

Avaliação dos efeitos da radiação ultravioleta sobre propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com PPA e copolímeros SBS e SBR

Thalita Cristina Brito Nascimento¹ e Adalberto Leandro Faxina²

Resumo: O envelhecimento dos ligantes asfálticos afeta diretamente as propriedades mecânicas das misturas asfálticas. Neste sentido, as especificações limitam determinados índices ou parâmetros de envelhecimento, visando contornar o endurecimento excessivo do ligante asfáltico. No entanto, as especificações para ligantes asfálticos não levam em consideração o efeito da radiação ultravioleta (UV) sobre as propriedades reológicas dos materiais. Os objetivos deste trabalho são (i) quantificar os efeitos da radiação UV sobre as propriedades reológicas de um CAP 50/70 e cinco ligantes asfálticos modificados com PPA e os copolímeros SBS e SBR (CAP+PPA, CAP+SBS, CAP+SBS+PPA, CAP+SBR e CAP+SBR+PPA) e (ii) comparar os níveis de envelhecimento decorrentes da radiação com o envelhecimento na estufa PAV. Os ligantes asfálticos envelhecidos na estufa PAV e sob radiação UV foram previamente envelhecidos na estufa RTFO. As modificações proporcionaram materiais mais resistentes ao envelhecimento a longo prazo, tanto na estufa PAV quanto no *wetherometer* (radiação UV), destacando-se o CAP+SBR+PPA.

Palavras-chave: radiação ultravioleta, envelhecimento a longo prazo, ligantes asfálticos modificados.

Abstract: The aging process suffered by asphalt binders interferes directly with the mechanical properties of HMA mixes. In order to avoid an excessive hardening of the asphalt binder, the specifications limit certain aging indices or aging parameters. However, asphalt binder specifications do not take account of the effect of the ultraviolet radiation (UV) on the rheological properties of such materials. The objectives of this work are (i) to quantify the effects of the UV radiation on the rheological properties of a 50/70 pen-grade asphalt binder and five asphalt binders modified with polyphosphoric acid and the SBS and SBR copolymers (binder+PPA, binder+SBS, binder+SBS+PPA, binder+SBR and binder+SBR+PPA) and (ii) to compare the aging levels caused by UV radiation with the aging level in the PAV. The samples aged in the PAV and in the *wetherometer* were previously aged in the RTFO oven. The use of modifiers increased the resistance to long-term aging of the materials, either in the PAV or in the *wetherometer*. The binder+SBR+PPA showed the best performance in terms of aging resistance.

Keywords: ultraviolet irradiation, long-term aging, modified asphalt binders.

1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento dos ligantes asfálticos é um fenômeno complexo, na extensão em que promove alterações de natureza física e química nestes materiais, que estão diretamente associadas a mecanismos de ruína da camada asfáltica, como desagregação e trincamento por fadiga e/ou de origem térmica (Huang *et al.*, 1996). Dada a sua influência sobre as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos, o envelhecimento tem sido objeto de estudos ao longo das últimas décadas, com o intuito de tentar incluir alguns critérios de controle nas especificações destes materiais.

Dentre os principais fatores intervenientes sobre o envelhecimento dos ligantes asfálticos estão as características do próprio ligante asfáltico e o seu teor ótimo na mistura asfáltica, a natureza dos agregados minerais e sua composição granulométrica, o volume de vazios da mistura asfáltica, além de fatores relacionados à produção, como as temperaturas e os tempos praticados. Todos estes fatores ope-

ram simultaneamente, tornando o envelhecimento dos ligantes asfálticos um fenômeno de difícil quantificação (Lu e Isacson, 2002).

Costuma-se separar o envelhecimento em duas fases: o envelhecimento a curto prazo, associado à exposição ao ar e ao calor durante a produção da mistura asfáltica, e o envelhecimento a longo prazo, que se desenvolve ao longo da vida útil da camada asfáltica. No envelhecimento a curto prazo, volatilização e oxidação ocorrem em paralelo. A volatilização é um fenômeno predominantemente físico, que se expressa na perda de componentes voláteis do ligante asfáltico e é normalmente avaliada à luz de medidas de perda de massa. Já a oxidação é um fenômeno de natureza química, com consequências mais complexas sobre o comportamento reológico do ligante asfáltico e, por esta razão, de mais difícil mensuração.

À medida que o ligante asfáltico oxida (Woo *et al.*, 2008), grupos carbonila (C=O) se formam, o que aumenta a polaridade e a tendência de associação com outros compostos polares. À medida que tais associações são estabelecidas, são formados asfaltenos menos solúveis e que apresentam comportamento de sólido. Esta mudança de composição resulta em aumento da viscosidade e da elasticidade do ligante asfáltico (Halstead, 1985, Lin *et al.*, 1996, Petersen *et al.*, 1993). O resultado final (Woo *et al.*, 2008) é um material que sofre grandes aumentos de tensão quando deforma e simultaneamente não pode aliviar a tensão por fluxo, levando a um revestimento que é quebradiço e suscetível aos trincamentos por fadiga e de origem térmica.

¹ Thalita Cristina Brito Nascimento, Departamento de Engenharia de Transportes, EESC-USP. (thalita.2005@hotmail.com)

² Adalberto Leandro Faxina, Departamento de Engenharia de Transportes, EESC-USP. (alfaxina@sc.usp.br)

Manuscrito recebido em 23/03/2016 e aprovado para publicação em 25/10/2016.

Este artigo é parte de TRANSPORTES v. 25, n. 1, 2017. ISSN: 2237-1346 (online). DOI:10.14295/transportes.v25i1.1100

Outro fator relevante sobre o envelhecimento a longo prazo do ligante asfáltico é a radiação ultravioleta. A influência da radiação solar sobre os ligantes asfálticos é conhecida há muito tempo (Durrieu *et al.*, 2007): em 1822, Niepce desenvolveu uma técnica para tratar um filme asfáltico com luz. Um dos primeiros estudos visando simular o efeito da radiação solar foi realizado por Vallergera *et al.* (1957), utilizando radiação ultravioleta e infravermelho. Estudos subsequentes foram apresentados por Traxler (1963) e Edler *et al.* (1985).

Estabelecer as condições de ensaio de laboratório ideais, que correspondam ao nível real de envelhecimento do revestimento asfáltico provocado pela radiação, tem sido um grande desafio para a comunidade científica. Diferentes pesquisadores arbitraram diferentes níveis de radiação, temperatura, tempo de ensaio, espessura do filme asfáltico, entre outras variáveis, não existindo padronização de procedimento. A técnica utilizada por Yamaguchi *et al.* (2005), por exemplo, com o uso de lâmpadas de arco de xenônio corresponde à exposição ao ar livre por dois meses. Yamaguchi *et al.* (2005) analisaram os efeitos da espessura do filme asfáltico, do comprimento de onda e da adição de negro de fumo ao ligante asfáltico. Zeng *et al.* (2015) estudaram a influência que as temperaturas geralmente arbitradas nestes testes têm sobre os resultados do envelhecimento UV, submetendo resíduos obtidos da estufa TFOT à radiação UV nas temperaturas de 30, 50 e 70°C. Já Wu *et al.* (2008a) compararam o envelhecimento clássico usando as estufas RTFO e PAV com o envelhecimento ao ar livre. Em outro estudo, Wu *et al.* (2008b) compararam o envelhecimento de um ligante asfáltico puro em estufa UV e ao ar livre e constataram boa correlação entre os resultados reológicos nos dois procedimentos.

Dada a importância da radiação ultravioleta sobre o envelhecimento oxidativo dos ligantes asfálticos e o seu efeito expressivo em termos de alterações do comportamento reológico destes materiais, fazem-se necessários estudos mais detalhados acerca da influência da radiação UV sobre o envelhecimento de ligantes asfálticos. Tais estudos se tornam ainda mais importantes em face da existência de uma variedade de ligantes asfálticos modificados e de aditivos, cujos efeitos sobre a resistência dos ligantes asfálticos ao envelhecimento foto-oxidativo ainda são desconhecidos. Neste sentido, os objetivos deste trabalho são (i) quantificar os efeitos da radiação UV sobre as propriedades reológicas de um CAP 50/70 e cinco ligantes asfálticos modificados com ácido polifosfórico e os copolímeros SBS e SBR (CAP+PPA, CAP+SBR, CAP+SBR+PPA, CAP+SBR e CAP+SBR+PPA e (ii) comparar os níveis de envelhecimento decorrentes da radiação com o envelhecimento na estufa PAV. As amostras envelhecidas na estufa PAV e no *wetherometer* foram previamente envelhecidas na estufa RTFO.

mento decorrentes da radiação com o envelhecimento na estufa PAV. As amostras envelhecidas na estufa PAV e no *wetherometer* foram previamente envelhecidas na estufa RTFO.

2. EXPERIMENTO

Neste experimento, cinco ligantes asfálticos modificados e um puro foram previamente envelhecidos a curto prazo na estufa de filme fino rotativo (RTFO). As amostras envelhecidas a curto prazo foram então submetidas a envelhecimento a longo prazo em vaso pressurizado (PAV) e no *wetherometer*. Propriedades reológicas dos resíduos envelhecidos foram comparadas, a fim de avaliar as consequências dos dois procedimentos de envelhecimento: o termo-oxidativo (PAV) e o foto-oxidativo (radiação UV).

2.1. Materiais

Na produção dos ligantes asfálticos modificados foram usados (1) o CAP 50/70, PG 64-22, fornecido pela Replan-Petrobras; (2) o copolímero SBS tipo TR-1101, adquirido da Kraton Performance Polymers e fornecido pela Betunel Indústria e Comércio Ltda., apresentando teor de poliestireno de 31% (em massa), densidade de 0,94, resistência à tração de 33 MPa e alongamento na ruptura de 880%; (3) o copolímero SBR tipo Solprene 1205, adquirido da Dynasol Elastomers e fornecido pela Betunel Indústria e Comércio Ltda., apresentando teor de estireno de 25% (em massa), 0,1% de insolúveis (em massa) e densidade de 0,93; e (4) o ácido polifosfórico (PPA), tipo Innovalt E-200, fornecido pela Innophos.

2.2. Formulações

As formulações foram escolhidas em um estudo prévio objetivando a obtenção de ligantes asfálticos modificados com PG 76-XX, que corresponde a dois graus acima do PG do CAP puro. As formulações dos ligantes asfálticos e suas respectivas condições de processamento estão detalhadas na Tabela 1.

2.3. Procedimentos de envelhecimento

O envelhecimento dos ligantes asfálticos a curto prazo foi realizado em uma estufa RTFO da marca Matest segundo procedimento ASTM D 2872-12. O envelhecimento a longo prazo (termo-oxidativo) do resíduo envelhecido no RTFO foi efetuado em uma estufa de vaso pressu-

Tabela 1. Formulações dos ligantes asfálticos e condições de processamento

Ligante asfáltico	CAP (%)*	Modificador (%)*	PPA (%)*	Rotação (rpm)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
CAP+PPA	98,8	-	1,2	300	130	30
CAP+SBS	95,5	4,5	-	4.000	180	120
CAP+SBS+PPA	96,5	3,0	0,5	4.000	180	120, PPA aos 60
CAP+SBR	94,5	5,5	-	400	180	120
CAP+SBR+PPA	96,0	3,5	0,5	300	180	120, PPA aos 90

*Porcentuais em massa



Figura 1. *Wetherometer* usado na simulação do envelhecimento foto-oxidativo

rizado (PAV) da marca Prentex modelo 9300, segundo procedimento ASTM D 6521-13. Uma estufa a vácuo foi utilizada para a retirada de bolhas das amostras após o condicionamento na estufa PAV. Depois de coletado e homogeneizado, o resíduo envelhecido a longo prazo foi empregado nos ensaios de caracterização reológica.

A simulação do envelhecimento dos ligantes asfálticos devido à radiação ultravioleta ainda não é disciplinada por uma norma. Por esta razão, foi adotado um procedimento similar aos encontrados na literatura (Silva *et al.*, 2005, Yu *et al.*, 2009, Wu *et al.*, 2010, Zeng *et al.*, 2015), pelos quais se expõe um filme asfáltico à radiação UV, na tentativa de simular o filme asfáltico que recobre o agregado mineral. O equipamento empregado foi o *wetherometer* da marca Q-LAB modelo Q-SUN Xe-3. Para obter a espessura do filme asfáltico, multiplica-se 30 gramas de ligante asfáltico pela sua densidade (determinada pelo método DNIT ME 193-96) e divide-se o produto pela área da bandeja (688 cm²). As espessuras obtidas para os filmes de CAP puro, CAP+PPA, CAP+SBS e CAP+SBR foram de 0,44 mm e as obtidas para os filmes de CAP+SBS+PPA e CAP+SBR+PPA foram de 0,43 mm.

O *wetherometer* possui três lâmpadas de arco de xenônio capazes de reproduzir o espectro da luz solar nos comprimentos de onda entre 300 e 800 nm. O espectro eletromagnético varia em uma faixa bastante ampla e inclui, entre outros, a radiação conhecida como óptica, na qual se encontra a radiação ultravioleta, com comprimentos de onda entre, aproximadamente, 200 e 400 nm, a luz visível, com comprimentos de onda entre, aproximadamente, 400 e 700 nm, e o infravermelho, com comprimentos de onda acima de 700 nm (Okuno e Vilela, 2005). Tendo em vista que tais lâmpadas não são capazes de reproduzir fielmente os comprimentos de onda presentes na luz natural, um conjunto de filtros é utilizado para cortar a luz emanada pelas lâmpadas em 295 nm. O espectro de luz irradiado pelas lâmpadas compreende, portanto, comprimentos de onda de 295 a 800 nm, cobrindo as faixas correspondentes à parte do UV-B, ao UV-A, e ao final da faixa da luz visível e o início da faixa do infravermelho. De acordo com o fabricante da câmara, a luz assim filtrada tem correspondência com a radiação natural ao ar livre em um dia de verão ao meio-dia com incidência direta.

O *wetherometer* foi calibrado em dois pontos de controle de irradiação (0,68 W/m² e 1,00 W/m²) no comprimento de onda de 340 nm. O objetivo desta calibração é evitar que menos energia seja emanada sobre as amostras por conta do envelhecimento das lâmpadas. A câmara possui ainda sensores para o controle da temperatura do ar e do painel (*black panel*) onde ficam depositadas as bandejas com as amostras. Na Figura 1, pode-se visualizar o equipamento empregado neste procedimento, com o detalhe do painel em que se acompanham os níveis de irradiação das lâmpadas (1,0 W/m²) no comprimento de onda de 340 nm (ponto de controle) e as temperaturas do *black panel* (60°C) e do ar (40°C).

Dois níveis de irradiação foram escolhidos para promover o envelhecimento das amostras: 0,68 e 1,00 W/m². O primeiro corresponde ao nível máximo da irradiação possível para o comprimento de onda de 340 nm ao meio-dia no verão com incidência direta da luz solar. O segundo é um nível exacerbado de irradiação, escolhido para acelerar a degradação das amostras no mesmo intervalo de tempo do primeiro tratamento e no mesmo comprimento de onda. Tais níveis de irradiação foram empregados para nomear os dois níveis de irradiação UV aplicados às amostras, porém, há que se deixar claro que não correspondem à irradiação total aplicada sobre as amostras. Tal grandeza representa o somatório da irradiação em cada comprimento de onda do espectro aplicado pela lâmpada de arco de xenônio durante o tempo do experimento.

Optou-se pelos níveis de irradiação de 0,68 e 1,00 W/m² a fim de reproduzir condições severas, capazes de acelerar o processo de envelhecimento das amostras, porém sem o intuito de reproduzir o nível de irradiação de um local específico. Sabe-se que diversos fatores influenciam a incidência da radiação UV e que tais fatores variam de região para região conforme a hora do dia, as estações do ano, a latitude geográfica, a altitude, entre outros (Okuno e Vilela, 2005), sendo de difícil mensuração. Em ambos os tratamentos, o tempo de exposição do filme asfáltico no *wetherometer* foi de 10 dias (240 h) e as temperaturas foram de 60° no *black panel* e de 40° para a temperatura do ar da câmara. Tais temperaturas visam reproduzir as altas temperaturas, respectivamente, na superfície do pavimento e do ar em uma região de clima quente. A Figura 2 ilustra o aspecto de alguns ligantes asfálticos antes e depois do condicionamento no *wetherometer*.



Figura 2. Aspecto dos filmes asfálticos, antes e depois do condicionamento no *wetherometer*

2.4. Procedimento para obtenção das curvas-mestre

O procedimento usado para a composição das curvas-mestre foi o seguinte: (1) uma amostra foi submetida à varredura de tensão, nas temperaturas de 52, 64, 76 e 88 °C, na frequência de 10 rad/s, empregando geometria de 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1,0 mm, a fim de determinar a tensão que solicita o material, em cada temperatura, na faixa de viscoelasticidade linear; (2) outra amostra foi submetida à varredura de tensão, a 40, 28, 16 e 4 °C, a 10 rad/s, empregando geometria de 8 mm de diâmetro e distância entre placas de 2,0 mm; (3) uma amostra foi submetida à varredura de frequência, entre 0,1 e 100 rad/s, a 52, 64, 76 e 88 °C, nas tensões obtidas em (1) com geometria de 25 mm e distância entre placas de 1,0 mm; (4) outra amostra foi submetida à varredura de frequência, entre 0,1 e 100 rad/s, a 40, 28, 16 e 4 °C, nas tensões obtidas em (2), com geometria de 8mm e distância entre placas de 2,0 mm; e (5) a curva-mestre foi composta na temperatura de referência de 25°C.

2.5. Ensaio de varredura de amplitude linear (LAS)

O ensaio de varredura de amplitude linear foi realizado segundo a norma AASHTO TP 101-12-UL. As condições do ensaio foram fixas: temperatura de 25°C e amostras envelhecidas a curto e a longo prazos. A temperatura adotada para o ensaio foi de 25°C, pois tem sido uma temperatura bastante utilizada pelos pesquisadores (Bahia *et al.*, 2001; Shenoy, 2002; Martono *et al.*, 2007). Todos os ensaios foram realizados em duplicata a fim de garantir variabilidade inferior a 15%, ainda que mereça destaque a dificuldade de se obterem variabilidades abaixo deste patamar. Observou-se que as maiores variabilidades estavam associadas às amostras mais rígidas.

O ensaio LAS é empregado para avaliar a capacidade do ligante asfáltico em resistir ao dano por fadiga, por meio de carregamentos cíclicos de amplitude crescente, a fim de acelerar o dano. Tal ensaio, proposto por Johnson (2010), é realizado em um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), utilizando a geometria de 8 mm e um espaçamento entre as placas de 2 mm. O ensaio é feito com a aplicação de carregamento cíclico reversível e é dividido em duas etapas: 1) varredura de frequência de 0,2 a 30 Hz, com deformação de 0,1%, para determinar as propriedades reológicas na região de viscoelasticidade linear e 2) varredura de amplitude, com incremento linear variando de 0,1 a 30% ao longo de 300 ciclos de carga, no intervalo de 300 segundos a 10 Hz.

Os dados obtidos neste procedimento são empregados no cálculo do índice de tolerância ao dano por fadiga (a_f) e dos coeficientes do modelo de fadiga $N_f = A_{35} \cdot \gamma^B$, onde N_f é o número de ciclos na ruptura, γ é a deformação e A_{35} e B são constantes.

3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.1. Curvas-mestre

A Figura 3 ilustra o efeito dos envelhecimentos a curto prazo (RTFOT) e a longo prazo (PAV e UV) sobre os valores da magnitude de G^* ($|G^*|$) do CAP 50/70 puro e do CAP+PPA, em comparação com as respectivas amostras virgens. Por simplicidade, as referências posteriores aos “valores da magnitude do módulo complexo” serão feitas simplesmente na forma de “valores de G^* ”. Similarmente, as Figuras 4 e 5 ilustram o efeito dos envelhecimentos sobre os valores de G^* do par CAP+SBS e CAP+SBS+PPA e do par CAP+SBR e CAP+SBR+PPA, respectivamente. A Figura 6 ilustra o efeito dos envelhecimentos a curto e a longo prazos sobre os valores do ângulo de fase do CAP 50/70 puro e do CAP+PPA, em comparação com as respectivas amostras virgens. Similarmente, as Figuras 7 e 8 ilustram o efeito dos envelhecimentos sobre os valores de delta do par CAP+SBS e CAP+SBS+PPA e do par CAP+SBR e CAP+SBR+PPA, respectivamente.

A principal alteração do comportamento reológico dos materiais provocada pelo envelhecimento é o aumento da rigidez nas frequências baixas (correspondentes às temperaturas altas), visível tanto nas amostras envelhecidas a curto prazo quanto nas envelhecidas a longo prazo. Nas temperaturas baixas (correspondentes às frequências altas), o efeito dos níveis de envelhecimento é menos pronunciado, notando-se equivalência entre os valores de G^* dos ligantes asfálticos virgens e envelhecidos nas quatro condições. O envelhecimento é responsável por alterações substanciais do comportamento reológico dos materiais, com maior ou menor intensidade, dependendo da formulação. De modo geral, nas frequências baixas, a magnitude do módulo complexo dos materiais envelhecidos aumenta com o nível de severidade do envelhecimento, sendo tal aumento mais pronunciado no caso das amostras envelhecidas a longo prazo, seja no PAV ou no *wetherometer*.

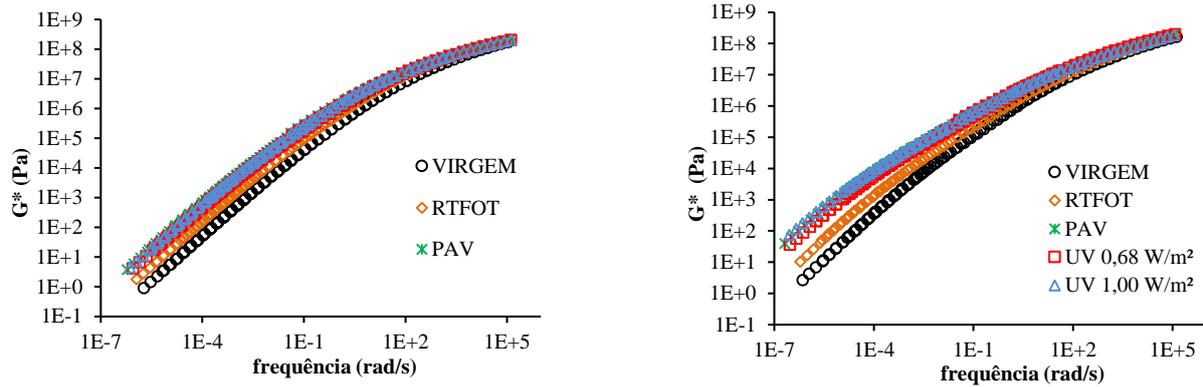


Figura 3. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre G^* : CAP 50/70 puro e CAP+PPA

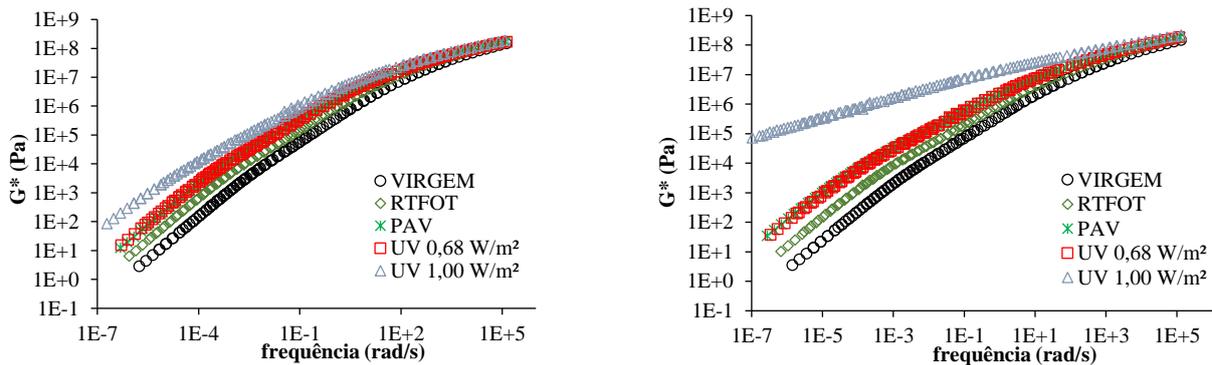


Figura 4. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre G^* : CAP+SBS e CAP+SBS+PPA

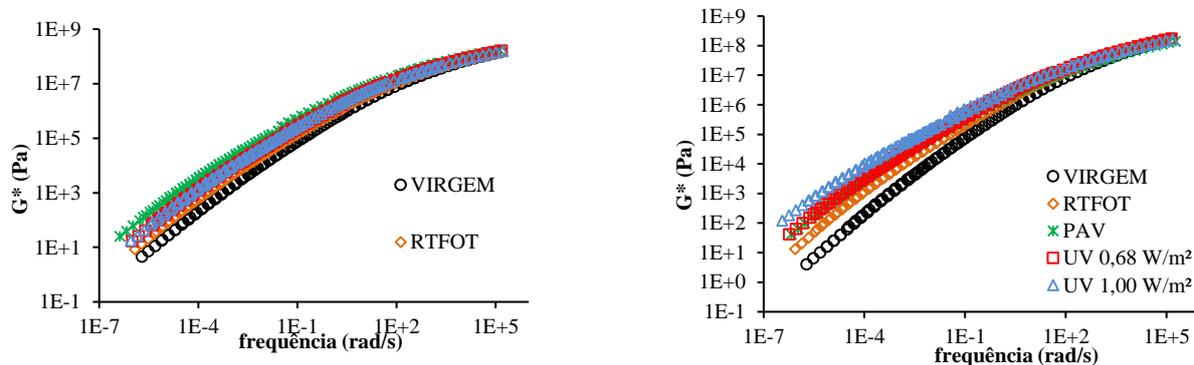


Figura 5. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre G^* : CAP+SBR e CAP+SBR+PPA

No caso do CAP puro e do CAP+PPA nas frequências baixas, observa-se equivalência dos efeitos dos envelhecimentos na estufa PAV e no *wetherometer*, já que não se pode notar distinção clara dos efeitos. No caso do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA, o envelhecimento por radiação ultravioleta a 1,00 W/m² provocou maior enrijecimento e observou-se equivalência entre os efeitos dos envelhecimentos no PAV e no *wetherometer* a 0,68 W/m². No caso do CAP+SBR, o envelhecimento na estufa PAV provocou maior enrijecimento que a radiação ultravioleta, sem se observar distinção entre os efeitos dos dois níveis de radiação. O mesmo padrão observado para o CAP+SBS e o CAP+SBS+PPA também foi observado para o CAP+SBR+PPA. Destaca-se o acentuado nível de enrijecimento sofrido pelo CAP+SBS+PPA, em virtude da radiação ultravioleta a 1,00 W/m². Nas frequências altas, não são observados efeitos expressivos do nível de envelhecimento sobre a rigidez das amostras.

O efeito dos diferentes níveis de envelhecimento se reflete, em linhas gerais, em aumento da elasticidade das amostras, o que se nota na forma de valores de ângulo de

fase mais baixos que os observados para as amostras virgens. No caso do CAP puro e do CAP+PPA, como já observado para a variação de G^* , não se distinguem claramente os efeitos dos diferentes níveis de envelhecimento a longo prazo (PAV e UV). No caso do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA, o envelhecimento ultravioleta a 1,0 W/m² se destaca como o mais severo e efeitos equivalentes são observados para os envelhecimentos na estufa PAV e no *wetherometer* a 0,68 W/m². Já no caso dos ligantes asfálticos modificados com copolímero SBR, assim como observado para a variação de G^* , o CAP+SBR se mostrou mais sensível ao envelhecimento na estufa PAV e o CAP+SBR+PPA se mostrou mais sensível ao envelhecimento ultravioleta a 1,00 W/m². Ainda em relação a estes materiais, observam-se efeitos equivalentes entre os dois níveis de irradiação, no caso do CAP+SBR, e entre os envelhecimentos na estufa PAV e no *wetherometer* a 0,68 W/m², no caso do no caso do CAP+SBR+PPA. Nas frequências altas, não são observados efeitos expressivos do nível de envelhecimento sobre a elasticidade das amostras, exceto no caso do CAP+SBS e do CAP+SBS+PPA.

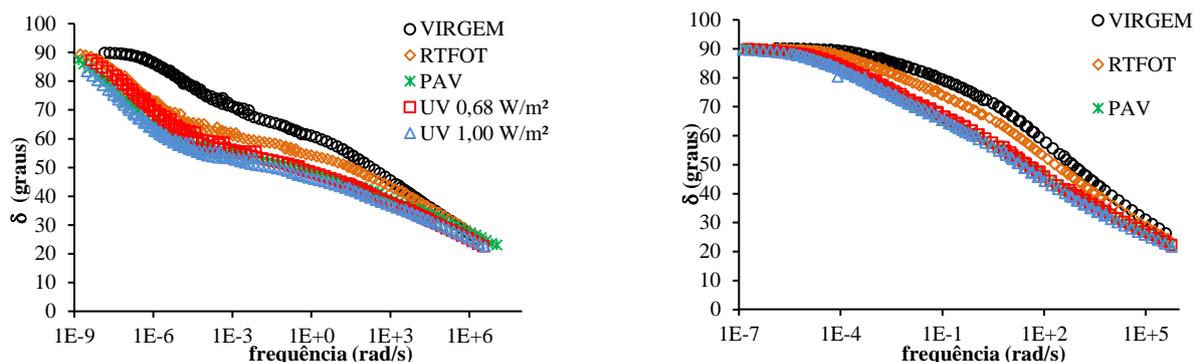


Figura 6. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre δ : CAP 50/70 puro e CAP+PPA

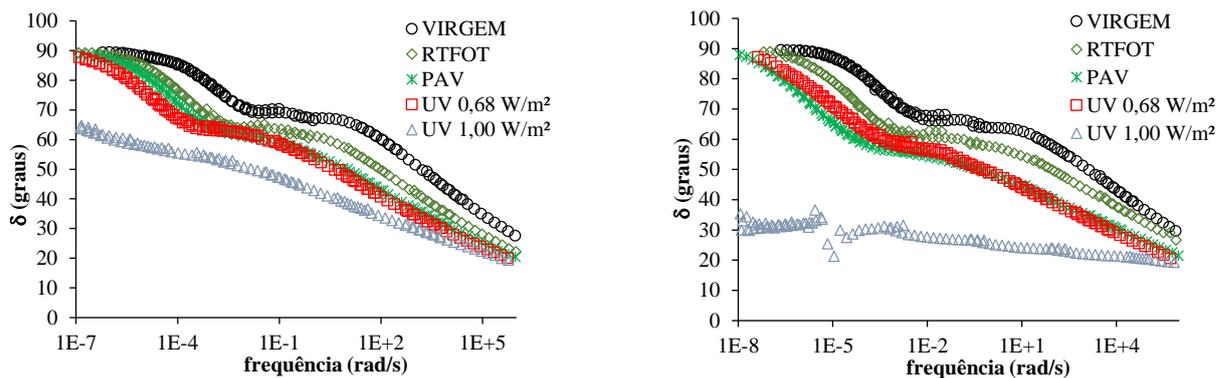


Figura 7. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre δ : CAP+SBS e CAP+SBS+PPA

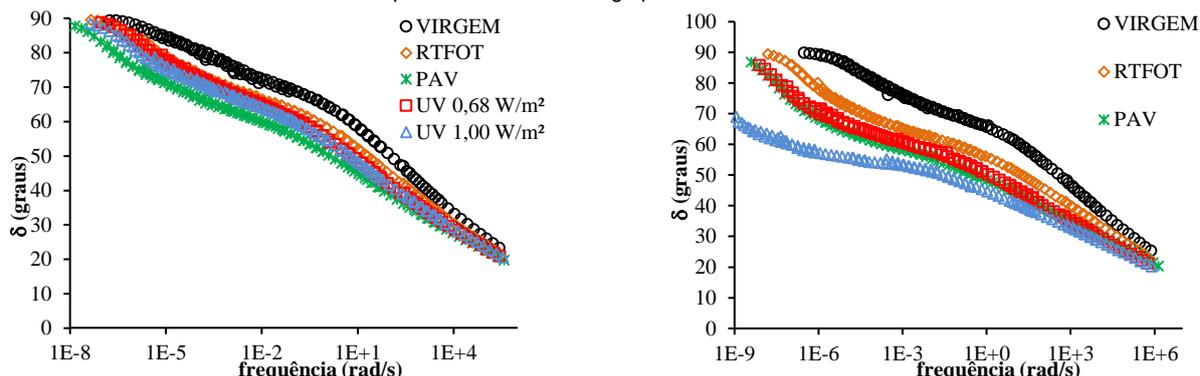


Figura 8. Efeito dos envelhecimentos a curto prazo no RTFO e a longo prazo nas estufas PAV e UV sobre δ : CAP+SBR e CAP+SBR+PPA

Os envelhecimentos a curto prazo e a longo prazo provocaram, em linhas gerais, aumento da rigidez e da elasticidade dos ligantes asfálticos. Tais variações são particulares para cada tipo de ligante asfáltico e afetam diferentemente as propriedades mecânicas das misturas asfálticas: a resistência à deformação permanente é favorecida pelo enrijecimento e pelo aumento de elasticidade provocados pelo envelhecimento a curto prazo, porém, as resistências à fadiga por deformação controlada e ao trincamento de origem térmica são prejudicadas pelo enrijecimento provocado pelo envelhecimento a longo prazo. O aumento de elasticidade provocado pelo envelhecimento, por sua vez, ameniza o efeito negativo que o envelhecimento tem sobre a rigidez nas temperaturas de ocorrência de fadiga e de trincamento de origem térmica.

3.2. Ensaio de varredura de amplitude linear (LAS)

Uma análise complementar acerca dos diferentes níveis de efeito de envelhecimento foi feita com base nos resultados do ensaio LAS. Os dados referentes aos materiais envelhecidos nas estufas RTFO e PAV advêm da pesquisa conduzida por Nuñez (2013), que foi orientada por um dos

autores deste trabalho. O ensaio LAS não pode ser realizado com o CAP+SBS+PPA, em virtude da altíssima rigidez apresentada pela amostra após a aplicação do nível mais severo de irradiação, e por esta razão os resultados para esta amostra não estão disponíveis. No que se refere ao índice de tolerância ao dano por fadiga (Figura 9), observa-se que, em linhas gerais, o envelhecimento a longo prazo na estufa PAV aumenta a tolerância do material à fadiga, o que se observa pelo aumento do comprimento crítico da trinca antes da ruptura. Tal observação é válida também para o envelhecimento ultravioleta nos dois níveis de irradiação, à exceção do CAP+SBR. Neste caso, os comprimentos críticos da trinca na ruptura são inferiores aos valores observados para o material envelhecido na estufa RTFO, indicando que o envelhecimento ultravioleta torna o material menos tolerante ao trincamento. Ao se compararem os dois níveis de irradiação, nota-se que não há diferença na magnitude do envelhecimento por eles provocado, no caso do CAP puro, que o CAP+PPA e o CAP+SBR têm maior índice de tolerância à fadiga na condição 0,68W/m² e que o CAP+SBS e o CAP+SBR+PPA têm maior índice de tolerância à fadiga na radiação de 1,00 W/m².

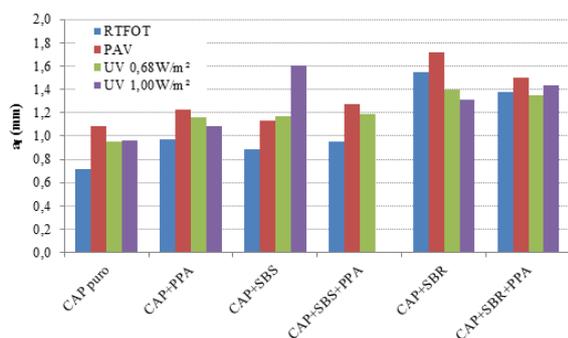


Figura 9. Parâmetro de tolerância ao dano por fadiga a_f (mm) obtido no ensaio LAS a 25°C em função do nível de envelhecimento – dados dos materiais envelhecidos nas estufas RTFO e PAV oriundos de Nuñez (2013)

O parâmetro A_{35} do modelo de fadiga ($N_f = A_{35} \cdot \gamma^B$) está associado com a integridade do material, ou seja, quanto maior seu valor, maior a vida de fadiga. A Figura 10 mostra que o envelhecimento a longo prazo, tanto na estufa PAV quanto no *wetherometer*, atua no sentido de aumentar a integridade dos materiais. O envelhecimento ultravioleta a 1,0 W/m² é mais efetivo em aumentar a integridade dos materiais que o envelhecimento ultravioleta a 0,68 W/m². Isto se dá de maneira menos expressiva no caso do CAP puro, do CAP+SBR e do CAP+SBR+PPA e de maneira bastante expressiva no caso do CAP+SBS. O CAP+PPA se mostra como exceção, uma vez que apresenta valores de A_{35} para o material envelhecido a 1,0 W/m² inferiores aos observados para o material envelhecido a 0,68 W/m².

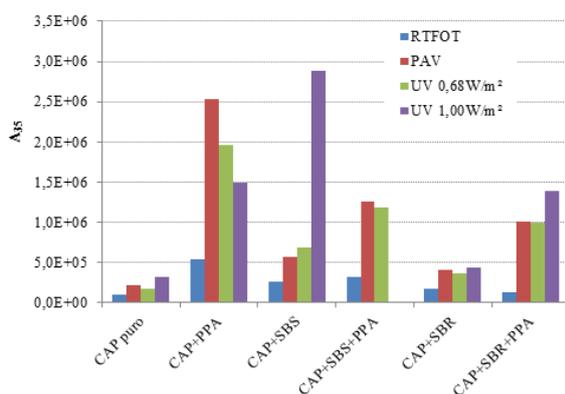


Figura 10. Coeficiente A_{35} do modelo $N_f = A_{35} \cdot \gamma^B$ oriundo do ensaio LAS a 25°C em função do nível de envelhecimento – dados dos materiais envelhecidos nas estufas RTFO e PAV oriundos de Nuñez (2013)

O parâmetro B do modelo de fadiga ($N_f = A_{35} \cdot \gamma^B$) está associado à sensibilidade do material ao nível de deformação ao qual está sujeito no pavimento, ou seja, quanto maior a inclinação da curva de fadiga, maior a sensibilidade ao aumento do nível de deformação. A Figura 11 mostra que o envelhecimento a longo prazo, tanto na estufa PAV quanto no *wetherometer*, atua no sentido de aumentar os valores de B, indicando aumento da sensibilidade dos materiais ao aumento do nível de deformação, quando os materiais estão sujeitos a envelhecimento prolongado. Os dois níveis de radiação ultravioleta têm efeitos equivalentes para o CAP+PPA e o CAP+SBR. Já no caso do CAP puro, do CAP+SBS e do CAP+SBR+PPA, o envelhecimento a 1,0 W/m² é mais expressivo que a 0,68 W/m².

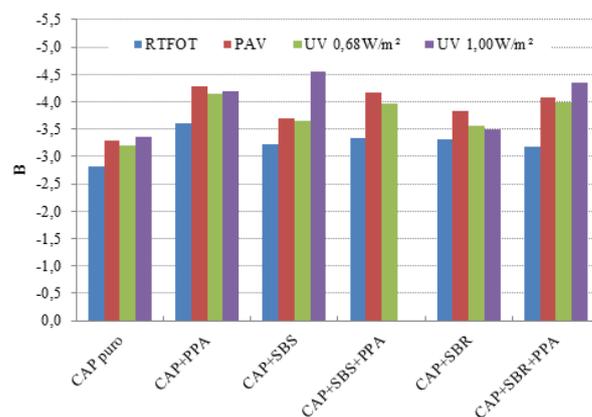


Figura 11. Coeficiente B do modelo $N_f = A_{35} \cdot \gamma^B$ oriundo do ensaio LAS a 25°C em função do nível de envelhecimento – dados dos materiais envelhecidos nas estufas RTFO e PAV oriundos de Nuñez (2013)

3.3. Quantificação dos efeitos do envelhecimento ultravioleta

A quantificação dos efeitos dos envelhecimentos a longo prazo sobre as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos foi obtida de duas maneiras: (i) pela comparação dos valores de G^* , nas condições PAV, UV a 0,68 W/m² e UV a 1,00 W/m², com os valores de G^* do respectivo ligante asfáltico envelhecido na estufa RTFO, em função da frequência de carregamento, a 25°C, e (ii) pela comparação dos valores do ângulo de fase, do parâmetro a_f e dos valores de A_{35} e B, nas três condições de envelhecimento a longo prazo, com os valores de δ , a_f , A_{35} e B do respectivo material envelhecido na estufa RTFO. As comparações foram feitas em relação ao CAP envelhecido na estufa RTFO, tendo em vista que, na prática, o envelhecimento a longo prazo se desenvolve após a fase construtiva, cujo envelhecimento é simulado na estufa RTFO. Tais índices de envelhecimento foram posteriormente usados para ordenar os materiais por suas respectivas sensibilidades aos envelhecimentos de longo prazo. O aumento de G^* por conta do envelhecimento a longo prazo, em relação ao material envelhecido a curto prazo, pode ser entendido como um parâmetro indicador da maior sensibilidade dos materiais ao envelhecimento. Neste sentido, quanto menor o incremento, menos sensível o material é ao envelhecimento e melhor é o material. Deste procedimento resultou o seguinte ordenamento (os melhores materiais ocupam as primeiras posições):

- sensibilidade ao envelhecimento na estufa PAV: CAP+SBR+PPA (1,00), CAP+SBS (2,27), CAP 50/70 puro (3,45), CAP+SBS+PPA (3,91), CAP+PPA (4,55), e CAP+SBR (5,82);
- sensibilidade ao envelhecimento no *wetherometer* a 0,68 W/m²: CAP+SBR (2,09), CAP 50/70 puro (2,27), CAP+SBR+PPA (2,27), CAP+SBS (3,64), CAP+PPA (5,18), CAP+SBS+PPA (5,55);
- sensibilidade ao envelhecimento no *wetherometer* UV a 1,00 W/m²: CAP 50/70 puro (1,45), CAP+PPA (2,73), CAP+SBR (2,91), CAP+SBR+PPA (3,09), CAP+SBS (4,82), e CAP+SBS+PPA (6,00);
- sensibilidade ao envelhecimento a longo prazo (global): CAP+SBR+PPA (2,12), CAP 50/70 puro (2,39), CAP+SBS (3,58), CAP+SBR (3,61), CAP+PPA (4,15), e CAP+SBS+PPA (5,15).

Tabela 2. Ordenamentos dos materiais em relação à sensibilidade ao envelhecimento a longo prazo (os melhores materiais ocupam as primeiras posições no ordenamento)

Ligante asfáltico	Ordenamento da sensibilidade por tipo de envelhecimento			Ordenamento global
	PAV	UV a 0,68 W/m ²	UV a 1,00 W/m ²	
CAP puro	4,00	4,13	3,94	4,02
CAP+PPA	3,83	3,85	3,33	3,67
CAP+SBS	3,31	3,42	3,71	3,48
CAP+SBS+PPA	3,08	3,48	3,02	3,19
CAP+SBR	3,88	3,46	2,25	3,19
CAP+SBR+PPA	2,90	2,67	1,00	2,19

O aumento de G^* pode ser favorável à resistência à fadiga por tensão controlada, em que ligantes asfálticos mais rígidos são desejados, mas pode ser desfavorável à resistência à fadiga por deformação controlada, em que ligantes asfálticos mais moles são desejados. Tendo em vista tal ambiguidade associada ao índice de envelhecimento baseado nos valores de G^* , o ordenamento final das amostras foi feito considerando apenas as seguintes hipóteses: (i) quanto maior a redução de delta (maior o ganho em elasticidade), melhor; (ii) quanto maior o índice de tolerância ao dano (a_f), melhor; (iii) quanto maior o coeficiente A_{35} , melhor; e (iv) quanto menor o coeficiente B, melhor. O ordenamento para cada nível de envelhecimento e o ordenamento global são mostrados na Tabela 2. O CAP+SBR+PPA se apresenta como o menos prejudicado pelo envelhecimento a longo prazo em todas as categorias e também em termos globais. Já o CAP puro se apresenta como o mais prejudicado.

4. CONCLUSÕES

A radiação ultravioleta foi aplicada a um ligante asfáltico puro e a cinco ligantes asfálticos modificados, em dois níveis de intensidade, e provocou, em termos de variação de rigidez e de elasticidade e do comportamento à fadiga, para alguns materiais, efeitos equivalentes ao provocado pelo envelhecimento tradicional em estufa PAV e efeitos distintos para outros materiais. A radiação a 1,00 W/m² apresentou efeito mais expressivo sobre o CAP+SBS, o CAP+SBS+PPA e o CAP+SBR+PPA que o envelhecimento no PAV, o que pode ser visto tanto do ponto de vista de aumento da rigidez quanto da elasticidade. No caso do CAP puro e do CAP+PPA, os efeitos dos envelhecimentos termo-oxidativo e foto-oxidativo resultaram equivalentes, tanto do ponto de vista dos valores de G^* quanto de delta. Apenas no caso do CAP+SBR o envelhecimento no PAV se mostrou mais severo que o obtido no *wetherometer*, tanto do ponto de vista de aumento de G^* quanto de redução de delta. O envelhecimento na estufa PAV aumentou a tolerância dos materiais à fadiga, à luz dos valores do comprimento crítico da trinca antes da ruptura, de forma mais expressiva que o envelhecimento ultravioleta, nos dois níveis de irradiação, para todos os materiais, à exceção do CAP+SBR.

Tanto a integridade dos materiais, representada pelo coeficiente A_{35} do modelo de fadiga, quanto a sensibilidade dos materiais ao aumento do nível de deformação do pavimento, representada pelo expoente B, aumentaram em virtude dos envelhecimentos termo e foto-oxidativo. Em outras palavras, o envelhecimento aumenta a integridade dos materiais, mas, ao mesmo tempo, aumenta a sensibilidade deles a níveis mais altos de deformação do pavimento. O envelhecimento ultravioleta a 1,0 W/m² se mostrou mais

efetivo em aumentar a integridade dos materiais que o envelhecimento ultravioleta a 0,68 W/m², à exceção do CAP+PPA. No caso do coeficiente B, os dois níveis de radiação ultravioleta mostraram efeitos equivalentes para o CAP+PPA e o CAP+SBR e no caso do CAP puro, do CAP+SBS e do CAP+SBR+PPA, o envelhecimento a 1,0 W/m² é mais expressivo que o envelhecimento a 0,68 W/m².

O ordenamento dos materiais com base nos menores incrementos de rigidez (G^*) indicou o CAP+SBR+PPA, o CAP+SBR e o CAP 50/70 puro, respectivamente, como os materiais menos sensíveis ao envelhecimento na estufa PAV, no *wetherometer* a 0,68 W/m² e no *wetherometer* a 1,00 W/m². No ordenamento global dos incrementos de rigidez, o CAP+SBR+PPA figurou como o material menos sensível ao envelhecimento e o CAP+SBS+PPA figurou como o material que mais enrijeceu. O ordenamento baseado nos maiores incrementos de elasticidade, maiores índices de tolerância ao dano por fadiga, maiores integridades (maiores coeficientes A_{35} do modelo de fadiga) e menores sensibilidades ao nível de deformação (menores coeficientes B) indicou o CAP+SBR+PPA como o material menos prejudicado pelo envelhecimento a longo prazo e o CAP puro como o mais prejudicado. A modificação, em linhas gerais, proporcionou materiais mais resistentes ao envelhecimento a longo prazo, destacando-se o CAP+SBR+PPA dentre todos os ordenamentos considerados.

AGRADECIMENTOS

O primeiro autor agradece à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado e o segundo autor agradece à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão de Auxílio Regular (processo FAPESP n. 2012/14712-0) e Auxílio Jovem Pesquisador (processo FAPESP n. 2006/55835-6).

REFERÊNCIAS

- BAHIA, H. U.; HANSON, D. I.; ZENG, M.; ZHAI, M.; KHATRI, M. A. e ANDERSON, R. M. (2001) Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design. National Cooperative Highway Research Program (NCHRP), Report 459, Washington, D.C.
- DURRIEU, F.; FARCAS, F. e MOUILLET, V. (2007) The Influence of UV Aging of a Styrene-butadiene-styrene Modified Bitumen: Comparison between Laboratory and on Site Aging. Fuel, v. 86, p. 1446-1451. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.11.024
- EDLER, A. C.; HATTINGH, M. M.; SERVAS, V. P. e MARAIS, C. P. (1985) Use of Aging Tests to Determine the Efficacy of Hydrated Lime Additions to Asphalt in Retarding its

- Oxidative Hardening. Association of Asphalt Paving Technologists, v. 54, p. 118-139.
- HALSTEAD, W. J. (1985) Relation of Asphalt Chemistry to Physical Properties and Specifications. Association of Asphalt Paving Technologists, v. 54, p. 91-117.
- HUANG, S-C.; TIA, M. e RUTH, B. E. (1996) Laboratory Aging Methods for Simulation of Field Aging of Asphalts. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 8, n. 3, p. 147-152. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(1996)8:3(147)
- JOHNSON, C. M. (2010) Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method. Dissertation (Doctorate) – University of Wisconsin, Madison.
- LIN, M. S.; CHAFFIN, J. M.; LIU, M.; GLOVER, C. J.; DAVISON, R. R. e BULLIN, J. A. (1996) The Effect of Asphalt Composition on the Formation of Asphaltenes and their Contribution to Asphalt Viscosity. Fuel Science and Technology International, v. 14, n. 1/2, p. 139-162. DOI: 10.1080/08843759608947566
- LU, X. e ISACSSON, U. (2002) Effect of Ageing on Bitumen Chemistry and Rheology. Construction and Building Materials, v. 16, p. 15-22. DOI: 10.1016/S0950-0618(01)00033-2
- NUÑEZ, J. Y. M. (2013) Caracterização à Fadiga de Ligantes Asfálticos Modificados Envelhecidos a Curto e Longo Prazo. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, SP.
- MARTONO, W.; BAHIA, H. U. e D'ANGELO, J. (2007) Effect of Testing Geometry on Measuring Fatigue of Asphalt Binders and Mastics. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 19, n. 9, p. 746-752. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:9(746)
- OKUNO, E. e VILELA, M. A. C. (2005) Radiação Ultravioleta: Características e Efeitos. 1.ed. São Paulo: Livraria da Física: Sociedade Brasileira de Física. ISBN 85-88325-31-4.
- PETERSEN, J. C.; BRANTHAVER, J. F.; ROBERTSON, R. E.; HARNBERGER, P. M.; DUVALL, J. J. e ENSLEY, E. K. (1993) Effects of Physicochemical Factors on Asphalt Oxidation Kinetics. Transportation Research Record, n. 1391, p. 1-10.
- SHENOY, A. (2002) Fatigue Testing and Evaluation of Asphalt Binders using the Dynamic Shear Rheometer. Journal of Testing and Evaluation, v. 30, n. 4, p. 03-312.
- SILVA, L. S.; FORTE, M. M. C.; BARTOLOMEO, P.; FARCAS, F. e DURRIEU, F. (2005) Envelhecimento UV de ligantes asfálticos. Revista Transportes. v. XIII, n. 2, p. 5-20. DOI: 10.14295/transportes.v13i2.100
- TRAXLER, R.N. (1963) Durability of Asphalt Cements. Association of Asphalt Paving Technologists, v. 32, p. 44-58.
- VALLERGA, B. A.; MONISMITH, C. L. e GRANTHEM, K. (1957) A Study of Some Factors Influencing the Weathering of Paving Asphalts. Association of Asphalt Paving Technologists, v. 26, p. 126-150.
- WOO, W. J.; CHOWDHURY, A. e GLOVER, C. J. (2008) Field Aging of Unmodified Asphalt Binder in Three Texas Long-Term Performance Pavements. Transportation Research Record, n. 2051, p. 15-22. DOI: 10.3141/2051-03
- WU, S.; PANG, L.; LIU, G. e ZHU, J. (2010) Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 22, n. 8, p. 767-772. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000010
- WU, S.; PANG, L. e ZHU, G. (2008a) The Effect of Ageing on Rheological Properties and Chemical Conversions of Asphalts. Key Engineering Materials, v. 385-387, p. 481-484. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.385-387.481
- WU, S.; PANG, L.; MO, L.; QIU, J.; ZHU, G. e XIAO, Y. (2008b) UV and Thermal Aging of Pure Bitumen – Comparison between Laboratory Simulation and Natural Exposure Aging. Road Materials and Pavement Design, EATA 2008, p. 103-113. DOI: 10.1080/14680629.2008.9690161
- YAMAGUCHI, K.; SASAKI, I.; NISHIZAKI, I.; MEIARASHI, S. e MORIYOSHI, A. (2005) Effects of Film Thickness, Wavelength, and Carbon Black on Photodegradation of Asphalt. Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 48, n. 3, p. 150-155. DOI: 10.1627/jpi.48.150
- YU, J-Y.; FENG, P-C.; ZHANG, H-L. e WU, S-P. (2009) Effect of organo-montmorillonite on aging properties of asphalt. Construction and Building Materials, n. 23, p. 2636-2640. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.01.007
- ZENG, W.; WU, S.; WEN, J. e CHEN, Z. (2015) The Temperature Effects in Aging Index of Asphalt during UV Aging Process. Construction and Building Materials, v. 93, p. 1125-1131. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.05.022