UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

MADSON RICARDO EVERTON SANTOS

Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificados

RIO DE JANEIRO
2015

MADSON RICARDO EVERTON SANTOS

Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificados

Dissertação de Mestrado Acadêmico apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Profª. Drª. Cheila Gonçalves Mothé

Co-Orientadora: Profª. Drª. Michelle Gonçalves Mothé

RIO DE JANEIRO

2015

COMPORTAMENTO TÉRMICO, REOLÓGICO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DE LIGANTES ASFÁLTICOS NANOMODIFICADOS

MADSON RICARDO EVERTON SANTOS

Dissertação submetida ao corpo docente da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 22 de Setembro de 2015

Aprovado por:

_____

Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ (presidente da banca)

_____

Profa. Dra. Michelle Gonçalves Mothé – EQ/UFRJ (co-orientadora)

_____

Profa. Dra. Carla Reis de Araujo – EQ/UFRJ

_____

Dra. Leni Figueredo Mathias Leite – CENPES/PETROBRAS

_____

Dra. Maria Elizabeth Ferreira Garcia – COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Everton Santos, Madson Ricardo

Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificados / Madson Ricardo Everton Santos. - Rio de Janeiro, 2015.

xviii, 120 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015.

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé.

Coorientadora: Michelle Gonçalves Mothé.

1. Análise Térmica. 2. Planejamento Experimental. 3. Reologia. 4. Ligantes Asfálticos Modificados. I. Gonçalves Mothé, Cheila , orient. II. Gonçalves Mothé, Michelle, coorient. III. Título.

Aos meus pais, Manoel Alves Santos e Maria José Everton Santos pelos grandes exemplos de fé, ética e humildade. Aos meus irmãos Cristiane Everton Santos e Maxwell Everton Santos, pela reciprocidade de amor fraternal. Sou apenas uma parte de todo este trabalho que sem vocês não haveria se concretizado.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Cheila Gonçalves Mothé pela confiança e pelos ensinamentos transmitidos, que refletiram na realização deste trabalho. Em especial agradeço pelo exemplo de ética e idoneidade. Levarei estes ensinamentos por toda vida.

À Profa. Dra. Michelle Gonçalves Mothé pela valiosa contribuição a quem devo grande parte do aprendizado adquirido durante esses anos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa concedida.

À Petrobras/CENPES pelas amostras de ligantes.

Aos Laboratórios de Reologia Leni Leite e de Análise Térmica Prof. Ivo Giolito, da Escola de Química-UFRJ/RJ.

Aos amigos Larissa Morais Viana, Maurício Perin pela amizade e contribuição para a realização desta Dissertação.

A todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Parte desta dissertação foi apresentada nos seguintes congressos e eventos científicos:

- IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – Serra Negra/SP - 2014

SANTOS, M. R. E.; MOTHÉ, M.G. ; MOTHÉ, C. G. ; PINTO, M. F. ; LEITE, L.F.M. . Avaliação da Adição de Nanoargilas em Ligantes Asfálticos por Análise Térmica e Planejamento Experimental.

- III Congresso Brasileiro de Reologia - Campinas/SP – 2015

SANTOS, M. R. E; MOTHÉ; M. G; LEITE, L. F. M; MOTHÉ, C. G Estudo do Comportamento Reológico de Ligantes Asfáltico Modificados com Nanoargilas, III CBR, 2015

- XXXVII Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Tecnológica, Científica, Artística e Cultural – UFRJ/RJ - 2015

ARAUJO, C.P; LUCCHESI, R. C. Avaliação do Pavimento Asfáltico no Brasil e Caracterização por Análise Térmica. Orientação: MOTHÉ, C. G.; MOTHÉ, M.G.; SANTOS, M. R. E.

RESUMO

Santos, Madson Ricardo Everton. Comportamento Térmico, Reológico e Planejamento Experimental de Ligantes Asfálticos Nanomodificados. Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé e Co-orientadora: Michelle Gonçalves Mothé, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências).

Os ligantes asfálticos são geralmente modificados para melhorar seu desempenho frente às condições de tráfego e aumentar a vida útil do pavimento. Este trabalho tem por objetivo estudar o ligante asfáltico puro (CAP50/60) e avaliar os efeitos da adição de 2 e 4% das montmorilonitas (MMT) Dellite sem envelhecimento (CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D), com envelhecimento em RTFOT (CAP 50/60 2D RT, CAP 50/60 4D RT) e Cloisite (CAP 50/60 2C, CAP 50/60 4C) por meio de propriedades térmicas e reológicas do CAP. A caracterização térmica dos ligantes utilizando as técnicas TG/DTG mostrou um único estágio de decomposição e a amostra CAP 50/60 com 2% de Dellite apresentou-se como a mais estável com T_{onset} igual 380, 400 e 420°C nas razões de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, respectivamente. Foi também estudado a relação entre a razão de aquecimento e o teor de modificador (%MMT) associando os resultados de T_{onset} obtidos pela Termogravimetria com o planejamento experimental. A superfície de resposta indicou que a T_{onset} não foi proporcional à quantidade de MMT adicionada, sendo os maiores valores observados para teores de 2% p/p de MMT. A caracterização reológica dos ligantes foi realizada em testes oscilatórios na faixa de temperatura de 10 a 60°C. Todas as amostras apresentaram temperatura relativa ao *módulo cruzado ou cross over* (ponto em que a resposta do comportamento viscoso se iguala ao do comportamento elástico) na temperatura de 10ºC. No entanto, nas temperaturas de 25, 40 e 60°C, as amostras demonstraram comportamento predominantemente viscoso. O módulo complexo (G*) em função da frequência (Hz), não exibiu diferenças significativas para as amostras CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C em relação ao CAP puro. A adição de 4% de Dellite proporcionou um aumento nos valores do módulo complexo (G*), ($5{,}08.10^5$ Pa), entretanto, a adição de 2% de deste modificador exibiu uma redução nestes valores ($6{,}4.10^4$Pa) sugerindo que este parâmetro não foi proporcional a quantidade de montmorilonita adicionada.

ABSTRACT

Santos, Madson Ricardo Everton. Thermal, Rheological Behavior and Experimental Design of Nanomodified Asphalt Binders. Adviser: Cheila Gonçalves Mothé e Co-adviser: Michelle Gonçalves Mothé, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015. Dissertation (MSc. In Science).

The asphalt binders are usually modified to improve its performance under the traffic conditions and increase the useful time of the pavement. This work aims to study the unmodified asphalt binder (CAP50 / 60) and evaluate the effects of adding 2 and 4% of montmorillonite (MMT) Dellite without aging (CAP 50/60 2D , 4D CAP 50/60), after aging in RTFOT (CAP 2D RT 50/60 , 50/60 CAP 4D RT) and Cloisite (CAP 50/60 2C, 4C CAP 50/60) through thermal and rheological properties. The thermal characterization of asphalt binder using the TG / DTG techniques showed a single stage of decomposition, and the sample CAP 2D 50/60 showed the most stable at T_{onset} of 380, 400 e 420°C at heating rates of 5, 10 and 20°C/min, respectively. It was also studied the relationship between heating rate and the modifier content (% MMT) combining T_{onset} results obtained by thermal analysis experiments with experimental design. The RSM pointed out that T_{onset} was not equivalent to the amount of MMT added, which the highest values were observed at levels of 2% w/w of MMT. The rheological characterization of the asphalt binders was performed on oscillatory tests from temperature range of 10 to 60°C. All samples presented temperature related of crossover modulus (crossover is the point when viscous and elastic material response is equal). However at temperatures of 25, 40 and 60°C, the samples showed purely viscous behavior. However, at temperatures of 25, 40 and 60 ° C, the samples showed prevalence in their viscous properties. The complex modulus (G *) versus frequency (Hz), showed no significant differences for samples 2C 50/60 CAP and CAP 50/60 4C compared to pure CAP. The addition of 4% Dellite provided an increase in the values of complex modulus (G *) ($5{,}08.10^5$ Pa), however, the addition of 2% of this modifier exhibited a reduction in these values ($6{,}4.10^4$ Pa) suggesting that this parameter was not proportional to the amount of montmorillonite added.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADP – Asfalto diluído de petróleo

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CAP – Cimento asfáltico de petróleo

CR – Cura rápida

CM – Cura média

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DSR – Reômetro de cisalhamento dinâmico

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EAP – Emulsão aslfáltica de petróleo

FHWA – *Federal Highway Administration*

G* - Módulo complexo

G’ – Módulo de armazenamento

G’’ – Módulo de perda

IST – Índice de susceptibilidade térmica

LUBNOR – Lubrificantes e derivados de petróleo do Nordeste

LTPP – *Long Term Pavement Perfomance*

MMT – Montmorilonita

REDUC – Refinaria de Duque de Caxias

REFAP S/A – Refinaria Alberto Pasqualini

REGAP – Refinaria Gabriel Passos

REMAN – Refinaria de Manaus

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vagas

REPLAN – Refinaria do Planalto Paulista

REVAP – Refinaria Henrique Lage

RLAM – Refinaria Landulpho Alves

RTFOT - *RollingThin Film Oven Test*

SBS – Copolímero de estireno-butadieno-estireno

SHRP – *Strategic Highway Research Program*

TG – Termogravimetria

T_g – Temperatura de transição vítrea

RSM – *Response surface methodology*

δ – Ângulo de fase

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rede de rodovias federais, estaduais e municipais pavimentadas. 6
Figura 2 - Esquema de processo refino do petróleo e produção do CAP em um estágio, (2A) e dois estágios (2B). 9
Figura 3 - Diagrama de blocos da classificação dos asfaltos segundo DNER 11
Figura 4 - Estruturas químicas propostas das quatro frações betuminosas: saturados, asfaltenos, aromáticos e resinas. 14
Figura 5 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos (2:1) (duas folhas tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alunina). 20
Figura 6 - Esquema da organofuncionalização de uma argila betonita. 20
Figura 7 - Etapas para execução do projeto de pavimentação do tipo asfáltico formado por uma base de brita graduada revestida por uma camada asfáltica. 24
Figura 8 - Trinca isolada do tipo transversal.....27
Figura 9 - Trinca isolada do tipo longitudinal. 27
Figura 10 - Trincas por fadiga interligadas do tipo "couro de jacaré". 28
Figura 11 - Trincas por fadiga interligadas do tipo "bloco". 28
Figura 12 - Deformação permanente, afundamento na trilha de roda. 29
Figura 13 - Deformação permanente, afundamento plástico. 29
Figura 14 – (A) Ondulação, (B) Corrugação e (C) Escorregamento na pavimentação. 30
Figura 15 - Defeito tipo panela ou buraco 30
Figura 16 - Ranking de qualidade das rodovias de alguns da países da América do Sul – 2014. 33
Figura 17 - Classificação das rodovias brasileiras. 33
Figura 18 - Classificação das rodovias por região no Brasil. 34
Figura 19 - Termogravimetria isotérmica. 36
Figura 20 - Comparação das curvas de TG (a) e DTG (b) 37
Figura 21 - Curva típica obtida pela técnica DTA. 38
Figura 22 - Fluxo entre duas placas paralelas.....42
Figura 23 - Diagrama de blocos da classificação dos fluidos reais 43
Figura 24 - Curvas típicas da tensão um função da taxa de cisalhamento para fluidos independentes do tempo. 44

Figura 25 - Esquema de ensaio em um reômetro oscilatório 46
Figura 26 - Representação vetorial das relações entre G*, G', G" e δ 48
Figura 27 – amostras de CAP 50/60 puro e modificados com montmorilonita Dellite e Cloisite. 52
Figura 28 - Equipamento DSC Q600 TA Instruments utilizado nas analises termica das amostras.....53
Figura 29 - Reômetro modelo Bohlin DSR da Malvern Instruments.....53
Figura 30 - Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de montmorilonita Dellite em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C/min.....56
Figura 31 - Figura 30 - Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de montmorilonita Cloisite em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C/min. 57
Figura 32 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....58
Figura 33 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....59
Figura 34 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....60
Figura 35 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....61
Figura 36 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....62
Figura 37 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....63
Figura 38 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.....64
Figura 39 - Sobreposição das curvas TG em razão de aquecimento de 5°C/min. 65
Figura 40 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....67
Figura 41 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....68
Figura 42 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....69

Figura 43 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....70
Figura 44 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....71
Figura 45 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....72
Figura 46 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.....73
Figura 47 - Sobreposição das curvas de TG em razão de aquecimento de 10°C/min. 74
Figura 48 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....76
Figura 49 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....77
Figura 50 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....78
Figura 51 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....79
Figura 52 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....80
Figura 53 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....81
Figura 54 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.....81
Figura 55 - Sobreposição das curvas TG em razão de aquecimento de 20°C/min...82
Figura 56 - Diagrama de Paretto para as amostras CAP50/60 2D, CAP 50/60 2D RT, CAP 50/60 4D e CAP 50/60 4D RT.....84
Figura 57 - Superfície de respostas para amostra CAP 50/60 modificada com montmorilonita Dellite com e sem envelhecimento. 85
Figura 58 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental para as amostras de CAP modificadas com MMT D. 87
Figura 59 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental para as amostras de CAP modificadas com MMT Cloisite. 88

Figura 60 - Superfície de Resposta (A) e Curva de Nível (B) para a amostra CAP modificada com MMT D. 89
Figura 61 - Superfície de Resposta e Curva de Nível para a amostra CAP modificada com MMT C. 89
Figura 62 - G' e G" versus frequência para amostra CAP 50/60 nas temperaturas 10, 25 e 40 e 60°C. 91
Figura 63 - G' e G" versus frequência para amostra CAP 50/60 2D nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C. 91
Figura 64 - G' e G" versus frequência para amostra CAP 50/60 4D nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C. 92
Figura 65 -G' e G" versus frequência para amostra CAP MMT 2C nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C. 93
Figura 66 - G' e G" versus frequência para amostra CAP 50-60 MMT 4C nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C. 93
Figura 67 - Curvas de G* (Pa) em função do log da f (Hz) das amostras de CAP 50/60, CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D, CAP 50/60 2C CAP 50/60 4C a 25°C. 94
Figura 68 - Curva de δ (°) em função de f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 2 e 4% de MMT C e 2 e 4% de MMT D, a 25°C. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação brasileira (Resolução n° 19 da ANP, 11/07/2005) para Cimento Asfáltico de Petróleo. 15
Tabela 2 - Quadro de resumo dos defeitos - classificação e codificação dos defeitos em pavimentos 31
Tabela 3 - Caracterização da amostra de CAP 50/60 49
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas da argila Montmorilonita Dellite 67G 50
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da argila Montmorilonita Cloisite 15A 50
Tabela 6 - Caracterização das amostras de CAP puro e modificadas com MMT. 51
Tabela 7 - Resultados obtidos na TG/DTG em razão de aquecimento de 5°C/min. .66
Tabela 8 - Resultados obtidos na análise térmica em razão de aquecimento de 10°/min. 75
Tabela 9 - Resultados obtidos na análise térmica em razão de aquecimento de 20°C/min. 83
Tabela 10 - Tabela ANOVA para o planejamento exprimental das amostras CAP50/60 2D, CAP 50/60 2D RT, CAP 50/60 4D e CAP 50/60 4D RT 83
Tabela 11 - Tabela ANOVA para o planejamento experimental para o CAP modificado com MMT D. 86
Tabela 12 - Tabela ANOVA para o planejamento experimental para o CAP modificado com MMT C. 87

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 3

3. JUSTIFICATIVA 4

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

4.1 ASFALTO 5

4.2 LIGANTE ASFÁLTICO DE PETRÓLEO 6

4.2.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO 7
4.2.2 TIPOS DE LIGANTES ASFÁLTICOS 10
4.2.3 PROPRIEDADES DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO 13
4.2.4 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS 14
4.2.4.1 Especificações Brasileira 14
4.2.4.2 Especificações Superpave 17
4.2.5 LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO 18
4.2.6.1 Argila Montmorilonita (MMT) 19

4.3 MISTURAS ASFÁLTICAS 22

4.4 PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA 23

4.4.1 DEFEITOS DA SUPERFÍCIE PAVIMENTADA 25

4.4.2 PANORAMA DAS ESTRADAS BRASILEIRAS 32

4.5 ANÁLISE TÉRMICA 34

4.5.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG) 35

4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) 36

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) 37

4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 38

4.6.1 PLANEJAMENTO DE FATORIAL (2^n , 3^n) 39

4.6.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (RSM) 39

4.7 REOLOGIA 40

4.7.1 REOLOGIA E CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS 41

4.7.2 REOLOGIA DE ASFALTOS 45

5. MATERIAIS E MÉTODOS 49

5.1 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS AMOSTRAS 49

5.2 EQUIPAMENTOS 52

5.3 MÉTODOS 52
5.3.1 ANÁLISE TÉRMICA 52
5.3.2 REOLOGIA 53
5.3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 53

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 55

8. SUGESTÕES 98

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 100

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de transporte dos produtos e o crescimento do intercâmbio comercial entre localidades e regiões exigiam a abertura de rotas mais modernas. Com isso, a primeira rodovia pavimentada do Brasil, hoje conhecida como Washington Luís, foi inaugurada em 1928 que ligou a cidade do Rio de Janeiro a Petrópolis. A implantação da indústria automobilística, em meados do século XX, contribuiu para tornar o transporte rodoviário o meio mais utilizado no Brasil [CNT, 2006].

No Brasil, o principal modal é o rodoviário, correspondendo a 96% da matriz no transporte de passageiros e a 61,8% da matriz no transporte de carga, a outra porcentagem é dividida entre os modais sendo: aeroviária, aquaviária, ferroviária e dutoviária [CNT, 2006].

O betume ou asfalto é um material aglutinante de consistência variável, cor pardo-escura ou negra, podendo ocorrer naturalmente em jazidas ou ser obtido pela destilação do petróleo [NAPA, 2015].

O asfalto é muito utilizado em aplicações diversificadas desde agricultura até a indústria. O uso em pavimentação é, sobretudo, um dos mais importantes e um dos mais antigos também, podendo-se ainda, adicionar outros componentes ao asfalto para formar uma mistura com características apropriadas para resistir a condições climáticas adversas [LUCENA, 2005; BERNUCCI *et al*, 2010 e CALVACANTI, 2010].

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um material termossensível utilizado principalmente para aplicação em pavimentos, pois, além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis [PETROBRAS, 2014]. O CAP pode ser produzido de diversas maneiras e sua composição química depende do tipo de petróleo e do processo de refino. Os petróleos utilizados para a produção de asfalto são os de base naftênica, que possuem alto teor de resíduos em apenas um estágio de refino, e os de base intermediária, que sofrem destilação em dois estágios, um a pressão atmosférica e outro a vácuo [LEITE, 1990].

O asfalto passa por condições severas de temperatura e esforços mecânicos desde seu processamento, estocagem, aplicação e uso, surgindo assim, a necessidade de incorporação de materiais capazes de conferir melhorias em suas

propriedades. Assim, o uso de agentes modificadores pode ser justificado pela capacidade de tornar o CAP mais resistente as deformações e proporcionar maior recuperação elástica e melhor comportamento frente à fadiga [PIZZORNO, 2010].

Pesquisas de ligantes asfálticos e modificadores vêm sendo desenvolvidas por anos em países com tecnologia de processamento de petróleo mais consolidada. No Brasil, avanços nesta área de conhecimento são mais recentes apresentando ainda perspectivas consideráveis [LEITE, 1999].

Um pavimento pode ser modificado por polímeros bem como por argilas conferindo ao CAP maior resistência ao afundamento e a deformação térmica, reduzindo os danos por fadiga, e ainda diminuir a susceptibilidade térmica [YILDIRIM 2007].

Algumas técnicas vêm sendo bastante utilizadas para a caracterização e a avaliação de ligantes asfálticos com ou sem modificador. Dentre elas a análise térmica se destaca por utilizar pouca quantidade de amostra, possuir respostas claras e objetivas através de gráficos e também fornece informações relevantes quanto à estabilidade térmica dos ligantes.

O estudo da reologia dos materiais betuminosos tem por objetivo encontrar a relação entre deformação, tensão, tempo de aplicação da carga e temperatura. A investigação dessas propriedades é importante para a compreensão do desempenho do CAP, quando submetido a tensões provenientes do tráfego. . A reologia permite estudar propriedades singulares dos cimentos asfálticos que podem influenciar significativamente no desempenho durante o processo de usinagem, compactação e trabalhabilidade. E ainda existem parâmetros reológicos que se correlacionam muito bem com a resistência a deformação permanente, trincas por fadiga e trincas térmicas que são os principais defeitos dos pavimentos flexíveis [BERNUCCI 2006].

Com a análise térmica e a reologia é possível fazer uma simulação real da ação da temperatura sobre o CAP, e dos esforços contínuos que o pavimento sofre diariamente, diante da ação do tráfego, e obter informações na mudança das características térmicas e mecânicas dos ligantes asfálticos mediante a adição de um modificador.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Estudar o comportamento de ligantes asfálticos modificados por nanoargilas pelas técnicas de análise térmica e reologia, bem como avaliar a influência dessa modificação por planejamento fatorial.

2.2 ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização por análise térmica pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) das amostras de ligantes asfálticos puro e modificados por nanoargilas do tipo Dellite e Cloisite.

- Avaliar por planejamento experimental a influência da adição de nanomodificadores na temperatura de decomposição de ligantes asfálticos provenientes de refinarias brasileiras.

- Comparar o comportamento reológico de ligantes asfálticos puro e modificados, e os efeitos da modificação nas propriedades viscoelásticas do material estudado.

3. JUSTIFICATIVA

O Brasil, embora se apresente como umas das maiores economias do mundo está muito aquém em tanto extensão de vias pavimentadas quanto na qualidade do material asfáltico, se comparado a países da América do Sul como Chile, Argentina e Uruguai [CNT, 2014].

Levando em consideração a importância desempenhada das vias pavimentadas no País, torna-se de grande relevância o desenvolvimento de novas tecnologias para a melhoria da qualidade do asfalto, visando o aumento da vida útil do mesmo, minimizando os custos com manutenção e o aumento da segurança das vias para os usuários.

Apesar dos materiais betuminosos serem utilizados em larga escala e em grande quantidade para a construção de estradas, o comportamento mecânico macroscópico destes materiais depende, em grande parte, da sua microestrutura e de suas propriedades físicas em micro e nano escala [PARTL e FRANCKEN, 1988]. Embora pesquisadores e engenheiros venham explorando por muitos anos o potencial de diversos modificadores, novos esforços têm vislumbrado perspectivas consideráveis no desenvolvimento destes materiais, para melhoraria de suas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas.

Na tecnologia de pavimentação, o estireno-butadieno-estireno (SBS) tem sido utilizado como um modificador em misturas de alto desempenho, sendo, provavelmente, o material modificador mais utilizado [HANYU *et al.,* 2005; CHEN *et al.,* 2006; FU *et al.,* 2007; YILDIRIM 2007). Neste âmbito as argilas, em especial as montmorilonitas, surgem como um material de grande interesse, pois apresentam vantagens por ser um mineral disposto em grande quantidade. Além disso, as montmorilonitas podem ser adicionadas diretamente no material asfáltico [Yu, et al 2007];

Este estudo foi impulsionado pelo objetivo de investigar a interação entre a matriz asfáltica e modificadores inorgânicos. Fez-se necessário o uso de técnicas consolidadas no meio científico para a observação do comportamento térmico e viscoelástico dos ligantes com o intuito de observar as mudanças nas propriedades conferidas ao ligante asfáltico frente à inserção de agentes modificadores.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ASFALTO

O uso do asfalto começa a milhares de anos, e há registro tão antigo quanto a história da civilização. Existem registros que mostram o uso do asfalto na cidade de El Kowm Basin na Síria, no qual o asfalto natural era usado para unir utensílios a pedras e ferramentas para gerar faísca e consequentemente controlar o fogo [LESUEUR, 2009; MOTHÉ, 2009]. Existem também algumas citações na Bíblia Sagrada, como no Livro de Gênesis, onde o betume é usado como impermeabilizante da Arca de Noé. Os materiais asfálticos foram muito utilizados na antiguidade como aglutinante e impermeabilizante, na mumificação pelos egípcios e impermeabilização de reservatórios de água pelos mesopotâmios [IBP, 1999 apud MOTHÉ, 2009].

O primeiro registro do uso de asfalto como um material de construção de estradas foi na Babilônia em torno de 625 a.C, no reinado de Naboppolassar. Em um artigo entitulado "*In A Century of Progress: The History of Hot Mix Asphalt",* publicado pela *National Asphalt Pavement Association* (NAPA) e escrito por Hugh Gillespie em 1992, é citado que uma inscrição em um tijolo registrava a pavimentação da Rua Procissão na Babilônia, com asfalto e tijolo queimado [NAPA, 2015].

Os antigos gregos estavam familiarizados com asfalto e suas propriedades. A palavra vem do grego "asphaltos", que significa "seguro". Os romanos mudaram a palavra para "asphaltus", e utilizaram a substância para selar seus banhos, reservatórios e aquedutos [NAPA, 2014].

Nos Estados Unidos as primeiras misturas betuminosas produzidas foram utilizadas em construção de calçadas e faixas de pedestres no final da década de 1860. Em 1870, um químico belga chamado Edmund J. Desmedt usou pela primeira vez o pavimento asfáltico no país, o projeto de Desmedt foi modelado após um pavimento de asfalto natural, colocado em uma estrada francesa em 1852 [NAPA, 2014].

No Brasil a primeira estrada construída foi em 1560 ligando São Vicente e Piratininga. Mais tarde, em 1860 a Estrada Rodagem União Indústria, hoje parte da BR/040-RJ, a primeira estrada pavimentada com revestimento betuminoso, que substituiu as pedras importadas de Portugal.

Nos últimos anos o Brasil vem investindo no modal rodoviário, possibilitando o crescimento deste setor devido ao aumento de estradas pavimentadas. Dados de 2014 do Sistema Nacional de Viação (SNV), do Ministério dos Transportes, mostram que dos 1,7 milhões de quilômetros de estradas que cortam o Brasil, responsáveis pelos 58% do volume nacional de cargas, apenas 12% estão pavimentadas, os outros 7,6% são vias planejadas, isto é, ainda não saíram do paprel. O balanço realizado pelo SNV mostrou que apenas 2% das vias de rede municipal são asfaltadas, 43,5% para as vias de rede estadual e 54,2% para as de rede federal, como ilustrado na Figura 1.

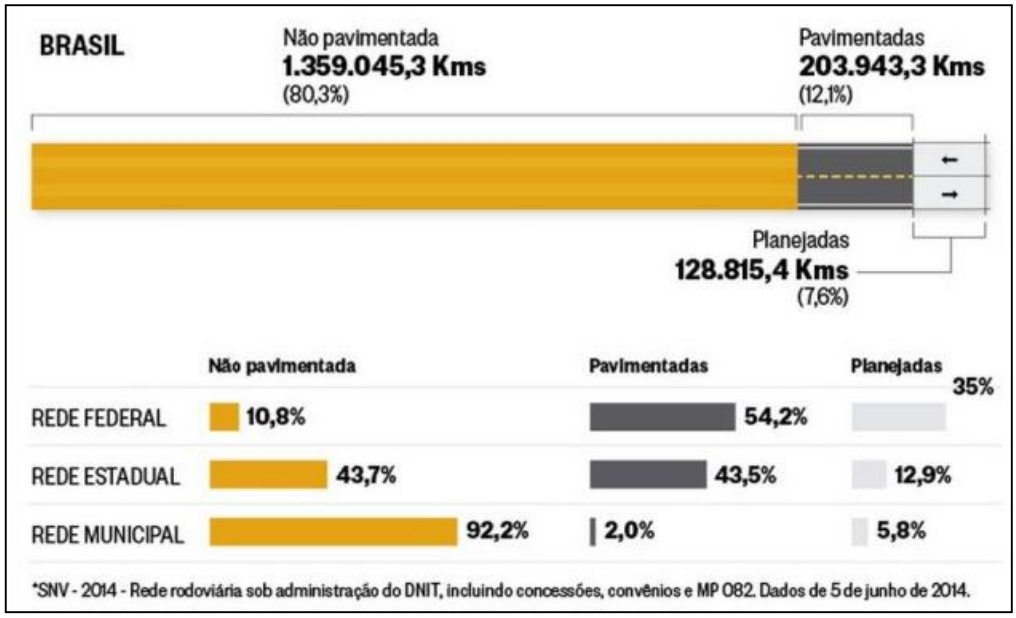


Figura 1 - Rede de rodovias federais, estaduais e municipais pavimentadas.

Fonte: Sistema Nacional de Viação (SNV), Confederação Nacional de Transporte, Conab e Embrapa

Este cenário difere bastante de países como Estados Unidos que apresenta mais de 50% de rodovias pavimentadas [DTEUA, 2009]. A atual situação brasileira reflete principalmente na perda da competitividade do mercado, uma vez que o país utiliza as rodovias como a principal matriz no transporte de carga.

4.2 LIGANTE ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

Segundo o Manual de Asfalto denomina-se asfalto um material de cor marrom escuro ou negro, que pode ocorrer naturalmente na natureza ou pelo processamento

do petróleo, é constituído principalmente por frações de hidrocarbonetos saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos cujas proporções variam dependendo do tipo de petróleo [INSTITUTO DE ASFALTO, 2001].

Caracteriza-se como cimento asfáltico de petróleo (CAP), ou ligante asfáltico, o asfalto que segue especificações estabelecidas para o uso na pavimentação de estradas ou para o uso industrial, podendo ter ou não modificadores adicionados.

O CAP deve apresentar boa coesão e adesão aos agregados, grande resistência ao envelhecimento, susceptibilidade térmica adequada à faixa de utilização de temperatura do pavimento, alta resistência à fadiga e a deformação térmica [LEITE, 1999; MOTHÉ, 2009]. Deve ainda possuir propriedades impermeabilizantes e aglutinantes, ter flexibilidade e estabilidade ao ataque de vários ácidos inorgânicos, sais e álcalis [BR Distribuidora, 2012; BRINGEL *et al.*, 2009, MOTHÉ *et al*., 2011].

O asfalto sendo a fração de maior peso molecular encontrada no petróleo pode ser obtido por dois tipos de processamento, que depende unicamente da disposição do asfalto no petróleo. Para petróleos de base naftênica (petróleo pesado), o processo para a obtenção do ligante asfáltico é pela destilação direta que ocorre em apenas um estágio e a vácuo. Os petróleos intermediários passam por dois estágios de destilação para a obtenção do CAP, um, sob pressão atmosférica e o outro à vácuo. Para petróleos leves é incluída ainda uma terceira etapa, de desasfaltação a propano [BERNUCCI, 2010; LEITE, 1999].

4.2.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO

Segundo Dyke, (1997), os petróleos adequados à produção de cimento asfáltico são os petróleos pesados e intermediários. As etapas de processamento para a obtenção do cimento asfáltico é ilustrado na Figura 2, que traz dois tipos de processamento, um destinado aos petróleos pesados (com um estágio de destilação) e o outro é destinado aos petróleos como menor teor de frações asfálticas (com dois estágios de destilação).

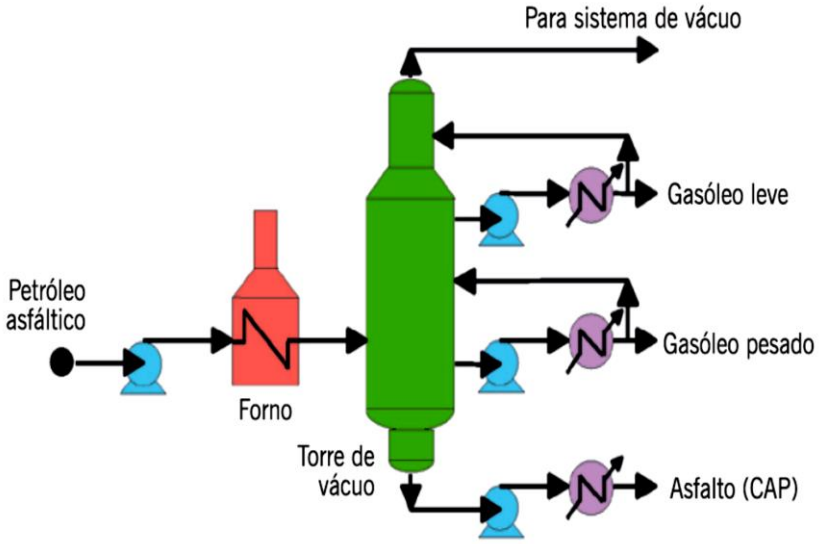
O petróleo bruto é separado em suas várias frações por meio de um processo de destilação. Após a separação, estas frações são posteriormente refinadas em outros produtos que incluem asfalto, parafina, gasolina, nafta, querosene, lubrificante e óleo diesel. Uma vez que o asfalto é a base ou o componente mais pesado do petróleo bruto, não evaporará durante o processo de destilação, sendo então o produto obtido no fundo da torre.

Para petróleos intermediários a primeira etapa no processamento é o fracionamento do óleo por destilação em pressão atmosférica, onde é separado as frações mais leves presentes no óleo bruto. O óleo é previamente aquecido até a temperatura inicial do processo de destilação que varia entre 340 a 385ºC e parcialmente vaporizado, o óleo segue para torre que por diferença de temperatura de vaporização será separado em seus componentes [BERNUCCI, 2010].

Normalmente na torre de destilação atmosférica os produtos obtidos são: o óleo diesel, querosene, nafta pesada e os produtos de topo são vapores de nafta leve e GLP (que são condensados fora da torre e então separados). O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da coluna pode ser denominado de resíduo atmosférico (RAT) que segue para a destilação à vácuo [RPDM, 2005, apud MOTHÉ, 2009].

O resíduo da destilação atmosférica é levado a uma unidade de destilação à vácuo. Esta unidade tem por objetivo a separação do resíduo atmosférico das frações que devido a alta viscosidade, peso e massa molecular não são separados nas condições utilizadas no primeiro processamento, sendo assim necessário trabalhar em pressões menores que a pressão atmosférica (Figura 2B). Os produtos obtidos nesta etapa são: o gasóleo leve (podendo ser misturado ao óleo diesel) e o gasóleo pesado (utilizado como carga para a unidade de craqueamento catalítico) e o asfalto. Nesta unidade não há retirada de produto de topo [RPDM, 2005 apud MOTHÉ, 2009].

2A



2B

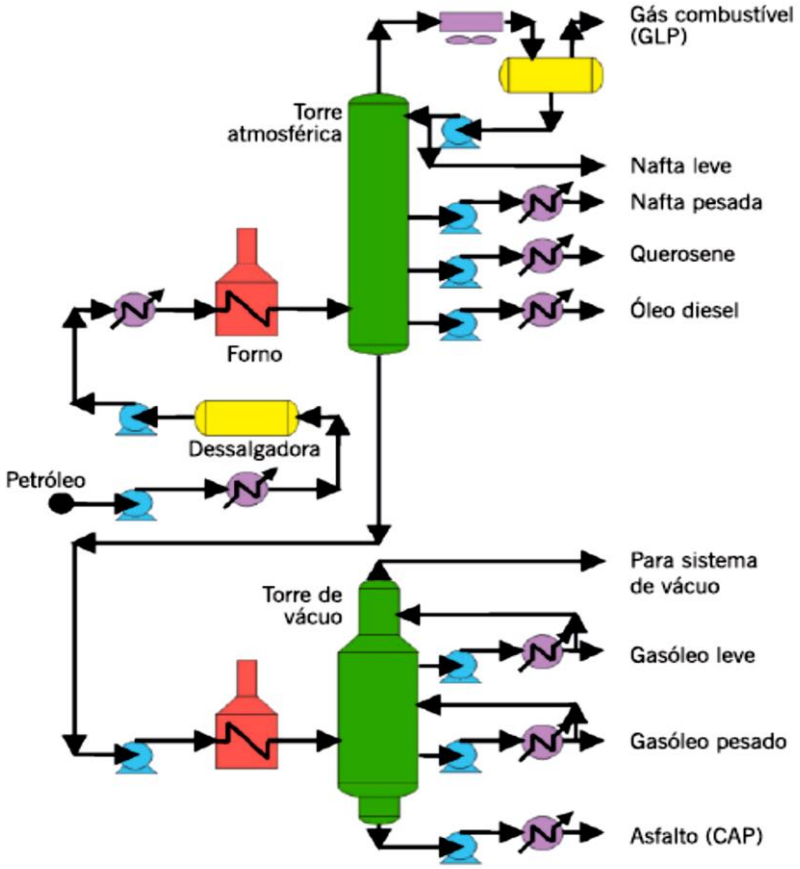


Figura 2 - Esquema de processo refino do petróleo e produção do CAP em um estágio, (2A) e dois estágios (2B).

Fonte: TONAL E BASTOS, 1995 adaptado por BERNUCCI *et al.*, 2010**.**

Atualmente o Brasil conta com onze pólos produtores, sendo quatro em São Paulo e os demais nos estados da Bahia, Ceará, Amazonas, Rio de Janeiro, Minas Gerais, Rio Grande do Sul e uma unidade de industrialização de xisto localizada no Paraná que produz insumos para pavimentação que são utilizados pelos mais diversos segmentos industriais, fábricas de emulsões, asfálticas pertencentes à Petrobras Distribuidora, e o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Américo Leopoldo M. de Mello – CENPES [www.petrobras.com.br, 2015].

A otimização do parque de refino levou também a novos patamares de produção dos derivados utilizados pela indústria brasileira. A produção de asfalto, segundo a Petrobras, foi de 3 milhões de toneladas em 2014, 600 mil toneladas, maior que o obtido em 2013. O crescimento na produção do derivado visou atender a demanda crescente deste mercado. Das unidades produtoras de asfaltos, quatro refinarias responderam por 58,9% da produção de asfalto: REGAP, REPLAN, REDUC E REMAN [www.petrobras.com.br, 2015].

4.2.2 TIPOS DE LIGANTES ASFÁLTICOS

De acordo com a especificação europeia (2000), asfalto é definido como um material à prova d’água, aglutinante, completamente solúvel em tolueno, muito viscoso, altamente viscoso em temperatura ambiente, podendo ser obtido pelo refino do óleo cru ou estar presente na natureza.

Os ligantes asfálticos possuem três grandes divisões como pode ser visto na Figura 3: ligante asfáltico natural (asfalto natural), ligante asfáltico de petróleo (asfalto de petróleo) e alcatrão.

Os asfaltos naturais são depósitos formados pelo petróleo que surge na superfície da terra e sofre uma “destilação natural”, onde os gases e óleos leves evaporam, deixando um resíduo duro que é o asfalto natural [http://transportes.ime.eb.br, 2009]. Por volta de 1595, Sir Walter Raleigh, em seus relatos de suas viagens mencionou a existência de um lago de asfalto natural na Ilha de Trinidad, no mar do Caribe, e até início do século XX este betume abasteceu todo o mercado americano de ligantes asfálticos usados em pavimentação. No entanto, por

ser um material muito duro, necessita ser misturado com cimento asfáltico de petróleo para este uso [IBP, 1999; WAPA, 2009].

Na Figura 3 é possível observar um esquema de como os ligantes asfálticos se dividem de acordo com sua fonte.

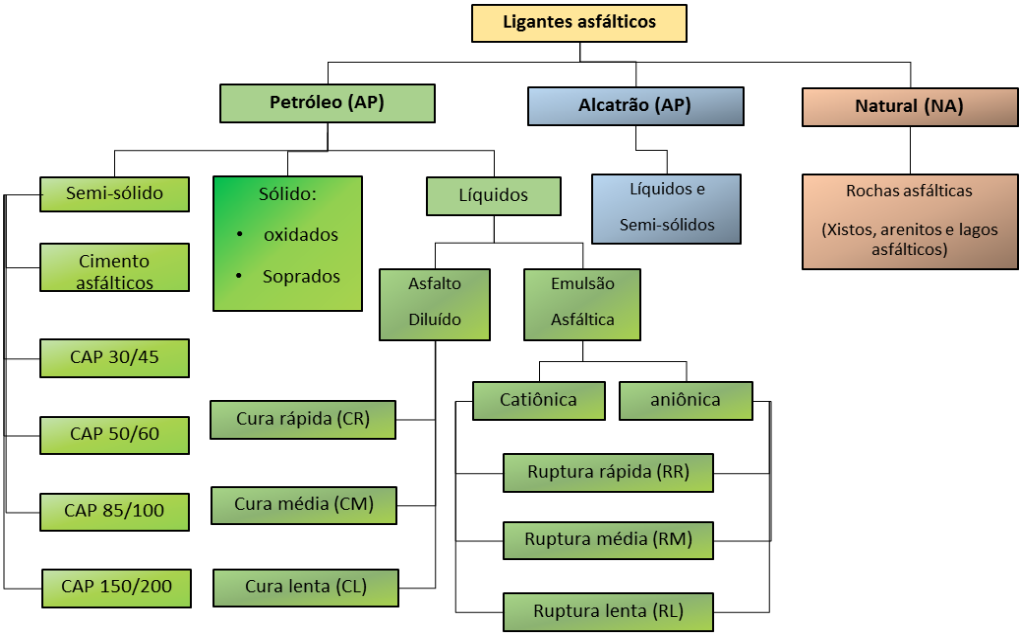


Figura 3 - Diagrama de blocos da classificação dos asfaltos segundo DNER

Fonte: Adaptado de DNER, 1996

Os asfaltos de petróleo podem ser divididos em basicamente dois tipos: os destinados à indústria, asfaltos oxidados e asfaltos modificados para impermeabilização, e os asfaltos destinados à pavimentação, sendo eles:

- Cimento asfáltico

O cimento asfáltico é utilizado por apresentar características adequadas para o uso na construção de pavimento. Pode ser obtido por três processos diferentes como mencionado anteriormente, recebendo o nome de cimento asfáltico de petróleo (CAP).

Os cimentos asfálticos brasileiros são classificados pelo seu “grau de dureza” medido pelo ensaio de penetração a 25ºC.O Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP) e o

Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre (DNIT) especificam quatro CAPs pelo seu grau de penetração[1] sendo:

- CAP 30/45
- CAP 50/60
- CAP 85/100
- CAP 150/200

- Asfalto diluído de petróleo (ADP)

Uma alternativa para o aquecimento do CAP é a sua diluição com solventes derivados de petróleo com volatilidade apropriada. Após a aplicação do ligante asfáltico os solventes evaporam e apenas o asfalto diluído também denominado de *cut-backs* permanece como material de revestimento aderido. Esse processo é chamado de cura. São utilizados em serviços de tratamento de superfícies e alguns pré-misturados a frio, além de imprimação e impermeabilizante.

O asfalto diluído pode ainda ser classificado de acordo com o tipo de solvente usado e, portanto o tempo de evaporação. O de cura rápida (CR) utiliza nafta como solvente o de cura média (CM), querosene e o de cura lenta (CL), gasóleo [MAGALHÃES, 2004; LEITE, 2009].

- Emulsão asfáltica (EMA)

As emulsões asfálticas são dispersões de cimento asfáltico (CAP) em fase aquosa estabilizada com tensoativos. O tempo de ruptura depende, dentre outros fatores, da quantidade e do tipo do agente emulsificante, e a viscosidade depende principalmente da qualidade do ligante residual. A quantidade de asfalto pode variar entre 60 a 70%. As emulsões asfálticas são utilizadas a frio, proporcionando ganhos de logística e redução de custos de estocagem, aplicação e transporte. Sua utilização é compatível com praticamente todos os tipos de agregados [http://www.br.com.br, 2015].

[1] O grau de penetração do CAP é a medida em décimos de milímetros que uma agulha padrão penetra no sentido vertical em uma amostra, sob condições especificas de carga (gramas), tempo (segundos) e temperatura (ºC).

- Asfaltos Modificados

Para aumentar a sua resistência, ou agregar outras características aos cimentos asfálticos, os asfaltos são modificados com: polímeros, por exemplo: SBS, SBR, EVA, entre outros ou ainda podem ser modificados com agentes de rejuvenescimento[2], utilizados na reciclagem de revestimentos, ou ainda ser modificado por fibras naturais [IBP, 1999]. Estudos mais recentes mostram resultados na modificação do asfalto com argilas, dentre algumas vantagens deste modificador estão à disposição deste material na natureza e o custo de obtenção [YU *et al*., 2007].

4.2.3 PROPRIEDADES DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

O asfalto é uma mistura coloidal constituído por micelas de alto peso molecular chamadas de asfaltenos, dispersadas ou dissolvidas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de aromáticos e saturados, chamados de maltenos [BRULÉ, 1974; NEGRÃO 2006]. A quantidade relativa e as características dos asfaltenos, resinas e óleos presentes em um cimento asfáltico, tem grande importância nas propriedades físicas do CAP e afetam diretamente o desempenho das misturas asfáltica [LESUEUR, 2009].

Os asfaltenos são definidos como o componente de maior peso molecular do petróleo, insolúvel em alcanos leves como n-pentano (n-C5) ou n-heptano (n-C7), mas solúveis em hidrocarbonetos aromáticos como tolueno e o benzeno. Apresenta em sua estrutura a predominância de anéis aromáticos condensados com alta polaridade [GOUAL, 2012].

Os maltenos são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas que apresentam baixa polaridade e são solúveis em n-heptano. De cor marrom escura, esta fração está relacionada com as propriedades viscoelásticas do CAP [FERNANDES, 2007].

---

[2] São utilizados na reciclagem de revestimento com a finalidade de reduzir a viscosidade e de reposição de compostos aromáticos do ligante envelhecido, restabelecendo as características físicas e químicas. Segundo o regulamento técnico DNC n° 04/97, estes agentes são denominados de aditivos asfálticos de reciclagem para mistura â quente [IBP, 1999].

O fracionamento químico do cimento asfáltico pode ser feito pelo método conhecido como SARA (ASTM D-2124), proposto por Drews, (1989) e modificado por Feiberg *et al*., 1996, no qual são separados nos compostos: saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A). Os asfaltenos são separados por precipitação na presença de n-heptano e as demais frações são separadas por cromatografia de adsorção [SHARMA, 2007]. A estrutura proposta para a composição SARA pode ser vista na Figura 4.

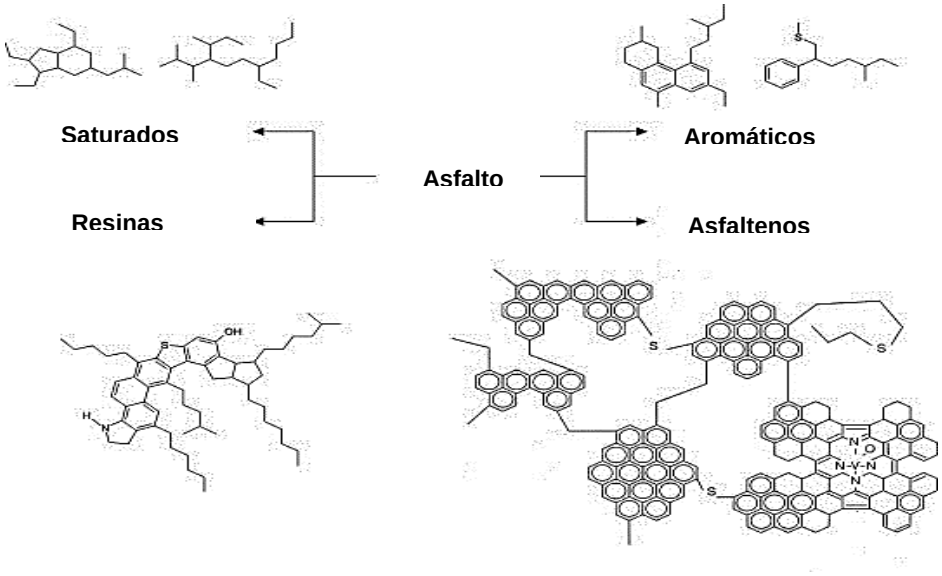


Figura 4 - Estruturas químicas propostas das quatro frações betuminosas: saturados, asfaltenos, aromáticos e resinas.

Fonte: SHARMA, 2007

4.2.4 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS

4.2.4.1 Especificações Brasileiras

Até o ano de 2005 as especificações brasileiras para o cimento asfáltico de petróleo classificavam os asfaltos de acordo com a sua viscosidade para as regiões Norte, Centro-Oeste, Sudeste e Sul e por penetração para a região Nordeste. A partir de julho daquele ano, a nova legislação propunha que o CAP fosse classificado de acordo com o ensaio de penetração para todas as regiões do país.

Nesta nova legislação foram adicionados ensaios que deveriam ser realizados no material asfáltico para melhor avalição da amostra. As faixas de variação do índice de susceptibilidade térmica dos asfaltos foram reduzidas e introduziu-se um ensaio mais rigoroso para a perda de voláteis. A Tabela 1 mostra a classificação por penetração válida a partir de 2005.

Tabela 1 - Especificação brasileira (Resolução n° 19 da ANP, 11/07/2005) para Cimento Asfáltico de Petróleo.

CARACTERÍSTICAS	UNID	CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 85/100	CAP 150/200
Penetração (100 g, 5 s, 25°C)	0,1mm	30-45	50-70	85-100	150-200
Ponto de amolecimento, min	°C	52	46	43	37
Viscosidade Saybolt-Furol					
a 135 °C, mín	S	192	141	110	80
a 150 °C, mín	S	90	50	43	36
a 177 °C, mín	S	40-150	30-150	15-60	15-60
Viscosidade brookfield					
a 135 °C, SP 21 mín. 20 rpm	cP	374	274	214	155
a 150 °C, SP 21 mín. 20 rpm	cP	203	112	97	81
a 177 °C, SP 21 mín. 20 rpm	cP	76-285	57-285	28-114	28-114
Índice de susceptibilidade térmica	-	-1,5 a 0,7	-1,5 a 0,7	-1,5 a 0,7	-1,5 a 0,7
Ponto de fulgor	°C	235	235	235	235
Solubilidade em tricloroetilento, mín	%	99,5	99,5	99,5	99,5
Ductibilidade a 25 °C, min	cm	60	60	100	100
Efeito do calor e do ar (RTFOT[3]) a 163 °C e 85 min					
Variação de massa. Máx	%	0,5	0,5	0,5	0,5
Ductibiliade a 25 °C	cm	10	20	50	50
Aumento do ponto de amolecimento	°C	8	8	8	8
Penetração retida, mín	%	60	55	55	50

[3] *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT): É um teste de envelhecimento do CAP em estufa de filme fino a curto prazo (85 min a 163°C) com cerca de 35 g de amostra.

A seguir serão descritos os ensaios e métodos referentes às especificações brasileiras para o CAP segundo MAGALHÃES, (2004).

- Penetração (ASTM D5)

O ensaio de penetração é realizado a uma temperatura de 25 °C com uma agulha padrão de 100 g, e a distância em décimos de milímetro que esta agulha penetra a amostra de material durante 5 segundos determina o grau de penetração do CAP.

- Viscosidade Cinemática (ASTM D 2170 e ASTM E 102)

O ensaio é realizado em temperaturas suficientemente altas para que o cimento asfáltico apresente um escoamento newtoniano. Neste teste verifica-se o tempo de escoamento (segundos) de um volume determinado de amostra em viscosímetros capilares (ASTM D 2170) ou viscosímetro Saybolt (ASTM E 102). O método E 102 determina a viscosidade Saybolt Furol de material betuminoso em temperatura entre 120 e 240 °C. A precisão do método D 2170 foi especificada para CAP na faixa de 30 a 6.000 cSt, a 135ºC.

- Ponto de amolecimento (ASTM D 36)

Este ensaio determina a temperatura em que uma esfera de aço empurra um corpo de prova, constituído de um disco de amostra contido num anel metálico. O ponto de amolecimento é a temperatura em que a amostra amolece, permitindo que a esfera empurre o disco até encostar uma referência.

- Viscosidade Absoluta (ASTM 2171)

As especificações brasileiras já foram também classificadas pela consistência expressa pela viscosidade absoluta a 60°C, medida em um viscosímetro capilar a vácuo. O resultado é expresso em Poise. O teste é efetuado à semelhança da viscosidade cinemática, medindo-se o tempo de escoamento, em segundos, de determinado volume de amostra à temperatura de 60°C (escoamento não newtoniano), sob vácuo (300mm de Hg).

- Efeito do Calor e do Ar - RTFOT (ASTM D 1754)

Os resultados obtidos neste teste permitem avaliar a presença de frações de óleos mais leves e/ou a oxidação que ocorre durante o aquecimento a 163°C durante 5 horas. Tenta-se, assim, simular as condições de usinagem de asfalto.

- Ductilidade (ASTM D 113)

Determina a capacidade de um corpo de prova, em forma de gravata, de alongar-se sem romper quando submetido à tração sob condições padronizadas.

- Ponto de fulgor (ASTM D 92)

É a indicação da temperatura-limite em que o CAP pode ser aquecido, sem risco de inflamar-se, em contato com chama.

- Solubilidade em tricloroetileno (ASTM D 2042)

A porção do CAP solúvel em tricloroetileno representa o material que age como ligante; o material restante representa contaminação de natureza mineral, em geral.

- Índice de susceptibilidade térmica

Indica a sensibilidade da consistência dos ligantes asfálticos à variação de temperatura. Desenvolvido por Pfeiffer Van Doormal, pode variar de -1,5 a 1, Segundo a especificação brasileira, os valores acima de 0,7, em geral indicam asfaltos oxidados, portanto poucos sensíveis a elevadas temperaturas, porém mais frágeis ou quebradiços em temperatura mais baixas, valores abaixo de -1,5 indicam asfaltos muitos sensíveis à temperatura [SARGAND, 2001].

O índice de susceptibilidade térmica pode ser calculado segundo a Equação 1.

$$IST = \frac{500x(logPEN) + 1951}{120 - 50x(logPEN) + (T\ °C)} \qquad [1]$$

Onde:

T = Ponto de amolecimento (°C);

PEN = penetração a 25°C, 100g, 5 s.

4.2.4.2 Especificações Superpave

De outubro de 1987 a março de 1993, o *Strategic Highway Research Program* (SHRP) investiu em pesquisa para o desenvolvimento de novas formas de especificar e testar materiais asfálticos. O resultado final do programa SHRP foi um novo sistema denominado Superpave, que significa *Superior Performance Asphalt Pavements*. Isto representa um sistema melhorado para especificar os componentes do cimento asfáltico, misturas asfálticas, análise e previsão de desempenho de pavimentos [HARMAN *et al.*, 1999].

Com o desenvolvimento do SHRP avanços foram obtidos na compreensão do comportamento reológico dos ligantes asfálticos. Houve um acréscimo nos estudos sobre reômetros de cisalhamento dinâmico e reômetros de flexão, fornecendo informações para o estabelecimento de critérios, baseados em desempenho. As especificações do SHRP substituíram as especificações vigentes, baseadas em propriedades reológicas empíricas [FAXINA, 2006].

Uma das principais conclusões do programa SHRP, foi que o comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos, sob diferentes níveis de tensão e de temperatura, pudesse ser compreendido para que as especificações relativas ao desempenho fossem diretamente relacionadas aos defeitos do pavimento [SHENOY, 2001; MOTHÉ, 2009].

4.2.5 LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO

Os ligantes asfálticos convencionais vinham sendo usados satisfatoriamente na pavimentação, porém com o aumento da frota de veículos automotores e o aumento da carga por eixo em veículos pesados, surgiu a necessidade de melhorar a qualidade mecânica e térmica das misturas asfálticas, e buscar alternativas que evitem as trincas por fadiga e as deformações permanentes, que são dois principais defeitos estruturais que os pavimentos podem apresentar.

Os modificadores têm por finalidade aumentar a resistência do ligante frente à deformação permanente em altas temperaturas sem interferir nas propriedades em diferentes faixas de temperaturas [LEWANDOWSKI, 1994].

Estes componentes, além de agregar melhorias ao CAP devem também possuir as seguintes características: facilidade de produção, baixo custo, resistência à degradação na temperatura de processamento da mistura, boa dispersão no ligante, aumento da resistência do ligante a deformação e ao aparecimento de trincas para serem viáveis a sua aplicação ao ligante [MAGALHÃES, 2004].

4.2.6 MODIFICADORES

4.2.6.1 Argila Montmorilonita (MMT)

As argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro inferior a 2 µm) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio [VAN DE VAN & MOLENAAR, 2009]. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilomineral ou por uma mistura de vários deles [VOSSEN, 2009]. Além deles, as argilas podem conter ainda materiais orgânicos, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos [QUISPE, 2007; SANTOS, 1989].

A montmorilonita é o nome dado à argila identificado por Knight em 1896 em Montmorilon, na França. Ela é o mineral mais abundante entre as esmectitas, sua formula química empírica é $0{,}33M_x(Al_xMg_x)Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$) (n = água dentro das camadas) M é o cátion trocável (Ca^{2+} ou Na^{2+}) e x é o grau de substituição isomorfa [UTRACKI, 1995].

Essas argilas pertencem ao grupo estrutural dos filossilicatos (2:1) que é composta por uma estrutura em camadas, onde cada camada é constituída de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Figura 5).

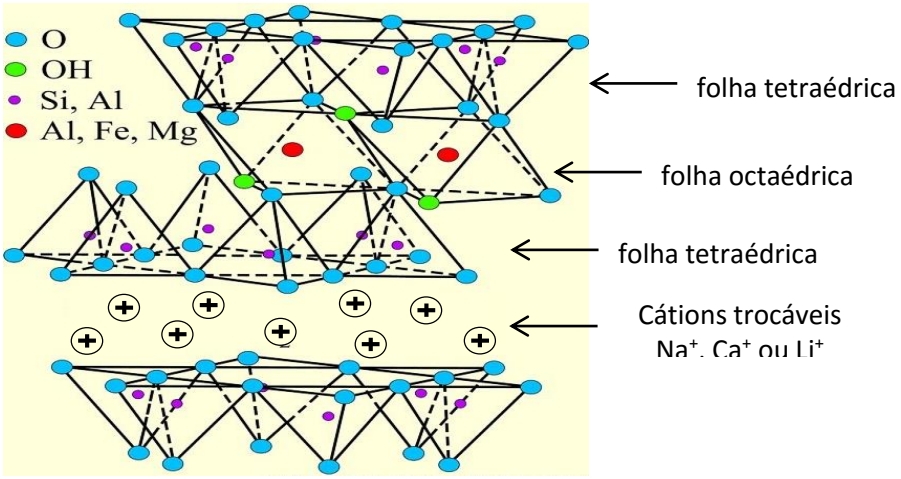


Figura 5 - Estrutura molecular da montmorilonita filossilicatos (2:1) (duas folhas tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alunina).

Fonte: QUISPE, 2007

A montmorilonita em seu estado natural tem caráter hidrofílico, o que impede uma boa dispersão da argila dentro de uma matriz polimérica [DUARTE, 2003]. A compatibilização entre as superfícies da argila e do polímero pode ser feita através da modificação superficial da argila processo este denominado organofuncionalização (Figura 6) [RAY & OKAMOTO, 2003].

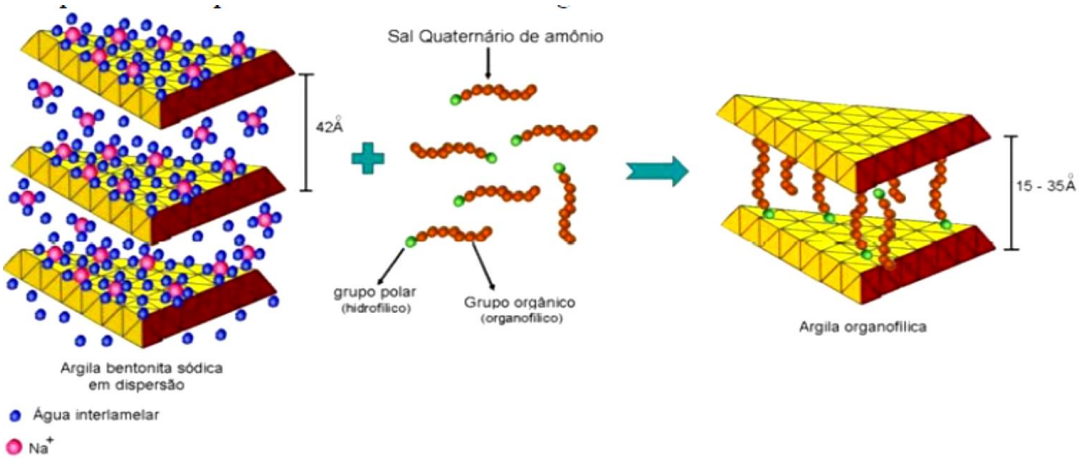


Figura 6 - Esquema da organofuncionalização de uma argila Betonita.

Fonte: Adaptado de BARBOSA *et al*., 2010

A motmorilonita adquire comportamento organofílico. O processo é feito através da modificação superficial da argila com surfactantes catiônicos, como alquilamônio

ou alquilfosfônio, onde ocorre a substituição dos (Figura 6), geralmente Na^+ (por ser monovalente sua troca é mais fácil do que os cátions bivalentes e os trivalentes) por cátions de sais quaternários de amônio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as camadas facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas [QUISPE, 2007; SANTOS, 1989].

- Montmorilonita Cloisite

As montmorilonitas são produtos em rápido desenvolvimento para o mercado de nanomateriais. As partículas de nanoargilas são uma ocorrência natural, na forma de lamelas, como no caso da esmectita [ARAÚJO *et al*., 2013].

As nanoargilas denominadas Cloisite são aditivos para polímeros que consiste em camadas de lamelas de silicato de Al, Mg, modificados organicamente em escala nanométrica. Estas lamelas de silicato têm dimensões de 1 nm de espessura e 70-150 nanômetros de comprimento. A superfície das plaquetas é modificada quimicamente com substancias orgânicas para permitir a adequada dispersão e promover miscibilidade com os sistemas termoplásticos para melhorar suas propriedades físicas. As MMT cloisite tem características de melhorar as propriedades de módulos de flexão e tração e de barreiras ao oxigênio para sistemas termoplásticos [JAMSHIDI *et al*., 2014].

- Montmorilonita Dellite

A montmorilonita Dellite é uma nanoargila também usada como aditivo e também no desenvolvimento de nanocompósitos. É derivada de uma nanoargila natural e modificada com uma grande quantidade de sal amônio quartenário. Possui dimensões médias entre 70 a 90 nm, geralmente é usado em proporções de 1 a 5% no sentido de melhorar propriedades físicas, térmicas e mecânicas da matriz a ser adicionada [www.laviosa.it, 2015].

Embora muitos estudos da utilização de nanoargilas estejam fortemente voltados para o desenvolvimento de novos nanomateriais, e a utilização destes materiais em matrizes poliméricas, pesquisas recentes vêm utilizando essas argilas como modificadores de ligantes asfálticos. Pamplona *et al*., (2012) observaram que

há variação na rigidez, na susceptibilidade térmica e nos valores de penetração com a adição destas argilas ao CAP. Respostas reológicas mostraram que houve um efeito positivo na resposta elástica e na resistência à deformação, obtida através da curva mestre. Portanto tais argilas organofílicas surgem como alternativa de modificador capaz de apresentar economia na quantidade de polímero adicionada ao CAP [JAMSHIDI *et al*., 2015].

Yu *et al*., (2007) observou que, o asfalto modificado com montmorilonita apresentou melhorias na resistência à fadiga quando comparado ao asfalto puro. Neste estudo reológico as amostras foram avaliadas em um reômetro de cisalhamento dinâmico, simulando a carga de tráfego prevista para o local.

4.3 MISTURAS ASFÁLTICAS

As misturas asfálticas são denominadas como o produto da adição de materiais minerais ao cimento asfáltico, emulsão asfáltica ou asfalto diluído com ou sem modificador. Estes materiais agregados podem ser: brita, pó de brita, areia entre outros [CARDOSO, 2004]. A mistura asfáltica é realizada em usinas estacionárias que em seguida é encaminhada para o transporte que após de aplicada é compactada até atingir um grau de compactação tal que resulte em um arranjo estrutural estável e resistente, tanto às trincas por fadigas quanto a deformações permanente e as deformações elásticas causadas pela passagem repetida do tráfego [BERNUCCI, 2010].

As misturas são diferenciadas em vários tipos e obedecem ao padrão granulométrico empregado e as exigências de características mecânicas, em função da aplicação destinada. A utilização das misturas se dá nas camadas de revestimento do pavimento e há vários métodos de produção e tipos de misturas a quente e a frio.

Um dos tipos de misturas a quente mais empregados no Brasil é o concreto asfáltico (CA) também denominado de concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ). É fabricado em usina, formado pela união de agregados graúdos, agregados miúdos, material de enchimento, cimento asfáltico.

As misturas a frio mais empregadas no Brasil são os tratamentos superficiais, que podem ser simples, duplos ou triplos. São executados in-loco, consistindo na aplicação de banho de emulsão asfáltica e espalhamento de agregados, seguido de compactação com características específicas para sua aderência e fixação.

4.4 PAVIMENTAÇÃO ASFÁLTICA

Pode-se definir como pavimento, uma estrutura construída após terraplanagem e destinada economicamente e simultaneamente em seu conjunto a:

- Resistir e distribuir ao sub-leito os esforços verticais produzido pelo tráfego;
- Melhorar as condições de rolamento quanto à comodidade e segurança;
- Resistir aos esforços horizontais que nela atuam, tornando mais durável a superfície de rolamento.

Os pavimentos podem ser divididos basicamente em dois grupos, flexível e rígido. Os flexíveis são aqueles revestidos por materiais asfálticos. Estes ainda se subdividem em capeamento de tratamento da superfície do pavimento utilizado geralmente em estradas de volume baixo, para vias de volume mais elevado emprega-se a aplicação de camadas de misturas asfálticas como, por exemplo, o CBUQ. Os pavimentos rígidos são compostos por um revestimento constituído de placas de concreto de cimento Portland (CCP). Estes pavimentos apresentam uma substanciável diferença na rigidez em comparação ao pavimento flexível, devido ao elevado módulo de elasticidade do CCP. Além da rigidez, outro fator que diferencia estes dois tipos de pavimento é o tempo requerido para alguma reparação. No Brasil, levam-se, em média, de 8 a 10 anos para pavimentos flexíveis e de 20 a 40 anos para os revestimentos rígidos [DTT-UFPR, 2015].

O bom desempenho de revestimentos e de tratamentos superficiais asfálticos depende da utilização de procedimentos corretos em diversas etapas: projeto estrutural, escolha adequada de materiais e formulações de proporções ou misturas que atendam os condicionantes de uso do revestimento, e uso de técnicas adequadas de produção, distribuição e execução das camadas asfálticas na pista [BERNUCCI, *et al*. 2010].

De acordo com a Revista Infraestrutura (2011) serão descritas as etapas de execução de um projeto de capeamento asfáltico formado por uma base de brita graduada revestida por uma camada asfáltica. A ilustração das etapas pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 - Etapas para execução do projeto de pavimentação do tipo asfáltico formado por uma base de brita graduada revestida por uma camada asfáltica.

FONTES: ABEDA, 2014 e DNIT, 2015.

- Etapa 1(ilustrada na Figura 7): Preparação da base:

O capeamento asfáltico é aplicado após a execução da base e sub-base. Esse piso deve estar regular, compactado e isento de partículas soltas. A brita graduada simples é um dos materiais mais usados no país como base e sub-base de pavimentos asfálticos.

- Etapa 2: Compactação da base

A compactação é executada por rolos compactadores estáticos ou vibratórios. Essa operação deve ser feita logo após o espalhamento para evitar que a brita perca umidade.

- Etapa 3: Lançamento da mistura asfáltica

A mistura asfáltica deve ser lançada em uma camada de espessura uniforme. O lançamento é feito por uma vibroacabadora, que lança a mistura, faz o nivelamento e a pré-compactação da mistura asfáltica. O lançamento da mistura deve ser precedido por uma preparação da superfície da base, com uma imprimação, por exemplo. A imprimação consiste na aplicação de material asfáltico sobre a superfície da base já concluída, para conferir impermeabilização e permitir a aderência entre a base e o revestimento a ser executado.

- Etapa 4: Compactação do asfalto

Essa fase de execução da camada asfáltica geralmente se divide em rolagem de compactação e rolagem de acabamento. Na primeira se alcança a densidade, a impermeabilidade e grande parte da suavidade superficial. Na rolagem de acabamento são corrigidas marcas deixadas na superfície pela fase de rolagem anterior. Para essas tarefas são empregados rolos compactadores estáticos ou vibratórios. Após a compactação o pavimento está pronto para receber o acabamento superficial especificado.

4.4.1 DEFEITOS DA SUPERFÍCIE PAVIMENTADA

Quando se aborda o assunto de identificação dos defeitos existentes nos pavimentos é necessário definir quais são aqueles que podem surgir. Para prevenir eventuais defeitos na pavimentação é preciso executar um bom projeto levando em consideração fatores como o tipo de ambiente em que será aplicado o capeamento asfáltico, as variações de temperatura na região bem como o nível de tráfego que a via receberá [EPPS, 1969].

Uma abordagem quanto à identificação, classificação e normas de recuperação foi inicialmente feita pela FHWA (*Federal Highway Administration*) dentro do programa LTPP (*Long Term Pavement Perfomance*) do SHRP, desenvolvida nos EUA, especificamente voltado para essas dificuldades de tratamento do gerenciamento dos defeitos que surgem nos pavimentos rodoviários.

No Brasil, essa análise foi regulamentada pelo DNIT que em 2003 lançou a norma DNIT 005/2003 intitulada, Defeitos nos pavimentos flexíveis e semirrígidos, com a intenção de agilizar a implementação da gerência de pavimentos no Brasil.

A seguir serão descritos segundo a norma DNIT 005/2003 os defeitos de pavimentos:

- Fenda: qualquer descontinuidade na superfície do pavimento que conduza a aberturas de menor ou maior porte, apresentando-se sob diversas formas.

- Fissura: fendas incipientes que ainda não causam problemas funcionais ao revestimento, não sendo consideradas quanto à gravidade nos métodos atuais de avaliação das condições de superfície.

- Trincas: fendas existentes no revestimento, facilmente visível a vista desarmada, com abertura superior ao da fissura, podendo apresentar-se sob forma de trinca isolada (transversal, longitudinal ou de retração) ou interligada. A trinca isolada transversal (Figura 8) apresenta direção predominantemente perpendicular ao eixo da via. A trinca isolada que a apresenta direção predominantemente paralela ao eixo da via é denominada trinca longitudinal (Figura 9). A trinca no qual não é atribuído o fenômeno de fadiga e sim aos fenômenos de retração térmica, devido a contrações térmica do material de revestimento e infiltração de água nas camadas inferiores, denomina-se trinca de retração.

Figura 8 - Trinca isolada do tipo transversal.

FONTE: DNIT, 2003

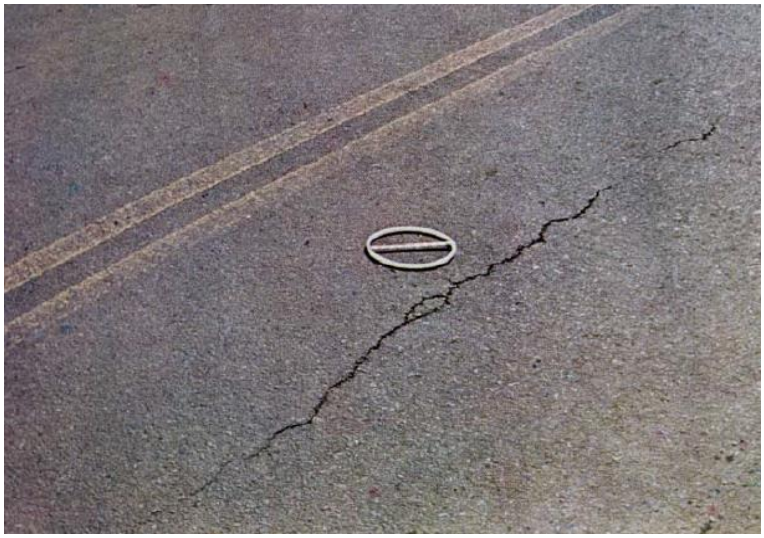


Figura 9 - Trinca isolada do tipo longitudinal.

FONTE: DNIT, 2003

As trincas interligadas sem direções preferenciais são chamadas de “couro de jacaré” (Figura 10) e as com direção bem definidas podendo ou não ter erosão são reconhecidas como trica tipo “bloco” (Figura 11). São trincas decorrentes de fadiga ocasionada pela ação constante do tráfego rodoviário que submete o pavimento a cargas repetidas (continuadas).

Figura 10 - Trincas por fadiga interligadas do tipo "couro de jacaré".

Fonte: DNIT, 2003

Figura 11 - Trincas por fadiga interligadas do tipo "bloco".

FONTE: DNIT, 2003

- Deformação permanente: aparece no caminho das rodas, ou trilha de rodas. É um afundamento longitudinal que acompanha o trajeto percorrido pelas rodas dos veículos. Normalmente ocorre devido a densificação dos materiais ou à ruptura por cisalhamento. No caso da ruptura por cisalhamento, o afundamento nas trilhas de roda é acompanhado por elevação nas laterais, paralelamente ao tráfego [MACHADO, 2013]. A Figura 12 ilustra parte de uma via com um defeito de deformação permanente.

Figura 12 - Deformação permanente, afundamento na trilha de roda.

FONTE: DNIT, 2003

O afundamento é um defeito causado pela influência de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito acompanhado de solevantamento, é denominado de afundamento plástico (Figura 13).

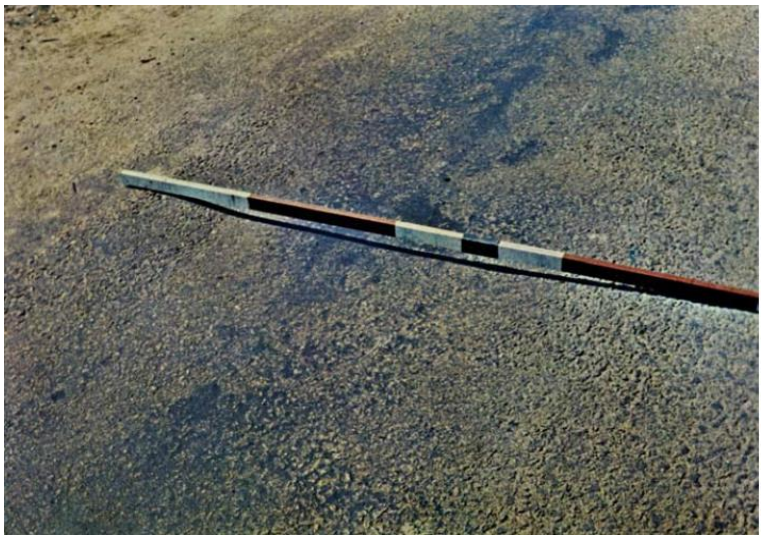


Figura 13 - Deformação permanente, afundamento plástico.

FONTE: DNIT, 2003

- Corrugação ou escorregamento (Figura 14): apresenta-se como um deslocamento longitudinal do pavimento, ocasionando ondulações transversais na sua superfície. Geralmente, esse deslocamento é causado pelo movimento de frenagem ou aceleração dos veículos.

Figura 14 – (A) Ondulação, (B) Corrugação e (C) Escorregamento na pavimentação.

Fontes: (A) e (B) DNIT, 2003; (C) ARQUIVO DER/SP.

- Panela ou buraco (Figura 15) é uma cavidade que se forma no revestimento por diversas causas inclusive por falta de aderência entre as camadas superpostas, causando o desplacamento das camadas asfálticas.

Figura 15 - Defeito tipo panela ou buraco

Fonte: DNIT, 2003

A Tabela 2 mostra o os termos técnicos empregados em defeitos que ocorrem nos pavimentos flexíveis e semirrígidos e serve para padronizar a linguagem adotada na elaboração das normas, manuais, projetos e textos relativos aos pavimentos.

Tabela 2 - Quadro de resumo dos defeitos - classificação e codificação dos defeitos em pavimentos

FENDAS				Codificação	Classificação das fendas		
FISSURAS				FI	-	-	-
Trincas no revestimento geradas por deformação permanente excessiva e/ou decorrentes do fenômeno de fadiga	Trincas isoladas	Transversais	Curtas	TTC	FC-1	FC-2	FC-3
			Longas	TTL	FC-1	FC-2	FC-3
		Longitudinais	Curtas	TLC	FC-1	FC-2	FC-3
			Longas	TLL	FC-1	FC-2	FC-3
	Trincas interligadas	"Jacaré"	Sem erosão acentuadas nas bordas das trincas	J	-	FC-2	-
			Com erosão acentuada nas bordas das trincas	JE	-	-	FC-3
Trincas de revestimento não atribuídas ao fenômeno de fadiga	Trincas isoladas	Devido à retração térmicas ou dissecação da base (solo-cimento) ou do revestimento		TRR	FC-1	FC-2	FC-3
	Trincas interligadas	"Blocos"	Sem erosão acentuada nas bordas das trincas	TB	-	FC-2	-
			Com erosão acentuada nas bordas das trincas	TBE	-		FC-3

OUTROS DEFEITOS				CODIFICAÇÃO
Afundamento	Plástico	Local	Devido à influência plástica de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito	ALP
		Da trilha	Devido à influência plástica de uma ou mais camadas do pavimento ou do subleito	ATP
	De consolidação	Local	Devido a consolidação diferencial ocorrente em camadas do pavimento ou do subleito	ALC
		Da trilha	Devido a consolidação diferencial ocorrente em camadas do pavimento ou do subleito	ATC
Ondulação/corrugação – ondulação transversais causadas por instabilidade da mistura betuminosa constituinte do revestimento ou da base				O
Escorregamento (do revestimento betuminoso)				E
Exsudação do ligante betuminoso no revestimento				EX
Desgaste acentuado na superfície do revestimento				D
Panelas ou buracos decorrentes da desagregação do revestimento e ás vezes de camadas inferiores				P
Remendos		Remendo superficial		RS
		Remendo profundo		RP

Fonte – DNIT, 2003

Legenda da classe das trincas isoladas:

- FC-1: são trincas superiores com abertura superior à das fissuras e menores que 1,0mm.
- FC-2: são trincas com abertura superior a 1,0mm e sem erosão nas bordas.
- FC-3: são trincas com abertura superior a 1,0mm e com erosão nas bordas.
-

4.4.2 PANORAMA DAS ESTRADAS BRASILEIRAS

Conhecer a atual situação da infraestrutura rodoviária brasileira é importante para se propor soluções adequadas aos problemas. Manter as rodovias em bom estado de conservação é fundamental para o desenvolvimento do país, para a redução de acidentes e para a sustentabilidade. A inadequação da infraestrutura aumenta o tempo das viagens, eleva o custo operacional dos veículos, traz mais riscos aos usuários e emissões de poluentes.

A Pesquisa CNT de Rodovias (2014) teve como objetivo geral a avaliação das características das rodovias pavimentadas brasileiras que afetam, direta ou indiretamente, a segurança e o desempenho oferecidos aos usuários do sistema rodoviário nacional.

A extensão da malha rodoviária federal teve um crescimento 13,8% em um período de dez anos que compreende os anos de 2004 a 2014, passando de 57,9 mil km no ano de 2004 para pouco mais de 65,9 mil km no ano de 2014. Dos quase 1,7 milhões de quilômetros da malha rodoviária brasileira apenas 12% são pavimentados, o equivalente a 203,5 mil quilômetros, sendo 65,9 mil das estradas federais, 110, 8 mil nas estaduais e 26,8 mil nas municipais. Mas em comparação aos oito maiores países de maior extensão do mundo, o Brasil assume o último lugar em densidade de malha rodoviária [agenciabrasil.ebc.com.br].

A má qualidade de muitas estradas no Brasil é outro problema nas vias pavimentadas, e este problema está relacionado a estrutura dos pavimentos, e se dá pelo não atendimento às exigências técnicas, tanto da capacidade de suporte das camadas do pavimento, como da qualidade dos materiais empregados no revestimento. Segundo o índice de competitividade global do Fórum Econômico mundial, divulgado em setembro de 2014, a qualidade geral das rodovias brasileiras

encontra-se na 122° posição de 144° países analisados. A avaliação da infraestrutura das rodovias utiliza notas que variam de 1 (extremamente subdesenvolvidas – entre as piores do mundo) a 7 (extensamente eficiente - entre as melhores do mundo) e compreende o período de 2013 a 2014. Neste índice de competitividade o Brasil recebeu nota 2,8, conforme a Figura 16 a seguir.

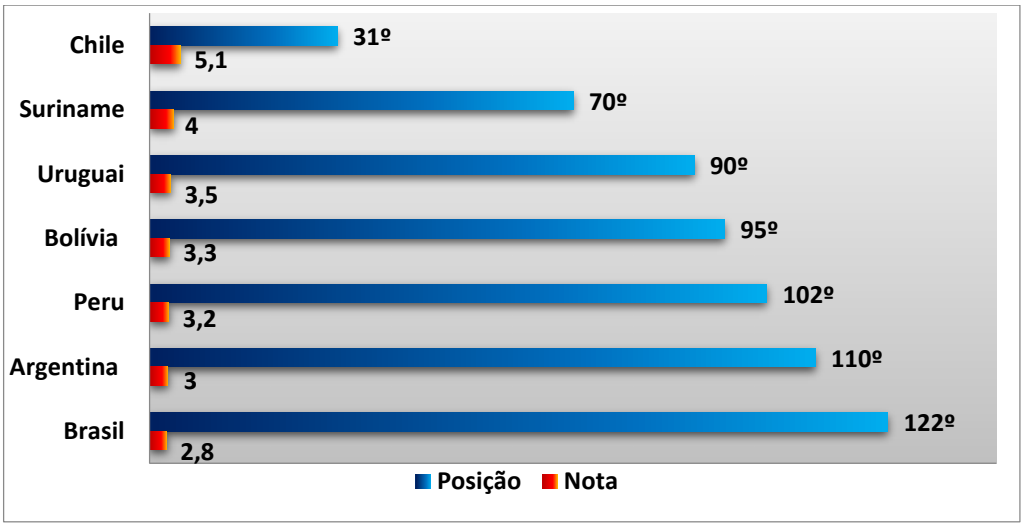


Figura 16 - Ranking de qualidade das rodovias de alguns da países da América do Sul – 2014.

Fonte: Adaptado de CNT, 2014.

Quanto a classificação das estradas pavimentadas, o Brasil conta com 42,2% de suas estradas consideradas ótimas, 7,7% consideradas boas, 36,7% consideradas regulares, 9,8% consideradas ruins e 3,4% são consideradas péssimas. A Figura 17 traz um gráfico com a classificação das rodovias brasileiras.

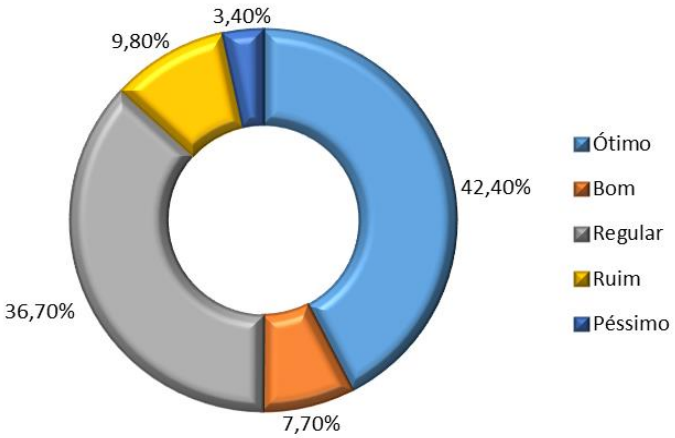


Figura 17 - Classificação das rodovias brasileiras.

Fonte: Adaptado de CNT, 2014.

As condições dos pavimentos das estradas por região são apresentadas na Figura 18. Segundo a pesquisa, observou-se que no ano de 2014, as estradas nas cinco regiões brasileiras foram consideras regular, com porcentagem entre 38 a 46%. Em relação ao estado de conservação do pavimento, a região sudeste concentra a maior parte das rodovias consideradas ótimas (53,1%), seguida da região Nordeste (44,1%), Sul (38,4%), Centro-oeste (36,7%) e Norte (24,8%).

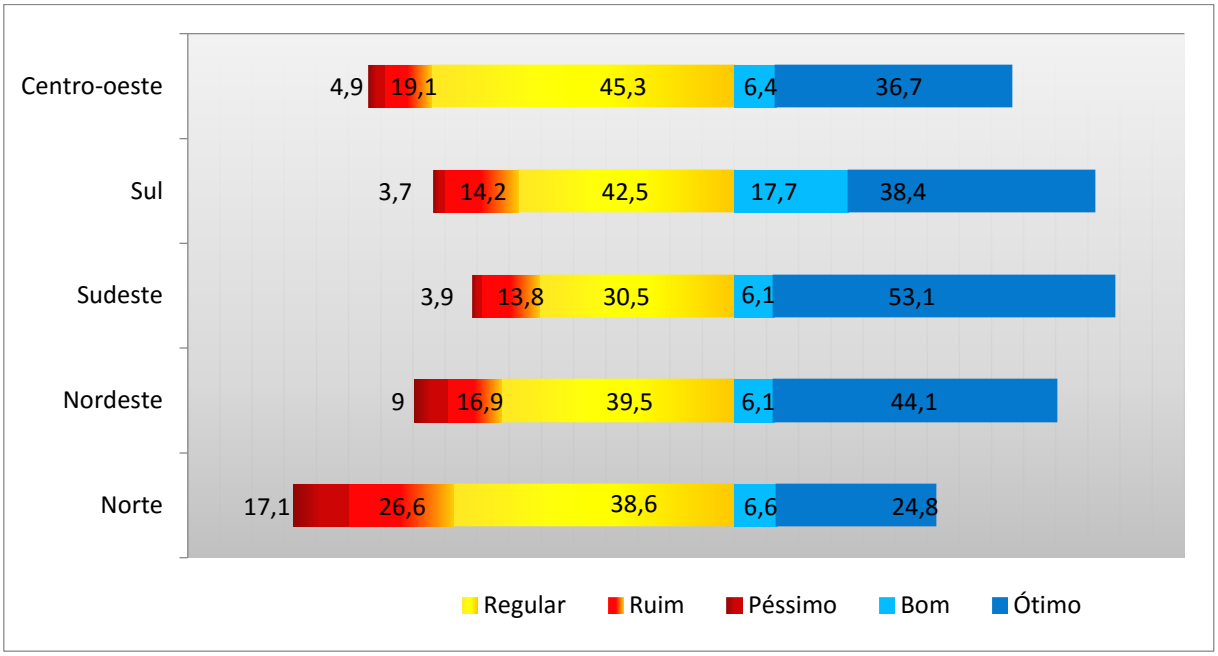


Figura 18 - Classificação das rodovias por região no Brasil.

Fonte: Adaptado de CNT, 2014.

A caracterização do ligante asfáltico por análise térmica permite obter, dentre algumas informações, o comportamento da estabilidade térmica do material com e sem modificador, podendo assim relacionar os resultados obtidos nas análises com a real influência da temperatura sobre o ligante tanto nas etapas de produção como durante o uso do cimento asfáltico no pavimento.

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Conceitua-se Análise Térmica como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura [MOTHÉ & AZEVEDO, 2009].

As áreas de aplicação da análise térmica incluem os seguintes estudos: decomposição térmica; determinação de umidade, de voláteis, de resíduos e de teor de cinzas; oxidação térmica; cinética de reação de cura e de cristalização; diagrama de fases; tempo de armazenamento (shelf-life) entre outros.

Como vantagens desta técnica, cita-se, a pequena quantidade de amostra necessária para os ensaios, variedade de resultados em um único gráfico e geralmente a amostra não precisa ser previamente preparada. Em contrapartida esta é uma técnica destrutiva. As aplicações da Análise Térmica se estendem nas áreas da engenharia química, civil, alimentos e farmacêutica, o estudo inclui materiais orgânicos e inorgânicos nas áreas de cinética e catálise, fenômenos de transferência de calor e massa, termodinâmica e processos.

No estudo dos ligantes asfálticos a análise térmica tem apresentado resultados que permitem a melhor compressão dos fenômenos físicos e químicos que podem ocorrer desde a produção do ligante até a sua aplicação nas vias.

4.5.1 TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. É um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material em função do tempo e/ou temperatura e pode ser conduzida de três formas, isotérmica, semi-isotérmica e dinâmica.

- Termogravimetria isotérmica, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante, como ilustra a Figura 19.

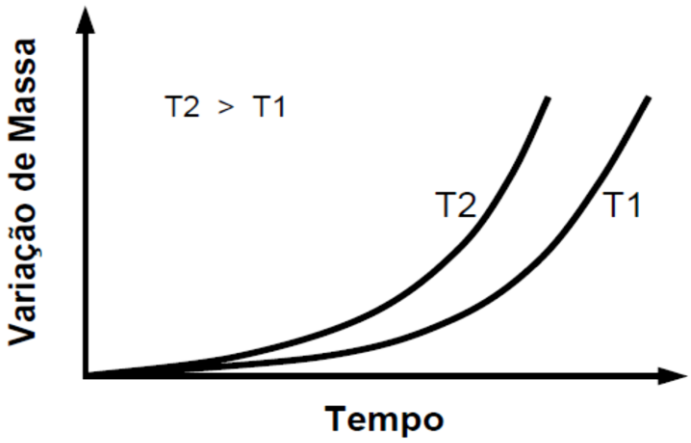


Figura 19 - Termogravimetria isotérmica.

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2009

Uma das análises feitas em ensaios de TG avalia-se a estabilidade térmica de uma amostra, que pode ser definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente submetido ao material e das funções que ele deve executar.

4.5.2 TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A Termogravimetria Derivada (DTG) permite uma melhor visualização e avaliação das curvas de TG, essas curvas auxiliam a esclarecer em termos gráficos, os processos térmicos que ocorrem em uma amostra sob análise. Atualmente os equipamentos podem registrar, automaticamente, a derivada das curvas de TG.

Assim de acordo Equação 2, que corresponde a primeira derivada da TG, uma série de picos é obtida no lugar da curva degrau, em que a área de cada pico é proporcional a massa perdida pela amostra em cada estágio.

$$\frac{dm}{dt} = f(T\ ou\ t) \qquad [2]$$

Os picos fornecem a temperatura em que a perda de massa é máxima e ainda é possível visualizar os estágios de perda de massa que eventualmente possam estar sobrepostos na curva de TG (Figura 20).

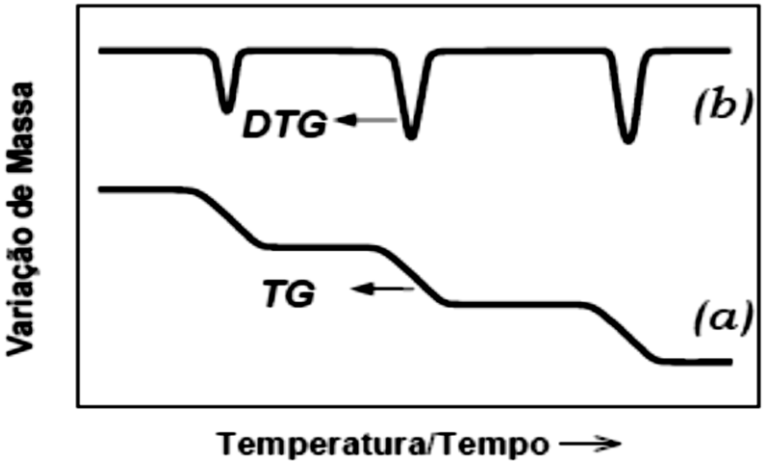


Figura 20 - Comparação das curvas de TG (a) e DTG (b)

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO, 2009.

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), sendo ambas submetidas a um programa controlado de temperatura, que pode ser aquecimento ou resfriamento.

Mudanças da temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas endotérmicas ou exotérmicas. Nesta técnica a área do pico é proporcional à mudança de calor envolvido, e está medida fornece determinações semiquantitativas ou, em alguns casos quantitativos do calor de reação. A Figura 21 expressa uma curva típica de DTA.

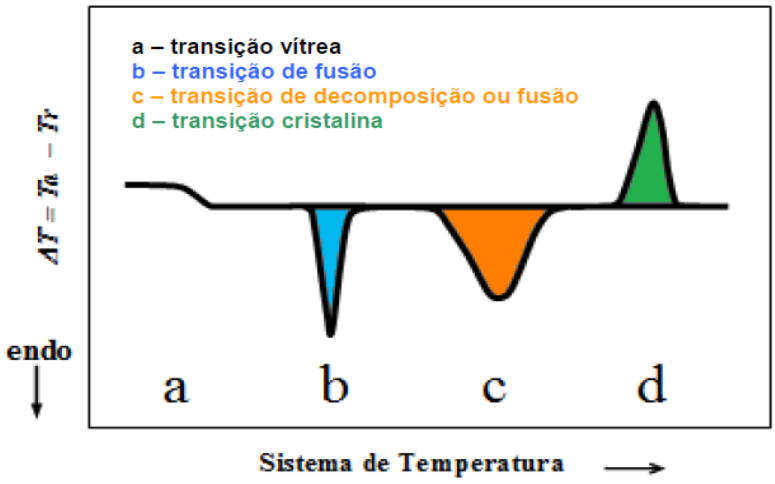


Figura 21 - Curva típica obtida pela técnica DTA.

Fonte: MOTHÉ & AZEVEDO (2002) apud MOTHÉ (2009)

4.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental representa um conjunto de experimentos estabelecido com critérios científico e estatístico, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo [MASSART, 1990].

Esse objetivo geral pode ser dividido em outros de acordo com o propósito dos ensaios:

- Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores às variáveis de modo a otimizar os resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis.

Destacam-se algumas vantagens da utilização das técnicas de planejamento experimental:

- Redução do número de variáveis sem prejuízo da qualidade de informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;

4.6.1 PLANEJAMENTO DE FATORIAL (2^n , 3^n)

O planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se têm duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite a combinação de todas as variáveis em todos os níveis, assim é possível obter uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações com as demais.

Os planejamentos fatoriais são bastante úteis para medir efeitos (ou influência) de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. Geralmente desenha-se um planejamento fatorial com dois, no máximo três níveis. O uso de mais níveis aumentaria sobremaneira o número de pontos experimentais, fato esse que se deseja evitar quando se propõe planejamento.

Um planejamento fatorial em dois níveis é representado como 2^n, em que 2 significa o número de níveis e n o número de fatores. Para o caso de 3 níveis, tem-se 3^n.

O planejamento 2^n é a forma mais simples de um planejamento experimental fatorial completo, geralmente utilizado em estudos estatísticos preliminares ou para estudo de efeitos dos fatores envolvidos no experimento.

Para planejamento 3^n, tem-se n fatores avaliados em 3 níveis denotados por baixo (-1), médio (0) e alto (+1), utilizados para estudos de curvatura na função de resposta. A superfície de resposta é uma alternativa superior para investigação de uma relação quadrática entre os fatores. E a forma mais simples para este tipo de planejamento é 3^2, necessitando de um mínimo de 9 pontos experimentais [MONTGOMERY, 2001].

Um planejamento experimental construído para estimar coeficientes, segundo algum modelo aproximado, deve reunir certos critérios desejáveis, sendo os principais [MYERS e MONTGOMERY, 2002]: proporcionar boas estimativas para todos os coeficientes, exigindo poucos experimentos, e fornecer condições de avaliação dos coeficientes e do modelo, ou seja, da regressão e da falta de ajuste.

4.6.2 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (RSM)

A RSM (*response surface methodology*) é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos.

A RSM vem sendo estudada por estatísticos desde 1970, sendo utilizada na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo [TRINDADE, 2009].

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada [BARROS *et al*., 2007].

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfície de resposta pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores [TEÓFILO e FERREIRA, 2006].

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, consequentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização.

4.7 REOLOGIA

O termo Reologia é originário do grego, *rhéos*, que significa fluxo e logia, que significa estudo, sugerido por Bingham e Crawford e primeiramente usado em 1929 [CORRÊA *et al*., 2005]. Assim, a reologia é a ciência que estuda o fluxo ou a deformação de um corpo (sólido, líquido ou gás) quando este se encontra sob a ação de tensões [SCHRAMM, 2006].

Ao serem submetidos a uma força (tensão) os corpos apresentam diferentes comportamentos em resposta a força aplicada. De maneira geral é possível classificar o comportamento reológico dos materiais em dois extremos idealizados, sólidos ideais e fluidos ideais, em que:

- Os sólidos ideais se deformam elasticamente. A energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida.
- Os fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irresistivelmente, eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão [SCHRAMM, 2006].

Na prática os corpos reais não se comportam como sólidos ideais nem fluidos ideais, sendo assim a energia aplicada pode forçar o corpo a escoar, dissipar essa energia na forma de calor bem como armazenar e recuperar parte dessa energia.

A reologia assume grande interesse nos mais diversificados ramos industriais tendo aplicações em:

- Estudo e compreensão estrutural de materiais;
- Controle de processos, através de medidas reológicas de matéria-prima e produtos;
- E no controle de qualidade de materiais.

4.7.1 REOLOGIA E CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS

Os fluidos são substâncias que são capazes de fluir, não possuem formato definido e assumem o formato do volume a que estão contidos. Podem ser classificados em ideais e reais em que os ideais possuem viscosidade zero ($\eta = 0$), incompressíveis, na prática não existem. Os fluidos reais são compressíveis e possuem viscosidade ($\eta \neq 0$) [MECHTEACHER, 2015].

O estudo da deformação em fluidos pode ser realizado a uma taxa constante de aplicação de uma tensão que pode ser idealizada com a utilização de duas placas paralelas com o fluido colocado no espação entre elas (gap), como mostra a Figura 22. O prato inferior é fixo tendo velocidade igual a zero, e o superior se move a uma velocidade constante, gerando um perfil de velocidade ao longo do fluido, que por sua vez, é igual a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

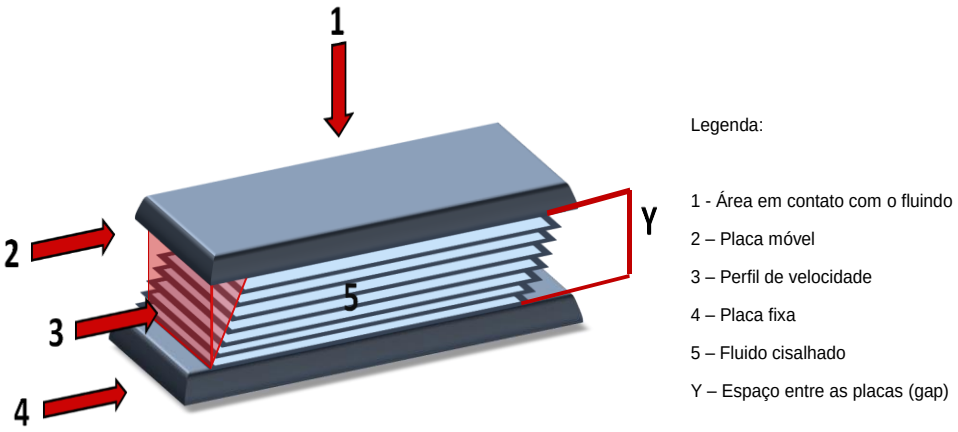


Figura 22 - Fluxo entre duas placas paralelas.

Fonte: Adaptado de Synthetic Natural Polymers, 2015

A viscosidade é uma propriedade física dos fluidos que expressa a resistência ao escoamento deste líquido induzido por uma tensão cisalhante. Assim a tensão de cisalhamento (τ) expressa em Pascal (Pa) é a relação de uma força (F) tangencialmente aplicada a uma área (A), Equação 3. Esta tensão tem magnitude suficiente para produzir uma deformação contínua do fluido (escoamento).

$$\tau = \frac{F\ (N)}{A(m^2)} = Pa \qquad [3]$$

A tensão de cisalhamento é uma tensão tangencial à área do fluido em contato com a placa, assim como mostrado na Figura 22. O movimento da placa superior gera um perfil de velocidade onde é maior na parte superior e tende a zero no sentido da placa inferior. O cisalhamento simples é considerado como um processo em que, vários planos paralelos infinitamente finos deslizam uns sobre os outros [MULLER, 1973].

A razão da velocidade (Δv) com a distância entre as placas (Δy) gera um quociente denominado de taxa de cisalhamento, expresso em s^{-1}. Como visto na Equação 4.

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v\ (m.s^{-1})}{\Delta y(m)} = s^{-1} \qquad [4]$$

Como a taxa de cisalhamento é proporcional a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido, a constante de proporcionalidade é chamada de viscosidade dinâmica (η, Pa.s),e é dada pela Equação 5.

$$\tau = \eta \frac{\Delta v}{\Delta y} = \eta \dot{\gamma} \qquad [5]$$

Em ensaios reológicos em estado estacionário é possível obter dados úteis para a construção de curvas de escoamento, plotando a tensão em função da taxa de cisalhamento e assim são obtidos os modelos de escoamento que possibilitam a avaliação de fatores que influenciam na viscosidade do fluido como a temperatura, concentração, tamanho e presença de partículas em suspensão [MOTHÉ, 2009].

Em classificação, os fluidos reais se dividem em newtonianos e não newtonianos, conforme apresentado na Figura 23. Os fluidos newtonianos, por definição, possuem uma relação, estritamente linear entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (STEEFE, 1996).

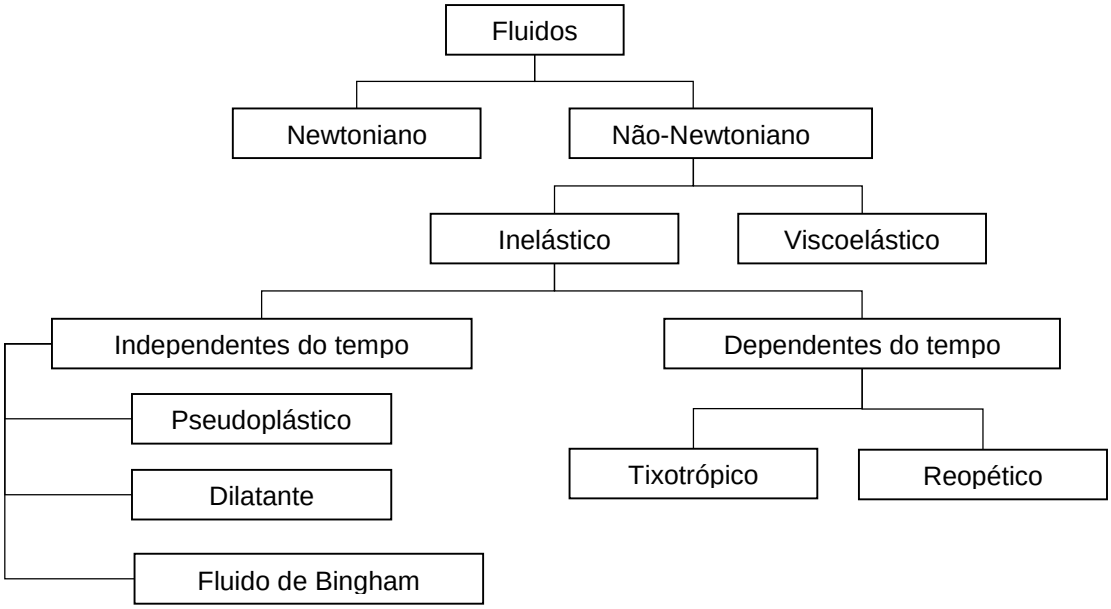


Figura 23 - Diagrama de blocos da classificação dos fluidos reais

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2006.

Os fluidos não newtonianos se dividem ainda em viscoelásticos e inelásticos. Os fluídos viscoelásticos apresentam, simultaneamente propriedades viscosas e

elásticas, sendo que as propriedades viscosas podem apresentar comportamento não newtoniano [TORREST, 1982].

Fluidos não newtonianos inelásticos são todos aqueles que, de alguma maneira, não se comportam de acordo com a relação descrita pela Equação 5 (taxa de cisalhamento diretamente proporcional a tensão de cisalhamento), quando são submetidos a uma deformação. Eles podem ainda ser classificados como dependentes ou independentes do tempo [GOODRICH, 1991].

Fluidos com comportamento reológico independente do tempo, sob condições de temperatura e composição constante, apresentam viscosidade aparente dependente somente da tensão de cisalhamento [RAO, 1977 *apud* TONELI, 2005].

Os Fluidos independentes do tempo são os seguintes:

- Fluidos pseudoplásticos: caracterizam-se pela diminuição na viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento.
- Plásticos de Bingham: caracterizam-se por uma tensão inicial, a partir da qual o fluido apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.
- Fluidos dilatantes: caracterizam-se por apresentar um aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

A Figura 24 ilustra curvas do comportamento reológico da tensão em função da taxa de cisalhamento dos fluidos independentes do tempo.

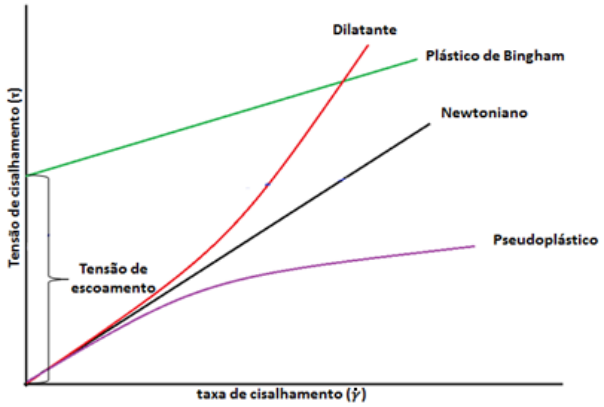


Figura 24 - Curvas típicas da tensão um função da taxa de cisalhamento para fluidos independentes do tempo.

Fonte: Adaptado de BAKSHI e KAWATRA, 1996.

Fluidos dependentes do tempo

- Fluidos tixotrópicos: caracterizam-se por apresentar um decréscimo na viscosidade aparente com o tempo de aplicação da tensão. No entanto, após o repouso, tendem a retornar à condição inicial de viscosidade.
- Fluidos reopéticos: Caracterizam-se por apresentar um acréscimo na viscosidade com o aumento da taxa de deformação, assim como fluidos tixotrópicos, após o repouso, o fluido tende a retornar ao seu comportamento reológico inicial.

4.7.2 REOLOGIA DE ASFALTOS

Dentro da divisão dos fluidos, o asfalto é classificado como um material visco-elástico, podendo assim exibir tanto um comportamento elástico quanto viscoso, ou uma combinação destes dois comportamentos dependendo da temperatura e do tempo no qual o asfalto é observado (LU *et al*, 1999).

Um dos objetivos principais do estudo de ligantes asfálticos é encontrar uma relação entre a deformação, a tensão, o tempo de aplicação de carga e temperatura. Ensaios reológicos permitem avaliar o desempenho do CAP frente as condições de tráfego e variações de temperatura (PINTO, 1991).

Em condições nas quais a temperatura seja suficientemente baixa e/ou as taxas de carregamento sejam altas (frequência), o asfalto responde apresentando características de um sólido elástico. Quando em temperaturas mais altas e/ou taxas de carregamento mais baixas o CAP evidencia um comportamento viscoso. Em condições mais extremas como altas temperaturas e longo tempo de carregamento o ligante asfáltico é essencialmente um líquido newtoniano e pode ser descrito como um fluido com valor de viscosidade independente da taxa de aplicação de carga (LU *et al*., 1999).

Para garantir o desempenho desejado dos ligantes asfálticos, vários testes reológicos são incluídos nas especificações dos asfaltos, uma vez que as propriedades reológicas das misturas asfálticas podem ser fortemente influenciadas durante o processo de mistura, de compactação e em serviço.

Compreender a reologia dos ligantes asfálticos permite:

- Diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e por diferentes processos de refino;
- Orientar a seleção de temperatura para as operações de usinagem e construção de camadas asfálticas;
- Determinar como as propriedades reológicas se relacionam com os defeitos de superfície.

Segundo as especificações Superpave, são utilizados métodos e equipamentos diferentes para os ensaios reológicos que permitem correlacionar as características do ligante ao desempenho das misturas asfálticas em serviço, sendo eles:

- Viscosímetro rotacional – VTR (ASTM D 4402);
- Reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR (ASTM P246);
- Reômetro de fluência em Viga - BBR (ASTM P245);

Os ensaios com reômetro de cisalhamento dinâmico (*dynamic shear rheometer* – DSR) são usados para medir as propriedades viscoelásticas dos ligantes asfálticos. Este teste mede o módulo complexo de cisalhamento (G*) e o ângulo de fase (δ), onde uma pequena quantidade de amostra é submetido a tensões de cisalhamento oscilatórias entre duas placas paralelas [NEGRÃO, 2009]. A Figura 25 ilustra o esquema de um reômetro oscilatório, em que a placa oscilatória gira no sentido horário até a posição B, retorna para a posição A e gira em sentindo anti-horário até a posição C, retornando para a posição A, este movimento é chamado de ciclo e está descrito no gráfico da Figura 25.

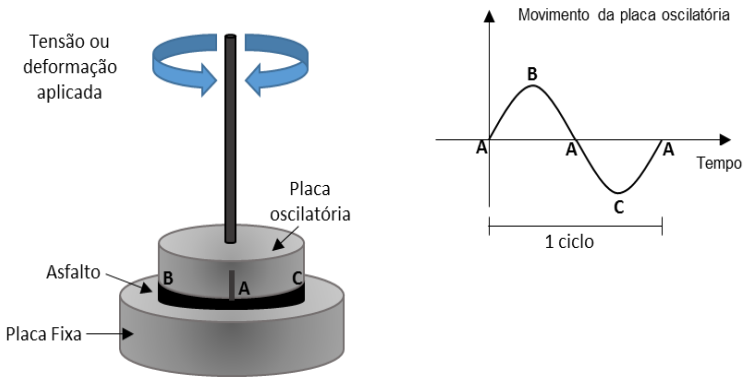


Figura 25 - Esquema de ensaio em um reômetro oscilatório

Fonte: LEITE, 1999

O módulo complexo de cisalhamento (G*) pode ser expresso em função da tensão máxima ($\tau_{máx}$) e da deformação máxima ($\gamma_{máx}$), o angulo de fase(δ), relaciona a tensão e a deformação e é dado pelo produto da frequência angular (ω) com o tempo (Equação 6).

$$G^* = \frac{\tau_{máx}}{\gamma_{máx}} \; e \; \delta = \omega.(t) \qquad [6]$$

Além do módulo complexo (G*), os ensaios medem o módulo de armazenamento (G') que representa o componente em fase do módulo complexo, e o módulo de perda (G''), que representa o componente defasado do módulo complexo. As propriedades reológicas podem ser representadas tanto pela variação do módulo complexo; do ângulo de fase em função da frequência, em condição isotérmica, denominadas como curva mestre, ou pela variação de G* e δ em função da temperatura [FAXINA, 2006, MOTHÉ, 2009].

O módulo de armazenamento (G') é definido pela razão entre a tensão elástica com a deformação. Ele representa o componente em fase com o G* Equação 7.

$$G' = \frac{tensão\ quando\ \delta = 0°}{pico\ de\ deformação} = G^* cos\delta \qquad [7]$$

O módulo de perda (G'') é a razão entre a componente viscosa e a deformação, como ilustrado na Equação 8, na qual representa a componente defasada de G*.

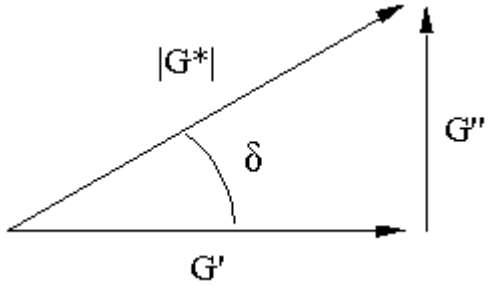
$$G'' = \frac{tensão\ quando\ \delta = 90°}{pico\ de\ deformação} = G^* sen\delta \qquad [8]$$

Para materiais completamente elásticos, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante, sendo δ igual a 0°. Para materiais completamente viscosos, a deformação obtida está completamente defasada e δ vale 90°. Materiais viscoelásticos como ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0 e 90°, que é dependente da temperatura. Em altas temperaturas ângulo de fase δ tende a 90° e a baixas temperaturas o δ tende a 0°.

A relação entre a energia perdida e a energia armazenada durante um ciclo de deformação é denominado de tangente de delta (Equação 9). Este parâmetro é útil para estudo da variação de temperatura do comportamento reológico de materiais asfálticos, visto que a baixas temperaturas o comportamento tende a ser elástico, logo a tangente é favorecida, e a altas temperaturas o comportamento tende para um comportamento viscoso, então percebe-se uma diminuição no valor do parâmetro tan δ.

$$tan\delta = \frac{G''}{G'} \qquad [9]$$

A relação vetorial entre o módulo complexo (G*), de armazenamento (G'), de perda (G") e o ângulo de fase (δ), podem ser observadas na Figura 26 e nas Equações 10, 11 e 12.



$$G' = G^* cos\delta \qquad [10]$$

$$G'' = G^* sen\delta \qquad [11]$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \qquad [12]$$

Figura 26 - Representação vetorial das relações entre G*, G', G'' e δ

Fonte: Adaptado de FAXINA, 2006.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DAS AMOSTRAS

Este capítulo trata dos métodos utilizados para a caracterização dos ligantes asfálticos selecionados para os ensaios de laboratório utilizando a análise térmica e reologia, bem como o planejamento experimental utilizado para estudar a relação entres as variáveis experimentais. Assim são apresentados os métodos e procedimentos empregados na presente pesquisa.

As amostras selecionadas para o estudo são provenientes da Refinaria Henrique Lage (REVAP), no Estado de São Paulo. Na Tabela 3 são apresentados os dados técnicos obtidos a partir de ensaios padronizados para a amostra de cimento asfáltico de petróleo com o índice de penetração na faixa 50/60 sem modificação, denominada de CAP 50/60.

Tabela 3 - Caracterização da amostra de CAP 50/60

	CAP 50/60
Penetração,100g, 5s, 25°C, 1/10mm	55
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola, °C	52,2
Viscosidade rotacional a 60°C, cP	392,6
Viscosidade a 60°C, P	3171
Retorno elástico	>5
Cisalhamento dinâmico - DSR	64 (2,16)
RTFOT	
Perda de massa m/m %	(-) 0,276
Ponto de Amolecimento, PA, Anel e Bola °C	57,5
Penetração, 100g, 5s 25°C, 1/10mm	32
Cisalhamento dinâmico – DSR, °C cujo G*senδ≥ 2,2kPa	64 (4,58)

Neste trabalho foram estudadas amostras modificadas com nanoargilas, provenientes de diferentes marcas, e tendo como referência os diversos estudos sobre a modificação de ligantes asfálticos, foi adicionado a quantidade de 2 e 4% de nanoargilas.

Foi adicionado a montmorilonita da marca Dellite® (MMT D) do tipo 67G produzida pela empresa *Laviosa Chimica Mineraria* (Itália). Foram utilizados teores de 2 e 4% p/p de MMT D para a modificação do ligante asfáltico obtendo assim uma amostra denominada CAP 50/60 2D e CAP 50/60 4D. A Tabela 4 apresenta as informações das propriedades físico-químicas da Dellite 67G. Além disso, estudou-se amostras de CAP modificadas com MMT D envelhecidas em forno RTFOT nas proporções de 2 e 4% p/p, estas amostras foram denominadas de CAP 50/60 2D RT e CAP 50/60 4D RT, respectivamente.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas da argila Montmorilonita Dellite 67G

Propriedades físico-químicas	
Cor	Esbranquiçada
Umidade	<3%
Perda por calcinação	40-45%
Granulometria	7-9µm
Densidade	1,7g.cm^{-3}

A montmorilonita Cloisite do tipo 15A, produzida e comercializada pela empresa *BYK Additives* (EUA) também foi utilizada neste trabalho para o estudo dos efeitos sobre os ligantes asfálticos. As amostras denominadas CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C, são as amostras modificadas com 2 e 4% p/p de Cloisite respectivamente. As características deste material podem ser visualizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas da argila Montmorilonita Cloisite 15A

Propriedades físico-químicas	
Cor	Esbranquiçada
Umidade	<2%
Perda por calcinação	43%
Granulometria	2-13µm
Densidade	1,66g.cm^{-3}

A especificação técnica segundo os ensaios de caracterização estabelecidos pelo programa SHPR realizados para as amostras CAP 50/60 2C, CAP 50/60 4C, CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização das amostras de CAP puro e modificadas com MMT.

Ensaios	CAP 50/60	CAP 50/60 2D	CAP 50/60 4D	CAP 50/60 2C	CAP 50/60 4C
Penetração 100g, 5s 25°C, 1/100mm	50	54	53	52	50
IST	-1	-0,6	-0,5	-0,9	-0,7
Ponto de amolecimento, °C	50,7	47,2	54,1	50,9	52
Viscosidade dinâmica a 60°C, P	2616,4	1290	4082,4	3099	3699
Viscosidade Rotacional a 135°C, cP	1220	362,5	335,4	863,9	482,5
Estabilidade a estocagem delta, ponto de amolecimento, °C	0	0,2	1,6	1,1	1,3
Viscosidade rotacional a 150°C, cP	179,3	168,8	410	223,3	250,4
Cisalhamento dinâmico – DSR °C(kPa)	64(1,63)	589(1,78)	70(1,05)	64(1,7)	64(2,2)
RTFOT					
Perda de massa, m/m%	-0,0004	-0,0605	0,1735	-0,144	-0,149
Relação viscosidade	2,8	1,7	2,3	2,3	2
Viscosidade dinâmica a 60°C, P	6988	2185	9437	7022	7548
Ponto de amolecimento, Pa, anel e bola, °C	56,5	49,7	57,6	55,5	57,1
Penetração, 100g, 5s, 25°C, 1/100mm	31	62	32	32	32
Cisalhamento dinâmico – DSR, °C cujo G*senδ ≤ 2,2kPa (kPa)	62(4,2)	58(2,68)	70(3,2)	64(3,2)	64(4,1)

A Figura 27 apresenta as amostras CAP 50/60 (CAP puro), CAP 50/60 2D (CAP com 2% de MMT Dellite), CAP 50/60 4D (CAP com 4% de MMT Dellite), CAP 50/60 2D RT (CAP com 2% de MMT Dellite com envelhecimento em forno RTFOT), CAP 50/60 4D RT (CAP com 4% de MMT Dellite com envelhecimento em formo RTFOT),CAP 50/60 2C (CAP com 2% de MMT Cloisite), CAP 50/60 4C (CAP com 4% de MMT Cloisite).

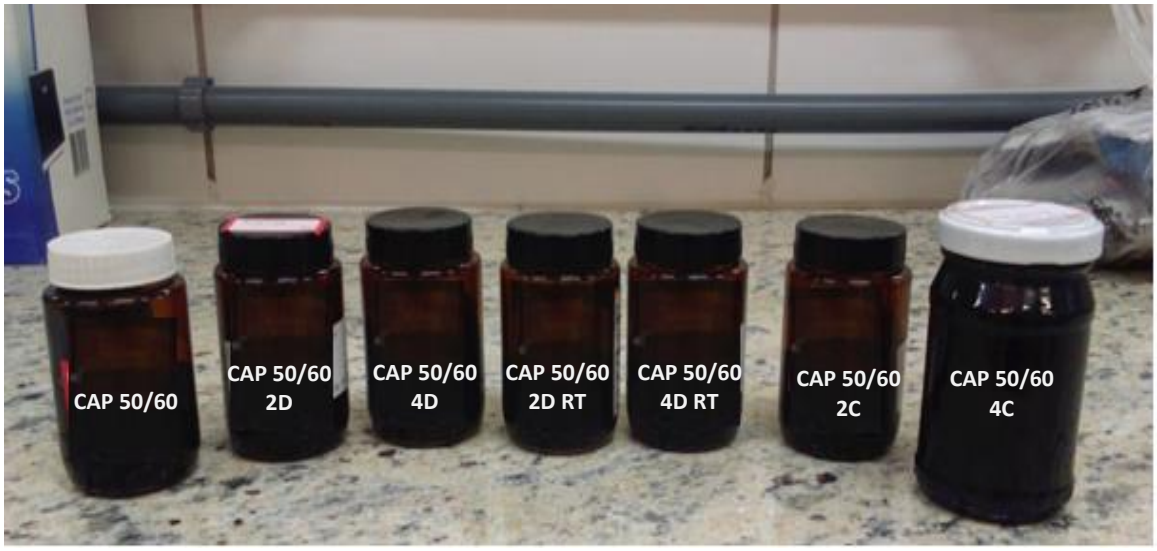


Figura 27 – Amostras de CAP 50/60 puro e modificados com montmorilonita Dellite e Cloisite.

5.2 EQUIPAMENTOS

Neste trabalho, além das vidrarias comuns ao uso em laboratório, foram utilizados para a caracterização térmica e reológica das amostras, os seguintes equipamentos:

- SDT Q600 da marca TA Instruments;
- Reômetro DSR, Bohlin da marca Malvern Instruments.

5.3 MÉTODOS

5.3.1 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada em um Analisador Termogravimétrico, modelo SDT Q600 da TA Instruments com cerca de 10mg de amostra em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 100 mL/min, em cadinhos de platina, com intervalo de temperatura de 25 a 1000°C sob razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min. As curvas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) foram utilizadas para estudar o comportamento dos ligantes asfálticos. A Figura 28 apresenta o equipamento de mesma marca e modelo utilizado nas análises.

Figura 28 - Equipamento SDT Q600 TA Instruments utilizado para analise térmica das amostras.

Fonte: TA Instruments, 2015

5.3.2 REOLOGIA

No estudo do comportamento reológico das amostras, utilizou-se um reômetro DSR modelo Bohlin, da Malvern Intruments (Figura 29). Os ensaios foram realizados em modo oscilatório com varredura de frequência (faixa de 0,1 a 20Hz) nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60°C, com geometrias de placas paralelas de 8 e 25mm com gap de 2 e 1mm, respectivamente.

Figura 29 - Reômetro modelo Bohlin DSR da Malvern Instruments

5.3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais envolvem, em muitos casos, muitas variáveis, e é necessário ajustar tais variáveis para se obter o melhor resultado possível. Neste

trabalho utilizou-se do planejamento experimental fatorial completo do tipo 3^2 (com dois fatores e três níveis) e 2^2 (dois fatores e dois níveis com um ponto central). A variável de resposta escolhida foi a temperatura de onset (T_{onset}) das amostras do cimento asfáltico de petróleo (CAP), puro e modificados com as montmorilonitas do tipo Dellite e Cloisite. Utilizou-se o software Statistica 7.0 da Statsoft para auxílio das análises estatísticas dos dados obtidos neste trabalho.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sequência da discussão dos resultados está disposta na seguinte forma:

- Análises das amostras de nanoargilas Dellite e Cloisite em razão de aquecimento de 10°Cmin;
- Análises das amostras de ligantes asfálticos em razão de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min sucessivamente;
- Estudo dos efeitos da razão de aquecimento, do teor de montmorilonita e do envelhecimento em forno RTFOT para amostras modificadas com 2 e 4% de Dellite através de planejamento experimental 2^3;
- Estudo dos efeitos da razão de aquecimento e do teor de montmorilonita para amostras modificadas com 2 e 4% de Dellite através de planejamento experimental 3^2;
- Estudo dos efeitos da razão de aquecimento e do teor de montmorilonita para amostras modificadas com 2 e 4% de Cloisite através de planejamento experimental 3^2;
- Estudo do comportamento reológico das amostras dos ligantes puro e modificados.

6.1 Caracterização térmica dos ligantes

As técnicas de análise térmica utilizadas nesta dissertação para o estudo das montimorilonitas (MMT) bem como das amostras de ligantes asfálticos puro e modificados foram:

- Termogravimetria (TG);
- Termogravimetria Derivada (DTG);
- Análise Térmica Diferencial (DTA).

As montmorilonitas organofuncionalizadas foram avaliadas pelas técnicas de TG/DTG e DTA em razão de aquecimento de 10°C/min. Uma vez que as montmorilonitas possuem diferentes compostos em sua estrutura como surfactantes (sal quaternário de amônio) e compostos argilominerais, assim, foi necessário a realização dos testes para obtenção de informações do comportamento das argilas mediante a variação do tempo e temperatura.

A Figura 30 apresenta a curva TG, sua derivada DTG e a DTA para a amostra montmorilonita Dellite. A curva TG exibiu um pequeno estágio de perda de massa entre as temperaturas de 40 e 90°C. A curva DTG apresentou um pico em torno de 50°C e a curva DTA apresentou um evento endotérmico também a 50°C, possivelmente relacionado à presença de água adsorvida. Um estágio com 45% de perda de massa foi observado entre as temperaturas de 200 a 650°C na curva TG com temperatura máxima de 310°C (curva DTG). Na curva DTA observou-se dois suaves eventos exotérmicos em 260 e 450°C respectivamente, e um terceiro evento endotérmico em torno de 920°C.

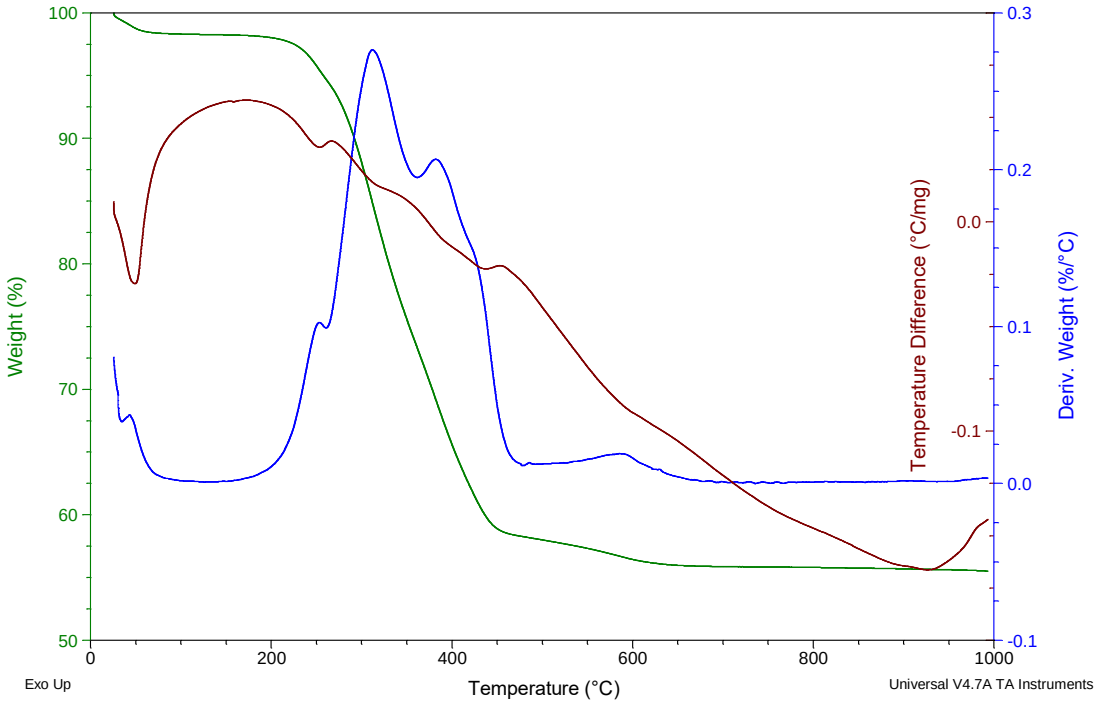


Figura 30 - Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de montmorilonita Dellite em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas TG/DTG e DTA para a amostra de MMT Cloisite são mostradas na Figura 31. Esta amostra exibiu um comportamento semelhante ao da curva MMT Dellite, com um pequeno estágio de perda de massa entre as temperaturas de 50 e 90°C relacionada à presença de umidade na amostra, um estágio com cerca de 44% de perda de massa referente a decomposição da amostra, com temperatura máxima de 320°C (curva de DTG). Na DTA observaram-se dois eventos exotérmicos em 270 e 450°C respectivamente e outro evento endotérmico em torno de 880°C.

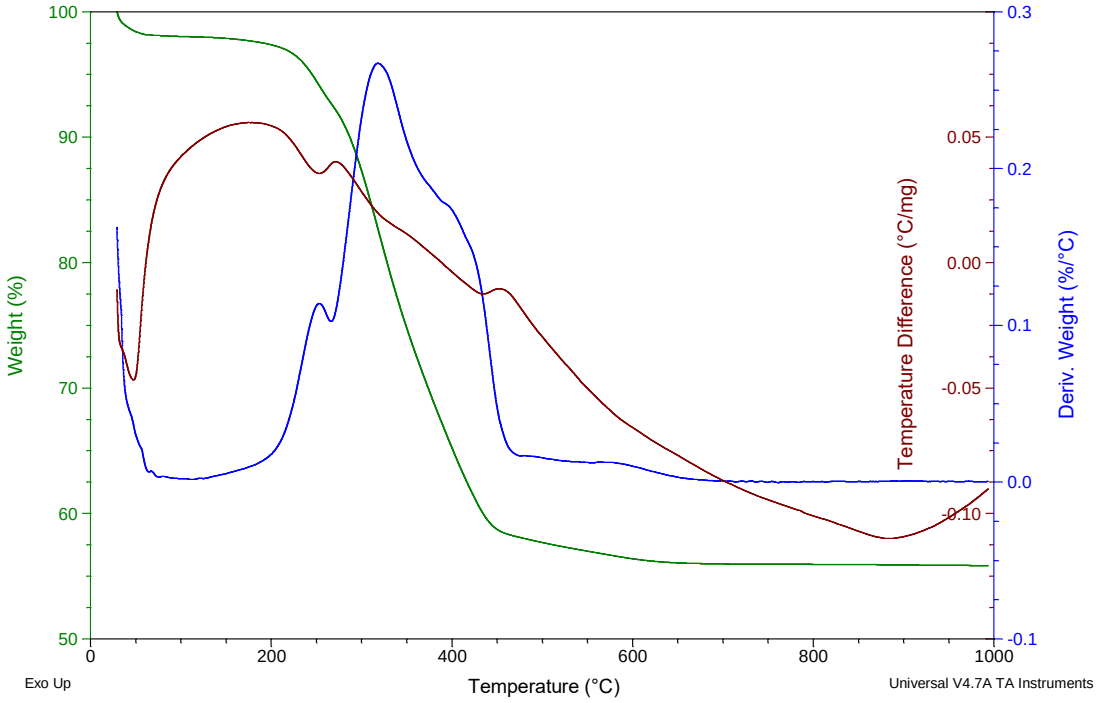


Figura 31 - Curvas de TG/DTG e DTA da amostra de montmorilonita Cloisite em atmosfera de nitrogênio e razão de aquecimento de 10°C/min.

A aplicação destas técnicas em análises de ligantes asfálticos é útil para obtenção de informações quanto aos estágios de decomposição das amostras, tendo em vista que os materiais asfálticos são compostos de diferentes frações e a sua modificação com materiais em diferentes proporções poderá, certamente, influenciar os fatores como a estabilidade do ligante [MOTHÉ *et al.,* 2008].

As técnicas para caracterização térmica foram avaliadas nas seguintes amostras: CAP 50/60 (CAP puro), CAP 50/60 2D (CAP com 2% de MMT Dellite), CAP 50/60 4D (CAP com 4% de MMT Dellite), CAP 50/60 2D RT (CAP com 2% de MMT Dellite com envelhecimento em forno RTFOT), CAP 50/60 4D RT (CAP com 4% de

MMT Dellite com envelhecimento em forno RTFOT), CAP 50/60 2C (CAP com 2% de MMT Cloisite), CAP 50/60 4C (CAP com 4% de MMT Cloisite).

A Figura 32 refere-se a amostra de cimento asfáltico de petróleo puro, CAP 50/60, onde são apresentadas as curvas de TG/DTG e DTA, em uma razão de aquecimento de 5°C/mim. Na curva de TG foi observado apenas um estágio com temperatura inicial de decomposição em 350ºC (T_{onset}[4]) e temperatura final (T_{final}) em 460°C, com perda de massa de aproximadamente 85% sugerindo a decomposição de hidrocarbonetos pesados (principalmente de maltenos e asfaltenos). A curva de DTG apresentou dois picos de decomposição, o primeiro em torno de 90°C, o segundo e principal pico a 450°C, sendo esta a temperatura máxima de decomposição ($T_{máx}$) observada na análise. A DTA apresentou dois eventos endotérmicos em torno de 95 e em 460°C.

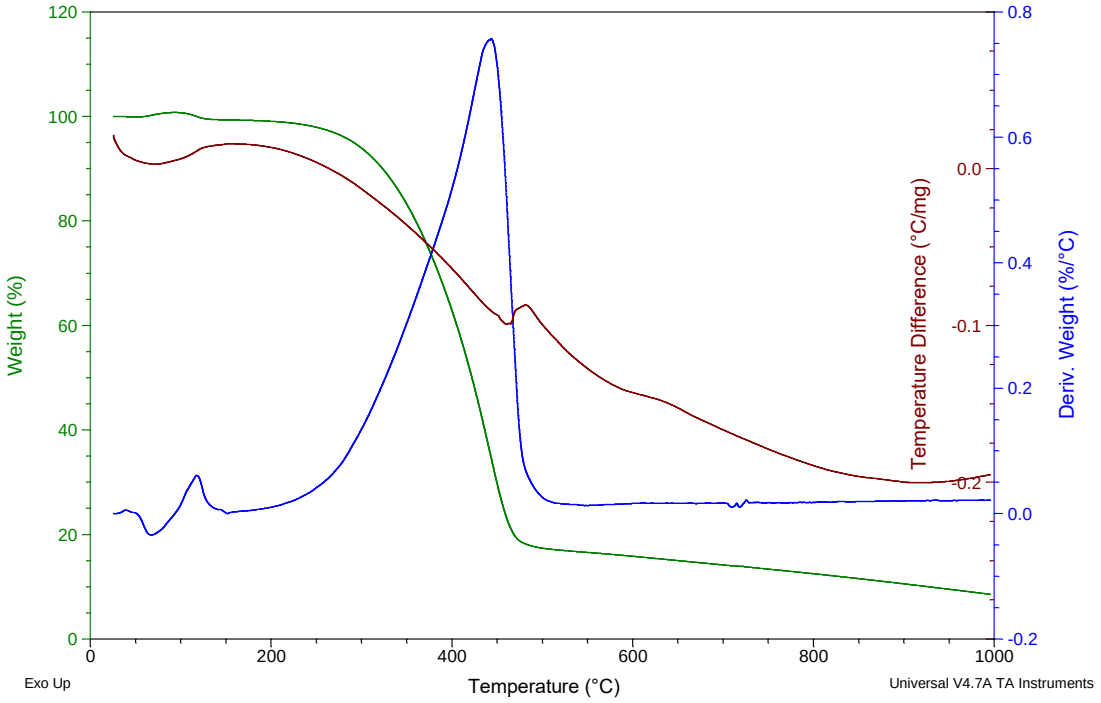


Figura 32 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

[4] T_{onset}: Temperatura que ocorre na intersecção da linha tangente à curva TG.

As curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50/60 2D (CAP com 2% de MMT Dellite) são exibidas na Figura 33. A amostra apresentou T_{onset} em 380°C e T_{final} em 480°C (curva TG). A temperatura máxima de decomposição (na curva de DTG) foi em 450°C. Pela curva de DTA observou-se dois eventos endotérmicos suaves, o primeiro em torno de 50°C e o segundo, correspondendo à decomposição de hidrocarbonetos de alta massa molecular, foi observado em torno de 450°C. O resíduo foi de 10% na temperatura de 1000°C.

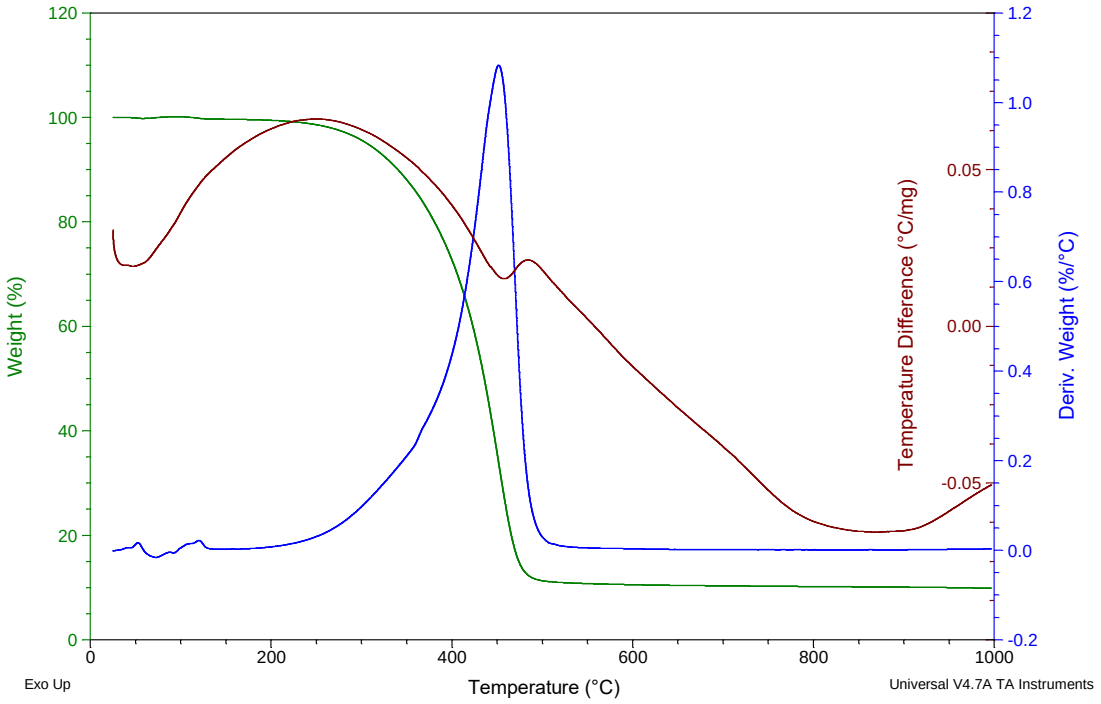


Figura 33 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 34 apresenta as curvas TG/DTG e DTA para amostra CAP 50/60 4D (CAP com adição de 4% de MMT Dellite). Os resultados da curva TG mostraram que a T_{onset} para esta amostra foi em 360°C e a temperatura final de decomposição ficou em torno de 460°C, com um único estágio de decomposição. O teor residual ao final da análise foi de 13% a 1000°C. Na curva de DTG observa-se um pico em torno de 90°C, sugerindo a possível presença de umidade ou de compostos leves, um ombro em torno de 350°C referente a presença de aditivos e um segundo pico em 460°C ($T_{máx}$). A curva de DTA revelou três eventos endotérmicos, o primeiro a 96°C, o segundo a 460°C referente a decomposição dos principais componentes do CAP e o terceiro em torno de 900°C, sugerindo presença de inorgânicos.

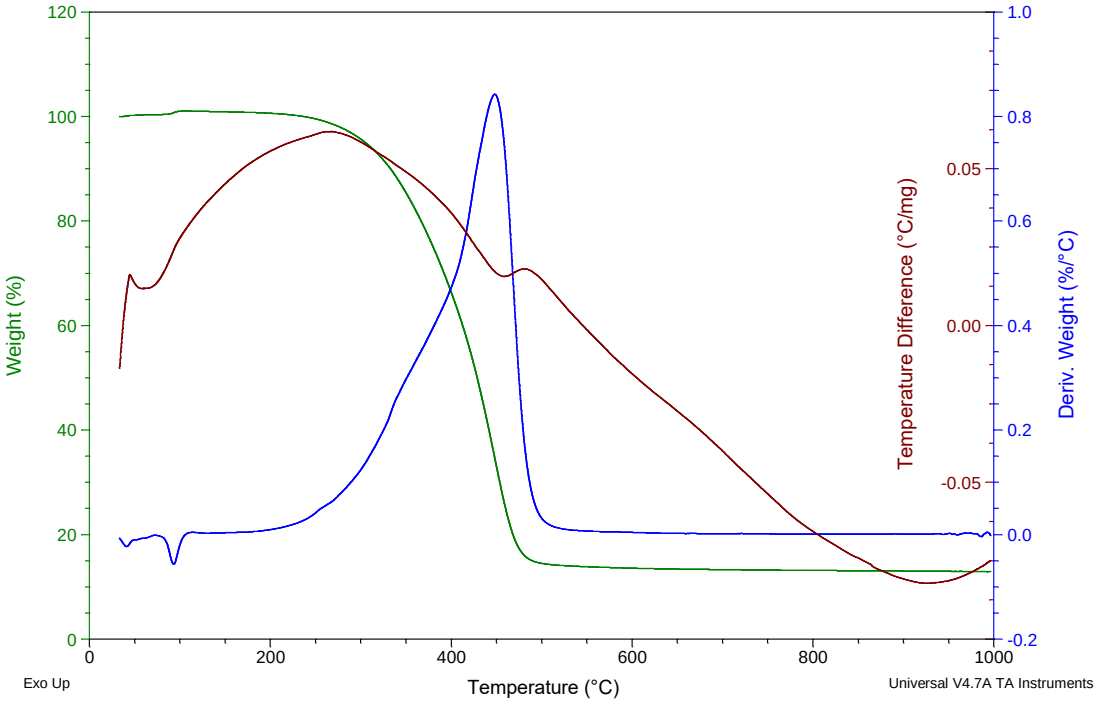


Figura 34 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 35 ilustra as curvas obtidas pela análise térmica da amostra CAP 50/60 2D RT (CAP com 2% de Dellite envelhecida em forno RTFOT). A curva de TG apresentou T_{onset} em 390°C, com temperatura final de decomposição em 500°C, um único estágio de decomposição. O resíduo final de 12% foi observado a 1000°C. A curva de DTG apresentou a temperatura máxima de decomposição a 450°C. A curva DTA mostrou dois eventos endotérmicos, o primeiro entre 50 e 90°C e o segundo a 450°C, referente a decomposições de hidrocarbonetos mais pesados.

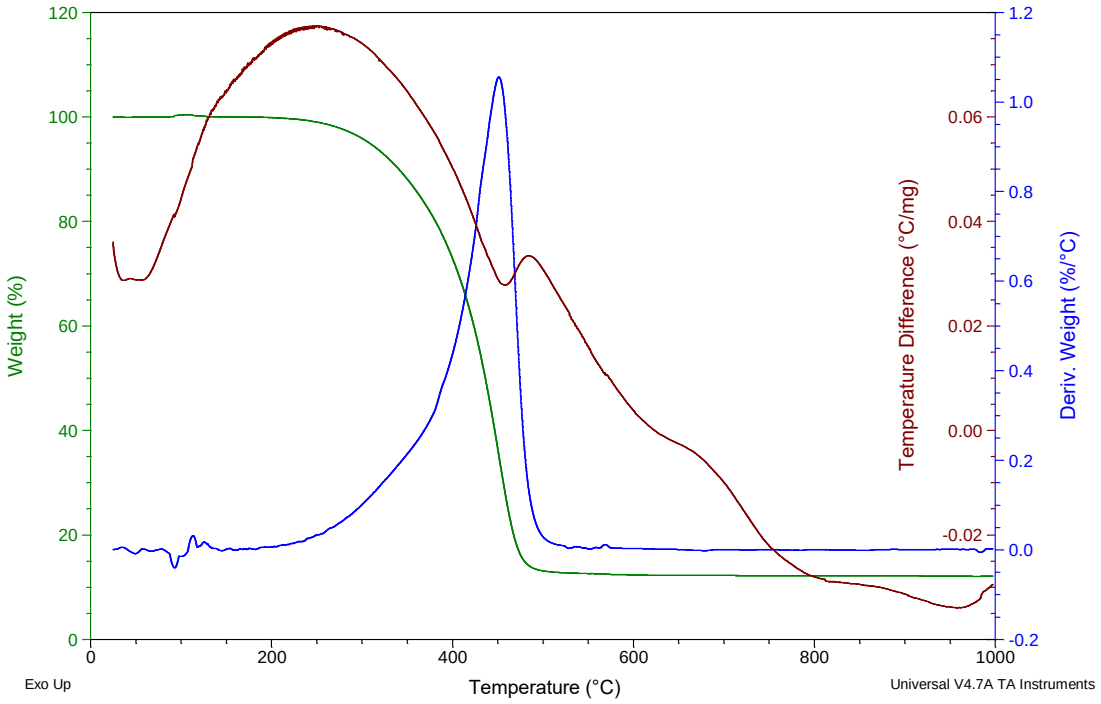


Figura 35 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 36 ilustra as curvas TG/DTG e DTA para amostra CAP 50/60 4D RT (amostra CAP com 4% de Dellite envelhecida em forno RTFOT). Os resultados da curva de TG mostraram T_{onset} em 360°C, com T_{final} em 500°C. O ligante apresentou resíduo de 11% a 1000°C. Na curva de DTG observou-se a $T_{máx}$ em 450°C. A DTA revelou dois eventos endotérmicos em 60 e 460°C, e um evento exotérmico em torno de 500°C referente à oxidação da amostra.

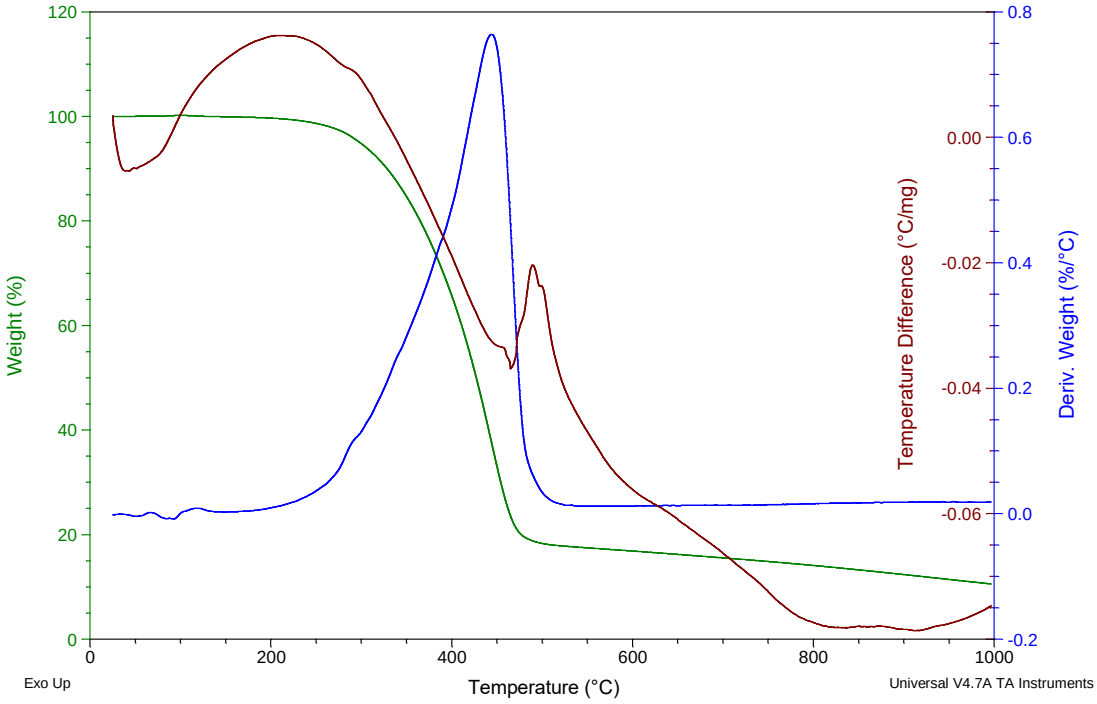


Figura 36 - Curvas TG/DTG e DTA para a mostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

As curvas de TG/DTG e DTA, na Figura 37, foram obtidas a partir das análises para a amostra CAP 50/60 2C (CAP com 2% de Cloisite). A curva de TG apresentou um único estágio decomposição com valores de T_{onset} em 370°C e T_{final} em 500°C, com perda de massa em torno de 84%. A curva de DTG exibiu um pico principal referente a degradação dos principais compostos do CAP com $T_{máx}$ em 460°C. Na curva DTA observou-se três eventos endotérmicos, o primeiro entre 60 e 90°C (presença de umidade), o segundo em 460°C (hidrocarbonetos pesados) e o terceiro em torno de 900°C sugerindo a presença de inorgânicos.

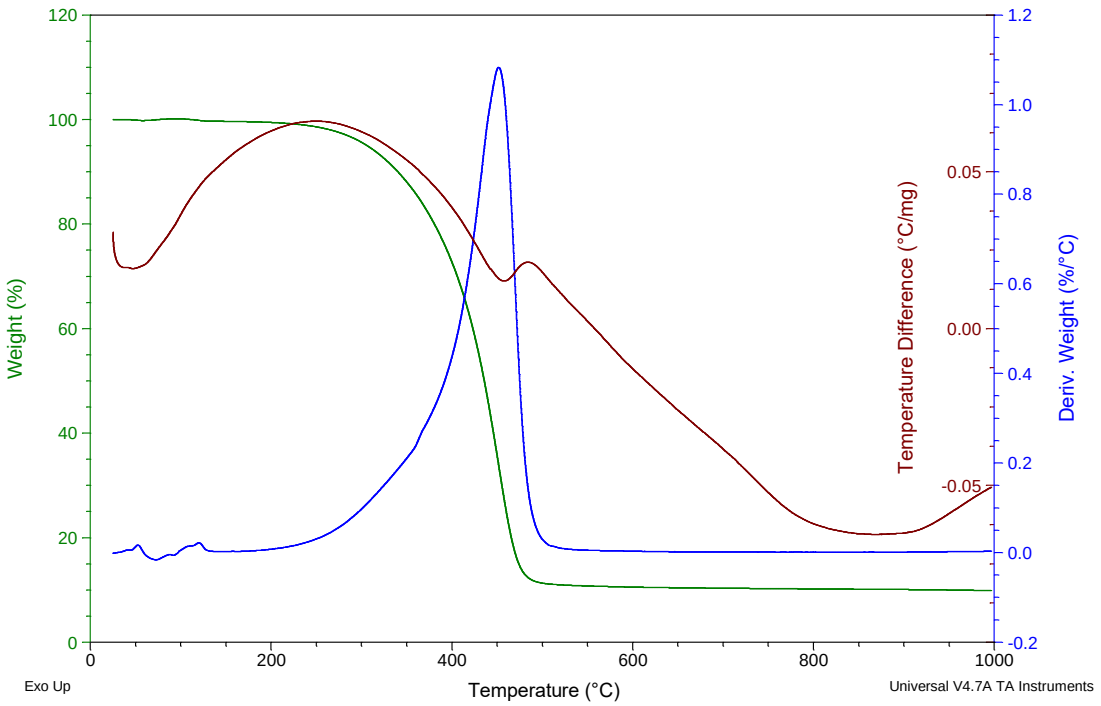


Figura 37 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A Figura 38 refere-se às curvas de TG, DTG e DTA da amostra de CAP 50/60 4C (CAP com 4% de Cloisite). A curva TG exibiu um único estágio de decomposição com perda de massa em torno de 84%, com a T_{onset} em 360°C e a T_{final} em 500°C. Na curva DTG observou-se um pico principal de decomposição com $T_{máx}$ em 450°C. Na curva DTA a amostra revelou três eventos endotérmicos, em torno de 70, 460 e 900°C, referente a presença de umidade, decomposição de hidrocarbonetos pesados e a presença de inorgânicos, respectivamente.

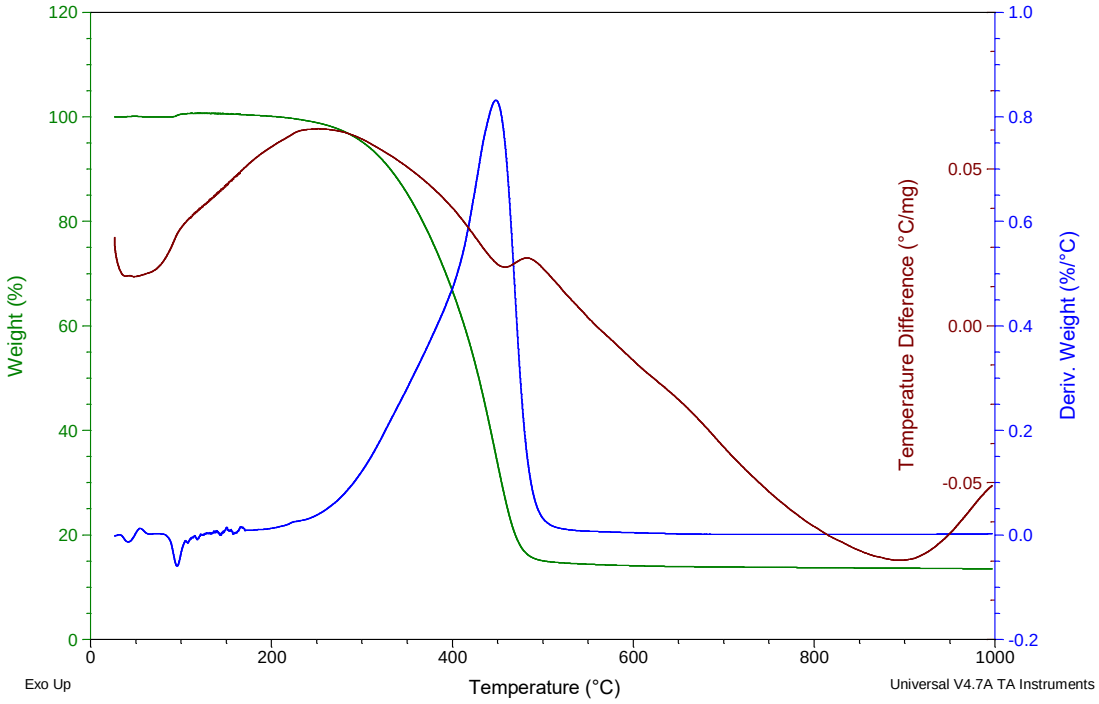


Figura 38 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5°C/min.

A sobreposição das curvas de Termogravimetria obtidas nas análises em razão de aquecimento a 5 °C/min é apresentada na Figura 39. Desta forma é possível comparar, diretamente, as mudanças observadas na estabilidade térmica da amostra do ligante puro com as amostras de ligantes modificadas. As análises revelaram um comportamento semelhante para as amostras, onde todas apresentaram um único estágio de perda de massa no intervalo de temperatura de 200 a 500°C, compreendendo a decomposição dos hidrocarbonetos no ligantes asfáltico.

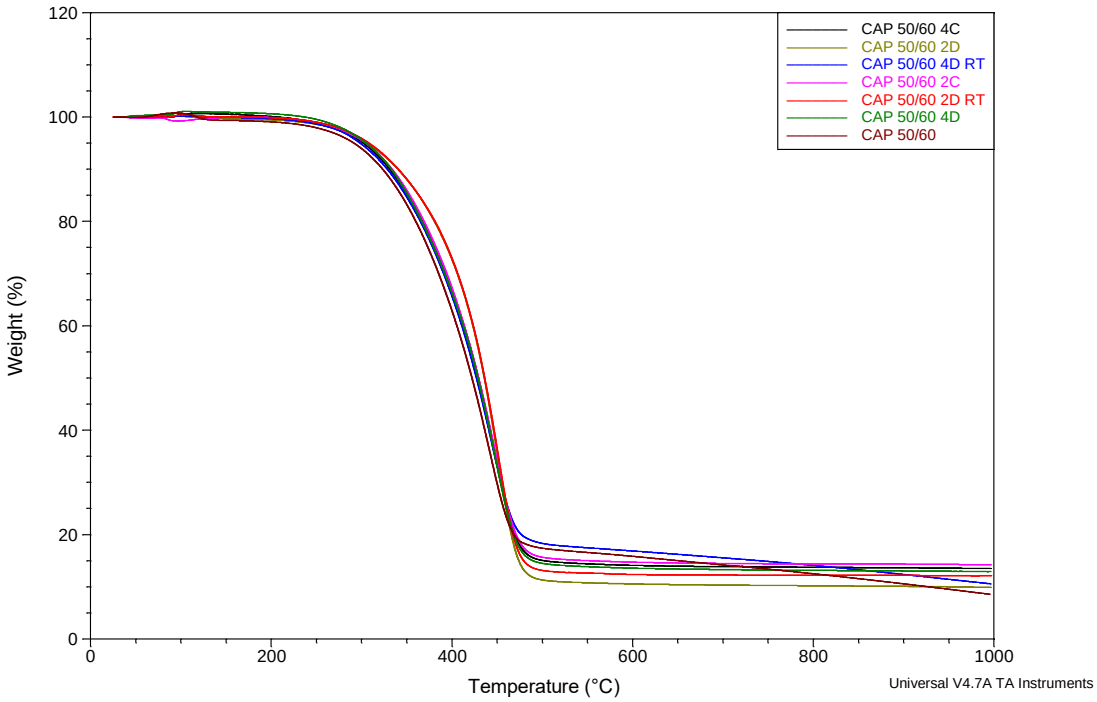


Figura 39 - Sobreposição das curvas TG em razão de aquecimento de 5°C/min.

A Tabela 7 ilustra um resumo dos dados obtidos das curvas de TG/DTG das amostras, na razão de aquecimento de 5°C/min. Comparando os resultados, nota-se que a adição das nanoargilas conferiram um suave aumento na estabilidade térmica do ligante asfáltico, com destaque para as amostras CAP 50/60 2D e CAP50/60 2D RT que apresentaram uma suave diferença na T_{onset} mostrando-se superior em relação as outras amostras estudadas.

Tabela 7 - Resultados obtidos na TG/DTG em razão de aquecimento de 5°C/min.

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{final} (°C)	Resíduo a 1000°C
CAP 50/60	350	450	460	12%
CAP 50/60 2D	380	450	480	10%
CAP 50/60 4D	360	460	500	13%
CAP 50/60 2D RT	390	450	500	12%
CAP 50/60 4D RT	360	450	500	11%
CAP 50/60 2C	370	460	500	14%
CAP 50/60 4C	360	500	460	16%

A Figura 40 refere-se às curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50/60 em razão de aquecimento de 10°C/min. Sob estas condições experimentais, a amostra apresentou um estágio de decomposição com T_{onset} em 375°C, temperatura final em 500°C, com cerca 80% de perda da massa, pela TG. A curva DTG exibiu $T_{máx}$ de 460°C. Três eventos endotérmicos foram observados na curva DTA, o primeiro em torno de 90°C, referente a umidade presente na amostra, o segundo em 450°C indicando a degradação dos hidrocarbonetos de alto peso molecular e o terceiro em torno de 740°C.

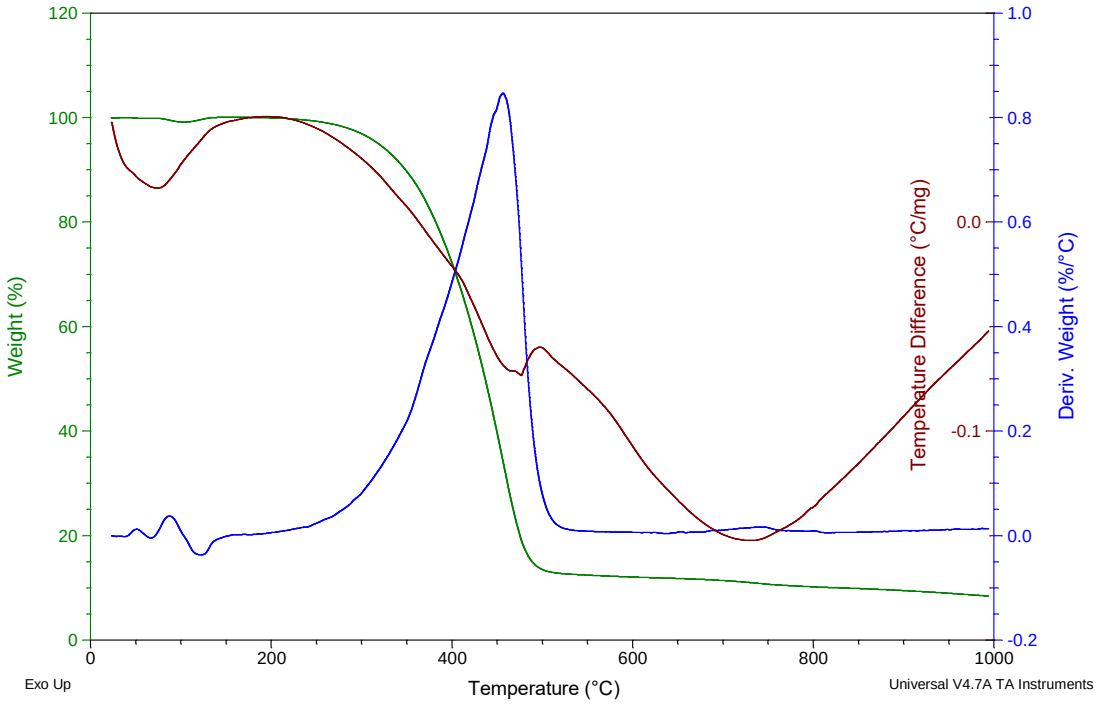


Figura 40 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 41 ilustra as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D. A curva de TG apresentou um estágio decomposição com T_{onset} em 410°C e T_{final} em 500°C. Na temperatura de 1000°C a amostra apresentou um resíduo de 13%. Na DTG foi observado um pico com $T_{máx}$ de 460°C. Na curva DTA observou-se três eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 80°C sugerindo a presença de compostos leves, o segundo em 460°C referente aos hidrocarbonetos de alto peso molecular presentes no ligante, e o terceiro em torno de 920°C referindo-se à presença de inorgânicos na amostra.

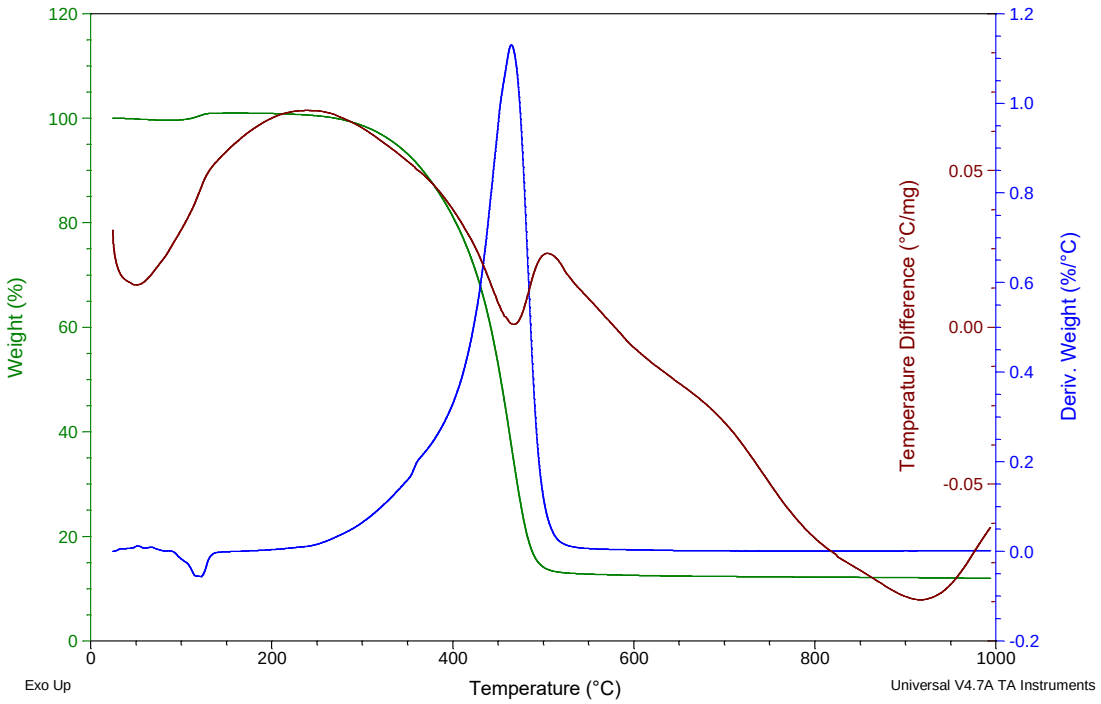


Figura 41 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 42 mostra as curvas de TG/DTG e DTA da amostra CAP 50/60 4D. Na curva de TG foi exibido um estágio de degradação na temperatura de 375ºC (T_{onset}) referente à decomposição do ligante, com temperatura final de decomposição em torno de 500ºC, e perda de massa de 84%. A temperatura máxima de decomposição observada na DTG ocorreu em 460ºC. Foi possível observar, na curva de DTG, um ombro em torno de 350ºC sugerindo a presença de aditivos. Na curva de DTA, dois eventos endotérmicos foram observados, o primeiro em torno de 90ºC, e o segundo em 460°C e um evento exotérmico em 550°C referente à oxidação da amostra.

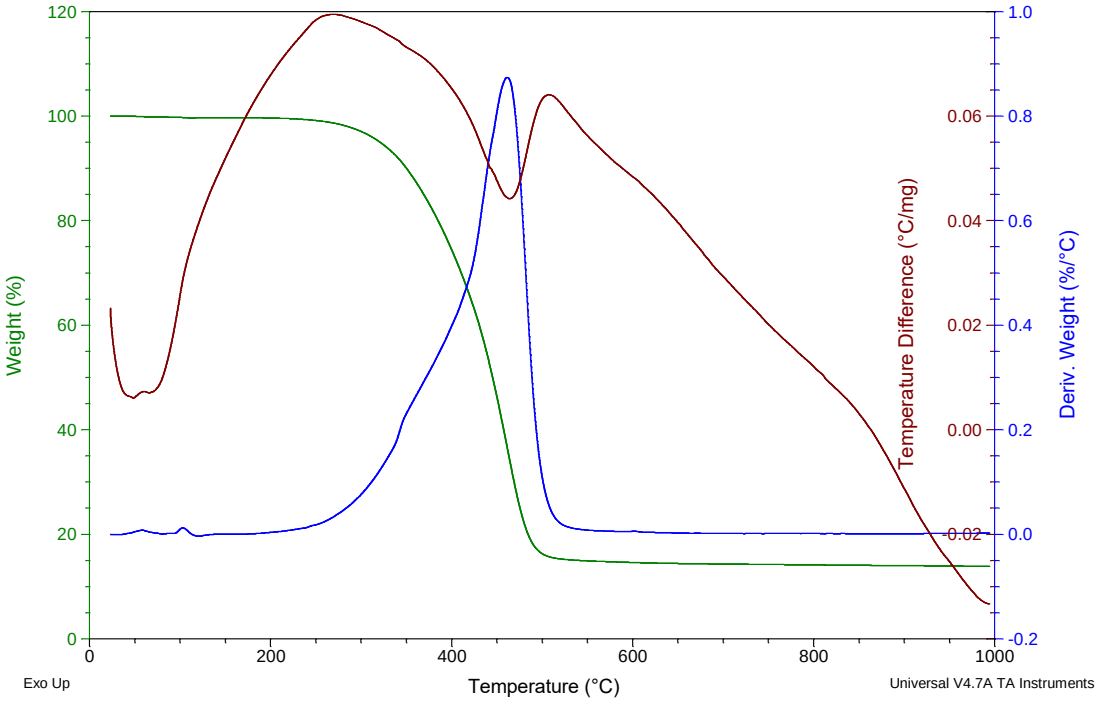


Figura 42 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 43 expressa as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D RT. Observou-se na curva de TG um estágio de decomposição com perda de massa de 88%, cujas temperaturas T_{onset} e T_{final} observadas foram em 410 e 520°C, respectivamente. A curva de DTG apresentou um pico de decomposição com temperatura máxima em 460°C. A curva de DTA exibiu quatro eventos endotérmicos em torno de 80°C que sugere a decomposição de hidrocarbonetos leves, o segundo em 460°C referente a decomposição de hidrocarbonetos pesados, e outros em 800°C e 950°C sugerindo a presença de inorgânicos.

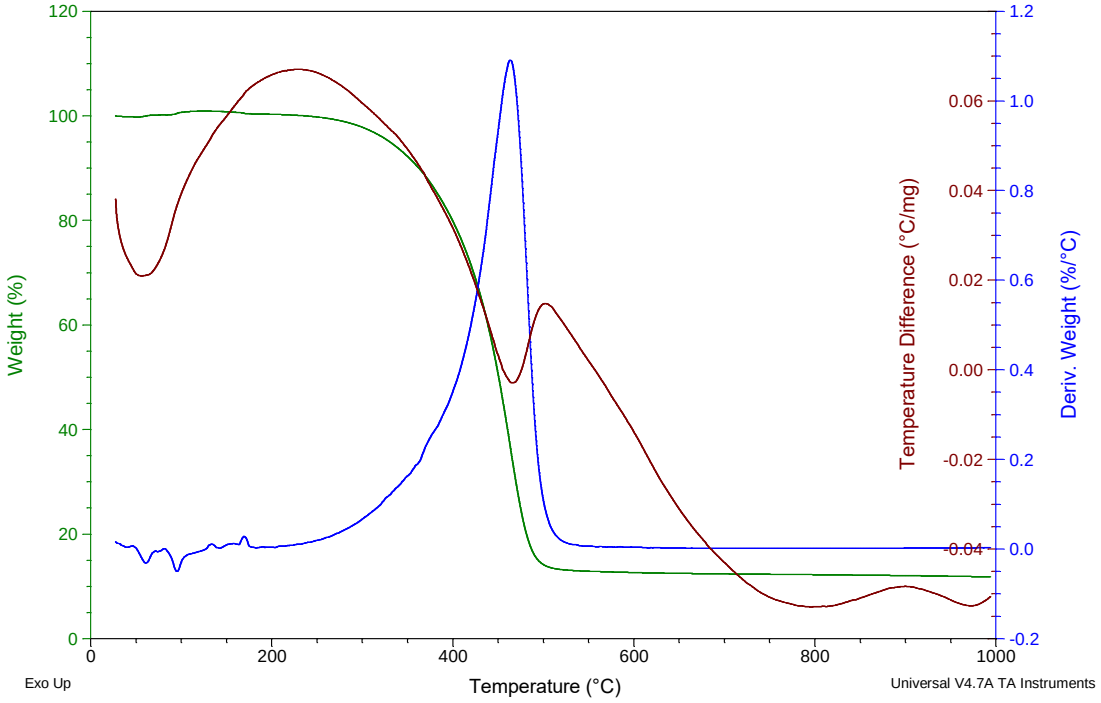


Figura 43 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 44 exibe as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D RT. Verificou-se um único estágio de perda de massa de 84% com T_{onset} de 380°C e T_{final} de 500°C, na Termogravimetria. Na curva de DTG tem-se um único pico referente degradação da amostra com $T_{máx}$ de 460°C. A curva de DTA exibiu três eventos endotérmicos, primeiro em torno de 90°C, segundo em 460°C e o terceiro evento ocorreu em torno de 850°C, e um evento exotérmico também foi observado em 300°C.

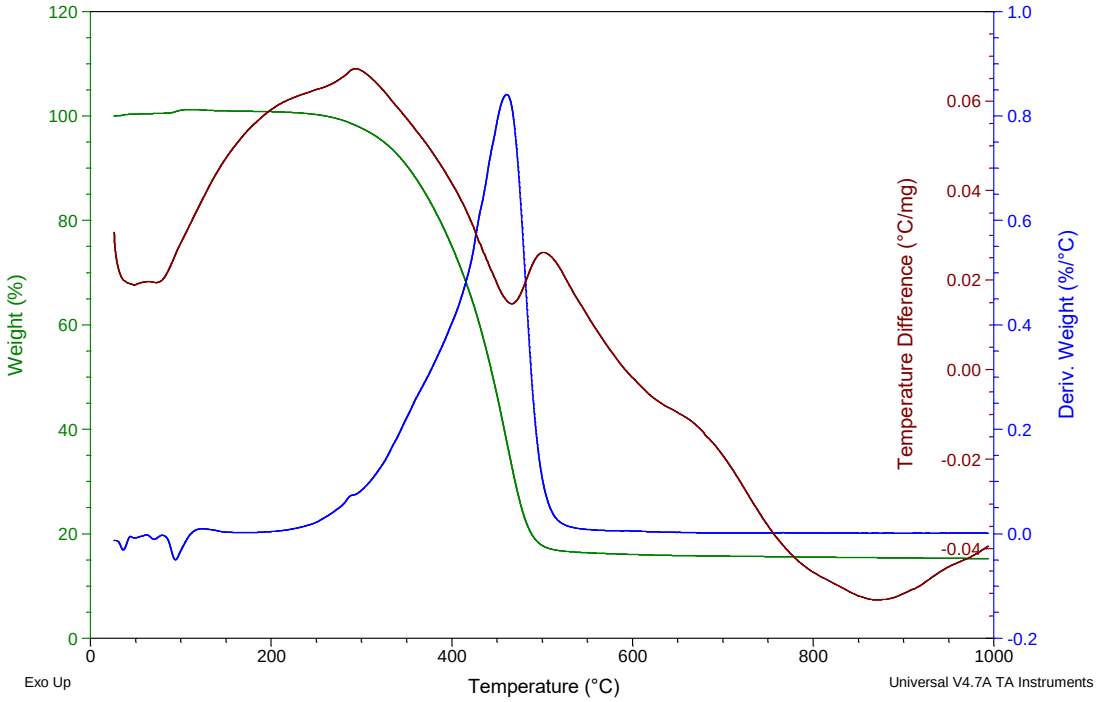


Figura 44 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C podem ser visualizadas na Figura 45. A termogravimetria mostrou um estágio de degradação com perda de massa de 84%, T_{onset} em 380°C e a T_{final} de decomposição em 500ºC. A curva de DTG apresentou a temperatura máxima de decomposição a 460°C. Três eventos endotérmicos foram observados na DTA, em 90°C, sugerindo umidade presente na amostra, o segundo em 460°C referente a degradação da amostra e o último em torno de 950°C apontando a possível presença de inorgânicos.

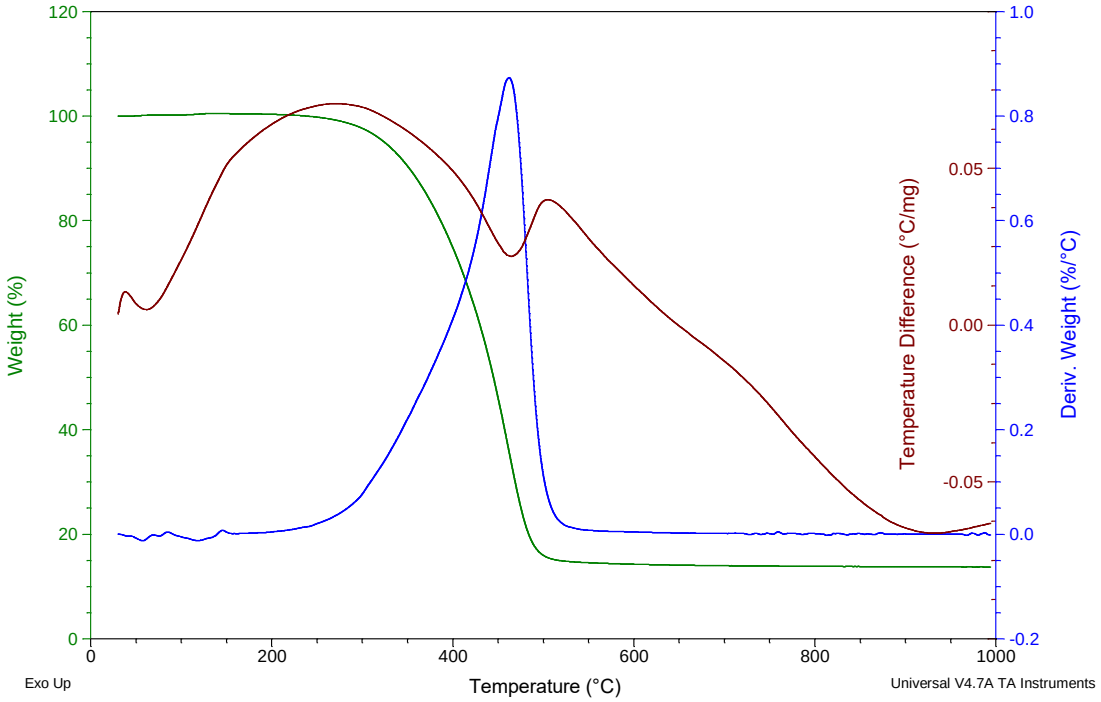


Figura 45 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

As curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de CAP 50/60 4C estão ilustradas na Figura 46. A TG mostrou um único estágio de decomposição com T_{onset} em 390°C e T_{final} em 500°C com perda de massa de 85%, referente a degradação dos hidrocarbonetos de alto peso molecular presente no ligante asfáltico. A DTG apresentou um único pico com temperatura máxima de 460°C. Na curva DTA, foram observados três eventos endotérmicos, em 90, 460 e 900°C.

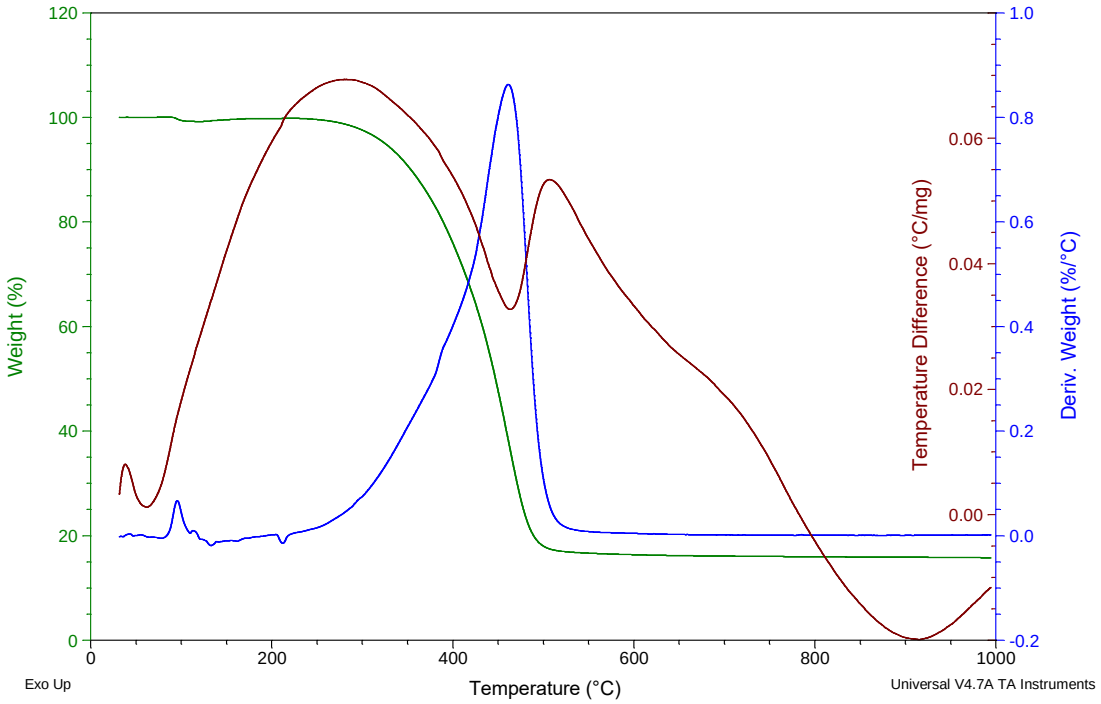


Figura 46 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 10°C/min.

A Figura 47 exibe a sobreposição das curvas de TG para as amostras de CAP puro e modificado, em razão de aquecimento de 10°C/min. Todas as amostras exibiram um único estágio de decomposição com intervalos de temperatura semelhantes, e observou-se ainda que a adição do modificador conferiu um leve aumento na estabilidade térmica do ligante, sendo que, as amostras modificadas com 2% de Dellite com e sem envelhecimento, apresentaram as maiores estabilidades em comparação com as demais amostras estudadas.

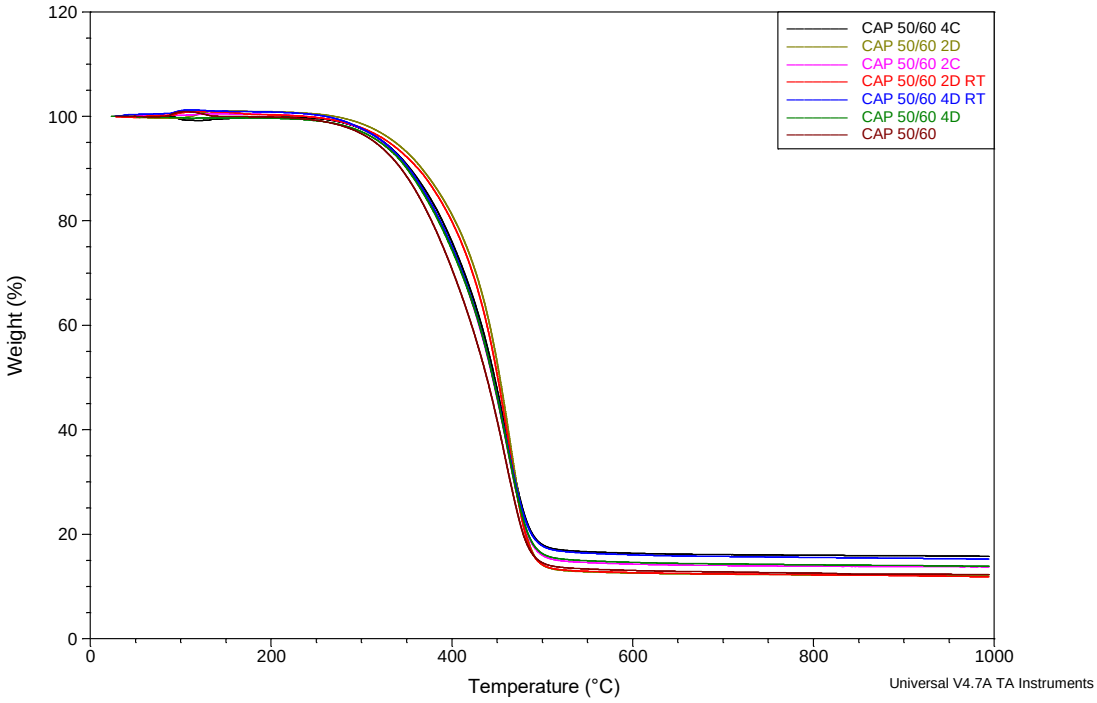


Figura 47 - Sobreposição das curvas de TG em razão de aquecimento de 10°C/min.

A Tabela 8 exibe os dados obtidos nas curvas de TG/DTG onde pode-se comparar diretamente os resultados. As amostras exibiram valores semelhantes para $T_{máx}$ e T_{final}, porém, para os valores da T_{onset}, os resultados variaram, sendo o maior valor observado (410°C) para as amostras CAP 50/60 2D e CAP 50/60 2D RT. O CAP puro exibiu o menor valor de T_{onset} (370°C), conforme esperado.

Tabela 8 - Resultados obtidos na análise térmica em razão de aquecimento de 10°/min.

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{final} (°C)	Resíduo a 1000°C
CAP 50/60	375	460	500	12%
CAP 50/60 2D	410	460	500	13%
CAP 50/60 4D	375	460	500	13%
CAP 50/60 2D RT	410	460	520	13%
CAP 50/60 4D RT	380	460	500	15%
CAP 50/60 2C	380	460	500	14%
CAP 50/60 4C	390	460	500	15%

Na Figura 48, têm-se as curvas de TG/DTG e DTA obtidas a uma razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio para a amostra CAP 50/60. A amostra apresentou apenas um estágio de degradação com T_{onset} em 380°C e T_{final} em 500°C (curva de TG), com perda de massa de 90%. A temperatura máxima de decomposição em 470°C (curva de DTG). Dois eventos endotérmicos em torno de 90 e 475°C foram observados na curva DTA referente a presença de umidade e decomposição das frações orgânicas pesadas no ligante asfáltico.

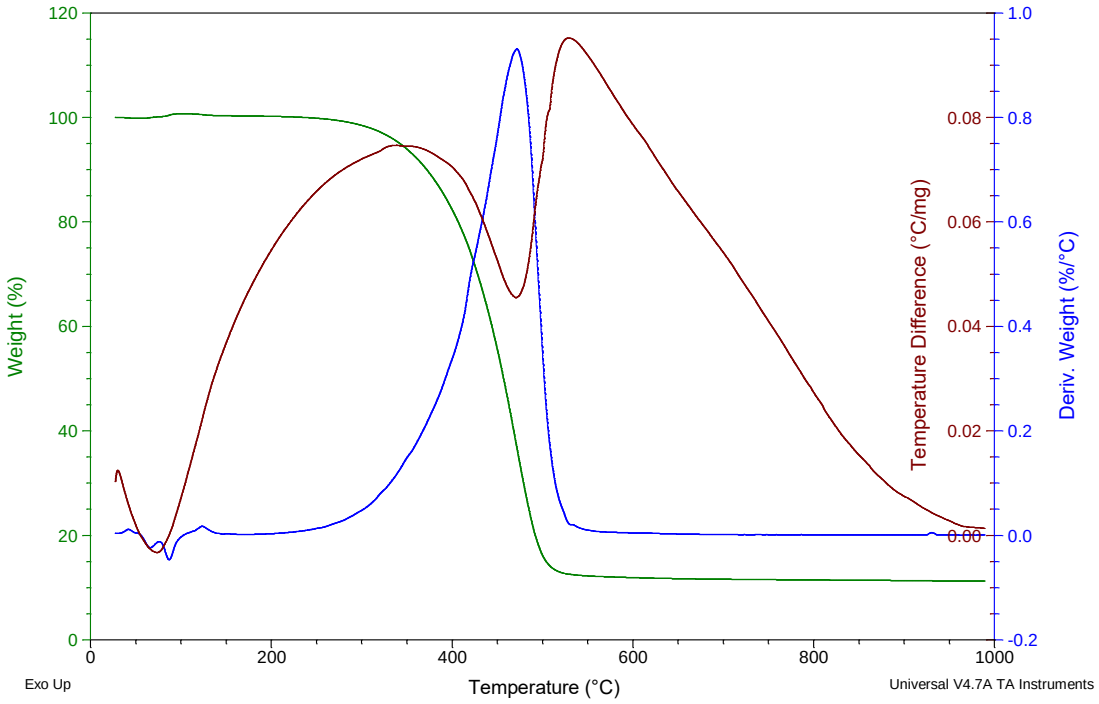


Figura 48 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 49 ilustra as curvas TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D. A termogravimetria apresentou um estágio de decomposição com T_{onset} em 420°C, T_{final} em 520°C e perda de massa em torno de 90%. A DTG apresentou um pico com temperatura máxima de decomposição a 475°C. A DTA exibiu dois eventos endotérmicos, em torno de 90°C e a 475°C, foi observado ainda um evento exotérmico em torno de 550°C.

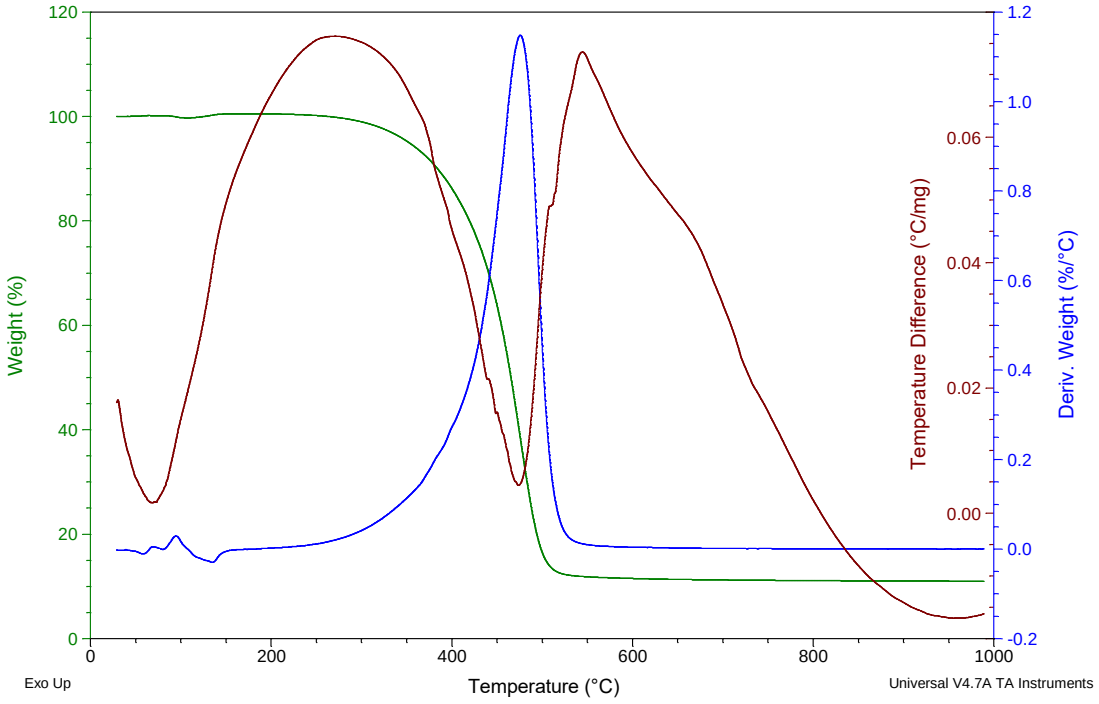


Figura 49 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 50 ilustra as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 5/60 4D. A curva TG exibiu um estágio de decomposição com perda de massa de 85%. A T_{onset} obtida na curva foi de 400°C e a T_{final} em 550°C. A DTG apresentou uma temperatura máxima de 475°C referente à decomposição da amostra e a DTA exibiu dois eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 95°C e o segundo a 475°C, além de um evento exotérmico em torno de 550°C.

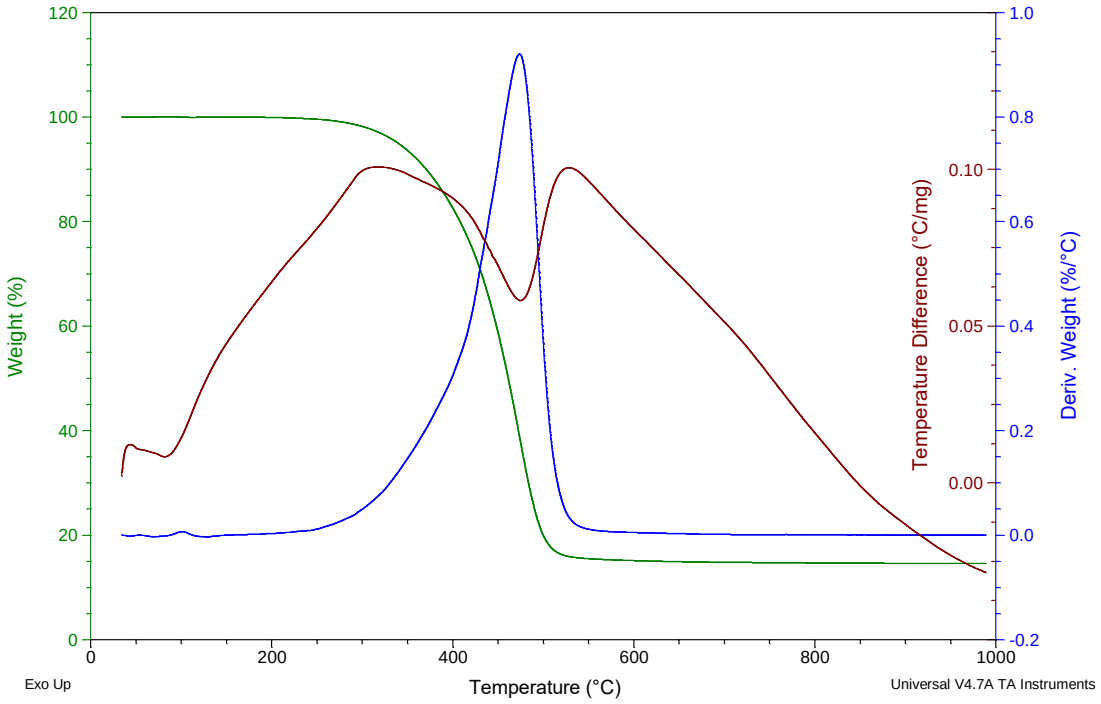


Figura 50 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

Os resultados da análise térmica realizada para a CAP 50/60 2D RT são apresentados na Figura 51. Obteve-se nesta análise a T_{onset} em 420°C, T_{final} em 500°C com perda de massa de aproximadamente de 90%, dados obtidos na curva de TG. Foi observado um suave ombro em torno de 350°C referente à presença de aditivos e um único pico referente a decomposição da amostra com $T_{máx}$ em 470°C. Na DTA foi verificado um evento endotérmico em torno de 90°C, um segundo evento em 470°C devido a decomposição dos hidrocarbonetos pesados no ligante e um evento exotérmico em 550°C.

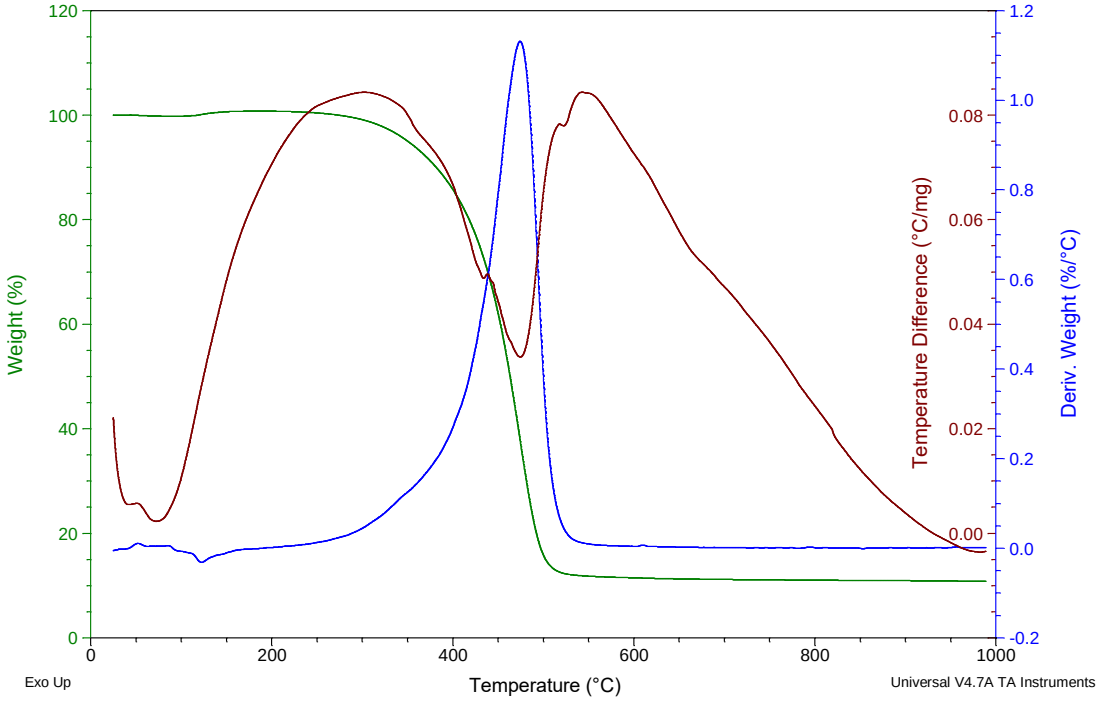


Figura 51 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

O comportamento térmico da amostra CAP 50/60 4D RT pôde ser estudado nas curvas TG/DTG e DTA na Figura 52. A curva TG apresentou um estágio de decomposição nas temperaturas de 400°C (T_{onset}) e 500°C (T_{final}). A perda de massa referente a decomposição da amostra foi de 85%. A DTG exibiu um único pico de com temperatura em 470°C. A curva da DTA mostrou dois eventos endotérmicos, um a 90°C e um segundo evento a 470°C, e esta análise mostrou ainda um evento exotérmico a 550°C sugerindo a oxidação da amostra.

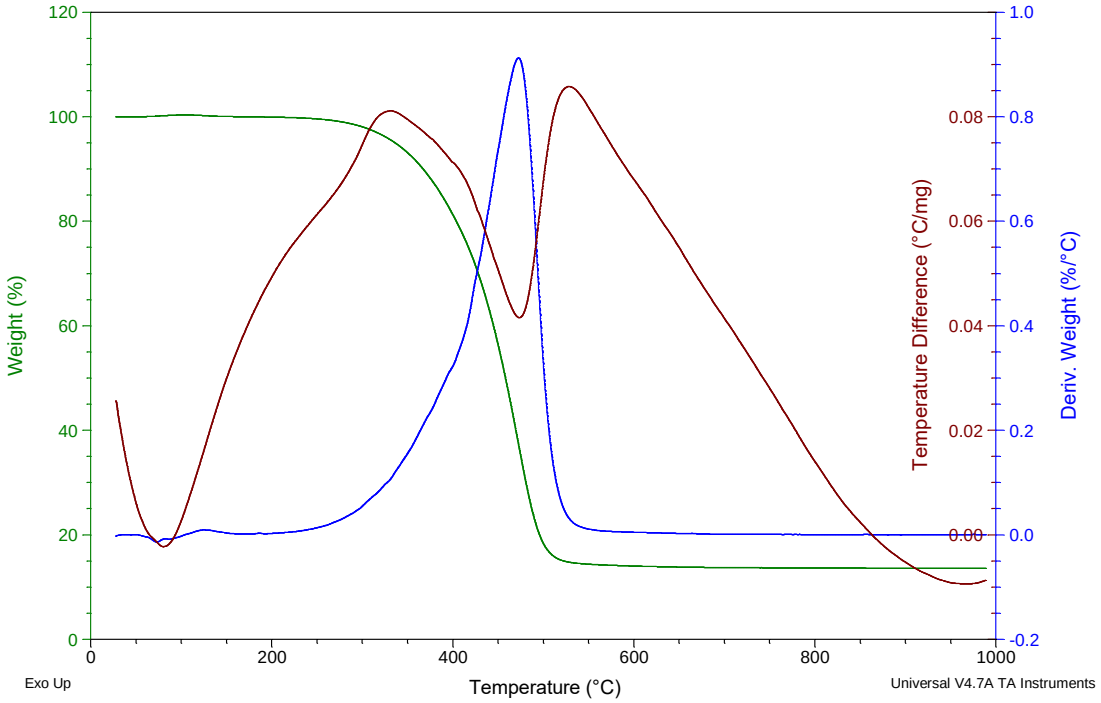


Figura 52 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4D RT em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

Nas Figuras 53 e 54 são exibidas as curvas de TG/DTG e DTA para as amostras CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C. As curvas de TG para as amostras exibiram apenas um estágio de perda de massa, com T_{onset} 400 e 410°C, para CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C, respectivamente. A curva DTG apresentou uma $T_{máx}$ em 460°C para CAP 50/60 4C. A DTA mostrou dois eventos endotérmicos, em torno 90 e 460°C para as amostras CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C.

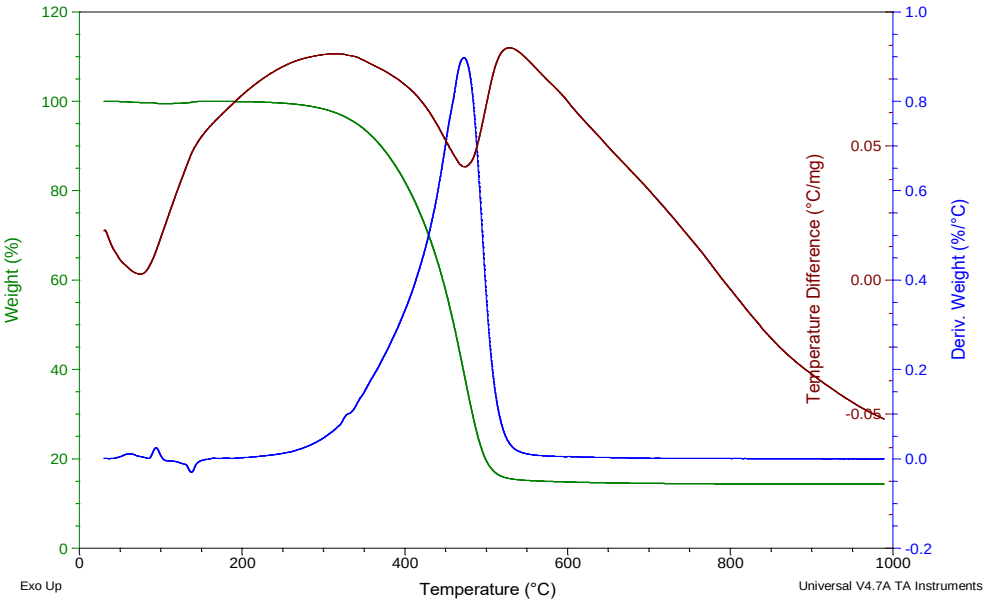


Figura 53 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 2C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

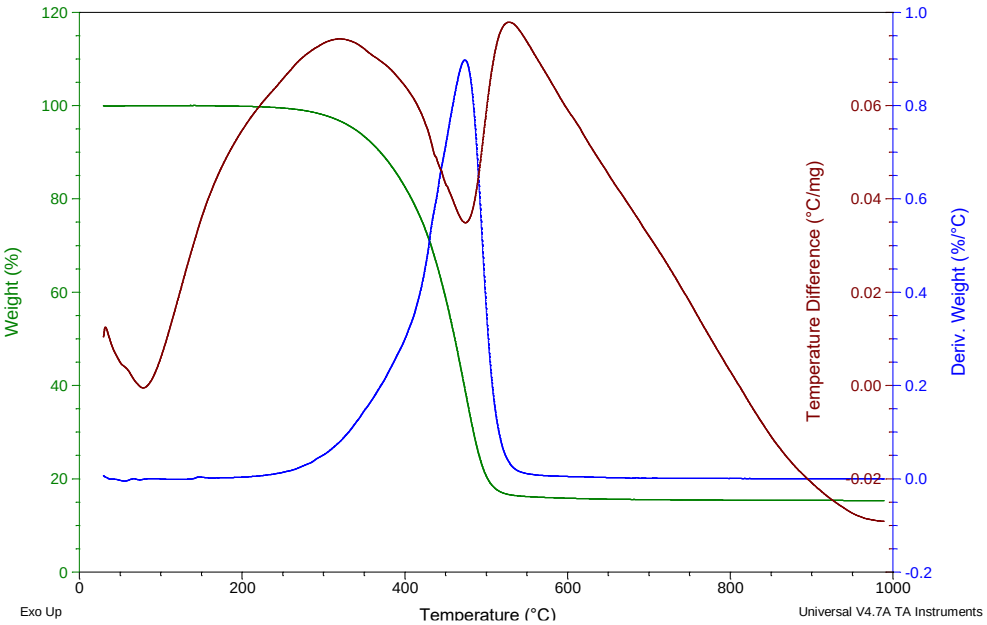


Figura 54 - Curvas de TG/DTG e DTA para a amostra CAP 50/60 4C em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 55 ilustra a sobreposição das curvas de termogravimetria das amostras estudadas. Os ligantes asfálticos exibiram um comportamento semelhante apresentando um estágio de perda de massa referente à decomposição dos hidrocarbonetos presentes no CAP (principalmente maltenos e asfaltenos). As curvas TG para as amostras modificadas com 2% de Dellite com e sem envelhecimento mostraram um leve destaque em relação às curvas das outras amostras, sugerindo que este teor de aditivo conferiu maior estabilidade térmica ao ligante.

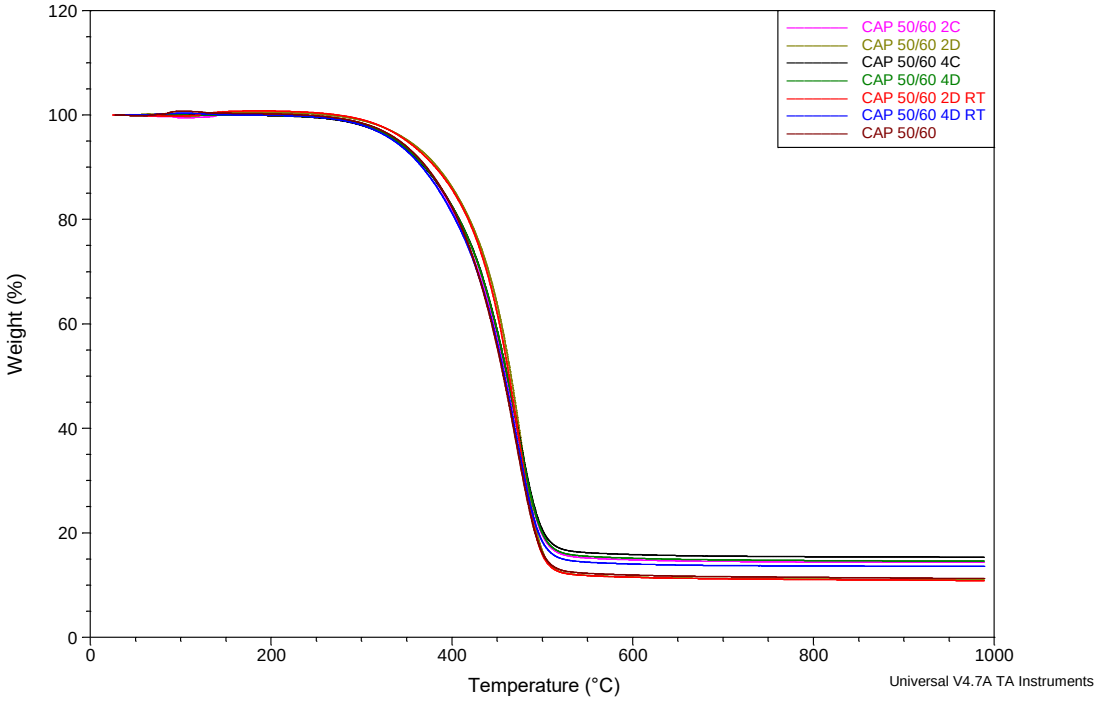


Figura 55 - Sobreposição das curvas TG em razão de aquecimento de 20°C/min.

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos pelas curvas de TG/DTG das sete amostras estudadas. Observou-se que o ligante asfáltico puro apresentou menor T_{onset} (380°C), se comparado com os demais ligantes que foram modificados, resultados estes já esperados. Dentre as amostras modificadas, notou-se que aquelas modificadas com 2% de Dellite apresentaram ainda maiores temperaturas de decomposição (T_{onset}), portanto maior estabilidade térmica.

Tabela 9 - Resultados obtidos na análise térmica em razão de aquecimento de 20°C/min.

Amostra	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	T_{final} (°C)	Resíduo a 1000°C
CAP 50/60	380	470	500	12%
CAP 50/60 2D	420	475	520	10%
CAP 50/60 4D	400	475	550	13%
CAP 50/60 2D RT	420	470	520	10%
CAP 50/60 4D RT	400	470	530	15%
CAP 50/60 2C	400	470	520	15%
CAP 50/60 4C	410	460	520	16%

6.2 Planejamento e análise estatística

A análise e o planejamento estatístico de dados são estudos baseados em dados obtidos a partir de experimentos que permite a seleção bem como a investigação exploratória da influência e da interação das variáreis em um experimento [BUTTON, 2005].

O planejamento experimental do tipo 2^3 foi utilizado para estudar a influência da razão de aquecimento, do teor de montmorilonita Dellite e do envelhecimento em estufa (RTFOT) das amostras, sobre a estabilidade térmica do ligante.

Na Tabela ANOVA (Tabela 10) estão destacados (em vermelho) os termos estatisticamente significativos (*p value*[5] < 0,05), ou seja, os termos que mais influenciaram na variação na T_{onset}. O coeficiente de determinação igual a 0,997 indica boa qualidade do modelo em explicar os resultados obtidos na análise térmica.

Tabela 10 - Tabela ANOVA para o planejamento experimental das amostras CAP50/60 2D, CAP 50/60 2D RT, CAP 50/60 4D e CAP 50/60 4D RT

	SQ	GL	MQ	p value
RTFOT	78	1	78	0,132
R.A	903	1	903	0,003
%MMT D	1653	1	1653	0,001
Erro	87,5	4	21,8	
R^2	0,967			

SQ: soma dos quadrados
GL: grau de liberdade
MQ: Média quadrática

[5] *p value* determina o valor limite aceitável para avaliar a significância do resultado obtido em uma análise estatística.

A Figura 56 mostra o Diagrama de Pareto, que expressa de forma direta os resultados apresentados na Tabela ANOVA. A Figura expõe em ordem decrescente as variáveis que mais influenciaram na estabilidade térmica das amostras (T_{onset}), sendo assim considerados como estatisticamente significativos. Pontua-se então que o teor de montmorilonita (%MMTD) mostrou-se como o termo que proporcionou a maior variação na T_{onset} em relação a razão de aquecimento (R.A) e ao envelhecimento da amostra.

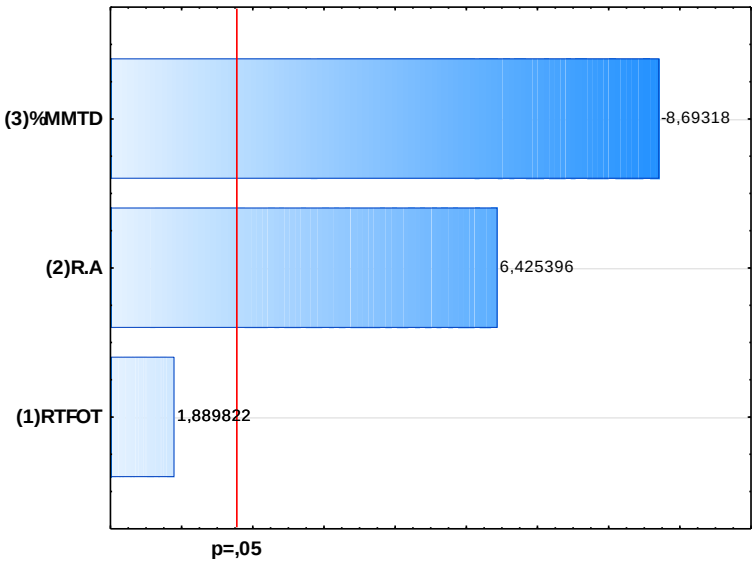


Figura 56 - Diagrama de Pareto para as amostras CAP50/60 2D, CAP 50/60 2D RT, CAP 50/60 4D e CAP 50/60 4D RT.

A Figura 57 exibe a superfície de resposta e a curva de nível gerada pelo modelo a partir da análise de variança. Observa-se uma tendência de maiores valores da T_{onset} na razão de aquecimento de 10°C/min, para o teor de MMT, as maiores temperaturas observadas estão na região de teor de 2% p/p MMT D.

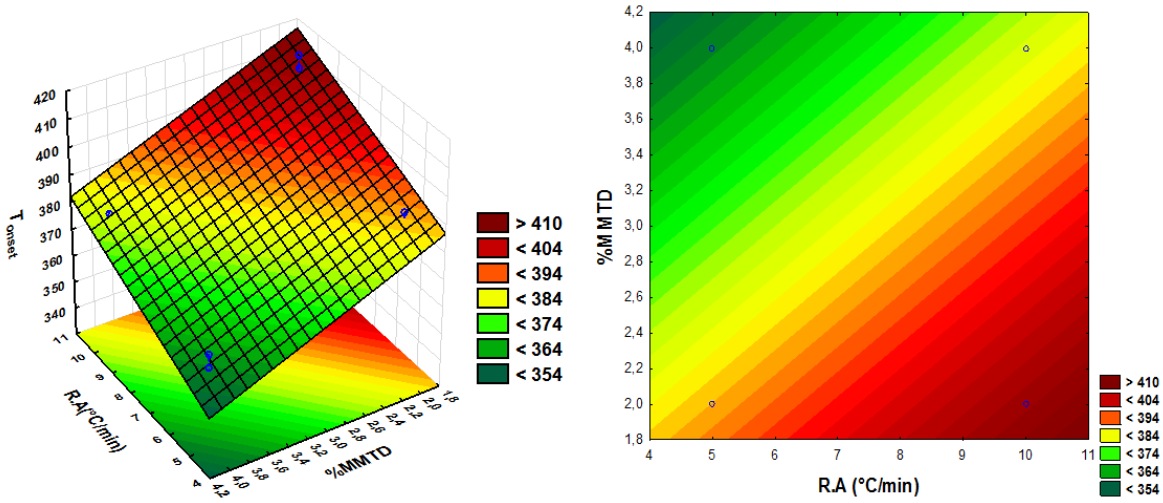


Figura 57 - Superfície de respostas para amostra CAP 50/60 modificada com montmorilonita Dellite com e sem envelhecimento.

O planejamento experimental do tipo fatorial completo 3^2 foi utilizado para a análise estatística das variáveis, utilizando razão de aquecimento (R.A) para 5, 10 e 20°C/min e o teor de montmorilonita (% MMT) adicionado ao CAP (2 e 4%). A T_{onset} obtida nas curvas TG foi escolhida como a variável de resposta.

A Tabela 11 apresenta os dados do planejamento experimental obtidos pela análise térmica para a análise estatística desses dados.

Tabela 11 - Dados da T_{onset} obtidas para as amostras modificadas com nanoargilas Dellite e Cloisite.

Análise	% MMT	R.A °C/min	T_{onset} (MMT D)	T_{onset} (MMT C)
1	0	5	350	350
2	2	5	380	370
3	4	5	360	370
4	0	10	375	375
5	2	10	410	380
6	4	10	375	390
7	0	20	380	380
8	2	20	420	400
9	4	20	400	410

O Diagrama de Pareto apresenta de modo claro os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujas barras estiverem à direita da linha divisória (p=0,05) devem ser considerados como fatores que mais exercem influência na variável de resposta.

O planejamento experimental do tipo 3^2 foi utilizado para estudar as influências da razão de aquecimento e do teor de modificador, com este tipo de planejamento é possível verificar se a variável dependente assume alguma relação linear (ordem 1) ou quadrática (ordem 2) com algum dos fatores experimentais utilizado.

A Tabela 12 é a tabela ANOVA obtida no planejamento experimental para o CAP modificado com montmorilonitas Dellite, que expressa os termos que apresentaram mais influência na estabilidade térmica do ligante (p value < 0,5). Todos os termos encontram-se em destaque na tabela. O coeficiente de determinação obtido no modelo foi de 0,96 mostrando boa relação entre as análises realizadas e o planejamento experimental.

Tabela 12 - Tabela ANOVA para o planejamento experimental para o CAP modificado com MMT D.

	SQ	GL	MQ	p value
(1)R.A (°C/min) (L)	1596,44	1	1596,446	0,000408
R.A (Q)	135,20	1	135,200	0,034187
(2)%MMT D (L)	456,85	1	456,859	0,004371
% MMT D (Q)	1953,12	1	1953,125	0,000276
Erro	54,161	4	13,540	
R^2	0,991			

SQ: soma dos quadrados

GL: grau de liberdade

MQ: Média quadrática

A Figura 58 exibe o gráfico de Pareto das amostras modificadas com Dellite. Eeste gráfico ilustra de forma direta os resultados obtidos na Tabela ANOVA. Desta forma observou-se que o “termo quadrático” do teor de Dellite adicionando (%MMT D(Q)) como o termo de maior efeito sobre a variável de resposta (T_{onset}), sugerindo que a estabilidade térmica do ligante asfáltico é maior em quantidades entre 0 e 4% deste modificador. Para a razão de aquecimento, o termo linear (R.A (L)) foi o segundo

mais influente, indicando que a T_{onset} das amostras variou linearmente com o aumento da razão de aquecimento.

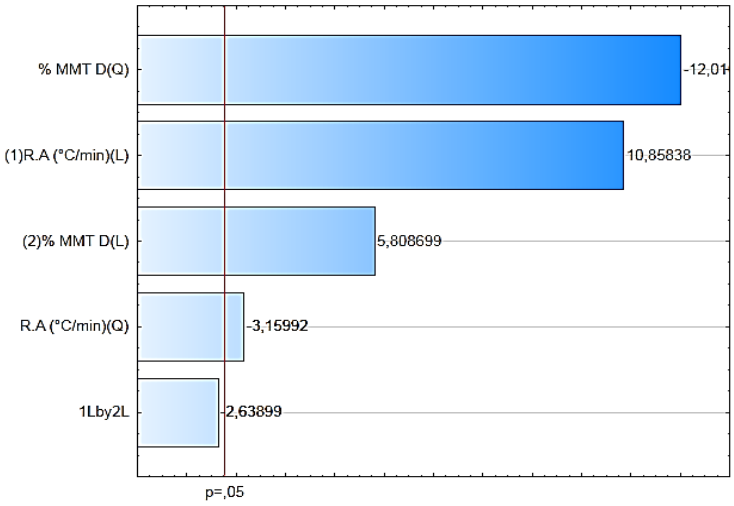


Figura 58 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental para as amostras de CAP modificadas com MMT D.

A Tabela 13 é a tabela ANOVA obtida no planejamento experimental para as amostras modificadas com MMT. Observa-se que o coeficiente de determinação R^2 foi igual a 0,962, ou seja, 96% da variança foram explicadas pelo planejamento experimental, considerado um bom valor.

Tabela 13 - Tabela ANOVA para o planejamento experimental para o CAP modificado com MMT C.

	SQ	GL	MQ	p value
(1)R.A (°C/min) (L)	1716,0	1	1716,0	0,003
R.A (Q)	231,2	1	231,2	0,086
(2)%MMT D (L)	952,9	1	952,9	0,010
% MMT C (Q)	578,0	1	578,0	0,023
Erro	181,0	4	45,2	
Total SS	4732,5	9		
R^2	0,962			

SQ: soma dos quadrados

GL: grau de liberdade

MQ: Média quadrática

R^2: Coeficiente de determinação

A Figura 59 ilustra o Diagrama de Pareto para o planejamento experimental para amostra de CAP modificado com MMT Cloisite, na qual é possível observar em

ordem decrescente os fatores que apresentaram maiores significâncias estatísticas, assim, maior influência na variável de resposta (T_{onset}). A análise da variança revelou que o termo linear da razão de aquecimento (R.A(L)), foi o mais representativo no experimento, sendo assim a T_{onset} mostrou variação linear com a razão de aquecimento. Quanto ao teor de montmorilonita Cloisite adicionada, os termos, linear e quadrático, revelaram influência positiva na variável de resposta. Nesta análise, o coeficiente de determinação obtido pelo modelo foi de 0,96, sugerindo boa aplicabilidade do planejamento experimental proposto.

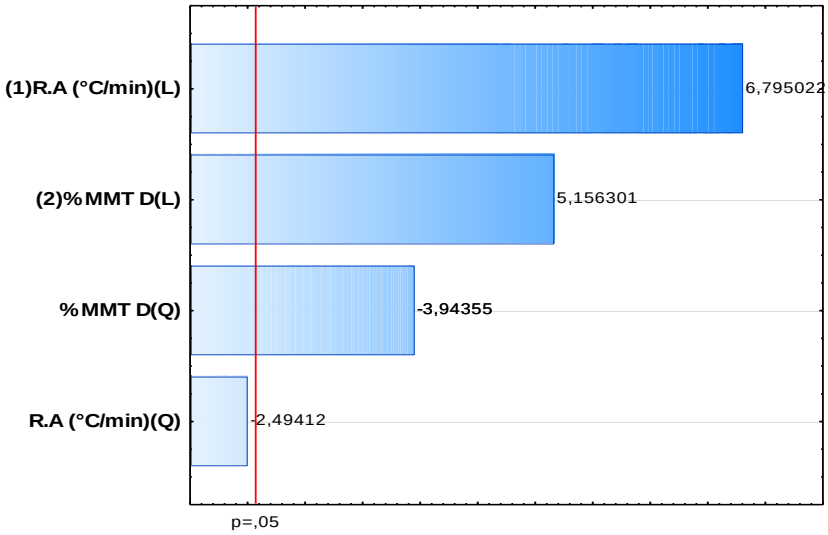


Figura 59 - Diagrama de Pareto do planejamento experimental para as amostras de CAP modificadas com MMT Dellite.

A metodologia de superfície de resposta permite avaliar o comportamento do modelo adotado no experimento, indicar a tendência e avaliar diretamente a região de maior resposta obtida experimentalmente.

Na Figura 60 para as amostras modificadas com nanoargilas Dellite observa-se que a superfície de resposta e a curva de nível expôs um máximo valor próximo a 2% p/p desta montmorilonita e decresce em teores maiores. Para a razão de aquecimento observa-se que a T_{onset} aumenta linearmente com o aumento desta, apresentando maior valor em R.A igual a 20°C/min.

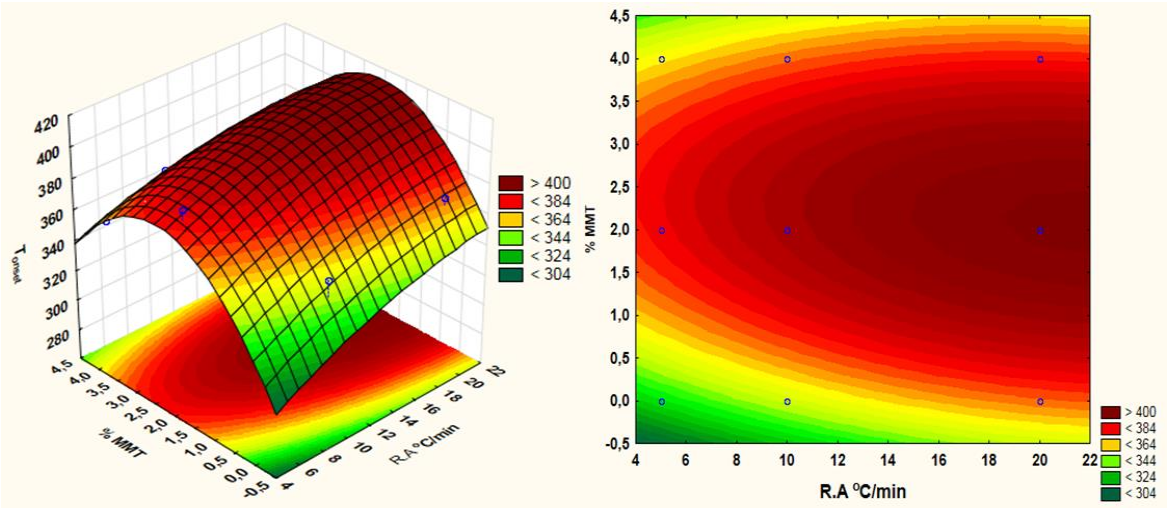


Figura 60 - Superfície de Resposta (A) e Curva de Nível (B) para a amostra CAP modificada com MMT D.

Na análise da superfície e da curva de nível, Figura 61, para o ligante modificado com Cloisite, observa-se que a região com maior valor de T_{onset} encontra-se na região de maior nível para a R.A e na região central para o teor de montmorilonita, ou seja, teores acima de 2% deste aditivo sugere uma diminuição na estabilidade térmica do ligante.

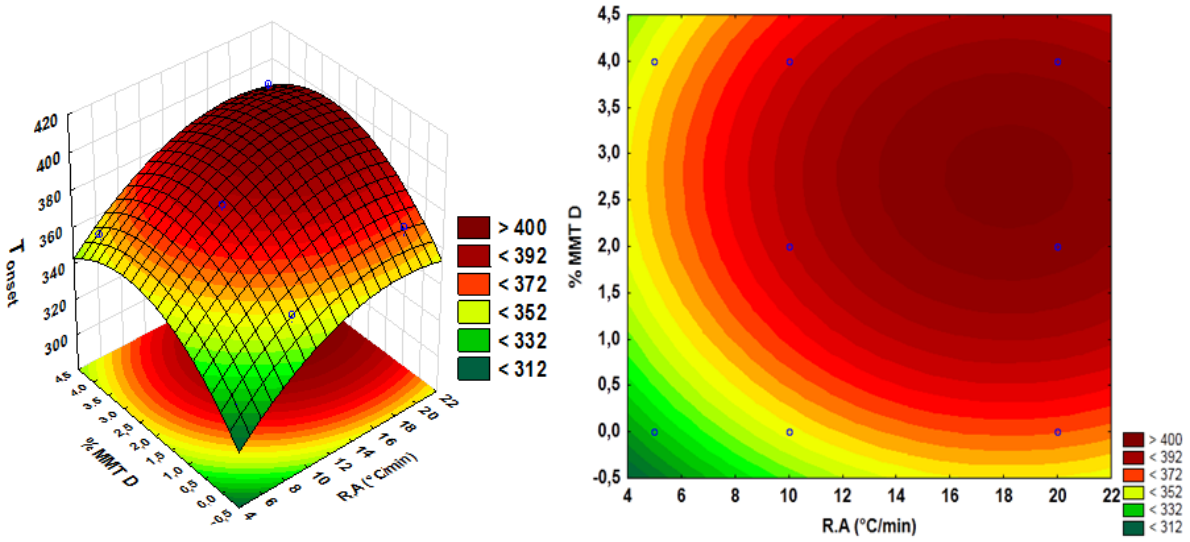


Figura 61 - Superfície de Resposta e Curva de Nível para a amostra CAP modificada com MMT C.

As curvas da análise térmica revelaram que as montmorilonitas utilizadas, de fato, contribuíram positivamente para o aumento da estabilidade térmica do CAP. O delineamento estatístico corroborou com a caracterização térmica e ainda permitiu estudar como as condições experimentais influenciaram no comportamento térmico das amostras.

6.3 Caracterização reológica das amostras de CAP

O estudo reológico dos ligantes asfálticos teve como objetivo de estudar as influências da adição das nanoargilas (MMT D e MMT C) nas propriedades viscoelásticas do CAP 50/60. Foram avaliados o módulo elástico (G'), o módulo viscoso (G''), o módulo complexo (G*) e o ângulo de fase (δ) em função da frequência.

A relação entre os módulos elástico (G'), viscoso (G'') e a frequência foi estudada a partir de ensaios de varredura de frequência, na faixa de 0,1 a 20Hz, nas temperaturas de 10, 25, 40 e 60°C para as amostras de CAP puro e modificado.

A Figura 62 apresenta as curvas de G' e G'' versus a frequência para a amostra CAP 50/60. Na temperatura de 10°C a amostra exibiu os maiores valores para G' (5,35. 10^6 Pa) e G''(3,31.10^6 Pa). A amostra inicialmente apresentou um comportamento cujo módulo de perda era maior que o de armazenamento, havendo uma discreta inversão deste comportamento em 1,6Hz, a 10°C. Nas temperaturas de 25 e 40°C o módulo de perda foi maior que o de armazenamento em toda a faixa de frequência, bem como na temperatura de 60°C onde o valor de G'' (231,8 Pa) superou consideravelmente o valor de G' (1,768 Pa), apresentando nesta temperatura a maior diferença entre os módulos de armazenamento e de perda. Verifica-se que a medida que a temperatura aumenta as diferenças entre estes módulos aumentam e só irão se tornar puramente viscoso quando o ângulo de fase for 90º.

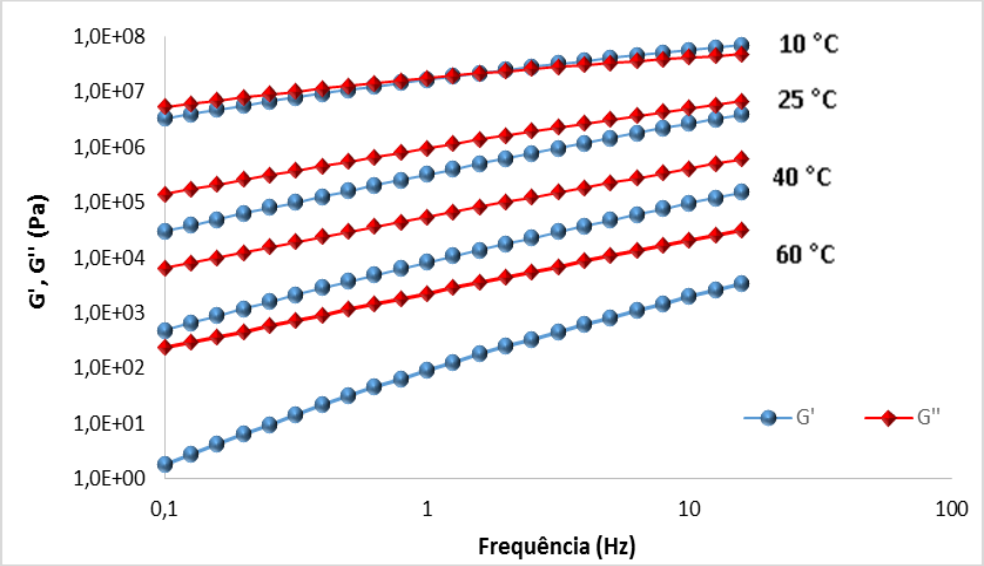


Figura 62 - G' e G'' versus frequência para amostra CAP 50/60 nas temperaturas 10, 25 e 40 e 60°C.

Na Figura 63, são expressas as curvas de G' e G'' em função da frequência para amostras de CAP 50/60 2D, em diferentes temperaturas. O comportamento deste ligante mostrou forte dependência em relação na qual temperatura a qual o teste foi realizado. Observa-se que a amostra, na temperatura de 10°C, apresenta o módulo de cruzamento *(cross over modulus*) em 1Hz, onde valores de G'' se igualam ao de G', sendo que a 16Hz os valores de G' e G'' estão bem próximos ($3{,}18.10^7$ e $3{,}61.10^7$ Pa). Nas temperaturas de 25, 40 e 60°C o módulo de perda foi maior que o de armazenamento, sendo que quanto maior a temperatura maior a diferença entre eles.

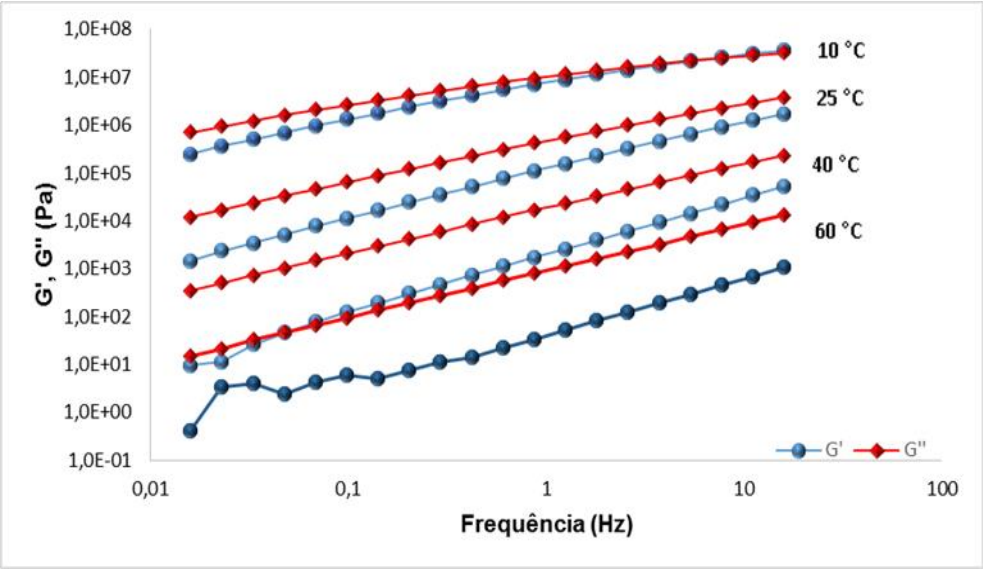


Figura 63 - G' e G'' versus frequência para amostra CAP 50/60 2D nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C.

A Figura 64 apresenta as curvas dos módulos de armazenamento (G') e p de perda (G") em função da frequência para a amostra de CAP 50/60 4D. Na temperatura de 10°C observa-se o módulo de cruzamento (G'=G") a 0,3Hz onde a amostra passa a apresentar valores de G' maiores do que G". No entanto em 16Hz os valores de G' ($5.85.10^7$Pa) superaram os valores de G" ($3,74.10^7$Pa) evidenciando as propriedades elásticas do CAP.

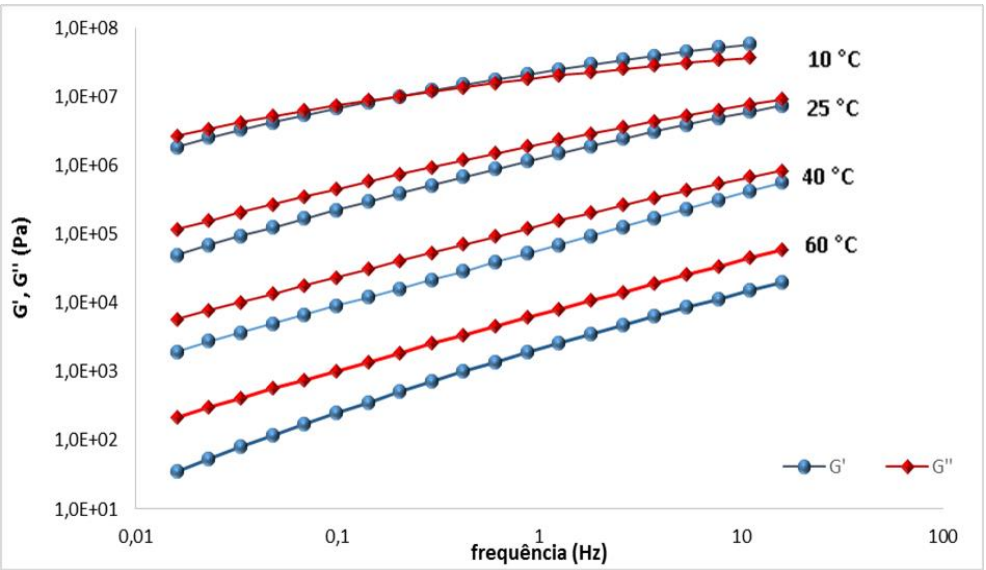


Figura 64 - G' e G'' versus frequência para amostra CAP 50/60 4D nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C.

O comportamento reológico dos ligantes CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C foram avaliados na faixa de temperatura de 10 a 60°C, como mostram as Figuras 65 e 66. As duas amostras apresentaram comportamento semelhante. Na temperatura de 10°C ocorreu o módulo de cruzamento, e ao longo da variação de frequência as amostras revelaram maiores valores para os módulos elásticos, 6,78. 10^7 Pa, para a amostra CAP 50/60 2C e $3,62.10^7$ Pa, para amostra CAP 50/60 4C. Nas demais temperaturas as duas amostras apresentaram módulo de perda maior que o módulo elástico.

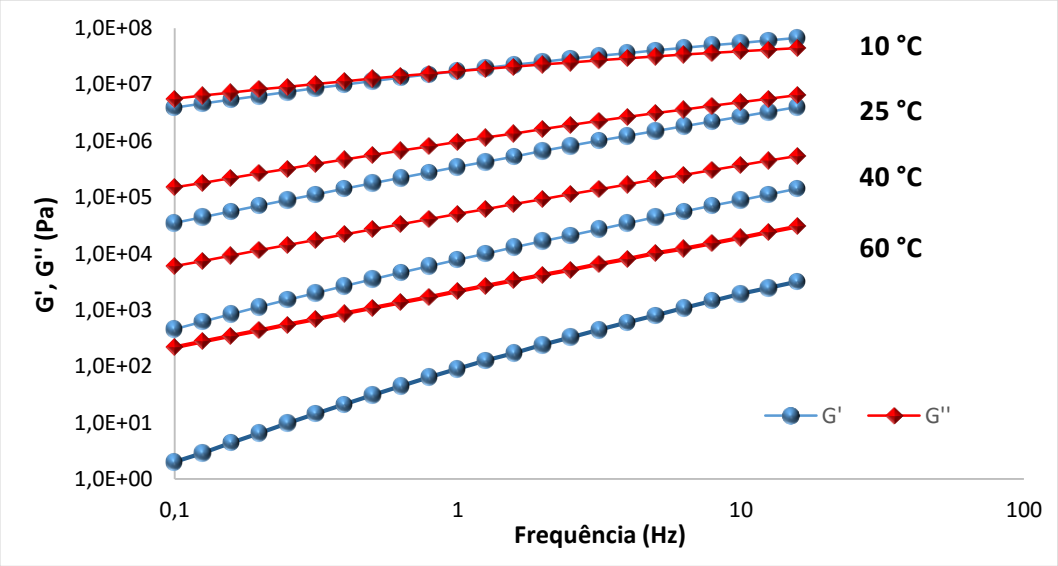


Figura 65 -G' e G'' versus frequência para amostra CAP MMT 2C nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C.

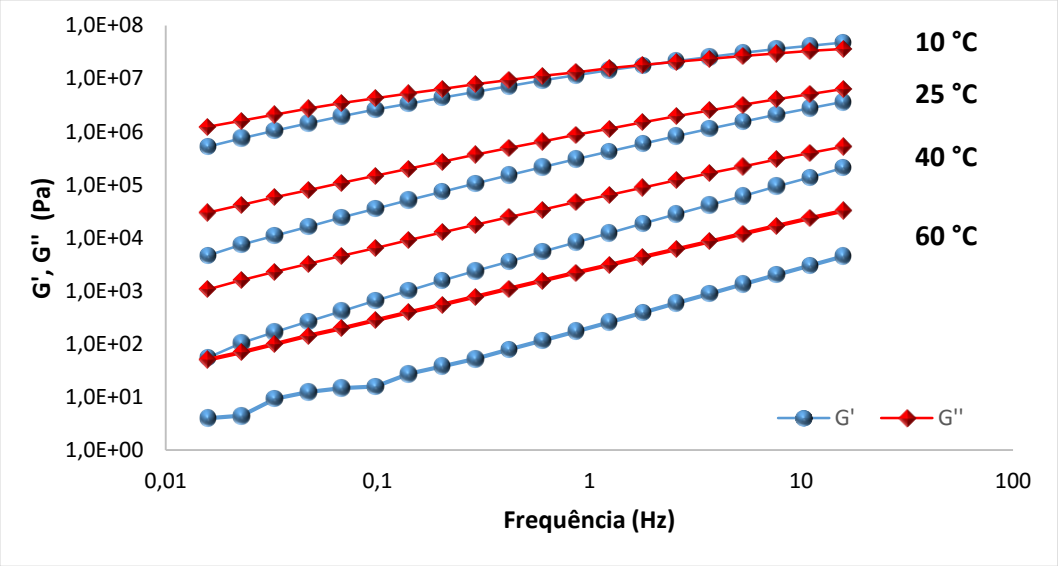


Figura 66 - G' e G'' versus frequência para amostra CAP 50-60 MMT 4C nas temperaturas 10, 25, 40 e 60°C.

Na Figura 67 observa-se as curvas do módulo complexo (G*) em função da frequência para as amostras CAP 50/60, CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D, CAP 50/60 2C CAP 50/60 4C a 25°C. Conforme expressado nas curvas, os ligantes CAP 50/60, CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C apresentaram um comportamento semelhante, visto que as curvas (G* *vs*. f) estão sobrepostas, com similaridade dos valores de G* paras estas três amostras. A amostra CAP 50/60 2D apresentou os menores valores de G* ($6{,}48.10^4$ Pa em 0,1Hz) enquanto que a amostra CAP 50/60 4D apresentou os maiores valores de G* ($5{,}08.10^5$ Pa em 0,1Hz). Os ensaios reológicos mostraram que não houve uma relação de proporcionalidade entre os valores de G* e a quantidade do modificador MMT D. Pelo gráfico, nota-se que com a adição de 4% de MMT D, o CAP apresentou um aumento do módulo complexo sugerindo que houve um ganho na rigidez e resistência a deformação permanente.

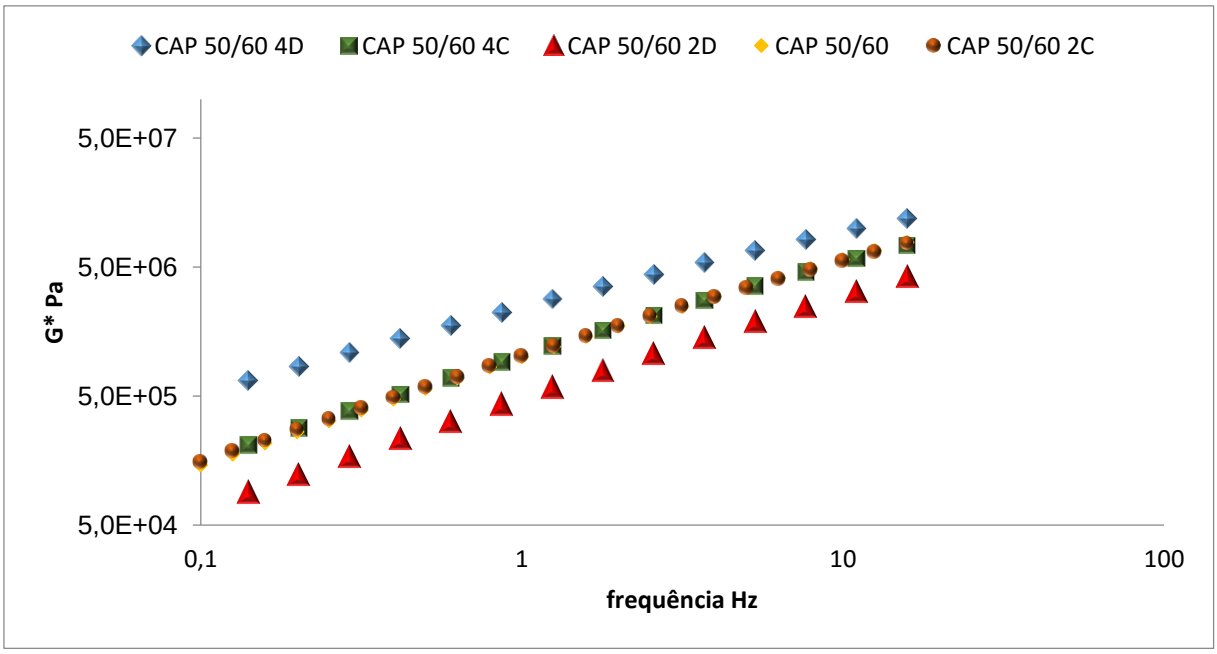


Figura 67 - Curvas de G* (Pa) em função do log da f (Hz) das amostras de CAP 50/60, CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D, CAP 50/60 2C CAP 50/60 4C a 25°C.

A Figura 68 ilustra as curvas em função do ângulo de fase (δ) na faixa de frequência de 0,1 a 20Hz para as amostras CAP 50/60, CAP 50/60 2D, CAP 50/60 4D, CAP 50/60 2C e CAP 50/60 4C, a 25°C. Como observado, as curvas para CAP puro e com 2 e 4% MMT C não apresentaram diferenças significantes no comportamento, ou seja, revelaram um comportamento reológico muito semelhante ao do ligante puro. Com a adição de 4% de MMT D ao CAP observa-se que houve uma redução do ângulo de fase mais expressiva mostrando aumento da resposta elástica. A amostra CAP 50/60 2D mostrou menor decréscimo no valor do ângulo de fase (δ) indicando que esta é a amostra menos elástica.

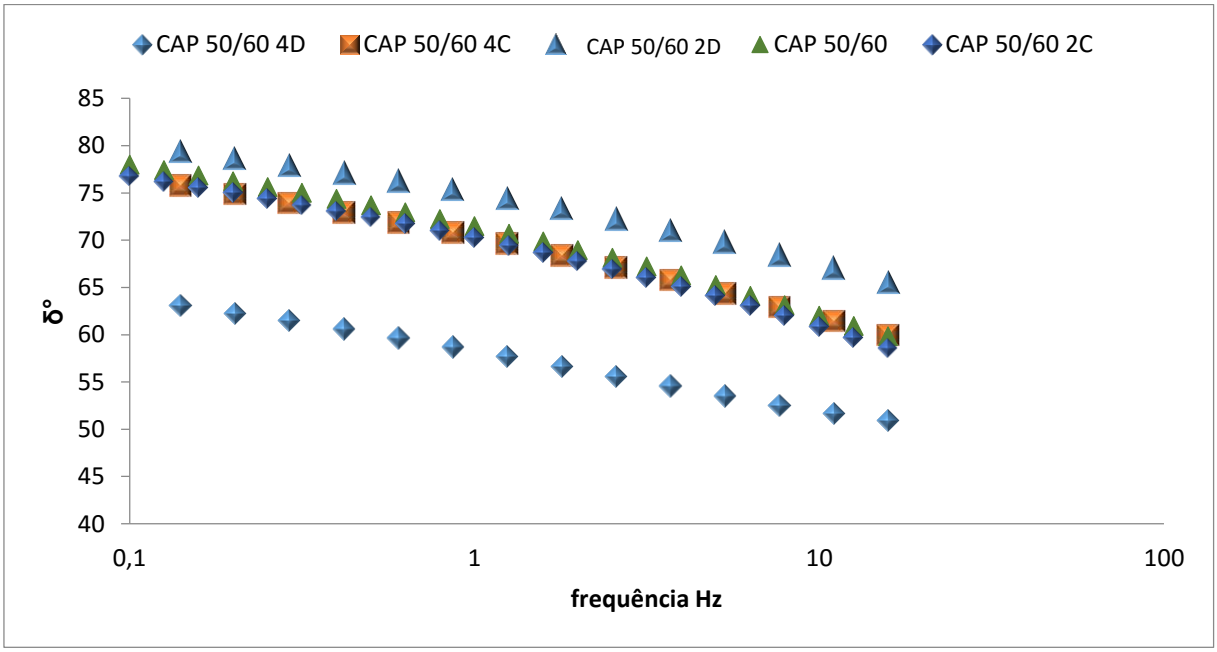


Figura 68 - Curva de δ (°) em função de f (Hz) das amostras de CAP 50-60, com 2 e 4% de MMT C e 2 e 4% de MMT D, a 25°C.

7. CONCLUSÕES

- No presente estudo concluiu-se que os ligantes asfálticos que foram modificados com montmorilonitas (Dellite e Cloisite) tiveram um suave aumento na estabilidade térmica, observada nas curvas de termogravimetria para os ligantes asfálticos.
- A análise térmica indicou que as amostras CAP com 2% de montmorilonita Dellite e CAP com 2% de Dellite envelhecida em forno RTFOT, mostraram maior estabilidade térmica se comparado com as demais amostras estudadas.
- Todas as amostras de CAP apresentaram um comportamento semelhante com um estágio de decomposição e com perda de massa entre 80 e 90% referente à decomposição de hidrocarbonetos presentes no ligante asfáltico.
- As curvas de DTA exibiram principalmente eventos endotérmicos referentes à presença de umidade nas amostras e decomposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular. As curvas também exibiram eventos que sugeriram a presença de inorgânicos devido à adição do modificador como as nanoargilas.
- Com o planejamento experimental (2^3) realizado para as amostras de CAP com 2 e 4% de Dellite com e sem envelhecimento, foi possível verificar que o fator exibiu maior influência na estabilidade térmica das amostras foi o teor de montmorilonita adicionado.
- O modelo obtido no planejamento experimental (3^2) para as amostras modificadas com montmorilonita Dellite apontou o teor de montmorilonita como o fator mais influente na estabilidade térmica do ligante, seguido da razão de aquecimento.
- A análise estatística para as amostras de ligantes modificadas com Cloisite mostraram que a razão de aquecimento foi o fator mais influente na estabilidade térmica das amostras seguida do teor de Cloisite adicionado ao ligante asfáltico.
- Os resultados do planejamento descreveram bem os resultados experimentais, evidenciado pelos valores dos coeficientes de determinação 0,99 e 0,96 obtidos na análise de variança para amostras de CAP modificadas.

- As superfícies de resposta e as curvas de nível obtidas a partir do planejamento experimental corroboram com as observações obtidas na análise térmica, e exibiram maior estabilidade térmica (T_{onset}) para as amostras de CAP com 2% de Dellite.
- Os ensaios reológicos realizados em temperatura de 10°C exibiram o módulo *cross over, (*ponto que o módulo viscoso (G”) se iguala ao módulo elástico (G’)) em faixas diferentes para as amostras estudadas.
- Nas curvas de reologia, todas as amostras apresentaram comportamento semelhante nas mesmas temperaturas estudas. As amostras apresentaram valores de G’ maiores ao de G”, em 10°C e a baixas frequências (0,1Hz), mostrando a predominância do comportamento elástico. No entanto em frequências mais altas (acima de 10Hz), percebeu-se uma inversão nesses valores, ou seja, módulo elástico assumiu os maiores valores.
- As amostras de ligante puro e modificados com 2 e 4% de Cloisite exibiram semelhança nos valores do módulo complexo (G*) em função da frequência, $2{,}17.10^5$Pa, para o CAP puro, $2{,}16.\ 10^5$Pa, para CAP 50/60 2D e $2{,}16.10^5$Pa, para amostra CAP 50/60 4C, mostrando que estas propriedades desses ligantes foram pouco modificadas com a adição deste aditivo.
- A amostra CAP 50/60 4D apresentou os maiores valores de G* ($5{,}08.10^5$Pa a 0,1Hz), enquanto que a amostra CAP 50/60 2D exibiu o menor valor ($6{,}48.\ 10^4$Pa a 0,1Hz) mostrando que a variação deste parâmetro não foi proporcional a quantidade de montmorilonita Dellite adicionada.
- Os resultados reológicos mostraram que adição de 4% de MMT D conferiu um aumento na rigidez e na elasticidade do ligante asfáltico, proporcionando maior resistência à deformação permanente neste ligante.

8. SUGESTÕES

- ✓ Estudar os ligantes asfálticos modificados e nanomodificados com argilas montmorilonitas e argilas ocorrentes no Brasil;

- ✓ Verificar a estabilidade térmica e transições térmicas dessas amostras pelas técnicas de Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial;

- ✓ Estudar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica dessas amostras de ligantes asfálticos modificados e nanomodificados utilizado os modelos de Friedman e Ozawa-Flynn-Wall em condições não isotérmicas;

- ✓ Estudar as propriedades térmicas e reológicas por planejamento experimental em diferentes condições experimentais de teores de nanoargilas nos ligantes asfálticos provenientes de diferentes refinarias;

- ✓ Avaliar por Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e Espectroscopia de Massas (MS), as estruturas das argilas organofunicionalizadas do tipo Cloisite e Dellite e correlacionar com as diferenças no comportamento térmico e reológico desses ligantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEDA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE ASFALTO. Manual básico de emulsões asfálticas. Solução para pavimentar sua cidade. Rio de Janeiro: Abeda, 2001.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS

ARAÚJO, A., BOTELHO, G., OLIVEIRA, M., MACHADO. **Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites, Applied clay science**, 2013

BARBOSA, R., SOUZA, D.D., ARAUJO, E.M, T.J.A., **Avaliação da estabilidade Térmica de sais quaternários de amônio para o uso em argilas organofílicas nacionais**, Parte I, Revista Cerâmica 2010.

BARROS N. B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos** – 3 ed. Editora da Unicamp - Campinas - SP, 2007. 480p.

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B. **Pavimentação Asfáltica: Formação básica para engenheiro.** PETROBRAS: Abeda, 2010.

BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A. e SOARES. J. B. **Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo**. TRANSPORTES, v. XVII, n. 1, p. 46-52, junho 2009.

BRULÉ B. Laval. **Etude experimental de La compatibilité de Resin Epoxydes avec Lê Bitume**, Rapport de Recherche n°40, Paris LCPC, 1974

BUTTON, S.T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**. São Paulo, Programa de Pós-Graduação de Engenharia mecânica, Unicamp, 2005. 88p.

CARDOSO, E. R. **Estudo da distribuição de vazios em misturas asfáltica de alto desempenho do tipo SMA utilizando tomografia computadorizada.** 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CAVALCANTI, L.S., **Efeito de Alguns Modificadores de Ligantes na Vida de Fadiga e Deformação Permanente de Misturas Asfálticas,** Dissertação de mestrado – UFRJ/COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

CHEN, J.S., HUANG, C.C.: **Fundamental Characterization of SBS-Modified Asphalt Mixed with Sulfur. Journal of Applied Polymer Science** 103(5), 2817–2825 2006

CNT - Confederação Nacional do Transporte. Atlas do transporte, 1ª Edição, 2006. http://www.sistemacnt.org.br/informacoes/pesquisas/atlas/2006/index.htm. Acesso em: 15/10/2014.

DNER – DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM- Manual de pavimentação. Rio de Janeiro: DNER, 1996.

DYKE K. V., **Fundamentals of Petroleum** 4º edição. Texas University, 1997.

EPPS, J.A. & MONISMITH, C.L. Influence of Mixture Variables on the Flexural Fatigue Properties of Asphalt Concrete. **Journal of Association of Asphalt Paving Technologists,** vol. 38, 1969.

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

FERNANDES, P. R. N. **Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs),** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

FU, H., XIE, L., DOU, D.L.: **Storage Stability and Compatibility of Asphalt Binder Modified by SBS Graft Copolymer (styrene-butadiene-styrene), Construction and Building Materials,** (2007)

GILLESPIE H. M. **A Century of Progress: The History of Hot Mix Asphalt**- Natioanl Asphalt Pavement Association (1992)

GOODRICH, J.L. **Asphaltic Binder Rheology, Asphalt Concrete Rheology and Asphalt Concrete Mix Properties**. Journal of Assoc. Paving Technologists, vol.60, p.80-120, (1991).

GOUAL L. **Petroleum Asphaltenes, Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization**, ISBN: 978-953-51-0220-5, InTech, 2012.

HANYU, A., UENO, S., KASAHARA, A., SAITO, K.: **Effect Of The Morphology of SBS Modified Asphalt on Mechanical Properties of Binder and Mixture**. Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies 6, 1153–1167 (2005)

HARMAN T; PIKE, G; D'ANGELO, J; BUKOWSKI, J; Superpave **Asphalt mixture Design Workshop Workbook**, Federal Highway Administration.U.S, 1999

HERRINGTON, P.R.; WU, Y.; FORBES, M. C**. Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids.** Fuel, vol. 78, p. 101-110, (1999).

IA – INSTITUTO DO ASFALTO. **Manual de asfalto**. Rio de Janeiro: IA, 2001.

IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. Informações básicas sobre materiais asfálticos. Rio de Janeiro: IBP – Comissão de Asfalto, 1999.

IBP- **Curso de Asfalto** RAMOS c. r, GUARÇONI, D. S., MARTINHO F. G: –. Rio de Janeiro, 1995

JAMSHIDI A., GOLCHIN, B, HAMZAH M. O., TURNER P. **Selection of type of warm mix asphalt additive based on the rheological properties of asphalt binders -** Journal of Cleaner Production, 2015.

KAWATRA, S.K; BAKSHI, A.K. RUSESKY, M.T. **Effect of Viscosity on the Cut (d_{50}) Size of Hydrocyclone Classifiers.** Minerals Engineering Volume 9, Issue 8, August 1996, Pages 881–891

KING G et al. **Additives in asphalt**. J Assoc Asphalt Paving Technol A 1999; 68:32–69.

LEITE, L.F.M. **Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros**. Tese de Doutorado - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

LEITE, L.F.M., **Estudos reológicos em cimentos asfálticos,** Dissertação de mestrado - COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1990.

LESUEUR, D. La. **Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification**. Rhéologie**,** vol.2, 1-30, 2002.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, vol.145, p. 42-82, 2009.

LEWANDOWSKI, L. H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. **Rubber Chemistry and Technology.** vol. 67, p. 447-480, 1994.

LU, X., ISACSSON, U., EKBLAD, J. **Rheological Properties of SBS, EVA and EBA Polymer Modified Bitumens. Materials and Structures**, V. 32, p. 131-139, 1999.

LUCENA, M.C.C., **Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros,** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará - UFC, Fortaleza, 2005.

Ma F, Zhang C, Fu Z. **Performance and modification mechanism of nano-CaCO3 modified asphalt. Wuhan Ligong Daxue Xuebao** (Jiaotong Kexue Yu Gongcheng Ban)/J Wuh Univ Technol (Transport Sci Eng); 31(1):88–91(2007).

MACHADO,D. M. C. **Avaliação de Normas de Identificação de Defeitos para fins de Gerência de Pavimentos Flexíveis –** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos/SP, 2013.

MAGALHÃES, S.T. **Misturas Asfálticas de Módulo Elevado para Pavimentos de Alto Desempenho.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2004).

MARTINS, A. B., FERREIRA, H. S., FERREIRA, H. C., NEVES, G. A., **Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático**. Anais do 4o PDPETRO, Campinas-SP, 2007.

MASSART, D. L.;VANDEGINST, B.G.M.; DEMING, S. V.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L.**Chemometrics: a textbook**, Elsevier, New York - USA, 1990 3 ªed., V.2.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. Trad. por Jaime Delgado Saldivar. Iberoamérica - México, 1991.

MOTHÉ M. G. **Estudo do Comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica,** dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Orientação: MOTHÉ, C. G E LEITE, L. F. M.

MOTHÉ, C.G, e AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais.** Editora: Artiliber, São Paulo – SP, p325, 2009.

MOTHÉ, M.G.; LEITE, L.M.; MOTHÉ, C.G.; "**Thermal Characterization of Asphalt Mixtures by TG/DTG, DTA and FTIR"**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, ISSN: 1388-6150, vol. 93, pg. 105-109, 2008.

MOTHÉ, M.G; Leite, L.M.; MOTHÉ, C.G.; "**Kinetic Parameters of Different Asphalt Binders by Thermal Analysis"**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI 10.1007/s10973-011-1386-z, março de 2011.

MULLER, H. G. **Introduction a La Reologia de Los Alimentos**. ACRIBIA – Apartado 466, Zaragoza, Espanha, 1973.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. "**Reponse surface methodology**". Wiley: NewYork, 2002.

NAKAMURA, J., **Pavimentação Asfáltica**, Revista Infraestrutura Urbana, edição 16, 2012.

NEGRÃO, D.P., **Estudos de asfaltos modificados por polímero do tipo RET para aplicações em pavimento,** Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 2006.

PAMPLONA, T.F. *et al*. **Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays**: effect on rheological properties. J. Braz. Chem. Soc. [online], vol.23,n.4,2012.

PARTL, M.N., FRANCKEN, L., Introduction, RILEM Report 17, Bituminous Binders and Mixes, pp 2-10, London-(1998)

PETROBRAS, **Cimentos asfálticos de petróleo – CAPs**, http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/asfalticos/cap. Acesso em: 15/10 /2014.

PINTO, S. **Estudo do comportamento a fadiga de misturas betuminosas e aplicação na avaliação estrutural de pavimentos.** 1991. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PIZZORNO, B.S**. Efeito do solvente e da temperatura na morfologia superficial do cimento asfáltico de petróleo**, Dissertação de Mestrado, – COPPE/UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

QUISPE, N. B. P. **Estudo de nanocompósitos de Poli(tereftalato de butileno) reciclado e argila montmorilonita organicamente modificada**. Tese de Doutorado - Unicamp – Campinas – SP,2007

RAO, M. A. **Rheological properties of fluid foods**. In: RAO, M. A.; Rizvi, S. S. H. (eds), Engineering properties of foods. New York: Marcel Dekker, 1986, p.1-47.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/Layered Silicate Nanocompósites**: A Review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28, 1539-1641, 2003.

RPDM, Refinaria de Petróleos de Manguinhos S.A. **Apostila da U-100**. Rio de Janeiro, 2005.

SANTOS, M. R. E. ; MOTHÉ, M.G. ; MOTHÉ, C. G. ; PINTO, M. F. ; LEITE, L.F.M. . **Avaliação da Adição de Nanoargilas em Ligantes Asfálticos por Análise Térmica e Planejamento Experimental**. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

SANTOS, M. R. E; MOTHÉ; M. G; LEITE, L. F. M; MOTHÉ, C. G Estudo do **Comportamento Reológico de Ligantes Asfáltico Modificados com Nanoargilas**, III CBR, 2015

SANTOS, M.M; MATAI, P.H.L.S. **A importância da industrialização do xisto brasileiro frente ao cenário energético mundial** ´REVISTA ESCOLA DE MINAS - Minas vol.63 no.4 Ouro Preto Oct./Dec. 2010.

SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blucher, São Paulo,1989

SARGAND S. M, KIM S. S. **Performance evaluation of polymer modified and unmodified Superpave mixes**. In: Second International Symposium on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control, Auburn, AL, 2001.

SCHRAMM, G., **Reologia e Reometria Fundamentos Teóricos e Práticos**, tradução e adaptação: Mothé, C.G, D.Z.; Petri, H. M.; Gonçalves, M. e Carestiato, T., Artliber Editora SP, p.236, 2006.

SEBAALY P. E, BAZI G. M, VIVEKANATHAN Y. **Evaluation of new pavement technologies in Nevada**, University of Nevada, 2003.

SHARMA B. K. **Maltenes and Asphaltenes of Petroleum Vacuum Residues: Physico- Chemical Characterization**, Department of Chemical Engineering, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, USA, 2007.

SHENOY, A. **Unifying asphalt rheological data using the materials volumetric-flow rate**. Journal of Materials in Civil Engineering, New York, v.13, n.4, p.260-273, July/Aug, 2001.

SILVERSTEIN, R. M. & BASOLER, G. C. **Spectrometric identification of organic compounds In: Infrared Spectrometry**. John Wiley and Sons Inc., New York, 1964.

STEFFE, J. F. Rheological Methods in Food Process Engineering, 2ª edição. East Lansing, MI, EUA. Freemann Press, 412p., 1996.

TEÓFILO R. F; FERREIRA M. M. C. **Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais,** Um Tutorial Quim. Nova, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006

TONELI ,J.T.C.L; MURR, F. E. X; PARK, K. J**. Estudo da Reologia de Polissacarídeos Utilizados na Indústria de Alimentos**, Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, Especial, v.7, n.2, p.181-204, 2005.

TORREST, R. S. Rheological **Properties of Aqueous Solutions of the Polimer Natrosol 250 HHR**. Journal of Rheology. Woodbury. v.26, n.2, p.143-151, 1982

TRINDADE, J. M.; MARQUES, A. L. B.; LOPES, G. S.; MARQUES, E. P.; Zang, J. **Arsenic determination in gasoline by hydride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factorial experimental design approach**. *Fuel* **85:** 2155–2161, 2006.

UTRACKI, L. A. **History of Comercial Polymer Alloys and Blends (From a Perpective of the Patent Literature)**. Polymer Engineering and Science, Vol 35, NO. 1, mind-January (1995).

VAN DE VAN M.F.C e MOLENAAR A.A.A., **Nanoclay for binder modificador of asphalt mixture, Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials**, London, 2009.

VOSSEN, C. A., **Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílicas**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

YILDIRIM, Y. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, nº 21, p. 66- 72, 2007.

Yu, J., Li, B., Zeng, X., Wang, X., Hu, H.: **Preparation and Properties of Montmorillonite Modified Asphalts**. Journal of Wuhan University of Technology 29(9), 65–67 2007

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo - http://ibp.org.br, acessado em 27/12/2014

IME – Instituto Militar de Engenharia

http://transportes.ime.eb.br/MATERIAL%20DE%20PESQUISA/LABOTATORIO/LAB%20LIANTES/index.htm - acesso 28/12/2014 (IME - Instituto Militar de Engenharia), acessado em 03/02/2015.

PETROBRAS - http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/nossa-producao-dederivados- no-brasil-cresceu-2-1-em-2014.htm acesso em 03/02/2015

SNP - Synthetic Natural Polymers http://www.snpinc.com/resources/rheology-modifiers acesso em 14/072015

DTT- Departamento de Transporte http://www.dtt.ufpr.br/Pavimentacao/index.htm acesso em 18/02/2015

Leviosa - www.leviosa.it – nanoclay per nanocompositi, acesso em 19/02/2015

NAPA – National Asphalt Pavement Association

http://www.asphaltpavement.org/index.php?option=com_content&view=article&id=21&Itemid - acesso, 2015.

TDUSA- Transport Derpartament/U.S.A https://www.transportation.gov, acesso em 2015.

WAPA - Wisconsin Asphalt Pavement Associationhttps://www.wispave.org/state-asphalt-associations/

BR-Distribuidora http://www.br.com.br/wps/portal/portalconteudo/produtos/asfalticos acessado em 03/02/2015

http://www.sinicesp.com.br/materias/2012/bt07a.htm

SNV - Sistema Nacional de Viação - http://www2.transportes.gov.br/bit/01-inicial/sig.html Acesso em 02/02/2015

http://cartamaior.com.br/?/Editoria/Meio-Ambiente/Apos-leilao-cresce-oposicao-a-producao-de-gas-de-xisto-no-Brasil/3/29715 acesso em 19/02/2015.

http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=2618&sid=129 acesso em 19/02/2014.