteis durante o ensaio. Este procedimento é idêntico ao padrão exceto pelo fluxo de nitrogênio na superfície das amostras de ligante (AIREY, 2003).

Nesta pesquisa foi utilizado o equipamento padronizado e operado segundo o Método ASTM 2872 (2012).

3.8.2. Exposição ao Ultravioleta – Ensaio de Simulação Solar

Para este estudo será utilizado um simulador da radiação solar com lâmpada de xenônio da marca ATLAS chamado de SUNTEST CPS+ (Figura 3.7). A lâmpada de xenônio utilizada como simulador solar (Figura 3.8) possui uma intensidade de radiação de 70 mW/cm^2 , enquanto que a constante solar tem intensidade de radiação de 135 mW/cm^2 ou $1,940 \text{ cal/min.cm}^2$ (COUTINHO, 1999).

Seção transversal do SUNTEST CPS+

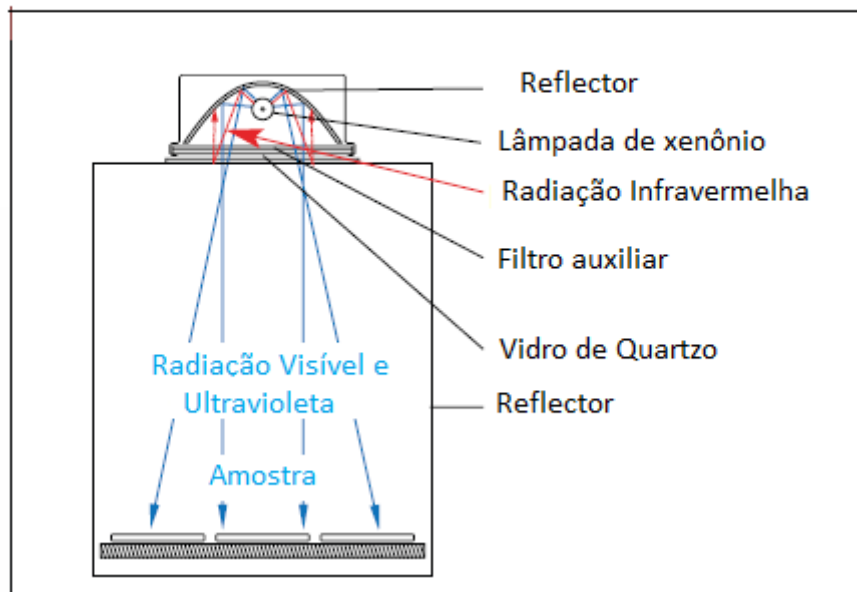


Figura 3.7: Corte transversal do SUNTEST utilizado na presente pesquisa (Fonte: Manual do Equipamento)

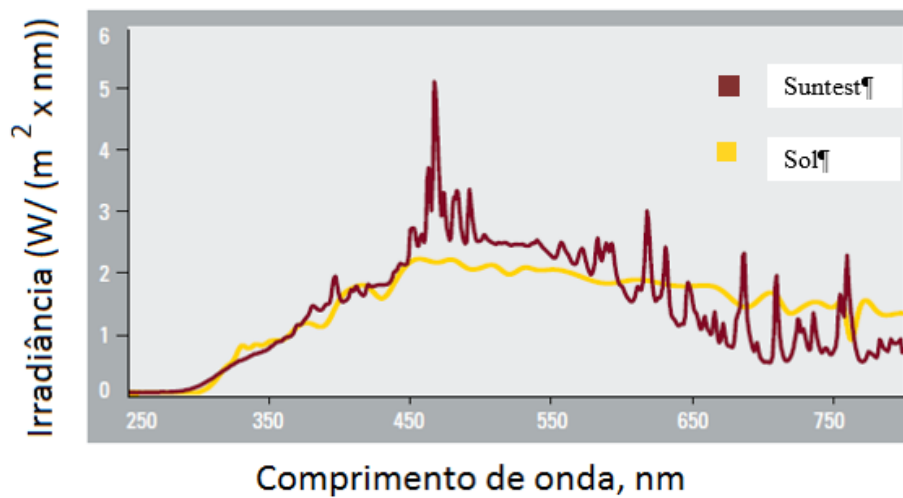


Figura 3.8: Superposição dos espectros da lâmpada do Suntest com o espectro da emissão solar natural (Fonte: Manual do Equipamento).

A intensidade da lâmpada corresponde a 52 % da constante solar de irradiação, deste modo, 120 h no simulador solar equivalem a aproximadamente 62 h de exposição ao

sol nas condições da constante solar: intensidade da luz ao meio-dia, nos limites do equador e sem nuvens. Porém estes dados não representam a realidade de um dia de sol, pois a intensidade não é constante durante o decorrer do dia, sendo mais intensa em torno do meio-dia e mais fraca no resto do período.

Para calcular quantas horas de exposição à lâmpada correspondem a um dia inteiro de sol tem-se de levar em consideração a latitude do local, a inexistência de nuvens durante o dia, a estação do ano na qual se realiza o experimento e o valor da irradiação solar total.

A irradiação solar total de um mês representa o somatório da radiação direta e espalhada que chega até a superfície terrestre durante trinta dias. Para cidades situadas a 20° de latitude, como o Rio de Janeiro, a média desta irradiação solar total durante um ano equivale a 20 000 cal/cm²/mês (CRC, 2013).

A divisão da radiação solar total por mês (20 000 cal/cm²) pela constante solar (1,94 cal/min.cm²) gera a quantidade de tempo em minutos de irradiação solar total constante durante um mês. Convertendo-se estes valores em horas por dia tem-se durante um dia ensolarado e sem nuvens, tem-se 5,73 h/dia (este valor representa a integração de toda a radiação emitida durante o dia) de irradiação solar a 135 mW/cm². Com as 62 horas de irradiação divididas por 5,73 h/dia, obtém-se o valor correspondente a quase 11 dias de exposição a luz solar.

As 120 horas de irradiação no simulador, geram condições suficientes para uma análise comparativa entre o ligante exposto e o não exposto à radiação ultravioleta, além daquele que sofreu degradação térmica somente.

Para o ensaio de simulação solar, uma camada bem fina de cada amostra de ligante asfáltico com espessura de 0,7 mm foi irradiada na região do ultravioleta e visível durante 120 h a 90°C. Esta espessura foi obtida espalhando uniformemente 40 g de amostra de ligante em uma bandeja de 560 cm². O equipamento utilizado é o SUNTEST (ATLAS) (Figura 3.9(a)) que possui uma lâmpada de xenônio com 700 W/m² de potência, que, pelo tempo total do ensaio, representa aproximadamente 11 dias de exposição intensa aos raios ultravioleta.

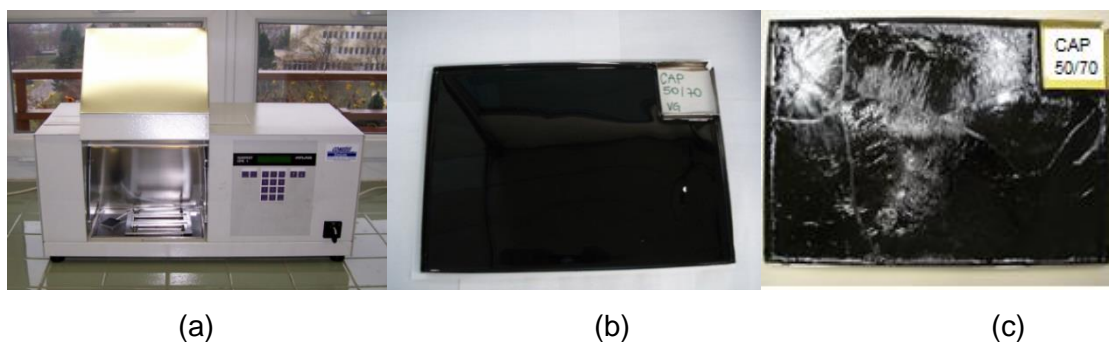


Figura 3.9: (a) Equipamento SUNTEST usado nesta pesquisa, (b) bandeja com amostra virgem, (c) bandeja com a amostra já irradiada no SUNTEST.

3.8.3. Envelhecimento em estufa sem exposição à radiação ultravioleta

Os mecanismos de envelhecimento da radiação UV e térmico se diferem pelo processo de iniciação. A oxidação térmica ocorre pela degradação das ligações químicas por ação do calor, enquanto que o processo de envelhecimento pelo ultravioleta inicia-se pela presença de grupamentos cromóforos (HPAs) que são capazes de absorver a radiação UV e sair do Estado Fundamental de energia para o Estado Excitado e imediatamente transferir parte desta energia para moléculas de oxigênio que estejam por perto.

Para se identificar os efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico separadamente, as amostras de mástique foram colocadas em uma estufa comum, pelo mesmo período, espessura e temperatura que as amostras do simulador solar (SUNTEST), porém sem a exposição ao ultravioleta. Com isto, espera-se visualizar as diferenças citadas por autores como Bocci e Cern (2000) entre os dois tipos de envelhecimento. Para os dois processos de oxidação, foram utilizadas as mesmas bandejas de inox com a mesma área de 560 cm².

3.8.4. Envelhecimento a longo prazo – PAV (Pressure Aging Vessel).

Na década de 1990 a equipe do SHRP (*Strategic Highway Research Program*) desenvolveu um método utilizando o *Pressure Aging Vessel* para simular o envelhecimento em serviço a longo prazo (aproximadamente 10 anos). O método contempla o envelhecimento do ligante primeiramente no RTFOT seguido pela oxidação em um vaso de pressão – PAV, onde as amostras são colocadas em placas rasas de aço inox e envelhecidas por 20 h com 2,1 MPa de pressão. A temperatura do ensaio fica entre 90° C a 100° C dependendo do tipo de CAP. Após este envelhecimento, a amostra é aquecida por 15 min a 163°C e em seguida é colocada em uma estufa a vácuo para desaerar.

3.9. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO

As principais técnicas que têm sido utilizadas para avaliar o envelhecimento de ligantes asfálticos são: Infravermelho, SARA, GPC, RMN ^1H e ^{13}C , Heithaus e o reômetro, que foram utilizadas nesta pesquisa para os ligantes puros e com lignina e alguns destes também foram aplicados ao mástique. Nesta pesquisa, além destes, foi utilizado um ensaio não usual para isto, que é a bomba rotatória. A seguir, estão comentadas cada uma destas técnicas.

3.9.1. Infravermelho – FTIR (Método CENPES PE-4CE-00896-0)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite observar nas amostras analisadas várias funções orgânicas, entre elas, aquelas características dos processos oxidativo como Cetonas, Álcoois, Ácidos Carboxílicos, Aldeídos e qualquer outro composto que contenha carbonila (C=O). Pode-se também acompanhar a evolução de outros compostos como os sulfurados, aromáticos e os próprios hidrocarbonetos.

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 cm^{-1} - 650 cm^{-1} foram obtidos com 32 acumulações e 4 cm^{-1} de resolução. O branco das análises foi o ar atmosférico. Estes testes foram realizados no laboratório de espectroscopia da Gerência de Química do CENPES.

Como grupo de interesse nesse estudo, a carbonila fornece um pico de absorção notável nos espectros do IV na região entre 1750 cm^{-1} - 1650 cm^{-1} atribuída ao estiramento das ligações C=O. Este grupamento está presente nos aldeídos, nas cetonas, nos éteres, nos ácidos carboxílicos, nas amidas, assim por diante (Figura 3.10).

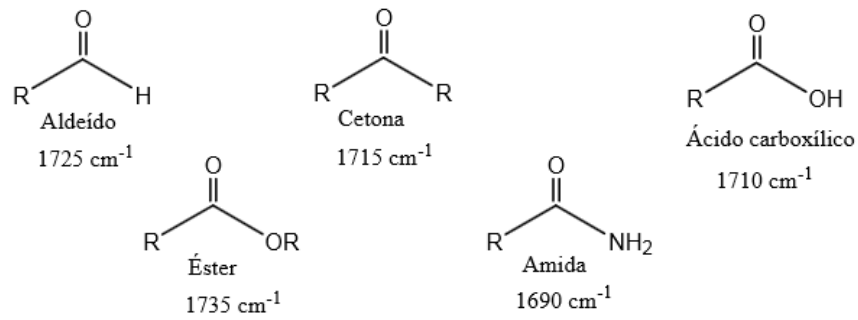


Figura 3.10: Banda de absorção de carbonila de algumas funções químicas.

Desta forma, é calculado o índice de carbonila baseado na razão entre áreas de regiões específicas do espectro a fim de se evidenciar o grau de oxidação dos ligantes. Este índice ($I_{\text{C=O}}$) é a razão entre a área de absorção na região de 1720 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} ($A_{\text{C=O}}$), e a daquela de 1480 cm^{-1} a 1410 cm^{-1} (Figura 3.11), atribuída à deformação de grupos CH_2 e CH_3 de cadeias hidrocarbônicas ($A_{\text{C-H}}$), teoricamente, quanto maior o índice, maior o grau de oxidação da fração.

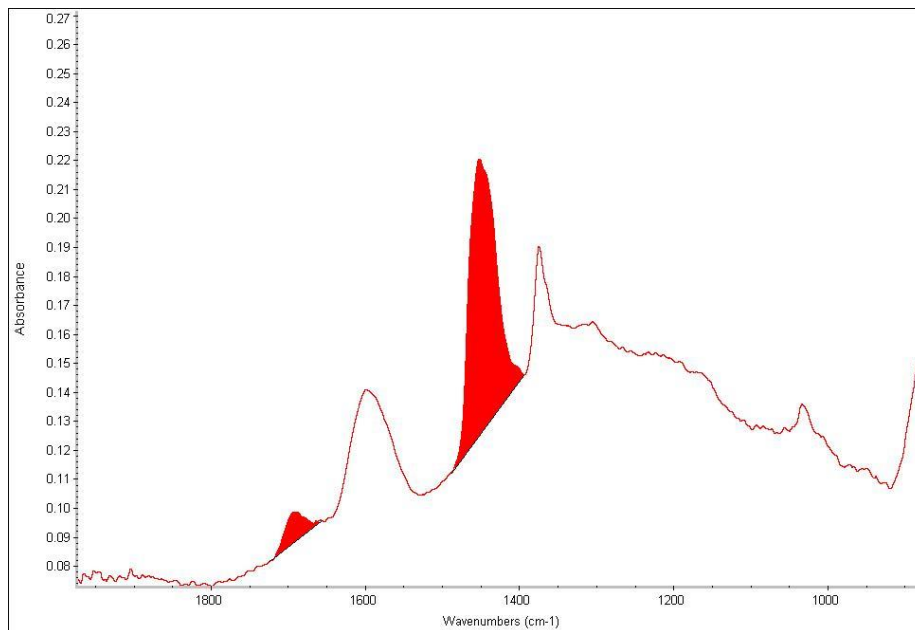


Figura 3.11: Áreas das absorções entre 1720 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} utilizadas no cálculo do índice de carbonila de um ligante asfáltico.

3.9.2. SARA (Método CENPES PE-4CE-00347-B)

A técnica do SARA permite separar diretamente os constituintes do ligante asfáltico em função da sua polaridade, obtendo-se assim as quatro famílias químicas: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. A partir do teor de cada fração pode-se monitorar a evolução da composição química dos ligantes após diferentes simulações de envelhecimento.

Esta técnica foi utilizada para quantificar as 4 famílias (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) e também para o cálculo do Índice de Instabilidade Coloidal que atua como indicador da compatibilidade interna dessas famílias. Para esta pesquisa esta técnica foi realizada no laboratório de Cromatografia Líquida da Gerência de Química do CENPES, Petrobras.

3.9.3. GPC (Método CENPES PE-4CE-00342-0)

A técnica GPC (*Gel Permeation Chromatography*) foi usada para uma análise estrutural que permite diferenciar as populações presentes no ligante asfáltico segundo a sua massa molar. Ou seja, durante os processos de envelhecimento pode-se acompanhar a mudança de distribuição do tamanho molecular do ligante asfáltico. Em geral, um aumento na população de compostos com maior massa molar resulta no aumento da viscosidade e da consistência de um ligante asfáltico. A distribuição por massa molar em asfalto por Cromatografia por Permeação em Gel foi obtida em um sistema cromatográfico com a seguinte descrição:

- Bomba cromatográfica modelo Agilent 1200
- Amostrador automático modelo Waters 2707 Autosampler
- Detector de espalhamento de luz modelo Alltech ELSD 2000ES
- Fase móvel: Tetrahidrofurano (THF – 100%)
- Set de colunas: 1ª Styragel HR 2 THF 7,8 x 300 mm
2ª Styragel HR 1 THF 7,8 x 300 mm
3ª Styragel HR 0,5 THF 7,8 x 300 mm

As condições cromatográficas foram as seguintes:

- Fluxo da fase móvel: 0,6 mL/min
- Volume de injeção: 40 µL
- Detecção: Temperatura: 40 °C
Fluxo de N₂: 1,6 L/min
Gain: 1 / Impactor: OFF

Para esta metodologia, realizada no CENPES, utilizou-se padrões com massa molar definida construindo-se uma curva de calibração de terceira ordem visando cobrir toda a faixa de eluição dos possíveis diferentes pesos moleculares presentes na amostra. Para isso foram escolhidos 11 padrões de massa molar distintas de Poliestireno. Os padrões foram preparados em soluções de THF (TetraHidroFurano) de forma que houvesse separação cromatográfica das diferentes massas molares presentes na solução, da seguinte forma:

Solução 1 – 22000 D / 1680 D

Solução 2 – 11600 D / 980 D

Solução 3 – 28500 D / 2450 D

Solução 4 – 10100 D / 3250 D

Solução 5 – 66000 D / 7000 D / 580 D

Antes de ser utilizado tanto para os padrões como para as amostras de CAP, o solvente THF foi desidratado em evaporador rotativo a 70°C e 750 mBar e depois degaseificado em ultrassom por 10 min e colocado no sistema cromatográfico.

Para preparo dos padrões pesou-se aproximadamente 40 mg de cada padrão em balão volumétrico de 10 ml, e estes foram diluídos e avolumados com THF. Para o preparo das amostras pesou-se aproximadamente 15 mg em balão volumétrico de 10,00 ml, que foram diluídas e avolumadas com THF.

Os padrões e amostras foram injetados no sistema cromatográfico com o auxílio do amostrador automático e o cromatograma com o tempo de retenção e a população de cada família foi gerado.

3.9.4. RMN – Ressonância Magnética Nuclear (Método CENPES PE-4CE-00474-B)

Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos no aparelho Agilent INOVA 300 (7,05 T de campo magnético), dissolvendo-se 35 mg de amostra em 0,6 mL de mistura 1:1 de clorofórmio deuterado (CDCl_3) com tetracloroetileno. As análises de RMN de ^1H foram feitas à temperatura de 27°C, em tubos de RMN de 5 mm de diâmetro externo. As condições aplicadas estão descritas na (Tabela 3.1). Este ensaio foi conduzido no Laboratório de Ressonância Nuclear da Gerência de Química do CENPES.

Tabela 3.1: Parâmetros para o espectro de RMN ^1H utilizados nesta pesquisa.

Frequência	299,982 MHz
Janela espectral	4,8 kHz
Tempo de aquisição	1,70 s
Pulso	4,25 μs (45°)
Intervalo entre pulsos	1,0 s
Núcleo desacoplado	^1H
Número de transientes	128
Processamento	
<i>Line broadening</i> (lb)	0,30 Hz

Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos no aparelho Agilent INOVA300 (7,05T de campo magnético), na concentração de 20% em massa em clorofórmio deuterado (CDCl_3). O CDCl_3 usado nas análises de RMN de ^{13}C continha 0,05 M do reagente de relaxação acetilacetato de cromo III ($\text{Cr}(\text{acac})_3$). As análises de RMN de ^{13}C foram feitas à temperatura de 27°C, em tubos de RMN de 10 mm de diâmetro externo. Foram utilizadas as condições mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros para o espectro de RMN ¹³C utilizados nesta pesquisa.

Frequência	75,438 MHz
Janela espectral	18,8 kHz
Tempo de aquisição	1,3s
Pulso	10,8 μ s (90°)
Intervalo entre pulsos	6s
Núcleo desacoplado	¹ H
Número de transientes	5000
Processamento	
Modo do desacoplador	NNY
<i>Line broadening</i> (lb)	5,0 Hz

3.9.5. Reômetro de Cisalhamento Dinâmico - DSR

Durante os processos oxidativos o ligante asfáltico altera suas propriedades reológicas e estas mudanças podem ser acompanhadas com uso do DSR (Reômetro Dinâmico de Cisalhamento apresentado na Figura 3.12. Utilizado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante o DSR mede, entre outras propriedades, o módulo de cisalhamento $|G^*|$ e o ângulo de fase (δ), submetendo uma pequena quantidade de amostra a tensões de cisalhamento oscilatórias entre duas placas paralelas. O ângulo (δ) avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento.



Figura 3.12: Reômetro de cisalhamento dinâmico – AR-G2 da TA Instruments do laboratório de ligantes asfálticos da Gerência de Produtos do CENPES.

As especificações SUPERPAVE, ASTM D 6373-13 e AASHTO M320-10 são baseadas em propriedades reológicas, classificam os ligantes de acordo com o tráfego e o clima, e os critérios adotados estão relacionados ao desempenho em serviço. Foram desenvolvidas durante o programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), cujo objetivo era avaliar as propriedades fundamentais dos ligantes e das misturas asfálticas, visando evitar problemas de deformação permanente em pavimentos, trincas a baixas temperaturas, envelhecimento, fadiga e desagregação por suscetibilidade à umidade.

A classificação é realizada pelo grau de desempenho do ligante, designado pelas letras PG (*Performance Grade*) seguidas por dois números, por exemplo: PG 64-16. O primeiro número é o “grau a alta temperatura”, que é a temperatura mais alta em que o ligante possui propriedades físicas adequadas para resistir à deformação permanente, determinado pelo parâmetro $|G^*|/\sin\delta$, obtido no ensaio de cisalhamento dinâmico, ASTM D 7175 (2015), realizado no DSR. O segundo número é o “grau a baixa temperatura”, que é a temperatura mais baixa em que o ligante possui propriedades físicas adequadas, determinada pelo ensaio de Flexão em Viga a Baixa Temperatura, ASTM D 6648 (2008), realizado no BBR. O comportamento em relação à fadiga é determinado pelo parâmetro $|G^*|\cdot\sin\delta$, obtido pelo ensaio de cisalhamento dinâmico, realizado a temperatura intermediária (T_I). Pode-se ainda definir o PG contínuo ou PG *True Grade*, dado pela temperatura real no qual os parâmetros $|G^*|/\sin\delta$ ou $|G^*|\cdot\sin\delta$ são iguais aos valores limite estipulados na especificação (MARTINS, 2014).

A especificação AASHTO M 332-14 – *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test* – propõe a classificação em função do volume de tráfego, utilizando como parâmetro o valor da compliância de fluência não recuperável J_{nr} , obtida a partir do ensaio de Fluência e Recuperação sob Múltipla Tensão – MSCR, ASTM D7405 - 15 no DSR. O parâmetro J_{nr} permite a avaliação da resistência à deformação permanente e apresenta boa correlação com os ensaios mecânicos realizados nas misturas asfálticas. A classificação é feita conforme exemplo da Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Classificação segundo AASHTO M 332-14 para uma amostra PG MSCR (AASHTO M 332).

MSCR, ASTM D7405	Limites $J_{nr_{3200}}$	PG MSCR Tipo	Tráfego ESAL
$J_{nr_{3200}}$; kPa^{-1} $J_{nr_{diff}} < 0,75$	$< 4,5 kPa^{-1}$	S – <i>Standard</i> (tráfego padrão)	< 10 milhões
	$< 2,0 kPa^{-1}$	H – <i>Heavy</i> (tráfego pesado)	De 10 milhões a 30 milhões
	$< 1,0 kPa^{-1}$	V – <i>Very Heavy</i> (tráfego muito pesado)	> 30 milhões
	$< 0,5 kPa^{-1}$	E – <i>Extreme</i> (tráfego extra pesado)	> 30 milhões e tráfego parado

Na Tabela 3.3 ESAL (*Equivalent Single Axle Loadings*) corresponde ao somatório de passagem do eixo padrão durante a vida de projeto e refere-se ao nível de tráfego adotado pela AASHTO.

O reômetro de cisalhamento dinâmico também é utilizado no ensaio de Estimativa da Tolerância ao Dano de Ligantes Asfálticos utilizando Varredura Linear de Amplitude de Deformação – *Linear Amplitude Sweep* (LAS), AASHTO TP-101-12 (2015), utilizando o reômetro de cisalhamento dinâmico com geometria de placas paralelas de 8 mm e *gap* de 2 mm, do laboratório de ligantes asfálticos da Gerência de Produtos do CENPES.

Em sua dissertação de mestrado Martins (2014) realizou a comparação dos resultados deste ensaio em ligantes com o comportamento das misturas asfálticas contendo os mesmos materiais, para previsão de tolerância ao dano. O citado autor verificou que existe uma concordância entre os resultados dos ligantes e das misturas asfálticas no que diz respeito à classificação quanto à previsão da vida de fadiga. Concluiu, então,

que o ensaio LAS pode ser aplicável na classificação de ligantes quanto ao seu desempenho na fadiga.

Assim, o presente trabalho também utilizou esta ferramenta, mas neste momento para estudar o comportamento de tolerância ao dano de amostras submetidas a diferentes processos de envelhecimento e aditivação.

Os ensaios foram realizados em duplicata a 19°C, esta temperatura foi adotada visando evitar problemas de adesão entre o ligante e a placa e também efeitos de fluxo. Para melhor avaliação do comportamento dos ligantes, a obtenção do parâmetro α foi realizada utilizando a inclinação da curva mestra ao invés da varredura de frequência em uma única temperatura, assim como é realizado para a determinação das propriedades viscoelásticas lineares das misturas asfálticas.

Tendo-se em vista o comportamento termoreologicamente simples dos ligantes asfálticos, as curvas mestras foram construídas utilizando-se o princípio da superposição tempo-temperatura (t-TS). A partir dos ensaios de varredura de frequência de 0,1 Hz a 40 Hz, em diversas temperaturas (10°C, 15°C, 20°C, 25°C, 30°C e 35°C), obteve-se o módulo dinâmico de cisalhamento $|G^*|$ e o ângulo de fase δ . Os fatores de deslocamento a_i foram obtidos a partir da equação de WLF (*Williams-Landel-Ferry*), com o auxílio do *software* do equipamento *Rheology Advantage Data Analysis*[®], adotando a temperatura de referência de 25°C. Em seguida, foi obtida a curva mestra a 19°C, temperatura do ensaio LAS.

A varredura linear de amplitude foi realizada respeitando as limitações do equipamento disponível, que não consegue adquirir dados em intervalos de 1 s, porém mantendo o esquema de carregamento linear. Os valores de $|G^*|$ e δ foram obtidos a cada 3 s num intervalo de 310 s, resultando num menor número de dados em relação ao protocolo AASHTO TP 101-12 (2015).

Diferentemente do critério de ruptura proposto no método, de redução de 35% do parâmetro de integridade do material (C), foi adotado no presente trabalho como critério o valor deste parâmetro no tempo correspondente ao tamanho da fissura na ruptura, denominado C_r . O ajuste da curva de dano foi feito limitando os dados até o valor de C_r , visto que após esse ponto o crescimento da fratura ocorre de modo instável e, a partir deste ponto, a aplicação de alguns modelos de cálculo para ligantes asfálticos pode ser duvidoso.

O tratamento dos dados seguiu a seguinte rotina:

- i. Com os dados de tempo, torque e ângulo de deflexão determinou-se o tamanho da fissura para cada ciclo (a) e a taxa de crescimento da fissura (da/dN);
- ii. O critério de ruptura adotado foi o tamanho da fissura (a_f) no ponto mínimo da taxa de crescimento da trinca (da/dN), determinado a partir da curva da/dN versus a , verificando também a curva de torque em função do tamanho da fissura para confirmar a ruptura do material;
- iii. Registraram-se os valores de a_f e o respectivo tempo;
- iv. Com o tempo na ruptura, obteve-se C_f ;
- v. Procedeu-se, então, com o ajuste da curva de dano, utilizando a ferramenta *Solver*, para minimizar o erro quadrado, no intervalo correspondente ao segundo dado obtido (relativo ao material não danificado) até a ruptura, obtendo C_1 e C_2 ;
- vi. Obtiveram-se, então, os valores de A e B da curva de fadiga, possibilitando estimar a vida de fadiga em uma dada deformação (N_f) e comparar o desempenho das amostras.

3.10. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS FÍLERES

Os dois tipos de fíler utilizados neste trabalho foram avaliados pelas seguintes técnicas:

3.10.1. Caracterização da Fração Fina por Meio de Absorção de Azul de Metileno (NBR 14949)

Este ensaio, utilizado para indicar a reatividade superficial de materiais argilo-minerais, foi realizado no laboratório de pavimentos asfálticos da BR Distribuidora. O Azul de Metileno é um corante iônico orgânico básico, conhecido formalmente como cloridrato de metilamina. Quando em solução aquosa ou etanólica e colocado em contato com materiais particulados superficialmente carregados, suas moléculas são rapidamente adsorvidas mediante um mecanismo de troca iônica irreversível. A velocidade de troca ou de adsorção decresce à medida que as posições de troca vão sendo preenchidas.

Basicamente, a técnica consiste na titulação de uma suspensão de 1,00 +/- 0,01 g de material mineral em 30 ml de água com uma solução de azul de metileno 0,1% em massa. Durante este ensaio, a solução de Azul de metileno é adicionada, por meio de uma bureta, com incrementos de 0,5 mL à amostra em suspensão mantida sob agitação contínua por meio de um agitador magnético. Após cada adição, espera-se 1 min e com um bastão de vidro retira-se uma pequena porção desta suspensão e se deixa pingar sobre uma superfície de papel-filtro. A difusão da gota no papel-filtro é observada e verifica-se o aparecimento do halo azulado em torno da borda que circula o núcleo escuro da mancha onde estão as partículas sólidas. O ponto final da titulação é obtido quando o halo se transforma numa iridescência e permanece azulado num prazo mínimo de 5 minutos. O resultado é expresso em mililitros da solução de Azul-de-Metileno por grama da fração fina do agregado.

3.10.2. Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Raio Laser (Método CENPES PE-4CD-00633-F)

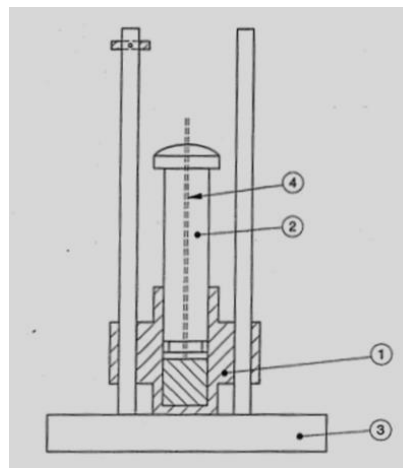
Este ensaio tem o objetivo de determinar a distribuição de tamanho de partículas em materiais finos utilizando difração de raios laser. Este método permite medir partículas na faixa de 1 μm - 260 μm de diâmetro esférico equivalente. Este ensaio foi realizado no equipamento Mastersize Hydro 2000G da *Malvern Instruments*, do laboratório da Gerência de Hidrorrefino e Processos Especiais do CENPES.

Um feixe de laser gás hélio-neônio ilumina uma célula sobre a qual flui água contendo a amostra cuidadosamente dispersa em suspensão diluída. Esta luz é difratada pelas partículas de acordo com o mecanismo de difração de Fraunhofer, em uma faixa de ângulos com uma distribuição de intensidade que é diretamente relacionada com a distribuição do tamanho de partículas. O padrão de difração é focalizado por uma lente em determinados pontos de um fotodetector, convertendo a luz em corrente elétrica. Os sinais deste fotodetector alimentam um processador que calcula a distribuição do tamanho de partículas. Os cálculos consideram um modelo de partículas esféricas e os resultados são, por conseguinte, apresentados em diâmetros esféricos equivalentes. A quantidade de amostra requerida vai de 5 g a 10 g e o tempo de análise é aproximadamente de 5 minutos.

3.10.3. Vazios de Rigden (UNE-EN 1097-4 ou AASHTO TP 117-15)

Esta técnica tem o objetivo de determinar o valor, em percentagem, dos vazios do fíler seco compactado. Este valor pode influenciar o comportamento do mástique dado que o ligante tem tendência a preencher estes vazios. Este ensaio foi realizado no laboratório de Geotecnia da COPPE.

Neste ensaio 10 g de amostra foram acomodadas no cilindro do bloco compactador que também foi previamente pesado e sua massa anotada (Figura 3.13). Um papel de filtro foi colocado sobre a amostra e o êmbolo foi cuidadosamente introduzido no cilindro para que o fíler (amostra) não se deslocasse para cima do papel pela lateral do cilindro. Após isso, todo o conjunto (bloco compactador com o fíler, papel de filtro e o êmbolo) foi encaixado nas barras-guias da placa base e este conjunto foi elevado até a altura máxima das guias (da maneira mais suave possível) e foi solto. Este movimento foi repetido por 100 vezes com intervalo de um segundo entre cada golpe. Anotou-se a altura do fíler compactado e pesou-se todo o conjunto novamente. Com estes dados calculou-se o percentual de poros.



1 - Bloco compactador 3 - Placa Base
2 - Êmbolo 4 - Perfuração

Figura 3.13: Esquema do bloco compactador para realização do ensaio Vazios de Rigden.

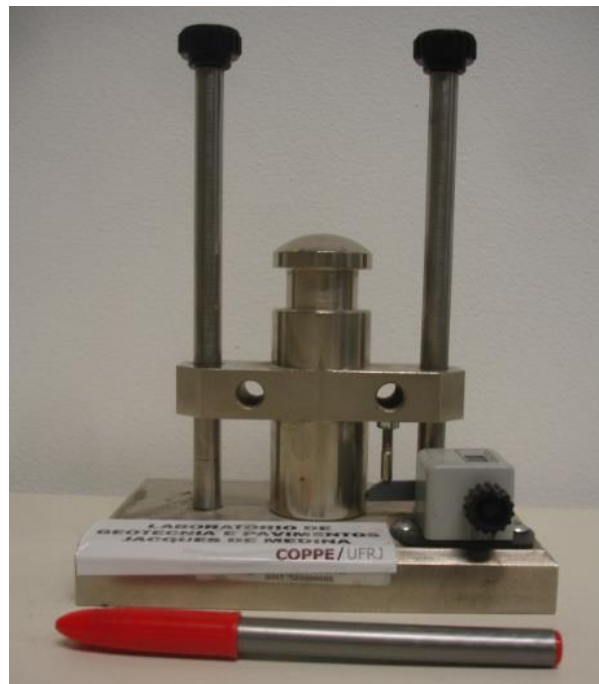


Figura 3.14: Imagem do compactador para determinação dos Vazios de Rigden

3.10.4. BET (Área Superficial) – Método CENPES (PE-4CD-00466-E)

Brunauer, Emmett e Teller (BET) desenvolveram uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida que serve como base para uma técnica de análise textural importante para medição de área superficial específica e a distribuição de volume de poros de um

determinado material. Este ensaio foi realizado na Gerência de Hidrorrefino e Processos Especiais do CENPES.

As medidas de adsorção física de N₂ foram realizadas a -196°C em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics. O equipamento realiza medidas de área superficial específica por meio da determinação do volume de gás adsorvido fisicamente na superfície da amostra. O procedimento experimental utiliza o gás de nitrogênio devido à sua facilidade de obtenção em estado puro e por apresentar interação relativamente alta com a grande maioria dos sólidos.

Antes de se realizar o ensaio de superfície as amostras devem ser desgaseificadas promovendo completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos na amostra para se garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas com precisão. As amostras devem ser desgaseificadas sob vácuo e alta temperatura. A temperatura escolhida é usualmente a maior possível sem que ocorra o comprometimento da estrutura física da amostra, a fim de se encurtar o tempo de desgaseificação. Para as amostras deste trabalho a desgaseificação foi a 300°C por 18 h. O mínimo de amostra requerido para se realizar medidas com sucesso em um equipamento por BET é 0.5 mg.

3.10.5. Determinação da distribuição de mesoporos e macroporos por intrusão de mercúrio Método CENPES (PE-4CD-01016-A)

A técnica de determinação da distribuição de mesoporos e macroporos por intrusão de mercúrio, conhecida como porosimetria de mercúrio, consiste de uma forma sucinta, em fechar uma amostra porosa num recipiente, desgaseificá-la e mergulhá-la em mercúrio líquido. A pressão é aumentada por incrementos sucessivos e, para cada valor de pressão, mede-se o volume de mercúrio forçado a entrar nos poros da amostra (Figura 3.15). Esta técnica baseia-se no fato de que o mercúrio é um líquido não molhante, quando em contato com a maior parte das substâncias sólidas. Consequentemente, o mercúrio não penetra naturalmente em pequenas aberturas e/ou fendas em sólidos porosos, sendo necessário aplicar uma dada pressão para forçar a penetração do mercúrio nos poros, vencendo a força interfacial, que é determinada pelo diâmetro dos poros. Este ensaio foi realizado no laboratório de Hidrorrefino e Processos Especiais do CENPES.

Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar, juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão.

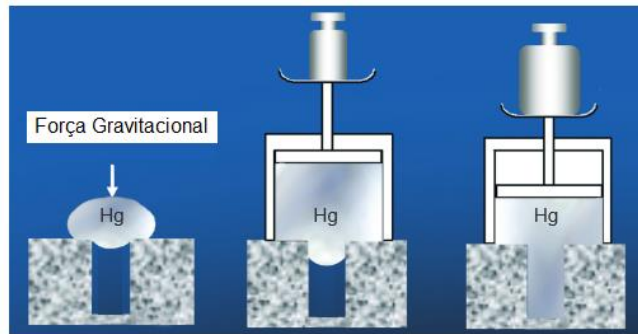


Figura 3.15: Esquema do ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio.

(Fonte:<http://www.micromeritics.com>)

3.10.6. Difração de Raios-X

Esta análise foi realizada no laboratório de Raios-X da Gerência de Química do CENPES, utilizando o equipamento de difração de Raios-X XPERT PRO de acordo com o Padrão Interno de Execução do CENPES PE-4CE-00923-0.

Atualmente raios de comprimento de onda bem definidos, produzidos por um tubo de raios X e selecionados por difração, são usados em análises de cristais. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do(s) ângulo(s) de difração do(s) raio(s) emergente(s) pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina.

Na química, a difração de raios X é usada para se obter características importantes sobre a estrutura de um composto qualquer. No caso dos raios X, os resultados são ainda mais precisos. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina, a partir disso, tem-se várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons da rede cristalina e serão difratados.

Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e traçar o desenho da rede cristalina, é possível analisar a difração e obter a forma da estrutura gerada pelo espalhamento dos raios.

3.11. MÁSTIQUE

Para estudar a influência do material pétreo no processo degradativo do ligante asfáltico duas misturas de mástique foram obtidas utilizando o cimento asfáltico 50/70 da A. Nesta pesquisa os dois tipos de materiais pétreos passantes na peneira n° 200 utilizados foram Cal Hidratada e Granito. O ligante foi aquecido a 135°C e sob agitação constante de 2000 rpm foi adicionado 20% em massa de Cal para gerar o primeiro mástique e 20% em massa de fíler de Granito para o segundo. Após o preparo das amostras de mástique foi determinado o seu ponto de amolecimento. O envelhecimento a curto prazo no RTFOT das amostras de ligante e mástique foi etapa obrigatória visto que serve para representar a degradação sofrida durante a usinagem e compactação. A seguir as amostras foram moldadas para os ensaios de curva mestra e LAS e também vertidas para as bandejas de envelhecimento no Suntest e na Estufa.

Na sequência dos envelhecimentos (Suntest e Estufa) as amostras foram moldadas para uma nova determinação da curva-mestra e depois tiveram o seu ligante recuperado pelo método de extração Abson. No ligante recuperado realizou-se a mesma marcha de ensaios químicos que no ligante sem material pétreo: SARA, IV, RMN e GPC. Tal sequência analítica permitiu comparar a influência do material pétreo no processo degradativo do cimento asfáltico.

3.11.1. Recuperação do Ligante

As amostras de mástique foram enviadas para Imperpav Projetos e Consultoria, situada em São Paulo, Capital, para que o ligante fosse separado do fíler através do método de recuperação Abson que é a extração do cimento asfáltico de petróleo com a utilização de solvente. Esta recuperação se faz necessária quando se quer caracterizar separadamente as propriedades dos materiais que compõem a mistura ou obter o teor de cada um. A extração do ligante é feita utilizando-se procedimentos com o uso de solvente, o qual é posteriormente extraído da mistura (solvente-ligante) para evitar alterações nas propriedades físicas que se deseja medir.

Esse método consiste em colocar um balão cheio de solvente (benzeno, tetracloreto de carbono, ou tricloroetileno) que, aquecido, é evaporado para dentro de um instrumento, onde se encontra o material a ser extraído, que é o ligante. Esse aparelho permite que o vapor suba por um tubo até a sua parte mais alta, entrando em contato com um condensador, que faz com que o solvente precipite sobre o material, lavando-o. Um tubo capilar ligado ao instrumento permite que o solvente circule, lavando a

amostra várias vezes, até que o extrato que circula pelo tubo capilar seja transparente, isto é, não haja mais betume a ser extraído.

Quando analítica e criteriosamente executada, permite que sejam aferidas, com relativa precisão, as propriedades físicas e reológicas do ligante envelhecido, para que assim possam ser quantificadas. A metodologia consiste basicamente na dissolução do ligante em estudo em um solvente (tricloroetileno), e a posterior recuperação do ligante por processos de destilação com injeção de CO₂.

3.12. MAF – Matriz de Agregados Finos

Para avaliar os efeitos do envelhecimento do ligante em uma escala maior foram testadas amostras de Matriz de Agregados Finos (MAF). (Figura 3.16), que foram misturadas e compactadas no Laboratório de Geotecnia da COPPE.



Figura 3.16: Amostras retiradas do corpo de prova da MAF.

3.12.1. Mistura e Compactação

Duas misturas MAFs diferentes foram testadas, ambas com a mesma granulometria, mas uma delas com CAL como filer e a outra com agregado pétreo como filer, foram denominadas de MAF+CAL e MAF+FÍLER, respectivamente. A granulometria das MAFs está apresentada na Tabela 1 e é a mesma que foi definida na pesquisa de Badilla (2016). Este autor seguiu os procedimentos do método de dosagem proposto por Sousa *et al.* (2013), que tem como pontos principais:

- a MAF deve ser constituída por agregados passantes na peneira #16, mantendo-se as mesmas proporções, entre os agregados finos (<#16), que na mistura original. A proporção é calculada pela Equação 3.1

Equação 3.1

$$\text{Porcentagem passante na peneira(\#X)na MAF} = \frac{\text{massa passante na \#X na mistura}}{\text{massa passante na \#16 na mistura}}$$

- para determinar o teor de ligante da MAF, deve-se separar o material da mistura abaixo da #16 e determinar o teor de ligante deste material, a partir de um teste de extração de ligante (forno de ignição, rotarex, etc.)

Os agregados vieram da pedreira Sepetiba e a Cal é do tipo CH-III.

Tabela 3.4: Granulometria das MAFs utilizadas nesta pesquisa.

Peneira	%retida
#30	37,79
#50	13,26
#100	20,67
#200	14,15
Fundo	10,61
Cal / Fíler	3,54

As misturas MAF foram feitas com o CAP 50/70 A no teor de 8,8% em massa. Este teor foi determinado a partir da dosagem realizada por Badilla (2016). Os agregados e o CAP foram misturados manualmente (Figura 3.17). As misturas foram envelhecidas em estufa por 2 h e posteriormente foram moldadas no compactador giratório *Superpave* (Figura 3.18), em corpos de prova (CP) de 150 mm de diâmetro por 8,5 cm de altura. A quantidade de massa necessária para moldar um CP com as dimensões citadas foi calculada a partir da massa específica aparente da mistura (gmb) com 4% de vazios, e, então, adicionada essa massa ao molde. A compactação foi feita até que

não houvesse variação de altura do CP. Foi obtido um CP para cada MAF, já que desta dimensão é possível retirar aproximadamente 35 CPs de 12 mm de diâmetro para os ensaios no reômetro.



Figura 3.17: Mistura manual dos agregados e o CAP 50/70 A para esta pesquisa.



Figura 3.18: CP de MAF moldado no compactador giratório (*Superpave*).

Após a moldagem, serrou-se o topo e a base dos CPs para que estes ficassem com 5 mm de altura (Figura 3.19).



Figura 3.19: Corte topo e base do CP de MAF moldado no compactador giratório.

Deste CP menor extrairam-se os corpos de prova da MAF, com 50 mm de altura e 12 mm de diâmetro, para realização dos ensaios no *Dynamic Shear Rheometer* (DSR). Para essa extração (Figura 3.20) foi utilizada uma broca especial e todo o

processo de extração foi realizado com aplicação contínua de água fria, para evitar o aquecimento excessivo das amostras, conforme técnica desenvolvida no Laboratório de Geotecnia da COPPE.



Figura 3.20: Extração das amostras da MAF para ensaios no DSR.

3.12.2. Envelhecimento

As amostras de MAF foram envelhecidas pelo mesmo procedimento que as amostras de ligantes: 120 h a 90°C tanto na Estufa quanto no Suntest. Sendo que na Estufa as amostras ficaram deitadas (Figura 3.21) na bandeja e para o Suntest as amostras ficaram na posição vertical (Figura 3.22). Esta opção foi feita, pois após envelhecimentos preliminares na Estufa, se observou que as amostras colocadas na posição vertical apresentavam variações no seu diâmetro ao longo da sua extensão cilíndrica.



Figura 3.21: Amostras da MAF na posição horizontal para serem envelhecidas na Estufa.



Figura 3.22: Amostras da MAF na posição vertical para serem envelhecidas no Suntest.

3.12.3. Curva Mestra

Para a construção da curva mestra das MAFs foram realizados ensaios de varredura de frequência nas temperaturas de 25°C, 35°C e 50°C. A amplitude utilizada, em todos os ensaios, foi de 0,0006%, embora alguns autores tenham recomendado amplitudes maiores para este ensaio, na faixa de 0,001% a 0,0065%. (CASTELO BRANCO, 2008; COUTINHO, 2012; NABIZADEH, 2015). O objetivo foi realizar ensaios de varredura de frequência nas três temperaturas, inclusive a 50°C, com a mesma amplitude, assim foi necessário adotar um valor menor de amplitude para garantir que todos os ensaios estariam dentro da zona de viscoelasticidade linear.

As frequências de ensaio variaram de 0,01 Hz a 25 Hz. Foram coletados 10 pontos por década. Com estes dados construíram-se as curvas mestras para cada condição de envelhecimento da MAF.

3.12.4. Varredura Linear de Deformação

Para realizar o ensaio de varredura linear de deformação em MAFs foram necessárias algumas adaptações no método apresentado anteriormente para ligantes e mástiques por se tratar de materiais com características diferentes. De acordo com Coutinho (2012) as MAFs apresentam $|G^*|$ aproximadamente 300 vezes maior se comparados aos CAPs. Este autor observou que, devido à maior rigidez, e pela limitação do torque do equipamento (torque máximo = 0,2 N.m, mesmo que o utilizado nesta dissertação), não é possível submeter a MAF às amplitudes de deformação do método proposto por Hintz. Vale resaltar que mesmo para CAPs os reômetros da TA não tem capacidade de conduzir o procedimento exatamente como especificado, mas os resultados não são substancialmente afetados. (HINTZ, 2013). Então, seguindo as recomendações propostas por Coutinho (2012), aumentou-se o número de aplicações de carga para cada amplitude e utilizaram-se deformações menores, resultando no seguinte procedimento:

- (1) ensaio de varredura de frequência a deformação controlada (0,00065%) na temperatura de 25°C e com frequências variando de 0,02 Hz a 30 Hz;
- (2) ensaio de varredura linear de deformação com aplicação de 150 amplitudes de deformação, variando de 0,00065 % a 0,08% (150 ciclos de aplicação de carga por amplitude), na frequência de 10 Hz e com a temperatura de ensaio de 25°C.



Figura 3.23: Reômetro do Laboratório de Geotecnia da COPPE utilizado para os ensaios de LAS no MAF.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. LIGANTES

Em um primeiro momento as amostras de ligantes sem envelhecimento, modificadas ou não, foram caracterizadas para checar o seu enquadramento com relação às especificações: Brasileira da Resolução de número 19 de 2005 da ANP e a americana Superpave.

Ao longo do projeto as amostras passaram por vários tipos de envelhecimento e todas foram avaliadas química e reologicamente. Nesta etapa do estudo é importante destacar que as reações de oxidação modificam a quantidade relativa das frações do ligante asfáltico (SARA), levando a um aumento da fração asfáltica e ao mesmo tempo a uma redução na fração aromática. A porção de saturados e resinas se mantém constantes. Tal fenômeno aumenta o índice de instabilidade coloidal, promovendo a associação de micelas e aglomerados de asfaltenos deslocando o sistema coloidal para uma estrutura GEL.

O mecanismo das reações de degradação envolve aromatização e condensação das estruturas aromáticas. Entretanto, outras reações podem competir com estas, como a fragmentação, desalquilação e ruptura dos ciclos naftênicos. A maior ou menor susceptibilidade do material asfáltico a cada uma dessas reações vai depender do petróleo de origem do CAP, do processo de refino e do tipo de envelhecimento ao qual o material foi exposto. As técnicas utilizadas para avaliar as amostras deste estudo foram capazes de identificar as mudanças ocorridas, mas fica claro que algumas técnicas são mais sensíveis que outras dependendo do tipo de modificação que se queira observar.

De maneira geral, as amostras, independente da técnica utilizada para avaliar o nível de envelhecimento, apresentaram um comportamento coerente com o esperado. O ensaio de Bomba Rotatória, proposto como inovação, foi capaz de ranquear as amostras com relação à sua estabilidade aos processos oxidativos.

Para caracterizar e avaliar as influências da origem do ligante, do tipo de envelhecimento, de aditivos antioxidantes e do fíler mineral nas questões reológicas, foram utilizadas ferramentas como curva mestra, ensaio de fluência e varredura linear de amplitude com o uso de um reômetro de cisalhamento dinâmico. Nesta etapa pode-se estimar o comportamento das amostras em situações de dano por fadiga e deformação permanente.

Para se conhecer a influência do filer durante o processo oxidativo, duas amostras de CAP A foram modificadas com 20% de filer Granito e 20% de Cal Hidratada para serem envelhecidas na Estufa (ES) e no Suntest (ST) e depois avaliadas reologicamente.

Finalmente, para uma aproximação mais fina e como etapa intermediária para prever o comportamento da Mistura Asfáltica Completa (MAC), fez-se um estudo inicial de envelhecimento com MAF (Matriz de Agregados Finos), motivado pelo fato de que o dano por fadiga, ocasionado na MAC, inicia-se na parte fina da mistura. As amostras de MAF sofreram degradação térmica (estufa) e por luz (ST) para serem avaliadas nos ensaios de curva mestra e estimativa de tolerância ao dano.

Nos próximos itens serão apresentados os resultados obtidos no programa experimental desta pesquisa com as análises pertinentes que embasaram as conclusões finais.

4.1.1. Especificação Brasileira

Todas as amostras, incluindo as modificadas por lignina, atenderam aos requisitos que compõe a Especificação Brasileira.

Nos resultados apresentados nas Tabela 4.1 e Tabela 4.2 pode-se observar que nos ensaios de penetração a 25°C, as amostras de CAP A e B que receberam a lignina como antioxidante aumentaram a consistência final da mistura ligante/aditivo, o que pode ser confirmado pelos valores mais altos dos ensaios de viscosidade, porém tal fato não inviabiliza a sua classificação como ligante rodoviário.

A variação de massa no ensaio de envelhecimento a curto prazo, RTFOT, para todas as amostras, atende aos limites da especificação.

Mesmo com aumento da consistência, as amostras mantiveram sua capacidade de alongamento e continuaram atendendo ao que preconiza a especificação brasileira para o ensaio de ductilidade.

Tabela 4.1: Ensaio da Especificação Brasileira para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP 50/70 A

Ensaio	Unidade	2014-005650-55	2014-005651-36	2014-007559-38
Classificação de Origem		Puro	1,5% Lignina Comercial	15% Lignina 2G
Origem		CAP 50/70 A	CAP 50/70 A	CAP 50/70 A
Amostra Original				
Penetração @ 15°C	1/10 mm			
Penetração @ 25°C	1/10 mm	55	49	49
Penetração @ 35°C	1/10 mm			
Ponto de Amolecimento	°C	50	49,8	50,2
IST		-0,97	-1,29	-1,19
Viscosidade Dinâmica 60°C	P	1806	1908	2601
Viscosidade Brookfield 60°C	cP	163 000	272 000	484 000
Viscosidade Brookfield 135°C	cP	310,0	335	405,8
Viscosidade Brookfield 150°C	cP	157,5	167,5	204,4
Viscosidade Brookfield 177°C	cP	58,0	60,6	73,8
Ductilidade	cm	> 100	>100	>100
RTFOT a 163°C, 85 min				
Varição de massa	%massa	(-) 0,032	(-) 0,0623	(-) 0,0712
Penetração @ 25°C	1/10 mm	34	37	37
Penetração Retida	%	62	76	76
Ponto de Amolecimento	°C	52,8	52,5	53,8
Aumento do Ponto de Amolecimento	°C	2,8	2,7	3,6
Ductilidade após RTFOT	cm	>100	>100	>100
ANP	-	50/70	50/70	50/70

Tabela 4.2: Ensaio da Especificação Brasileira para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP 50/70 B

Ensaio	Unidade	2014-005353-00	2014-005649-11	2014-006864-30
Classificação de Origem		Puro	1,5% Lignina Comercial	15% Lignina 2G
Origem		CAP 50/70 B	CAP 50/70 B	CAP 50/70 B
Amostra Original				
Penetração @ 15°C	1/10 mm	-	-	
Penetração @ 25°C	1/10 mm	55	48	52
Penetração @ 35°C	1/10 mm	-	-	
Ponto de Amolecimento	°C	50,1	51,0	50,9
IST		-0,95	-1,04	-0,88
Viscosidade Dinâmica 60°C	P	2722	2983	3041
Viscosidade Brookfield 60°C	cP	-	441 000	39 0333
Viscosidade Brookfield 135°C	cP	387,8	407,5	391,7
Viscosidade Brookfield 150°C	cP	181,9	196,3	193,3
Viscosidade Brookfield 177°C	cP	68,2	68,9	68,4
Ductilidade	cm	>100	>100	-
RTFOT a 163°C, 85 min				
Varição de massa	%massa	(-) 0,2978	(-) 0,374	(-) 0,243
Penetração @ 25°C	1/10 mm	33	32	34
Penetração Retida	%	60	67	65
Ponto de Amolecimento	°C	55,8	56,8	56,2
Aumento do Ponto de Amolecimento	°C	5,7	5,8	5,3
Ductilidade após RTFOT	cm	>100	>100	> 100
ANP	-	50/70	50/70	50/70

4.1.2. Especificação Americana – *SUPERPAVE*

Para os ensaios da Especificação Americana – *Superpave*, o grau de desempenho das amostras aditivadas do CAP B sofreram uma redução na faixa de temperatura mais baixa de trabalho passando de um PG 64 – 22 para um PG 64 – 16, o que é explicado pelo enrijecimento da amostra após a adição dos compostos fenólicos como aditivos.

Com relação à classificação dada pelo ensaio MSCR, de acordo com o volume de tráfego, as amostras puras e aditivadas do CAP B apresentaram valores de Jnr 3200 Pa a 64°C compatíveis com tráfego padrão. Já o CAP A também apresentou desempenho para tráfego padrão, só que em temperatura inferior, com Jnr 3200 Pa a 58°C e apenas o CAP 50/70 A com 15% de Lignina 2G é compatível com tráfego de veículos pesado.

Tabela 4.3: Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP A.

Ensaio	Unidade	2014-005650-55				2014-005651-36				2014-007559-38			
Classificação de Origem		CAP 50/70				1,5% Lignina Comercial				15% Lignina 2G			
Origem		CAP 50/70 A				CAP 50/70 A				CAP 50/70 A			
Amostra Original													
Viscosidade Brookfield 135°C	cP	310,0				335,0				405,8			
Cisalhamento Dinâmico Deformação Permanente	-	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa
		58	2,802	87,42	2,805	58	2,564	87,76	2,566	58	3,536	87,51	3,540
		64	1,201	88,35	1,201	64	1,139	88,59	1,139	64	1,515	88,44	1,516
		70	0,5529	89,04	0,553	70	0,5338	89,19	0,534	70	0,6918	89,11	0,692
True Grade	°	65,50				65,13				67,21			
RTFOT a 163°C, 85 min													
Varição de massa	%massa	(-) 0,0320				(-) 0,0623				(-) 0,0712			
Cisalhamento Dinâmico Deformação Permanente	-	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa
		58	4,32	4,33	86,140	58	4,31	85,92	4,321	58	5,683	85,89	5,698
		64	1,88	1,88	87,340	64	1,946	87,18	1,949	64	2,436	87,17	2,439
		70	-	-	-	70	-	-	-	70	1,088	88,22	1,088
True Grade		62,9				63,09				64,85			

Tabela 4.4: Continuação dos Ensaios da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos do CAP 50/70 A

Ensaio	Unidade	2014-005650-55				2014-005651-36				2014-007559-38			
Classificação de Origem		Puro				1,5% Lignina Comercial				15% Lignina 2G			
Origem		CAP 50/70 A				CAP 50/70 A				CAP 50/70 A			
MSCR @ 58°C		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %	
%Rec	%	2,759	1,072	61,15		2,454	1,028	58,11		2,863	1,164	59,35	
Jnr	kPa-1	1,91	2,01	4,9		1,937	2,026	4,563		1,609	1,671	3,835	
MSCR @ 64°C		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %	
%Rec	%	1,037	-0,084	108,1		0,8274	-0,08178	109,9		1,032	0,03089	97,01	
Jnr	kPa-1	4,71	5,04	6,9		4,737	5,042	6,446		3,955	4,203	6,29	
PAV, 100°C, 20 h													
Cisalhamento Dinâmico Fadiga	-	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa
		31	1409	63,42	1260	31	1409	63,42	1260	31	-	-	-
		28	2634	59,27	2264	28	2634	59,27	2264	28	-	-	-
		25	4732	54,86	3878	25	4732	54,86	3878	25	6005	56,21	4991
		22	8227	59,39	6338	22	8227	59,39	6338	22	10780	51,33	8418
True Grade		23,45				23,19				24,99			
BBR	-	T (°C)	S (MPa)	m		T (°C)	S (MPa)	m		T (°C)	S (MPa)	m	
S – Módulo de Rigidez		-12	351	0,308		-12	344	0,306		-12	377	0,309	
m – coef. Relaxação		-6	156	0,360		-6	157	0,385		-6	161	0,395	
PG MSCR	-	58S				58S				58H			
PG		64 – 16				64 – 16				64 – 16			

Tabela 4.5: Ensaio da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos nas amostras do CAP B

Ensaio	Unidade	2014-005353-00				2014-005649-11				2014-006864-30			
Classificação de Origem		CAP 50/70				1,5% Lignina comercial				15% Lignina 2G			
Origem		CAP 50/70 B				CAP 50/70 B				CAP 50/70 B			
Origem													
Amostra Original													
Viscosidade Brookfield 135°C	cP	387,8				407,5				391,7			
Cisalhamento Dinâmico Deformação Permanente	-	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa
		58	4,178	82,86	4,187	58	4,347	86,24	4,357	58	5,182	85,34	5,199
		64	1,801	87,53	1,802	64	1,87	87,49	1,872	64	2,29	86,78	2,294
		70	0,8234	88,49	0,8237	70	0,8523	88,47	0,8526	70	1,055	87,89	1,056
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	76	0,5154	88,66
True Grade		68,5				68,8				70,6			
RTFOT a 163°C, 85 min													
Varição de massa	%massa	(-) 0,2978				(-) 0,374				(-) 0,243			
Cisalhamento Dinâmico Deformação Permanente	-	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*/senδ kPa
		58	9,05	82,62	9,12	58	10,45	82,3	10,54	58	9,58	82,7	9,66
		64	3,94	84,62	3,95	64	4,45	84,39	4,45	64	4,06	84,68	4,08
		70	1,77	86,29	1,77	70	1,92	86,11	1,97	70	1,82	86,31	1,82
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
True Grade		68,4				69,2				68,6			

Tabela 4.6: Continuação dos Ensaios da Especificação Americana por Desempenho para Ligantes Asfálticos do CAP 50/70 B

Ensaio	Unidade	2014-005353-00				2014-005649-11				2014-006864-30			
Classificação de Origem		CAP 50/70				1,5% Lignina Comercial				15% Lignina 2G			
Origem		CAP 50/70 B				CAP 50/70 B				CAP 50/70 B			
MSCR @ 58°C		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %	
%Rec	%	6,265	3,782	39,64		6,819	4,122	39,55		6,6446	3,64	43,53	
Jnr	kPa-1	0,90	0,94	5,4		0,86	0,90	5,4		0,96	1,01	5,5	
MSCR @ 64°C		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %	
%Rec	%	2,831	1,05	62,92		3,393	1,161	65,79		3,149	1,02	67,59	
Jnr	kPa-1	2,26	2,42	6,8		2,15	2,31	7,5		2,35	2,51	6,8	
MSCR @ 70°C		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %		100 Pa	3200 Pa	Dif; %	
%Rec	%	–	–	–		–	–	–		–	–	–	
Jnr	kPa-1	–	–	–		–	–	–		–	–	–	
PAV, 100°C, 20 h													
Cisalhamento Dinâmico Fadiga	–	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa	T (°C)	G* (kPa)	δ (°)	G*senδ kPa
						31	3,13E+03	56,05	2600				
		28	4,44E+03	53,86	3586	28	5,20E+03	52,73	4141	28	4155	54,21	3371
		25	7,47E+03	50,2	5738	25	8,56E+03	49,22	6479	25	7023	50,53	5422
		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
True Grade		25,88				26,72				25,51			
BBR		T (°C)	S (Mpa)	m		T (°C)	S (Mpa)	m		T (°C)	S (Mpa)	m	
S – Módulo de Rigidez	–	-12	299	0,306		-6	177	0,383		-6	155	0,382	
m – coef. Relaxação		–	–	–		-12	353	0,301		-12	318	0,316	
PG MSCR	–	64S				64S				64S			
		64 – 22				64 – 16				64 – 16			

4.1.3. Caracterização Elementar

Os CAPs A e B foram caracterizados com relação à presença de metais em sua composição por duas técnicas distintas, a saber: Fluorescência de Raio X e Espectrometria de Absorção Atômica.

Na determinação por Fluorescência de Raio X (Tabela 4.7) tem-se um panorama dos principais elementos metálicos da tabela periódica dos ligantes da CAP 50/70 A e CAP50/70 B.

Tabela 4.7: Determinação de metais por Fluorescência de Raio X nos CAP's CAP 50/70 A e CAP 50/70 B.

Analito	CAP 50/70 A	CAP 50/70 B	Unidade
Si	6	<5	mg/kg
P	41	30	mg/kg
S	1,2	1	%
Cl	<5	<5	mg/kg
Ca	24	7	mg/kg
Mn	<2	<2	mg/kg
Fe	23	13	mg/kg
Cu	3	<1	mg/kg
Zn	2	<1	mg/kg
Ba	<5	9	mg/kg
Pb	<2	<2	mg/kg

Na Tabela 4.8 estão os teores dos metais Níquel e Vanádio presentes nas amostras destes CAP, determinados por Espectrometria de Absorção Atômica. Pelo fato de que estes dois metais merecem especial atenção na participação do processo de envelhecimento na figura das porfirinas, esta técnica foi recomendada como a mais precisa e segura no estudo de envelhecimento.

Tabela 4.8: Determinação de Ni e V por Espectroscopia de Absorção Atômica nos CAP's A e B

Analito	CAP 50/70 A	CAP 50/70 B	Unidade
Ni	36	54	mg/kg
V	47	70	mg/kg

4.1.4. Infravermelho

As mudanças ocorridas na banda de carbonila dos espectros das amostras envelhecidas podem ser utilizadas como uma medida do grau de oxidação das amostras tanto envelhecidas por radiação ultravioleta como também por calor. Os resultados das avaliações dos ligantes puros e aditivados com as ligninas antes e após os procedimentos de envelhecimento Suntest (ST) e Estufa (ES) estão na Tabela 4.9.

As amostras expostas à radiação ultravioleta têm uma banda de carbonila mais intensa em 1.700 cm^{-1} do que aquelas apenas expostas ao calor. A razão é que há mais grupamentos de compostos carbonilados gerados durante o processo degradativo por exposição a luz solar. Dentre os compostos carbonilados estão as cetonas, aldeídos que são formados durante o envelhecimento. O ácido carboxílico já ocorre naturalmente no ligante, porém o seu teor é aumentado durante a degradação do material.

Os ligantes asfálticos modificados com as ligninas, Comercial (C) e 2G, foram mais resistentes aos processos degradativos do que as amostras puras (Tabela 4.9). Neste caso a lignina Comercial atuou como esperado, e a novidade fica por conta da atuação da lignina 2G que conseguiu segurar o avanço das reações de degradação mesmo não tendo nenhum tipo de beneficiamento, sendo utilizada no estado em que foi retirada do processo de produção do etanol 2G. Tal fato foi a motivação deste estudo: realizar um trabalho com um material classificado como passivo ambiental.

Tabela 4.9: Resultados dos Índices de Carbonila (Ic) das amostras de ligante desta pesquisa.

Amostra	Índice de Carbonila – 1700 cm ⁻¹		
	Virgem	UV	Estufa
CAP 50/70 A Puro	Não observado	8,5	6,5
CAP 50/70 A 1.5% Lignina C	Não observado	6,5	4,8
CAP 50/70 A 15% Lignina 2G	Não observado	5,5	5,1
CAP 50/70 B Puro	Não observado	10,0	5,1
CAP 50/70 B 1,5% Lignina C	Não observado	5,3	3,6
CAP 50/70 B 15% Lignina 2G	Não observado	7,0	4,5

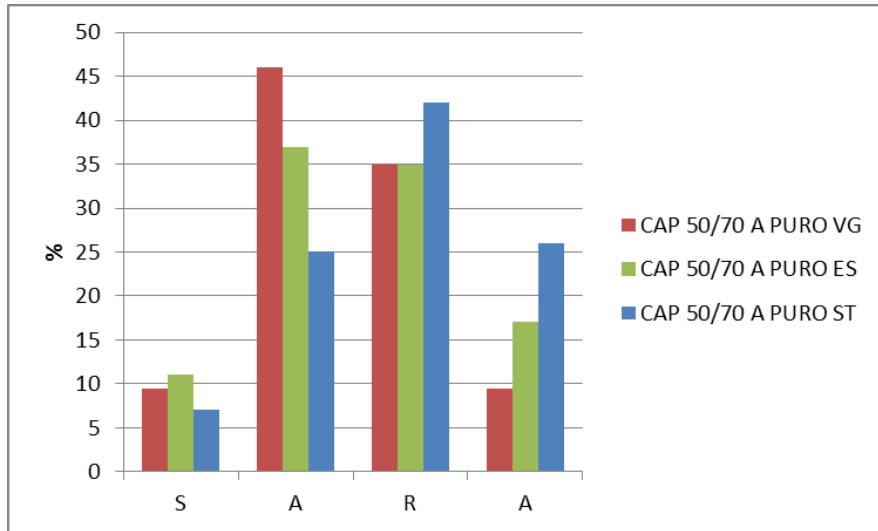
4.1.5. SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)

O efeito do envelhecimento na composição química dos ligantes asfálticos desta pesquisa, puros e aditivados por lignina, foi estudado neste trabalho utilizando a técnica TLC-FID. Neste procedimento quatro frações genéricas nomeadas como Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) e Asfaltenos (A) foram determinadas e estão na Tabela 4.10.

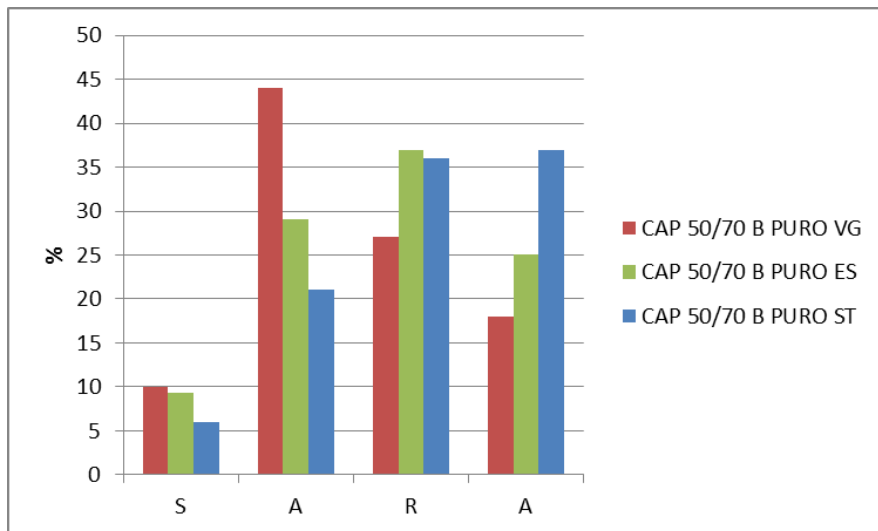
Tabela 4.10: Valores obtidos pelo SARA para os ligantes desta pesquisa.

Amostras	SARA														
	Virgem					UV					Estufa				
	S	A	R	A	I _c	S	A	R	A	I _c	S	A	R	A	I _c
CAP 50/70 A PURO	9,5	46	35	9,5	0,23	7,0	25	42	26	0,49	11	37	35	17	0,39
CAP 50/70 A Lignina 1,5% C	4,5	40	43	12	0,20	4,0	32	38	26	0,43	9,3	29	46	16	0,34
CAP 50/70 A Lignina 15% 2G	10	39	37	13	0,30	8,2	29	42	20	0,40	8,0	33	40	19	0,37
CAP 50/70 B PURO	10	44	27	18	0,39	6,0	21	36	37	0,75	9,3	29	37	25	0,52
CAP 50/70 B Lignina 1,5% C	10	37	34	19	0,41	8,0	23	36	33	0,70	8,5	31	35	25	0,51
CAP 50/70 B Lignina 15% 2G	6,7	35	36	22	0,40	6,4	25	41	28	0,52	8,0	33	37	22	0,43

Durante esta pesquisa foi observado que qualquer tipo de envelhecimento reduz a fração aromática e ao mesmo tempo aumenta o conteúdo de resinas e asfaltenos. Mostra-se nas figuras seguintes (Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3) que os saturados, entretanto, apresentam mudanças apenas sutis devido à sua natureza inerte.

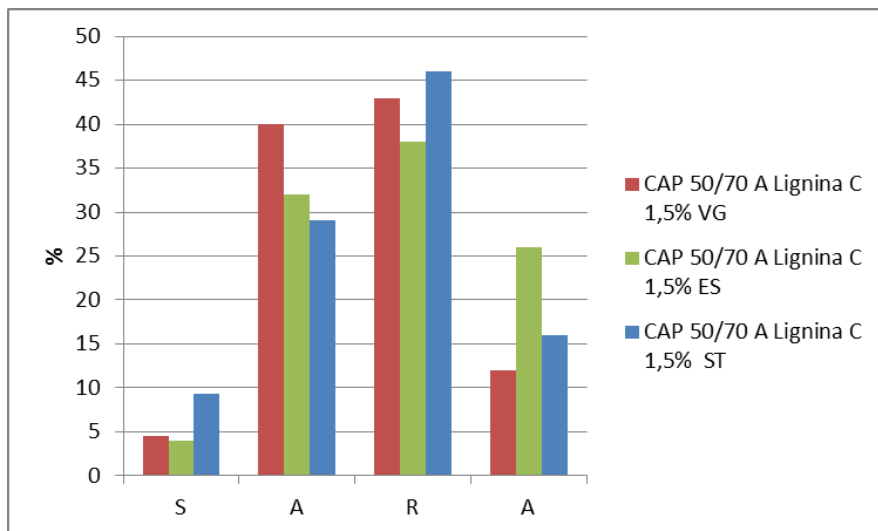


(1)

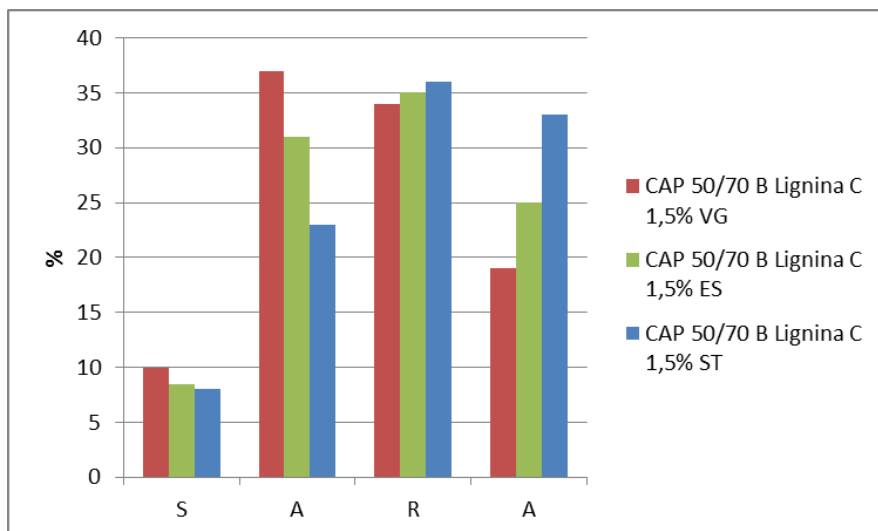


(2)

Figura 4.1: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) Puro Virgem e envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST)

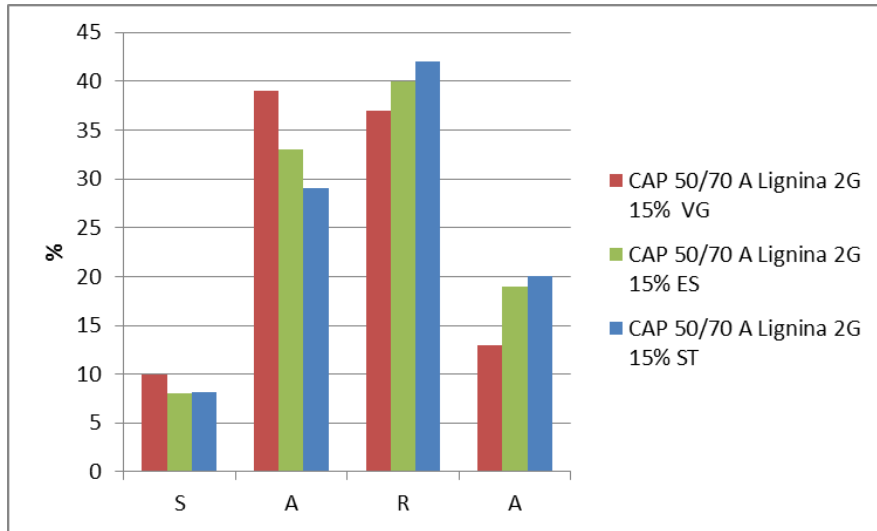


(1)

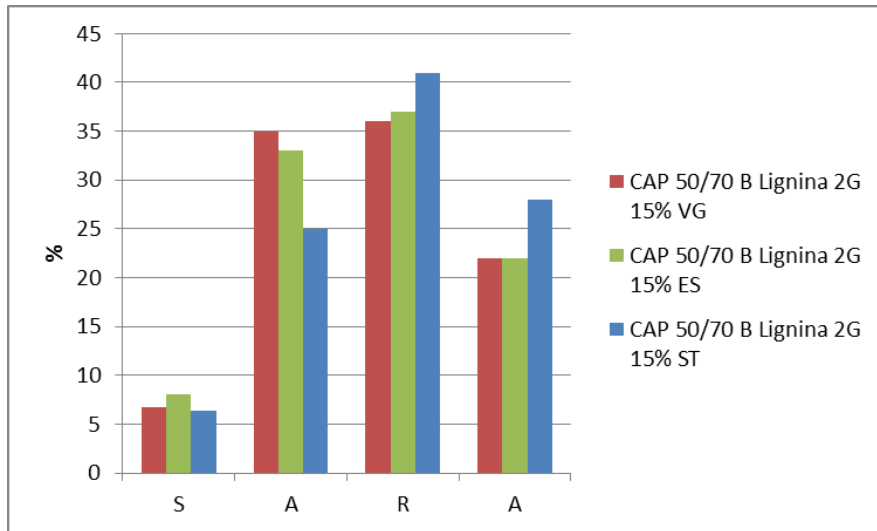


(2)

Figura 4.2: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) 1,5% de Lignina Comercial (C) Virgem e Envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST).



(1)



(2)

Figura 4.3: Comparação do SARA entre as amostras de CAP A (1) e B (2) 15% de Lignina 2G Virgem e envelhecido na Estufa (ES) e Suntest (ST)

Ao comparar a instabilidade coloidal (I_c) entre as amostras de CAP A e B (Figura 4.4) nota-se a influência positiva da presença da lignina Comercial e 2G durante o processo degradativo. Em todos os tipos de envelhecimento as amostras puras apresentaram valores de I_c maiores que seus pares aditivados. Além disso, fica evidente que o CAP B,

obtido pela mistura entre o resíduo asfáltico e um diluente, é mais suscetível aos processos de envelhecimento. O único ponto que não seguiu essa tendência foi o CAP A aditivado com a lignina 2G virgem. Como este antioxidante fenólico é um rejeito do processo de produção de etanol de segunda geração (2G) utilizado sem nenhum beneficiamento e a amostra ainda não foi exposta a nenhum tipo de envelhecimento, é provável que o aumento do Ic seja devido a interação química entre o ligante asfáltico e algum material contido no rejeito.

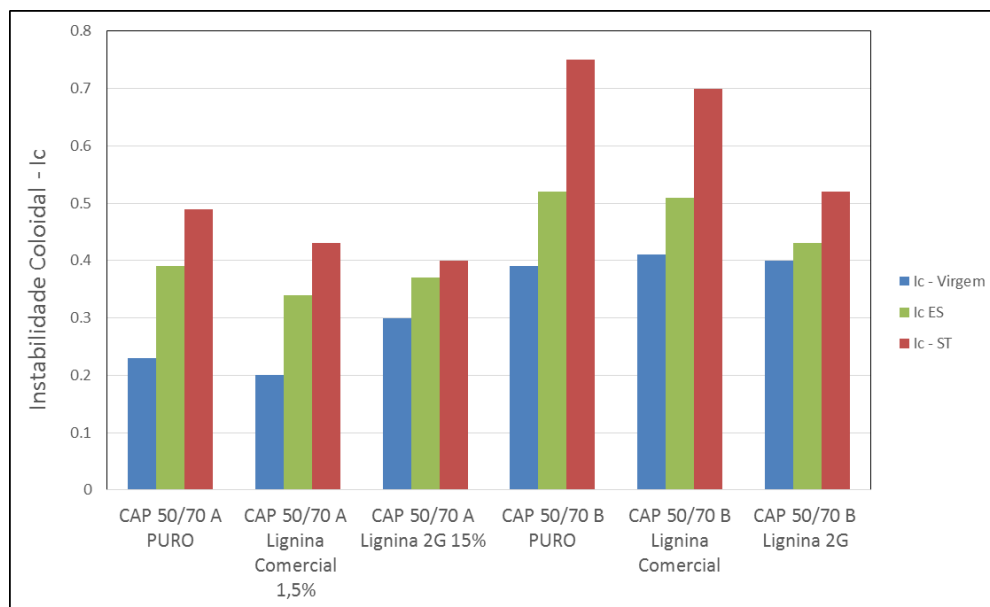


Figura 4.4: Comparação da Instabilidade Coloidal entre as amostras virgens e envelhecidas na Estufa (ES) e Suntest (ST)

Independentemente do tipo de envelhecimento, fica claro que a Instabilidade Coloidal aumentou para todas as amostras envelhecidas pelo deslocamento das famílias de aromáticos e resinas para a formação de asfaltenos. Os aditivos envolvidos atuaram retardando o grau de degradação do material.

4.1.6. GPC (*Gel Permeation Chromatography*)

A distribuição de tamanho molecular pode ter um efeito significativo nas propriedades do ligante asfáltico como viscosidade, penetração e susceptibilidade térmica. A classificação baseada em distribuição do tamanho molecular é considerada efetiva na análise dos processos de envelhecimento em cimentos asfálticos devido à sua relação com a consistência do material. O modo como as moléculas estão distribuídas por seu tamanho fornece informações importantes de quais frações são realmente afetadas pelo envelhecimento. As frações de Alto Massa Molar (AMM) têm a tendência de aumentar após o envelhecimento e tal fato provoca o aumento da viscosidade do material envelhecido.

Os resultados apresentados na Tabela 4.11, mostram a fração de AMM aumentando para todas as amostras envelhecidas, porém para as amostras aditivadas o aumento foi menor.

Tabela 4.11: Resultados do ensaio de distribuição de massa molar (GPC) para as amostras de ligantes puros e aditivados desta pesquisa.

Amostra	GPC - % de área do cromatograma								
	Virgem			UV			Estufa		
	AMM	MMM	BMM	AMM	MMM	BMM	AMM	MMM	BMM
CAP 50/70 A PURO	6,70	74,08	19,22	16,00	71,00	13,00	5,10	82,35	12,55
CAP 50/70 A Lignina Comercial 1,5%	4,43	82,77	12,79	11,00	73,00	16,00	4,83	86,06	9,13
CAP 50/70 A Lignina 2G 15%	6,46	73,66	19,88	8,00	73,00	17,00	7,96	78,70	13,33
CAP 50/70 B PURO	8,51	64,54	26,95	15,00	61,00	24,00	7,75	69,62	22,63
CAP 50/70 B Lignina Comercial 1,5%	5,88	68,48	25,64	13,00	65,00	22,00	8,44	67,59	23,97
CAP 50/70 B Lignina 2G 15%	6,58	66,27	27,15	12,31	70,04	17,66	8,20	67,77	24,03

A partir da Figura 4.5 é observado, de forma mais nítida, que a distribuição de peso molecular é deslocada para a faixa de APM mais intensamente nas amostras expostas à radiação ultravioleta (UV) e que existe uma influência dos aditivos fenólicos (lignina) reduzindo a intensidade de formação de compostos com maior massa molar.

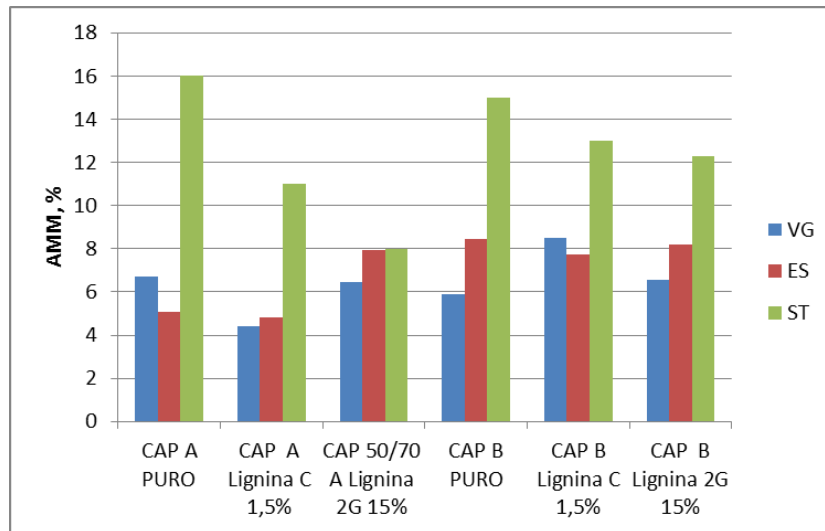


Figura 4.5: Distribuição dos percentuais de Alto Massa Molar (AMM)

As frações de Média Massa Molar (MMM) não apresentam variações significativas e são produzidas no envelhecimento por estufa (ES) ou consumidas no procedimento de ultravioleta (ST) de forma discreta. A Figura 4.6 comprova o caráter praticamente inerte desta fração, nos dois tipos de simulação do envelhecimento.

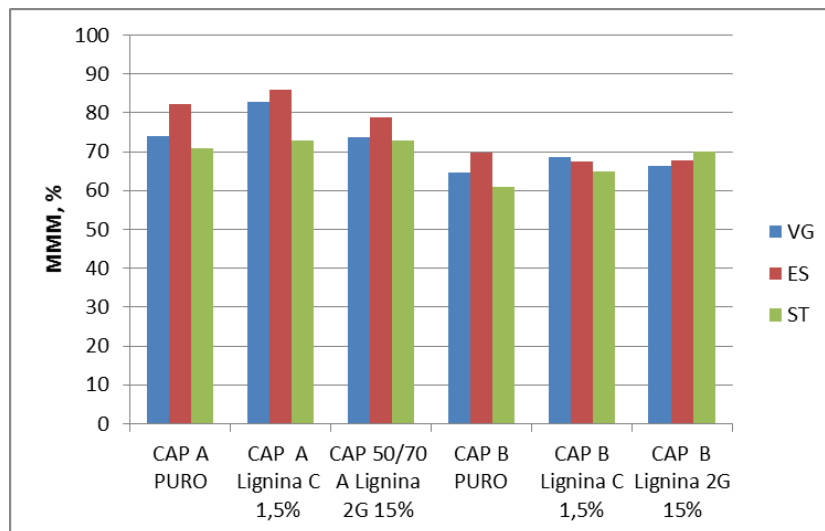


Figura 4.6: Distribuição dos percentuais de Média Massa Molar (MMM) dos ligantes desta pesquisa

A fração de Baixa Massa Molar (BMM) é mais consumida diante dos processos degradativos utilizados (Figura 4.7). A exceção foi a amostra de CAP 50/70 A com lignina comercial que após o envelhecimento por UV aumentou seu teor. É possível que este tipo de CAP tenha uma interação química diferenciada com a lignina comercial, visto que no resultado do SARA desta mesma amostra (Figura 4.2) observa-se uma tendência totalmente isolada do aumento de saturados após o envelhecimento por UV (ST).

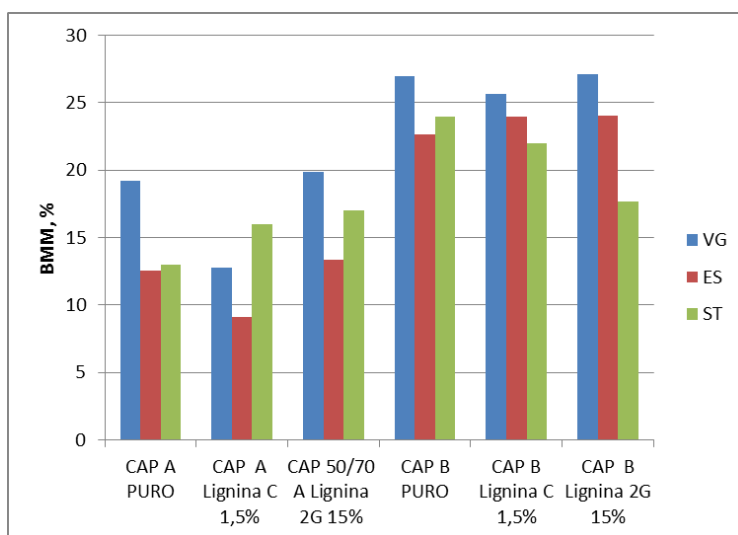


Figura 4.7: Distribuição dos percentuais de Baixa Massa Molar (BMM) dos ligantes desta pesquisa.

4.1.7. RMN (Ressonância Magnética Nuclear)

Utilizando a técnica de espectroscopia no RMN para ^{13}C é possível obter informações em termos de parâmetros estruturais do ligante como Carbonos aromáticos (Car), Carbonos aromáticos protonados (Car-H), Carbonos aromáticos alquil substituídos (Car-alk), e finalmente Carbonos alifáticos (Csat). Já para os espectros de Hidrogênio (^1H) é possível identificar os Hidrogênios aromáticos (Har), os Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição α com relação a anéis aromáticos (Halfa), os Hidrogênios ligados a carbonos saturados na posição γ com relação ao anel aromático (Hgama) e finalmente os hidrogênios de metilas parafínicas e metilas na posição sigma (δ), ou além disso, os removidos de um anel aromático (Hsat). Todos os tipos de carbonos e hidrogênios podem ser obtidos da integração de cada espectro em uma região específica.

Devido à composição da lignina, rica em muitos grupos funcionais, como por exemplo, grupamento fenólico e metóxi, a adição de 15% em massa da lignina 2G no cimento asfáltico deve levar a um aumento tanto de Carbono (Car) como de Hidrogênio (Har) aromático com um pico discreto da metoxila que aparece perto de 56 mg/kg e 3,6 mg/kg nos espectros de ^{13}C e ^1H respectivamente.

Apesar do uso do clorofórmio deuterado como solvente para as análises de RMN, foi possível observar o sinal característico das metoxilas presentes na fração da lignina, provavelmente devido às partes aromáticas e polares que têm importante participação na estabilização da fração de menor massa molar evitando assim, segregação da fase.

A Figura 4.8 representa o espectro RMN de ^1H do CAP 50/70 B aditivado com 15% em peso de lignina 2G. O sinal da metoxila está discreto mas pode ser identificado na região de 3,6 mg/kg. O esperado é que a estrutura química da lignina não mude de forma significativa ao longo do processo de envelhecimento, deste modo será razoável assumir que a média das mudanças estruturais dos parâmetros de RMN pertençam às frações do cimento asfáltico.

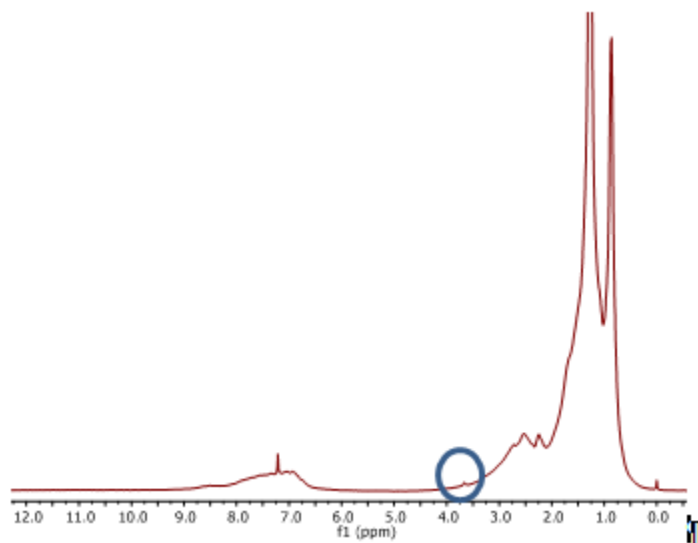


Figura 4.8: Espectro de RMN ¹H com discreta identificação do grupo metoxilado do CAP 50/70B com 15% de lignina 2G desta pesquisa.

Deve ser observado que tanto o Har quanto o Car das análises por RMN fornecem informações químicas essencialmente diferentes das fornecidas pelo ensaio de TLC-FID (SARA). Os resultados da análise de ressonância são suportados em uma média do conteúdo das cadeias aromáticas e o SARA é um método cromatográfico que divide a amostra em quatro frações com diferentes polaridades e solubilidades.

Os resultados de ¹³C para as amostras envelhecidas por radiação ultravioleta e por estufa estão representados na Tabela 4.12. Nestes dados pode-se observar que independente do tipo de processo degradativo o comportamento das amostras segue uma tendência relacionada ao tipo de processo de refino para obtenção do cimento asfáltico. Por exemplo, o teor de carbono aromático para as amostras da CAP 50/70A, que foram obtidas por destilação direta diminui, enquanto que para as amostras da CAP 50/70B, que foram obtidas por diluição de resíduo de desasfaltação, este teor aumenta. E toda essa movimentação ocorre independente do tipo de envelhecimento e da aditivação. Assim, nota-se a influência do processo de obtenção do cimento asfáltico no comportamento do ligante asfáltico frente ao envelhecimento. Para os teores de Carbono saturados o CAP 50/70A reforça sua tendência de menor susceptibilidade ao processo degradativo, visto

que, mesmo após a exposição ao processo de envelhecimento mais severo, que é a radiação UV-VIS ocorre, ainda assim, um aumento do seu teor de carbonos saturados indo de encontro a lógica do envelhecimento que é aumento do teor de carbonos aromáticos devido às reações de aromatização e condensação que ocorrem durante este processo.

Os resultados dos espectros de ressonância magnética nuclear para ^1H (Tabela 4.13) confirmam os dados da ressonância para ^{13}C . As amostras de CAP 50/70A possuem menor formação de hidrogênios aromáticos e aumentam o seu teor de hidrogênios saturados após o processo de envelhecimento. Esta resistência ao envelhecimento é confirmada quando se observa o deslocamento do teor de hidrogênio alfa das amostras de CAP 50/70A e B. Neste parâmetro quanto menor for o teor de hidrogênio alfa da amostra após o envelhecimento maior será o seu nível de degradação, pois o hidrogênio alfa está em uma posição lábil com relação ao anel aromático, ou seja, será o elemento mais fácil de ser retirado durante a reação de oxidação da amostra.

Tabela 4.12: Resultados de ^{13}C para as amostras de CAP 50/70A e B, puros e aditivados, desta pesquisa.

Amostra	^{13}C Ressonância Magnética Nuclear											
	Virgem				UV				Estufa			
	Car	Car-H	Car-alq	Csat	Car	Car-H	Car-alk	Csat	Car	Car-H	Car-alq	Csat
CAP 50/70 A PURO	30,1	10,4	11,7	69,9	24,5	11,7	7,1	75,5	29,2	9,7	9,2	70,8
CAP 50/70 A Lignina C 1,5%	30,2	10,4	11,9	69,8	31,6	8,5	10,3	68,4	29,0	9,5	6,6	71,0
CAP 50/70 A Lignina 2G 15%	30,3	10,5	12,4	69,7	28,2	10,2	5,7	71,8	27,2	9,7	5,9	72,8
CAP 50/70 B PURO	31,3	11,1	9,3	68,7	35,3	11,8	11,0	64,8	32	12,3	11,1	68,0
CAP 50/70 B Lignina C1,5%	34,8	10,9	12,1	65,2	40,1	11,7	13,6	60,0	32,5	12,3	12,0	67,5
CAP 50/70 B Lignina 2G 15%	32,7	11,0	12,2	67,3	32,1	10,2	8,6	67,9	33,1	9,8	9,2	66,9

Tabela 4.13: Resultados de ^1H para as amostras de CAP 50/70A e B, puros e aditivados, desta pesquisa.

Amostra	^1H Ressonância Magnética Nuclear											
	Virgem				UV				Estufa			
	Har	Halfa	Hgama	Hsat	Har	Halfa	Hgama	Hsat	Har	Halfa	Hgama	Hsat
CAP 50/70A PURO	6,1	12,7	20,9	93,9	6,7	10,2	21,9	93,3	5,7	12,1	20,0	94,3
CAP 50/70A Lignina Comercial 1,5%	6,2	13,6	20,8	93,8	5,1	12,5	21,0	94,9	5,6	10,8	21,7	94,4
CAP 50/70 A Lignina 2G 15%	6,2	11,9	22,0	93,8	5,9	11,8	20,1	94,1	5,6	12,9	19,4	94,4
CAP 50/70 B PURO	6,6	14,3	20,7	93,4	7,1	11,7	22,8	92,9	7,3	12,5	21,8	92,7
CAP 50/70 B Lignina Comercial	6,6	14,3	20,7	93,4	7,3	11,8	23,1	92,7	7,3	12,5	21,4	92,7
CAP 50/70 B Lignina 2G	6,6	13,9	21,3	93,4	6,1	12,0	22,0	93,9	5,9	13,4	21,0	94,1

4.1.8. Parâmetro de Heithaus – *Automatic Flocculation Test (ATF)*

Para compreender melhor a questão da compatibilidade interna dos CAPs diante dos diferentes tipos de envelhecimento foi realizado nas amostras puras dos CAPs 50/70A e 50/70B o ensaio de caracterização da dispersão de asfaltenos por meio da titulação turbidimétrica automática. Este método, cujo conceito químico foi apresentado pela primeira vez por Heithaus em 1962, se baseia na turbidimetria que tem por princípio monitorar, com o uso de um espectrofotômetro UV-VIS, a redução da transmitância de luz em um meio devido a precipitação de partículas. Este ensaio não se aplicou às amostras que continham material particulado como as aditivadas com lignina e mástique, pois além

da questão de que o material particulado poderia bloquear a circulação da solução no equipamento, a parte ótica poderia sofrer influência das partículas maiores.

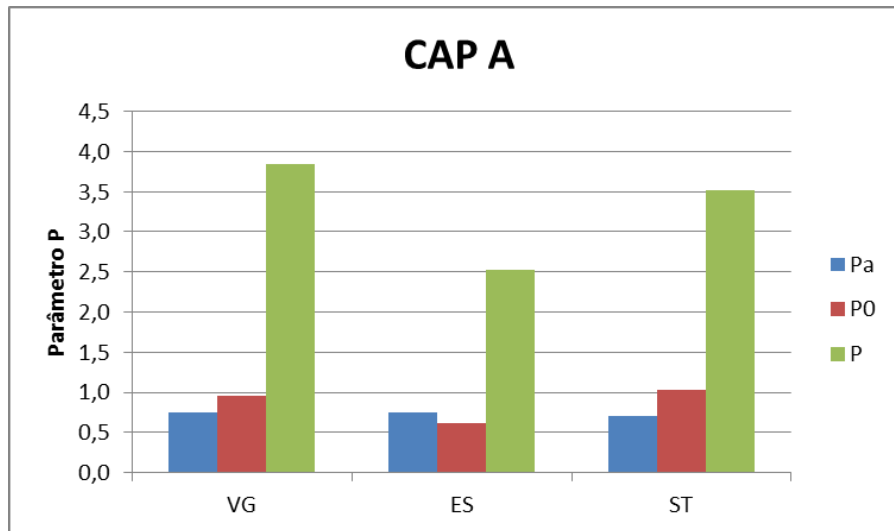
Neste ensaio são determinados três parâmetros relacionados com o estado de peptização dos asfaltenos. Todas essas propriedades irão sofrer influência do tamanho e forma do material disperso no meio coloidal. O parâmetro p_a , definido como a peptibilidade dos asfaltenos indica o poder de solubilidade dos asfaltenos no meio maltênico. Já o parâmetro p_0 está relacionado com o poder de solubilização dos maltenos e por último o estado coloidal representado pelo parâmetro P e conhecido como compatibilidade de Heithaus.

A Tabela 4.14 apresenta os resultados de p_a , p_0 e P para as amostras de CAP A e B virgem e envelhecida na Estufa (ES) e no Suntest (ST)

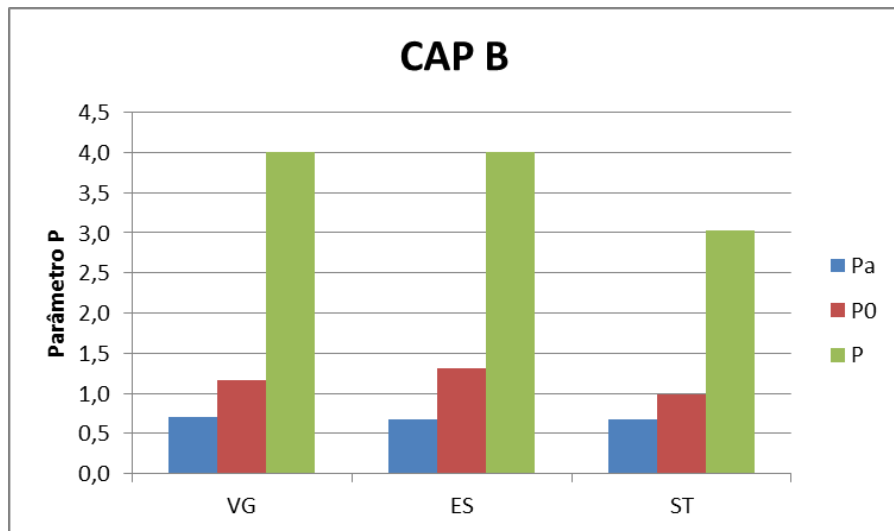
Tabela 4.14: Resultados dos Parâmetros p_a , p_0 e P do ensaio de ATF para as amostras de CAP 50/70 A e B desta pesquisa.

Amostras	Virgem			Estufa			Suntest		
	p_a	p_0	P	p_a	p_0	P	p_a	p_0	P
CAP A	0,7509	0,9584	3,8472	0,7533	0,6212	2,5183	0,7063	1,0324	3,5152
CAP B	0,7095	1,1653	4,0115	0,6719	1,3141	4,0052	0,6718	0,9921	3,0224

O gráfico da Figura 4.9 revela que, independente da origem do CAP e do envelhecimento sofrido, o poder de solubilidade dos asfaltenos, p_a , se mantém praticamente inalterado. A variação mais significativa foi do Parâmetro P, Compatibilidade Heithaus, que no envelhecimento somente por temperatura parece ser dependente do tipo de CAP, visto que sua estabilidade coloidal responde de forma diferente para amostras diferentes.



(1)

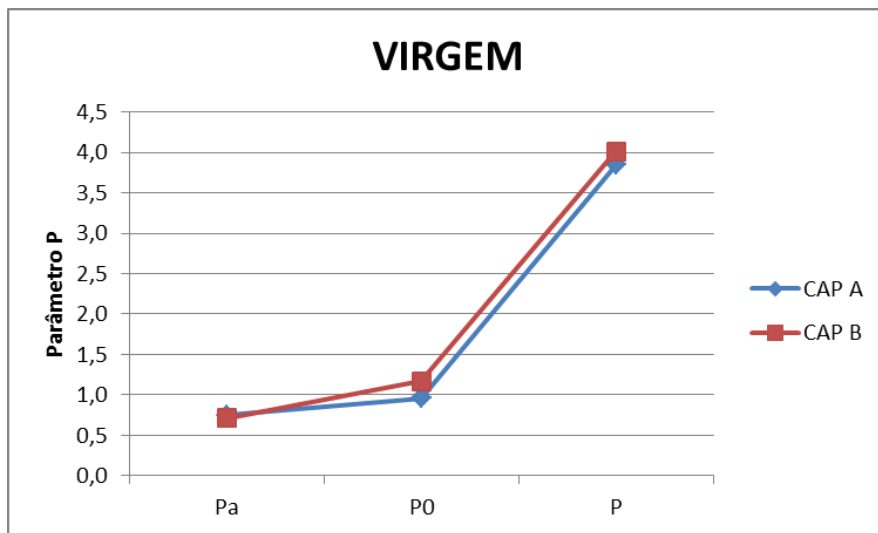


(2)

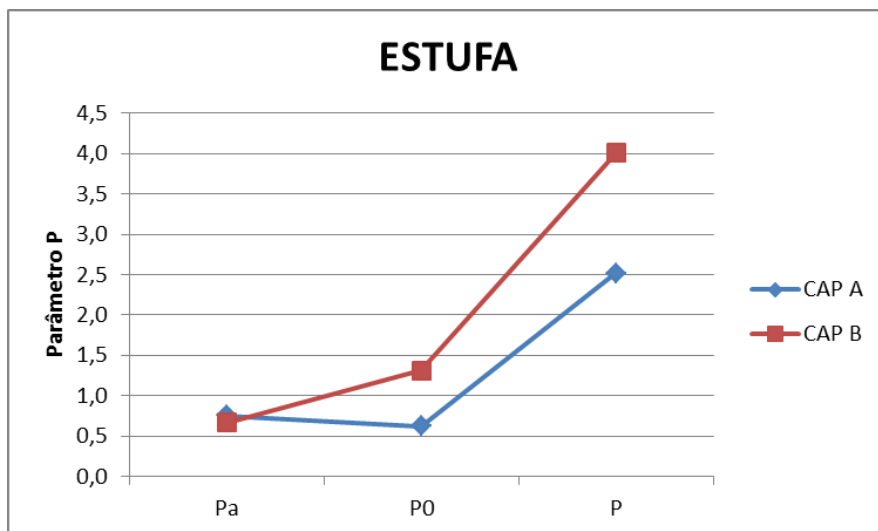
Figura 4.9: Resultados dos Parâmetros P para as amostras de CAP A (1) e B (2) virgens e envelhecidas por Estufa e Suntest

Reorganizando os dados para que os parâmetros P possam ser comparados com os CAPs A e B em cada etapa desta pesquisa (Figura 4.10), observa-se que as amostras virgens possuem um perfil coloidal bem semelhante e que para o envelhecimento térmico (Estufa) a amostra de CAP A foi mais suscetível a uma reestruturação interna durante o

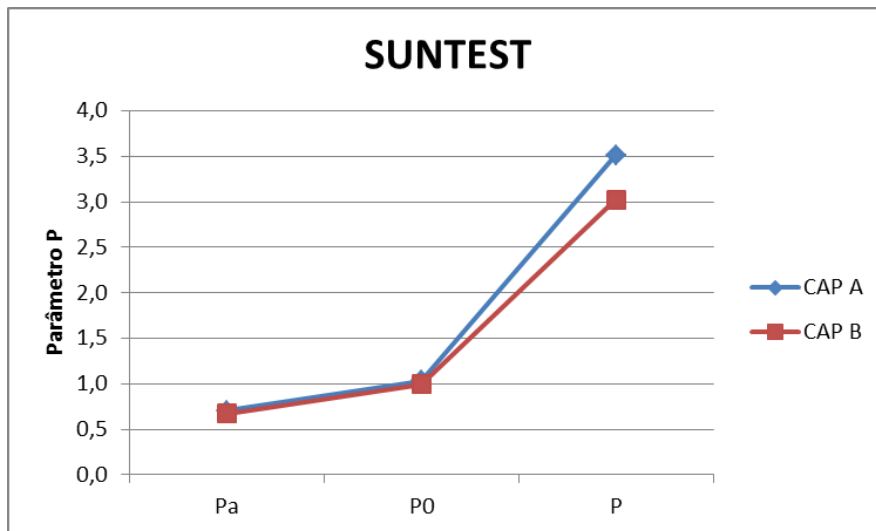
processo térmico. Para o envelhecimento por radiação UV houve uma inversão do Parâmetro P (Heithaus) nas duas amostras. O CAP A que no envelhecimento térmico tinha reduzido sua compatibilidade interna com relação ao seu par sem envelhecimento, após a exposição à radiação Ultravioleta se mostrou mais estável em sua compatibilidade interna, enquanto que o CAP B neste mesmo envelhecimento se tornou um sistema menos estável e mais fácil de precipitar.



(1)



(2)



(3)

Figura 4.10: Comparação do parâmetro P entre as amostras de CAP A e B antes e após envelhecimento na Estufa e Suntest nesta pesquisa, (1), (2) e (3).

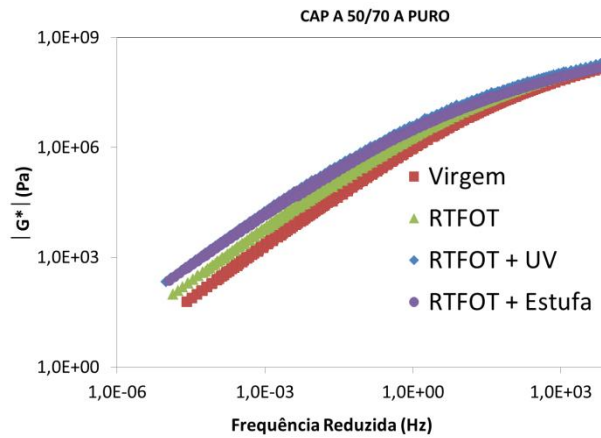
4.1.9. Curva Mestre

Além da avaliação segundo os critérios da especificação SUPERPAVE, que utiliza como base ensaios de reologia, construiu-se a curva mestra dos ligantes, na temperatura de referência de 25°C, plotando o módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) *versus* frequência reduzida, nas seguintes condições: ligante virgem, envelhecido no RTFOT, no RTFOT + Estufa e RTFOT + Suntest.

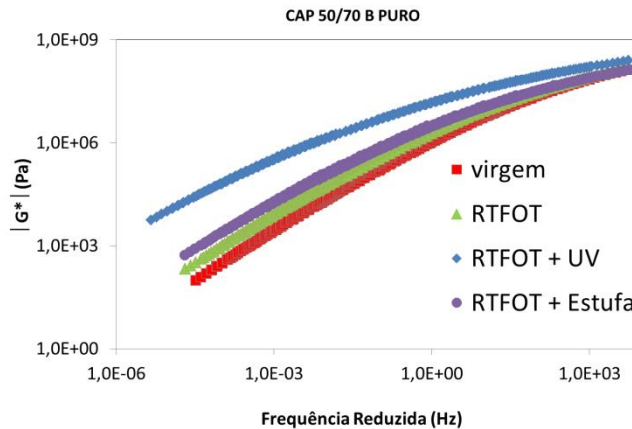
Baixas frequências representam altas temperaturas e baixas velocidades de carregamento, enquanto frequências altas representam baixas temperaturas e velocidades altas, englobando toda a faixa de serviço do asfalto no pavimento. Normalmente observa-se que o material envelhecido torna-se mais rígido, com maior valor de $|G^*|$ e menor ângulo de fase (δ), situando-se acima da curva do material virgem, conforme observado nas amostras dos CAPs 50/70 A e B.

A Figura 4.11 apresenta a Curva Mestre da amostra dos ligantes asfálticos CAP 50/70 puro original (A e B) nas duas condições de envelhecimento RTFOT (RT) e SUNTEST (ST), onde pode ser observada a suscetibilidade do ligante aos métodos de envelhecimento empregados pelo enrijecimento da amostra, ou seja, pelo aumento do

módulo de cisalhamento dinâmico, ($|G^*|$). O SUNTEST foi mais severo conforme esperado. Esse comportamento foi observado para todas as amostras.



(1)

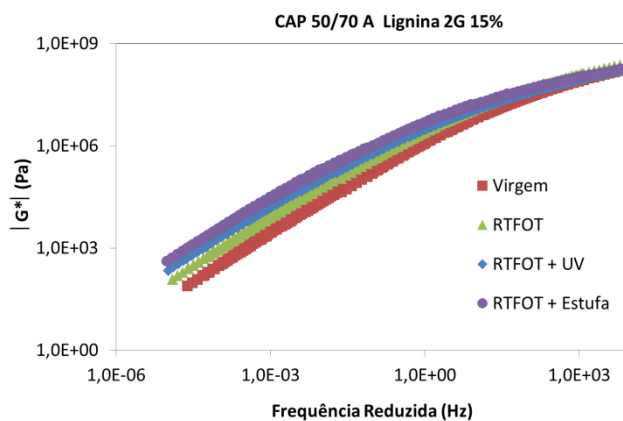


(2)

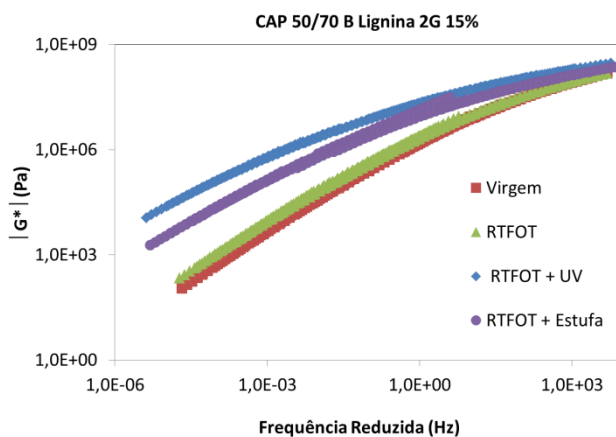
Figura 4.11: Curva Mestre das amostras dos ligantes CAP 50/70 A (1) e 50/70 B (2) sem aditivação e nas condições de envelhecimento RTFOT, SUNTEST e Estufa desta pesquisa.

Na Figura 4.12 tem-se a Curva Mestre das amostras aditivadas com os Compostos Lignocelulósicos oriundos da produção de Etanol de Segunda Geração (2G). Nestas curvas pode-se observar que a lignina 2G mostrou-se mais eficaz com o CAP A, não

apresentando tanta diferença entre as degradações térmica e fotoquímica como ocorreu com o CAP B. Para este CAP seu melhor desempenho com a lignina 2G foi para o envelhecimento gerado pelo ensaio de RTFOT, visto que quase não houve descolamento entre as curvas da amostra Virgem (sem envelhecimento) e a que passou pela estufa de filme fino rotativo.



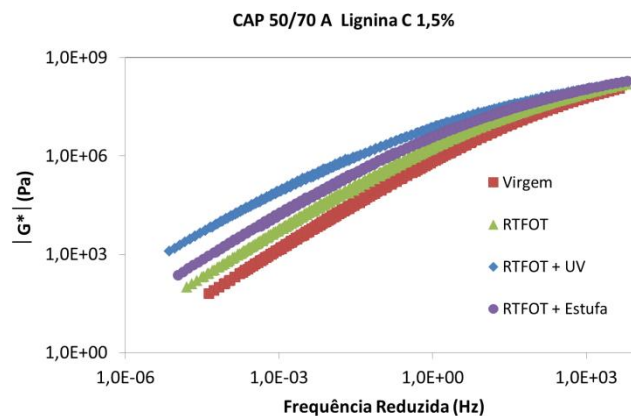
(1)



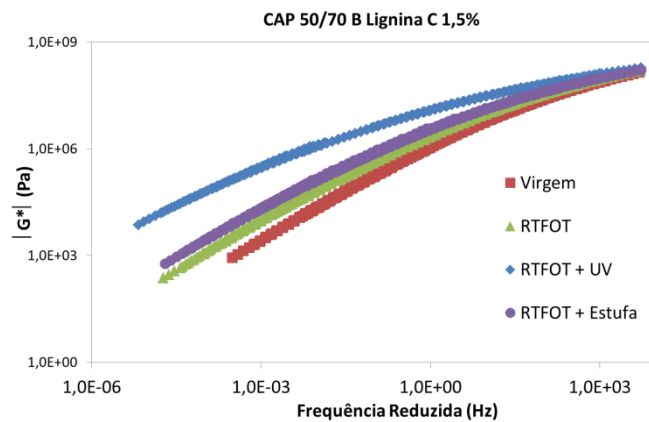
(2)

Figura 4.12: Curva Mestra das amostras dos ligantes CAP 50/70 A (1) e 50/70 B (2) aditivados com lignina 2G e nas condições de envelhecimento RTFOT, Estufa e SUNTEST desta pesquisa.

Para as amostras aditivadas com lignina Comercial o comportamento foi semelhante para os dois CAPs nas mesmas condições de envelhecimento. (Figura 4.13).



(1)

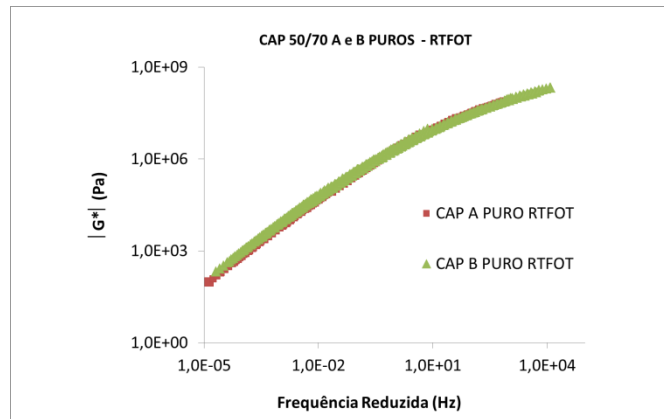


(2)

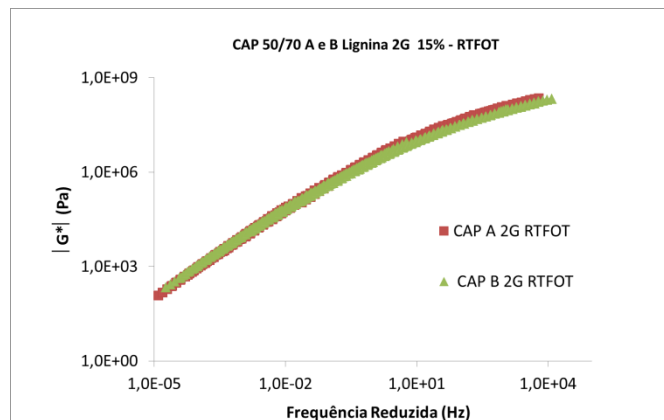
Figura 4.13: Curva Mestra das amostras dos ligantes CAP 50/70 A e 50/70 B aditivados com lignina Comercial e nas condições de envelhecimento RTFOT , SUNTEST e Estufa desta pesquisa.

As figuras a seguir (Figura 4.14, Figura 4.15 e Figura 4.16) representam uma comparação entre os dois tipos de CAP com o mesmo tipo de envelhecimento. O que se pode observar para esta condição de análise é que para envelhecimentos a curto prazo, RTFOT, não houve diferença significativa entre as amostras puras e aditivadas, ambas tiveram comportamento semelhante em qualquer condição. E este cenário se repete para as amostras RTFOT + Estufa (Figura 4.15), indicando que o envelhecimento térmico tem sempre a mesma rota independente da amostra e sua aditivação. Já para curvas das amostras envelhecidas no RTFOT e depois SUNTEST (Figura 4.16), observa-se diferença no comportamento entre os CAPs A e B, indicando caminhos diferentes entre as amostras. Além disso, o CAP 50/70 A se mostrou menos suscetível ao envelhecimento nas três situações, apresentando-se menos rígido após o ensaio com exposição aos raios ultravioleta.

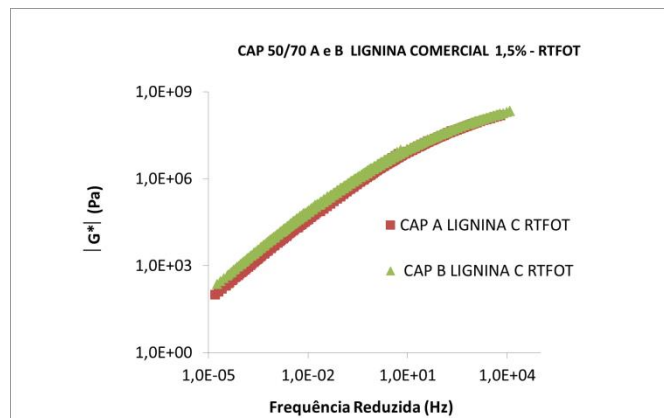
A Figura 4.17 retrata uma comparação entre o desempenho dos aditivos Lignina 2G e Lignina Comercial durante o processo de envelhecimento do RTFOT + SUNTEST para os dois CAPs. Este conjunto de ensaios torna o processo de degradação mais severo. Esta análise permitiu observar que as amostras aditivadas com o composto lignocelulósico oriundo da produção de etanol 2G foi mais eficaz como antioxidante que a própria lignina comercial com alta pureza, visto que apresentou módulo dinâmico de cisalhamento menor quando comparada com a amostra de CAP PURO e aditivado com Lignina Comercial, mostrando-se menos suscetíveis ao efeito do envelhecimento. Tal fato pode ter justificativa na interação dos muitos compostos presentes neste material que é rejeito do processo de deslignificação do bagaço de cana para produção do etanol 2G.



(1)

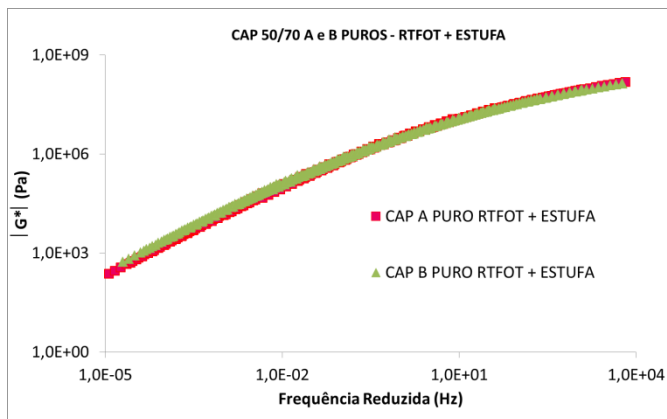


(2)

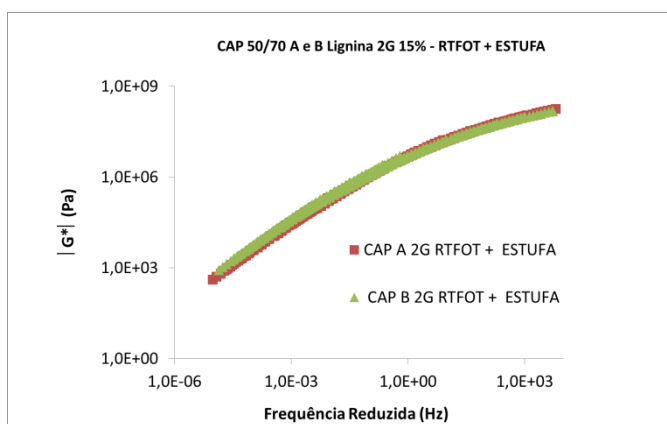


(3)

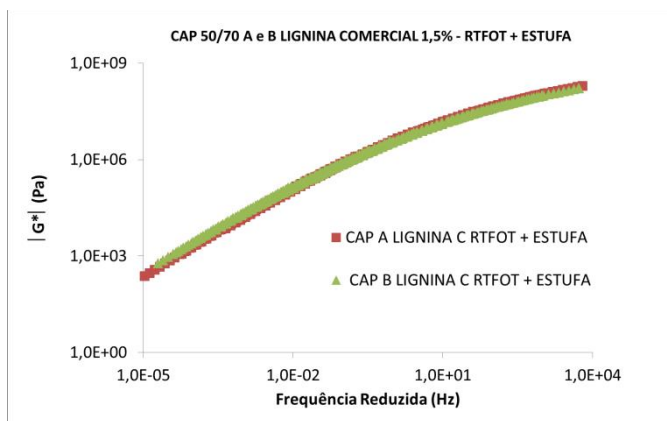
Figura 4.14: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% lignina comercial (3) após envelhecimento por RTFOT desta pesquisa.



(1)



(2)



(3)

Figura 4.15: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% Lignina comercial (3) após envelhecimento no RTOFT e Estufa desta pesquisa.

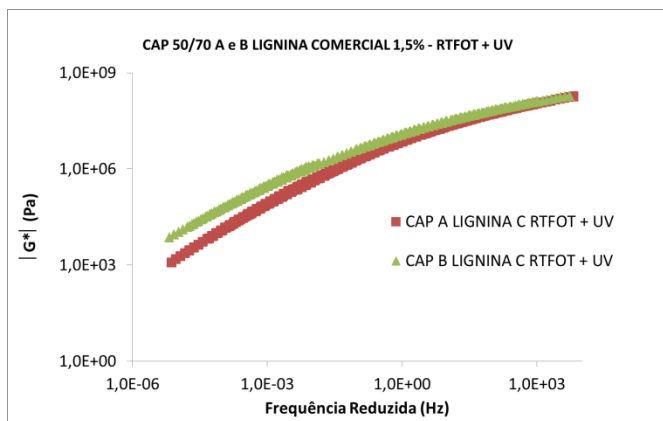
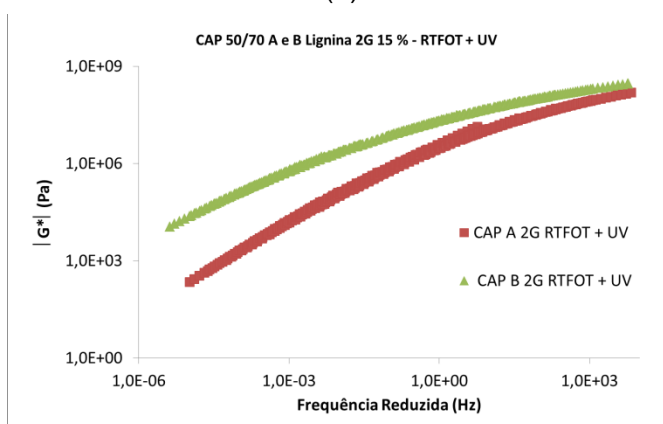
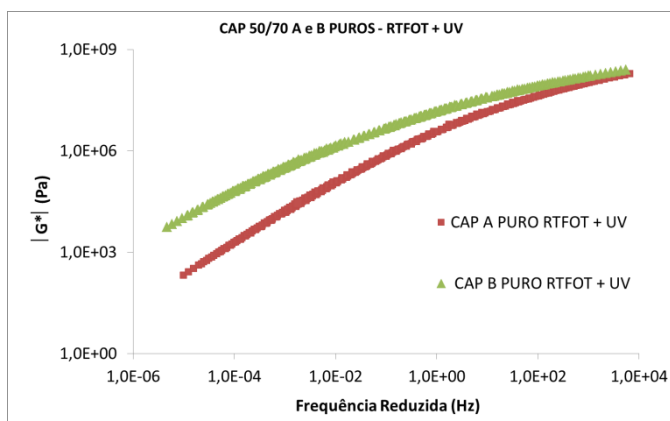
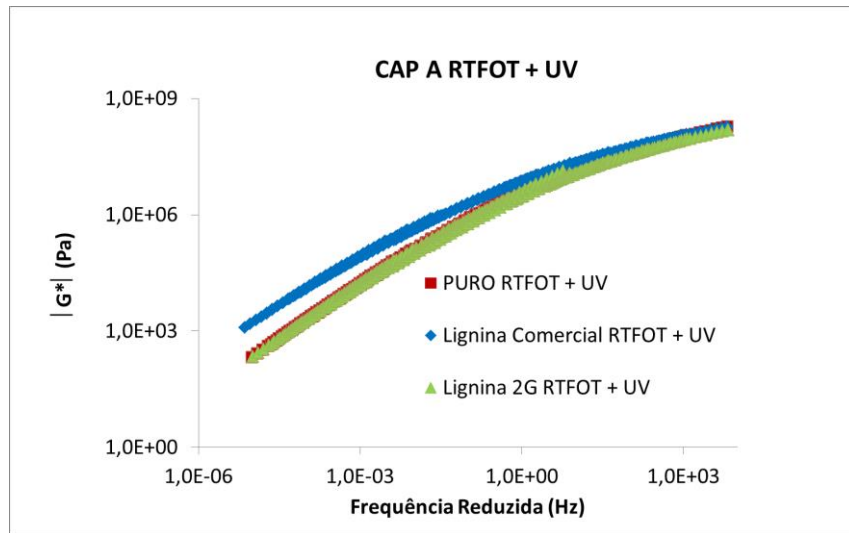
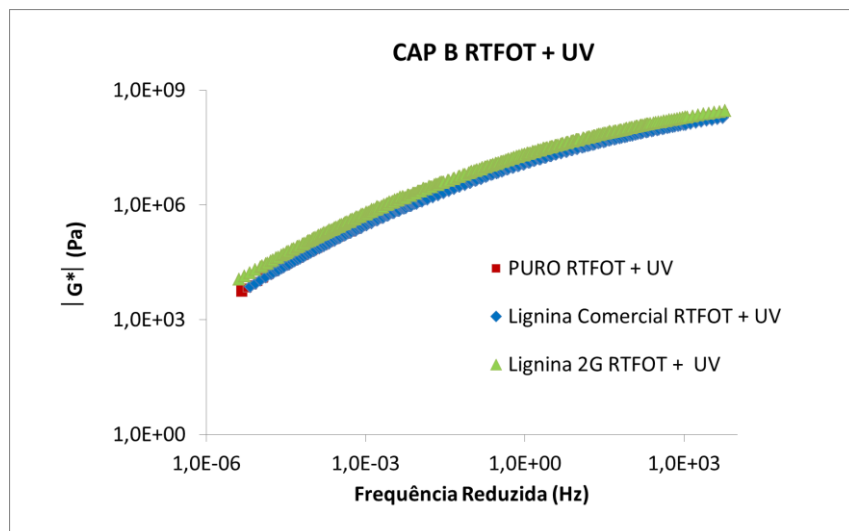


Figura 4.16: Comparação entre as Curvas Mestras das amostras de CAP 50/70 A e 50/70 B puras (1), com 15% lignina 2G (2) e com 1,5% Lignina comercial (3) após envelhecimento por no RTOFT e SUNTEST (UV) desta pesquisa.



(1)



(2)

Figura 4.17: Comparação entre o desempenho dos aditivos nos CAPs 50/70 A (1) e 50/70 B (2) para envelhecimento por Ultravioleta.

4.1.10. Parâmetro R

O parâmetro R, conhecido como Índice Reológico, foi calculado por meio da Equação 4.1 do Modelo Christensen-Anderson, repetida a seguir:

$$R = \frac{(\log 2) \times \log \left(\frac{G^*(\omega)}{G_g} \right)}{\log 1 - \frac{\delta(\omega)}{90}} \quad \text{Equação 4.1}$$

As Tabela 4.15 e Tabela 4.16 apresentam os parâmetros utilizados para calcular o R de cada amostra do ligante CAP A desta pesquisa, nas condições puro e aditivado, sem e com envelhecimento.

A Figura 4.18 apresenta os dados do índice reológico, R, de cada tipo de amostra e de cada tipo de envelhecimento do CAP 50/70 A. Neste gráfico observa-se que o parâmetro R aumenta de acordo com a severidade do processo degradativo.

Tabela 4.15: Resultados do Índice Reológico para amostras do CAP A em várias condições desta pesquisa.

Amostra	Tipo	f (Hz)	G*c (Pa)	δ (°)	ω (rad/s)	G*g	R
CAP A PURO	VG	244,2	3,52E+07	45,38	1534,4	1,00E+09	1,436
CAP A PURO	RT	127,5	3,80E+07	45,11	801,1	1,00E+09	1,415
CAP A PURO	ES	21,27	1,68E+07	45,14	133,6	1,00E+09	1,767
CAP A PURO	ST	1,585	1,12E+07	45,25	10,0	1,00E+09	1,937
CAP A Lignina C 1,5%	VG	555,1	4,52E+07	45,15	3487,8	1,00E+09	1,339
CAP A Lignina C 1,5%	RT	129,7	3,45E+07	45,02	814,9	1,00E+09	1,461
CAP A Lignina C 1,5%	ES	25,88	2,37E+07	45,13	162,6	1,00E+09	2,012
CAP A Lignina C 1,5%	ST	1,585	9,04E+06	45,49	10,0	1,00E+09	1,618
CAP A Lignina 2G 15%	VG	194,4	3,72E+07	45,14	1221,5	1,00E+09	1,423
CAP A Lignina 2G 15%	RT	77,91	3,77E+07	45,12	489,5	1,00E+09	1,418
CAP A Lignina 2G 15%	ES	31,62	2,19E+07	45,17	198,7	1,00E+09	1,650
CAP A Lignina 2G 15%	ST	5,667	1,23E+07	45,28	35,6	1,00E+09	1,893

Obs: VG - virgem, RT – RTFOT, ES – Estufa e ST - Suntest

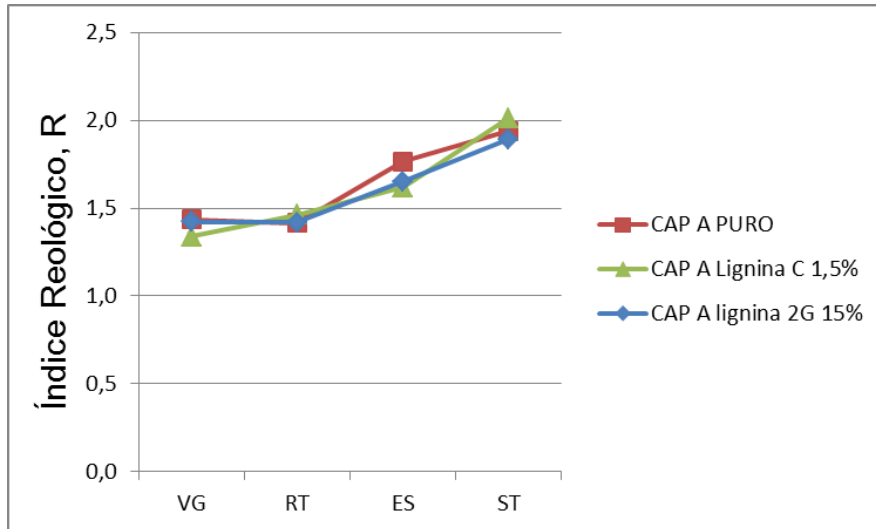


Figura 4.18: Índice Reológico, R, para CAP A puro e aditivado.

Segundo a Tabela 4.16, o CAP B apresenta a mesma tendência que o CAP A para o índice reológico, ambos aumentam o parâmetro R com o aumento da intensidade do envelhecimento. Porém, para o CAP B a amostra aditivada com lignina 2G apresentou discreto descolamento no envelhecimento por estufa, como pode ser melhor observado através da Figura 4.19, e no Suntest as duas amostras aditivadas com lignina se destacaram do CAP B Puro. Possivelmente este é um fenômeno ocasionado pela interação diferenciada deste CAP, que é formado por resíduo asfáltico + Diluente, e a lignina que atua, como observado anteriormente, como um plastificante aumentando a rigidez sem degradar a amostra.

Tabela 4.16: Resultados do Índice Reológico para amostras do CAP B desta pesquisa em várias condições.

Amostra	Tipo	f (Hz)	G*c (Pa)	δ (°)	ω (rad/s)	G*g	R
CAP B PURO	VG	246,8	3,72E+07	45,09	1550,7	1,00E+09	1,425
CAP B PURO	RT	64,83	2,41E+07	45,15	407,3	1,00E+09	1,610
CAP B PURO	ES	25,12	1,88E+07	45,24	157,8	1,00E+09	1,713
CAP B PURO	ST	0,2874	8,20E+06	45,4	1,8	1,00E+09	2,060
CAP B Lignina C 1,5%	VG	247,5	3,87E+07	45,08	1555,1	1,00E+09	1,409
CAP B Lignina C 1,5%	RT	52,81	2,41E+07	45,35	331,8	1,00E+09	1,601
CAP B Lignina C 1,5%	ES	15,38	1,62E+07	45,42	96,6	1,00E+09	1,767
CAP B Lignina C 1,5%	ST	0,1854	5,53E+06	45,02	1,2	1,00E+09	2,256
CAP B Lignina 2G 15%	VG	124,3	3,19E+07	45,19	781,0	1,00E+09	1,487
CAP B Lignina 2G 15%	RT	48,98	2,20E+07	45,64	307,8	1,00E+09	1,624
CAP B Lignina 2G 15%	ES	1,585	1,12E+07	45,25	10,0	1,00E+09	1,937
CAP B Lignina 2G 15%	ST	0,05957	5,53E+06	45,07	0,4	1,00E+09	2,253

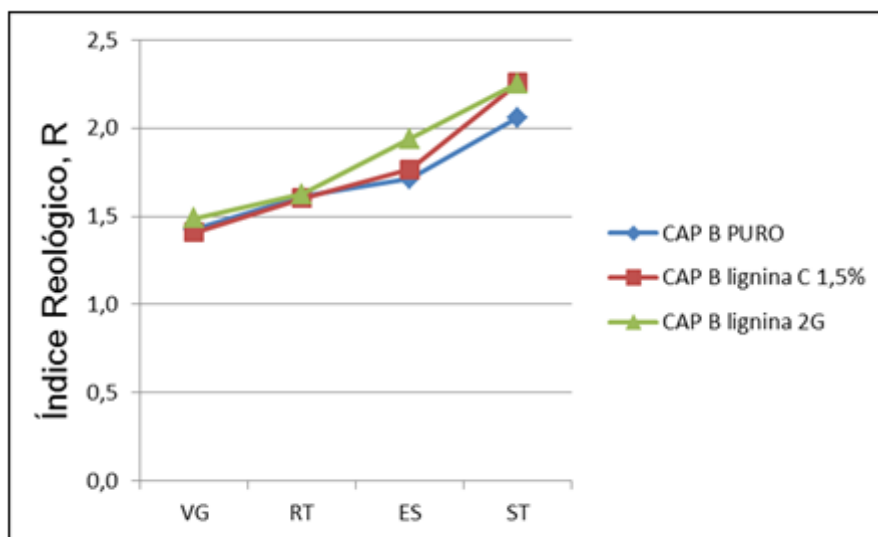
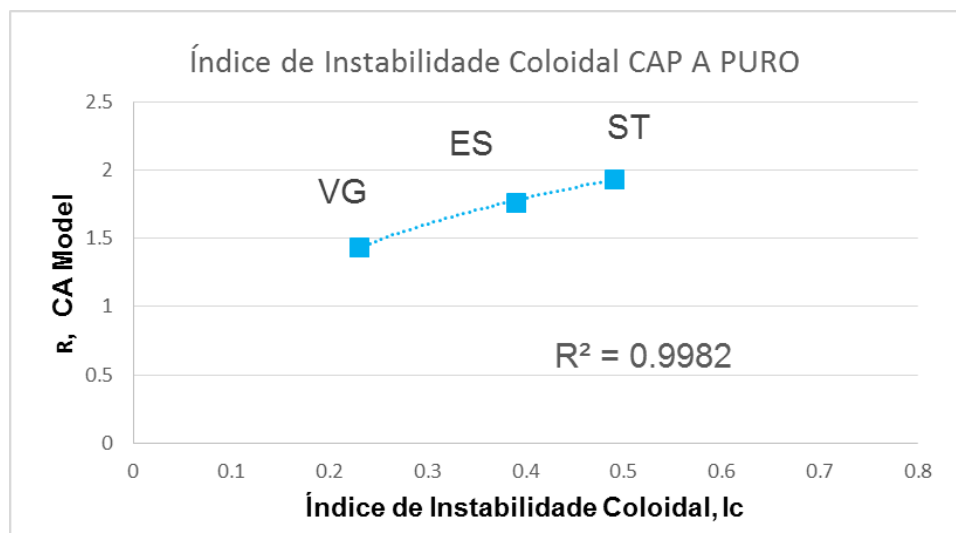


Figura 4.19: Índice Reológico, R, para CAP B puro e aditivado desta pesquisa.

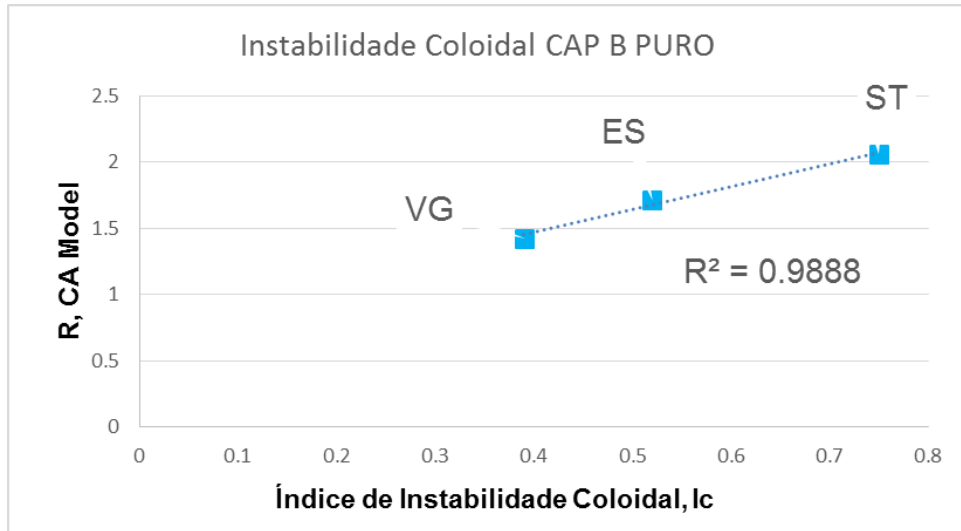
Foi realizado um estudo de correlação entre o Índice Reológico, R, e os ensaios de Instabilidade Coloidal, Ic, e Índice de Carbonila, IC.

A inserção de outros elementos nos ligantes asfálticos, como as ligninas por exemplo, influenciam de maneira significativa a reologia do CAP e sua composição tornando o seu comportamento não tão previsível. Assim, a correlação entre ensaios químicos e reológicos, independente da origem dos CAPs, apresentou melhor ajuste para as amostras puras.

As figuras (Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22) retratam a correlação da Instabilidade Coloidal, Ic, com o Índice Reológico, R. Como comentado, os CAPs puros apresentam melhor correlação, embora todas estejam muito consistentes $R^2 > 0,8$. A lignina comercial para o CAP B teve o melhor ajuste, talvez pela interação de um componente fenólico com certo grau de pureza, com um CAP com maior teor de asfaltenos (*vide* Tabela 4.10) que promoveu um CAP com compatibilidade interna mais linear ao longo do envelhecimento diretamente associado ao *shape factor* (Índice Reológico) da curva mestra.

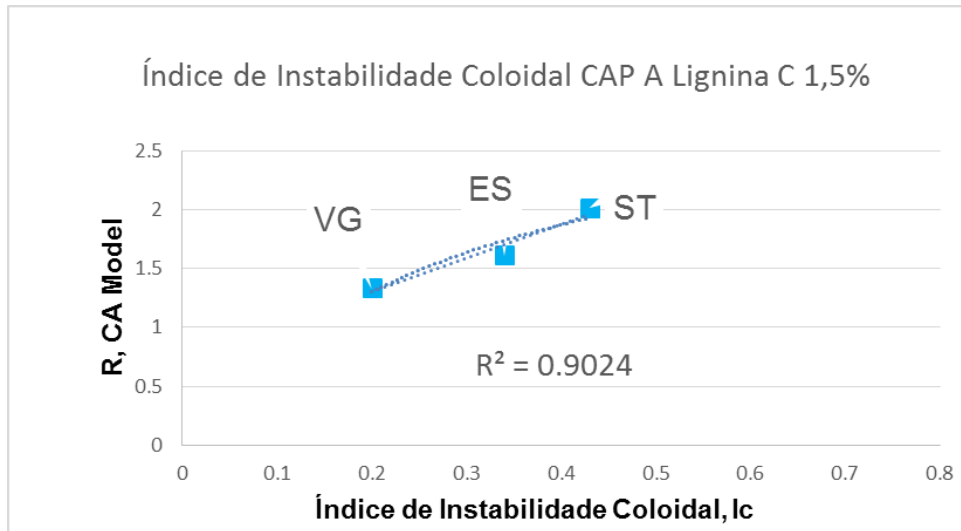


(1)

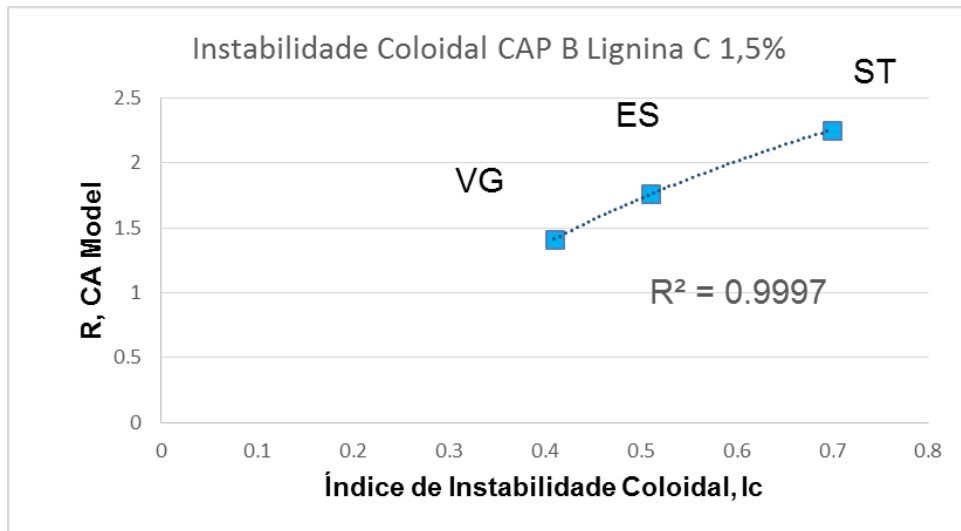


(2)

Figura 4.20: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) Puros desta pesquisa.

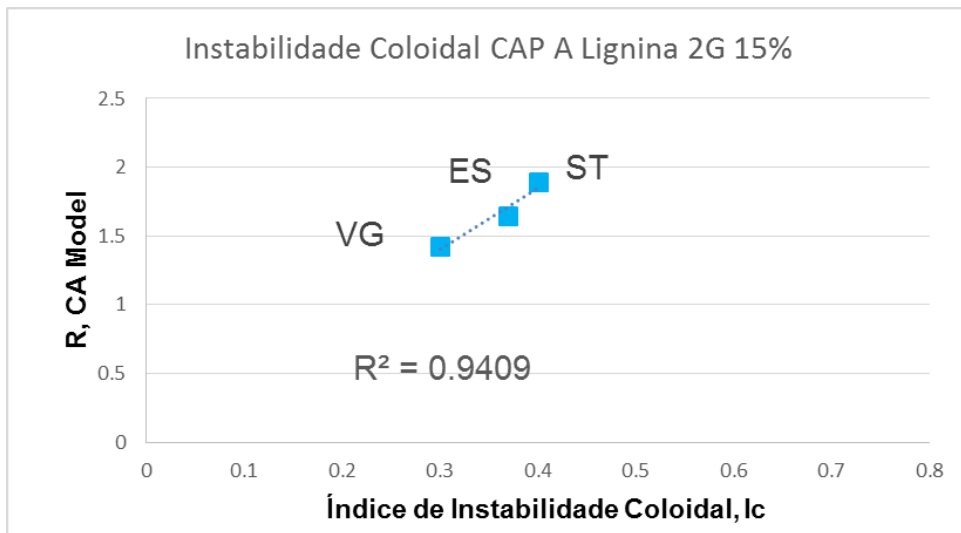


(1)

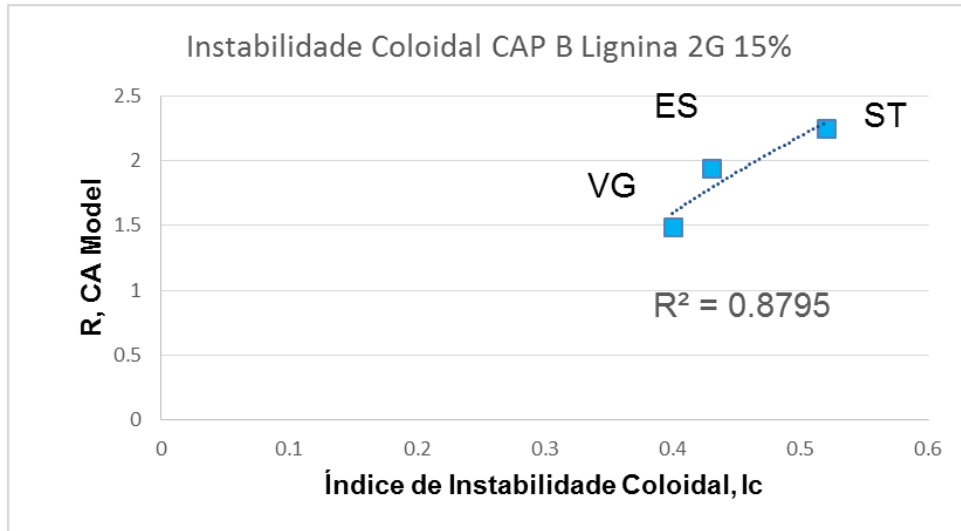


(2)

Figura 4.21: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina C 1,5% desta pesquisa.



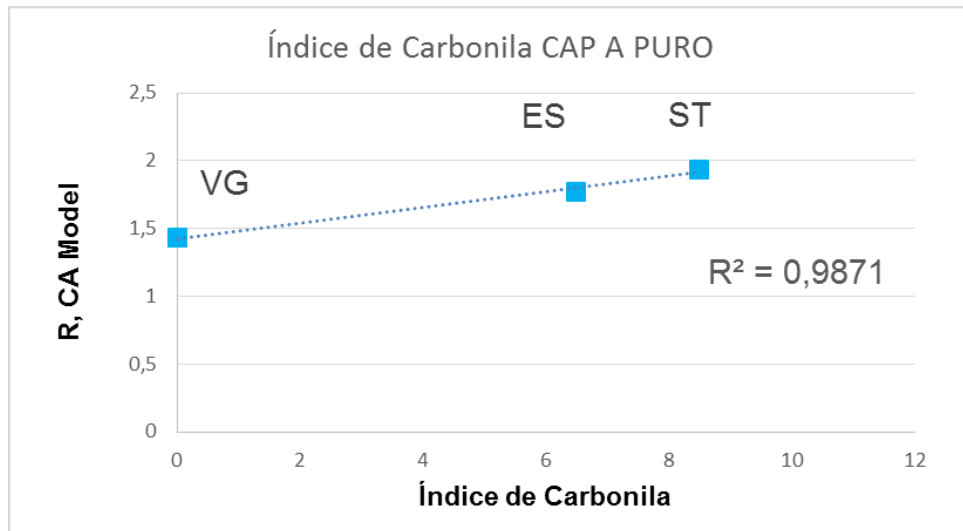
(1)



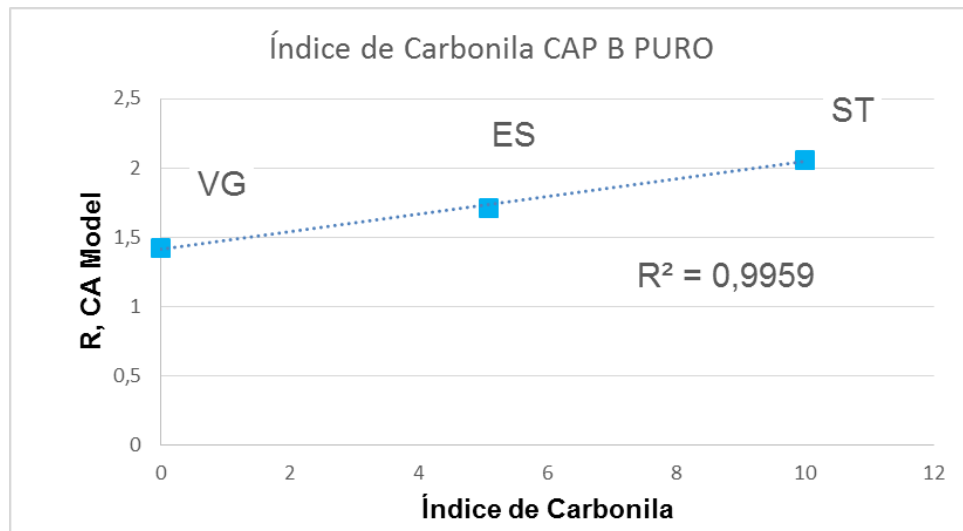
(2)

Figura 4.22: Correlação entre o Índice Reológico e a Instabilidade Coloidal das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina 2G 15% desta pesquisa.

As figuras seguintes (Figura 4.23, Figura 4.24 e Figura 4.25) representam as correlações entre o Índice de Carbonila, IC, e o Índice Reológico, R. Como esperado as amostras de CAP puro tiveram os melhores ajustes, mas novamente o CAP B tem melhor interação com a amostra de lignina porém agora com a 2G (Figura 4.25), isto demonstra que a correlação é totalmente dependente da técnica utilizada para obter o ligante.

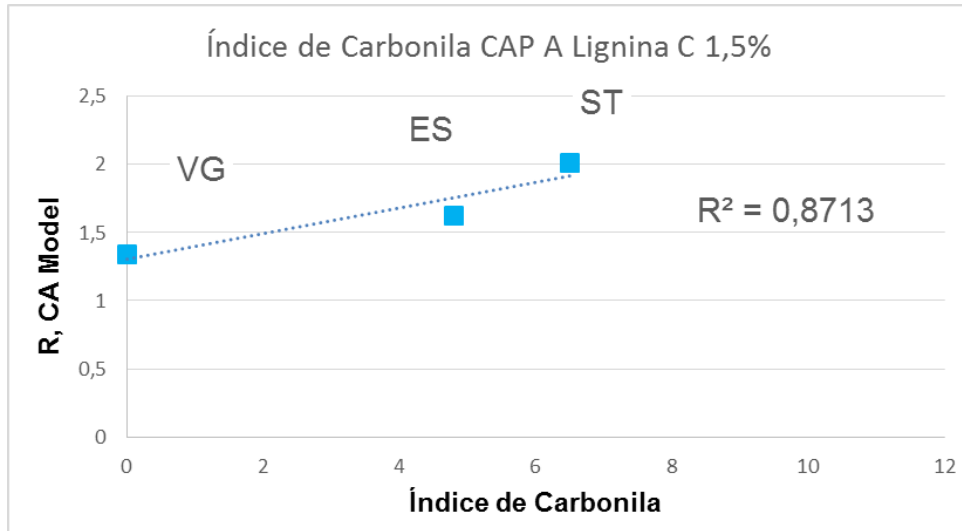


(1)

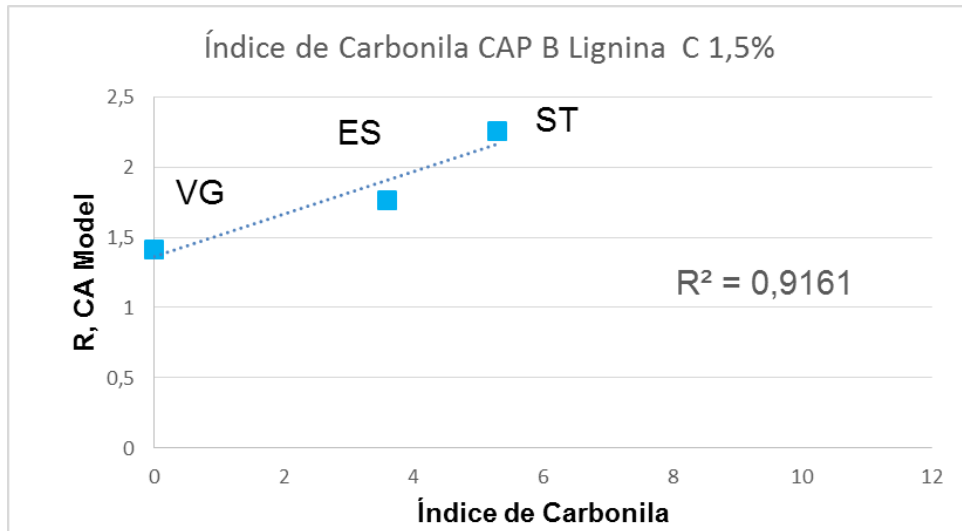


(2)

Figura 4.23: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) Puros desta pesquisa.

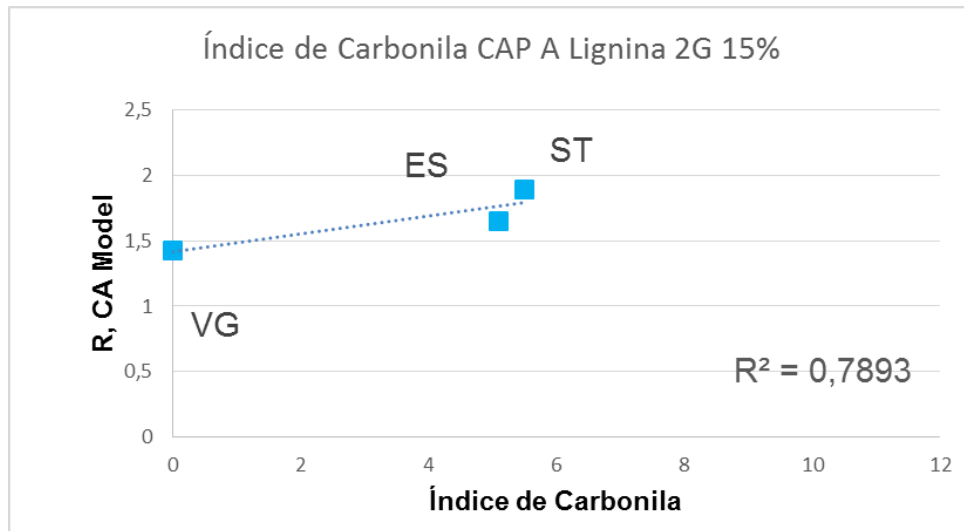


(1)

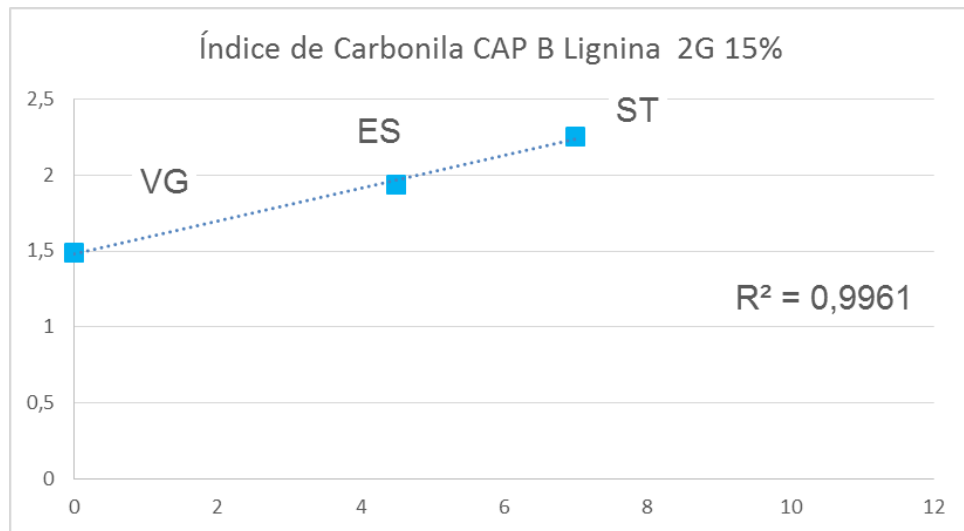


(2)

Figura 4.24: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina C 1,5% desta pesquisa.



(1)



(2)

Figura 4.25: Correlação entre o Índice Reológico e o Índice de Carbonila das amostras de CAP A (1) e B (2) modificados com Lignina 2G 15% desta pesquisa.

4.1.11. LAS (*Linear Amplitude Sweep*)

Para a caracterização das propriedades viscoelásticas lineares e determinação do parâmetro α dos ligantes em estudo, foram realizadas varreduras de frequência em todas as amostras em uma única temperatura, imediatamente antes da varredura de amplitude que também foi determinada a 19°C. Esta simplificação do procedimento foi adotada por Martins (2014) em seu trabalho de contribuição para a validação do ensaio de resistência ao dano por fadiga para ligantes asfálticos. Neste estudo a referida autora não observou variações significativas entre a determinação dos valores do parâmetro α a partir da varredura de frequência em apenas uma única temperatura e a determinação do mesmo parâmetro utilizando a curva mestra construída através do princípio de superposição das varreduras realizadas em várias temperaturas.

O ensaio LAS foi realizado para todas as amostras dos ligantes deste estudo, puros ou aditivados com lignina ou fíleres, adotando como critério de ruptura o valor do tamanho da fissura na ruptura (a_f), dado pelo valor mínimo após o primeiro pico da curva da taxa de propagação do trincamento (da/dM) pelo tamanho da fissura (a) ao longo do ensaio, a partir do qual definiu-se, para cada ligante, o valor da integridade na ruptura (C_f).

A Tabela 4.17 apresenta os valores de IG^* e $IG^* \cdot \delta_{inicial}$. Verificou-se que nesta condição de temperatura (19°C) todas as amostras encontram-se dentro da faixa de IG^* comentada por Martins (2014) de $10 \text{ MPa} < IG^* < 50 \text{ MPa}$. A exceção ficou para as amostras do CAP 50/70 B após exposição à radiação ultravioleta (SUNTEST), onde não foi possível, para nenhuma delas, completar o ensaio. Provavelmente, tal fato se deu pela condição da rigidez inicial da amostra na temperatura em que o ensaio foi realizado, conduzindo a problemas de adesividade entre o ligante e as placas paralelas do DSR. Uma sugestão para trabalhos futuros com amostras envelhecidas por ultravioleta será a de adotar 25°C como a temperatura de ensaio de todas as amostras. No atual estudo não foi possível a comparação de dados obtidos em diferentes condições térmicas e não daria para repetir os ensaios já realizados em outra temperatura.

Tabela 4.17: Condição de rigidez inicial a 19°C dos ligantes desta pesquisa.

Amostras	IG*I. $\text{sen}\bar{\theta}_{\text{inicial}}$ (MPa)	IG*I _{inicial} (MPa)
CAP A PURO	18,355	25,15
CAP A 1,5% Lignina Comercial	20,220	28,46
CAP A 15% Lignina 2G	24,924	34,89
CAP B PURO	21,886	30,59
CAP B 1,5% Lignina Comercial	21,054	30,07
CAP B 15% Lignina 2G	20,990	30,01
Após Envelhecimento Suntest (Ultravioleta)		
CAP A PURO	20,950	37,87
CAP A 1,5% Lignina Comercial	17,210	30,33
CAP A 15% Lignina 2G	23,390	40,03
CAP B PURO	Não se aplica (33,957)	Não se aplica (69,56)
CAP B 1,5% Lignina Comercial	Não se aplica (58,546)	Não se aplica (82,48)
CAP B 15% Lignina 2G	Não se aplica (38,260)	Não se aplica (81,71)
Após Envelhecimento Estufa		
CAP A PURO	21,241	32,12
CAP A 1,5% Lignina Comercial	26,280	40,26
CAP A 15% Lignina 2G	25,343	40,08
CAP B PURO	17,936	27,10
CAP B 1,5% Lignina Comercial	26,968	44,38
CAP B 15% Lignina 2G	29,462	47,08
Mástique envelhecido – Suntest (Ultravioleta)		
CAP A 20% granito	23,470	43,44
CAP A 20 % Cal Hidratada	30,958	55,52
Mástique envelhecido - Estufa		
CAP A 20% granito	21,103	32,79
CAP A 20 % Cal Hidratada	22,385	34,30
Ligante recuperado do Mástique envelhecido no Suntest		
CAP A (granito) Suntest	32,082	59,40
CAP A (Cal Hidratada) Suntest	30,470	55,78
Ligante recuperado do Mástique envelhecido na Estufa		
CAP A (granito) Estufa	26,766	41,29
CAP A (Cal Hidratada) Estufa	26,045	40,03

Deve-se destacar que para garantir uma boa aderência da amostra à geometria do DSR as etapas de disposição do molde e do *trimming* foram realizadas a 60°C. Esta temperatura promove uma adesividade adequada e evita que o ligante se descole do prato e inviabilize o ensaio.

Os resultados do ensaio LAS foram analisados seguindo o procedimento descrito no item 4.3.5. As tabelas (Tabela 4.18 e Tabela 4.19) contemplam os valores obtidos para os parâmetros do modelo.

Os valores de a_f das amostras do CAP 50/70A e CAP 50/70B não envelhecidas sofreram um discreto aumento após a adição tanto da lignina Comercial quanto da lignina 2G. É provável que tal fenômeno se deva ao efeito plastificante da lignina, também observado por McCready e Williams (2007), que irá enrijecer a amostra sem degradá-la.

A partir do momento em que as amostras foram expostas ao processo oxidativo, seja ele pelo SUNTEST ou estufa (Tabela 4.19), o tamanho da fissura na ruptura e o dano acumulado se alteram de tal forma que as amostras se apresentam com um comportamento de melhor resistência ao dano. Neste cenário também se observa que esta característica é potencializada no processo de envelhecimento por UV.

Os parâmetros da curva de fadiga presentes na Tabela 4.19 confirmam esta característica de que amostras envelhecidas apresentam, aparentemente, maior resistência ao dano. Nesta tabela o valor do parâmetro A, decorrente dos dados obtidos na varredura de amplitude, aumenta de acordo com o envelhecimento. Já o parâmetro B, originário dos dados obtidos na varredura de frequência, tem seu valor reduzido nas amostras envelhecidas, diminuindo a vida de fadiga. Deste modo, as mudanças ocorridas nos parâmetros A e B devido ao envelhecimento, atuam em direções opostas no que diz respeito ao seu impacto na vida de fadiga.

Tabela 4.18: Resultados do ensaio LAS a 19°C dos ligantes desta pesquisa em várias condições.

Amostra	a_f	C_f	C₀	C₁	C₂	D_f
CAP 50/70A PURO	0,788	0,514	1,000	0,037	0,649	52
CAP 50/70A 1,5% Lignina	0,781	0,515	1,000	0,050	0,580	51
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	0,889	0,460	1,000	0,054	0,570	57
CAP 50/70B PURO	0,796	0,501	1,000	0,043	0,623	52
CAP 50/70B 1,5% Lignina Comercial	0,905	0,452	1,000	0,047	0,591	63
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	0,843	0,482	1,000	0,045	0,605	57
Após Envelhecimento Suntest (Ultravioleta)						
CAP 50/70A PURO	1,116	0,407	1,000	0,044	0,598	77
CAP 50/70A 1,5% Lignina Comercial	0,946	0,491	1,000	0,039	0,633	59
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	1,547	0,421	1,000	0,054	0,570	64
CAP 50/70B PURO	-	-	-	-	-	-
CAP 50/70B 1,5% Lignina Comercial	-	-	-	-	-	-
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	-	-	-	-	-	-
Após Envelhecimento Estufa						
CAP 50/70A PURO	1,001	0,418	1,000	0,046	0,600	69
CAP 50/70A 1,5% Lignina Comercial	1,053	0,403	1,000	0,048	0,597	69
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	1,076	0,395	1,000	0,049	0,594	70
CAP 50/70B	0,742	0,555	1,000	0,044	0,600	47
CAP 50/70B 1,5% Lignina Comercial	0,951	0,463	1,000	0,040	0,642	57
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	1,088	0,392	1,000	0,054	0,570	70
Mástique envelhecido – Suntest (Ultravioleta)						
CAP 50/70A 20% granite	1,133	0,412	1,000	0,047	0,585	75
CAP 50/70A 20 % Cal Hidratada	0,969	0,484	1,000	0,043	0,639	49
Mástique envelhecido - Estufa						
CAP 50/70A 20% granite	0,895	0,479	1,000	0,044	0,616	54
CAP 50/70A 20 % Cal Hidratada	1,093	0,437	1,000	0,050	0,589	61
Ligante recuperado do Mástique envelhecido no Suntest						
CAP 50/70A (granito) Suntest	1,322	0,317	1,000	0,057	0,544	97
CAP 50/70A (Cal Hidratada) Suntest	1,326	0,316	1,000	0,052	0,562	99
Ligante recuperado do Mástique envelhecido na Estufa						
CAP 50/70A (granito) Estufa	1,108	0,369	1,000	0,052	0,573	78
CAP 50/70A (Cal Hidrat.) Estufa	1,034	0,406	1,000	0,052	0,575	69

Tabela 4.19: Parâmetros das curvas de fadiga obtidas no LAS a 19°C dos ligantes desta pesquisa em várias condições

Amostra	k	A	B	N_f (1,25%)	N_f (2,5%)	N_f (5%)	N_f (10%)	N_f (20%)
Após RTFOT								
CAP 50/70A PURO	1.488	8.608E+04	-2,787	46.219	6.696	970	141	20
CAP 50/70A 1,5% Lignina	1.604	1.089E+05	-2,877	57.327	7.801	1.062	145	20
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	1,619	1.239E+05	-2.878	65.193	8.868	1.206	164	22
CAP 50/70B PURO	1,550	1,085E+05	-2,918	56.553	7.483	990	131	17
CAP 50/70B 1,5% Lignina C	1,620	2,006E+05	-3,034	101.952	12.450	1.520	185	23
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	1,593	1,583E+05	-3.003	81.016	10.109	1.261	157	20
Após Envelhecimento RTFOT + Suntest (Ultravioleta)								
CAP 50/70A PURO	1.844	2.998E+06	-4.196	1.175.573	64.153	3.501	191	10
CAP 50/70A 1,5% Lignina C	1,757	1,462E+06	-4,121	582.792	33.492	1.925	111	6
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	1,861	1,345E+06	-4,003	550.525	34.333	2.141	134	8
CAP 50/70B PURO	-	-	-	-	-	-	-	-
CAP 50/70B 1,5% Lignina C	-	-	-	-	-	-	-	-
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	-	-	-	-	-	-	-	-
Após Envelhecimento RTFOT +-Estufa								
CAP 50/70A PURO	1,654	3,620E+05	-3,273	174.401	18.039	1.866	193	20
CAP 50/70A 1,5% Lignina C	1,669	3,887E+05	-3,319	185.344	18.575	1.861	186	19
CAP 50/70A 15% Lignina 2G	1,707	5,403E+05	-3,484	248.307	22.186	1.982	177	16
CAP 50/70B	1,656	2,066E+05	-3,284	99.262	10.190	1.046	107	11
CAP 50/70B 1,5% Lignina C	1,692	7,123E+05	-3,872	300.210	20.503	1.400	96	7
CAP 50/70B 15% Lignina 2G	1,775	7,311E+05	-3,610	326.636	26.743	2.190	179	15
Mástique envelhecido – Suntest (Ultravioleta)								
CAP 50/70A 20% granito	1,949	6,201E+06	-4,571	2.236.044	94.078	3.958	167	7
CAP 50/70A 20 % Cal Hidrat.	1,767	1,000E+06	-4,251	387.397	20.350	1.069	56	3
Mástique envelhecido - Estufa								
CAP 50/70A 20% granito	1,660	3,093E+05	-3,435	143.719	13.287	1.228	114	11
CAP 50/70A 20 % Cal Hidrat.	1,683	3,202E+05	-3,326	152.447	15.198	1.515	151	15
Ligante recuperado do Mástique envelhecido no Suntest								
CAP 50/70A (granito)	2,035	1,078E+07	-4,540	3.913.926	168.239	7.232	311	13
CAP 50/70A (Cal Hidratada)	1,968	8,401E+06	-4,416	3.136.029	146.857	6.877	322	15
Ligante recuperado do Mástique envelhecido na Estufa								
CAP 50/70A (granito)	1,732	6,429E+05	-3,434	298.807	27.651	2.559	237	22
CAP 50/70A (Cal Hidratada)	1,724	4,844E+05	-3,403	226.654	21.421	2.024	192	18

As mudanças nos parâmetros A e B com relação às condições de envelhecimento para o CAP 50/70 A estão nas figuras (Figura 4.26 e Figura 4.27) respectivamente.

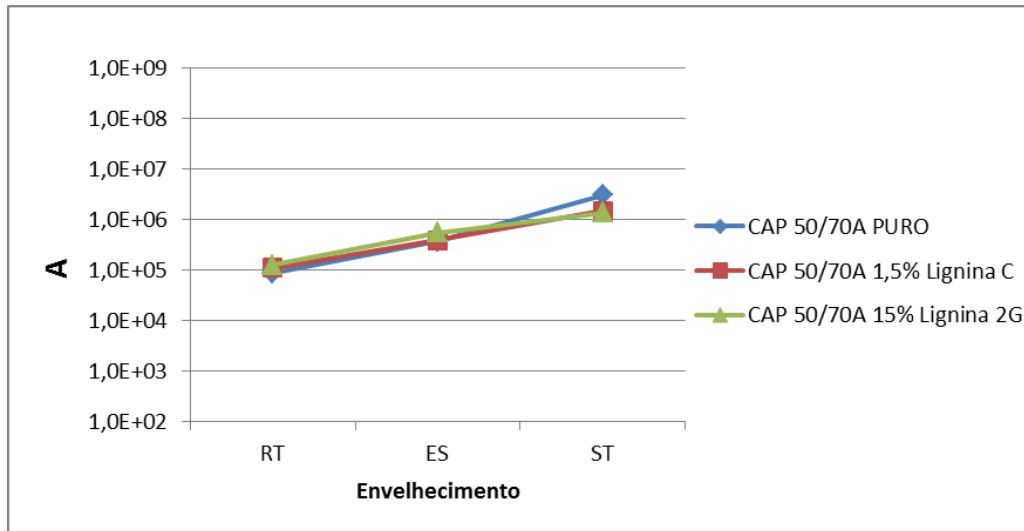


Figura 4.26: Variação do Parâmetro A da curva de fadiga do CAP 50/70 A com o tipo de envelhecimento desta pesquisa.

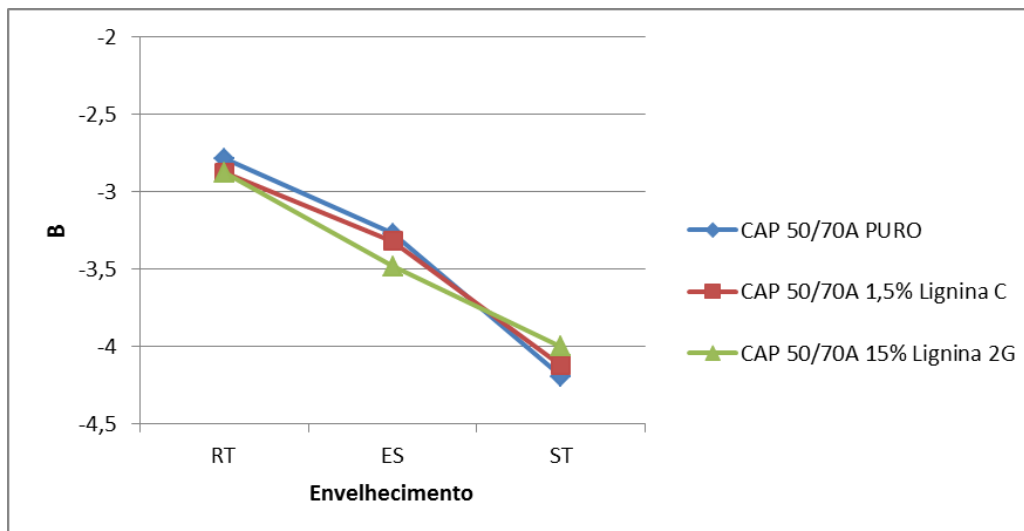


Figura 4.27: Variação do Parâmetro B da curva de fadiga do CAP 50/70 A com o tipo de envelhecimento desta pesquisa.

Os parâmetros A e B pertencem a equação da vida de fadiga (Equação 4.2) que pode ter o seu desenvolvimento e simplificação acompanhado em diversos trabalhos como

Hintz (2011) e Martins (2014). Nesta equação pode-se obter a relação entre o número de ciclos na ruptura (N_f) e a amplitude de deformação ($\gamma_{m\acute{a}x}$) para determinado nível de dano.

$$N_f = A(\gamma_{m\acute{a}x})^B \quad \text{Equação 4.2}$$

De uma forma simplificada pode-se dizer que o número de ciclos (N_f) está relacionado ao volume de tráfego, e $\gamma_{m\acute{a}x}$ é um indicador da estrutura do pavimento, ou das deformações admissíveis, e os parâmetros A e B são relacionados às propriedades do ligante. O parâmetro A é decorrente dos dados obtidos na varredura de amplitude e quanto maior seu valor maior a vida de fadiga, sendo dado por (Equação 4.3):

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi \cdot C_1 \cdot C_2)^\alpha} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde $k = 1 + (1 - C_2)^\alpha$, f é a frequência em Hz e D_f é o dano acumulado na ruptura, C_1 e C_2 coeficientes do modelo da Lei de Potência (Hintz *et al.*, 2011).

O parâmetro B é decorrente dos dados obtidos na varredura de frequência e quanto maior seu valor menor é a vida de fadiga, sendo (Equação 4.4):

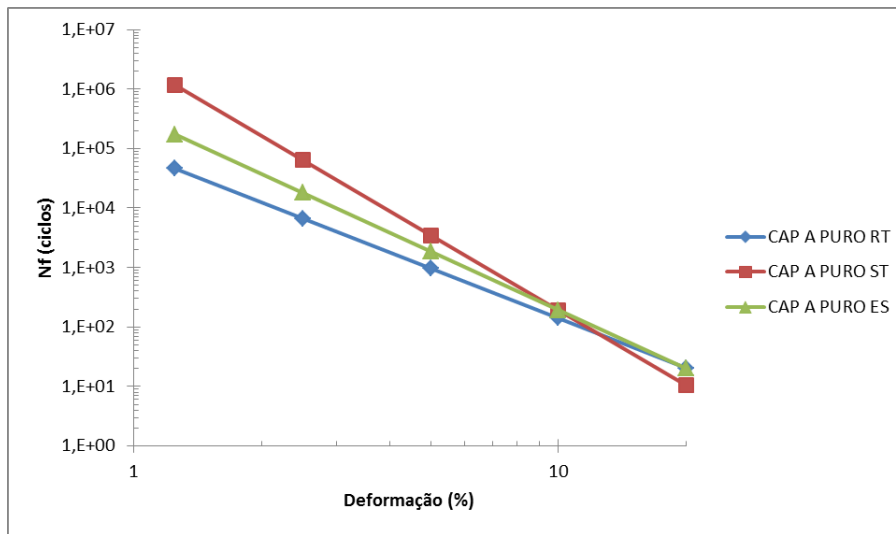
$$B = 2\alpha \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde α é uma constante do material, relacionada com a taxa na qual ocorre o progresso do dano e é determinado a partir do coeficiente angular (m) da curva log-log de $G' = |G^*| \cdot \cos\delta$ versus frequência (Equação 4.5), obtido na primeira etapa do ensaio de varredura de frequência conforme proposto por Hintz *et al* (2011).

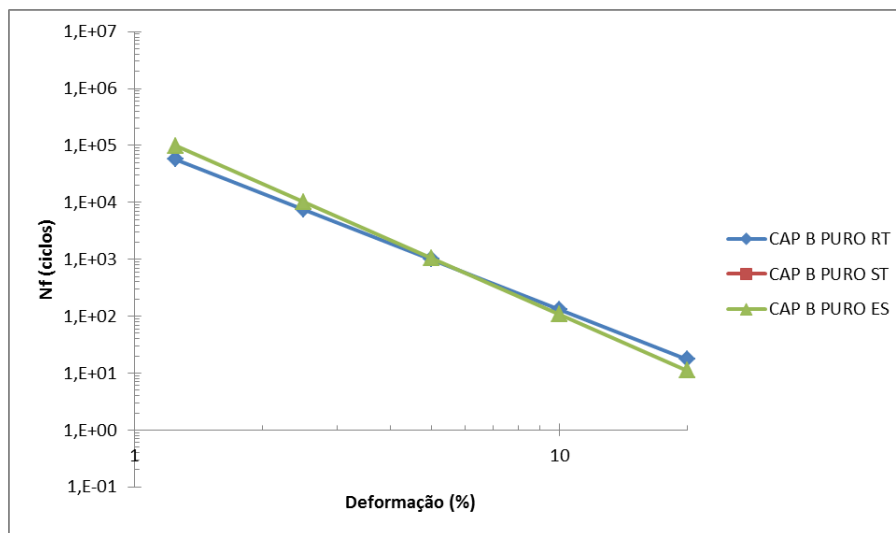
$$\alpha = \frac{1}{m}$$

Equação 4.5

Baseado neste efeito contrário entre os parâmetros A e B na vida de fadiga, a influência do envelhecimento no desempenho nos testes de fadiga deve ser analisada baseada na amplitude de deformação ao invés de olhar cada parâmetro independentemente. Para verificar tal fato foram construídas curvas do Número de Ciclos na Ruptura (N_f) *versus* amplitude de deformação (γ) em diferentes processos de envelhecimento para amostra.

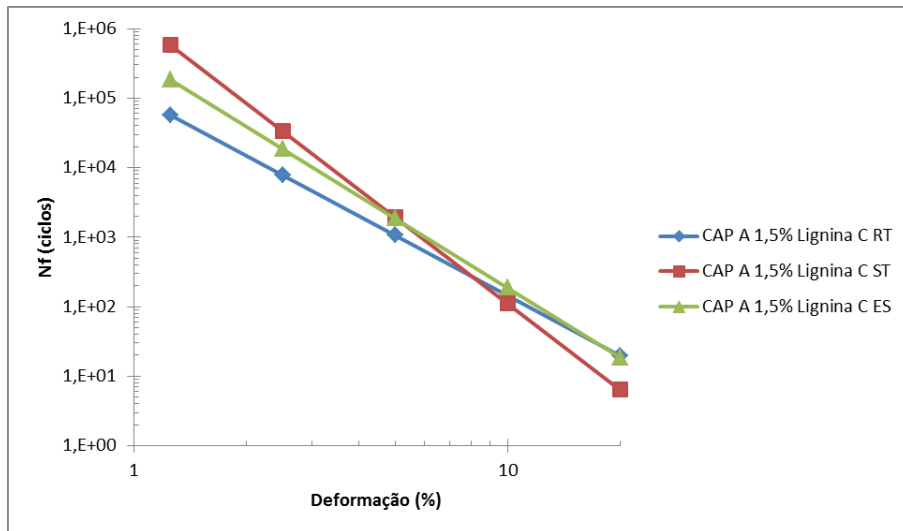


(1)

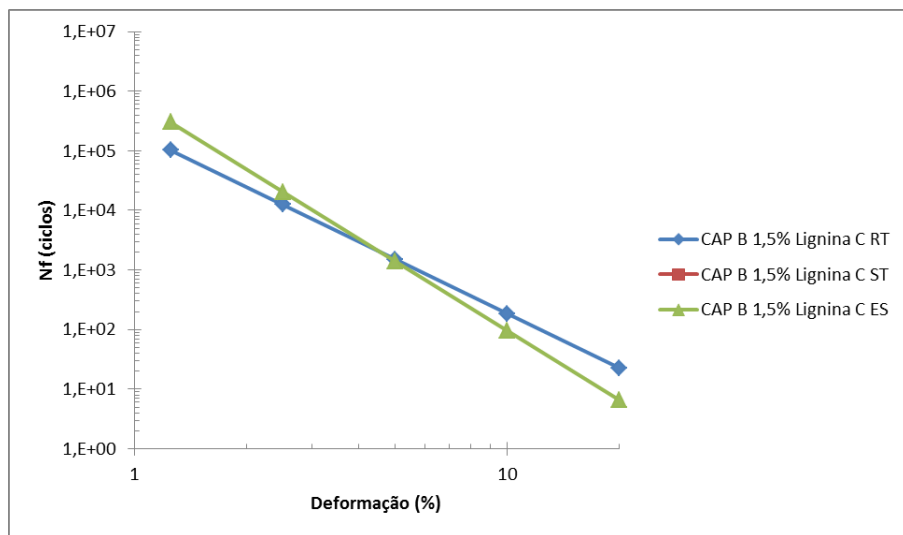


(2)

Figura 4.28: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) puros nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).

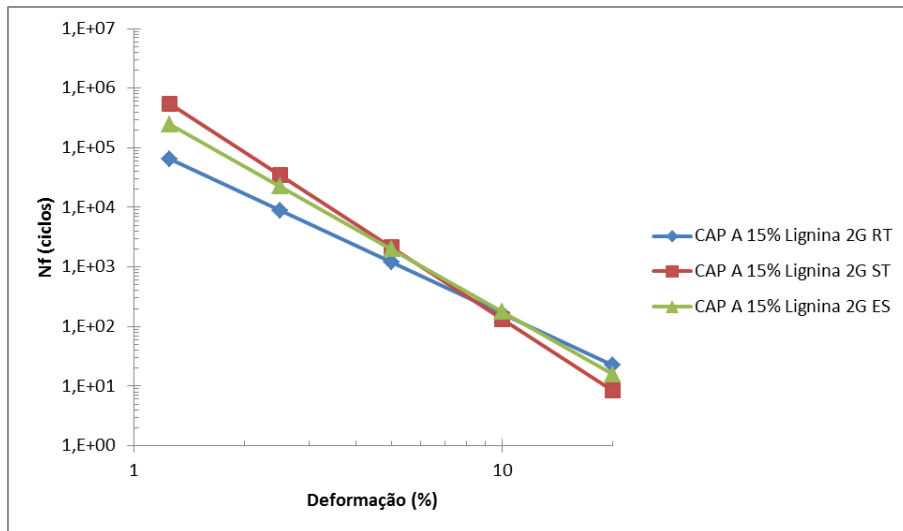


(1)

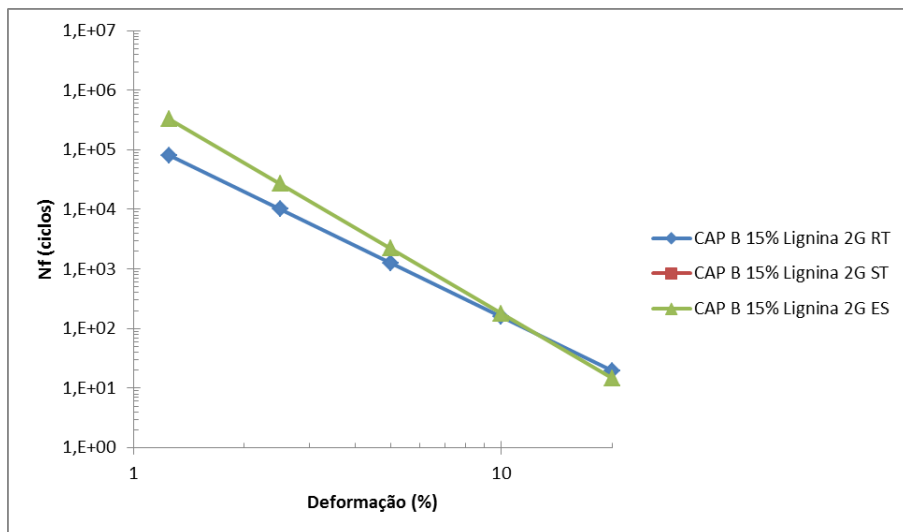


(2)

Figura 4.29: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) aditivados com 1,5% de lignina comercial nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).



(1)



(2)

Figura 4.30: Efeito do tipo de envelhecimento na curva de fadiga do CAP 50/70A (1) e B (2) aditivados com 15% de lignina 2G nesta pesquisa. RT (RTFOT), ST (Suntest) e ES (Estufa).

Cabe destacar e relembrar que não há curvas de fadiga das amostras de CAP 50/70B pós-Suntest, tanto a pura como as aditivadas. As amostras foram consideradas inadequadas para a realização do ensaio LAS devido à sua condição inicial de rigidez fora da faixa aceitável (Tabela 4.17).

Nestas figuras pode-se observar a inversão das curvas de fadiga para as deformações mais altas nas amostras com maior nível de envelhecimento. Estas amostras apresentam uma resposta melhor no que diz respeito a resistência ao dano para

pequenas deformações, porém são mais suscetíveis a fadiga para níveis mais altos de deformação.

Esta tendência também foi observada por Hintz *et al.* (2011), que estudou o efeito do envelhecimento oxidativo no desempenho da fadiga. Neste trabalho, Hintz *et al.* constataram que amostras de ligantes asfálticos após o envelhecimento no RTFOT e mais três níveis de envelhecimento no PAV alteraram significativamente a relação entre a vida de fadiga e a deformação aplicada (Figura 4.31). Esta mudança indica que o envelhecimento aparentemente melhora a resistência a fadiga para baixos níveis de deformação, contudo a resistência ao dano em níveis mais altos de deformação fica comprometida.

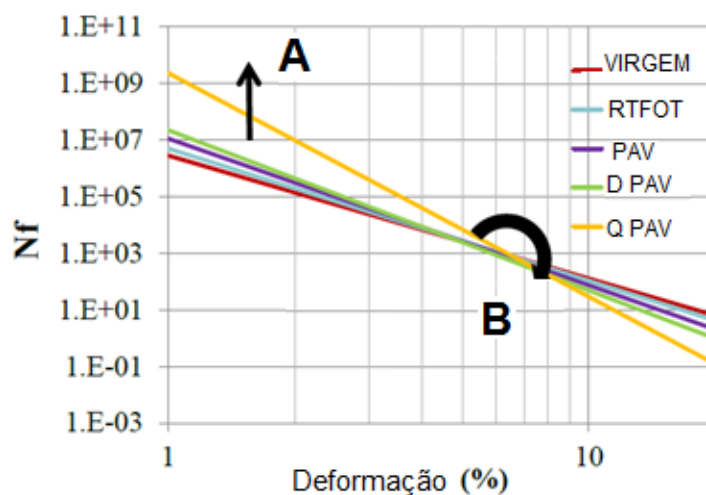


Figura 4.31: Efeito do envelhecimento na curva de fadiga das amostras envelhecidas no RTFOT, PAV convencional, PAV Duplo (D PAV) e PAV Quádruplo (Q PAV) (HINTZ *et al.*, 2011).

4.2. MÁSTIQUE

Para avaliar a influência do material pétreo no processo de envelhecimento do cimento asfáltico fizeram parte deste estudo misturas do CAP 50/70 A com Cal Hidratada e o fíler de Granito. Neste trabalho apenas testou-se esta amostra de ligante por uma questão de prazo, pois o tempo não permitiria todo o desdobramento para se envelhecer e avaliar dois ligantes misturados a dois tipos de material pétreo e com dois processos de envelhecimento.

O teor de 20% em massa dos fíleres utilizados nesta pesquisa para as amostras de mástique, está alinhado com o teor praticado em trabalhos de autores como Little e Petersen (2005) e Huang e Zeng (2007) que entenderam ser essa quantidade o suficiente para provocar interações físico-químicas onde o fíler pode atuar não somente como um material inerte de enchimento para ocupar os vazios entre os agregados graúdos mas também como material quimicamente ativo.

De acordo com o procedimento descrito por Moraes (2014), no ligante aquecido a 135°C foi adicionado 20% em massa de Cal para gerar o primeiro mástique e 20% em peso de fíler de Granito para o segundo. Ambos foram mantidos sob agitação constante de 2000 rpm durante 30 minutos. Após o preparo das amostras de mástique foram moldados os anéis para a determinação do seu ponto de amolecimento (Tabela 4.20).

Tabela 4.20: Resultados do Ponto de Amolecimento para as amostras de mástique.

Ligante	Ponto de Amolecimento, °C	Poder de enrijecimento
CAP A Puro	50,0 °C	-
CAP A 20 % de Granito	51,9 °C	1,9 °C
CAP A 20% de Cal Hidratada	52,2 °C	2,2 °C

A determinação do ponto de amolecimento do mástique serve como ferramenta para avaliar a influência do fíler no aumento da consistência do ligante. Conhecido como “poder de enrijecimento” (HARRIS e STUART, 1995) este parâmetro é calculado como

a diferença entre a temperatura de amolecimento do mástique e do ligante utilizado. No caso desta pesquisa este parâmetro determinado foi muito similar entre as duas amostras de mástique Tabela 4.20.

4.2.1. Avaliação do Fíler

A Tabela 4.21 resume os ensaios de caracterização no material passante na peneira de nº 200 que para este trabalho recebeu a denominação de fíler. Os valores de porosimetria de mercúrio foram muito semelhantes para os dois materiais, porém há diferenças grandes na atividade da superfície, como pode ser visto pelo ensaio azul de metileno, pela área superficial (BET) e pelos Vazios de Rigden.

Tabela 4.21: Resultados da avaliação de características físicas da Cal Hidratada e do fíler Granito usados na presente pesquisa.

Ensaio	Cal Hidratada	Granito
Azul de Metileno	0,5 mL/g	1,5 mL/g
Vazios de Rigden	66 %	36 %
Distribuição de tamanho	Ok (Figura 4.33)	Ok (Figura 4.33)
Porosimetria de Hg	0,7426 mL/g	0,7544 mL/g
Área superficial, BET	43,4585 m ² /g	1,5674 m ² /g
Densidade Real	2,300g/mL	2,784g/mL
Concentração Crítica	0,12	0,30

O volume de vazios de Rigden é visto como sendo o volume de ligante no mástique que está fixado e não se encontra disponível para participar da mistura como um todo. De acordo com a Tabela 4.21 o mástique preparado com cal hidratada apresentou maior volume de vazios de Rigden o que se alinha com o valor da sua área superficial que é bem maior que a do fíler granito, indicando que precisará de mais ligante para ser recoberto (Figura 4.32).

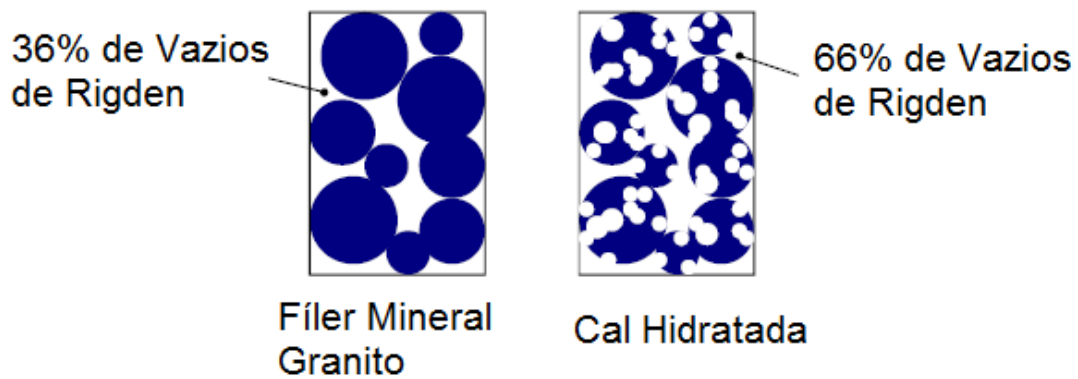


Figura 4.32: Ilustração das áreas superficiais do fíler granito e cal hidratada (LESUEUR, 2009).

O ensaio de Azul de Metileno consiste em determinar a proporção de fino prejudicial presente no fíler (como argila e material orgânico) dando uma indicação da atividade da superfície do agregado. De acordo com a AASHTO TP-57-01, valores abaixo de 6 ml/g indicam baixos teores de material deletério.

O ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio não apresenta diferenças relevantes entre as amostras, significando que estes materiais possuem aspecto poroso semelhante.

Já a densidade real da cal hidratada e do granito apresenta uma significativa diferença que irá influenciar nas suas propriedades volumétricas.

Para se conhecer o perfil de distribuição do tamanho de partícula, as curvas das duas amostras foram sobrepostas. A Cal Hidratada possui uma distribuição mais homogênea ao longo de toda a faixa. Enquanto o Granito concentra suas partículas entre 10 nm a 100 nm.

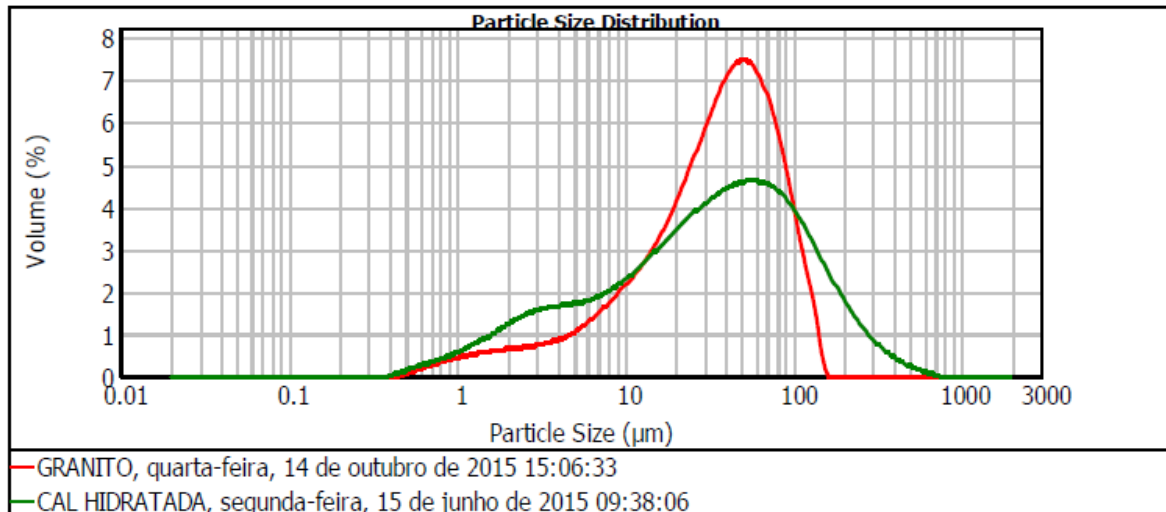


Figura 4.33: Sobreposição das curvas de distribuição de tamanho da Cal Hidratada e do fíler Granito usados na presente pesquisa.

A análise elementar semi-quantitativa por Fluorescência de Raios-X das amostras de Granito e Cal Hidratada estão nas Tabela 4.22 e Tabela 4.23. Os elementos químicos estão por ordem de abundância e seus resultados estão coerentes com o esperado para cada material.

Tabela 4.22: Elementos Químicos presentes no filer granito por ordem de abundância.

Ordem	Elemento químico (Analito)	Resultado	Unidade
1	Si	26	% massa
2	Al	9,6	% massa
3	K	5,8	% massa
4	Fe	5,6	% massa
5	Ca	3,4	% massa
6	Na	3,0	% massa
7	Mg	0,5	% massa
8	Ti	0,5	% massa
9	P	0,3	% massa
10	Mn	0,2	% massa
11	S	0,1	% massa
12	Ba	<0,1	% massa
13	Zr	<0,1	% massa
14	Sr	<0,1	% massa
15	Cl	<0,1	% massa
16	Rb	<0,1	% massa
17	Zn	<0,1	% massa

Tabela 4.23: Elementos Químicos presentes na Cal Hidratada por ordem de abundância

Ordem	Elemento químico (Analito)	Resultado	Unidade
1	Ca	41	% massa
2	Mg	23	% massa
3	Si	1,9	% massa
4	Al	0,2	% massa
5	Fe	0,2	% massa
6	K	0,2	% massa
7	Mn	<0,1	% massa
8	S	<0,1	% massa
9	Cl	<0,1	% massa
10	Sr	<0,1	% massa
11	P	<0,1	% massa

A identificação de compostos cristalinos na Cal Hidratada e no Granito foi realizada pela técnica de Difração de RX.

- Para a amostra de Cal Hidratada as seguintes estruturas foram identificadas:

Portlandita	Ca(OH)_2
Calcita	CaCO_3
Brucita	Mg(OH)_2
Dolomita	$\text{CaMg(CO}_3)_2$
Quartzo	SiO_2

- Para a amostra de Granito as seguintes estruturas foram identificadas:

Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Microclina	KAlSi_3O_8

4.2.2. Curva Mestra

As curvas mestras das amostras de mástique foram cuidadosamente produzidas dentro da faixa de viscosidade linear para garantir que o resultado fosse satisfatório. As figuras (Figura 4.34 e Figura 4.35) representam os vários tipos de envelhecimento a que as amostras foram submetidas. Visualmente não há diferença entre o comportamento das misturas com Cal hidratada e fíler granito.

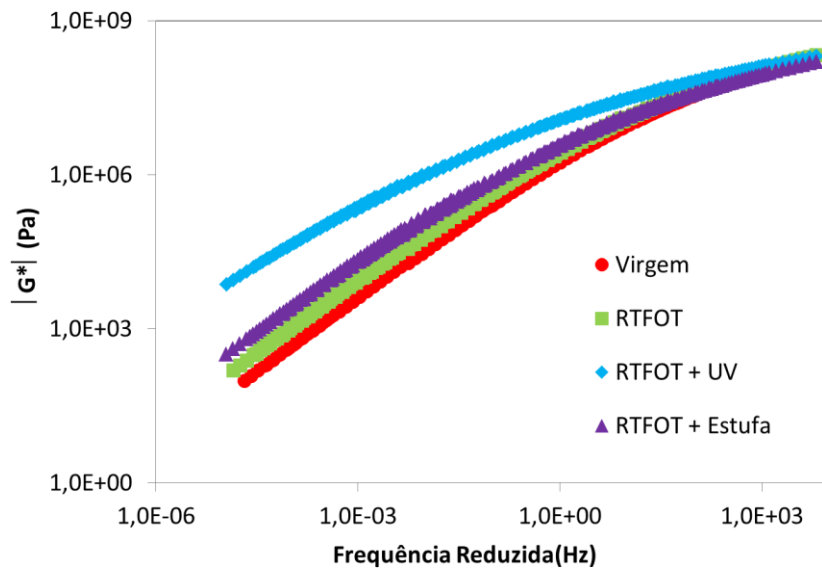


Figura 4.34: Comparação entre os tipos de envelhecimento para a amostra de mástique (CAP A) com fíler granito desta pesquisa.

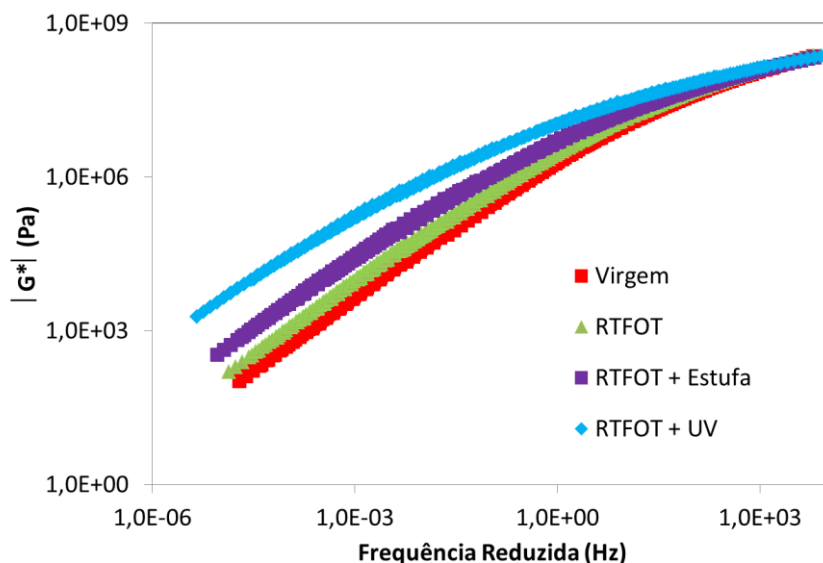


Figura 4.35: Comparação entre os tipos de envelhecimento para a amostra de mástique (CAP A) com Cal Hidratada desta pesquisa.

Assim, para melhor visualização, uma tabela com valores do módulo dinâmico de cisalhamento de três regiões diferentes de cada curva mestra em vários níveis de envelhecimento foi construída para cada mistura. As tabelas a seguir contemplam os valores dos módulos de cisalhamento dinâmico de três regiões importantes da curva mestra. A região de menor frequência (1×10^{-3} Hz) representa o menor módulo pois é medido a altas temperaturas, a frequência de 1 Hz representa temperaturas intermediárias e a maior frequência temperaturas baixas e, portanto, módulos maiores. As informações sobre o ligante puro são apresentadas da mesma forma, isto facilita a compreensão da participação do fíler no mástique durante o processo degradativo.

Para normalizar os valores de módulo encontrados nas três frequências de cada curva mestra em cada nível de degradação, criou-se um índice de envelhecimento (IE) dividindo o módulo da amostra envelhecida pelo módulo da amostra virgem, todos na mesma frequência (Equação 4.6).

$$\text{Índice de envelhecimento } (|G^*|) = \frac{(|G^*|)_{\text{envelhecida}}}{(|G^*|)_{\text{virgem}}} \quad \text{Equação 4.6}$$

Os valores dos módulos e do IE estão contemplados nas tabelas (Tabela 4.24, Tabela 4.25 e Tabela 4.26 que estão a seguir:

Tabela 4.24: Valores de módulo para o Mástique CAP 50/70 A + 20 % fíler granito desta pesquisa.

Mástique CAP 50/70 A + Granito	Frequência, Hz					
	em 1x10 ⁻³ Hz		em 1 Hz		em 1x10 ⁺³ Hz	
	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE
Virgem	4643	-	1,76E+06	-	1,10E+08	-
RTFO	9716	2,1	2,69E+06	1,5	1,12E+08	1,0
UV-VIS	209 000	45	1,14E+07	6,5	1,28E+08	1,2
ESTUFA	21 810	4,7	3,59E+06	2,0	8,94E+07	0,8

Tabela 4.25: Valores de Módulo para o Mástique CAP 50/70 A + 20 % Cal Hidratada desta pesquisa.

Mástique CAP 50/70 A + Cal Hidratada	Frequência, Hz					
	em 1x10 ⁻³ Hz		em 1 Hz		em 1x10 ⁺³ Hz	
	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE
Virgem	5187	-	2,02E+06	-	1,14E+08	-
RTFO	10 056	1,9	2,94E+06	1,5	1,31E+08	1,1
UV-VIS	161 000	31	1,06E+07	5,2	1,36E+08	1,2
ESTUFA	29 240	5,6	4,87E+06	2,4	1,23E+08	1,1

Tabela 4.26: Valores de módulo para o CAP 50/70 A puro desta pesquisa.

CAP 50/70 A PURO	Frequência, Hz					
	em 1x10 ⁻³ Hz		em 1 Hz		em 1x10 ⁺³ Hz	
	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE	G* (Pa)	IE
Virgem	2334	-	9,77E+05	-	6,75E+07	-
RTFO	7029	3,0	1,94E+06	2,0	8,81E+07	1,3
UV-VIS	15 040	6,4	3,63E+06	3,8	1,05E+08	1,6
ESTUFA	14 720	6,3	2,98E+06	3,0	8,47E+07	1,2

Convertendo as tabelas anteriores em gráficos, a Figura 4.36 retrata o IE (Índice de envelhecimento) na frequência de 1×10^{-3} Hz para o CAP A puro, com 20% de fíler granito e 20% de cal hidratada após os três tipos de envelhecimento: RTFOT, SUNTEST e ESTUFA. Nesta imagem de colunas observa-se que em baixas frequências o envelhecimento por SUNTEST (UV) aumenta significativamente para as amostras de mástique, sendo a com fíler granito (IE = 45) a mais pronunciada. Para o envelhecimento apenas térmico há uma tendência de redução para as amostras com fíler, possivelmente explicado pela presença de material que cria uma barreira física à propagação das reações de oxidação.

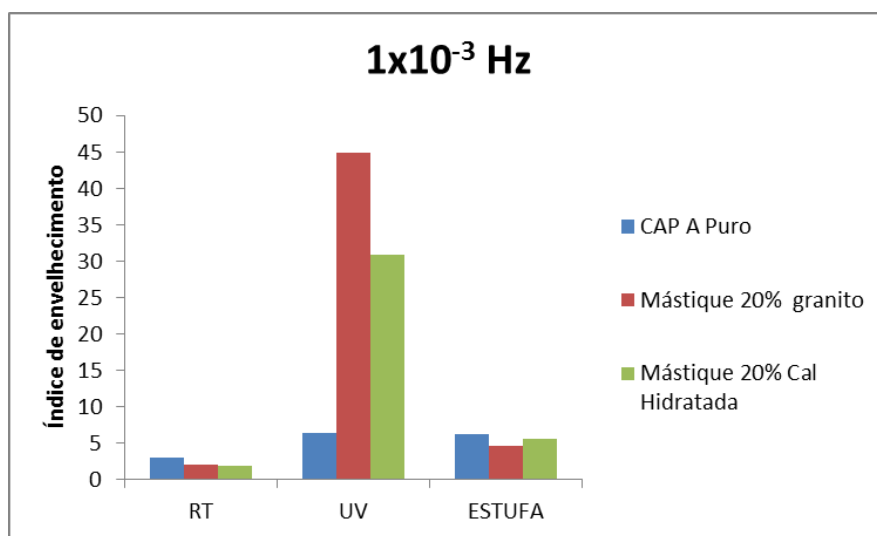


Figura 4.36: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de 1×10^{-3} Hz.

A Figura 4.37 trata das mesmas amostras que a figura anterior e com o mesmo tipo de envelhecimento, porém foi calculada na frequência de temperaturas intermediárias (1 Hz). Neste cenário o sinal de envelhecimento das amostras após SUNTEST não foi tão intenso quanto na frequência de 10^{-3} Hz, mas continua se destacando dos demais tratamentos, e o mástique granito se mantém com IE mais alto no SUNTEST que mástique da cal hidratada.

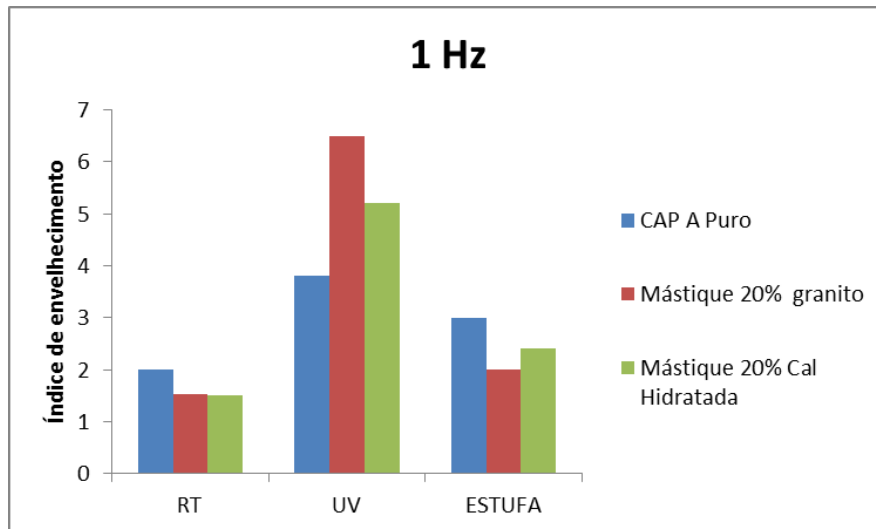


Figura 4.37: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de 1 Hz

Para altas frequências (Figura 4.38), o Índice de envelhecimento mostra que a radiação ultravioleta não tem tanta influência sobre as amostras em baixas temperaturas. Além disso, também reforça, como nas outras frequências, a tendência de que o envelhecimento no ligante puro é maior.

Este retardo no envelhecimento das amostras com fíler também foi observado por Moraes e Bahia (2015) que estudaram a influência de fíleres como o Granito e Calcário no processo degradativo. Ao criar um parâmetro de envelhecimento, os citados autores também observaram o mesmo fenômeno com as amostras que receberam o fíler granito: menor degradação no envelhecimento térmico. Contudo seu parâmetro foi somente calculado em cima dos dados de amostras envelhecidas no PAV, não havendo nenhuma consideração para a degradação por radiação ultravioleta.

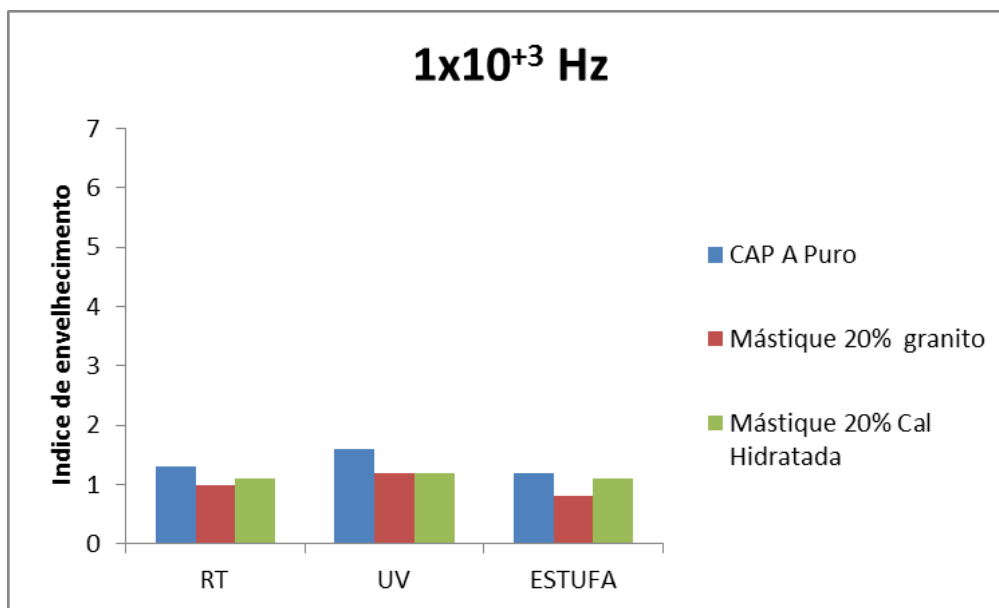


Figura 4.38: Índice de envelhecimento para o CAP A Puro e Mástique na frequência de 1×10^3 Hz.

Nas figuras apresentadas (Figura 4.36, Figura 4.37 e Figura 4.38), as amostras de mástique envelhecidas termicamente (RTFO e Estufa) tiveram nas três frequências o índice de envelhecimento menor que a amostra de CAP A puro degradada na mesma condição. Isto indica que a participação do fíler no mástique, independente da sua mineralogia, retarda o processo degradativo. Tal fato também foi observado por autores como Moraes e Bahia (2015) que utilizaram mástiques com teores entre 10 e 40% de fíler e constataram que a presença deste material, independente da sua tipologia desacelera o aumento do módulo por envelhecimento. Uma possível explicação para este fato é que a presença do fíler no ligante pode simplesmente criar uma barreira física entre a propagação das reações de oxidação.

Além disso, ao comparar este IE térmico (RTFO e Estufa) somente entre as amostras de mástique, observa-se que a amostra com 20% granito envelhecida na estufa ficou, nas três frequências, mais preservada do processo degradativo em relação a amostra com cal hidratada. Em seus estudos de envelhecimento do mástique através do PAV, Moraes e Bahia (2015) utilizaram fíleres de Calcário e Granito e também observaram um melhor desempenho no índice de envelhecimento para o mástique com granito.

Na presente pesquisa, tal fenômeno pode ser explicado pela área superficial destes fíleres. A Cal por ter uma área superficial e percentual de porosidade (Vazios de Rigden) bem maiores que os do fíler granito (Tabela 4.21) solicita mais ligante para

recobri-la e, portanto, forma uma película de menor espessura mais suscetível ao envelhecimento.

Para o processo degradativo por Suntest os valores do IE das amostras de mástique, independente do tipo de fíler, são bem mais intensos do que na amostra de ligante puro e, também, do que as amostras que sofreram apenas a degradação térmica *vide* figuras: Figura 4.36 e Figura 4.37. Entende-se que os valores mais altos de IE sejam devido à alta reatividade da radiação ultravioleta que tem grande afinidade com os compostos aromáticos, poliaromáticos e heteroátomos presentes nestas amostras. Estes compostos participam das reações de foto-oxidação que são intensificadas pela presença do fíler que catalisa este evento possivelmente por criar uma maior exposição dos ligantes através das películas formadas para recobri-lo.

Durante o envelhecimento por UV somente algumas espécies moleculares são capazes de absorver luz na região compreendida entre 200 nm - 800 nm (UV-VIS). Esta absorção está intimamente relacionada com a presença de elétrons π das ligações químicas insaturadas e heteroátomos que possuem pares de elétrons de valência não-ligantes (desemparelhados). Por possuir uma matriz química muito rica de compostos com estas características, o ligante asfáltico é fortemente suscetível a energia da radiação ultravioleta.

Na degradação por ultravioleta ocorre o oposto do que foi observado na degradação térmica, o mástique com Cal Hidratada teve menor índice de envelhecimento principalmente nas regiões de frequência baixa e intermediária. Isto se deve ao papel que a Cal Hidratada exerce de base forte, pois além de ter o poder de neutralizar os ácidos gerados durante o processo fotodegradativo retardando as reações de oxidação, também promove um meio reacional adequado para as reações de condensação entre compostos carbonilados (MORRISON e BOYD, 1990) tendo como consequência o aumento do número de compostos de maior peso molecular. Tal conclusão é validada pelo ensaio de GPC, onde os valores de APM para a amostra com Cal Hidratada envelhecida no Suntest foram maiores (Tabela 4.29).

4.2.3. Avaliação Físico-Química do ligante recuperado

O CAP A foi recuperado pelo ensaio de extração Abson no laboratório da Imperpav, após o envelhecimento dos mástiques em algumas das condições pesquisadas. As análises físico-químicas realizadas no ligante recuperado estão nas tabelas a seguir.

Para o Infravermelho (Tabela 4.27) os dados confirmam que o envelhecimento mais severo é a radiação ultravioleta e que praticamente não há diferença na influência dos fileres na formação de compostos carbonilados durante o envelhecimento por UV. Os dados do IE da curva mestra confirmam que para o envelhecimento por radiação ultravioleta as amostras de mástique foram mais suscetíveis ao processo degradativo que o ligante puro.

Tabela 4.27: Resultados de Infravermelho para amostras do CAP A recuperado dos mástiques deste estudo.

Amostra	Índice de Carbonila
CAP 50/70 A + 20% Cal Hidratada ST (REC)	14,0
CAP 50/70 A + 20% Cal Hidratada ES (REC)	8,0
CAP 50/70 A + 20% Granito ST (REC)	13,0
CAP 50/70 A + 20% Granito ES (REC)	6,5

Para as amostras recuperadas de ligantes que foram envelhecidas na estufa o resultado do índice de carbonila também está alinhado com o que se observou no IE. O ligante recuperado do mástique 20 % Granito teve menor índice de carbonila, o que corrobora os resultados do IE para a mesma amostra.

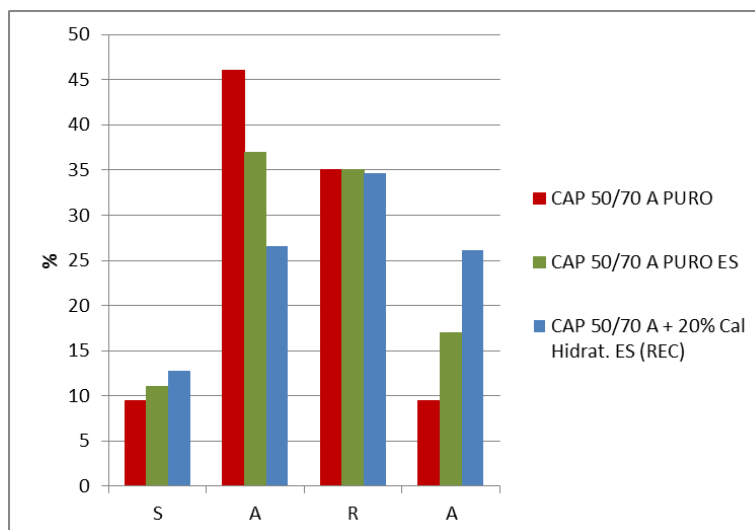
Observando a Tabela 4.28 com os resultados do SARA conclui-se que a movimentação para formação dos asfaltenos é sempre mais significativa no

envelhecimento por radiação ultravioleta, reduzindo aromáticos, aumentando asfaltenos e portanto aumentando o Ic.

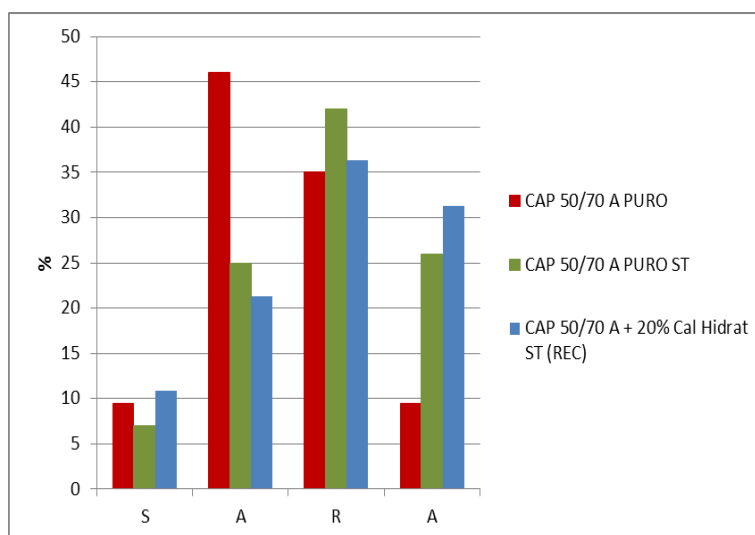
Tabela 4.28: Resultados de SARA para amostras do CAP A recuperado dos mástiques deste estudo.

Amostra	SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)				Ic
	S	A	R	A	
CAP 50/70 A + 20% Cal Hidratada ST (REC)	10,9	21,3	36,3	31,3	0,73
CAP 50/70 A + 20% Cal Hidratada ES (REC)	12,8	26,6	34,6	26,1	0,64
CAP 50/70 A + 20% Granito ST (REC)	9,9	21,5	36,2	32,5	0,73
CAP 50/70 A + 20% Granito ES (REC)	11,1	25,5	35,1	28,2	0,65

Ao comparar os resultados de SARA das amostras recuperadas (REC) da Tabela 4.28 com o SARA das amostras puras originais que passaram pelo mesmo processo degradativo (Tabela 4.10) pode-se concluir que independente do tipo de envelhecimento o mástique aumenta o teor de saturados e asfaltenos e diminui o teor de aromáticos (Figura 4.39 Figura 4.40). Já as resinas têm comportamento dependente do tipo de envelhecimento, se for apenas térmico (ES) o teor é praticamente mantido com relação às amostras puras, mas se for por ultravioleta tanto a cal hidratada quanto o granito, conseguem intensificar a população de asfaltenos.

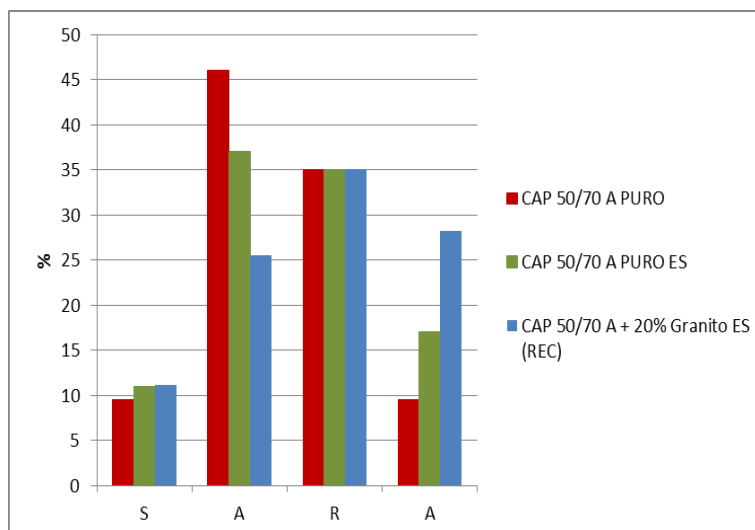


(1)

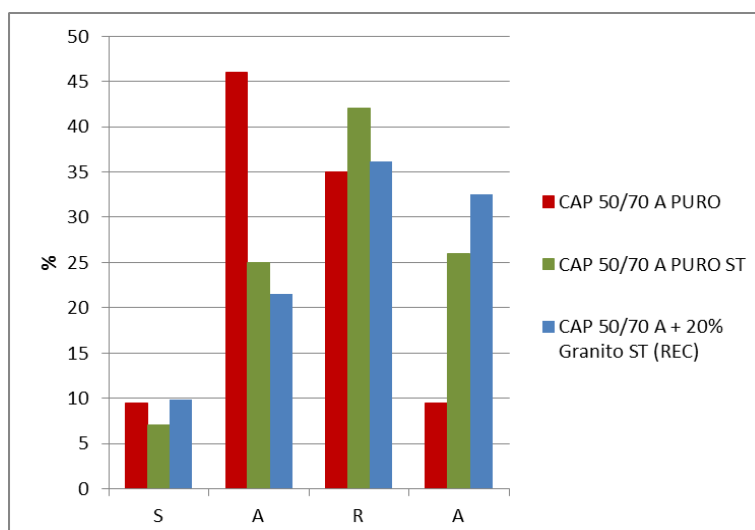


(2)

Figura 4.39: Valores de SARA para amostras recuperadas (REC) de mástique com 20% de Cal Hidratada e envelhecidas por Estufa (1) e Suntest (2) comparados com o SARA do ligante puro no mesmo tipo de envelhecimento.



(1)

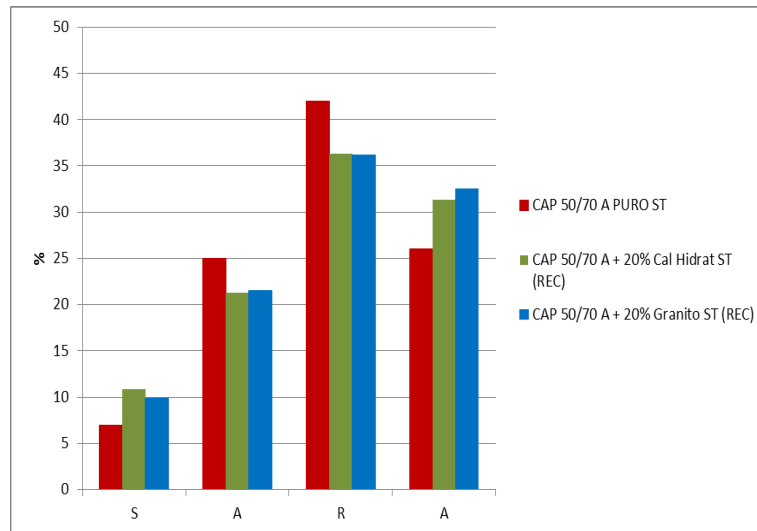


(2)

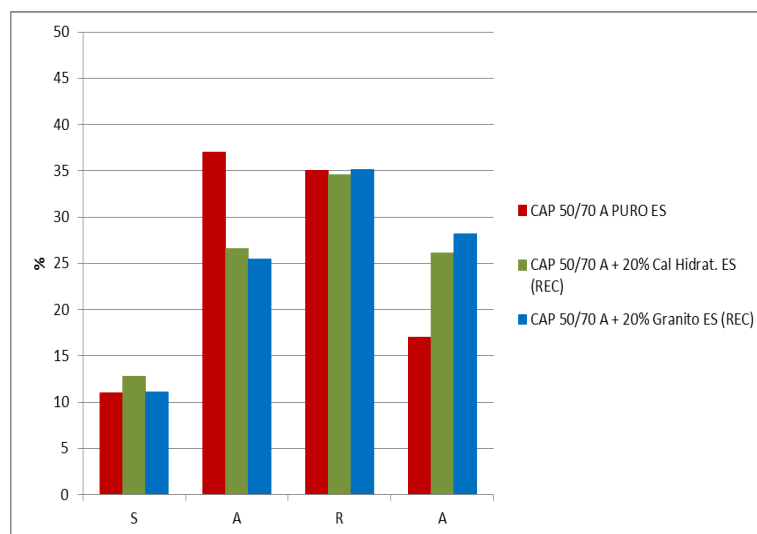
Figura 4.40: Valores de SARA para amostras recuperadas (REC) de mástique com 20% de Granito e envelhecidas por Estufa (1) e Suntest (2) comparados com o SARA do ligante puro no mesmo tipo de envelhecimento.

Reorganizando os dados, a Figura 4.41 permite isolar o tipo de envelhecimento para cada filer, e o que se observa é que o perfil de influência do material mineral, tanto para a Cal Hidratada quanto para o filer Granito, é praticamente o mesmo diante dos diferentes processos degradativos: todos aumentam o teor de saturados e asfaltenos e reduzem aromáticos. A diferença está para as resinas que no envelhecimento por UV

tem o seu teor reduzido quando comparado com a amostra sem material mineral e no tratamento térmico (Estufa) tem o seu teor praticamente inalterado em todas as amostras.



(1)



(2)

Figura 4.41: Tipos de envelhecimento nas amostras de mástique. (1) Suntest e (2) Estufa.

Tal fato indica que o material do fíler pode reduzir o avanço da formação de resinas além de indicar também a presença de mecanismos químicos diferentes para a degradação térmica e a fotodegradação.

A Tabela 4.29 mostra que os resultados do ensaio de GPC para as amostras que passaram pelo simulador solar (Suntest) apresentaram maior percentual de compostos com Alta Massa Molar (AMM), ou seja, houve formação de produtos de maior peso molecular que provavelmente se deram pelas reações radiculares de condensação e aromatização.

Tabela 4.29: Resultados de GPC para amostras de ligante recuperado dos mástiques desta pesquisa.

Amostra	Cromatografia de Permeação em Gel - GPC		
	AMM	MMM	BMM
CAP A + 20% Cal Hidratada Suntest (UV)	11,1	76,2	12,7
CAP A + 20% Cal Hidratada Estufa	5,3	80,6	14,1
CAP A + 20% Granito Suntest (UV)	8,9	81,0	10,
CAP A + 20% Granito Estufa	6,3	79,1	14,6

Na Figura 4.42 está a comparação do ensaio de GPC dos ligantes recuperados do mástique com granito e cal hidratada envelhecidos por Suntest comparada aos resultados dos ligantes puros (Tabela 4.11). Como era de se esperar, a amostra de ligante puro sem envelhecimento apresenta o menor valor de AMM. Em termos de envelhecimento no Suntest a amostra de ligante recuperado dos mástiques cal hidratada e com Granito apresentaram valores de AMM menor que o ligante puro. Tal fato indica que a presença do fíler reduziu o processo degradativo. Ao observar a faixa de peso molecular médio (MPM) nota-se o consumo deste material pelo ligante puro Suntest para se deslocar para a formação de compostos de Alta Massa Molar. E os ligantes recuperados aumentaram seus teores de MMM por segurarem o avanço da oxidação com a formação de novos compostos de AMM.

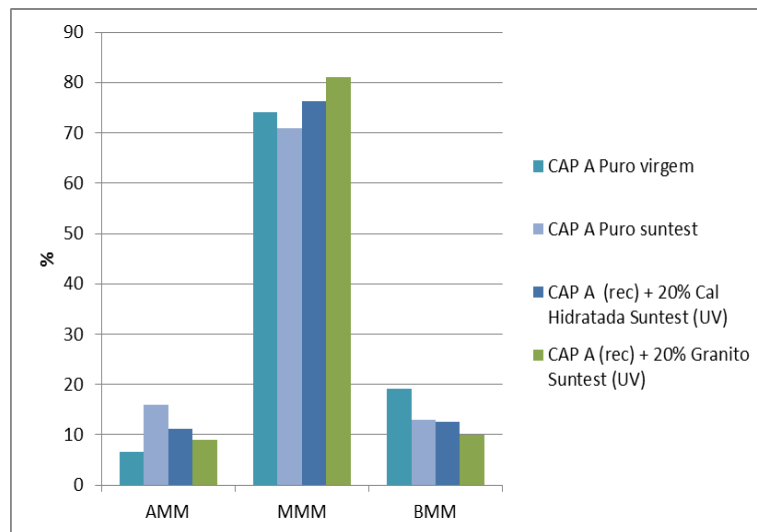


Figura 4.42: Comparação dos valores de GPC entre amostras recuperadas de mástique e os ligantes puros envelhecidos no Suntest nesta pesquisa.

Para analisar o efeito do envelhecimento pela estufa no mástique a Figura 4.43 compara as amostras de ligantes recuperados de Cal Hidratada e Granito com os seus respectivos homólogos puros, com e sem envelhecimento na estufa. Para este caso o processo térmico praticamente não alterou os valores de AMM, a mudança se reservou à fração de média massa molar (MMM) que aumentou seu teor quando comparada com a amostra virgem. E nota-se que este teor só é superado pela amostra que não teve participação do fíler mineral.

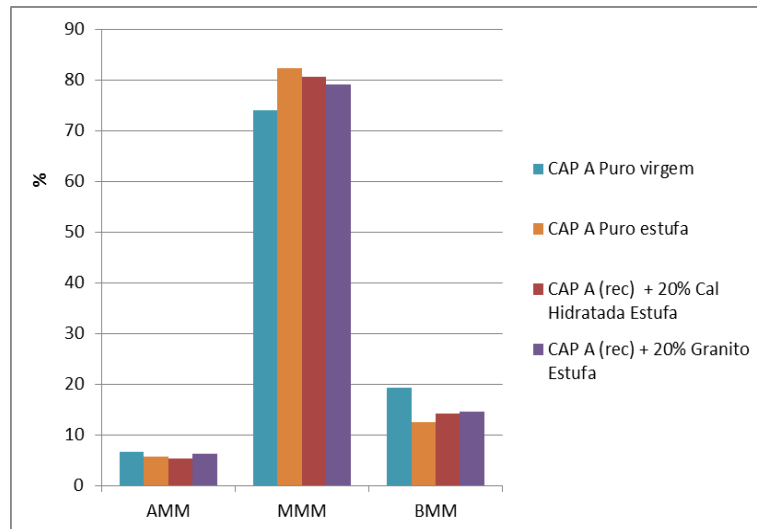


Figura 4.43: Comparação dos valores de GPC entre amostras recuperadas de mástique e os ligantes puros envelhecidos na Estufa, nesta pesquisa.

Diante destas duas figuras (Figura 4.42 e Figura 4.43) fica evidente a participação do fíler mineral na redução da formação de compostos de alto peso molecular (AMM) no processo de fotodegradação. E para um processo degradativo menos severo, como o térmico, a movimentação da população ocorre nos compostos de médio peso molecular.

4.2.4. LAS (Linear Amplitude Sweep)

Para o estudo da influência do fíler mineral foram realizados ensaios de estimativa de resistência ao dano utilizando Varredura Linear de Amplitude (LAS) em amostras de Mástique em CAP 50/70 A com 20 % de fíler Granito e CAP 50/70 A com 20% de Cal Hidratada, envelhecidas no Suntest e Estufa.

De acordo com a Figura 4.44, o CAP A com 20% de fíler granito, envelhecido por Suntest, teve sua tolerância ao dano aumentada, pelo menos para as deformações menores. Este fato se deve ao aumento da rigidez da amostra neste tipo de envelhecimento mais severo, porém esta avaliação não deve estar sozinha para se concluir sobre o nível de envelhecimento da amostra. É necessário associar informações químicas para consolidar a real situação da amostra.

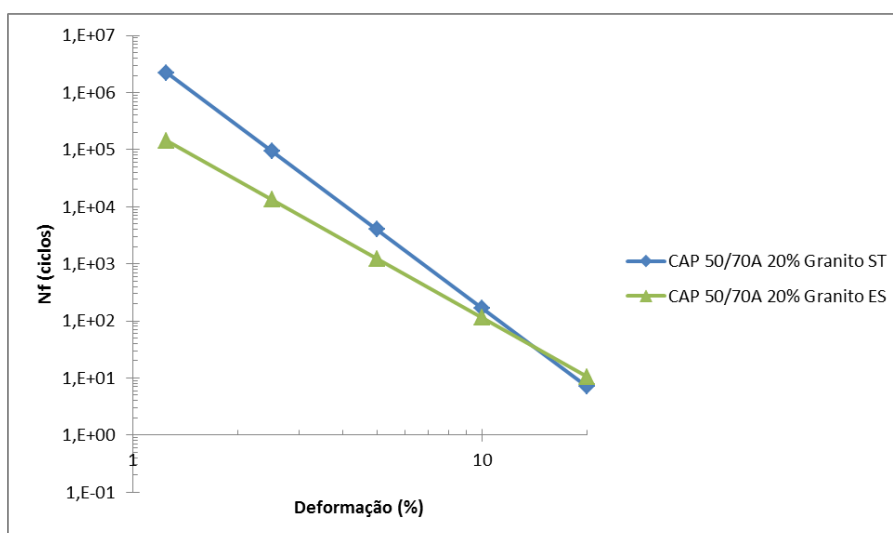
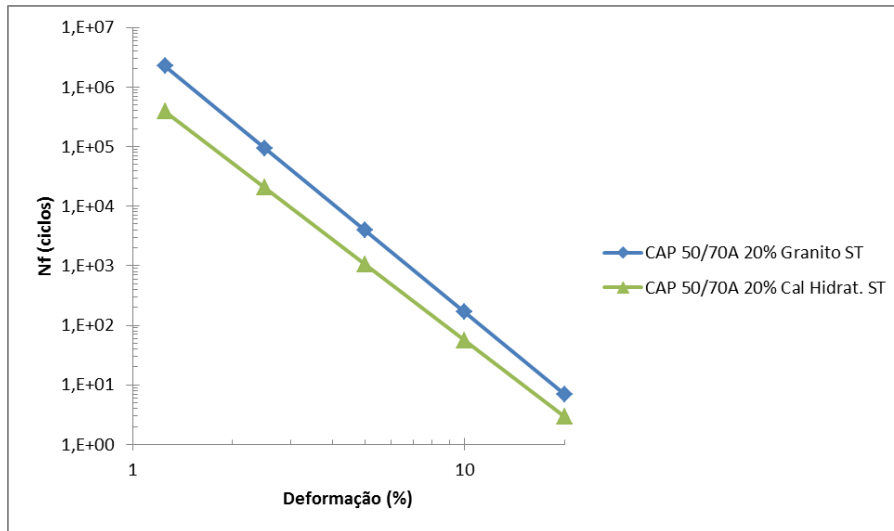


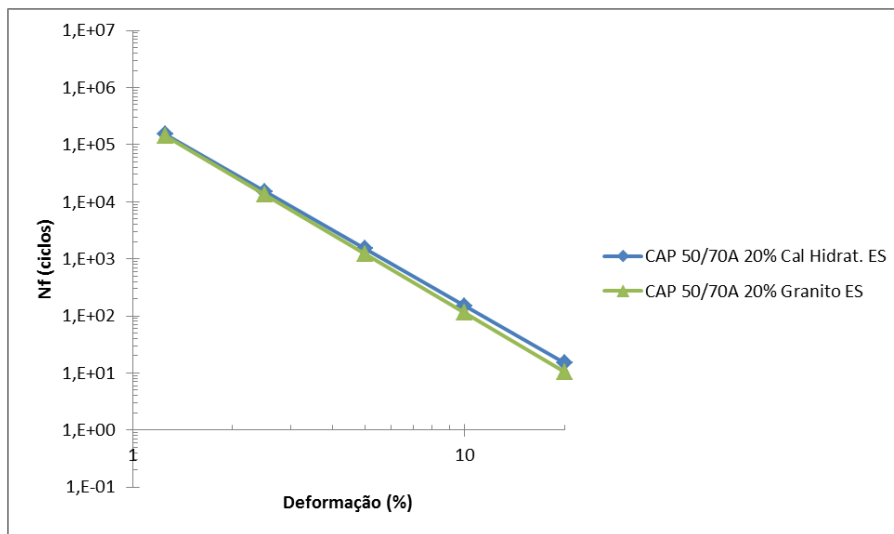
Figura 4.44: Curva de fadiga para CAP A com 20% de Granito envelhecido na Estufa e Suntest

Na tentativa de observar a influência do fíler no tipo de envelhecimento, a Figura 4.45 reporta as curvas de fadiga para os envelhecimentos no Suntest e na Estufa para os dois tipos de fíleres. No processo degradativo mais brando, que é a estufa, praticamente não há diferença entre as amostras. Mas para os CAPs que receberam a radiação ultravioleta (ST) a amostra que recebeu 20% de granito apresentou maior tolerância ao dano. Tal situação só confirma que o ensaio de varredura linear de deformação por si só não é capaz de classificar a amostra quanto ao seu nível de

degradação, pois apenas avalia que o aumento da rigidez melhora aparentemente sua tolerância ao dano, relativo a um determinado nível de deformação. Porém no campo, o material mais rígido vai induzir maiores deformações e portanto, os dois devem ser analisados em distintos níveis de deformação para saber a verdadeira duração da sua vida útil.



(1)



(2)

Figura 4.45: Comparação das curvas de fadiga entre as amostras de CAP A com 20% de filer granito e 20% de cal hidratada desta pesquisa envelhecidas no Suntest (1) e na Estufa (2).

4.3. MAF

A MAF é a porção fina da mistura asfáltica utilizada como passo intermediário para estimar o comportamento da mistura completa. A indicação de que o dano por fadiga se inicia na parte fina da mistura é a motivação para o estudo com MAFs. Assim, esta pesquisa estudou o comportamento deste material frente ao envelhecimento térmico e fotoquímico com relação à curva mestra e a sua tolerância ao dano através do ensaio de Varredura Linear de Deformação (LAS).

Para este estudo foram moldados corpos de prova de MAF com as mesmas proporções (Tabela 3.4). O fíler utilizado foi o mesmo para o mástique: Cal Hidratada e Granito. Após a compactação da Matriz de Agregados Finos onde se utilizou o granito, foi observada exsudação em vários pontos do corpo de prova o que inviabilizou o seu uso nesta pesquisa (Figura 4.46). Este fato é explicado pela dosagem inadequada para o fíler granito, que por apresentar menor área específica e menor vazios de Rigden deveria ter sua dosagem diferente da MAF que utilizou cal hidratada. Assim os resultados a seguir serão somente a respeito da MAF produzida com Cal Hidratada.



Figura 4.46: Amostras extraídas do CP de MAF com fíler de granito que apresentaram exsudação.

4.3.1. Envelhecimento da MAF

Na Figura 4.47 é possível observar as amostras de MAF antes e após o envelhecimento na Estufa e no Suntest. Visualmente as amostras estão diferentes entre si. A amostra de MAF envelhecida termicamente (Estufa) apresentou maior nível de exsudação pois o seu material pétreo quase não está aparente. A amostra de MAF que foi envelhecida no Suntest ainda preservou alguns pontos destacados do material pétreo. Esta diferença no comportamento tem sua explicação no tipo de envelhecimento, possivelmente a degradação térmica permitiu que o ligante, que se encontrava menos oxidado e portanto menos viscoso, percolasse com mais facilidade na estrutura da MAF do que o ligante que sofreu fotodegradação e que estava mais consistente e portanto com maior retenção no material da Matriz.

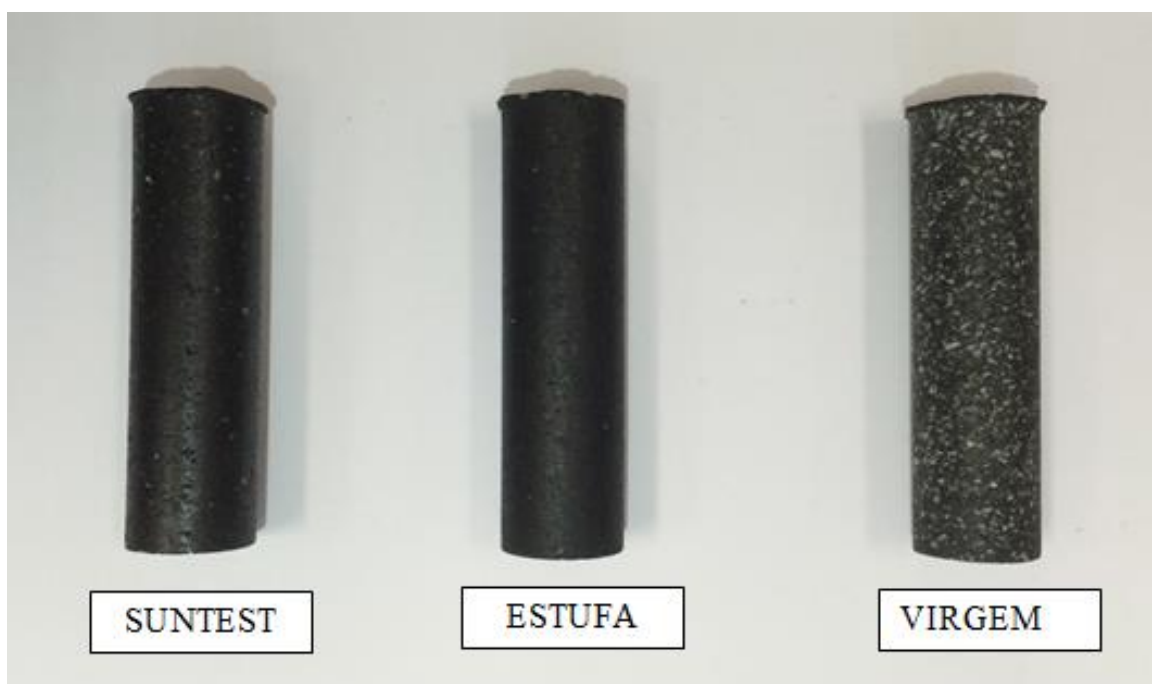


Figura 4.47: Imagem das amostras da MAF antes e após o envelhecimento na Estufa e no Suntest.

4.3.2. Curva Mestra

Conforme citado anteriormente para obtenção das curvas mestras das amostras de MAF, a amplitude utilizada foi de 0,0006% com o objetivo de se garantir que todas as amostras estariam dentro da sua região de viscoelasticidade linear nas três temperaturas realizadas (25°C, 35°C e 50°C) com a mesma amplitude. A temperatura de referência escolhida foi de 25°C.

A Figura 4.48 apresenta a curva mestra das amostras de MAF com CAL antes e após os envelhecimentos térmico e fotoquímico. Ao comparar estes resultados com as curvas mestras das amostras de mástique (Figura 4.35) observa-se que o comportamento entre as amostras de mástique 20% de Cal Hidratada e MAF com a mesma Cal Hidratada foram bem semelhantes. O envelhecimento por ultravioleta sempre é mais intenso na alteração do módulo nas frequências mais baixas, tornando as amostras envelhecidas por esta técnica mais resistentes a danos como as deformações permanentes.

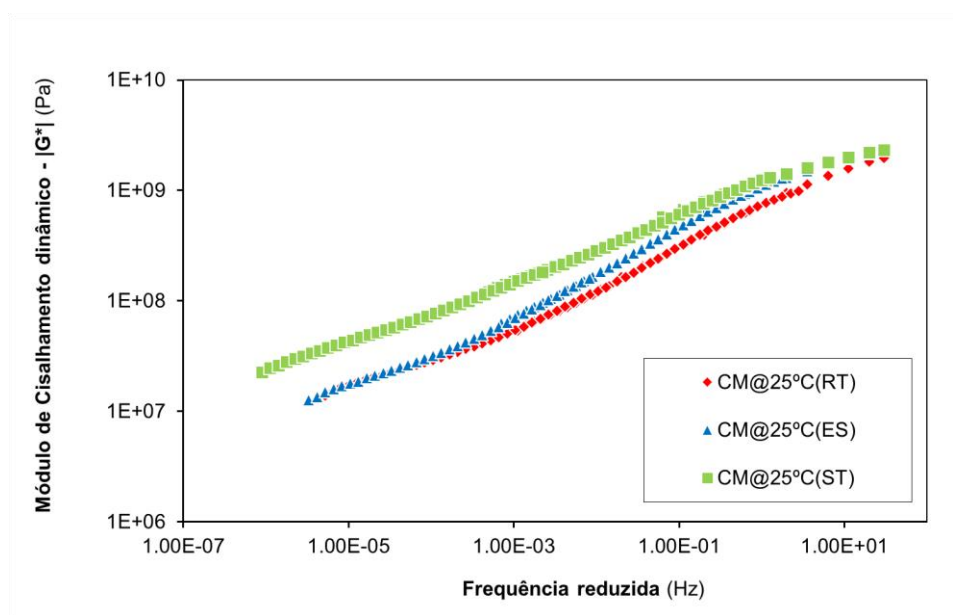


Figura 4.48: Curva Mestra das amostras de MAF sem envelhecimento, envelhecida na Estufa (ES) e envelhecida no Suntest (ST)

4.3.3. LAS

Para a determinação da varredura linear de deformação, foi necessário dividir o ensaio em duas partes. A primeira constou do ensaio de varredura de frequência a deformação controlada (0,00065%) no intervalo de 0,02 a 30 Hz, na temperatura de 25° C. Na segunda parte foi realizada o ensaio de varredura linear de deformação propriamente dito, com aplicação de 150 ciclos de amplitudes de deformação, variando de 0,000065 % a 0,08 %, na frequência de 10 Hz e com temperatura de ensaio também de 25°C.

Primeiramente, para obtenção das propriedades viscoelásticas lineares foi realizada a varredura de frequência para determinar o valor de α que é um parâmetro determinado a partir do coeficiente angular (m) da curva log-log de $G' = G^* \cdot \cos \delta$ versus frequência na condição inicial do material, ou seja, sem dano. Esta varredura de frequência foi realizada na mesma temperatura de ensaio da varredura linear de deformação.

O Coeficiente α tem relação inversamente proporcional à taxa de relaxação do material (m). Quanto maior o α , menos o material deve relaxar. Os valores apresentados de α na Tabela 4.30 indicam que o MAF exposto à radiação ultravioleta possui menor relaxação.

Tabela 4.30: Valores dos parâmetros do ensaio LAS para as amostras de MAF desta pesquisa.

Tipo de envelhecimento	α	C0	C1	C2	A	B
Virgem	2,538	1,05	0,998	0,367	2,28E-03	-5,076
ES	2,794	1,05	1,008	0,355	5,20E-04	-5,587
ST	3,474	1,05	1,269	0,314	1,92E-06	-6,947

Depois da varredura de frequência, se realizou um ensaio de varredura linear de deformação, que consiste em aplicar diferentes amplitudes de deformação a uma frequência constante de 10 Hz para cada amplitude, até que o material atinja o critério de ruptura adotado, que neste trabalho equivale a queda de 35% da rigidez inicial.

Como se pode observar os valores de amplitude de deformação são significativamente inferiores aos do ligante e mástique, pois o MAF é muito mais sensível às deformações.

A Figura 4.49 apresenta a curva de fadiga para as amostras de MAF com Cal Hidratada e revela que o comportamento foi exatamente o mesmo para as amostras de ligante e mástique. As amostras envelhecidas pela radiação UV-VIS apresentaram aparentemente maior vida de fadiga.

Tabela 4.31: Parâmetros das curvas de fadiga das amostras de MAF.

Envelhecimento	Nf(0,01%)	Nf(0,015%)	Nf(0,02%)	Nf(0,025%)	Nf(0,03%)
Virgem	3,2E+07	4,1E+06	9,6E+05	3,1E+05	1,2E+05
Estufa	7,8E+07	8,1E+06	1,6E+06	4,6E+05	1,7E+05
Suntest	1,5E+08	9,0E+06	1,2E+06	2,6E+05	7,3E+04

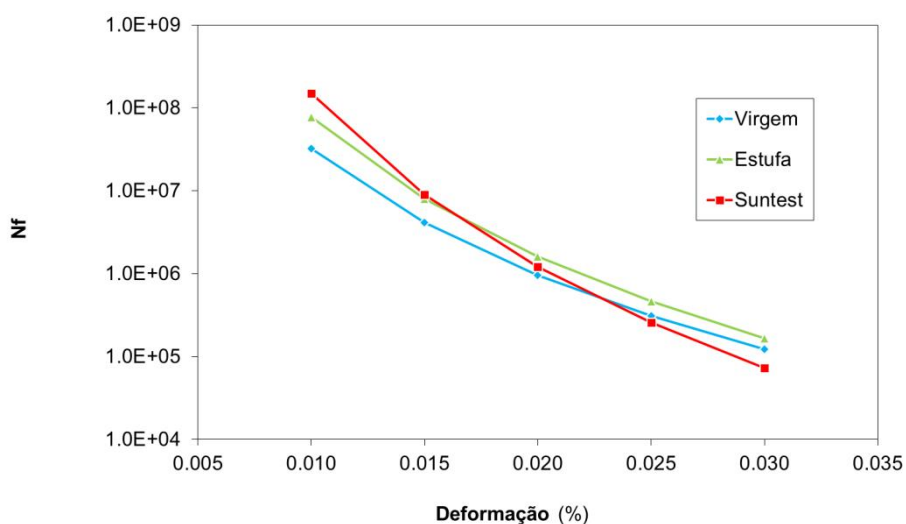


Figura 4.49: Curva de Fadiga da amostra de MAF Cal Hidratada nos três tipos de envelhecimentos.

4.4. PROPOSTA DO ENSAIO DE ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO– BOMBA ROTATÓRIA

Dentro dos ensaios fixados pela ANP para especificação de produtos derivados de petróleo estão os testes que avaliam a estabilidade à oxidação como requisito de qualidade. Para avaliar este parâmetro de resistência a oxidação utiliza-se o Período de Indução definido como o tempo em que a amostra, em condições totalmente controladas de temperatura e pressão, é capaz de resistir antes de iniciar seu consumo de oxigênio para as reações de oxidação e a pressão começar a cair. É conhecido como o ponto de quebra na curva pressão *versus* tempo.

Este parâmetro já é utilizado para avaliar a estabilidade à oxidação de outros derivados de petróleo, porém nada similar é contemplado na especificação para Cimentos Asfálticos. A Tabela 4.32 mostra os principais produtos derivados de petróleo com suas respectivas técnicas para avaliar a estabilidade à oxidação.

Tabela 4.32: Ensaio de Estabilidade à Oxidação dos produtos derivados de Petróleo (FARAH, 2012)

Ensaio de estabilidade à oxidação	Produto
Goma Atual e Período de Indução	Gasolina Automotiva
JFTOT (<i>Jet Fuel Thermo Oxidation Test</i>)	QAV (Querosene de Aviação)
LPR (<i>Low Pressure Reactor</i>)	Óleo Diesel
Bomba Rotatória	Óleos Lubrificantes
Inexistente como especificação até o presente momento	CAP

Para os cimentos asfálticos de petróleo não há especificado um ensaio único que seja capaz de avaliar a sua capacidade de resistir à oxidação. Nesta atual condição a amostra de CAP deve passar por pelo menos dois ensaios (penetração e ponto de amolecimento) antes e após o envelhecimento a curto prazo no RTFOT, para se conhecer a sua estabilidade.

Assim, esta pesquisa propõe um teste de estabilidade à oxidação para ligantes asfálticos utilizando o ensaio de bomba rotatória que foi desenvolvido para avaliar a estabilidade à oxidação de óleos básicos, lubrificantes e óleos industriais e que neste trabalho foi adaptado para cimentos asfálticos.

Esta metodologia é uma proposta de ensaio inovadora para avaliação de ligantes asfálticos com relação a estabilidade à oxidação. Esta é uma técnica sem nenhum precedente na academia pois não há, em nenhum estudo, citação sobre este tipo de conduta para avaliar ligantes asfálticos com relação a sua tendência ao envelhecimento. Além disso, gera uma quantidade de amostra que pode ser analisada quanto ao seu nível de degradação em outras técnicas.

Os resultados da Tabela 4.33 mostram um caminho promissor para esta técnica que foi capaz, apenas com este ensaio, de reconhecer que as amostras aditivadas apresentam maior período de indução que as puras. Em uma rota normal de avaliação a amostra passaria por pelo menos os seguintes ensaios: ponto de amolecimento, penetração e viscosidade antes e após RTFOT. Esta rota significa um dia de trabalho de um técnico laboratorista e aproximadamente 300 g de amostra. É importante destacar que este método não está sendo proposto para substituir nada, apenas é uma sugestão de avaliação expedita para se ranquear amostras com relação a sua estabilidade à oxidação sem a necessidade de se executar qualquer outro tipo ensaio.

Tabela 4.33: Resultados da Bomba Rotatória para as amostras CAP 50/70 A desta pesquisa.

Amostra (50 g)	Período de Indução a 150°C, min Resultado médio de três determinações
CAP 50/70 A PURO	56
CAP 50/70 A 1,5% de Lignina Comercial	69
CAP 50/70 A 15% de Lignina 2G	70

Para conferir a repetibilidade do proposto ensaio, 5 repetições foram realizadas na amostra CAP 50/70 A Puro a 150°C, com o mesmo equipamento e operador. Os

resultados do desvio padrão (DESVPAD) e coeficiente de variação (CV) foram satisfatórios (Tabela 4.34).

Através desta análise da dispersão, verificou-se que os dados utilizados para calcular o coeficiente de variação do CAP 50/70 A Puro no ensaio proposto, foram classificados como homogêneos por apresentarem CV bem inferior a 15%.

Tabela 4.34: Verificação da repetibilidade do ensaio de Estabilidade à Oxidação de ligantes pela Bomba Rotatória.

Amostra	Período de Indução, min, a 150°C
CAP 50/70 A Puro	62; 61; 57; 55; 56
Média	58,2
Desvio Padrão (DESVPAD)	3,1
Coeficiente de Variação – CV (%)	5,4

Apesar dos resultados promissores, este método ainda necessita de alguns ajustes, pois amostras como o CAP B, que apresentam maior susceptibilidade ao envelhecimento do que o CAP A, não tiveram resultados satisfatórios. Será necessário aperfeiçoar este procedimento, talvez com ajustes nas condições do ensaio como temperatura e quantidade de amostra, para diminuir a sua variabilidade.

Tabela 4.35: Resultados da Bomba Rotatória para as amostras CAP 50/70 B desta pesquisa.

Amostra (50 gramas)	Média do Tempo, min
CAP 50/70 B PURO	55
CAP 50/70 B 1,5% de Lignina Comercial	50
CAP 50/70 B 15% de Lignina 2G	59

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises químicas contempladas foram: espectroscopia por infravermelho, cromatografia líquida para determinação das famílias de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos, Ressonância Magnética Nuclear, Distribuição de Massa Molar e Titulação Turbidimétrica. Todas estas técnicas foram importantes em suas informações, pois forneceram dados específicos das suas características de análise que contribuíram para avaliar quimicamente os dois tipos de envelhecimento.

Dentre todas as técnicas químicas a de Ressonância Magnética deverá ser mais explorada em estudos futuros, pois como a sensibilidade do ensaio é grande e possui muitos parâmetros, sua interpretação é mais complexa.

Associada a estas informações, a análise reológica destas amostras teve grande contribuição para a interpretação dos fenômenos degradativos. Esta ferramenta conjugada aos ensaios químicos trouxe à luz informações importantes que ajudaram na interpretação dos dados desta pesquisa.

Em todas as técnicas de avaliação utilizadas, fossem elas químicas, físicas ou reológicas, foi observado que amostras que ficaram expostas as radiações UV-VIS responderam de forma diferente às amostras que apenas sofreram envelhecimento térmico.

Tal fenômeno é devido às interações das estruturas de anéis aromáticos condensados com a energia fornecida no comprimento de onda próximo a 400 nm da radiação UV-VIS. Estes grupamentos, dos quais o cimento asfáltico é extremamente rico, são capazes de absorver um fóton e passar do estado fundamental para um estado excitado que irá iniciar diversos processos, tanto fotofísicos quanto fotoquímicos (VALEUR, 2001).

Os processos fotofísicos como absorção do fóton, conversão interna, fluorescência e outros, foram descritos previamente no item 2.6.1 da presente pesquisa. Estes processos podem propagar a energia absorvida para moléculas de oxigênio que no, estado singlete é o iniciador de diversos mecanismos de reação química.

A desativação dos estados excitados das moléculas poliaromáticas presentes no ligante asfáltico pode ser por doação ou recepção de elétrons para as espécies

presentes no meio gerando pares de ions radicais extremamente reativos que também são iniciadores das reações fotoquímicas. Assim, ficou evidente e consolidada a participação intensa da radiação UV-VIS no processo de degradação dos ligantes asfálticos

Com relação a participação do fíler, esta pesquisa identificou que o perfil inibidor ou catalítico do fíler nas reações de oxidação vai depender do tipo de degradação a qual o ligante asfáltico está exposto. A Figura 4.37 apontou que para envelhecimentos exclusivamente térmicos tanto a cal hidratada quanto o fíler granito tiveram sucesso ao inibir a degradação, porém o fíler granito ainda foi um pouco melhor que a cal hidratada.

Contudo, quando entra a radiação UV-VIS tudo muda, as amostras com o fíler granito e cal hidratada disparam no envelhecimento com relação a amostra sem fíler também envelhecida, mas agora com a Cal Hidratada tendo melhor desempenho que o fíler granito. Este fenômeno é explicado pela presença do material agregado que para ser recoberto expõe o ligante em uma película fina e bem mais suscetível a oxidação além de terem a propriedade de reter mais calor conservando a amostra com temperatura alta por mais tempo. E o granito, que possui caráter ácido promoverá uma melhor superfície catalítica para as reações de oxidação.

Já a Cal Hidratada, por se tratar de uma base forte irá fornecer um meio reacional alcalino adequado para catalisar as reações de condensação de compostos carbonilados e gerar produtos com maior massa molar, além de neutralizar compostos ácidos formados durante a oxidação conferindo ao mástique de cal melhor desempenho que o mástique do fíler granito no envelhecimento por radiação UV-VIS.

Nesta pesquisa constatou-se que o envelhecimento por radiação UV-VIS segue mecanismos químicos diferentes do envelhecimento somente por calor. Trazer para as condições de laboratório a realidade do campo nunca foi uma tarefa fácil, mas este desafio deve ser aceito e tratado de maneira criteriosa para que os ensaios de laboratório estejam cada vez mais próximos do que acontece na prática.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

O estudo de envelhecimento agrega valor a toda linha de pesquisa em ligantes e misturas asfálticas. A contribuição é rica de informações sobre o comportamento químico e reológico de amostras submetidas a degradações sofridas por temperatura, radiação ultravioleta e até mesmo radiações nucleares como os raios gama estudados em trabalhos como Mello (2014). Em todos estes processos oxidativos as análises das amostras envelhecidas fornecem subsídio para estudos mecânicos, químicos, reológicos e de modelagem mais próximo da realidade em campo, pois considera um fator que está inerente a todo e qualquer material exposto ao meio em que vivemos e que não há possibilidade de excluir do seu histórico natural.

Considerando então, o processo oxidativo como um fenômeno intrínseco a todo e qualquer material, o estudo de um pavimento, em qualquer âmbito, será enriquecido se contemplar informações pertinentes às transformações ocorridas em decorrência dos processos degradativos.

6.1. CONCLUSÕES

Os resultados desta pesquisa consolidam informações de diversas áreas e técnicas sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos na faixa do UV-VIS associadas à contribuição do material de enchimento.

As principais conclusões deste estudo estão a seguir:

- Os envelhecimentos térmico e fotoquímico seguem mecanismos de reação diferentes;
- A interação dos compostos poliaromáticos presentes no CAP com a radiação do UV-VIS promove reações químicas que não estão presentes no envelhecimento térmico;

- A adição de antioxidantes de origem fenólica, lignina comercial e 2G, aumentam ligeiramente a rigidez da amostra virgem, mas não afetam a sua especificação;
- A utilização de compostos derivados de lignina oriundos da produção de etanol 2G, *in natura*, ou seja, sem beneficiamento, não prejudicou o atendimento da amostra na especificação para ligantes asfálticos, principalmente no que se refere ao ensaio de variação de massa;
- A lignina 2G mostrou resultados significativos como antioxidante para os processos degradativos do envelhecimento estudados neste trabalho;
- A exposição à radiação ultravioleta, mesmo que num curto espaço de tempo (120 horas) foi suficiente para causar alterações reológicas e físico-químicas relevantes em todas as amostras irradiadas deste estudo;
- A técnica de espectroscopia no Infravermelho é sensível às mudanças ocorridas durante o envelhecimento térmico e fotoquímico além de identificar a atuação das ligninas como antioxidante;
- Dentre as famílias de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) durante o processo oxidativo, a que se apresenta mais reativa e com maior percentual de participação é a população dos Aromáticos, que se desloca para aumentar o teor de Resinas e Asfaltenos nas amostras envelhecidas;
- A mudança na fração de Saturados é discreta devido a sua natureza inerte nos processos de envelhecimento deste estudo;
- O Índice de Instabilidade Coloidal, calculado a partir dos resultados do SARA, aumenta com a elevação do nível de degradação.
- A distribuição do tamanho molecular, observado com o uso da técnica de cromatografia de permeação em gel, confirma o deslocamento observado no SARA da família dos aromáticos para resinas e asfaltenos. A população de AMM (Alta Massa Molar) aumenta de acordo com o processo degradativo. Independente do tipo de envelhecimento as frações de Média Massa Molar (MMM) da técnica de GPC não apresentam variações tão significativas e são consumidas ou produzidas de forma discreta. Isto indica que a participação nesta movimentação vai das moléculas de BMM (Baixa Massa Molar) para as de AMM.
- O método de Ressonância Magnética Nuclear detecta a influência do processo de obtenção do ligante asfáltico no seu comportamento frente ao

envelhecimento. O CAP A, oriundo da destilação direta, possui menor susceptibilidade ao processo degradativo, pois mesmo após a exposição ao processo mais severo (ultravioleta), consegue aumentar o seu teor de carbonos saturados, indo de encontro a lógica do envelhecimento que é o aumento do teor de carbonos aromáticos.

- Na titulação turbidimétrica automática, o Parâmetro p_a , referente a peptibilidade dos asfaltenos, se mantém praticamente inalterado diante de todas as formas de envelhecimento e origem dos CAPs. Tal fenômeno indica que o poder de solubilidade dos asfaltenos no meio maltênico não é perdido durante o envelhecimento.
- Os ligantes A e B possuem comportamentos diferentes em sua compatibilidade interna no que diz respeito aos tipos de envelhecimento. O CAP A é mais estável internamente ao envelhecimento por radiação ultravioleta e o CAP B para o envelhecimento térmico. Porém isto não torna o CAP B mais resistente, pois em campo o processo térmico sempre estará acompanhado do fotoquímico;
- Em todas as técnicas utilizadas para acompanhar as mudanças químicas nas amostras degradadas térmica e fotoquimicamente, foi observado que a radiação ultravioleta intensifica todo e qualquer resultado. As amostras fotodegradadas são sempre as que apresentam maiores mudanças;
- Como resultados preliminares de proposta de um novo método de avaliação de estabilidade à oxidação a Bomba Rotatória pode vir a ser um método para elencar as amostras mais resistentes às reações de oxidação, desde de que se aperfeiçoe o procedimento de ensaio para diminuir sua variabilidade;
- As curvas mestras das amostras puras e aditivadas em seus diferentes níveis de oxidação confirmam que o processo mais severo é sempre a fotodegradação;
- Não há diferença entre os módulos de cisalhamento dinâmico das amostras estudadas de CAP A e B no envelhecimento por RTFOT. O mesmo acontece para o envelhecimento RTFOT + Estufa. Ou seja, no envelhecimento térmico todas as amostras irão percorrer o mesmo caminho;
- O nível de degradação após o envelhecimento RTFOT + SUNTEST é totalmente influenciado pela origem da amostra e aditivação levando a mudanças reológicas significativas entre as amostras de CAP deste estudo. O CAP A foi o mais resistente, conservando o seu módulo sempre mais baixo;

- O índice reológico, R, calculado através do Modelo de Christensen-Anderson aumenta de acordo com a severidade do processo degradativo;
- O CAP B apresentou maior valor do Índice Reológico, provavelmente devido a sua maior susceptibilidade ao envelhecimento;
- Os ligantes asfálticos puros apresentaram boa correlação do Índice Reológico, R, com os ensaios de Índice de Carbonila e também Instabilidade Coloidal;
- Para o ensaio de tolerância ao dano (LAS), as amostras de CAP A e B, puras envelhecidas no SUNTEST e ESTUFA, apresentam aparentemente maior vida de fadiga para amplitude de deformação de até 10%. Após este valor as amostras de CAP A e B após RTFOT passam a ter maior resistência a fadiga. Comportamento semelhante aconteceu com as amostras de mástique e MAF, em relação aos fíleres cal e granito. Porém, o LAS deve ser acompanhado de outras análises para embasar as conclusões sobre resistência ao dano visto que, como os envelhecimentos provocam aumento da rigidez, as amostras envelhecidas parecem ter o melhor desempenho. No entanto, ressalta-se que não se pode analisar amostras de rigidez diferentes no mesmo nível de deformação.
- No caso das amostras com lignina, comercial e 2G, as previsões do LAS, para o envelhecimento no SUNTEST, mostram números de ciclos muito menores para estas em relação à amostra pura, embora apresentem rigidez parecidas, o que não está coerente com o efeito químico. No caso do envelhecimento térmico, as amostras com as ligninas estão com comportamento similar com as outras amostras de mástique e MAF;
- Com alta susceptibilidade ao envelhecimento fotoquímico, o CAP B apresentou uma condição de rigidez inicial fora da faixa aceitável sugerida por Hintz *et al* (2011) para realizar o ensaio de tolerância ao dano por meio da varredura linear de amplitude;
- Como era de se esperar o módulo de cisalhamento dinâmico das amostras de mástique aumentou em toda a faixa de frequência investigada, tanto para as amostras com Cal Hidratada quanto com Granito;
- A presença do fíler intensificou o envelhecimento por radiação UV-VIS, pois para recobrir este material de enchimento o ligante aumentou sua superfície de exposição, ficando com uma película fina, e se tornou mais suscetível ao envelhecimento;

- A presença da Cal Hidratada no envelhecimento por UV-VIS promove um meio reacional adequado para a condensação de compostos carbonilados que irão aumentar a massa molar da amostra, além de neutralizar os ácidos formados durante as reações de oxidação com o seu caráter básico. O mástique CAP A com 20% de Cal Hidratada envelhecido por UV apresentou menor rigidez ao longo de toda a faixa de frequência em sua curva mestra, possivelmente explicado pelo fato de que a Cal Hidratada criou um meio reacional apropriado;
- Também para amostras de mástique, o envelhecimento por ultravioleta continua sendo o processo degradativo mais severo;
- Para um processo degradativo menos severo, como o térmico, a movimentação da população de compostos com diferentes pesos moleculares ocorre praticamente apenas nos compostos de BMM para os de MMM.

6.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como sugestões de continuidade da presente pesquisa tem-se:

- Estudar a topografia do material envelhecido com o uso da Microscopia de Força Atômica.
- Completar o estudo de envelhecimento, incluindo informações químicas e reológicas de amostras envelhecidas no PAV (*Pressure Aging Vessel*).
- Incluir a participação da água no estudo de simulação da fotodegradação utilizando equipamento como por exemplo o *Wetherometer* da Atlas, simulando as chuvas que ocorrem em campo.
- Verificar a produção e consumo de oxigênio singlete pelo ligante asfáltico durante a fotodegradação. O oxigênio singlete é uma estrutura com distribuição eletrônica mais energética do que a molécula de oxigênio em seu estado fundamental formada pela interação da radiação UV-VIS com o oxigênio do ambiente. Ela seria a precursora das reações fotoquímicas no ligante e ajudaria na elucidação de mecanismos fotoquímicos.
- Associar o envelhecimento com um efeito denominado *healing*, que consiste na capacidade de recuperação das características mecânicas do material, ligadas ao armazenamento e a dissipação da energia da fratura, que funcionam de forma a selar novamente as trincas, aumentando a vida de fadiga. O envelhecimento provoca o enrijecimento do ligante e reduz a capacidade de *healing* e de relaxação de tensões, tornando-o mais suscetível à fadiga. Neste estudo, utilizando ferramentas analíticas como Absorção Atômica, GPC, RMN ^{13}C e ^1H , Infravermelho e SARA associadas aos ensaios de módulo em amostras expostas ao intemperismo, espera-se dar uma contribuição química a um tema em que até o presente momento, se tem apenas como um fenômeno físico.
- Outro estudo interessante são os de iniciação e propagação da fratura do tipo topo-base que começa na superfície do pavimento ao longo da trilha de roda e se propaga para baixo, sendo provocado pelas altas deformações cisalhantes impostas pelo tráfego de veículos (LEITE, 1990). Tal fenômeno sofre forte

influência dos processos de degradação e um entendimento químico associado ao mecânico deste mecanismo de degradação irá permitir de forma eficaz a atuação no retardo ou até mesmo mitigação deste fenômeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASHTO M320-10. (2015). "Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder". *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
- AASHTO M332. (2014). "Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test". *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
- AASHTO TP 117-15. (2015). "Standard Method of Test for Determination of the Voids of Dry Compacted Filler". *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
- AASHTO TP-101-12. (2015). "Standard Method of Test for Estimating Fatigue Resistance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep".
- AASHTO TP-57-01. (2004). "Standard method of Test for Methylene Blue Value of Clays, Mineral Fillers and Fines". *American Association of State Highway and Transportation Officials*.
- ABNT. (1999). Cimento Asfáltico Modificado por Polímero - Especificação de Material. *DNER EM 396/99*.
- ABNT NBR 14949. (2003). "Microrrevestimentos Asfálticos - Caracterização da Fração Fina por Meio de Absorção de Azul-de-Metileno". *Associação Brasileira de Normas Técnicas*.
- AENOR UN-EN 1097-4. (2009). "Tests for Mechanical and Physical Properties of Aggregates. Part 4: Determination of the Voids of Dry Compacted Filler". *Asociación Española de Normalización y Certificación*.
- AFNOR. (1999). Association Française de Normalisation - Spécifications des bitumes routiers. *NF EN 125921*.
- AIREY, G. D. (2003). "State of Art Report on Aging Test Methods for Bituminous Pavement Materials". *International Journal of Pavement Engineering*, 4(3), 165-176.
- ALI, M. F., & SIDDIQUI, M. N. (2001). "Changes in Asphalt Chemistry and Durability During Oxidation and Polymer Modification". *Petroleum Science and Technology*, 19:9-10, 1229-1249.
- ANDERSON, A. A. (1994). "Binder Characterization and Evaluation. Volume 3: Physical Characterization.". *SHRP-A-369.Strategic Highway Research Program - National Research Council, A-369*.

- ANDERSON, D. A., & CHRISTENSEN, D. W. (1992). Chemical-Physical Property Relationships for Asphalt Cements and the Dispersed Polar Fluid Model. *American Chemical Society Preprints - Division of Fuel Chemistry*, 37 (3 e 4), 1279-1291.
- ANDERSON, D. A., BAHIA, H. U., & DONGRE, R. (1992). Rheological Properties of Mineral filler-Asphalt Mixtures. *Association of Asphalt Paving Technologists*, 42, 37-66.
- ANP. (2005). Resolução de Número 19 de 14/04/2005. *Diário Oficial da União - DOU*.
- ARAÚJO, M. A. (2012). "Efeito da Radiação Solar no Envelhecimento de Ligantes Asfálticos Modificados". *Tese de Doutorado - UFMG*.
- ASGHARZADEH, S. M., TABATABAEE, N., NADERI, K., & MANFRED, P. (2013). "An Empirical Model For Modified Bituminous Binder Master Curves". *Materials and Structures*, 1459-1471.
- ASTM D2272. (2014). "Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D2872. (2012). "Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D36. (2014). "Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)". *American Society of Testing Material*.
- ASTM D4402. (2015). "Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D5. (2013). "Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials". *American Society for Testing Materials*.
- ASTM D6373. (2015). "Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D6521. (2013). "Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D6648. (2008). "Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)". *American Society for Testing Material*.
- ASTM D7175. (2015). "Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer". *American Society for Testing Material*.

- ASTM D7405. (2015). "Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer". *American Society for Testing Material*.
- BADILLA, G. V. (2016). "Caracterização Numérico-Experimental de Propriedades de Fratura de Misturas Asfálticas de Agregados Finos". *Dissertação de Mestrado - COPPE/UFRJ*.
- BAGINSKA, K., & GAWEL, I. (2004). "Effect of Origin and Technology on the Chemical Composition and Colloidal Stability of Bitumens". *Fuel Processing Technology*, 85, 1453-1462.
- BANDEIRA, L. F. (2012). "Processo de Produção de Etanol de Segunda Geração". *Relatório interno Petrobras - Conversão de Biomassa*.
- BARDINI, V. S., KLINSKY, L. M., & FERNANDES JR, J. L. (2010). "A Importância do Fíler para o Bom Desempenho de Misturas Asfálticas.". *Pesquisa e Tecnologia Minerva*, 7 (1), 71-78.
- BECHARA, M. F., FAXINA, A. L., & FABBRI, G. T. (2008). "Avaliação do Comportamento Reológico de Mástiques Asfálticos por Meio de Curvas-Mestre". *Anais do XXII Congresso da Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes*.
- BICHERON, G., & MIGLIORI, F. (1986). Effet du Régénérant sur le Vieux Bitume au Cours du Recyclage à Chaud. *Bulletin de Liason des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 95-99.
- BOCCI, M., & CERN, G. (2000). The Ultraviolet Radiation in Short and Long-Term aging of Bitumen. *Euroasphalt and Eurobitume Congress*, 49-58.
- BONNET, M., & MARIGNIER, J. (2003). *Niépce : Correspondance et papiers*.
- BOULET, R., ESPINAT, D., & RAVEY, J. C. (1991). "Description of the Macrostructure of Petroleum Asphaltene Under Different Conditions". *Proceedings of Chemistry of Bitumen*, 2, 208-234.
- BOWERS, B. F., MOORE, J., HUANG, B., & SHU, X. (2014). "Blending Efficiency of Reclaimed Asphalt Pavement: an Approach Utilizing Rheological Properties and Molecular Weight Distribution". *Fuel*, 135, 63-68.
- BOZELL, J. J., HOLLADAY, J. E., JONHSON, D., & WHITE, J. F. (2007). "Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin". *U.S. Department of Energy - Energy Efficiency and Renewable Energy*.
- CARVALHO, L. M., NASCIMENTO, P. C., BOHRER, D., CLAUSSEN, L. E., FERRAZ, L., GRASSMANN, C., et al. (2015). Distribution Of Total "Sulfur in Acidic, Basic and Neutral Fractions on

- Brazilian Asphalt Cements and its Relationship to the Aging Process". *Energy and Fuels*, 29, 1431-1437.
- CASTELO BRANCO, V. T. (2008). "A Unified Method for the Analysis of Nonlinear Viscoelasticity and Fatigue Cracking of Asphalt Mixes Using the Dynamic Mechanical Analyzer". *Tese de Doutorado - Texas A&M University*.
- CHAMPION, L. (1999). "Etude Des Comportements Rhéologique Et Mécanic De Liants Routiers Purs Ou Modifiés Par Un Polymère". *Thèse de Institut Nacional des Sciences Appliquées de Lyon*, 274.
- CHEUNG, C. Y. (1995). "Mechanical Behavior of Bitumens and Bituminous Mixtures". *Tese de Doutorado, University of Cambridge*.
- CHRISTENSEN, D. W., & ANDERSON, D. A. (1992). "Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt". *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 61, 67-116.
- CHRISTENSEN, R. M. (1982). *"Theory of Viscoelasticity"* (2nd ed.). New York: Academic.
- CLOPOTEL, C. S. (2012). "Filler Reinforcement Mecanism in Aphalt Mastic". *PhD Thesis - University of Wisconsin-Madison*.
- CONG, P., WANG, J., & CHEN, S. (2012). "Physical And Rheological Properties Of Asphalt Binders Containing Various Antiaging Agents". *Fuel*, 97, 678-684.
- CORBETT, L. W. (1969). "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution - Adsorption Chromatography and Densimetric Characterization". *Analytical Chemistry*, 41, 576-579.
- COUTINHO, M. C. (1999). "Estudo dos Efeitos da Irradiação Solar no Rendimento Quântico da Fluorescência de Petróleo". *dissertação de Mestrado*.
- COUTINHO, R. P. (2012). Utilização da Parte Fina de Misturas Asfálticas para Avaliação do Dano por Fadiga. *Dissertação de Mestrado*, 96.
- CRAUS, J., ISHIAI, I., & SIDES, A. (1978). "Guidelines for Use of Dust in Hot-Mix Asphalt Concrete Mixtures". *Proceedings of Asphalt Association of Paving Technologists*, 56, 492-516.
- CRAVO, M. C., LEITE, L. M., ASSUMPÇÃO, D. F., MARTINS, A. T., NASCIMENTO, L. H., & GUERRA, G. B. (2014). "Influência da Radiação Ultravioleta no Envelhecimento de Ligantes Asfálticos". *21 ENCONTRO DE ASFALTO DO IBP*.
- DANTAS, L. N. (2015). "Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos". *Tese de Doutorado*.

- DAVIS, T. C., PETERSEN, J. C., & HAINES, W. E. (1966). "Inverse Gas-Liquid Chromatography. A New Approach for Studying Petroleum Asphalts". *Analytical Chemistry*, 38, 241-243.
- DEHOUCHE, N., KACI, M., & MOKHTAR, K. A. (2012). "Influence of Thermo-Oxidative Aging on Chemical Composition and Physical Properties of Polymer Modified Bitumens". *Construction and Building Materials*, 26, 350-356.
- DICKIE, J. P., & YEN, T. F. (1967). "Macrostructures Of The Asphaltic Fractions By Various Instrumental Methods". *Anal. Chem.*, 39, 1847-1852.
- DIZHBITE, T., TELYSHEVA, G., JURKJANE, V., & VIESTURS, U. (2004). "Characterization Of The Radical Scavenging Activity Of Lignins - Natural Antioxidants". *Bioresource Technology*, 95, 309-317.
- DOH, Y. S., AMIRKHANIAN, S. N., & KIM, K. W. (2008). "Analysis of Unbalanced Binder Oxidation Level in Recycled Asphalt Mixture Using GPC". *Construction and Building Materials*, 22, 1253-1260.
- DOUMENQ, P., GUILIANO, M., MILLE, G., & KISTER, J. (1991). "Approche Méthodologique Directe et Continue du Processus d'Oxydation des Bitumes par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier". *Analytica Chimica Acta*, 242, 137.
- DURRIEU, F., FARCAS, F., & MOUILLET, V. (2007). "The Influence of UV Aging of a Styrene/Butadiene/Styrene modified Bitumen: Comparison Between Laboratory and on Site Aging". *FUEL*.
- EDLER, A. C., & et al. (1985). "Using of Aging Tests to Determine the Efficacy of Hydrated Lime Additions to Asphalt in Retarding its Oxidative Hardening". *Proceedings, Association of Asphalt Pavement Technologists*, 54, 118-139.
- EL BEZE, L. (2008). "RECYCLAGE À CHAUD DES AGREGATS D'ENROBES BITUMINEUX: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Melangé Entre Bitume Vieilli et Bitume Neuf d'Apport". *Thèse*, 318.
- ELSEIFI, M., AL-QADI, I., & YOO, P. (2006). "Viscoelastic Modeling and Field Validation of Flexible Paviments". *Journal of Engineering Mechanics*, 172-178.
- FARAH, M. A. (2012). "*Petróleo e os Seus Derivados - Definição, Constituição, Aplicação, Especificações e Características de Qualidade*". Rio de Janeiro: LTC.
- FARCAS, F. (1996). "Étude D'Une Méthode De Simulation Du Vieillissement Des Bitmes Sur Route". *Thèse (Doctorat en Chimie)*.
- FENG, Z. G., YU, J. Y., & KUANG, D. L. (2013). The Physical Properties and Photostability of Bitumen with Different Ultraviolet Absorbers. *Petroleum Science Technology*, 31, 113-120.

- FENG, Z., YU, J., & WU, S. (2012). "Rheological Evaluation of Bitumen Containing Different Ultraviolet Absorbers". *Construction and Building Materials*, 29, 591-596.
- FENG, Z., YU, J., ZHANG, H., & KUANG, D. (2011). "Preparation and Properties of Ageing Resistant Asphalt Binder with Various Anti-Ageing Additives". *Applied Mechanics and Materials*, 71-78, 1062-1067.
- FERNANDES, D. M. (2005). "Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli (Álcool Vinílico)/Lignina Modificada". *Tese - Universidade Estadual de Maringá - Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química*.
- FILIPPELLI, L., ANTUNES, F. E., GENTILE, L., SPADAFORA, A., RANIERI, G. A., & ROSSI, C. O. (2014). "Rheological Performance and NMR Structure Investigation of Ultrasound Crumb Rubber Modified Bitumen". *Conference Paper - NSTI-Nanotech, Volume: 3*.
- FREITAG, N. P., & VERKOCZY, B. (2005). "Low Temperature Oxidation of Oils in Terms of SARA Fraction: Why Simple Reactions Models don't Work". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 44 (3), 54-61.
- GAESTEL, C., SMADJA, R., & LAMMINAN, K. A. (1971). "Contribution à la Connaissance des Propriétés des Bitumes Routiers". *Bull. Laboratoire des Ponts e Chaussées*, 466, 85-97.
- GALVEZ, J. B., & RODRIGUEZ, S. M. (2001). "World Solar Programme". *World Solar Programme*, 245.
- GERMANAUD, L. (1990). ACS Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts.
- GLITA, S. (1988). Contribution à L'Étude Physico-Chimie des Bitumes. *Thèse (Doctoral en Sciences)*.
- GLOVER, C. J., DAVISON, R. R., BULLIN, J. A., BUTTON, J. W., & DONALDSON, G. R. (1988). "Chemical Characterization of Asphalt Cement and Performance Related Properties". *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Board*, 71-81.
- GORMAN, A. A. (1992). "Advances in Photochemistry" (Vol. 17). WILEY INTERSCIENCE.
- GREEN, J. B., HOFF, J., WOODWARD, P. W., & STEVENS, L. L. (1984). "Separation of Liquid Fossil Fuels into Acid, Base and Neutral Concentrates:1. An Improved Nonaqueous Ion Exchange Method". *Fuel*, 63, 1290-1301.
- GROEZIN, H., & MULLINS, O. C. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy and Fuel*, 14, 677-684.
- HALEY, G. A. (1975). "Changes in Chemical Composition of a Kuwait Short Residue During Air Blowing". *Analytical Chemistry*, 47, 2432-2437.

- HARRIS, B. M., & STUART, K. D. (1995). "Analysis Of Mineral Fillers And Mastics Used In Stone Matrix Asphalt". *Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT)*, 54-95.
- HASAN, M. U., ALI, M. F., & BUKHARI, A. (1984). "Structural Characterization of Saudi Arabian Heavy Crude Oil by NMR Spectroscopy". *Fuel*, 62, 518-523.
- HEITHAUS, J. J. (1962). "Measurement and Significance of Asphaltene Peptization". *J. Inst. Petrol.*, 48, pp. 45-53.
- HINTZ, C. (2012). "Understanding Mechanisms Leading to Asphalt Binder Fatigue" Tese (Doutorado), University of Wisconsin – Madison, Madison, WI, 2012. Tese (Doutorado), University of Wisconsin.
- HINTZ, C., & BAHIA, H. U. (2013). "Simplification of Linear Amplitude Sweep Test and Specification Parameter". In *Transportation Research Record, Journal of the Transportation Research Board*, pp. 10-16.
- HINTZ, C., VELASQUEZ, R., BAHIA, H., & AND STIMILLI, A. (2011). "Normal Stresses in Dynamic Shear Rheometer Testing for Binder Damage". *Modified Asphalt Research Center (MARC)*.
- HUANG, S. C., & ZENG, M. (2007). "Characterization of Aging Effect on Rheological Properties of Asphalt-Filler Systems". *International Journal Of Pavement*, 213-223.
- HVEEM, F. N., ZUBE, E., & SKOG, J. (1963). "Proposed New Tests and Specifications for Paving Grade Asphalt. Proceedings". *Association of Asphalt Paving Technologists. AAPT*.
- IQBAL, M. H., HUSSEIN, H. I., AL-ABDUL WAHHAB, H. I., & AMIN, H. B. (2006). "Rheological Investigation of the Influence of Acrilate Polymers on the Modification of Asphalt". *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3446-3456.
- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, P. W., CAMPBELL, W., DAWSON, K., SHANE, S., & TAYLOR, R. (1980). "High Pressure Liquid Chromatography as a Method of Measuring Asphalt Composition". *FHWA-MT-79-30 Final Report*.
- JENNINGS, P. W., PRIBANIC, P. W., RAUB, M. F., SMITH, J. A., & MENDES, T. M. (1993). "Advanced High Performance Gel Permeation Chromatography Methodology". *Strategic Highway Research Program: Report No. SHARP-A-630, National Research Council*.
- JONES, D. R. (1992). "Understanding How the Origin and Composition of Paving Grade Asphalt Cements Affect Performance". *SHRP Asphalt Research Program Technical Memorandum # 4*.

- KIM, H., LEE, S.-J., AMIRKHANIAN, S. N., & JEONG, K. D. (2013). "Quantification of Oxidative Aging of Polymer-Modified Asphalt Mixes Made With Warm Mix Technologies". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25, 1-8.
- KIM, K. W., & BURATI, J. L. (1993). "Use of GPC Chromatograms to Characterize Aged Asphalt Cements". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 5, 41-52.
- KIM, K. W., KIM, K., DOH, Y. S., & AMIRKHANIAN, S. N. (1993). Use Aged Asphalt Cement GPC Chromatograms to Characterize. *Journal of Maaterial Civil Engineering*, 5, 41-52.
- KIM, K. W., KIM, K., DOH, Y. S., & AMIRKHANIAN, S. N. (2006). "Estimation of RAP's Binder Viscosity using GPC without Binder Recovery". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18, 561-567.
- KIM, Y. R., LITTLE, D. N., & SONG, I. I. (2003). "Effect of Mineral Fillers on Fatigue Resistances and Fundamental Material Characteristics: Mechanistic Evaluation.". *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1832, 1-8.
- LEE, S. A., AMIRKHANIAN, S. N., & KIM, K. W. (2009). "Laboratory Evaluation of the Effects of Short-Term Oven Aging on Asphalt Binders in Asphalt Mixtures Using HP-GPC". *Construction and Building Materials*, 23, 3087-3093.
- LEE, S. J., AMIRKHANIAN, S. N., & KIM, K. K. (2009). "Laboratory Evaluation of the Effects of Short-Term Oven Aging on Asphalt Binders in Asphalt Mixtures Using HP-GPC". *Constructions and Building Materials*, 23 (9), 3087-3093.
- LEITE, L. F. (1990). Reologia de cimentos asfálticos. *Tese, UFRJ*.
- LEITE, L. F., CAMILLO, M. C., DEANE, G. H., CINTRA, R. H., & CARVALHO, J. R. (1989). "Asphalt Cements Characterization by HP-GPC Technique". *Boletim Técnico Petrobras*, 32(1/2), 41-50.
- LEITE, L. F., MARTINS, A. T., & CRAVO, M. C. (2010). "Reologia de Cimentos Asfálticos de Petróleo: Ferramenta Para Previsão do Desempenho em Serviço de Ligantes Rodoviários". *Congresso Venezuelano de Asfaltos - INVEAS*.
- LEITE, L. F., PINTO, P. A., MARTINS, A. T., & CRAVO, M. C. (2010). "Compatibilidade Interna de Ligantes Segundo Parâmetros de Heithaus". *20 Encontro de Asfalto - IBP*.
- LESUEUR, D. (1996). "Propriétés Mécaniques des Liants Routiers. Relations Structure et Propriétés". *Thèse Sci. de l'Institut Nacional des Sciences Appliquées de Lyon*, 261p.
- LESUEUR, D. (2009). "The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanism of Bitumen Modification". *In Advances in Colloid and Interface Science*, 145 (1-2), 42-82.

- LI, J., HUANG, X., ZHANG, Y., & XU, M. (2009). "Bitumen Colloidal And Structural Stability Characterization". *Road Materials and Pavement Design*, 45-49.
- LINS, V. F., ARAUJO, M. F., YOSHIDA, M. I., FERRAZ, V. P., ANDRADA, D. M., & LAMEIRAS, F. S. (2008). "Photodegradation of Hot-Mix Asphalt". *Fuel*, 87, 3254-3261.
- LITTLE, N. D., & PETERSEN, J. C. (2005). "Unique Effects of Hydrated Lime Filler on the Performance-Related Properties of Asphalt Cements: Physical and Chemical Interactions Revised". *Journal of Materials in Civil Engineering*.
- LIU, G., NIELSEN, E., KOMACKA, J., GREET, L., & VEN, M. V. (2014). "Rheological and Chemical Evaluation on the Ageing Properties of SBS Polymer Modified Bitumen: From The Laboratory To The Field". *Construction and Building Materials*, 51, 244-248.
- LOEBER, L., MULLER, G., MOREL, J., & SUTTON, O. (1998). "Bitumen In Colloid Science: A Chemical, Structural And Rheological Approach". *Fuel*, 77, 1443-1450.
- LU, X., & ISACSSON, U. (2002). "Effect of Ageing on Bitumen Chemistry and Rheology". *Construction and Building Materials*, 16, 15-22.
- LU, Y., & WRIGHT, P. (2000). "Temperature Related Visco-Elastoplastic Properties of Asphalt Mixtures". *Journal of Transportation Engineering*, 16, 58-65.
- MAGNOLI, D., & SCALZARETTO, R. (1998). *Geografia, Espaço, Cultura e Cidadania* (Vol. 1). São Paulo: Moderna.
- MARTINS, A. T. (2014). "Contribuição para a Validação do Ensaio de Resistência ao Dano por Fadiga para Ligantes Asfálticos". *Tese de Mestrado - COPPE- UFRJ*.
- MCCANN, M., ROVANI, J. F., & THOMAS, K. P. (2011). "Detection of Polymers in Asphalt Binders". *Transportation and Development Institute Congress*, 514-527.
- MCCREADY, N. S., & WILLIAMS, R. C. (2007). "The Utilization of Agriculturally Derived Lignin as an Antioxidant in Asphalt Binder". *Proceedings of the 2007 Mid-Continent Transportation Research Symposium*.
- MCCREADY, S. N., & WILLIAMS, R. C. (2008). "Utilization of Biofuel Coproducts as a Performancer Enhancers in Asphalt Binder". *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*(2051), 8-14.
- MELLO, M. S. (2014). "Avaliação das Propriedades Reológica e Mecânica de Ligantes e Misturas Asfálticas Irradiadas". *Tese COPPE UFRJ*.
- MILL, T. (1996). "The Role of Hydroaromatics in Oxidative Aging in Asphalt". *Preprints of 212th ACS National Meeting*, 41, 1245-1249.

- MORAES, R. (2014). Investigation of mineral filler effects on the aging process of asphalt mastics. *Thesis*.
- MORAES, R., & BAHIA, H. U. (2015). "Effect of Mineral Filler on Changes in Molecular Size Distribution of Asphalts During Oxidative Aging". *Roads Materials and Pavement Design*.
- MORRISON, R. T., & BOYD, . N. (1990). *Química Orgânica*. Fundação Caloust Gulbenkian.
- MOTTA, L., & LEITE, L. (2000). "Efeito do Fíler nas Características Mecânicas das Misturas Asfálticas". *ANPET*.
- MOUILLET, V., FARCAS, F., & BESSON, S. (2008). "Ageing by UV Radiation of an Elastomer Modified Bitumen". *FUEL*, 87, 2408-2419.
- MUSSER, B. J., & KILLPATRICK, P. K. (1998). "Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils". *Energy and Fuels*, 12, 715-725.
- NABIZADEH, H. (2015). "Viscoelastic, Fatigue Damage, and Permanent Deformation Characterization of High RAP Bituminous Mixtures Using Fine Aggregate Matrix (FAM)". *Tese de Doutorado, University of Nebraska*.
- NAHI, M. H., KAMARUDDIN, I., & NAPIAH, M. (2014). "The Utilization Of Rice Husks Powder As An Antioxidant In Asphalt Binder". *Applied Mechanics and Materials*, 567, 539-544.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. (1999). "Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência De Raio X por Dispersão de Energia (ED-XRF) E Por Reflexão Total (TXRF)". *Depto de Ciências Exatas/ESALQ*.
- ORTEGA-RODRIGUEZ, A., CRUZ, S. A., GIL-VILLEGAS, A., GUEVARA-RODRIGUEZ, F., & LIRA-GALEANA, C. (2003). "Molecular View of the Asphaltene Aggregation Behavior in Asphaltene-Resin Mixtures". *Energy and Fuels*, 17, 1100-1108.
- O'SULLIVAN, K. A. (2011). "Rejuvenation of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) in Hotmix Asphalt Recycling with High RAP Content.". *MSc. Thesis, Worcester Polytechnic Institute*.
- OUYANG, C., WANG, S., ZHANG, Y., & ZHANG, Y. (2006). "Improving the Aging Resistance of Asphalt by Addition of Zinc Dialkyldithiophosphate". *Fuel*, 85, 1060-1066.
- PAN, T. (2012). A first-principles based chemophysical environment for studying lignins. *Construction and Building Materials*, 36, 654-664.
- PARK, S. J., & MANSOORI, G. A. (1988). *Energy Sources*, 10(109).
- PAULI , T. A., & SCHABRON , J. F. (2003). Stability and Compatibility Testing of Petroleum and Asphalt . *Application Note – American Laboratory*.

- PAULI, A. T. (1996). Asphalt compatibility testing using the automated Heithaus titration test. *Prepr Am Chem Soc, Div Fuel Chem.*, 41(4), 1276–1281.
- PETERSEN, J. C. (2009). Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation - Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. *Transportation Research Circular E-C140, Transportation Research*.
- PETERSEN, J. C., & GLASER, R. (2011). "Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited". *Road Materials and Pavement Design*, 12, pp. 795-819.
- PETERSEN, J. C., & HANSBERGER, P. M. (1998). Asphalt Aging: Dual oxidation Mechanism and its Interrelationships with Asphalt Composition and Oxidative age Hardening. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 47-55.
- PETERSEN, J. C., BARBOUR, F. A., & DORRENCE, S. M. (1974). Catalysis of Asphalt Oxidation by Mineral Aggregate Surfaces and Asphalt Cement Components. *Asphalt Paving Technology*, 43, 162-177.
- PETERSEN, J. C., HANSBERGER, P. M., & ROBERTSON, R. E. (1996). Factors Affecting the Kinetics and Mechanism of Asphalt Oxidation and the Relative Effects of Oxidation Products on Age Hardening. *American Chemical Society of Fuel Chemistry Preprints*, 41, 1232-1244.
- PIERI, N. (1994). "Etude du Vieillissement Simulé et in Situ des Bitumes Routiers par IRTF et Fluorescence UV en Excitation-Emission Synchrones. Détermination des Relations Structures Chimiques/ Propriétés Rhéologiques par Analyse en Composantes". *Thèse de Université Aix-Marseille III*, 214p.
- PIERI, N., PLANCHE, J. P., MARTIN, D., GERMANAUD, L., & KISTER, J. (1996). "A New Approach to Predict Rheological Properties of Bitumens from their Chemical Composition Determined by FTIR and Synchronous U.V. Fluorescence". *Proceedings of Euraspalt & Eurobitume Congress*, 13p.
- PLANCHER, H., GREEN, E. L., & PETERSEN, J. C. (1976). "Reduction of Oxidative Hardening in Asphalt in Asphalt by Treatment with Hydrate Lime: A Mechanism Study". *Association of Asphalt Paving Technologist*, 45, 1-24.
- PURE LIGNIN. (2011). "PURE LIGNIN Environmental Technology". *Disponível em: <<http://purelignin.com/lignin>> Acessado em Dezembro de 2015.*
- READ, J., & WHITEOAK, D. (2003). *"The Shell Bitumen Handbook"* (Fifth Edition ed.). Cambridge: Thomas Telford Publishing.
- REDELIUS, H., & SOENEN. (2000). "Correlation Between Bitumen Polarity and Rheology". *Road Materials and Pavement Design*, 6, 385-405.

- ROBERTS, F. L., KANDHAL, P. S., BROWN, E. R., LEE, D. Y., & KENNEDY, T. W. (1996). "Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction". *National Asphalt Pavement Association Education Foundation*.
- ROBERTSON , R. E., BISHARA, S. W., & MAHONEY , D. (2006). "Lignin as antioxidant: Limited Study on Asphalts Frequently used on Kansas Road". *Transportation Research record 85th Annual Meeting*.
- ROBERTSON, R. E. (1991). "Properties of Asphalt and their Relationship to Pavement Performance". *Strategic Highway Research Program: Report No. SHRP-A/UWP-91-510, National Research Council NA, NA*.
- SANTANA, H. (1995). "Considerações sobre os Nebulosos Conceitos e Definições de Fíler em Misturas Asfálticas". *Reunião Anual de Pavimentação - ABPv, 29*.
- SANTOS, M. F. (2011). "Elaboração do Technology Roadmap para Biorrefinaria de Produtos da Lignina no Brasil". *Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro*.
- SARRET, G., CONNAN, J., KASRAI, M., BANCROFT, G. M., CHARRIÉ-DUHAUT, A., LEMOINE, S., et al. (1999). "Chemical Forms of Sulfur in Geological and Archeological Asphaltenes from Middle East, France, and Spain Determined by Sulfur K- and L-Edge X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy". *Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (22), 3767*.
- SARRET, G., MONGENOT, T., CONNAN, J., DERENNE, S., KASRAI, M., MICHEL BANCROFT, G., et al. (2002). "Sulfur Speciation in Kerogens of the Orbagnoux Deposit by Xanes Spectroscopy and Pyrolysis". *Organic Geochemistry, 33 (8), 877*.
- SCHAPERLY, R. (1969). "On the Characterization of Nonlinear Viscoelastic Materials". *Polymer Engineering and Science, 9, 295-310*.
- SCHAPERLY, R. A. (1975). " A Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media. III. Analysis of Continuous Growth". *International Journal of Fracture, Vol. 11, 549-562*.
- SHANES, I. H., & COZZARELLI, F. A. (1997). 'Elastic and Inelastic Stress Analysis". *Taylor and Francis*.
- SHEN, J., AMIRKHANIAN, S. N., & LEE, S.-J. (2007). HP-GPC Characterization Of Rejuvenated Aged Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering, 19, 515-522*.
- SHEU, E. Y. (2002). "Petroleum Asphaltenes: Properties, Characterization and Issues.". *Energy and Fuels, 16, 74-82*.
- SHEU, E. Y., & MULLINS, O. C. (1995). "Asphaltenes: Fundamentals and Applications". *Plenum Press*.

- SHRP-A-369. (1994). "Binder Characterization and Evaluation - Volume 3: Physical Characterization". *Strategic Highway Research Program*.
- SIDDIQUI, M., & ALI, M. F. (1999, May). "Investigation Of Chemical Transformatios By NMR And GPC During Laboratory Aging Of Arabian Asphalt". *Fuel*, 78, 1407-1416.
- SILVA, S. L. (2005). "Contribuição ao Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos. Influência da Adição de Polímeros e Comportamento Frente à Radiação UV.". *Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Tese*.
- SNYDER, L. R. (1969). "Determination Of Asphalt Molecular Weight Distributions By Gel Permeation Chromatography". *Analytical Chemistry*, 41, 1223-1227.
- SOUSA, P., KASSEM, E., MASAD, E., & LITTLE, D. (2013). "New Design Method of Fine Aggregates Mixtures and Automated Method for Analysis of Dynamic Mechanical Characterization Data". *Construction and Building Materials*, pp. 216-223.
- SWANSON, J. M. (1942). "A Contribution to the Physical Chemistry of the Asphalts". *Journal of Physical Chemistry*, 46, 141-150.
- TAREFEDER, R. A., & ARISA, I. (2011). "Molecular Dynamic Simulations or Determining Change in Thermodynamic Properties of Asphaltene and Resin Because of Aging". *Energy and Fuels*, 25, 2211-2222.
- TEBALDI, G. (2012). "Crack Propagation and Fracture Energy in Hot Mix Asphalt". *Apresentação na 41ª Reunião Anual de Pavimentação, Fortaleza, CE*.
- TONIAL, I. A., & BASTOS, A. C. (1995). "Rotas de Produção de Asfalto". *Relatório Interno Petrobras*.
- TRAXLER, R. N., & SCRIVNER, F. H. (1971). *American Chemical Society - Division petroleum Chemistry*, 16 (102).
- VALEUR, B. (2001). *"Molecular Fluorescence Principles and Applications"*. WILEY-VCH.
- VALLERGA, V. A., MONISMITH, C. L., & GRANTHEM, K. (1957). "A Study of Some Factors Influencing the Weathering of Paving Asphalt. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists*, 26, 126-150.
- WALDO, G. S., MULLINS, O. C., PENNER-HAHN, J. E., & CRAMER, S. P. (1992). "Determination of Chemical Enviroment of Sulfur in Petroleum Asphaltenes by X-Ray Absorption Spectroscopy". *Fuel*, 71 (1), 53.
- WANG, H., & DEREWECKI, K. (2013). "Rheological Properties Of Asphalt Binder Partially Substituted With Wood Lignin". *Airfield and Highway Pavement 2013:Sustainable and Efficient Pavements ASCE 2013*, 977-986.

- WANG, X., & MULLINS, O. (1994). "Fluorescence Lifetime Studies of Crude Oils". *Applied Spectroscopy*, 48(8), 977-984.
- WILTFONG, R., MITRA-KIRTLEY, S., MULLINS, O. C., ANDREWS, B., FUJISAWA, G., & LARSEN, J. W. (2005). "Sulfur Speciation in Different Kerogens by Xanes Spectroscopy". *Energy and Fuels*, 19, 1971-1976.
- WU, S., HAN, J., & LIU, X. (2011). "Evaluation of Fatigue Properties for Ultraviolet Radiation Aged Bitumen and Mixture". *Advanced Materials Research*, 217-218, 181-186.
- WU, S., PANG, L., LIU, G., & ZHU, J. (2010). "Laboratory Study On Ultraviolet Radiation Aging Bitumen". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22, 767-772.
- XIAO, F., NEWTON, D., PUTMAN, B., PUNITH, V., & AMIRKHANIAN, S. N. (2013). "A Long-Term Ultraviolet Aging Procedure on Foamed WMA Mixtures". *Materials and Structures*, 46, 1987-2001.
- XU, S., YU, J., ZHANG, C., & SUN, Y. (2015). "Effect of Ultraviolet Aging on Rheological Properties of Organic Intercalated Layered Double Hydroxides Modified Asphalt". *Construction and Building Materials*, 75, 421-428.
- YAMAGUCHI, K., SASAKI, I., NISHIZAKI, I., & MORIYOSHI, A. (2005). "Effects of Film Thickness, Wavelength, and Carbon Black on Photodegradation of Asphalt". *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 48(3), 150-155.
- YEN, T. F. (1972). "Present Satus of the Structure of Petroleum Heavy Ends and its Significance to Various Technical Applications". *Preprints of ACS Symposium on Advances in Analysis of Petroleum and its Products*, 17, 102-114.
- YEN, T. F. (1991). "Experimental Evidences Leading to Various Structural Orders of Asphaltenes". *Proceedings of Chemistry of Bitumen*, 1, 382-407.
- YEN, T. F., EDERMAN, J. G., & POLLACK, S. S. (1961). "Investigation Of The Structure Of Petroleum Asphaltenes By X-Ray Diffraction". *Analytical Chemistry*, 33, 1587-1594.
- YING, G., FAN, G., & YONGLI, Z. (2013). "Thermal Oxidative Aging Characterization of SBS Modified Asphalt". *Journal of Wuhan University of Technology*, 28, 88-91.
- YI-QIU, T., JIA-NI, W., ZHONG-LIANG, F., & XING-YE, Z. (2007). "Influence and Mechanism of Ultraviolet Aging on Bitumen Performance". *Proceedings of the 26th Southern African Transport Conference*.
- YUTAI, Q. (2000). "Investigation of Serial Reaction Kinetics and Changes of Group Compositions of Vacuum Residues in Continuous Oxidization". *Fuel*, 79(14), 1815.

- Z Aidullin, I. M., Petrova, L. M., Yakubov, M. R., & Borisov, D. N. (2013). "Variation of the Composition of Asphaltenes in the Course of Bitumen Aging in the Presence of Antioxidants". *Technology of Polimeric System and Compositions*, 86 (7), 1137-1142.
- Zhang, F., & Hu, C. (2015). "The Research for Structural Characteristics and Modification Mechanism of Crumb Rubber Compound Modified Asphalt". *Construction and Building Materials*, 76, 330-342.
- Zhao, S., Bowers, B., Huang, B., & Shu, X. (2013). "Characterizing Rheological Properties of Binder and Blending Efficiency of Asphalt Paving Mixtures Containing RAP Through GPC". *Journal of Materials in Civil Engineering*, 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000896.
- Zvirblis, D. (2014). "Influence of High RAP on Binders Properties in Hot Mix Asphalt of Northeast". *Tese de Doutorado*.