UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

BRUNO FAGLIONI ROSSI

**Estudo de ligantes asfálticos recuperados com vistas à adequação do
procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo**

São Carlos, SP

2018

Bruno Faglioni Rossi

**Estudo de ligantes asfálticos recuperados com vistas à adequação do
procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo**

Dissertação submetida ao Departamento
de Transportes da Escola de Engenharia
de São Carlos – Universidade de São
Paulo (STT/EESC/USP) como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Civil

Orientador: Adalberto Leandro Faxina
(Professor Associado)

São Carlos, SP
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FR831e Faglioni Rossi, Bruno
Estudo de ligantes asfálticos recuperados com
vistas à adequação do procedimento de simulação do
envelhecimento à curto prazo / Bruno Faglioni Rossi;
orientador Adalberto Leandro Faxina. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Transportes e Área de Concentração em
Infraestrutura de Transportes -- Escola de Engenharia
de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. envelhecimento à curto prazo. 2. extração de
ligantes asfálticos . 3. simulação do envelhecimento à
curto prazo. 4. RTFOT. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **BRUNO FAGLIONI ROSSI**

Título da dissertação: " Estudo de ligantes asfálticos recuperados com vistas à adequação do procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo "

Data da defesa: 03/08/2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Adalberto Leandro Faxina**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Profª. Drª. **Sandra de Aguiar Soares**
(Universidade Federal do Ceará/UFC)

APROVADO

Dr. **Luis Alberto Herrmann do Nascimento**
(Petrobras)

APROVADO

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes:
Profª. Associada **Ana Paula Camargo Larocca**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Luís Fernando Costa Alberto**

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Sandra e Nivaldo, e ao meu irmão, Vitor, por jamais me abandonarem,
e por sempre acreditarem em mim.*

O meu amor, minha gratidão e até a última gota do meu sangue...

Tudo é por vocês!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita misericórdia, e por me carregar diariamente com amor em seus braços;

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), pela fantástica jornada desde a graduação até aqui, pelos anos mais especiais de minha vida, e pela honra de ser um de seus seletos filhos.

Ao professor Adalberto Leandro Faxina, pela orientação, excelência, paciência e por me dar a oportunidade e as ferramentas para superar os meus limites e evoluir como ser humano;

Ao meu pai, Nivaldo Rossi, meu super-herói, minha meta como homem, por nunca desistir de mim e por me ensinar a ver o caminho mais difícil e mais recompensador como o único possível;

À minha mãe, Sandra Regina Faglioni Rossi, meu amor, motivo de minha existência e de minha força de vontade, por nunca tirar os joelhos do chão e por me mostrar que eu posso voar;

Ao meu irmão e melhor amigo, Vitor Faglioni Rossi, a pessoa mais ética que conheço, exemplo vivo de que ainda é possível ter sucesso por meus próprios méritos;

Aos meus tios Cilene, Alberto, Simone, Newton e Carlos, e aos meus primos Felipe, Isabela e Alessandra, por tantas orações e por serem tão presentes em todos os momentos;

À Ana Carolina Cotrim Silva, minha namorada, por estar sempre ao meu lado, e por me ajudar a lutar por mim e descobrir meu verdadeiro potencial;

Aos meus avós (*in memoriam*) Irma, Paulo, Maria e Nelson, por todo o exemplo e o amor a mim dedicado, responsáveis diretos pela formação de meu caráter. Seguem vivos dentro de mim;

Aos funcionários e professores do STT, em especial Aline, Ygor, Paulo, João, Toco, Gigante, Ycaro, prof. Manoel Sória, prof. Antônio Nelson, prof. Paulo Segantine, prof. José Leomar, Beth, Ana e Sabrina, essenciais para o sucesso deste trabalho;

Aos colegas Andrise, Anthony, Alisson, Francisco, Matheus Inocente, Ricardo, Rosuel e todos os demais orientados do professor Adalberto, pela amizade tão especial, repleta de boas risadas e histórias pra contar;

À CAPES, pela bolsa de mestrado, e à Petrobrás e à CCR, pelos ligantes asfálticos concedidos;

À Telma Keppler e à Infratest, pela assistência no aprendizado com a máquina extratora de asfaltos, e pela amizade genuína nascida em meio a este trabalho;

Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP, ao amigo de longa data e professor doutor Amadeu Moura Bego, e ao amigo Rafael Romano Domeneguetti, por todo o auxílio no andamento dos ensaios de FTIR realizados na universidade supracitada.

First, think. Second, believe. Third, dream. And finally, dare.

Walt Disney

RESUMO

ROSSI, B. F. (2018). Estudo de ligantes asfálticos recuperados com vistas à adequação do procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP

O Ensaio em Estufa de Filme Fino Rotativo é realizado há mais de 50 anos na simulação do envelhecimento à curto prazo em ligantes asfálticos, e a continuidade de sua validade está totalmente condicionada à verificação de sua equivalência ao envelhecimento real. A presente pesquisa tem por objetivo realizar esta verificação comparando propriedades reológicas de ligantes recuperados de massas asfálticas que sofreram o processo de usinagem com as propriedades de ligantes submetidos ao RTFOT em laboratório. Para isto, o experimento foi dividido em duas etapas. A primeira envolveu a calibração de um método de evaporação de percloroetileno residual de amostras de sete ligantes asfálticos diferentes, tendo-se em vista que todo processo de recuperação de ligantes envolve a utilização de solventes. A segunda etapa envolveu a recuperação de amostras dos mesmos ligantes asfálticos que sofreram envelhecimento real à curto prazo, através do uso da máquina extratora Infratest Asphaltanalysator, aplicando nestas amostras recuperadas o método de evaporação calibrado na etapa 1 e em seguida submetendo-as a ensaios de MSCR a duas temperaturas, curva-mestre e viscosidade rotacional, e comparando seus resultados com os de amostras de mesmas origens, mas envelhecidas em tempos diferentes no RTFOT, tornando possível a estimação de um tempo de envelhecimento equivalente para cada amostra recuperada. Também foram realizados ensaios de FTIR nas amostras extraídas, a fim de verificar o sucesso do processo de eliminação de solvente residual. Ao final do trabalho, foi possível verificar que todas as amostras recuperadas apresentaram grau de envelhecimento maior que o de amostras equivalentes envelhecidas em laboratório, o que aponta que o RTFOT atualmente subestima o efeito real do envelhecimento à curto prazo que ocorre a partir da usinagem até imediatamente antes do início da vida de serviço do pavimento.

Palavras-chave: ligantes asfálticos recuperados, RTFOT, envelhecimento a curto prazo, envelhecimento de ligantes asfálticos, FTIR

ABSTRACT

ROSSI, B. F. (2018). A Study of recovered asphalt binders with the purpose of adjusting the simulated short-term aging procedure (Master of Civil Engineering) – Department of Transportation Engineering, São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, SP. Brazil.

The Rolling Thin Film Oven Test has been used for more than 50 years in the simulation of the short-term aging of asphalt binders, and the continuity of its validity is totally conditioned to the verification of its equivalence to real aging. The aim of this research is to compare the rheological properties of real short-term aged binders recovered with the properties of binders submitted to the RTFOT. For this purpose, the experiment was divided into two stages. The first one involved the calibration of the residual perchlorethylene evaporation method from samples of seven different asphalt binders, given that any binder recovery process involves the use of solvents. The second step focused on the recovery of samples of the same types of asphalt binders that underwent real short-term aging through the use of the machine Infratest Asphaltanalysator, applying the evaporation method calibrated in step 1 to these recovered samples and then subjecting them to MSCR tests at two temperatures, master curves tests and rotational viscosity tests, and comparing their results with those of same source samples, but aged at different times in RTFOT, making it possible to estimate an equivalent aging time for each one of the seven recovered samples. Also, the extracted samples have passed by FTIR analysis, in order to verify the success of the residual solvent elimination process. In the end, it was possible to verify that all samples recovered had a higher level of aging than the equivalent samples aged in the laboratory, which indicates that RTFOT currently underestimates the real effect of short-term aging in asphalt binders.

Keywords: recovered asphalt binders, RTFOT, short-term aging, aging, FTIR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo de micelas de Yen.....	32
Figura 2. Composição química do ligante asfáltico	33
Figura 3. Representação esquemática dos componentes do asfalto	33
Figura 4. Fases do envelhecimento	36
Figura 5. Efeito do envelhecimento na composição química do ligante asfáltico	38
Figura 6. Fracionamento SARA de ligantes asfálticos antes e depois do envelhecimento no RTFOT	39
Figura 7. Morfologia e diagramas de fase de um ligante asfáltico virgem	40
Figura 8. Morfologia e diagramas de fase de um ligante asfáltico envelhecido a longo prazo	41
Figura 9. Carrossel vertical no interior do RTFOT	50
Figura 10. A máquina extratora <i>Infratest Asphaltanalysator</i>	54
Figura 11. Tambor de lavagem (esquerda) e cilindro de centrifuga (direita) do Asphaltanalysator	55
Figura 12. Componentes do Evaporador Rotativo	57
Figura 13. Conjunto do evaporador ligado à bomba de vácuo.....	58
Figura 14. Comparação entre os espectros de amostras com e sem presença de ligações C-Cl	60
Figura 15. Curvas-mestre de G^* e δ em função da frequência.....	66
Figura 16. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 64°C e a 100 Pa	69
Figura 17. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 64°C e a 3.200 Pa	69
Figura 18. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 70°C e a 100 Pa	69

Figura 19. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 70°C e a 3.200 Pa	69
Figura 20. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 50-70 REPLAN a 64°C e a 100 Pa	70
Figura 21. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 50-70 REPLAN a 64°C e a 3.200 Pa	71
Figura 22. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 70°C e a 100 Pa	71
Figura 23. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 70°C e a 3.200 Pa	71
Figura 24. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 64°C e a 100 Pa	72
Figura 25. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 64°C e a 3.200 Pa	73
Figura 26. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 70°C e a 100 Pa	73
Figura 27. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 70°C e a 3.200 Pa	73
Figura 28. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 64°C e a 100 Pa	74
Figura 29. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 64°C e a 3.200 Pa	75
Figura 30. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 70°C e a 100 Pa	75
Figura 31. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 70°C e a 3.200 Pa	75
Figura 32. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 64°C e a 100 Pa	76
Figura 33. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 64°C e a 3.200 Pa	77

Figura 34. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 70°C e a 100 Pa	77
Figura 35. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 70°C e a 3.200 Pa	77
Figura 36. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 64°C e a 100 Pa	78
Figura 37. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 64°C e a 3.200 Pa	79
Figura 38. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 70°C e a 100 Pa	79
Figura 39. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 70°C e a 3.200 Pa	79
Figura 40. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 64°C e a 100 Pa	81
Figura 41. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 64°C e a 3.200 Pa	81
Figura 42. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 70°C e a 100 Pa	81
Figura 43. Comparação entre os valores médios das medidas de Jnr para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 70°C e a 3.200 Pa	81
Figura 44. Curva-mestre do módulo complexo $ G^* $ – CAP 50-70 UFCG.....	83
Figura 45. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 UFCG	84
Figura 46. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 UFCG	86
Figura 47. Curva-mestre do módulo complexo $ G^* $ - CAP 50-70 Replan.....	87
Figura 48. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 Replan.....	87
Figura 49. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Replan.....	89
Figura 50. Curva-mestre do módulo complexo $ G^* $ - CAP 50-70 Roraima	90
Figura 51. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 Roraima	90
Figura 52. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Roraima	92

Figura 53. Curva-mestre do módulo complexo $ G^* $ – CAP 50-70 Helvio Basso	93
Figura 54. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 Helvio Basso	93
Figura 55. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Helvio Basso.....	95
Figura 56. Curvas-mestre do módulo complexo $ G^* $ – CAP 50-70 TQ Inferior	96
Figura 57. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 TQ Inferior	96
Figura 58. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 T.Q. Inferior.....	98
Figura 59. Curvas-mestre do módulo complexo $ G^* $ – CAP 50-70 TQ Superior.....	99
Figura 60. Curvas-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 TQ Superior	99
Figura 61. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 TQ Superior	101
Figura 62. Curvas-mestre do módulo complexo $ G^* $ – CAP 30-45 Replan	102
Figura 63. Curvas-mestre do ângulo de fase δ – CAP 30-45 Replan	102
Figura 64. Viscosidade rotacional – CAP 30-45 Replan.....	104
Figura 65. Espaço Black dos asfaltos em diferentes níveis de envelhecimento.....	111
Figura 66. Frequência de transição versus parâmetro R.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição dos elementos de alguns ligantes asfálticos	31
Tabela 2. Alteração das propriedades físicas de três ligantes com a acentuação do envelhecimento	42
Tabela 3. Absorção relativa de IR de carbonilas e sulfóxidos do ligante A120 (virgem e envelhecido).....	51
Tabela 4. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG submetidas ao ensaio MSCR.....	68
Tabela 5. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 UFCG	68
Tabela 6. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN submetidas ao ensaio MSCR.....	70
Tabela 7. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 REPLAN.....	70
Tabela 8. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA submetidas ao ensaio MSCR.....	72
Tabela 9. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 RORAIMA	72
Tabela 10. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO submetidas ao ensaio MSCR.....	74
Tabela 11. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 H. BASSO	74
Tabela 12. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INF. submetidas ao ensaio MSCR.....	76
Tabela 13. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR	76
Tabela 14. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUP. submetidas ao ensaio MSCR.....	78
Tabela 15. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR	78
Tabela 16. Valores de Jnr para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN submetidas ao ensaio MSCR.....	80
Tabela 17. Variabilidade entre as amostras de CAP 30-45 REPLAN.....	80

Tabela 18. Valores de Jnr obtidos do ensaio MSCR – CAP 50-70 UFCG	84
Tabela 19 Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 UFCG	85
Tabela 20. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 UFCG	86
Tabela 21. Valores de Jnr obtidos no ensaio MSCR – CAP 50-70 Replan.....	88
Tabela 22 Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Replan	88
Tabela 23. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Replan	89
Tabela 24. Valores de Jnr obtidos no ensaio MSCR – CAP 50-70 Roraima	91
Tabela 25. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Roraima.....	91
Tabela 26. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Roraima	92
Tabela 27. Valores de Jnr obtidos através do MSCR – CAP 50-70 Helvio Basso	94
Tabela 28. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso	94
Tabela 29. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso	95
Tabela 30. Valores de Jnr obtidos através do MSCR – CAP 50-70 TQ Inferior	97
Tabela 31. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso	97
Tabela 32. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 TQ Inferior	98
Tabela 33. Valores de Jnr obtidos através do MSCR – CAP 50-70 TQ Superior.....	100
Tabela 34. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 T.Q. Superior	100
Tabela 35. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 T.Q. Superior	101

Tabela 36. Valores de Jnr obtidos através do MSCR – CAP 30-45 Replan.....	103
Tabela 37. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 30-45 Replan	103
Tabela 38. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 30-45 Replan	104
Tabela 39. Resumo dos tempos estimados de envelhecimento	104
Tabela 40. Índices de viscosidade em função das temperaturas praticadas no RTFO .	105
Tabela 41. Ordenamento dos materiais em função dos índices de viscosidade	106
Tabela 42. Ordenação dos teores de asfalto empregados na preparação das misturas asfálticas	107
Tabela 43. Parâmetros reológicos associados aos diferentes níveis de envelhecimento	109

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	25
1.1 ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA	26
1.2 A SOLUÇÃO PROPOSTA	26
1.3 OBJETIVOS	27
1.4 ESTRUTURA DO TEXTO DA DISSERTAÇÃO	27
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 O LIGANTE ASFÁLTICO	29
2.2 O ENVELHECIMENTO DO LIGANTE ASFÁLTICO	34
2.2.1. Definição	34
2.2.2. O Envelhecimento Termo-Oxidativo do Ponto de Vista Químico e Reológico	37
2.2.3. O Envelhecimento a Curto Prazo e os fatores que influenciam o processo	44
2.2.4. Simulação do envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos	46
2.2.5. Limitações do RTFOT	48
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 MATERIAIS	53
3.1.1. Informações sobre o extrator de asfaltos Asphaltanalysator	53
3.2 METODOLOGIA	55
3.2.1. Definição do Processo de Extração de Ligantes Asfálticos	56
3.2.2. Tentativas Iniciais de Evaporação de Solvente das Amostras Recuperadas	57
3.2.3. ETAPA 1 – Preparação e Envelhecimento das Amostras com Adição de Percloroetileno e Calibração do Procedimento de Evaporação de Solvente	59
3.2.4. ETAPA 2 - Ensaios e Classificação dos Ligantes Recuperados em comparação com resultados de ensaios com ligantes da mesma origem envelhecidos a 85, 105 e 125 minutos no RTFO	62

3.2.5. Ensaios reológicos realizados neste trabalho	63
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1. ETAPA 1 – ENSAIOS MSCR DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS COM E SEM ADIÇÃO DE PERCLOROETILENO	67
4.2 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA AS AMOSTRAS DA ETAPA 1.....	82
4.3. ETAPA 2 - ENSAIOS REOLÓGICOS DOS LIGANTES RECUPERADOS NO EXTRATOR E DOS LIGANTES ENVELHECIDOS EM TEMPOS DIFERENTES NO RTFOT.....	82
4.4 ÍNDICES DE ENVELHECIMENTO BASEADOS NOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE VISCOSIDADE ROTACIONAL DA ETAPA 2.....	105
4.5 ÍNDICES REOLÓGICOS BASEADOS NOS RESULTADOS DA ETAPA 2 .	108
4.5 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA AS AMOSTRAS DA ETAPA 2.....	112
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	113
5.1 CONTRIBUIÇÕES À ÁREA DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA.....	113
5.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, passou-se a estudar os diversos estágios de vida do ligante asfáltico, levando-se em conta o efeito dos envelhecimentos a curto e a longo prazos, que causam mudanças nas propriedades reológicas do material, interferindo na vida de serviço do pavimento.

Em vista disto, foram desenvolvidos testes de simulação do envelhecimento, como o ensaio em estufa de filme fino rotativo (RTFOT – *Rolling Thin Film Oven Test*) e o ensaio de envelhecimento em vaso pressurizado (PAV – *Pressure Aging Vessel*). Com estes ensaios e, dispondo de amostras virgens de ligante asfáltico, é possível simular os níveis de envelhecimento que ocorrem na usinagem da massa asfáltica e ao longo da vida de serviço da camada asfáltica.

No entanto, para que estas simulações laboratoriais continuem apresentando relevância, é fundamental que o processo de usinagem siga observando os mesmos parâmetros dos procedimentos originais em que foram baseados os testes, ou então que haja uma atualização nas normas dos ensaios para que estes reproduzam com segurança o que ocorre atualmente nas usinas. O avanço da tecnologia nos últimos anos possibilitou o desenvolvimento de máquinas capazes de recuperar ligantes asfálticos envelhecidos em campo, seja para fins de reciclagem de materiais como também para tornar possível a execução de ensaios reológicos com amostras extraídas do processo de usinagem, de modo a facilitar a comparação entre o envelhecimento real e o que é simulado em laboratório. Os equipamentos mais modernos são unidades fechadas capazes de separar completamente componentes de massas asfálticas para estudos isolados do agregado mineral e do ligante asfáltico, além de recuperar grande parte do solvente empregado no processo.

Por meio do uso deste tipo de equipamento, é possível recuperar ligantes de massas asfálticas envelhecidas em usinas e submetê-los a ensaios reológicos, comparando seus resultados com os de ligantes da mesma origem envelhecidos à curto prazo em laboratório, finalmente verificando se há equivalência entre o grau de envelhecimento ocorrido em usina e o ocorrido no RTFOT.

1.1 ESTABELECIMENTO DO PROBLEMA

O ensaio em estufa de filme fino rotativo (RTFOT) tornou possível o estudo laboratorial do efeito do envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos. Nele, frascos de vidro com 35 gramas de ligante asfáltico virgem giram em um carrossel rotatório a 163°C com injeção de ar quente por 85 minutos, simulando o processo de usinagem da mistura asfáltica.

Os parâmetros do procedimento no RTFOT acima descritos foram desenvolvidos em 1963 e a aprovação do ensaio pela ASTM veio finalmente em 1970, após a verificação de que a simulação do envelhecimento à curto prazo condizia com o envelhecimento real em campo que ocorria nos ligantes asfálticos estudados na época.

Contudo, é sensato supor que as transformações tecnológicas e o ritmo cada vez mais acelerado e competitivo do mercado atual provavelmente afetaram os processos de produção de asfalto no Brasil e no mundo. Como garantir que as usinas ainda trabalham na mesma faixa de temperatura observada durante o desenvolvimento do RTFOT? E quanto ao tempo de exposição dos ligantes à usinagem, os meios de estocagem e transporte? Será possível afirmar que os 163°C com injeção de ar quente por 85 minutos ainda simulam fielmente o envelhecimento à curto-prazo? Surge, neste contexto, a necessidade de encontrar meios capazes de recuperar ligantes envelhecidos a curto prazo em usina e comparar suas propriedades reológicas com as de ligantes virgens da mesma origem, submetidos ao envelhecimento simulado pelo RTFOT.

Um estudo comparativo entre o envelhecimento real a curto prazo e o envelhecimento simulado em laboratório via RTFOT é importante não somente para entender a condição atual de um ligante recuperado, mas também para verificar se há equivalência entre realidade e simulação, o que pode levar à recomendação de adaptações no procedimento que simula o envelhecimento dos ligantes asfálticos em laboratório.

1.2 A SOLUÇÃO PROPOSTA

A única forma de conhecer o efeito que o envelhecimento provoca no ligante asfáltico durante a usinagem é por meio da extração do asfalto e posterior caracterização reológica. Há diferentes aparatos para este fim, incluindo equipamentos mais modernos, como os que separam o asfalto do agregado mineral e recuperam o solvente empregado no processo, dentro de um sistema totalmente fechado e que não obriga o operador a ficar exposto ao solvente por longos períodos de tempo

Tendo-se em vista que o processo de recuperação do ligante asfáltico se dá por meio da dissolução do asfalto em um solvente, o desafio adicional é eliminar totalmente os traços de solvente das amostras recuperadas, empregando-se, para isso, evaporadores rotativos e estufas.

Qualquer que seja o processo de evaporação, faz-se necessária sua validação científica, de modo a garantir a sua repetibilidade e sua reprodutibilidade.

Esta validação será feita por meio de ensaios reológicos em amostras virgens envelhecidas em laboratório via RTFOT, sendo que parte delas sofrerá adição controlada de solvente, para ser posteriormente submetida ao processo de evaporação do solvente.

Depois que as amostras com adição controlada de solvente passarem pelo processo de evaporação, os resíduos obtidos serão submetidos a ensaios reológicos e suas propriedades serão comparadas às das amostras de mesma origem que não sofreram adição controlada de percloroetileno. Caso se observe equivalência, o processo de evaporação para aquele ligante será considerado calibrado, de modo que o mesmo procedimento possa ser repetido para outras amostras usinadas com o mesmo ligante e recuperadas pela máquina extratora.

Os ligantes recuperados e isentos de solvente residual serão submetidos a ensaios reológicos e suas propriedades serão comparadas às dos ligantes de mesma origem envelhecidos no RTFOT, verificando se há equivalência entre o envelhecimento simulado e o envelhecimento real.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar se o envelhecimento simulado na estufa RTFO simula adequadamente o envelhecimento ocorrido após a usinagem da mistura asfáltica. Dentre os objetivos secundários estão: implementar o procedimento de extração de asfaltos na máquina extratora modelo Asphaltanalysator da Infratest e definir um procedimento de evaporação do solvente presente no asfalto extraído.

1.4 ESTRUTURA DO TEXTO DA DISSERTAÇÃO

O Capítulo 1 introduz a motivação deste trabalho. A partir da contextualização do problema discutido, é apresentada uma proposta de solução, empregando métodos científicos e com o auxílio da tecnologia disponível. Uma vez apresentados o problema e a solução proposta, são apresentados os objetivos principal e secundários da pesquisa e é organizada e descrita a estrutura do texto desta dissertação.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão dos conceitos fundamentais empregados neste trabalho. São discutidos conceitos e propriedades reológicas, físicas e químicas à respeito do ligante asfáltico e do fenômeno do seu envelhecimento, dando ênfase à etapa à curto prazo. Também é apresentado um breve histórico da elaboração e do uso do RTFOT, explicando seu procedimento de ensaio e discutindo suas limitações atuais com base em exemplos encontrados na literatura.

O Capítulo 3 aborda os materiais utilizados e os procedimentos de ensaio empregados nesta pesquisa, a começar pela listagem dos sete ligantes estudados, passando por uma breve explicação do funcionamento dos equipamentos utilizados, e finalizando com o detalhamento das etapas do experimento concebido e executado para alcançar os objetivos propostos.

O Capítulo 4 traz os resultados e as observações pertinentes às duas etapas definidas nos procedimentos da pesquisa, com o auxílio de gráficos que permitem a comparação entre o envelhecimento real e o envelhecimento simulado pelo RTFOT para os seis ligantes asfálticos aqui estudados.

Por fim, o Capítulo 5 traz as conclusões da pesquisa e apresenta sugestões para trabalhos futuros que auxiliem na continuidade e na evolução dos conhecimentos obtidos nesta pesquisa. Ao final do documento, são apresentadas as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma visão geral dos conceitos reológicos associados ao estudo do envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos. A apresentação destes conceitos é necessária já que representam as bases da comparação entre a simulação laboratorial de envelhecimento do ligante a curto prazo e o envelhecimento real sofrido pelo material na usinagem da mistura asfáltica

Inicialmente, é feita uma breve apresentação das características do ligante asfáltico, incluindo a definição do conceito de viscoelasticidade do material. Em seguida, o texto apresenta os principais conceitos sobre o envelhecimento do ligante asfáltico, partindo de sua definição e abordando a caracterização química e reológica do fenômeno, apresentando as causas de sua ocorrência.

Na sequência, é dada ênfase à etapa de envelhecimento a curto prazo, sendo apresentados os principais fatores intervenientes e um breve histórico da concepção dos ensaios de simulação laboratorial de envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos, até o surgimento do ensaio em estufa de filme fino rotativo, o RTFOT. Por fim, são apresentados textos da literatura que questionam as limitações do RTFOT e os problemas encontrados em estudos comparativos entre o envelhecimento simulado em laboratório e o envelhecimento sofrido na usinagem.

2.1 O LIGANTE ASFÁLTICO

O ligante asfáltico, ou cimento asfáltico de petróleo (CAP) como é conhecido no Brasil, é um material derivado do óleo de petróleo cru, composto majoritariamente por hidrocarbonetos. Sua composição também apresenta, minoritariamente, enxofre, oxigênio, nitrogênio e traços de alguns metais, e seu arranjo estrutural é complexo, possuindo diversos tipos de moléculas orgânicas, como parafinas e alquilas poliaromáticas, separadas em categorias baseadas em suas reatividades químicas e polaridades (APOSTOLIDIS et al., 2017; NASCIMENTO, 2015; FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2013; READ & WHITEOAK, 2003).

Em termos de comportamento físico, algumas definições equivocadas persistiram ao longo do tempo, como a que considerava o asfalto um material semi-sólido à temperatura ambiente, quando sua definição mais apropriada nesta condição seria a de um material *viscoelástico*, tendo-se em vista que, entre 20°C e 30°C, seus valores de densidade e outras características físicas estão mais próximos aos de um material no estado líquido do que no estado sólido (LESUEUR, 2009).

Definir um material como *viscoelástico* significa dizer que ele combina a característica de um material elástico – isto é, armazena o trabalho aplicado e recupera sua conformação após a remoção das cargas aplicadas – com a característica de um material viscoso, que por sua vez deforma permanentemente e dissipa o trabalho aplicado principalmente na forma da própria deformação, sem a possibilidade de reaproveitar tal energia para recopor sua configuração original.

O ligante asfáltico deve ser considerado um material termoviscoplastico, isto é, semi-sólido às baixas temperaturas ou sob altas frequências de carregamento, viscoelástico a temperatura ambiente e viscoso a altas temperaturas ou sob baixas frequências de carregamento.

Tais características são fundamentais em termos de produção de misturas asfálticas e comportamento durante a vida útil do pavimento, pois para ser bombeado e melhor trabalhado ele precisa suportar altas temperaturas sem sofrer deformações, bem como suportar o trincamento por origens térmicas e por fadiga durante a vida de serviço, o que requer um comportamento elástico à temperaturas inferiores. (NASCIMENTO, 2015).

Um estudo adequado da resposta de um ligante asfáltico deve cobrir todas as possibilidades de combinação entre faixas de frequência de carregamento, níveis de tensão e temperatura.

A distribuição molecular de um CAP depende do petróleo de origem e dos processos de destilação que resultaram em sua derivação. O petróleo pode variar sua definição, e ser considerado como parafínico, naftênico ou aromático, se for formado majoritariamente por estruturas saturadas, cíclicas ou aromáticas, respectivamente. (LESUEUR, 2009; READ & WHITEOAK, 2003)

A Tabela 1 exemplifica a diversidade de possibilidades de distribuição molecular de ligantes asfálticos extraídos de diferentes regiões.

Tabela 1. Distribuição dos elementos de alguns ligantes asfálticos

Origin		AAA-1	AAB-1	AAC-1	AAD-1	AAF-1	AAG-1	AAK-1	AAM-1
		Canada	USA	Canada	USA	USA	USA	Venezuela	USA
C	wt.%	83.9	82.3	86.5	81.6	84.5	85.6	83.7	86.8
H	wt.%	10.0	10.6	11.3	10.8	10.4	10.5	10.2	11.2
H+C	wt.%	93.9	92.9	97.8	92.4	94.9	96.1	93.9	98.0
H/C	Molar	1.43	1.55	1.57	1.59	1.48	1.47	1.46	1.55
O	wt.%	0.6	0.8	0.9	0.9	1.1	1.1	0.8	0.5
N	wt.%	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	1.1	0.7	0.6
S	wt.%	5.5	4.7	1.9	6.9	3.4	1.3	6.4	1.2
V	ppm	174	220	146	310	87	37	1480	58
Ni	ppm	86	56	63	145	35	95	142	36
Mn	g/mol	790	840	870	700	840	710	860	1300

Fonte: MORTAZAVI et al. (1993, apud LESUEUR, 2009, p. 46)

É possível observar a semelhança na predominância de hidrocarbonetos na composição geral dos ligantes asfálticos, compondo em geral mais de 90% de todas as amostras, bem como as proporções de oxigênio, nitrogênio e enxofre. No entanto, em termos quantitativos, nota-se a diferença nas porcentagens dos traços de metais para cada amostra. Isto destaca a impossibilidade de generalizar um padrão exato de distribuição molecular para ligantes asfálticos de diferentes origens.

De acordo com Fernández-Gómez et al.(2013), as interações moleculares dos ligantes ocorrem conforme o tamanho, a composição, a polaridade e a reatividade de suas moléculas. Tais interações, em conjunto com a distribuição de componentes e fluidos polares, são responsáveis pela determinação das propriedades físicas do CAP. A atração e interação das moléculas se dá por meio de uma variedade de forças secundárias, mais fracas do que ligações covalentes tradicionais. A presença de moléculas em um fluido tende a formar ligações intermoleculares. As moléculas polares são uniformemente formadas e distribuídas por todo o fluido, ao passo que moléculas apolares servem como uma matriz, provendo as propriedades elásticas dos asfaltos. As ligações são provocadas graças a flutuações de temperatura e tensões externas e, por serem de natureza frágil, tendem a romper constantemente e a se reorganizar.

O estudo da complexidade estrutural de um ligante asfáltico requer abordagens simplificadoras. Em 1987, o Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária (Strategic Highway Research Program - SHRP 1987) iniciou o desenvolvimento de uma modelagem micelar para representar a estrutura química do CAP. Com o passar dos anos, também passou a ser aceita a modelagem coloidal.

Tradicionalmente, o CAP é compreendido como um coloide, isto é, uma mistura de moléculas individuais e aglomeradas dispersas em uma segunda substância. Mais especificamente, trata-se de uma dispersão de micelas, isto é, aglomerados de moléculas, de asfaltenos, partículas sólidas, em uma matriz oleosa de maltenos. Estas micelas podem ser reversas ou diretas, ou seja, os aglomerados podem apontar para dentro ou para fora

do coloide. A Figura 1 representa o chamado modelo de Yen, que serve de ilustração ao enunciado acima (BERNUCCI et al., 2008).

Figura 1. Modelo de micelas de Yen

Fonte: BERNUCCI et al. (2008)

As tentativas de identificar as frações componentes dos ligantes asfálticos remontam ao século XIX. Bossingault (1836) separou por destilação dois componentes de um ligante asfáltico extraído na região francesa de Alsácia: *petroleno*, um líquido oleoso composto apenas por hidrocarbonetos, formando 85% do peso molecular do ligante, e *asfaleno*, sólido de aparência similar ao próprio ligante, formado por hidrocarbonetos e oxigênio, compondo os 15% restantes do peso molecular do material. Com o passar dos anos, Richardson (1910) definiu os asfaltenos como a parte insolúvel do ligante asfáltico, enquanto que o termo *petroleno* passou a ser utilizado somente para se referir ao composto destilado do ligante, enquanto que a parte solúvel em n-heptano foi chamada de *malteno*, por se assemelhar ao maltha, um tipo de ligante macio nativo. Posteriormente, compreendendo a complexidade dos componentes estudados, Richardson decidiu adotar suas nomenclaturas no plural, como *asfaltens* e *maltenos* (LESUEUR, 2009).

Com o advento dos métodos de cromatografia no século XX, as frações de asfaltenos e maltenos passaram a ser separadas por cromatografia líquida de adsorção, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2. Composição química do ligante asfáltico

Fonte: adaptado de READ & WHITEOAK (2003)

Conforme ilustrado, os maltenos são separados em três frações que, juntamente com os asfaltenos precipitados inicialmente, formam a sigla SARA – saturados, aromáticos, resinados e asfaltenos. A Figura 3 representa as cadeias das quatro frações que compõem o ligante asfáltico.

Figura 3. Representação esquemática dos componentes do asfalto

Fonte: BERNUCCI et al. (2008)

Os asfaltenos são a fração sólida do CAP, representando de 5 a 25% de sua constituição, e são responsáveis pela adesão entre ligante e agregado. Quanto maior for a quantidade de asfaltenos em um ligante asfáltico, maior será a sua viscosidade, e menor

sua fluidez. Já os saturados e aromáticos são responsáveis pela fluidez do asfalto, sendo os primeiros óleos viscosos não-polares de peso molecular médio, constituindo de 5 a 20% da composição do CAP, ao passo que os aromáticos são líquidos viscosos de peso molecular baixo, compondo de 40 a 65% do ligante asfáltico, e tendo um papel lubrificante na estrutura coloidal, servindo como meio de dispersão para os asfaltenos. Juntos, saturados, aromáticos e asfaltenos definem as condições de fluxo do CAP. As resinas, por fim, estão relacionadas à ductilidade do ligante asfáltico (FERNÁNDEZ-GÓMEZ, 2013; READ & WHITEOAK, 2003; CHEN et al., 2018).

De acordo com Giavarini et al. (2000, p. 495-502 apud NASCIMENTO, 2015, p. 40) é possível classificar o ligante asfáltico nas categorias SOL, SOL-GEL e GEL. Ligantes do tipo SOL têm o comportamento de fluidos newtonianos, apresentando uma estrutura coloidal sem interação de micelas. Ligantes do tipo SOL-GEL apresentam elasticidade apenas no início de processos de deformação e possuem em sua estrutura coloidal supermicelas e grandes supermicelas. Por fim, asfaltos do tipo GEL possuem alta resiliência e uma estrutura coloidal tridimensional com interação intermolecular extensa. Na pavimentação, a maioria dos ligantes utilizados é do tipo SOL-GEL, enquanto que asfaltos oxidados são do tipo GEL.

2.2 O ENVELHECIMENTO DO LIGANTE ASFÁLTICO

2.2.1. Definição

O envelhecimento de ligantes asfálticos é um assunto crucial na determinação da vida de serviço de um pavimento, sendo um dos principais fatores que podem causar sua redução prematura, em virtude das mudanças que ele provoca no comportamento reológico e na composição química do material (LU et al., 2008; ZHANG et al., 2018; DURRIEU et al., 2006).

Como todo material orgânico, o ligante asfáltico é susceptível a alterações em suas características mecânicas, químicas e microestruturais na presença de oxigênio, água, calor, luz do sol e intempéries, seja por aquecimento em processos industriais, ou simplesmente em contato com o meio ambiente (BELL et al., 1994; HOFKO et al., 2010; HOU et al., 2018). Estas mudanças, em geral, causam endurecimento do material, aumentando sua viscosidade e reduzindo sua flexibilidade, tornando o pavimento quebradiço e propenso a trincamento, seja este térmico ou por fadiga, além dos problemas associados ao dano provocado pela umidade, tais como desgaste, desagregação e a

formação de placas. Este fenômeno de enrijecimento, que acaba por modificar as propriedades do ligante asfáltico, aumentando seu ponto de amolecimento e sua viscosidade e prejudicando suas características mecânicas, é chamado de *envelhecimento*, ou então, *aging* ou *age hardening*. Em contrapartida, seu efeito diminui a plasticidade do ligante asfáltico, reduzindo a susceptibilidade do pavimento ao acúmulo de deformações permanentes (LEE et al., 2008; HOU et al., 2018; ZHANG et al., 2018; NASCIMENTO, 2015).

Segundo Lau et al.(1992), do ponto de vista da compreensão e da previsão do desempenho de pavimentos, o efeito do envelhecimento torna o estudo das propriedades do ligante asfáltico envelhecido significativamente mais importante que as propriedades do material virgem, devido ao fato de que a deterioração do pavimento se dará justamente por conta das propriedades dos materiais que sofreram envelhecimento, não fazendo sentido levar em consideração suas propriedades originais inalteradas.

De acordo com a Especificação Superpave, o envelhecimento é compreendido em duas etapas:

1. Durante a usinagem e a construção da obra, em que ocorre oxidação e perda de voláteis desde o processo da mistura do filme fino de ligante asfáltico com o agregado mineral em altas temperaturas (acima de 150°C), passando pela estocagem e transporte da mistura asfáltica até imediatamente antes do início da vida de serviço do pavimento, chamado de *envelhecimento a curto prazo*. Esta etapa se dá de forma rápida, e a taxa de envelhecimento é a mais crítica de todo o processo. De acordo com Lesueur (2009), nesta etapa, em média, a viscosidade do ligante asfáltico praticamente tende a dobrar em relação ao seu valor original;
2. Imediatamente a partir do início da vida útil do pavimento, em que se destaca a oxidação contínua como o seu principal mecanismo, também conhecido como *envelhecimento a longo prazo*. Nesta etapa, o envelhecimento se dá de forma lenta, ao longo de toda a vida de serviço do pavimento, e depende da profundidade da camada asfáltica, com os estratos superiores da camada asfáltica sofrendo maior exposição que as camadas inferiores, bem como do preparo e porosidade da mistura, da espessura do filme asfáltico e dos fatores climáticos locais. No envelhecimento a longo prazo, há pouca perda de voláteis em comparação ao envelhecimento a curto prazo (LESUEUR, 2009).

A Figura 4 apresenta a diferença entre as duas fases do envelhecimento em termos do índice de envelhecimento, evidenciando as diferentes taxas de envelhecimento durante as etapas a curto e a longo prazos.

Figura 4. Fases do envelhecimento

Fonte: READ & WHITEOAK (2003)

A relação entre os parâmetros η_a , viscosidade após o envelhecimento, e η_o , viscosidade inicial, pode ser traduzida como um índice de envelhecimento do ligante. Ela indica que 60% do envelhecimento ocorre durante a usinagem, 20% durante o transporte e aplicação da mistura (a estocagem, prática comum nos EUA, não ocorre com frequência no Brasil) e, por fim, mais 20% após estimadamente oito anos em serviço. O fato de 80% do envelhecimento se dar totalmente antes da fase de serviço evidencia a importância de haver um controle correto e atencioso durante o processo de usinagem, estocagem, transporte e aplicação da massa asfáltica, a fim de maximizar a vida útil da camada asfáltica.

Ambos os estágios de envelhecimento acima descritos são atribuídos ao envelhecimento termo-oxidativo e tanto suas verificações quanto as simulações laboratoriais de seus efeitos são levadas em conta nos estudos do fenômeno do envelhecimento de ligantes asfálticos de forma consolidada em termos de estudos e procedimentos de ensaios. No entanto, a literatura de ligantes asfálticos também aborda

há pelo menos 50 anos os efeitos da radiação ultravioleta como mecanismo de envelhecimento foto-oxidativo, o que demanda também atenção especial a este respeito no intuito de verificar as mudanças nas propriedades dos ligantes provocadas pela radiação UV, tendo-se em vista que, apesar de se tratar de um processo já conhecido e estudado, ainda não é levado em conta nos principais processos de simulação laboratorial do envelhecimento a curto e a longo prazos (NASCIMENTO, 2015; HOFKO et al., 2017).

Devido à capacidade do ligante asfáltico de absorver a luz, a radiação UV tende a provocar uma reação catalizada de forma rápida na porção até 5 micrômetros da camada de CAP exposta na superfície. Isto pode resultar na polimerização das moléculas do material, o que leva ao aumento na concentração de asfaltenos, acelerando a velocidade da oxidação. O processo aumenta a rigidez e a fragilidade do ligante asfáltico, aumentando assim a propensão a trincamentos (ZHANG et al., 2018; LU et al., 2008)

De acordo com Wu et al. (2010, p. 767-772 apud NASCIMENTO, 2015, p. 53), o envelhecimento resultante da exposição fotoquímica não é reproduzido adequadamente pelo envelhecimento termo-oxidativo simulado em laboratório, principalmente em ligantes empregados em regiões de alta radiação solar, o que requer a combinação de técnicas de envelhecimento fotoquímico com processos estendidos de simulações termo-oxidativas de modo a simular corretamente o envelhecimento total que ocorre em tais regiões.

2.2.2. O Envelhecimento Termo-Oxidativo do Ponto de Vista Químico e Reológico

A compreensão do processo causador do envelhecimento em ligantes asfálticos é uma tarefa complexa, devido à diversidade de reações químicas que ocasionam o fenômeno. Vários estudos foram elaborados com o passar do tempo no intuito de apontar as causas e entender o processo pelo qual passa o ligante durante o envelhecimento.

De acordo com Bell et al. (1994), os primeiros estudos sobre envelhecimento foram realizados por A.W. Dow em 1903, descrevendo a redução em massa e de penetração em asfaltos recuperados de misturas asfálticas. A partir da década de 30, começaram a surgir estudos mais amplos, até que Traxler, na década de 1960, apontou a oxidação, a volatilização, o tempo, e a polimerização como causas do envelhecimento, expandindo anos depois esta lista para 15 causas, considerando também os efeitos da luz e a deterioração microbiológica. Tomando por base os estudos de Traxler, na década de 80, Petersen resumiu as causas em 3 mecanismos principais: a perda de componentes oleosos por volatilização ou adsorção, mudanças na composição por reação com oxigênio

e o endurecimento físico, este último um processo reversível que interfere em suas propriedades reológicas e em sua durabilidade, sendo necessária a sua consideração (LU et al., 2008; LOPES et al., 2012).

De um modo geral, o envelhecimento resulta de uma série de eventos complexos envolvendo oxidação a nível molecular e reestruturação a nível intermolecular (BELL et al., 1994). Grupos polares contendo oxigênio são formados, tendendo a se associar com micelas de peso micelar superior, aumentando a viscosidade do ligante e aumentando sua densidade. A oxidação faz com que hidroxilas, carbonilas e grupos carboxílicos polares seja formados, bem como sulfoxidos, à medida em que as ligações de carbono se quebram, resultando em moléculas mais largas e mais complexas, resultando num aumento na atração intermolecular, na coesão e na densidade do material, endurecendo o ligante e comprometendo sua adesão e flexibilidade (READ & WHETEOAK, 2003; FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2013; QU et al., 2018). Em termos de fracionamento SARA, no envelhecimento, há um aumento de asfaltenos e uma reorganização dos maltenos, reduzindo a concentração de aromáticos, que se transformam em resinas e depois em asfaltenos, tornando insuficiente a capacidade de dissolução do meio intermicelar (BELL et al., 1994). A Figura 5 esquematiza a diferença entre os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de um ligante asfáltico antes e depois de sofrerem o fenômeno do envelhecimento.

Figura 5. Efeito do envelhecimento na composição química do ligante asfáltico

A redução do meio intermicelar, somada ao aumento na concentração de asfaltenos, causa a diminuição da penetração e da ductilidade do ligante, ao passo em que o ponto de amolecimento e a viscosidade aumentam. No final do processo, quase não há variação nas frações de resinas e de saturados, e há diminuição do teor de aromáticos e aumento do teor de asfaltenos (BELL et al., 1994; CHEN et al., 2018). A Figura 6 traz a

variação das concentrações do fracionamento SARA em quatro diferentes ligantes antes e depois de sofrerem envelhecimento.

Figura 6. Fracionamento SARA de ligantes asfálticos antes e depois do envelhecimento no RTFOT

Fonte: FARCAS (1998, apud LESUEUR, 2009, pg. 59)

É possível verificar o aumento das frações de asfaltenos e a diminuição das frações de aromáticos nos quatro ligantes apresentados após sofrerem envelhecimento. As frações de resinas e saturados não sofreram variações consideráveis com o envelhecimento.

Além dos ensaios tradicionais de consistência e os ensaios reológicos, atualmente emprega-se também novas e sofisticadas técnicas como ferramentas adicionais capazes de fornecer informações importantes a respeito do processo do envelhecimento. O uso da espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e da cromatografia de permeação e gel (GPC) são dois exemplos de técnicas modernas auxiliares na caracterização do envelhecimento termo-oxidativo (Hou et al., 2018).

Lau et al. (1992) utilizaram a análise FTIR para verificar a variação na concentração de carbonilas em ligantes asfálticos submetidos ao envelhecimento a longo prazo em câmaras de oxigênio pressurizado (pressure oxygen vessels – POV) como medida de oxidação na avaliação da significância da temperatura de envelhecimento em respeito à taxa de oxidação e ao mecanismo de envelhecimento. A análise mostrou a linearidade do aumento do grau de oxidação com o tempo de oxidação em qualquer temperatura entre 60 e 82,2°C, bem como o aumento linear do grau de envelhecimento com o decorrer do tempo e com o aumento da concentração de carbonilas. Os resultados do FTIR também demonstraram a variedade de taxas de oxidação em uma mesma

temperatura, evidenciando a necessidade de variação de temperaturas na condução de testes de simulação do envelhecimento para uma correta previsão de seus efeitos.

CHEN et al. (2018) estudaram os mecanismos de envelhecimento e rejuvenescimento de ligantes asfálticos por meio da microscopia de força atômica (atomic force microscopy – AFM), capaz de promover um mapeamento da topografia da superfície do material, bem como identificar algumas propriedades químicas, físicas e mecânicas. Por meio da análise da morfologia e dos diagramas de fase de ligantes virgens e envelhecidos, foi possível comparar as diferenças entre ligantes virgens e envelhecidos, comparando os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos em ambas as situações. A Figura 7 apresenta a morfologia e os diagramas de fase de ligantes asfálticos virgens.

Figura 7. Morfologia e diagramas de fase de um ligante asfáltico virgem

Fonte: CHEN et al. (2018)

A morfologia evidencia a presença de pequenas listras claras ressaltadas, chamadas de *fase de abelha* ou *estrutura de abelha*. A morfologia 3d mostra que estas listras não estão niveladas com o resto dos componentes, indicando que a superfície do ligante virgem não é regular ou lisa. Os diagramas de fase revelam que a chamada estrutura de abelha é coberta por uma camada grossa caracterizada pela coloração mais amarelada. A Figura 8, por sua vez, apresenta a morfologia e os diagramas de fase de ligantes asfálticos envelhecidos a longo prazo.

Figura 8. Morfologia e diagramas de fase de um ligante asfáltico envelhecido a longo prazo

Fonte: CHEN et al. (2018)

É possível observar que a camada mais clara diminuiu substancialmente, bem como o resalto das listas. Isto indica que a camada mais clara, isto é, cobrindo a superfície da estrutura de abelha, é formada pelas resinas e componentes oleosos, ao passo que as camadas mais escuras da estrutura de abelha são compostas por asfaltenos e cera microcristalina. A distribuição variada dos componentes do ligante asfáltico observada na morfologia e nos diagramas de fase evidencia, por fim, que o efeito do envelhecimento não é uniforme sobre o material. Em virtude de seu potencial, a microscopia de força atômica mostrou-se uma ferramenta útil no estudo do processo químico do envelhecimento.

Além da caracterização química, também é possível caracterizar o envelhecimento por meio da reologia, tendo-se em vista que o estudo de ligantes asfálticos envelhecidos se dá principalmente no intuito de quantificar o impacto do fenômeno nas propriedades mecânicas dos materiais (LESUEUR, 2009). A Tabela 2 apresenta a comparação de parâmetros físicos de três ligantes diferentes antes e depois dos envelhecimentos a curto prazo (RTFOT) e a longo prazo (PAV).

Tabela 2. Alteração das propriedades físicas de três ligantes com a acentuação do envelhecimento

Ligante Asfáltico	Característica	Original	Após RTFOT	Após PAV	Índice de Envelhecimento	
					RTFOT/ Original	PAV/ Original
Oriente Médio 80/100	Pen (0,1 mm)	60	45	24	0,75	0,4
	PAmol (°C)	48,8	52,6	59,3	1,08	1,22
	Visc _{60°C} (P)	262	505	2038	1,93	7,78
	Visc _{135°C} (cP)	510	660	1030	1,29	2,02
Rússia 80	Pen (0,1 mm)	73	51	24	0,7	0,33
	PAmol (°C)	47	50,8	57,3	1,08	1,22
	Visc _{60°C} (P)	165	343	1028	2,08	6,23
	Visc _{135°C} (cP)	370	470	760	1,27	2,05
Venezuela 70/100	Pen (0,1 mm)	81	53	28	0,75	0,4
	PAmol (°C)	46,8	51,2	59,2	1,09	1,26
	Visc _{60°C} (P)	213	455	1950	2,14	9,15
	Visc _{135°C} (cP)	380	520	870	1,37	2,29

Fonte: AIREY & BROWN (1998, apud MORILHA, 2004, p. 16)

Como pode ser observado, há um aumento na viscosidade e no ponto de amolecimento para os três CAPs à medida em que se envelhece as amostras em laboratório, enquanto que o valor da penetração diminui com a intensificação do envelhecimento para todos os casos. Isto condiz com a afirmação de que o envelhecimento causa um enrijecimento do ligante asfáltico em comparação com o seu estado virgem.

O procedimento brasileiro para a caracterização do envelhecimento envolve ensaios de consistência tradicionais, como penetração, ponto de amolecimento, viscosidade e ductilidade, bem como o controle de variação de massa após a ocorrência do fenômeno. No entanto, o comportamento viscoelástico do ligante asfáltico torna essas medidas empíricas inadequadas na avaliação do efeito do envelhecimento. A especificação Superpave adota parâmetros reológicos como indicadores mais adequados dos efeitos do envelhecimento, como o aumento no módulo complexo de cisalhamento (G^*) e a diminuição do ângulo de fase (δ) de um ligante após o envelhecimento, traduzindo o enrijecimento e o aumento na elasticidade do material. Estes parâmetros viscoelásticos caracterizam as mudanças provocadas pelo envelhecimento de forma mais adequada que ensaios de consistência tradicionais (ANDERSON et al., 1994).

Ainda de acordo com a especificação Superpave, o envelhecimento é levado em conta nas seguintes caracterizações: mecanismo de deformação permanente, através da

medição do valor mínimo do parâmetro $G^*/\sin\delta$ em amostras envelhecidas a curto prazo medido na temperatura de projeto; trincas de origem térmica, através do cálculo do valor máximo de rigidez e do valor mínimo de relaxação, medido na temperatura mínima de projeto com o acréscimo de 10°C em amostras envelhecidas a curto e longo prazo; e na caracterização do trincamento por fadiga, através da medição do parâmetro $G^*\sin\delta$ medido na temperatura intermediária de projeto em amostras envelhecidas a curto e longo prazo.

De acordo com Wu et al. (2017), é possível obter índices de envelhecimento através de resultados de ensaios de FTIR. A distinção e quantificação dos espectros relativos à concentração de carbonilas (C=O) e sulfóxidos (S=O) nas análises de infravermelho fornecem informações diretamente relacionadas à oxidação e deterioração do ligante asfáltico. Durante o processo de envelhecimento, as ligações de C-H e C=C são quebradas e oxidadas na forma C=O, enquanto que o mesmo ocorre com as ligações contendo enxofre, oxidando na forma S=O. Sendo assim, quanto maiores as concentrações de carbonilas e sulfóxidos, maior o envelhecimento, e seus índices são obtidos conforme as equações 1 e 2 a seguir:

$$I_{C=O} = \frac{\text{Área da banda de carbonila centrada em torno de } 1700 \text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Área das bandas de espectro entre } 4000 \text{ e } 400 \text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

$$I_{S=O} = \frac{\text{Área da banda de sulfóxido centrada em torno de } 1030 \text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Área das bandas de espectro entre } 4000 \text{ e } 400 \text{ cm}^{-1}} \quad (2)$$

Glover et al. (2005) propôs o parâmetro reológico $G'/(\eta'/G')$ como um indicador da ductilidade com base em uma derivação de um elemento mecânico para representar o ensaio de ductilidade consistindo em molas e amortecedores. Rowe (2011) redefiniu o parâmetro de Glover em termos de $|G^*|$ e δ com base em uma análise do espaço Black e recomendou o uso do parâmetro $|G^*| \cdot (\cos\delta)^2 / \sin\delta$, denominado parâmetro Glover-Rowe (G-R), em substituição ao parâmetro original de Glover. Rowe et al. (2014) propôs a medida do parâmetro G-R com base na curva-mestre construída com base em varreduras de frequência feitas a 5, 15 e 25°C no DSR e interpolando para determinar o valor do parâmetro G-R a 15°C e 0,005 rad/s, de modo a avaliar a fragilidade do asfalto (ou sua tendência de se tornar quebradiço).

Valores altos do parâmetro G-R indicam aumento da tendência do material se tornar quebradiço. Foi proposto que o valor de 180 kPa para o parâmetro G-R correspondente ao início do dano, ao passo que valores acima de 450 kPa

corresponderiam a trincamento significativo, tomando-se por base um estudo relacionando a ductilidade do asfalto ao trincamento em blocos da camada asfáltica (trincamento associado a fatores outros que não carga) e à desintegração superficial conduzido por Anderson et al. (2011).

O modelo de Christensen–Anderson–Marasteanu (CAM model) é utilizado para a construção da curva mestre do módulo dinâmico de misturas asfálticas. Trata-se de um modelo capaz de descrever a viscoelasticidade de ligantes asfálticos com acurácia dentro de uma faixa ampla de frequências e temperaturas (HOU et al., 2016 ; LING et al., 2017). Os valores de ω_0 e R também podem ser empregados na avaliação do efeito do envelhecimento. Uma redução da frequência de transição (ω_0) está associada a uma maior rigidez do material – esta alteração indica maior grau de envelhecimento. O índice reológico R é definido como a diferença entre o log do módulo vítreo (normalmente tomado como 10^9 Pa) e o log do módulo complexo na frequência de transição, e é o fator de forma da curva mestre. Com o aumento de R, a curva-mestre se torna mais lisa, indicando uma transição mais gradual do comportamento elástico para o fluxo estável. Normalmente, o valor R é mais alto para asfaltos oxidados ou envelhecidos (CHRISTENSEN e ANDERSON, 1992). Mogawer et al. (2015) demonstrou que as alterações relativas no grau de envelhecimento ou de rejuvenescimento podem ser observadas, ao se plotar a frequência de transição versus o parâmetro R. Liu et al. (2019) utilizaram modelos cinéticos universais para previsão do comportamento do envelhecimento de cinco ligantes asfálticos submetidos ao envelhecimento, envolvendo testes de teor de carbonila através do FTIR e testes de varredura com um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Na análise em questão, o módulo e a frequência de crossover baseados no modelo de Christensen-Anderson previram com sucesso os valores do módulo de cisalhamento complexo e do ângulo de fase dos ligantes envelhecidos, evidenciando as vantagens na agilidade da avaliação por meio da modelagem CAM em comparação com avaliações e previsões tradicionais do comportamento de ligantes asfálticos envelhecidos.

2.2.3. O Envelhecimento a Curto Prazo e os fatores que influenciam o processo

O envelhecimento a curto prazo se inicia desde a primeira exposição do ligante asfáltico às condições de usinagem e ao contato com os agregados minerais sob altas temperaturas, o que por si só já envelhece consideravelmente o material, passando pelo

transporte e pavimentação até a compactação final do asfalto. O tempo real em que isto ocorre pode variar de poucos minutos a algumas horas em caso de longas distâncias de transporte ou atrasos na pavimentação do asfalto, e os principais mecanismos de envelhecimento nesta etapa são a oxidação e a perda de voláteis (SHALABY, 2002; ANDERSON et al., 2012).

Durante a etapa da usinagem, uma fina camada (de 6 a 19 micras de espessura) de ligante asfáltico é adicionada sobre os agregados minerais aquecidos, com o objetivo de cobrir toda a área superficial dos mesmos. Isto se dá em altas temperaturas (maiores que 150°C), e sob um tempo de exposição relativamente rápido (de 25 a 50 segundos), ocorrendo uma rápida volatilização de frações de aromáticos e um aumento da fração de asfaltenos (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2013). Os complexos componentes orgânicos do ligante asfáltico passam a reagir com o oxigênio atmosférico, pois a superfície total de agregados a ser coberta é relativamente grande e a camada de ligante é fina. Se uma tonelada de CBUQ fosse derramada sobre uma superfície plana, poderia cobrir uma área total de 10.000m², o que evidencia a dimensão de exposição da fina camada de CAP ao oxigênio e a altas temperaturas (TONIAL, 2001). De acordo com Poulikakos et al. (2016), o envelhecimento a curto prazo afeta o aumento do ponto de amolecimento de ligantes asfálticos de forma muito mais significativa de que o envelhecimento a longo prazo, evidenciando a oxidação mais pronunciada em vista da exposição crítica da fina camada de ligante asfáltico ao calor e ao oxigênio atmosférico na etapa da usinagem.

Segundo Read & Whiteoak (2003), o controle da temperatura de usinagem e da espessura do ligante asfáltico que envolve os agregados são medidas que retardam o envelhecimento do material, pois amenizam os processos de oxidação e volatilização. Quanto menor a temperatura de usinagem, menor será o acréscimo no ponto de amolecimento do ligante asfáltico e, conseqüentemente, menor será o seu envelhecimento. Quanto maior a espessura do filme de ligante asfáltico em contato com o agregado em altas temperaturas, menor sua susceptibilidade à oxidação e, portanto, menor será o seu envelhecimento. As características do ligante asfáltico, o teor ótimo de ligante na mistura asfáltica, o tipo de agregado e sua granulometria e o volume de vazios da mistura são também fatores que influenciam o envelhecimento (NASCIMENTO, 2015). Presume-se que o volume de vazios facilita o contato entre oxigênio e ligante asfáltico, atuando como um catalisador do envelhecimento. Muitos estudos evidenciaram que o envelhecimento oxidativo é diretamente proporcional ao volume de vazios da mistura asfáltica (LU et al., 2008).

Um outro fator a ser considerado é relativo às condições de estocagem. De acordo com JACQUES et al. (2016), a duração do período de estocagem de misturas nos silos de armazenamento pode acelerar o envelhecimento do ligante asfáltico, devido à falta de controle e inspeção que tipicamente ocorre de forma não padronizada em diferentes regiões ou locais. Muitas vezes, os silos são mantidos sob aquecimento para facilitar a trabalhabilidade da mistura, e isto tende a causar um envelhecimento adicional ao ligante asfáltico usinado.

BERNUCCI et. al (2008) sugerem algumas medidas que podem amenizar o envelhecimento a curto-prazo:

1. Durante a usinagem, asfaltos mantidos a altas temperaturas podem permanecer desta forma por um tempo considerável antes de sofrerem os efeitos do envelhecimento. Porém, temperaturas acima de 150°C ainda que por um prazo de tempo inferior a um minuto podem acelerar o processo de oxidação e de perda de voláteis, desde que haja contato com o ar e que a espessura do ligante que cobre o agregado seja demasiadamente fina, como ocorre em casos de más proporções entre o ligante a superfície específica total dos agregados. Sendo assim, é fundamental que haja o controle de temperatura e da espessura da camada de ligante asfáltico durante a usinagem.
2. Durante a etapa de estocagem, os tanques que armazenam o ligante asfáltico devem ser monitorados por sensores de temperatura na região dos aquecedores que podem ser retirados para manutenção frequente. Dado o risco de oxidação e perda de voláteis pela superfície específica do ligante, quanto maior for o raio do tanque, maior também deverá ser a altura do mesmo, de modo que dificulte o contato com o ar e a volatilização pela condição de alta temperatura. Para casos de tempos de estocagens elevados que exijam a necessidade de recirculação de material, deve-se também tomar cuidados para que a entrada do tanque não sirva como fonte de ar para dentro do mesmo, bem como a atenção para que este tipo de procedimento não ocorra continuamente.

2.2.4. Simulação do envelhecimento a curto prazo de ligantes asfálticos

Ao longo do tempo, várias técnicas aceleradas de envelhecimento foram desenvolvidas a fim de simular os efeitos do envelhecimento em ligantes asfálticos. Os

estudos iniciais feitos por A.W. Dow em 1903 apresentaram tentativas de simulação usando testes de aquecimento estendido (BELL, 1989). No que se diz respeito à simulação do envelhecimento a curto prazo, atualmente, os dois principais ensaios são o TFOT e o RTFOT. De acordo com Bell et. al. (1994), o ensaio na estufa de filme fino (TFOT) foi criado em 1940 para avaliar e diferenciar ligantes asfálticos por suas viscosidades após serem expostos por 5 horas na estufa a 163°C. Em 1959, o procedimento foi adotado pela Associação Norte-Americana de Especialistas Rodoviários e de Transporte (AASHTO), e em 1969 foi finalmente normatizado pela ASTM. Com o passar dos anos, o TFOT foi sendo aperfeiçoado, tendo como norma atual a ASTM D1754M-09 (2014).

Em 1955, a Divisão de Estradas do Departamento de Obras Públicas do Estado da Califórnia desenvolveu o Ensaio em Estufa de Filme Fino Rotativo (Rolling Thin-Film Oven Test). Seu procedimento foi adotado pela ASTM em 1970 na norma D2872 (“Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt – rolling thin-film oven test”), e consiste em um ensaio feito dentro de uma estufa com oito frascos contendo trinta e cinco gramas de ligante asfáltico cada (com tolerância de mais ou menos meio grama), encaixados em um carrossel que gira durante 85 minutos à temperatura de 163°C, com injeção de ar quente, simulando os efeitos do calor e da reação do ligante com o oxigênio da atmosfera que ocorrem desde a usinagem até a compactação da mistura asfáltica *in loco* (SHALABY, 2002).

No RTFOT, componentes leves do ligante asfáltico dos frascos volatilizam, causando perda de massa, enquanto que o oxigênio presente reage com a amostra, causando ganho de massa. Sendo assim, pode ocorrer tanto um ganho, indicado com sinal positivo, quanto uma perda, indicada com sinal negativo, de massa total em relação à quantidade original. Geralmente, ligantes asfálticos com percentual muito baixo de componentes leves apresentam ganho, enquanto que ligantes com alto teor de voláteis normalmente apresentam o contrário, ou seja, uma perda de massa (FAXINA, 2006). O resíduo resultante do RTFOT pode ser utilizado para ensaios reológicos de propriedades fundamentais e empíricas, a fim de observação e comparação das características do mesmo tipo de ligante antes e depois de sofrer os efeitos do envelhecimento.

A especificação Superpave adota a simulação do envelhecimento a curto prazo por meio do RTFOT, ao passo que o envelhecimento a longo prazo é simulado pela soma dos efeitos do RTFOT e da Câmara de Envelhecimento sob Pressão (Pressure Aging Vessel – PAV). O PAV consiste na introdução da amostra envelhecida no RFOT em uma

câmara a 100°C por 20 horas sob a pressão de 2.07 MPa , simulando o envelhecimento por 6 a 8 anos da vida de serviço do pavimento. As normas de ensaio do envelhecimento a longo prazo no PAV são a americana ASTM D6521 e a européia EN 14769.

Muller (2011) elaborou um estudo verificando a possibilidade de utilização do RTFOT para a simulação do envelhecimento a longo prazo. Para isto, foram testadas amostras envelhecidas no RTFO+PAV e amostras envelhecidas no RTFO em duas condições estendidas, uma a 100°C por 48 horas, e outra a 163°C por 325 minutos. Para ambas as configurações estendidas, foram retiradas também amostras em tempos intermediários para a elaboração de linhas de tendência dos resultados. Foi observada equivalência entre os valores de ponto de amolecimento, fator de fadiga e penetração das amostras envelhecidas no PAV e nas configurações estendidas de RTFOT, evidenciando que o envelhecimento a longo prazo pode ser simulado na Estufa de Filme Fino Rotativo com as devidas calibrações de tempo e temperatura.

2.2.5. Limitações do RTFOT

Apesar de seu uso ser amplamente difundido no estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos a curto prazo, pesquisas demonstram que o RTFOT pode não representar adequadamente o envelhecimento do ligante asfáltico a curto prazo, o que sugere a realização de estudos que revisem seus parâmetros a fim de melhorar seu potencial de representar o que ocorre na realidade.

Ao longo dos anos, várias simulações de envelhecimento a curto prazo apontaram limitações do RTFO em simular o envelhecimento a curto prazo em ligantes modificados com polímeros e borracha, resultando em características não apropriadas ao comportamento esperado de materiais envelhecidos. É válido destacar que o RTFOT foi estabelecido por meio de estudos com ligantes asfálticos não modificados, o que possivelmente demanda ajustes no procedimento do ensaio quando realizado em amostras modificadas (LEE et al. (2008), LU et al. (2008)).

Hofko et al. (2017) observaram que a temperatura de 163°C do RTFOT não está de acordo com a temperatura padrão de usinagem que é em função do teor de ligante da mistura asfáltica, um ponto que demanda novas sugestões de ajustes na temperatura correta do ensaio.

Dondi et al. (2016) apresentaram um estudo de ligantes asfálticos modificados que comparou a diferença entre o procedimento padrão do RTFOT a 163°C e um procedimento alterado que trabalha na temperatura de equiviscosidade (EVT), isto é, a

faixa de temperatura em que a viscosidade do ligante asfáltico varia de 50 a 200 centipoise, em comparação ao envelhecimento real a curto prazo de ligantes asfálticos. Neste estudo, foi verificado que os valores de viscosidade de ligantes modificados submetidos ao RTFOT em temperatura de equiviscosidade foram maiores que os de ligantes submetidos ao procedimento padrão de simulação do envelhecimento a curto prazo e mais próximos do comportamento real de ligantes asfálticos envelhecidos, indicando que a temperatura de 163°C não é adequada para a simulação do RTFOT.

Smesnik et al. (2017) destacam que o RTFOT não leva em conta os diferentes impactos relativos ao tempo de manipulação do material, não sendo recomendado para a simulação de envelhecimento a curto prazo de materiais sujeitos a longos períodos de transporte.

Abdullah et al. (2018) apresentaram um estudo de um procedimento alternativo de simulação do envelhecimento de ligantes a curto prazo para as condições climáticas da Malásia, com altas temperaturas durante o dia, considerável umidade e altos níveis de radiação ultravioleta. Foi constatado que o procedimento da ASTM D2872 não foi suficiente para simular o envelhecimento real a curto prazo nessas condições, sendo necessário redefinir a temperatura de ensaio para 170°C e o tempo de ensaio para 135 minutos como parâmetros no RTFO para se obter resultados mais satisfatórios na simulação do fenômeno.

Shalaby (2002) sugere que os efeitos das etapas de mistura e construção da camada asfáltica sejam incorporados na escala de tempo do ensaio, a fim de melhorar a representatividade do RTFOT.

Jacques et al. (2016) elaboraram um estudo no RTFOT que comparou o envelhecimento real de ligantes asfálticos recuperados e o envelhecimento de ligantes virgens com variações na duração do período de estocagem. A Figura 9 mostra o efeito da estocagem entre ligantes envelhecidos em tempos diferentes no RTFOT, ligantes virgens e ligantes recuperados.

Figura 9. Carrossel vertical no interior do RTFOT

Fonte: JACQUES et al. (2016)

A comparação entre as amostras indica que o ligante envelhecido a até 300 minutos no RTFOT (mais de três vezes o tempo normalizado do ensaio) apresenta valores de G^* consideravelmente inferiores aos dos ligantes recuperados de camadas asfálticas envelhecidas, indicando que os ligantes submetidos à simulação acelerada de envelhecimento a curto prazo apresentam menor rigidez, isto é, nível inferior de envelhecimento em comparação o nível de envelhecimento dos ligantes recuperados. Isto indica que o RTFOT, neste caso, subestimou o efeito real do envelhecimento a curto prazo, o que evidencia a necessidade de uma contínua avaliação e a eventual proposição de sugestões de ajustes a serem feitos para garantir que o ensaio corresponda ao que ocorre com o ligante asfáltico na etapa de construção da camada asfáltica.

Li et al. (2006) avaliaram a diferença entre propriedades reológicas de ligantes extraídos de três trechos em profundidades diferentes de uma pista experimental em Minnesota, nos Estados Unidos, e de um ligante submetido ao envelhecimento a longo prazo no PAV. A rigidez medida no reômetro de flexão de viga (Bending Bear Rheometer - BBR) foi consideravelmente superior para os CAPs recuperados em relação à do CAP submetido ao PAV. Outros resultados também foram medidos e constataram que o PAV resultou em uma simulação de envelhecimento mais branda do que ocorre normalmente.

Bell et al. (1994) também concluem que ensaios de simulação do envelhecimento em ligantes asfálticos não aparentam prever adequadamente o envelhecimento que ocorre

na realidade em misturas asfálticas, devido ao fato de desconsiderarem o efeito aparentemente mitigador dos agregados na mistura.

Lu et al. (2008) apresentam um estudo comparativo entre o envelhecimento em campo e o envelhecimento em laboratório envolvendo os ensaios RTFOT, PAV e RCAT. A Tabela 3 compara os envelhecimentos de laboratório e de campo tomando por base as concentrações de carbonilas e sulfóxidos obtidas por absorção no infravermelho.

Tabela 3. Absorção relativa de IR de carbonilas e sulfóxidos do ligante A120 (virgem e envelhecido)

IR absorbance	Unaged	RTFOT	PAV 100°C, 20h	PAV 75°C, 120 h	Recovered 1969	Recovered 1971	Recovered 1977
Carbonyls	0.58	0.91	1.33	1.14	0.80	0.70	0.91
Sulfoxides	0.12	0.12	1.27	1.16	2.51	3.70	3.15

Fonte: LU et al. (2008)

É possível notar que, apesar de não haver variação significativa da concentração de carbonila entre as amostras envelhecidas em campo e em laboratório, há diferença significativa na concentração de sulfóxidos, com o envelhecimento em campo apresentando concentração até 30 vezes maior que a simulação no RTFO e até 3 vezes maior que a simulação no PAV, sugerindo diferenças entre os mecanismos de envelhecimento em campo e em laboratório. A breve revisão de literatura relatada evidencia a necessidade de ajustes nos parâmetros de ensaio do procedimento de simulação do envelhecimento a curto prazo no RTFO, para que o envelhecimento simulado em laboratório seja o mais próximo possível do envelhecimento real do ligante asfáltico na fase de construção da camada asfáltica.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo traz o detalhamento ordenado dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho. Inicialmente, são apresentados os materiais utilizados na pesquisa, incluindo as sete amostras de massa asfáltica e ligantes asfálticos coletadas em usina fornecidos pelas refinarias e os equipamentos empregados nos procedimentos experimentais.

Em seguida, é apresentada a máquina extratora modelo Asphaltanalysator 2008 da Infratest, tendo-se em vista a necessidade do detalhamento de seus componentes e da padronização dos parâmetros configuráveis do procedimento de extração do equipamento.

Na sequência, é feito um relato das primeiras experiências com as extrações, trazendo os progressos obtidos e as primeiras dificuldades com o uso do equipamento, bem como as soluções adotadas e definidas para a resolução dos problemas. Com base nas observações feitas nesta fase, definiu-se um procedimento de extração dividido em duas etapas. A etapa 1 traz a calibração dos processos de eliminação de solventes residuais de amostras com ligantes asfálticos envelhecidas em laboratório via RTFOT e que sofreram adição de percloroetileno, feita para os sete ligantes asfálticos estudados. A etapa 2 traz a extensão do procedimento de eliminação de solvente residual às amostras de ligante asfáltico recuperadas na máquina extratora, respeitando os tempos de exposição calibrados com as amostras envelhecidas em laboratório da etapa anterior. Por meio de comparação entre resultados de ensaios reológicos das amostras recuperadas no extrator e amostras de ligantes envelhecidas a três tempos diferentes de envelhecimento no RTFOT isentas de percloroetileno, são comparados os diferentes graus de envelhecimento para cada um dos sete ligantes asfálticos em questão.

3.1 MATERIAIS

Esta seção é dedicada à apresentação das amostras e dos equipamentos utilizados neste trabalho. Os ligantes asfálticos são apresentados com a descrição de suas nomenclaturas e refinarias de origem e os equipamentos de ensaio são apresentados seguindo o modelo e a marca dos fabricantes.

(a) Ligantes Asfálticos, presentes em latas de CAP virgem e massas asfálticas

- i) CAP 50-70 – Univ. Federal de Campina Grande - PB / Petrobrás
- ii) CAP 50-70 – Refinaria Replan / Concessionária CCR
- iii) CAP 50-70 – Avenida Roraima / Petrobrás
- iv) CAP 50-70 – Trevo dos Quarteis Inferior / Petrobrás
- v) CAP 50/70 – Trevo dos Quarteis Superior / Petrobrás
- vi) CAP 50/70 – Avenida Hélyvio Basso / Petrobrás
- vii) CAP 30/45 – Refinaria Replan / Concessionária CCR

(b) Equipamentos

- i) Extrator de Asfalto modelo *Asphaltanalysator 2008* – Marca: Infratest
- ii) Sistema de Destilação modelo 558 – Marca: Solotest
- iii) Bomba de vácuo modelo 131 – Marca: Prismatec
- iv) Estufa à vácuo modelo MA 030/12 – Marca: Marconi
- v) Estufas de Filme Fino Rotativo para ensaio de envelhecimento a curto prazo (RTFOT) – Marcas: Matest e Infratest
- vi) Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) modelo AR 2000 ex – Marca: TA
- vii) Viscosímetro Rotacional DV3T – Marca: Brookfield
- viii) Banho e controlador de temperatura para viscosímetros – Marca: Thermosel
- ix) Espectrofotômetro FTIR modelo Vertex 70 – Marca: Brooker

3.1.1. Informações sobre o extrator de asfaltos *Asphaltanalysator*

O *Asphaltanalysator* é uma máquina que permite a extração dos três componentes de uma massa asfáltica nela inserida. Ou seja, ela é capaz de separar agregado mineral, ligante asfáltico e filler mineral nas extrações. Ela dispõe de um conjunto de câmaras, reservatórios, recipientes e anexos de diferentes funções e finalidades, conforme identificado na Figura 10.

Figura 10. A máquina extratora *Infratest Asphaltanalysator*

A máquina é formada pelos seguintes componentes:

- i) Conjunto operacional, composto por um tambor cilíndrico de lavagem de agregados com sistema de ultrassom (1), uma câmara de centrífuga para separação de fíler (2) e um tanque com uma canaleta para a extração de ligante asfáltico recuperado e com dois reservatórios de solvente (3) com capacidade de 25 litros cada, sendo o esquerdo o reservatório de solvente limpo e o direito o reservatório de solvente “sujo”, isto é, misturado com o ligante residual resultante do processo de extração. Para cada reservatório há um manômetro que permite ver a quantidade de solvente presente, além de uma válvula de escape para esvaziá-la. Há também na canaleta de recuperação uma válvula para extraír o ligante recuperado. Toda a composição é ainda controlada por um painel de comando (4) onde se configura a operação do equipamento.
- ii) Unidade resfriadora (5), com temperatura entre 10 e 15°C, que alimenta o conjunto operacional e garante o equilíbrio da temperatura no equipamento durante o processo de extração.

O procedimento de operação da máquina extratora se baseia em ciclos de lavagens com percloroetileno e secagens de uma massa asfáltica inserida em um tambor cuja parede tem malha com abertura 0,063mm, girando dentro de uma câmara cheia de

percloroetileno (ciclo de lavagem). Conforme o tambor gira, a câmara é aquecida e o solvente faz soltar da massa o ligante e o filer, sendo estes levados a uma recipiente cilíndrico girando a 7800 rpm em uma câmara de centrifuga também aquecida, por onde serão também separados (secagem). A Figura 11 mostra o tambor de lavagem e o cilindro de centrifuga do Asphaltanalysator.

Figura 11. Tambor de lavagem (esquerda) e cilindro de centrifuga (direita) do Asphaltanalysator

Este procedimento pode se repetir por diversas vezes, de acordo com o número de ciclos de lavagem e secagem definidos pelo operador. Isto se torna uma vantagem, pois há massas asfálticas cujos componentes não se desprendem facilmente, o que pode requerer mais ciclos de lavagens e secagens para que agregado, filer e ligante asfáltico sejam separados completamente. Ao final do procedimento, restará apenas agregado mineral dentro do tambor de lavagem e filer dentro do recipiente de centrifuga. Já o ligante asfáltico será obtido como parte de uma solução “ligante + percloroetileno”, enviada para a canaleta de recuperação logo após o processo de centrifugação do filer. Ao contrário dos demais componentes da massa asfáltica, a recuperação do ligante se dará durante o ensaio, e não no final.

Um ponto positivo é que há maior economia de solvente utilizado, uma vez que o mesmo passa por uma reciclagem automática ao final do procedimento, estando pronto para uso sem estar contaminado com componentes de massas asfálticas utilizadas em procedimentos anteriores.

3.2 METODOLOGIA

Como o objetivo principal do trabalho é a execução de testes reológicos nas amostras de ligantes asfálticos recuperadas pelo extrator, a primeira tarefa foi entender o funcionamento do equipamento e definir o número de ciclos de lavagens e secagens para todas as amostras a serem recuperadas, bem como verificar a condição dos ligantes

asfálticos recuperados pela máquina no que diz respeito à possibilidade de eliminação do solvente residual do processo de extração.

3.2.1. Definição do Processo de Extração de Ligantes Asfálticos

Inicialmente, foram realizados apenas testes preliminares no extrator. Foram inseridas massas asfálticas no tambor de lavagem, apenas para verificar a extração de ligante, sendo programada a máquina para oito ciclos de lavagem e cinco de secagem, seguindo a sugestão do fabricante.

Foi ativada a opção “wash cycle closed”, que fecha o fluxo automático de ligante do primeiro ciclo de lavagem a fim de concentrar a maior quantidade de ligante asfáltico recuperado disponível e de minimizar a quantidade de solvente que naturalmente se mistura a ele na canaleta de recuperação. A recomendação segue indicando que o ligante deve ser recuperado até no máximo o terceiro ciclo de lavagem, pois a partir de então, há mais solvente residual na amostra extraída do que ligante recuperado em si. Em resumo, o processo de extração de ligantes asfálticos no extrator foi definido da seguinte forma:

- i) inserção de até 2,5 kg de massa asfáltica no tambor de lavagem e introdução do tambor na câmara de lavagem, bem como do cilindro de centrífuga vazio, revestido com papel filtro, na câmara de centrífuga;
- ii) definição de oito ciclos de lavagem e cinco ciclos de secagem no painel de controle do equipamento;
- iii) ativação da função “Wash Cycle Closed” (ON) e fechamento de uma válvula de controle entre as câmaras de lavagem e de secagem, a fim de concentrar o ligante extraído com o mínimo possível de solvente residual para a extração;
- iv) início do procedimento, abertura da válvula de controle após o primeiro ciclo de lavagem e extração do ligante recuperado através da canaleta de recuperação no máximo até o terceiro ciclo de lavagem;
- v) ao final do experimento, são também extraídos e separados os agregados e o fíler para outros estudos.

O processo de extração com oito ciclos de lavagem e cinco ciclos de secagem levou cerca de uma hora, e recuperou uma quantidade de aproximadamente 2 litros de uma solução de ligante asfáltico recuperado com percloroetileno residual.

No entanto, mesmo seguindo as recomendações, a proporção de solvente presente nas amostras extraídas era muito grande, com o material tendo consistência totalmente líquida na temperatura ambiente, indicando que havia muito mais percloroetileno que CAP na solução. Sendo assim, o primeiro grande desafio passou a ser eliminar o solvente da amostra de ligante recuperada no extrator, bem como obter uma forma de comprovar ou evidenciar cientificamente tal processo de eliminação.

3.2.2. Tentativas Iniciais de Evaporação de Solvente das Amostras Recuperadas

Primeiramente, fez-se a tentativa de evaporação convencional em estufa, em temperatura acima dos 121°C (temperatura de ebulição do percloroetileno), sendo o material misturado com o auxílio de uma espátula de quinze em quinze minutos, a fim de evitar a formação de uma película de ligante asfáltico na superfície, o que dificultaria a evaporação do solvente.

Tal procedimento durou três horas, e foi repetido três vezes, totalizando nove horas. O processo se revelou ineficaz, pois a amostra recuperada ainda apresentava sinais de presença de percloroetileno, sendo então necessário buscar outras alternativas para evaporação.

Foi feita, então, uma nova tentativa com o auxílio de um evaporador rotativo, conforme o esquema da Figura 12. O funcionamento do sistema se dá pela inserção da amostra de ligante asfáltico com solvente em um balão (4) semi-imerso em um banho pré-aquecido (5).

O recipiente com a mistura gira dentro do banho graças ao torque gerado por um motor (3) e, dada a alta temperatura, o solvente residual é evaporado e passa pelo condensador (1) alimentado por água fria ou líquido refrigerador em sua serpentina. Por fim, o solvente limpo é recuperado em um balão (2) abaixo do condensador, enquanto que o ligante permanece todo no recipiente dentro do banho.

Figura 12. Componentes do Evaporador Rotativo

A vantagem desse equipamento é provocar a dispersão constante da mistura dentro do balão imerso no banho térmico graças ao torque provocado pelo motor, dispensando a necessidade de agitação manual e impedindo que se forme uma película na superfície do ligante asfáltico que dificultaria a eliminação de solvente residual. Em virtude deste processo, grande parte do solvente presente na solução com o ligante é recuperado, podendo ser reutilizado futuramente.

A mistura de percloroetileno e ligante foi retirada do extrator e inserida no balão de ensaio do evaporador. Foram primeiramente configuradas a rotação do balão a 78 rpm e a temperatura de 121°C por 1 hora, mas como este tempo também se mostrou insuficiente, a temperatura foi aumentada para o valor limite do dispositivo, isto é, 150°C, também por uma hora. Verificou-se melhora significativa na evaporação, mas uma quantidade considerável de solvente era visível na amostra, algo ainda mais evidente após resfriamento até a temperatura ambiente, resultando em uma amostra pegajosa e mole, com aspecto e consistência diferentes do aspecto tradicional de um ligante.

A amostra em questão foi então inserida em uma estufa a vácuo e deixada por 1 hora na temperatura de 150°C. Tal procedimento provocou melhora na evaporação de solvente, mas ainda não se demonstrou eficiente.

A última tentativa foi a utilização de uma bomba de vácuo acoplada ao evaporador rotativo. O vácuo auxilia no processo de evaporação, permitindo inclusive que se trabalhe com temperaturas mais baixas que as temperaturas de processos convencionais, obtendo resultados adequados. O conjunto formado pela bomba de vácuo acoplada ao evaporador rotativo está apresentado na Figura 13.

Figura 13. Conjunto do evaporador ligado à bomba de vácuo

Repetiu-se o procedimento no evaporador, desta vez com o auxílio da bomba de vácuo atuando por 1 hora assim que o banho se estabilizou em 150°C. Na sequência, o material foi mantido na estufa a vácuo a 650 mmHg a 150°C por uma hora. O que se viu foi uma melhora expressiva na evaporação do solvente da amostra de ligante recuperada. Ao final, a consistência e o aspecto do material se assemelharam aos de um ligante asfáltico convencional.

3.2.3. ETAPA 1 – Preparação e Envelhecimento das Amostras com Adição de Percloroetileno e Calibração do Procedimento de Evaporação de Solvente

Apenas o teste tátil e a observação a olho nu não são suficientes para garantir a eliminação de todo o solvente residual incorporado ao asfalto durante o processo de extração. É necessário buscar ferramentas que certifiquem a eliminação total de resíduos por meio de resultados e comparações numéricas.

A saída encontrada foi adicionar um percentual de 10% em massa de percloroetileno à parte das amostras de ligante asfáltico envelhecidas a curto prazo no RTFOT. A amostra que sofreu adição de solvente será chamada daqui em diante de amostra 1, enquanto que a amostra envelhecida que não recebeu solvente será chamada de amostra 2. Depois da adição de solvente, as amostras com adição de percloroetileno foram submetidas ao seguinte procedimento de evaporação:

- i) uma hora no evaporador à rotação de 78 rpm a 150°C com bomba de vácuo operando a 650 mmHg;
- ii) duas horas na estufa à vácuo a 650 mmHg;
- iii) voltar a amostra ao evaporador nas mesmas condições do primeiro passo, por mais uma hora.

Com o procedimento de evaporação concluído, foram realizados ensaios de MSCR apenas nas temperaturas de 64°C e 70°C para as amostras com e sem adição de solvente. São feitos sempre 2 ensaios para cada amostra, de acordo com a norma ASTM D7405-15. Este procedimento foi repetido para cada um dos sete asfaltos aqui estudados.

Os resultados de J_{nr} das amostras 1 e 2 foram comparados para cada tipo de ligante para verificar se o procedimento de evaporação foi bem sucedido. Caso os resultados entre as amostras 1 e 2 estejam dentro dos limites de variabilidade estabelecidos pela ASTM, isto indica que o solvente foi todo ou praticamente todo removido da amostra, e que o procedimento de evaporação está calibrado para o ligante estudado. Caso contrário, submete-se a amostra que teve a adição de solvente a horas adicionais na estufa a vácuo,

e a novos ensaios de MSCR, até que a variabilidade entre as amostras com e sem adição de percloroetileno não ultrapasse os limites da ASTM. Trata-se, portanto, de um processo iterativo que requer rigor no controle de tempo por conta do operador, para que seja garantida a possibilidade de repetição exata do procedimento de evaporação.

Além da comparação entre os resultados de MSCR, as amostras 1 e 2 foram também submetidas a ensaios de Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) no Instituto de Química da UNESP de Araraquara-SP, para verificar a presença de ligações entre as moléculas de carbono e cloro, característica que indica a persistência de vestígios de percloroetileno no ligante asfáltico. De acordo com Pedroza et al. (2007), a base da técnica do FTIR é a compreensão de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas correspondentes aos níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). No caso da ligação Cloro-carbono (C-Cl), a presença desta pode ser notada por uma ampla distorção do espectro de FTIR na banda de 777 cm^{-1} (com tolerância de 3 a 5 cm^{-1}) do número de onda, unidade utilizada em espectrometria que indica o número de ondas em um centímetro. Caso não haja a presença destas ligações, indica-se mais uma vez a eliminação bem sucedida do solvente residual da amostra 1. A Figura 14 traz um exemplo que ilustra a diferença entre os espectros de ligantes com e sem a presença de percloroetileno, destacando a banda de identificação de ligações cloro-carbono.

Figura 14. Comparação entre os espectros de amostras com e sem presença de ligações C-Cl

É possível observar que entre 3 a 5 cm^{-1} da banda de 777 cm^{-1} há uma distorção característica na amostra de ligante contaminado com percloroetileno, indicando a presença de ligações Cloro-Carbono, enquanto que o espectro do ligante asfáltico envelhecido sem adição de percloroetileno possui uma distorção menos acentuada, indicando a ausência de ligações C-Cl. Sendo assim, a amostra 1 de cada CAP estudado será considerada sem solvente se seu espectro próximo à banda de 777 cm^{-1} for equivalente ao da amostra 2, isto é, sem solvente, nesta mesma faixa. Nota-se, portanto, que a agilidade das análises e a facilidade de interpretação de dados tornam o FTIR uma ferramenta extremamente útil e relevante na verificação do processo de eliminação de solvente residual em ligantes asfálticos.

É possível descrever o procedimento de eliminação de percloroetileno residual em ligantes asfálticos da seguinte forma:

- i) preparação de amostras 1 e 2 de ligante asfáltico envelhecidas no RTFOT;
- ii) calibração dos tempos de exposição das amostras com percloroetileno no evaporador rotativo a 78 RPM e 150°C com bomba de vácuo a 650mmHg e, caso necessário, na estufa à vácuo a 150°C e 650mmHg;
- iii) comparação de valores de J_{nr} obtidos de ensaios de MSCR entre as amostras 1 e 2. Caso os valores estejam dentro dos limites de variabilidade definidos pela ASTM, consideram-se calibrados os tempos de exposição das amostras de ligante asfáltico no evaporador rotativo a vácuo e na estufa a vácuo;
- iv) caso ainda não haja equivalência, a amostra 1 deve ser submetida mais uma vez à estufa a vácuo em um processo iterativo que definirá o número de horas adicionais de exposição aos processos de evaporação, até que haja equivalência entre os valores de J_{nr} das amostras 1 e 2;
- v) caso os resultados dos ensaios de MSCR apresentem variabilidade aceitável entre os valores de J_{nr} das amostras 1 e 2, é realizado o ensaio de FTIR para confirmar e validar o processo de eliminação de solvente residual da amostra 1, possibilitando assim a extensão do processo de evaporação às amostras de mesma origem de ligante asfáltico a serem recuperadas posteriormente no extrator.

3.2.4. ETAPA 2 - Ensaios e Classificação dos Ligantes Recuperados em comparação com resultados de ensaios com ligantes da mesma origem envelhecidos a 85, 105 e 125 minutos no RTFO

Após a confirmação da integral remoção de solvente por meio do método descrito na etapa 1, torna-se possível eliminar o percloroetileno residual da amostra com ligante de mesma origem recuperado no extrator. É necessário reproduzir o processo de evaporação definido na etapa anterior respeitando os tempos respectivos de exposição no evaporador com bomba de vácuo e na estufa à vácuo, diferentes para cada um dos sete ligantes estudados.

Em termos de rendimento, é importante ressaltar que cada extração de material, isto é, a cada 2,5 kg de massa asfáltica inserida no extrator, recuperam-se 2 litros de uma solução constituída por ligante asfáltico e percloroetileno que, após passar pelo processo de evaporação, resulta em uma amostra de aproximadamente 35 gramas de ligante asfáltico recuperado e isento de solvente, podendo esta quantidade variar ligeiramente para mais ou para menos dependendo do teor de ligante de cada origem de massa asfáltica utilizada. Por esta razão, foram feitas três extrações para cada massa asfáltica utilizada, de modo a obter aproximadamente 105 gramas de ligante ao final do processo de evaporação, garantindo material suficiente para ser usado nos ensaios.

Na sequência, os ligantes asfálticos recuperados na máquina extratora e submetidos aos procedimentos de evaporação são submetidos aos ensaios de FTIR, e é verificada a presença das ligações entre Carbono e Cloro nas amostras. Se os ligantes asfálticos não apresentarem tais ligações, eles são finalmente considerados isentos do solvente residual.

A fim de simular no RTFO o grau de envelhecimento das amostras de ligante asfáltico recuperadas no extrator, amostras foram envelhecidas no RTFO em diferentes tempos de envelhecimento e comparadas aos asfaltos recuperados no extrator. Os tempos considerados no estudo são: 85 min, segundo a norma ASTM D2872 – 12e1, 105 min e 125 min.

De posse dos materiais envelhecidos em tempos diferentes no RTFOT e do ligante recuperado no extrator, são construídas curvas mestre, e realizados os ensaios de viscosidade rotacional a 135°C, 150°C e 177°C e MSCR a 64°C e 70°C. As temperaturas de 64 e 70°C foram empregadas no MSCR por serem as máximas previstas para pavimentos brasileiros (CUNHA et al., 2007). Os resultados são comparados, buscando encontrar equivalência do grau de envelhecimento da amostra recuperada com o grau de

envelhecimento das amostras envelhecidas no RTFOT nas três temperaturas. Em outras palavras, será possível observar para cada material qual temperatura de envelhecimento no RTFO gera o mesmo grau de envelhecimento real sofrido pela mistura asfáltica na usinagem.

3.2.5. Ensaios reológicos realizados neste trabalho

Conforme citado nas seções 3.2.3 e 3.2.4, foram escolhidos os ensaios MSCR e viscosidade rotacional e a elaboração de curvas mestre para estudar as propriedades dos ligantes recuperados no extrator e dos ligantes envelhecidos no RTFOT para, por meio de seus resultados, comparar o grau de envelhecimento entre eles. A seguir, serão apresentados e brevemente explicados os ensaios em questão.

1. *Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla - multiple stress creep and recovery test (MSCR)*

O ensaio MSCR foi desenvolvido pela Administração Rodoviária Federal dos Estados Unidos, e normatizado pela primeira vez em 2008, sendo resultado do refinamento do ensaio de fluência repetida e recuperação (*repeated creep and recovery test*, RCRT). O ensaio foi realizado no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) AR2000ex, estando seu procedimento de acordo com a norma ASTM D7405-15.

O procedimento do ensaio se dá da seguinte forma: o reômetro de cisalhamento dinâmico é utilizado para aplicar uma carga constante de 1 segundo na amostra de ligante asfáltico na geometria de 25mm. Em seguida, a carga é removida e é permitido o repouso do material por 9 segundos. Este ciclo se repete por 20 vezes no primeiro nível de tensão, igual a 100 Pa. A seguir, o mesmo ciclo de 1 segundo de carregamento e 9 segundos de repouso é aplicado por 10 vezes no segundo e último nível de tensão, igual a 3.200 Pa. É importante salientar que a cada novo ciclo de carregamento, o material apresenta um valor acumulado de deformação anterior (DOMINGOS, 2011).

O ensaio MSCR obtém duas propriedades dos ligantes asfálticos: a compliância não-recuperável (J_{nr}) e o percentual de recuperação (R), ambas determinadas por três leituras de deformação na amostra de ligante, referentes aos 10 últimos ciclos na tensão de 100 Pa e aos 10 ciclos na tensão de 3.200 Pa. A primeira leitura se dá no início do ciclo de fluência (ϵ_0), medida no instante 0 segundos, a segunda se dá no final do mesmo ciclo de fluência (ϵ_c), medida no instante 1 segundo, e a terceira e última se dá no final da recuperação (ϵ_r), medida no instante 10 segundos.

O percentual de recuperação (R), referente ao percentual de deformação recuperada em relação à deformação total sofrida ao final de cada ciclo de fluência e recuperação, é calculado pela equação 3:

$$R(\sigma, N) = \frac{[(\epsilon_c - \epsilon_0) - (\epsilon_r - \epsilon_0)]}{(\epsilon_c - \epsilon_0)} \quad (3)$$

onde $R(\sigma, N)$ é o percentual de recuperação na tensão σ , esta assumindo 100 Pa e 3.200 Pa, para o N-ésimo ciclo de fluência e recuperação, onde $10 \leq N \leq 20$ para σ igual a 100Pa e $1 \leq N \leq 10$ para σ igual a 3.200 Pa.

A compliância não recuperável (J_{nr}) é referente à deformação acumulada ao final de cada ciclo de fluência e recuperação, e é calculada pela equação 4:

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\epsilon_r - \epsilon_0}{\sigma} \quad (4)$$

onde $J_{nr}(\sigma, N)$ é a compliância não-recuperável na tensão σ , esta assumindo 100 Pa e 3.200 Pa, para o N-ésimo ciclo de fluência e recuperação, onde $10 \leq N \leq 20$ para σ igual a 100Pa e $1 \leq N \leq 10$ para σ igual a 3.200 Pa. Após o cálculo de cada valor individual de R e J_{nr} nos 10 ciclos de fluência e recuperação para cada nível de tensão, calcula-se a média aritmética entre eles obtidos nos 10 ciclos (10 últimos ciclos para a média na tensão de 100 Pa e todos os 10 ciclos para a média na tensão de 3.200 Pa). Isto é feito para cada temperatura realizada no ensaio MSCR. No caso deste trabalho, conforme já explicado, o ensaio MSCR foi feito nas duas temperaturas máximas de pavimentos no Brasil, isto é, 64 e 70°C. O valor médio a 3.200 Pa na temperatura máxima do grau de desempenho (PG) do ligante asfáltico ensaiado define a sua classificação de tráfego proposta pelo FHWA.

De posse dos valores individuais e médios J_{nr} , é possível calcular a diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis a J_{nr100} e J_{nr3200} , respectivamente a compliância não-recuperável média a 100 Pa e compliância não-recuperável média a 3.200 Pa. Esta diferença será representada pelo índice $J_{nr,diff}$. De acordo com Asphalt Institute (2010a, apud DOMINGOS, 2011), este índice não deve superar 75%. A equação 5 representa o cálculo da diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis a J_{nr100} e J_{nr3200} .

$$J_{nr, diff} = \frac{(J_{nr3200} - J_{nr100})}{J_{nr100}} \cdot 100 \quad (5)$$

É importante destacar que este procedimento se repete para uma réplica da amostra ensaiada, de modo a verificar se a variabilidade entre os resultados está dentro dos limites normativos.

2. *Viscosidade rotacional*

Além de ser usada como propriedade de controle, a viscosidade também é determinante na cálculo estimado das temperaturas de usinagem e de compactação da massa asfáltica (DOMINGOS et al., 2012). A viscosidade rotacional é obtida como a resistência do ligante asfáltico ao escoamento provocado por um torque no equipamento medidor.

O viscosímetro utilizado na determinação das viscosidades rotacionais foi um modelo DV3T da marca Brookfield, acoplado a um controlador de temperatura Thermosel. As temperaturas do ensaio para obtenção dos valores de viscosidade foram 135, 150 e 177°C.

O procedimento de ensaio se dá de acordo com a norma ASTM D4402. Um spindle 21 pré-aquecido é mergulhado no recipiente cilíndrico com ligante asfáltico aquecido dentro de um banho de 135°C, onde ele deve girar e vencer a resistência do material. Isto se dará por meio da definição da velocidade de sua rotação, escolhida pelo operador, de modo a garantir um torque de 10 a 98% da capacidade máxima do motor do aparelho. A viscosidade é anotada em 10 pontos para a mesma temperatura, e ao final é feita uma média aritmética dos 10 valores, obtendo assim a viscosidade média para a temperatura de 135°C. O mesmo procedimento se repete para as temperaturas de 150 e 177°C. Ao final do ensaio, de posse das três temperaturas médias, será plotada uma curva de viscosidade x temperatura em um gráfico contendo retas que delimitam os limites de temperatura de usinagem e compactação do ligante asfáltico estudado.

3. *Construção das curvas mestre*

Um dos principais problemas dos métodos convencionais na caracterização dos ligantes asfálticos é a falha em medir propriedades nas temperaturas de aplicação e em distinguir o comportamento elástico do inelástico (BAHIA & ANDERSON, 1995, apud

FAXINA, 2006). Em contrapartida, curvas mestres providenciam um entendimento reológico fundamental de materiais viscoelásticos, e permite uma estimação de propriedades mecânicas em faixas amplas de temperatura de frequência que poderiam ser medidas de forma prática em campo, mas não em laboratório (BAHIA et al., 2001).

As curvas-mestre podem ser definidas como representações do comportamento reológico do ligante asfáltico, caracterizando um parâmetro reológico qualquer em função da frequência ou do tempo de carregamento, para uma única temperatura de referência, em um espectro de frequências ou tempos de carregamento (PAMPLONA, 2013). Isto se dá possível graças ao princípio de superposição tempo-temperatura, em que altas frequências de carregamento representam o mesmo efeito de condições a temperaturas baixas, e baixas frequências de carregamento correspondem a altas temperaturas.

Por meio de ensaios de varredura de frequência em um reômetro de cisalhamento dinâmico, são construídas curvas de propriedades reológicas em função da frequência medidas no ensaio. Para este trabalho, foram obtidas curvas-mestre do módulo complexo de cisalhamento (G^*) e do ângulo de fase (δ) em função da frequência. A execução do ensaio de varredura de frequência é feita em duas etapas, uma com ligante asfáltico na geometria de 8mm, variando a temperatura de 40 a 4°C, e outra com o ligante na geometria de 25mm, variando a temperatura de 52 a 88°C. Ao final das duas etapas, por meio de extrapolação com o auxílio de software, os pontos obtidos são deslocados, formando curvas de G^* e δ em função da frequência na temperatura de referência de 25°C. A figura 15 traz exemplos de curvas mestres de G^* e δ em função da frequência.

Figura 15. Curvas-mestre de G^* e δ em função da frequência

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados dos ensaios realizados nas etapas 1 e 2, descritas respectivamente nos itens 3.2.3 e 3.2.4 do Capítulo 3. Primeiramente, são apresentados os resultados de ensaios reológicos e de infravermelho para os sete ligantes asfálticos na etapa 1, isto é, a etapa de calibração dos tempos de permanência das amostras de ligante asfáltico nos equipamentos usados para a eliminação de solvente residual. De posse dos resultados para amostras com e sem adição de percloroetileno e dos perfis de espectro de infravermelho gerados pelo ensaio de FTIR, é verificado o sucesso ou o fracasso do procedimento de eliminação de solvente para cada ligante asfáltico.

Finalmente, são apresentados os resultados de ensaios reológicos e de infravermelho dos sete ligantes asfálticos recuperados pela máquina extratora conforme a etapa 2, e que também foram submetidos ao processo de eliminação de solvente residual, bem como os resultados dos mesmos ensaios para as amostras envelhecidas em três tempos no RTFO sem adição de solvente. Por meio da comparação dos resultados, é estimado o grau de envelhecimento das amostras recuperadas em relação ao grau de envelhecimento das amostras envelhecidas em laboratório, tornando possível a verificação da existência de equivalência entre o envelhecimento simulado e o envelhecimento real.

4.1. ETAPA 1 – ENSAIOS MSCR DAS AMOSTRAS ENVELHECIDAS COM E SEM ADIÇÃO DE PERCLOROETILENO

Primeiramente, é prático adotar uma padronização na enumeração de amostras, sendo:

- i) Amostra 1: Ligante envelhecido no RTFO a 85 min e com adição posterior de 10% de percloroetileno em massa após passar pelo processo de evaporação de solvente residual detalhado na seção 3.2.3 do Capítulo 3
- ii) Amostra 2: Ligante envelhecido no RTFO a 85 minutos sem solvente

1. CAP 50-70 UFCG

A configuração de tempos de exposição do CAP 50-70 UFCG ao processo de evaporação foi de 1 hora no evaporador rotativo a vácuo, 1 hora na estufa a vácuo e mais 1 hora no evaporador rotativo a vácuo (esquema 1-1-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para cada uma das duas amostras testada se encontram na Tabela 4:

Tabela 4. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG submetidas ao ensaio MSCR

UFCG 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	2,766	2,854	2,839	2,916
	medida 2	2,806	2,886	2,754	2,83
	média	2,79	2,87	2,80	2,87
	var	1,4	1,1	3,0	3,0
70 graus celsius	medida 1	6,221	6,461	6,414	6,608
	medida 2	6,374	6,575	6,235	6,401
	média	6,30	6,52	6,32	6,50
	var	2,4	1,7	2,8	3,2

É preciso averiguar se a variabilidade entre as médias das amostras 1 e 2 para cada configuração de tensão e temperatura está de acordo com os limites impostos pela ASTM D7405-15. A tabela 5 traz os valores de variabilidade e indica a aceitação ou não dos resultados obtidos. Os dados mostram que a variabilidade dos resultados obtidos para amostras com e sem percloroetileno está dentro dos limites da ASTM, indicando sucesso do processo de evaporação na eliminação do solvente residual.

Tabela 5. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 UFCG

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	0,38	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	0,00	16,00%	sim
70° a 100 Pa	0,43	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	0,21	16,00%	sim

As figuras de 16 a 19 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 16. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 64°C e a 100 Pa

Figura 17. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 18. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 70°C e a 100 Pa

Figura 19. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 UFCG a 70°C e a 3.200 Pa

2. CAP 50-70 REPLAN

Para este caso, a amostra envelhecida com adição de 10% de percloroetileno precisou de duas horas adicionais na estufa a vácuo, totalizando então uma hora no evaporador, três horas na estufa a vácuo e mais uma hora no evaporador (esquema 1-3-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 6. A Tabela 7 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela comprova que a variabilidade para todas as quatro configurações tensão-temperatura está dentro dos limites da ASTM, indicando o sucesso do processo de evaporação na retirada do solvente residual.

Tabela 6. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN submetidas ao ensaio MSCR

REPLAN 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	1,081	1,112	1,227	1,254
	medida 2	1,095	1,124	1,171	1,284
	média	1,09	1,12	1,20	1,27
	var	1,3	1,1	4,7	2,4
70 graus celsius	medida 1	2,6	2,741	2,901	3,06
	medida 2	2,642	2,783	2,789	3,107
	média	2,62	2,76	2,85	3,08
	var	1,6	1,5	3,9	1,5

Tabela 7. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 REPLAN

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	9,67	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	8,19	16,00%	sim
70° a 100 Pa	12,65	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	11,00	16,00%	sim

As figuras de 20 a 23 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 20. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 64°C e a 100 Pa

Figura 21. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 22. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 70°C e a 100 Pa

Figura 23. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 REPLAN a 70°C e a 3.200 Pa

3. CAP 50-70 RORAIMA

A amostra envelhecida com adição de 10% de percloroetileno do CAP 50-70 Roraima precisou de uma hora no evaporador, duas horas na estufa a vácuo e mais uma hora no evaporador (esquema 1-2-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 8.

Tabela 8. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA submetidas ao ensaio MSCR

RORAIMA 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	3,6	4,05	3,27	3,59
	medida 2	3,09	3,41	3,06	3,36
	média	3,35	3,73	3,17	3,48
	var	15,2	17,2	6,6	6,6
70 graus celsius	medida 1	8,32	9,28	7,65	8,47
	medida 2	7,26	8,11	7,26	7,96
	média	7,79	8,70	7,46	8,22
	var	13,6	13,5	5,2	6,2

Conforme a condução das análises para os ligantes mostrados anteriormente, a Tabela 9 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela comprova que a variabilidade para todas as quatro configurações tensão-temperatura está dentro dos limites da ASTM, indicando o sucesso do processo de evaporação na retirada do solvente residual.

Tabela 9. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 RORAIMA

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	5,48	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	7,12	16,00%	sim
70° a 100 Pa	4,42	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	5,71	16,00%	sim

As figuras de 24 a 27 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 24. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 64°C e a 100 Pa

Figura 25. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 26. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 70°C e a 100 Pa

Figura 27. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 RORAIMA a 70°C e a 3.200 Pa

4. CAP 50-70 HELVIO BASSO

Para o CAP 50-70 Helvio Basso, a amostra 1, isto é, envelhecida no RTFO e com adição posterior de 10% de percloroetileno em massa precisou de apenas 1 hora no evaporador rotativo a vácuo para que todo o solvente fosse evaporado, sem a necessidade de passar pela estufa a vácuo e de voltar para o evaporador rotativo (esquema 1-0-0). O tempo de apenas uma hora de evaporação para este CAP demonstra mais uma vez a complexidade de cada ligante asfáltico, demandando um estudo específico para cada material estudado.

Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 10.

Tabela 10. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO submetidas ao ensaio MSCR

H. BASSO 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	1,8	2,08	1,67	1,92
	medida 2	1,75	2,02	1,65	1,91
	média	1,78	2,05	1,66	1,92
	var	2,8	2,9	1,2	0,5
70 graus celsius	medida 1	4,37	5,01	4,07	4,65
	medida 2	4,32	5,03	4,08	4,72
	média	4,35	5,02	4,08	4,69
	var	1,2	0,4	0,2	1,5

A Tabela 11 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela comprova que a variabilidade para todas as quatro configurações tensão-temperatura está dentro dos limites da ASTM, indicando o sucesso do processo de evaporação na retirada do solvente residual.

Tabela 11. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 H. BASSO

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	6,67	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	6,73	16,00%	sim
70° a 100 Pa	6,37	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	6,89	16,00%	sim

As figuras de 28 a 31 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 28. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 64°C e a 100 Pa

Figura 29. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 30. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 70°C e a 100 Pa

Figura 31. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 H. BASSO a 70°C e a 3.200 Pa

5. CAP 50-70 TREVO DOS QUARTEIS INFERIOR

Para este caso, a amostra envelhecida com adição de 10% de percloroetileno precisou de uma hora no evaporador, duas horas na estufa a vácuo e mais uma hora no evaporador (esquema 1-2-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INF. submetidas ao ensaio MSCR

T.Q. INF. 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	3,73	4,00	4,14	4,49
	medida 2	3,78	4,06	4,12	4,52
	média	3,76	4,03	4,13	4,51
	var	1,3	1,5	0,5	0,7
70 graus celsius	medida 1	8,38	9,03	9,49	10,4
	medida 2	8,62	9,36	9,21	10,5
	média	8,50	9,20	9,35	10,45
	var	2,8	3,6	3,0	1,0

A Tabela 13 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela comprova que a variabilidade para todas as quatro configurações tensão-temperatura está dentro dos limites da ASTM, indicando o sucesso do processo de evaporação na retirada do solvente residual.

Tabela 13. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	9,54	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	11,05	16,00%	sim
70° a 100 Pa	9,50	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	12,77	16,00%	sim

As figuras de 32 a 35 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 32. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 64°C e a 100 Pa

Figura 33. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 34. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 70°C e a 100 Pa

Figura 35. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. INFERIOR a 70°C e a 3.200 Pa

6. CAP 50-70 TREVO DOS QUARTEIS SUPERIOR

Para este caso, a amostra envelhecida com adição de 10% de percloroetileno precisou de uma hora no evaporador, uma hora e meia na estufa a vácuo e mais uma hora no evaporador (esquema 1-1,5-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUP. submetidas ao ensaio MSCR

T.Q. SUP. 50-70		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	1,553	1,80	1,767	1,997
	medida 2	1,697	1,706	1,762	2,001
	média	1,63	1,76	1,76	2,00
	var	8,9	5,6	0,3	0,2
70 graus celsius	medida 1	3,854	4,4608	4,38	4,99
	medida 2	4,211	4,234	4,348	4,975
	média	4,03	4,35	4,36	4,98
	var	8,9	5,2	0,7	0,3

A Tabela 15 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela comprova que a variabilidade para todas as quatro configurações tensão-temperatura está dentro dos limites da ASTM, indicando o sucesso do processo de evaporação na retirada do solvente residual.

Tabela 15. Variabilidade entre as amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	8,23	12,80%	sim
64° a 3200 Pa	12,99	16,00%	sim
70° a 100 Pa	7,90	12,80%	sim
70° a 3200 Pa	13,62	16,00%	sim

As figuras de 36 a 39 apresentam as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras nas quatro configurações de temperatura-tensão:

Figura 36. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 64°C e a 100 Pa

Figura 37. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 38. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 70°C e a 100 Pa

Figura 39. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR a 70°C e a 3.200 Pa

7. CAP 30-45 REPLAN

Dos sete ligantes estudados neste trabalho, o CAP 30-45 Replan foi o único que não apresentou bom resultado no método de evaporação de solvente (etapa 1). Após seis tentativas sem sucesso, foi interrompida a tentativa de eliminação do solvente por meio dos equipamentos de evaporação utilizados para os demais materiais

No entanto, o material não apresentou vestígios de ligação cloro-carbono no ensaio de infra-vermelho, tendo sido mantido no estudo, com o objetivo de verificar suas propriedades ainda que sem a comprovação da evaporação do solvente alcançada para os demais materiais por meio dos resultados do ensaio MSCR.

A amostra envelhecida com adição de 10% de percloroetileno passou por uma hora no evaporador, seis horas na estufa a vácuo e mais uma hora no evaporador (esquema 1-7-1). Os resultados de J_{nr} obtidos para as amostras com e sem adição de solvente se encontram na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de J_{nr} para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN submetidas ao ensaio MSCR

REPLAN 30-45		amostra 1		amostra 2	
		100 Pa	3200 Pa	100 Pa	3200 Pa
64 graus celsius	medida 1	2,387	2,529	1,914	1,921
	medida 2	2,357	2,477	1,908	1,906
	média	2,37	2,50	1,91	1,91
	var	0,01	0,02	0,00	0,01
70 graus celsius	medida 1	5,57	5,92	4,602	4,616
	medida 2	5,47	5,82	4,568	4,575
	média	5,52	5,87	4,59	4,60
	var	0,02	0,02	0,01	0,01

A Tabela 17 mostra as diferenças percentuais entre as médias de J_{nr} das amostras misturadas com percloroetileno e submetidas ao processo de evaporação e das amostras sem solvente. A Tabela atesta que a variabilidade para todas as quatro configurações de tensão e temperatura excede os limites aceitos pela ASTM, indicando que não houve sucesso na retirada do solvente residual por meio do processo de evaporação.

Tabela 17. Variabilidade entre as amostras de CAP 30-45 REPLAN

Situação	VARIABILIDADE (%)	Limite ASTM	Aceitação
64° a 100 Pa	21,53	12,80%	não
64° a 3200 Pa	26,69	16,00%	não
70° a 100 Pa	18,49	12,80%	não
70° a 3200 Pa	24,33	16,00%	não

As figuras de 40 a 43 comparam mais claramente as médias dos valores de J_{nr} das duas amostras:

Figura 40. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 64°C e a 100 Pa

Figura 41. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 64°C e a 3.200 Pa

Figura 42. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 70°C e a 100 Pa

Figura 43. Comparação entre os valores médios das medidas de J_{nr} para as duas amostras de CAP 30-45 REPLAN a 70°C e a 3.200 Pa

4.2 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA AS AMOSTRAS DA ETAPA 1

Conforme descrito na seção 3.2.3, o FTIR foi utilizado para verificar a eliminação total de solvente residual das amostras 1, isto é, amostras de ligantes envelhecidos no RTFOT que receberam 10% de percloroetileno em massa e que passaram pelos processos de evaporação.

Os sete ligantes estudados na etapa 1 tiveram suas amostras 1 submetidas ao FTIR no Laboratório do Instituto de Química do Campus da UNESP em Araraquara-SP, por meio do equipamento Vertex 70, com módulo ATR em diamante.

As amostras 2 envelhecidas no RTFOT sem adição posterior de solvente e uma pequena quantidade de percloroetileno puro também foram submetidas ao FTIR, de maneira a comparar, para cada um dos sete ligantes asfálticos, os espectros das amostras 1 e 2 e do percloroetileno e assim verificar se o processo de evaporação para cada asfalto foi efetivo.

A análise comprovou o sucesso da etapa 1 para todos os ligantes estudados, incluindo o REPLAN 30-45, o que permitiu a continuidade dos estudos com o ligante recuperado no extrator também para este material, ainda que a variabilidade entre os resultados de J_{nr} de suas amostras 1 e 2 não tenha sido aceitável.

Os Espectros de Infravermelho para os ligantes UFCG 50-70, REPLAN 50-70, Roraima 50-70, Helvio Basso 50-70, T.Q. Inf. 50-70, T.Q. Sup. 50-70 e REPLAN 30-45 estão apresentados no “ANEXO 1”.

4.3. ETAPA 2 - ENSAIOS REOLÓGICOS DOS LIGANTES RECUPERADOS NO EXTRATOR E DOS LIGANTES ENVELHECIDOS EM TEMPOS DIFERENTES NO RTFOT

Uma vez executado o procedimento de evaporação e definida a sua calibração para os dois ligantes, o próximo passo foi a caracterização reológica dos asfaltos provenientes de misturas asfálticas envelhecidas coletadas logo após a usinagem e recuperados pela máquina extratora. A etapa de eliminação de solvente acompanha o procedimento com os tempos de evaporação calibrados nas etapas 4.1.1 e 4.1.2. Essas amostras também são submetidas ao ensaio de FTIR para constatar a total eliminação do solvente residual.

Em paralelo, os ligantes asfálticos virgens usados na preparação das misturas asfálticas foram envelhecidos no RTFO nos tempos de 85, 105 e 125 minutos no RTFO, para a posterior execução dos ensaios MSCR e viscosidade rotacional em três temperaturas (135°C, 150°C e 177°C) e para a construção das curvas mestre. No caso do Replan 50-70, por haver um pequeno volume de amostra virgem disponível, as amostras foram envelhecidas apenas nos tempos de 85 e 105 minutos. No caso do Replan 30-45, por também haver volume insuficiente de amostra virgem disponível, as amostras foram envelhecidas apenas nos tempos de 105 e 125 minutos.

De posse dos resultados dos ensaios feitos com os ligantes recuperados e com os ligantes envelhecidos em laboratório, serão feitas comparações para verificar se há equivalência entre os níveis de envelhecimento sofridos pelos materiais.

1. UFCG 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o UFCG 50-70 estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 44 e 45 a seguir. A Figura 45 mostra que, para uma mesma frequência, o módulo de cisalhamento complexo $|G^*|$ pouco varia com o aumento do tempo que a amostra permanece no RTFO, mostrando que os tempos praticados não foram suficientes para enrijecer o asfalto para além da rigidez alcançada com o procedimento padrão do RTFO. No entanto, a amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* superiores aos das amostras envelhecidas no RTFO, o que revela um envelhecimento mais acentuado que o encontrado em laboratório.

Figura 44. Curva-mestre do módulo complexo $|G^*|$ – CAP 50-70 UFCG

Figura 45. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 UFCG

A Figura 45 mostra ligeiras variações nos valores do ângulo de fase das amostras envelhecidas em laboratório, indicando que os tempos praticados não foram suficientes para diminuir o ângulo de fase do asfalto para além dos valores alcançados com o procedimento padrão do RTFO. No entanto, o ligante pós-usinagem apresentou menor ângulo de fase em comparação aos ligantes envelhecidos no RTFOT, indicando que o envelhecimento na usinagem foi mais acentuado que o simulado em laboratório.

A Tabela 18 mostra os valores da compliância não-recuperável (J_{nr}), obtidos no MSCR, para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO por 85, 105 e 125 minutos e da amostra recuperada no extrator. Os valores do percentual de recuperação (%R) resultaram próximos de zero e, por esta razão, não estão relacionados aqui.

Tabela 18. Valores de J_{nr} obtidos do ensaio MSCR – CAP 50-70 UFCG

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	2,40	2,87	6,32	6,50
RTFO 105 min	2,16	2,29	5,07	5,19
RTFO 125 min	2,12	2,26	4,92	5,03
recuperada	1,63	1,66	3,73	3,86

Nota-se que os valores de J_{nr} são ligeiramente menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição das amostras à simulação de envelhecimento no RTFO, indicando um discreto aumento da rigidez com o nível de envelhecimento. A amostra

recuperada apresentou valores de J_{nr} menores que os das amostras envelhecidas nos três tempos diferentes no RTFO, reforçando a constatação feita anteriormente de que o envelhecimento em usina resultou maior que o simulado.

Por meio de extrapolação de dados, é possível estimar qual seria o tempo de ensaio no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada. Esta análise será feita com base nos valores de J_{nr} do MSCR. A Tabela 19 mostra a extrapolação dos valores de J_{nr} para as temperaturas de 64 e 70°C, bem como a média aritmética entre eles, a fim de obter um tempo médio equivalente de envelhecimento para a amostra recuperada.

Tabela 19 Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 UFCG

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	148,30
3.200 Pa e 64°C	156,86
100 Pa e 70°C	153,65
3.200 Pa e 70°C	151,58
média	152,60

O resultado da extrapolação dos tempos de envelhecimento atribui à amostra recuperada o envelhecimento equivalente à simulação no RTFOT a 163°C por aproximadamente 153 minutos, muito acima do tempo normativo de 85 minutos e dos tempos ampliados de 105 e 125 minutos.

A Figura 46 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85, 105 e 125 minutos no RTFO. É de se esperar que a viscosidade de um ligante em uma mesma temperatura aumente com o nível de envelhecimento e isto pode ser observado apenas quando o tempo aumenta de 85 para 105 min, não sendo observado aumento quando o tempo passa de 105 para 125 min. Já a amostra recuperada na máquina extratora sofreu envelhecimento mais acentuado que o ocorrido nas amostras submetidas à simulação no RTFO, uma vez que apresenta viscosidade maiores que os das demais em uma mesma temperatura.

Figura 46. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 UFCG

A Tabela 20, apresenta uma estimativa de qual seria o tempo de envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade. Os resultados apontam que para simular o envelhecimento em usina seria necessário manter o material por aproximadamente 192 minutos no RTFO, o que é maior que o tempo de envelhecimento estimado com base nos resultados dos ensaios MSCR (aproximadamente 153 min).

Tabela 20. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 UFCG

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	176,97
150°C	170,95
177°C	227,65
média	191,86

2. REPLAN 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o Replan 50-70 estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 47 e 48 a seguir. A Figura 48 mostra que, para uma mesma frequência, o módulo de cisalhamento complexo $|G^*|$ pouco varia com o aumento do tempo que a amostra permanece no RTFO, mostrando que o aumento do tempo de 85 para 105 min não foi suficiente para enrijecer o asfalto para além da rigidez alcançada com o procedimento padrão do RTFO. No entanto, a amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* inferiores aos das amostras envelhecidas no RTFO na faixa de frequências altas (associadas a temperaturas baixas), revelando que

a amostra extraída, nesta faixa de frequências, é menos rígida que as amostras de laboratório.

Figura 47. Curva-mestre do módulo complexo $|G^*|$ - CAP 50-70 Replan

Figura 48. Curva-mestre do ângulo de fase δ - CAP 50-70 Replan

A Figura 48 mostra ligeiras variações nos valores do ângulo de fase das amostras envelhecidas em laboratório, indicando que o aumento do tempo de 85 para 105 min não foi suficiente para diminuir o ângulo de fase para além dos patamares alcançados com o procedimento padrão do RTFO. No entanto, o ligante pós-usinagem apresentou menor ângulo de fase em comparação aos ligantes envelhecidos no RTFOT, na maior parte do espectro de frequências, indicando que o envelhecimento na usinagem foi mais acentuado que o simulado em laboratório.

A Tabela 21 mostra os valores da compliância não-recuperável obtidos no MSCR para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO

por 85 e 105 minutos e da amostra recuperada no extrator. Dada a pequena quantidade de CAP 50-70 Replan disponível, não foi possível neste caso envelhecer uma amostra a 125 minutos no RTFO. Os valores do percentual de recuperação (%R) resultaram próximos de zero e, por esta razão, não estão relacionados aqui.

Tabela 21. Valores de J_{nr} obtidos no ensaio MSCR – CAP 50-70 Replan

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	1,20	1,27	2,85	3,08
RTFO 105 min	1,16	1,26	2,80	3,04
recuperada	1,10	1,22	2,72	2,95

Nota-se que os valores de J_{nr} são ligeiramente menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição das amostras à simulação de envelhecimento no RTFO, indicando um discreto aumento da rigidez com o nível de envelhecimento. A amostra recuperada apresentou valores de J_{nr} ligeiramente menores que os das amostras envelhecidas nos dois tempos no RTFO, indicando que o envelhecimento em usina resultou apenas ligeiramente maior que o simulado.

A Tabela 22 mostra a extrapolação dos valores de J_{nr} para as temperaturas de 64 e 70°C, bem como a média aritmética entre eles, a fim de obter um tempo médio equivalente de envelhecimento para a amostra recuperada. O resultado da extrapolação dos tempos de envelhecimento atribui à amostra recuperada o envelhecimento equivalente à simulação no RTFO a 163°C por aproximadamente 149 minutos, muito acima do tempo normativo de 85 minutos e do tempo ampliado de 105 minutos.

Tabela 22 Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Replan

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	140,11
3.200 Pa e 64°C	163,08
100 Pa e 70°C	142,46
3.200 Pa e 70°C	149,70
média	148,84

A Figura 49 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85 e 105 minutos no RTFO. É de se esperar que a viscosidade de um ligante em uma mesma temperatura aumente com o nível de envelhecimento e isto pode ser observado quando o tempo aumenta de 85 para 105 min. Já a amostra recuperada na

máquina extratora sofreu envelhecimento mais acentuado que o ocorrido nas amostras submetidas à simulação no RTFO, uma vez que apresenta viscosidade maiores que os das demais em uma mesma temperatura.

Figura 49. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Replan

A Tabela 23, apresenta uma estimativa de qual seria o tempo de envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade. Os resultados apontam que para simular o envelhecimento em usina seria necessário manter o material por aproximadamente 150 minutos no RTFO, que é equivalente ao tempo de envelhecimento estimado com base nos resultados dos ensaios MSCR.

Tabela 23. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Replan

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	177,634
150°C	130,72
177°C	140,60
média	149,65

3. RORAIMA 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o Roraima 50-70 estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 50 e 51 a seguir. A Figura 50 mostra que, para uma mesma frequência, o módulo de cisalhamento complexo $|G^*|$ é maior na medida em que a amostra passa mais tempo no RTFO, o que é razoável, já que o envelhecimento aumenta a rigidez

do ligante asfáltico. No entanto, a amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* superiores inclusive aos da amostra envelhecida por 125 minutos no RTFO, indicando um envelhecimento ligeiramente mais acentuado que o encontrado nas amostras submetidas à simulação de envelhecimento em laboratório. A Figura 51 mostra uma tendência de redução do ângulo de fase com o aumento do tempo de exposição no RTFOT, além de valores de ângulo de fase menores para a amostra extraída, indicando que o envelhecimento na usinagem foi ligeiramente mais acentuado que o simulado.

Figura 50. Curva-mestre do módulo complexo $|G^*|$ - CAP 50-70 Roraima

Figura 51. Curva-mestre do ângulo de fase δ - CAP 50-70 Roraima

A Tabela 24 mostra os valores da compliância não-recuperável obtidos no MSCR para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO por 85, 105 e 125 minutos e da amostra recuperada no extrator. Os valores do percentual de recuperação (R%) resultaram próximos de zero e, por esta razão, não estão relacionados aqui. Os valores de J_{nr} são menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição no RTFO, indicando que a rigidez aumenta com o nível de envelhecimento. A amostra recuperada apresentou valores de J_{nr} ligeiramente inferiores aos valores da amostra envelhecida a 125 minutos no RTFO, indicando um envelhecimento em usina maior que o simulado. A Tabela 25 mostra, que ao se extrapolar os valores de J_{nr} nas temperaturas de 64 e 70°C nos tempos praticados, o envelhecimento equivalente à simulação no RTFOT a 163°C é de aproximadamente 132 minutos, muito acima do tempo normativo de 85 minutos e dos tempos ampliados de 105 e 125 minutos.

Tabela 24. Valores de J_{nr} obtidos no ensaio MSCR – CAP 50-70 Roraima

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	2,83	3,06	6,70	7,34
RTFO 105 min	2,64	2,87	6,28	6,85
RTFO 125 min	2,05	2,22	4,98	5,47
recuperada	2,04	2,16	4,79	5,17

Tabela 25. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Roraima

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	128,98
3.200 Pa e 64°C	131,69
100 Pa e 70°C	132,90
3.200 Pa e 70°C	134,58
média	132,04

A Figura 52 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85, 105 e 125 minutos no RTFO. Observa-se que a viscosidade do material em uma mesma temperatura aumenta com o nível de envelhecimento e que a amostra recuperada apresentou valores de viscosidade maiores que as demais para uma mesma temperatura, o que revela um envelhecimento mais acentuado que o ocorrido nas amostras submetidas à simulação no RTFO. A Tabela 26 indica que o tempo de

envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade é de aproximadamente 160 min, que é maior que o estimado com base nos resultados do MSCR.

Figura 52. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Roraima

Tabela 26. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Roraima

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	153,90
150°C	157,44
177°C	169,25
média	160,20

4. HELVIO BASSO 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o Helvio Basso 50-70 estão ilustradas, respectivamente, nas Figuras 53 e 54. A Figura 53 mostra que, para uma mesma frequência, o módulo de cisalhamento complexo $|G^*|$ é maior na medida em que a amostra passa mais tempo no RTFO. A amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* entre os das curvas das amostras envelhecida por 105 e 125 minutos no RTFO, indicando um nível de envelhecimento dentro da faixa simulada no RTFO. A Figura 54 mostra que em termos de ângulo de fase o envelhecimento a 85 e a

105 min são equivalentes e que no tempo de 125 min o ângulo de fase reduz substancialmente. O material extraído apresenta ângulo de fase na faixa entre os tempos de 105 e 125 min, indicando que o envelhecimento real na usinagem é equivalente a um envelhecimento simulado entre 105 e 125 minutos.

Figura 53. Curva-mestre do módulo complexo $|G^*|$ – CAP 50-70 Helvio Basso

Figura 54. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 Helvio Basso

A Tabela 27 mostra os valores da compliância não-recuperável (J_{nr}), obtidos no MSCR, para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO por 85, 105 e 125 minutos e da amostra recuperada. Os valores do percentual

de recuperação (%R) resultaram próximos de zero e não estão relacionados aqui. Os valores de J_{nr} são menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição das amostras à simulação de envelhecimento no RTFO, como era de se esperar, indicando que a rigidez aumenta com o nível de envelhecimento. A amostra recuperada apresentou valores de compliância não-recuperável entre os valores das amostras envelhecidas a 105 e 125 minutos no RTFO. A Tabela 28 indica que o tempo de envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de J_{nr} é de aproximadamente 112 min, que é intermediário aos tempos de 105 e 125 min.

Tabela 27. Valores de J_{nr} obtidos através do MSCR – CAP 50-70 Helvio Basso

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	1,66	1,92	4,08	4,69
RTFO 105 min	1,50	1,70	3,73	4,25
RTFO 125 min	0,53	0,58	1,38	1,64
recuperada	1,04	1,15	2,62	2,97

Tabela 28. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	111,17
3.200 Pa e 64°C	112,45
100 Pa e 70°C	111,56
3.200 Pa e 70°C	111,98
média	111,79

A Figura 55 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85, 105 e 125 minutos no RTFO. Observa-se que a viscosidade em uma mesma temperatura aumentou com o nível de envelhecimento e que a amostra com tempo de 125 minutos é a que apresenta, para uma mesma temperatura, os maiores valores de viscosidade rotacional em comparação aos da amostra envelhecida a 105 e 85 minutos. Já a amostra recuperada na máquina extratora apresentou valores de viscosidade entre os das amostras envelhecidas a 105 e 125 minutos para uma mesma temperatura. A Tabela 29 mostra que o tempo de envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de

envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade é de aproximadamente 109 min, o que é próximo ao tempo de envelhecimento estimado com base nos resultados dos ensaios MSCR.

Figura 55. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 Helvio Basso

Tabela 29. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	107,83
150°C	109,68
177°C	110,29
média	109,27

5. Trevo dos Quarteis Inferior 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o CAP 50-70 do trecho Trevo dos Quarteis Inferior estão ilustradas nas Figuras 56 e 57.

Figura 56. Curvas-mestre do módulo complexo $|G^*|$ – CAP 50-70 TQ Inferior

Figura 57. Curva-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 TQ Inferior

A Figura 56 mostra que, para uma mesma frequência, o módulo de cisalhamento complexo $|G^*|$ é ligeiramente maior na medida em que a amostra passa mais tempo no RTFO, o que é razoável, já que o envelhecimento aumenta a rigidez do ligante asfáltico. No entanto, a amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* expressivamente maiores, inclusive aos da amostra envelhecida por 125 minutos no RTFO, indicando um envelhecimento mais acentuado que o encontrado nas amostras submetidas à simulação de envelhecimento em laboratório. Já a Figura 57 mostra uma discreta diminuição do ângulo de fase à medida que aumenta o tempo de exposição no RTFOT. A Figura 58 também mostra que a amostra recuperada apresenta ângulos de fase expressivamente inferiores aos obtidos para a amostra envelhecida em laboratório. Isto

indica que o envelhecimento real na usinagem foi mais acentuado que os envelhecimentos simulados em laboratório.

A Tabela 30 mostra os valores da compliância não-recuperável (J_{nr}), obtidos no MSCR, para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO por 85, 105 e 125 minutos e da amostra recuperada. Os valores do percentual de recuperação (R%) resultaram próximos de zero e não estão relacionados aqui. Os valores de J_{nr} são menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição das amostras à simulação de envelhecimento no RTFO, como era de se esperar, indicando que a rigidez aumenta com o nível de envelhecimento. A amostra recuperada apresentou valores de compliância não-recuperável menores que os das amostras envelhecidas nos três tempos diferentes no RTFO, indicando que o envelhecimento em usina é mais severo que o simulado em laboratório. A Tabela 31 mostra que é necessário um tempo de exposição no RTFO de aproximadamente 163 min para que se possa simular em laboratório um envelhecimento equivalente ao sofrido pelo material na usinagem, o que supera em muito o tempo de 125 min usado nas simulações e os 85 min do procedimento padrão.

Tabela 30. Valores de J_{nr} obtidos através do MSCR – CAP 50-70 TQ Inferior

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	4,13	4,50	9,35	10,45
RTFO 105 min	3,28	3,50	7,51	8,15
RTFO 125 min	3,03	3,30	7,10	7,74
recuperada	1,90	2,05	4,55	4,92

Tabela 31. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 Helvio Basso

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	162,02
3.200 Pa e 64°C	162,26
100 Pa e 70°C	166,03
3.200 Pa e 70°C	161,91
média	163,06

A Figura 58 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85, 105 e 125 minutos no RTFO. A viscosidade uma mesma temperatura

aumenta ligeiramente com o nível de envelhecimento e a amostra com tempo de 125 minutos é a que apresenta, para uma mesma temperatura, os maiores valores de viscosidade rotacional em comparação aos das amostras envelhecidas a 105 e 85 minutos. A amostra recuperada demonstrou envelhecimento mais acentuado que o ocorrido nas amostras submetidas à simulação no RTFO, pois apresentou valores de viscosidade maiores que os das demais para uma mesma temperatura. A Tabela 32 mostra que seriam necessários 225 min no RTFOT simular o nível de envelhecimento sofrido por este material na usinagem do ponto de vista dos valores de viscosidade, o que é maior que o tempo de envelhecimento estimado com base nos resultados dos ensaios MSCR.

Figura 58. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 T.Q. Inferior

Tabela 32. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 TQ Inferior

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	222,73
150°C	213,01
177°C	239,73
média	225,16

6. Trevo dos Quarteis Superior 50-70

As curvas-mestre de G^* e delta para o CAP 50-70 do trecho TQ Superior estão ilustradas nas Figuras 59 e 60. A Figura 59 mostra que, para uma mesma frequência, o

módulo complexo aumenta ligeiramente com o aumento do tempo que a amostra passa no RTFO. No entanto, a amostra extraída e recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* superiores inclusive aos da amostra envelhecida por 125 minutos no RTFO, indicando um envelhecimento ainda mais acentuado que o encontrado nas amostras submetidas à simulação de envelhecimento em laboratório. A Figura 60 mostra que ocorre pouca variação do ângulo de fase com o aumento do tempo no RTFO, no entanto o ligante extraído apresenta ângulos de fase expressivamente mais baixos que os obtidos para as amostras envelhecidas no RTFOT, indicando que o envelhecimento real na usinagem foi mais acentuado que o envelhecimento simulado em laboratório.

Figura 59. Curvas-mestre do módulo complexo $|G^*|$ – CAP 50-70 TQ Superior

Figura 60. Curvas-mestre do ângulo de fase δ – CAP 50-70 TQ Superior

A Tabela 33 mostra os valores da compliância não-recuperável (J_{nr}), obtidos no MSCR, para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas no RTFO por 85, 105 e 125 minutos e da amostra recuperada. Os valores do percentual de recuperação (R%) resultaram próximos de zero e, por esta razão, não estão relacionados aqui. Nota-se que os valores de J_{nr} são menores à medida em que se aumenta o tempo de exposição das amostras à simulação de envelhecimento no RTFO. A amostra recuperada apresentou valores de compliância não-recuperável menores que os das amostras envelhecidas nos três tempos diferentes no RTFO, indicando um envelhecimento em usina maior que o simulado. A Tabela 34 mostra que é necessário um tempo de exposição no RTFO de aproximadamente 147 min para que se possa simular em laboratório um envelhecimento equivalente ao sofrido pelo material na usinagem, o que supera em muito o tempo de 125 min usado nas simulações e os 85 min do procedimento padrão.

Tabela 33. Valores de J_{nr} obtidos através do MSCR – CAP 50-70 TQ Superior

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 85 min	1,76	2,00	4,38	4,98
RTFO 105 min	1,11	1,27	2,86	3,24
RTFO 125 min	0,84	0,96	2,19	2,59
recuperada	0,31	0,33	0,80	0,97

Tabela 34. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 T.Q. Superior

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	145,34
3.200 Pa e 64°C	146,37
100 Pa e 70°C	147,86
3.200 Pa e 70°C	149,12
média	147,17

A Figura 61 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 85, 105 e 125 minutos no RTFO. A viscosidade em uma mesma temperatura aumenta com o nível de envelhecimento e isto pode ser observado nos três tempos de RTFOT. A amostra recuperada sofreu envelhecimento mais acentuado que o ocorrido nas amostras submetidas à simulação no RTFO. A Tabela 35 mostra que o tempo

de envelhecimento no RTFO capaz de gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade seria aproximadamente 227 minutos, o que é maior que o tempo de envelhecimento estimado com base nos resultados dos ensaios MSCR.

Figura 61. Viscosidade rotacional – CAP 50-70 TQ Superior

Tabela 35. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 50-70 T.Q. Superior

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	217,10
150°C	222,53
177°C	241,63
média	227,09

7. Replan 30-45

As curvas-mestre de G^* e delta para o Replan 30-45 estão ilustradas nas Figuras 62 e 63 a seguir. A Figura 62 mostra que o módulo complexo aumenta ligeiramente na medida em que a amostra passa mais tempo no RTFO, no entanto a amostra recuperada (marcador vermelho) apresenta valores de G^* superiores inclusive aos da amostra envelhecida por 125 minutos no RTFO, indicando um envelhecimento ainda mais acentuado que o encontrado nas amostras submetidas à simulação de envelhecimento em

laboratório. A Figura 63 uma pequena redução do ângulo de fase na extensão em que aumenta o tempo de RTFOT. Já a amostra recuperada apresenta ângulos de fase expressivamente inferiores aos das amostras envelhecidas em laboratório, mostrando que o envelhecimento real na usinagem foi mais acentuado que os envelhecimento simulado em laboratório.

Figura 62. Curvas-mestre do módulo complexo $|G^*|$ – CAP 30-45 Replan

Figura 63. Curvas-mestre do ângulo de fase δ – CAP 30-45 Replan

A Tabela 36 mostra os valores da compliância não-recuperável (J_{nr}), obtidos no MSCR, para as temperaturas de 64 e 70°C e 100 e 3.200 Pa, das amostras envelhecidas

no RTFO por 105 e 125 minutos e da amostra recuperada. Não houve quantidade suficiente de amostra envelhecida no RTFOT a 85 minutos para que pudesse ser submetida ao MSCR. Os valores do percentual de recuperação (R%) resultaram próximos de zero e não estão relacionados aqui. A Tabela 37 mostra que é necessário um tempo de exposição no RTFO de aproximadamente 192 min para que se possa simular em laboratório um envelhecimento equivalente ao sofrido pelo material na usinagem, o que supera em muito o tempo de 125 min usado nas simulações e os 85 min do procedimento padrão.

Tabela 36. Valores de J_{nr} obtidos através do MSCR – CAP 30-45 Replan

amostra	64°C		70°C	
	100 Pa	3.200 Pa	100 Pa	3.200 Pa
RTFO 105 min	5,45	5,79	13,18	14,08
RTFO 125 min	4,23	4,54	10,38	11,16
recuperada	0,34	,37	0,98	1,18

Tabela 37. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 30-45 Replan

condição de ensaio	tempo estimado (min)
100 Pa e 64°C	188,88
3.200 Pa e 64°C	191,73
100 Pa e 70°C	192,18
3.200 Pa e 70°C	193,44
média	191,56

A Figura 64 compara as curvas de viscosidades da amostra extraída e das amostras envelhecidas por 105 e 125 minutos no RTFO. A viscosidade em uma mesma temperatura aumenta com o nível de envelhecimento. A amostra recuperada sofreu envelhecimento mais acentuado que as amostras submetidas à simulação no RTFO, apresentando viscosidades maiores que as das demais amostras para uma mesma temperatura. A Tabela 38 mostra que seriam necessários aproximadamente 208 min de tempo de ensaio no para gerar um nível de envelhecimento semelhante ao sofrido pela amostra usinada do ponto de vista dos valores de viscosidade, o que é maior ainda que o tempo estimado com base nos resultados do MSCR.

Figura 64. Viscosidade rotacional – CAP 30-45 Replan

Tabela 38. Estimativa dos tempos de exposição no RTFO necessários para simular o nível de envelhecimento em usina – CAP 30-45 Replan

temperatura	tempo estimado (min)
135°C	233,02
150°C	199,93
177°C	190,17
média	207,71

A Tabela 39 reúne os tempos de ensaio no RTFO capazes de gerar o mesmo nível de envelhecimento sofrido pelas amostras usinadas e estimados com base nos resultados obtidos da caracterização reológica realizada.

Tabela 39. Resumo dos tempos estimados de envelhecimento

amostra	tempos estimados (min)		
	curva-mestre	MSCR	viscosidade
50-70 UFCG	superior a 125 min	153	192
50-70 Replan	superior a 125 min	149	150
50-70 Roraima	superior a 125 min	132	160
50-70 Helvio Basso	entre 105 e 125 min	112	109
50-70 TQInferior	superior a 125 min	163	225
50-70 TQSuperior	superior a 125 min	147	227
30-45 Replan	superior a 125 min	192	208

4.4 ÍNDICES DE ENVELHECIMENTO BASEADOS NOS RESULTADOS DOS ENSAIOS DE VISCOSIDADE ROTACIONAL DA ETAPA 2

A Tabela 40 mostra os índices de envelhecimento calculados com base nos valores de viscosidade (viscosidade do material envelhecido a curto prazo dividida pela viscosidade do material virgem), em função da temperatura de ensaio, dos asfaltos recuperados e dos asfaltos envelhecidos no RTFO em diferentes tempos. Não são apresentados os índices para o CAP 50/70 Replan pois o material disponível não foi suficiente para a realização do ensaio de viscosidade. Os índices de envelhecimento variam de 1,1 a 2,4 para os asfaltos envelhecidos no laboratório e de 1,4 a 3,3, para os asfaltos recuperados. Todos estes valores podem ser considerados razoáveis, já que incrementos de viscosidade na faixa de 2,0 a 3,0 vezes são esperados. O que chama a atenção é o fato de os índices de viscosidade dos asfaltos recuperados serem razoavelmente mais altos, o que pode estar relacionado à prática de temperaturas de usinagem acima do recomendado.

Tabela 40. Índices de viscosidade em função das temperaturas praticadas no RTFO

asfalto	tempo no RTFOT (min)	135°C	150°C	177°C
50-70 UFCG	85	1,40	1,35	1,26
	105	1,62	1,52	1,36
	125	1,61	1,53	1,35
	extraído	1,93	1,77	1,60
50-70 Roraima	85	1,50	1,42	1,32
	105	1,59	1,51	1,35
	125	1,75	1,62	1,44
	extraído	1,92	1,78	1,56
50-70 Helvio Basso	85	1,50	1,44	1,25
	105	1,67	1,60	1,36
	125	2,12	1,95	1,58
	extraído	1,81	1,72	1,44
50-70 TQInferior	85	1,08	1,18	1,12
	105	1,14	1,25	1,18
	125	1,19	1,31	1,18
	extraído	1,48	1,58	1,36
50-70 TQSuperior	85	2,02	1,84	1,59
	105	2,24	1,97	1,65

	125	2,40	2,09	1,70
	extraído	3,29	2,72	2,05
30/45 CCR	85*	-	-	-
	105	1,58	1,48	1,35
	125	1,81	1,71	1,52
	extraído	3,00	2,56	2,08

*não houve amostra suficiente para realização do envelhecimento neste tempo

A Tabela 41 mostra os ordenamentos dos materiais, assumindo que os materiais menos sensíveis ao envelhecimento são os que ocupam as primeiras posições no ordenamento. Foram feitos ordenamentos separados em função da temperatura de ensaio e do tempo de permanência no RTFO. Depreende-se do ordenamento que nenhum dos tempos de permanência no RTFO e nenhuma das temperaturas de ensaio geram ordenamentos similares aos obtidos para os materiais recuperados. Observa-se também que, dentre os materiais envelhecidos no laboratório, o CAP 50/70 TQ Inferior é o que se apresenta menos sensível ao envelhecimento a curto prazo e que o CAP 50/70 TQ Superior é o que se apresenta mais sensível ao envelhecimento a curto prazo. O ordenamento dos índices de viscosidade dos asfaltos recuperados também indica o 50/70 TQ Inferior como o menos sensível ao envelhecimento o CAP 50/70 TQ Superior como o mais sensível ao envelhecimento a curto prazo. Ainda que o CAP 30/45 CCR recuperado figure na última posição do ordenamento na temperatura de 175°C, seu posicionamento no ordenamento é muito próximo do obtido para o 50/70 TQ Superior, o que permite afirmar que ambos compartilham a última posição.

Tabela 41. Ordenamento dos materiais em função dos índices de viscosidade

135°C		150°C		177°C	
asfaltos recuperados					
50/70 TQInferior	1,48	50/70 TQInferior	1,58	50/70 TQInferior	1,36
50/70 Helvio Basso	1,81	50/70 Helvio Basso	1,72	50/70 Helvio Basso	1,44
50/70 Roraima	1,92	50-70 UFCG	1,77	50/70 Roraima	1,56
50-70 UFCG	1,93	50/70 Roraima	1,78	50-70 UFCG	1,60
30-45 CCR	3,00	30-45 CCR	2,56	50/70 TQSuperior	2,05
50/70 TQSuperior	3,29	50/70 TQSuperior	2,72	30-45 CCR	2,08
RTFOT 85 min					
50/70 TQInferior	1,08	50/70 TQInferior	1,18	50/70 TQInferior	1,12
50-70 UFCG	1,40	50-70 UFCG	1,35	50/70 Helvio Basso	1,25
50/70 Helvio Basso	1,50	50/70 Roraima	1,42	50-70 UFCG	1,26
50/70 Roraima	1,50	50/70 Helvio Basso	1,44	50/70 Roraima	1,32

50/70 TQSuperior	2,02	50/70 TQSuperior	1,84	50/70 TQSuperior	1,59
RTFOT 105 min					
50/70 TQInferior	1,14	50/70 TQInferior	1,25	50/70 TQInferior	1,18
30-45 CCR	1,58	30-45 CCR	1,48	30-45 CCR	1,35
50/70 Roraima	1,59	50/70 Roraima	1,51	50/70 Roraima	1,35
50-70 UFCG	1,62	50-70 UFCG	1,52	50-70 UFCG	1,36
50/70 Helvio Basso	1,67	50/70 Helvio Basso	1,60	50/70 Helvio Basso	1,36
50/70 TQSuperior	2,24	50/70 TQSuperior	1,97	50/70 TQSuperior	1,65
RTFOT 125 min					
50/70 TQInferior	1,19	50/70 TQInferior	1,31	50/70 TQInferior	1,18
50-70 UFCG	1,61	50-70 UFCG	1,53	50-70 UFCG	1,35
50/70 Roraima	1,75	50/70 Roraima	1,62	50/70 Roraima	1,43
30-45 CCR	1,81	30-45 CCR	1,71	30-45 CCR	1,52
50/70 Helvio Basso	2,12	50/70 Helvio Basso	1,95	50/70 Helvio Basso	1,58
50/70 TQSuperior	2,40	50/70 TQSuperior	2,09	50/70 TQSuperior	1,70

Quando se comparam os índices de envelhecimento obtidos para os asfaltos recuperados com os teores de asfalto empregados na preparação das misturas (Tabela 42, ordenada em ordem decrescente do teor de asfalto), nota-se claramente que o teor de asfalto empregado na composição das misturas é um fator determinante sobre o nível de envelhecimento sofrido pelo asfalto. Nota-se que, em geral, as misturas mais ricas em asfalto apresentam menores incrementos de viscosidade, o que se deve à ocorrência de filmes asfálticos mais espessos. Esta relação não é precisamente direta, em virtude da influência de outros fatores, como a absorção de asfalto pelo agregado mineral e as diferentes sensibilidades dos asfaltos ao envelhecimento.

Tabela 42. Ordenação dos teores de asfalto empregados na preparação das misturas asfálticas

mistura asfáltica	teor de asfalto (%)
50-70 Roraima	6,15
50-70 Helvio Basso	5,90
50-70 TQ Inferior	5,85
50-70 UFCG	5,60
50-70TQ Superior	5,39
30/45 CCR	4,90

4.5 ÍNDICES REOLÓGICOS BASEADOS NOS RESULTADOS DA ETAPA 2

A Tabela 43 apresenta os valores dos índices reológicos w_0 , R e G-R dos asfaltos extraídos e das amostras envelhecidas em diferentes tempos no RTFOT, bem como dos asfaltos virgens. A frequência de transição e o parâmetro R foram obtidos das curvas-mestre geradas na temperatura de referência de 25°C, ao passo que o parâmetro G-R, por definição, deve ser obtido com base nas curvas-mestre geradas a 15°C. A Figura 65 mostra o espaço Black e a Figura 66 mostra o gráfico dos valores de frequência de transição versus parâmetro R.

A redução da frequência de transição reflete aumento do nível de envelhecimento, o que é visível em todas as amostras envelhecidas em laboratório, à exceção do CAP 50/70 TQInferior, cujo material virgem apresenta um valor inferior ao obtido para as amostras envelhecidas a 85 e a 105 min, e do CAP 50/70 UFCG, que apresenta uma frequência de transição a 125 min maior que a obtida nos tempos de 85 e 105 min. Os asfaltos recuperados, por terem se mostrado, em sua maioria, mais envelhecidos que os asfaltos envelhecidos em laboratório, via de regra apresentam as menores frequências de transição, à exceção do CAP 50/70 Replan. O CAP 50/70 HBasso recuperado também é uma exceção à esta regra, por se tratar de um material cujo tempo equivalente de exposição no RTFO está entre 105 e 125 min. Os valores obtidos variam na faixa de 1 a 851, o que é equivalente ao observado na literatura (Jacques et al., 2016) para asfaltos usinados com diferentes tempos de permanência no silo de estocagem.

A maioria dos materiais apresenta uma queda gradual da frequência de transição em função do aumento do nível de envelhecimento, conforme se esperaria, no entanto, o CAP 50/70 TQSuperior chama a atenção pela queda brusca da frequência de transição quando se comparam o material virgem com os envelhecidos. Este asfalto se mostrou altamente sensível ao envelhecimento à luz de outros índices de envelhecimento analisados anteriormente e os resultados da frequência de transição reforçam esta constatação.

Já em relação ao parâmetro R, a tendência é de aumento deste parâmetro com o aumento do nível de envelhecimento. Via de regra, o aumento do tempo de permanência no RTFO leva ao aumento do parâmetro R, à exceção do CAP 50/70 UFCG e do CAP 50/70 TQSuperior, em que o aumento do tempo de 105 para 125 não provoca aumento do parâmetro, e sim diminuição a níveis similares aos obtidos a 85 min.

Tabela 43. Parâmetros reológicos associados aos diferentes níveis de envelhecimento

grau de envelhecimento	R (25°C)	Freq. de transição (Hz) (25°C)	G*(Pa) (15°C)	δ(gaus) (15°C)	G-R (Pa) (15°C)
50-70 UFCG					
virgem	1,26	223,7	20.176	84,7	125,4
85 min	1,33	105,7	54.573	80,0	0,7
105 min	1,56	57,9	70.338	78,2	176,0
125 min	1,30	107,2	51.116	80,2	0,1
recuperado	1,65	22,2	135.207	73,3	32,5
50-70 Replan					
85 min	1,54	24,5	246.892	71,7	312,4
105 min	1,71	16,7	240.042	71,4	119,5
recuperado	1,82	19,5	278.183	63,9	68,6
50-70 Roraima					
virgem	1,37	399,0	42.410	78,5	755,7
85 min	1,48	308,0	63.332	73,5	9,1
105 min	1,51	270,1	71.916	73,0	52,2
125 min	1,54	208,6	82.690	71,0	6,0
recuperado	1,51	151,6	117.178	68,7	280,1
50-70 Helvio Basso					
virgem	1,70	162,4	76.875	67,5	0,0
85 min	1,72	109,7	103.585	61,8	32,7
105 min	1,76	65,8	131.810	61,0	12,4
125 min	2,30	4,1	421.580	51,4	87,0
recuperado	2,07	20,6	185.461	56,3	664,2
50-70 TQInferior					
virgem	1,26	506,4	31.657	80,4	2,6
85 min	1,42	768,1	60.795	71,7	80,8
105 min	1,42	702,8	40.427	71,2	11,2
125 min	1,56	410,3	46.467	71,5	32,2
recuperado	1,56	123,2	134.208	66,9	65,8
50-70 TQSuperior					
virgem	1,46	850,8	38.607	71,3	13,9
85 min	1,87	21,7	187.734	59,0	154,5
105 min	2,03	21,7	200.888	58,4	16,0
125 min	1,94	14,9	206.551	57,7	46,5
recuperado	2,31	1,3	425.824	50,7	819,5

30-45 Replan					
105 min	1,37	167,0	97.235	75,0	224,5
125 min	1,45	107,8	132.527	72,4	1386,8
recuperado	2,21	3,5	444.824	52,9	738,0

Nos casos em que se verificou um nível de envelhecimento em usina superior ao obtido com a exposição do material no RTFO a 125 min, o parâmetro R se mostrou maior que os valores obtidos a 125 min, exceto para o CAP 50/70 Roraima (1,54 para o material envelhecido a 125 min e 1,51 para o asfalto recuperado) e para o CAP 50/70 TQInferior (1,56 para o material envelhecido a 125 min quanto para o asfalto recuperado. Os valores obtidos para o 50/70 Hélio Basso não se enquadram nas exceções, uma vez que se observou que o envelhecido em usina é equivalente ao um tempo no RTFO entre 105 e 125 min. Os valores encontrados variam na faixa de 1,26 a 2,30, o que é equivalente ao observado na literatura (JACQUES et al., 2016) para asfaltos usinados com diferentes tempos de permanência no silo de estocagem.

Quando se observam os valores de G^* e de delta obtidos a 15°C na frequência de 0,005 Hz, nota-se que a tendência geral é de aumento dos valores de G^* e redução dos valores de δ à medida que aumenta o nível de envelhecimento, com um pequeno número de exceções, em particular o CAP 50/70 UFCG e o CAP 50/70 T.Q. Inferior. Via de regra, os valores de G^* dos asfaltos recuperados são superiores aos dos materiais envelhecidos no RTFO a 125 min e os valores de delta dos asfaltos recuperados são inferiores aos obtidos para os asfaltos recuperados – o que é de se esperar. Diferentemente do esperado, não se observa tendência clara nos valores obtidos para o parâmetro G-R e não há razão aparente para isto. Como dito anteriormente, se veem tendências globais nos valores de G^* e de delta, em função do nível de envelhecimento, no entanto, quando tais dados são empregados na equação de cálculo do parâmetro G-R, nenhuma tendência clara é observada.

O espaço Black (Figura 65) e o gráfico da frequência de transição versus parâmetro R (Figura 66) mostram que as amostras de um mesmo material se agrupam de tal maneira a formar tendências lineares acompanhando as flechas indicadas nestas Figuras. A Figura 65 mostra que a tendência geral é de aumento dos valores de G^* e redução dos valores de delta com o aumento do nível de envelhecimento sofrido pelas amostras. Já a Figura 66 mostra que a tendência geral é de diminuição da frequência de

transição acompanhada do aumento do parâmetro R. Pela disposição dos pontos nestas Figuras, não é possível identificar diretamente tendências claras que indiquem maior ou menor sensibilidade dos materiais avaliados ao envelhecimento.

Figura 65. Espaço Black dos asfaltos em diferentes níveis de envelhecimento

Figura 66. Frequência de transição versus parâmetro R

4.5 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) PARA AS AMOSTRAS DA ETAPA 2

De modo análogo ao que ocorreu na etapa 1, as amostras dos sete ligantes recuperados foram submetidas ao FTIR no Laboratório de Espectroscopia no IV do Instituto de Química do Campus da UNESP em Araraquara-SP, através o equipamento Vertex 70, com módulo ATR em diamante. Para fins de comparação, amostras envelhecidas a 85 minutos no RTFO dos mesmos ligantes foram misturadas com uma pequena quantidade de percloroetileno e submetidas ao FTIR. Desta forma, foi possível verificar se o processo de eliminação de solvente residual resultante do processo de extração foi bem sucedido para cada ligante.

A análise comprovou a similaridade entre os espectros das amostras recuperadas e das amostras envelhecidas no RTFOT, comprovando que as amostras estariam livres de percloroetileno. Os Espectros de Infravermelho para os CAPs extraídos 50-70 UFCG, 50-70 REPLAN, 50-70 Roraima, 50-70 Helvio Basso, 50-70 TQ Inferior, 50-70 TQ Superior e 30-45 REPLAN estão apresentados no Anexo 2.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho teve por objetivo comparar o envelhecimento real a curto prazo de sete ligantes asfálticos recuperados com o envelhecimento simulado na estufa de filme rotativo (RTFO), de modo a verificar se o protocolo do RTFOT é efetivo em simular o envelhecimento real ao qual o ligante asfáltico está sujeito durante a construção das camadas asfálticas.

Para tanto, o experimento foi dividido em duas partes: (i) a primeira, relativa à calibração do processo de evaporação para cada ligante, tendo em vista o problema da presença de solvente residual nas amostras recuperadas pela máquina extratora, e (ii) a segunda, relativa à extração, eliminação de solvente e realização dos ensaios MSCR, viscosidade rotacional e varreduras de frequência para construção das curvas-mestre, empregando as amostras recuperadas e as amostras envelhecidas em tempos diferentes no RTFOT. Os resultados do ensaio MSCR e de viscosidade rotacional foram empregados para estimar o tempo no RTFOT necessário para atingir o mesmo nível de envelhecimento sofrido pelos materiais usinados.

5.1 CONTRIBUIÇÕES À ÁREA DE PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA

Em termos de avanço científico, os resultados deste estudo representam uma contribuição nos seguintes aspectos:

- elaboração do procedimento de extração de ligantes asfálticos de massas asfálticas usinadas empregando a extratora *Asphaltanalysator* da Infratest;
- elaboração e validação do procedimento de evaporação e eliminação de solvente residual decorrente do processo de extração, desde a calibração com amostras envelhecidas a curto prazo em laboratório, até a aplicação em amostras de mesma origem envelhecidas na usinagem e recuperadas pela máquina extratora;
- sistematização do procedimento de extração, evaporação e preparo de amostras recuperadas para realização de ensaios reológicos;
- sistematização do procedimento de comparação entre amostras que sofreram envelhecimento real a curto prazo e amostras submetidas à simulação do envelhecimento via RTFOT;

- utilização do FTIR como ferramenta de validação do processo de evaporação, ou seja, na verificação da total eliminação de solvente residual em amostras de ligantes asfálticos recuperadas;
- levantamento de evidências sobre a inadequação do ensaio na estufa de filme fino rotativo (RTFOT), no seu formato padrão, para a simulação do envelhecimento a curto prazo, tendo em vista a diferença observada entre os resultados dos ensaios realizados nas amostras submetidas ao RTFOT e nas amostras recuperadas.

5.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos resultados deu origem às seguintes evidências acerca do estudo comparativo entre ligantes asfálticos usinados recuperados pela máquina extratora e ligantes da mesma origem envelhecidos em tempos diferentes no RTFOT:

- na análise comparativa baseada nos valores de J_{nr} obtidos nos ensaios MSCR, dos sete ligantes asfálticos recuperados, seis deles tiveram seus tempos equivalentes de envelhecimento maiores que os três tempos de envelhecimento simulados no RTFOT (85, 105 e 125 minutos); apenas o CAP 50-70 Helvio Basso apresentou tempo de envelhecimento entre 105 e 125 minutos, ainda assim superior ao tempo normativo de 85 minutos estabelecido para o RTFOT;
- na análise comparativa dos valores de viscosidade rotacional, dos sete ligantes asfálticos recuperados na máquina extratora, assim como já observado na análise baseada nos valores de J_{nr} , seis delas tiveram seus tempos equivalentes de envelhecimento maiores que os três tempos de envelhecimento simulados no RTFOT (85, 105 e 125 minutos) – novamente, apenas o CAP 50-70 Helvio Basso apresentou tempo de envelhecimento entre 105 e 125 minutos, mais uma vez superior ao tempo normativo de 85 minutos estabelecido para o RTFOT;
- apenas os CAPs 50-70 Replan e Helvio Basso apresentaram tempos de envelhecimento estimados próximos nos ensaios MSCR e viscosidade rotacional; os demais ligantes apresentaram diferenças consideráveis entre os tempos estimados com base nos valores de J_{nr} e de viscosidade, sendo obtidos tempos de envelhecimento maiores quando a estimativa era feita com base nos valores de viscosidade – isto pode ser interpretado com um indício de que a viscosidade não é um parâmetro adequado para a quantificação do grau de envelhecimento de amostras recuperadas; e

- os sete ligantes apresentaram envelhecimento real maior que envelhecimento simulado no RTFOT em tempo normativo, isto é, 85 minutos, indicando que o ensaio de simulação do envelhecimento em estufa de filme fino rotativo não representa com precisão o que ocorre atualmente ao longo das etapas de construção de uma camada asfáltica.

Com base nas evidências acima apontadas, conclui-se que o envelhecimento real está sendo **subestimado** pela simulação via RTFOT, no seu procedimento padrão, e isto levanta duas hipóteses:

1. o processo de usinagem está envolvendo temperaturas muito altas ou tempos muito longos de exposição do ligante asfáltico aos fatores causadores do envelhecimento, seja por má condução dos procedimentos por parte dos operadores ou de forma proposital para melhorar a trabalhabilidade do material e garanti-la mesmo para tempos de transporte e lançamento alto; e
2. apesar do processo de eliminação de solvente residual ter tido sucesso, existe a possibilidade da composição química do ligante asfáltico sofrer reações com a presença de percloroetileno e ter sua composição estrutural alterada; no entanto, é de se esperar que a presença de solvente reduza a consistência do ligante, e não o contrário, como foi visto com as amostras recuperadas, todas mais rígidas que as amostras de mesma origem envelhecidas via RTFOT.

Entre as principais dificuldades enfrentadas neste trabalho, e que podem ocorrer em tentativas futuras de reprodução deste experimento, podem-se citar:

- A reprodução imprecisa dos processos de evaporação previamente calibrados pode não garantir a eliminação integral do solvente residual, o que requer grande atenção no ajuste das condições de funcionamento dos equipamentos envolvidos nos procedimentos;
- o CAP 30-45 Replan apresentou o maior tempo de envelhecimento entre os sete materiais estudados na análise baseada nos valores de J_{nr} , e o segundo maior tempo na análise baseada nos valores de viscosidade rotacional; soma-se isto ao fato dele não ter tido resultados satisfatórios no processo de calibração na etapa 1, evidenciando a necessidade de um novo estudo com outro tipo de ligante 30-45; e

- devido à limitação do modelo da máquina disponível no Laboratório de Estradas da EESC/USP não aceitar asfaltos com adições de borracha ou com quantidade excessiva de finos, deve-se tomar extremo cuidado com a escolha e o preparo das amostras inseridas no equipamento, além de jamais exceder o limite de 3,5 kg no tambor de lavagem, conforme recomendado pelo fabricante. A desatenção com estes detalhes podem acarretar em danos à máquina, como entupimentos, superaquecimento e corrosão nas paredes internas do extrator.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- recomenda-se a realização do ensaio SARA a fim de verificar a distribuição de parcelas entre os quatro agrupamentos que foram o ligante asfáltico – isto, somado aos resultados de ensaio FTIR, reforçaria a evidência da eficiência dos procedimentos de evaporação de percloroetileno residual.
- em virtude dos tempos equivalentes de envelhecimento de seis das sete amostras serem superiores a 125 minutos no RTFO, sugere-se envelhecer amostras de ligantes virgens nos tempos superiores de 150 e 175 minutos, e realizar os ensaios MSCR e de viscosidade rotacional, além das varreduras de frequência para construção de curvas-mestre – isto pode refinar o cálculo de envelhecimento equivalente para as amostras recuperadas, tendo-se em vista que os tempos calculados neste trabalho foram obtidos por meio de extrapolações lineares que podem não refletir com exatidão o comportamento de amostras envelhecidas a tempos superiores a 125 minutos;
- reproduzir este experimento com outras amostras de ligantes 30-45, bem como asfaltos modificados, para estender a validade do estudo com ligantes recuperados a uma variedade maior de materiais; e
- verificar a possibilidade de calibrar e realizar este experimento com solventes de evaporação mais fácil, como o tolueno, a fim de minimizar qualquer efeito do solvente na alteração da composição dos ligantes recuperados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N.H. An alternative protocol to artificially simulate short-term ageing of binders for selected regional condition. **Construction and Building Materials**, 161, pp.654-664, 2018.

ANDERSON, D.A. et al. Binder characterization and evaluation: physical characterization. **SHRP-A-369**, Washington, D.C., Strategic Highway Research Program, National Research Council, 491 p, Apr. 1994.

ANDERSON, D.A., BONAQUIST, R. Investigation of Short-Term Laboratory Aging of Neat and Modified Asphalt Binders. **National Cooperative Highway Research Program Report (NCHRP Report)**, Transportation Research Board, National Resarch Council, Washington, D.C., vol. 709, 77 p., 2012.

ANDERSON, M. et al. (2011). Evaluation of the relationship between asphalt binder properties and non-load related cracking. **Association of Asphalt Paving Technologists**, v.80, p.615–661.

APOSTOLIDIS, P. et al. Synthesis of Asphalt Binder Aging and the State-of-the-Art of Anti-Aging Technologies. **Transportation Research Record**, 2633, pp.147-153, 2017.

ASPHALT INSTITUTE. Implementation of the multiple stress creep recovery test and specification. **Asphalt Institute Technical Advisory Committee**, Federal Highway Administration. 2010a.

AIREY, G.D., BROWN, S.F. Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens Proceedings. **Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT)**, vol. 67, pp.66-87, 1998.

BAHIA, H.U. et al. Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design. **National Cooperative Highway Research Program Report (NCHRP Report)**, Transportation Research Board, National Resarch Council, Washington, D.C., vol. 459, pp.11-53, 2001.

BAHIA, H.U., ANDERSON, D.A. Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, White Bear Lake, v. 62, pp.93-130, 1995.

BELL, C.A.; SOSNOVSKE, D. Aging: Binder Validation. **SHRP-A-384**, Strategic Highway Research Program, National Research Council. Washington, D.C. 66 p, 1994.

BELL, C.A.; WIEDER, A.J.; FELLIN, M.J. (1994). Laboratory Aging of Asphalt-Aggregate Mixtures: Field Validation. **SHRP-A-390**, Strategic Highway Research Program, National Research Council. Washington, D.C. 142 p, 1994.

BERNUCCI, L.B. et al. **Pavimentação Asfáltica**: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: PETROBRÁS: ABEDA, 116p, 2008.

BOSSINGAULT, M. On the Constitution of Bitumens. **The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science**, London, vol. 9, pp.487-488, Dec. 1836.

CHEN, A. et al. Research on the aging and rejuvenation mechanisms of asphalt using atomic force microscopy. **Construction and Building Materials**, vol. 167, pp.177-184, 2018.

CHRISTENSEN, D.W.; ANDERSON, D.A. (1992). Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements. **Association of Asphalt Paving Technologists**, v.61, p.67–116.

CUNHA, M.B., ZEGARRA, J.E., FERNANDES Jr, J.L. Revisão da Seleção do Grau de Desempenho (PG) de Ligantes Asfálticos por Estado no Brasil. In: Anais do 21º Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino e Transportes, ANPET, Rio de Janeiro, 2007.

DOMINGOS, M.D.I. **Caracterização do comportamento fluência-recuperação de ligantes asfálticos modificados virgens e envelhecidos**. 2011. 300 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Dezembro, 2011.

DOMINGOS, M.D.I. et al. Viscosidade rotacional de ligantes asfálticos modificados de mesmo grau de desempenho. **Transportes**, vol.20, n.2, pp.15-22, 2012.

DOMINGOS, M.D.I., FAXINA, A.L. Ensaios MSCR segundo as normas ASTM D7405-10a e AASHTO T350-14: um estudo de caso envolvendo ligantes asfálticos modificados. **Transportes**, vol.24, n.3, pp.38-47, 2016.

DONDI, G. et al. Evaluation of different short term aging procedures with neat, warm and modified binders. **Construction and Building Materials**, vol. 106, pp.282-289, 2016.

DURRIEU, F., FARCAS, F., MOUILLET, V. The Influence of UV aging of a Styrene/Butadiene/Styrene modified bitumen: Comparison between laboratory and on site aging. **Fuel**. Vol. 86, pp.1446-1451, 2007.

FARCAS, F. Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route. **LPC Research report**, Paris, CR21, 1998.

FAXINA A. L. (2006). **Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha**. 2006. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Dezembro, 2006.

FERNÁNDEZ-GÓMEZ, W.D., QUINTANA, H.R., LIZCANO, F.R. A review of asphalt and asphalt mixture aging. **Ingeniería e Investigación**, vol. 33, no. 1, pp.5-12, 2013.

GIAVARINI, C. et al. Macrostructure and rheological properties of chemically modified residues and bitumens. **Energy and Fuels**, vol. 14, pp.495-502, 2000.

GLOVER, C.J. et al. (2005). Development of a new method for assessing asphalt binder durability with field evaluation. **FHWA/ TX-05/1872-2**, Texas Transportation Institute, College Station, 2005.

HOFKO, B. et al. Effect of short-term ageing temperature on bitumen properties. **Road Materials and Pavement Design**, vol. 18, pp.108-117, 2017.

HOU, H. et al. Investigation on the pavement performance of asphalt mixture based on predicted dynamic modulus. **Construction and Building Materials**, vol. 106, pp.11-17, 2016.

HOU, X. et al. Identification of asphalt aging characterization by spectrophotometry technique. **Fuel**, vol. 226, pp.230-239, 2018.

JACQUES, C. et al. Effect of silo storage time on the characteristics of virgin and RAP asphalt mixtures. **Transportation Research Record**, vol. 2573, pp. 76-85, 2016.

LAU, C.K. et al. Reaction Rates and Hardening Susceptibilities as Determined from Pressure Oxygen Vessel Aging of Asphalts. **Transportation Research Record**, vol. 1342, pp. 50-57, 1992.

LEE, S. et al. Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests. **Construction and Building Materials**, vol. 22, pp.2220-2223, 2008.

LESUEUR, Didier. The colloidal structure of bitumenn: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitmuen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol. 145, pp. 42-82, 2009.

LI, X. et al. Evaluation of Field Aging Effects on Asphalt Binder Properties. **Road Materials and Pavement Design**, vol. 7/2, pp.57-73, 2006.

LIU, F. et al. Predict the rheological properties of aged asphalt binders using a universal kinetic model. **Construction and Building Materials**, vol. 195, pp.283-291, 2019.

LING, M. et al. Time-temperature-aging-depth shift functions for dynamic modulus master curves of asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, vol. 157, pp.943-951, 2017.

LOPES, M. da Mota et al. Characterization of aging processes on the asphalt mixture surface. In: 2nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS ET ENVIRONNEMENT, **Transportation Research Board of The National Academies**, France, 10p, Oct. 2012.

LU, X., TALON, Y., REDELIUS, P. Aging of bituminous binders – Laboratory tests and field data. In: THE 4th EURASPHALT AND EUROBITUME CONGRESS, 2008, **European Asphalt Pavement Association (EAPA) & European Bitumen Association (Eurobitume)**, Copenhagen, 12 p, 2008.

MOGAWER, W. et al. (2015). Investigating the aging mitigation capabilities of rejuvenators in high RAP mixtures using Black space diagrams, binder rheology and mixture tests. **Association of Asphalt Paving Technologists**, v.84, p.705–738.

MORILHA JUNIOR, Armando. Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas. 2004. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Maio, 2004.

MORTAZAVI, M., MOULTHROP, J.S. The SHRP Materials Reference Library. **SHRP-A-646**, Washington, D.C., Strategic Highway Research Program, National Research Council, 491 p, May 1993.

MULLER, J., JENKINS, K.J. The use of an extended rolling thin film ageing method as an alternative to the pressurised ageing vessel method in the determination of bitumen durability. In: CAPSA 11: **10th Conference on Asphalt Pavements for Southern Africa: Roads of the future**, KwaZulu Natal, 14p, 2011.

NASCIMENTO, T.C.B. **Efeito dos envelhecimentos termo-oxidativo e foto-oxidativo sobre propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados**. 2015. 216 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Novembro, 2015.

PAMPLONA, T.F. **Efeito da adição de ácido polifosfórico em ligantes asfálticos de diferentes fontes**. 2013. 166 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Março, 2013.

PEDROZA, O.J.O. et al. Caracterização por Espectroscopia no infravermelho do terpolímero de estireno/ácido acrílico/ n-octadecilacrilamida. In: 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, **Associação Brasileira de Polímeros - ABPol**, Campina Grande-PB, 8 p, 2007.

POULIKAKOS, L.D. et al. Impact of temperature on short- and long-term aging of asphalt binders. **RILEM Technical Letters**, vol. 1, pp.6-9, 2016.

QU, X. et al. Study on the effect of aging on physical properties of asphalt binder from a microscale perspective. **Construction and Building Materials**, vol. 187, pp.718-729, 2018.

READ, J.; WHITEOAK, D. **The Shell Bitumen Handbook**. Shell Bitumen. Inglaterra, 5a edição, 460 p., 2003.

RICHARDSON, C. **The Modern Asphalt Pavement**. New York: Wiley. 2a edição, 629p, 1910.

ROWE, G.M. (2011). Prepared Discussion, artigo da AAPT por Anderson, M. et al.: Evaluation of the relationship between asphalt binder properties and non-load related cracking. **Association of Asphalt Paving Technologists**, v.80, p.649–662.

ROWE, G.M. et al. (2014). The influence of binder rheology on the cracking of asphalt mixes on airport and highway projects. **Journal of Testing and Evaluation**, v.42, n.5, p.1063-1072.

SHALABY, A. Modeling short-term aging of asphalt binders using the rolling thin film oven test. **Canadian Journal of Civil Engineering**, vol. 29, pp.135-144, 2002.

SMESNIK, M., TSCHERNUTTER, P., HOFKO, B. Laboratory method to simulate short-term aging of hot mix asphalt in hydraulic engineering. **Construction and Building Materials**, vol. 150, pp.435-441, 2017.

TONIAL, I. A. **Influência do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos**. 2001. 248 p. Tese (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Junho, 2001.

WANG, M., LIU, L. Investigation of microscale aging behaviour of asphalt binders using atomic force microscopy. **Construction and Building Materials**, vol. 135, pp.411-419, 2017.

WU, S. et al. Evaluation of mechanical properties and aging index of 10-year field aged asphalt materials. **Construction and Building Materials**, vol. 155, pp.1158-1167, 2017.

ZHANG, H. et al. Evaluation of aging behaviours of asphalt binders through different rheological indices. **Fuel**, vol. 221, pp. 78-88, 2017

ANEXO I

Amostra 1: CAP 50-70 UFCG RTFOT + 10% percloroetileno em massa
e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 UFCG RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹
(margem de 3 a 5 cm)

FTIR - ETAPA 1
CAP 50-70 REPLAN

Amostra 1: CAP 50-70 REPLAN RTFOT + 10% percloroetileno em massa
e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 REPLAN RTFO 85 min

FTIR - ETAPA 1
CAP 50-70 RORAIMA

Amostra 1: CAP 50-70 RORAIMA RTFOT + 10% percloroetileno em massa e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 RORAIMA RTFO 85 min

FTIR - ETAPA 1
CAP 50-70 H. BASSO

Amostra 1: CAP 50-70 H. BASSO RTFOT + 10% percloroetileno em massa e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 H. BASSO RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹ (margem de 3 a 5 cm)

Amostra 1: CAP 50-70 T.Q. INFERIOR RTFOT + 10% percloroetileno em massa e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 T.Q. INFERIOR RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹ (margem de 3 a 5 cm)

FTIR - ETAPA 1
CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR

Amostra 1: CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR RTFOT + 10% percloroetileno em massa e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹ (margem de 3 a 5 cm)

FTIR - ETAPA 1
CAP 30-45 REPLAN

Amostra 1: CAP 30-45 REPLAN RTFOT + 10% percloroetileno em massa
e após passar pelo processo de evaporação de solvente

Amostra 2: CAP 30-45 REPLAN RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹
(margem de 3 a 5 cm)

ANEXO II

Amostra Extraída 1: CAP 50-70 UFCG extraído e livre do solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 UFCG RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹ (margem de 3 a 5 cm)

FTIR - ETAPA 2
CAP 50-70 REPLAN

Amostra Extraída : CAP 50-70 REPLAN extraído e livre do solvente residual
pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 REPLAN RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹
(margem de 3 a 5 cm)

Amostra Extraída : CAP 50-70 RORAIMA extraído e livre do solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 RORAIMA RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹ (margem de 3 a 5 cm)

FTIR - ETAPA 2
CAP 50-70 HELVIO BASSO

Amostra Extraída : CAP 50-70 H. BASSO extraído e livre do solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 H. BASSO RTFO 85 min

FTIR - ETAPA 2
CAP 50-70 T.Q. INFERIOR

Amostra Extraída: CAP 50-70 T.Q. INFERIOR extraído e livre do solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 T.Q. INFERIOR RTFO 85 min

FTIR - ETAPA 2
CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR

Amostra 1: CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR extraído e livre de solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 50-70 T.Q. SUPERIOR RTFO 85 min

FTIR - ETAPA 2
CAP 30-45 REPLAN

Amostra Extraída : CAP 30-45 REPLAN extraído e livre do solvente residual pelo processo de evaporação calibrado na etapa 1

Amostra 2: CAP 30-45 REPLAN RTFO 85 min

Banda de Caracterização de ligações C-Cl (ligações cloro-carbono): 777 cm⁻¹
(margem de 3 a 5 cm)