Caracterização de emulsões asfálticas brasileiras a partir do protocolo *Emulsion Performance Grade* (EPG)

Characterization of brazilian asphalt emulsions based on the emulsion performance grade (EPG) protocol

Luisa Fernanda Arango Álvarez¹, Fernanda Gadler², Kamilla Vasconcelos Savasini³, Liedi Legi Bariani Bernucci⁴

¹Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, luisa.arango@usp.br

²Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, fernandagadler@gmail.com

³Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, kamilla.vasconcelos@gmail.com

³Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, liedi@usp.br

Recebido:

10 de março de 2019

Aceito para publicação:

17 de dezembro de 2019

Publicado:

30 de abril de 2021

Editor de área:

Jorge Barbosa Soares

Palavras-chave:

Emulsão asfáltica.

Desempenho.

Propriedades reológicas.

Microrrevestimento.

Keywords:

Asphalt emulsion.

Performance.

Rheological parameters.

Microsurfacing.

DOI:10.14295/transportes.v29i1.1977

RESUMO

A especificação Emulsion Performance Grade - EPG indica que os processos de degradação dos tratamentos para preservação de superfícies aplicados a frio com emulsão asfáltica guardam uma relação direta com parâmetros reológicos do ligante residual da emulsão. Apesar do reconhecimento da importância da contribuição da emulsão asfáltica em suas aplicações, no Brasil sua seleção ainda é realizada de maneira empírica, sem avaliação de propriedades relacionadas diretamente ao desempenho da mistura em campo. O presente trabalho visa avaliar o potencial de utilização da especificação por grau de desempenho, para misturas de microrrevestimento asfáltico a frio, mediante a aplicação do protocolo denominado EPG. Foram caracterizadas as propriedades reológicas do resíduo asfáltico de três emulsões brasileiras e o desempenho em serviço de cada uma delas foi previsto com uma estrutura metodológica semelhante às especificações Superpave®. As emulsões frescas foram ainda avaliadas quanto à viscosidade e à estabilidade, que se relacionam com as condições de construtibilidade. A aplicação dos procedimentos e valores admissíveis do EPG levou à definição de graus de desempenho em temperaturas altas e baixas, coerentes com o comportamento esperado segundo as características e o propósito das emulsões avaliadas. No que diz respeito à viscosidade e a estabilidade, apesar de não se tratarem de parâmetros classificatórios, todas as emulsões apresentaram comportamento adequado e resultados aceitáveis do recente protocolo.

ABSTRACT

The Emulsion Performance Grade - EPG specification indicates that distresses of preservation surface treatments which use asphalt emulsion have a direct relationship with the rheological parameters of the residual asphalt binder. Despite the importance of the asphalt emulsion in its applications, in Brazil the asphalt emulsion selection is empirical, and not based on the properties that relate directly to the field performance. The present work aims to evaluate the potential use of the main guidelines defined in the EPG protocol for microsurfacing. They were characterized as rheological properties of the asphalt residue of three Brazilian emulsions and their service performance was predicted with a methodology similar to the Superpave® specifications. In addition, the fresh emulsions were evaluated to determine viscosity and stability, which relates to constructability conditions. The application of the procedures and thresholds values of EPG led to the definition of the performance grade at high and low temperatures, consistent with the behavior expected according to the characteristics and purpose of the emulsions evaluated. Regarding viscosity and stability, although they are not classificatory parameters, all emulsions showed adequate behavior and are in agreement with the thresholds of the recent protocol.



1. INTRODUCÃO

O uso das propriedades reológicas das emulsões asfálticas para prever o desempenho de longo prazo das suas respectivas aplicações constitui uma das grandes expectativas da indústria e da comunidade técnica. Embora tais propriedades não sejam variáveis críticas do produto final, é reconhecida sua influência na construtibilidade e no comportamento dos tratamentos em sua vida de serviço (SALOMON, 2006). No entanto, para os tratamentos de preservação de superfície, a emulsão asfáltica é frequentemente selecionada com base na disponibilidade e outros fatores que não estão necessariamente relacionados ao desempenho das misturas.

Neste contexto, o microrrevestimento asfáltico a frio (MRAF) constitui uma das principais aplicações das emulsões asfálticas e, normalmente, sua aplicação está relacionada à melhora da resistência à derrapagem (aderência pneu-pavimento) e ao preenchimento de trilhas de roda (HOU *et al.*, 2018). Apesar do incremento estrutural pouco significativo que esta mistura fornece, seu desempenho precisa ser avaliado de forma apropriada para garantir o comportamento satisfatório em campo. Vale (2003) apontou a necessidade de adequações nas especificações brasileiras de serviço do MRAF, principalmente referente ao tipo de emulsão asfáltica e à definição das características mínimas requeridas para o resíduo da mesma. No cenário internacional, essa constatação também é válida. Autores indicam que as especificações vigentes até então são de natureza empírica e não baseadas em propriedades relacionadas diretamente com o desempenho (ADAMS *et al.*, 2017).

Diante do exposto, o presente trabalho visa avaliar o potencial de utilização da especificação por grau de desempenho, mediante a aplicação do protocolo *NCHRP RESEARCH REPORT 837* denominado *Emulsion Performance Grade* – EPG, desenvolvido pela *North Carolina State University* e pela *University of Wisconsin*. O propósito é caracterizar as propriedades reológicas do resíduo asfáltico de três emulsões brasileiras e prever o desempenho em serviço de cada uma delas, com uma estrutura metodológica semelhante às especificações *Superior Performance Pavement (Superpave®)*. De forma complementar, a emulsão fresca é avaliada procurando determinar a viscosidade e a estabilidade, que se relacionam com as condições de construtibilidade.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO

No Brasil, a qualidade da emulsão asfáltica para fins de pavimentação está regulada pelas normas DNIT 165/2013-EM e 128/2010-EM, sendo esta última aplicável para emulsão modificada por polímero. As especificações elaboradas pelo DNIT são embasadas em diretrizes da *American Association Highway Transportation Officials* (AASHTO) e da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), as quais também constituem as principais recomendações de órgãos como o Instituto do Asfalto, a *International Slurry Surfacing Association (ISSA)* e a *Federal Lands Highways*. Segundo as especificações vigentes, é possível afirmar que a qualidade da emulsão está atrelada a amplas faixas de critérios de aceitação das diferentes propriedades, o que não permite diferenciar as particularidades e necessidades de cada tratamento.

Segundo Kadrmas (2006), misturas densas requerem uma emulsão com menor viscosidade, enquanto misturas abertas demandam emulsões mais viscosas visando obter uma película com espessura adequada. No entanto, na norma brasileira, o limite admissível para a viscosidade no equipamento Saybolt Furol estabelece valor idêntico para todas as emulsões modificadas por polímeros, independentemente do tipo de mistura a que elas se destinam. Ainda nas diretrizes brasileiras, as propriedades do resíduo asfáltico da emulsão, tais como recuperação elástica,

penetração, viscosidade rotacional e ponto de amolecimento, possuem limites de aceitação idênticos para um grande número de emulsões modificadas por polímeros aplicáveis em tratamentos submetidos a níveis de solicitação de carga distintos.

Quanto às especificações, de maneira geral, existem diferenças relevantes entre as diretrizes vigentes no Brasil e as normas preconizadas pelos principais órgãos internacionais. As normas ISSA, por exemplo, são mais completas e específicas para cada tipo de tratamento e, portanto, preconizam critérios de aceitação diferenciados para microrrevestimentos e demais tratamentos superficiais. Além disso, as referidas normas incluem ensaios relativos à estabilidade da emulsão antes da sua aplicação, em contraste com as normativas brasileiras que não incorporam nenhum ensaio específico para avaliar esta condição, competindo ao fabricante definir o prazo de estocagem das emulsões. Deste modo, não há exigência para o controle de parâmetros que caracterizem a separação da emulsão em duas fases (água e ligante), sendo este um processo que define sua estabilidade antes de ser aplicada em campo.

Quanto às diretrizes para caracterização de emulsões asfálticas por desempenho, Walubita et al. (2005) realizaram um projeto focado no desenvolvimento e na validação inicial de uma especificação por desempenho para ligantes asfálticos utilizados em tratamentos superficiais, chamado de Surface Performance-Graded (SPG). Considerando os resultados desse projeto, foram estabelecidos graus de ligantes SPG padronizados para cinco zonas ambientais do Texas, com base nas temperaturas da superfície do pavimento, precipitação e condições de ciclo de gelo/degelo. Dentre as limitações do estudo, os autores pontuam, por exemplo, a necessidade de construção de pistas experimentais controladas e a exploração de outros métodos de ensaio para caracterizar as propriedades de baixa temperatura (o protocolo usa o Bending Beam Rheometer - BBR). Posteriormente, o estudo de Vijaykumar (2012) apresenta uma validação do protocolo SPG indicando, além de outras conclusões, a necessidade de correlacionar os parâmetros MSCR do resíduo da emulsão (Jnr e porcentagem de recuperação, %R) com o desempenho de campo (principalmente para microrrevestimento), e a possibilidade de substituir a rigidez e os valores obtidos no BBR por valores previstos a partir dos resultados de varredura de frequência no Dynamic Shear Rheometer - DSR. O uso do DSR em substituição ao BBR também foi sugerido no protocolo Strawman Specification for Emulsion Residues, divulgado em 2012 pela Federal Landways Administration como uma aproximação preliminar de ensaios e critérios reológicos admissíveis (JOHNSTON et al., 2008). Além disso, foi proposto empregar o modelo de curva mestra de Christensen - Anderson - Marasteanu (CAM) para o tratamento dos dados obtidos com o DSR em temperaturas baixas.

Mais recentemente, os estudos desenvolvidos na *North Carolina State University* e na *University of Wisconsin* por Kim *et al.* (2017), que embasam o projeto NCHRP 09-50, apresentam a denominada especificação por grau de desempenho (*Emulsion Performance Grade* – EPG). O protocolo EPG já adota o DSR para avaliação dos parâmetros de baixa temperatura. Para o desenvolvimento da referida especificação, os pesquisadores analisaram as informações disponíveis nos bancos de dados, a fim de identificar os tipos e causas dos defeitos relacionados ao desempenho das emulsões asfálticas para cada tipo de tratamento superficial. Além disso, investigaram os métodos de ensaio de emulsão e mistura que abordam esses defeitos e, por fim, validaram a proposta em um experimento de campo de curto prazo. As novas especificações levam em consideração as condições climáticas e de carregamento do tráfego que um tratamento superficial deve atender durante sua previsão de vida útil, além de avaliar as

propriedades de emulsão fresca e de resíduo de emulsão que se relacionam com as condições de construtibilidade e de serviço, respectivamente.

3. EMULSION PERFORMANCE GRADE - EPG

3.1. Mecanismos de degradação

Para microrrevestimentos, especificamente com relação aos principais defeitos durante a vida útil, a perda de agregados, a exsudação, o afundamento em trilha de roda e o trincamento térmico são os mais críticos, de acordo com Kim *et al.* (2017). Segundo Adams *et al.* (2017), os dois primeiros são problemas basicamente relacionados à dosagem, seja pela seleção de agregado e emulsão que tenham interação química inadequada no caso da segregação, ou pelo alto teor de resíduo na mistura no caso da exsudação. Já no caso do afundamento em trilha de roda, o dano está relacionado com o comportamento reológico do resíduo da emulsão, no que diz respeito à viscoplasticidade em altas temperaturas. Por fim, o trincamento térmico é relativo à capacidade do resíduo da emulsão de resistir à contração térmica sem fissurar durante a exposição a baixas temperaturas. Os autores acreditam que a formação das trilhas de roda e o trincamento térmico são os defeitos a serem considerados no EPG para microrrevestimentos. A Tabela 1 resume os ensaios propostos pelo método a partir da correlação com os mecanismos de degradação, bem como os valores admissíveis.

Valor Admissível Mecanismo de Degradação Parâmetro Ensaio Degradação acelerada em termos de defor-Afundamento na trilha de MMIS3 5 mm mação permanente roda (deformação perma-(Third scale model mobile Migração do ligante à superfície como efeito nente) load simulator) 80% da área da deformação permanente **SENB** Resistência em função da energia de fratura 0,0010 J (Single- Edge Notched Trincamento térmico das amostras em forma de vigotas Bending) Capacidade de retenção de agregados após **Modified Vialit Test** 30% Perda de Agregados impacto gerado pela queda por gravidade de (Empírico) uma esfera (peso e altura padrão)

Tabela 1 – Parâmetros dos mecanismos de degradação dos tratamentos de superfície

A literatura nacional acerca dos tratamentos de superfície é pouco numerosa no que diz respeito à correlação específica entre as características da emulsão asfáltica e o desempenho da mistura em campo. O foco das pesquisas brasileiras está normalmente relacionado à compatibilidade ligante-agregado através dos ensaios *Wet Track Abrasion Test* - WTAT e *Loaded Wheel Test* - LWT, onde o primeiro mede a resistência ao desgaste superficial e define o teor mínimo de ligante a ser adotado, e o segundo mede o nível de exsudação e estabelece o teor máximo de ligante a ser adotado (APAZA *et al.*, 2018; SILVA, BARROSO e KIM, 2018; LUZZI, 2017). No protocolo EPG apenas o ensaio WTAT é recomendado para MRAF como parte dos ensaios de controle, porém, conforme Tabela 1, outro ensaio (*Modified Vialit Test*) é utilizado para as correlações de desempenho. Sendo assim, por se tratarem de unidades de medida e procedimentos de ensaio diferentes, a correlação entre eles fica muitas vezes comprometida.

3.1.1. Experiências locais sobre os efeitos da emulsão no MRAF

Especificamente sobre emulsão, Santo e Reis (1999) estabeleceram paralelos entre possíveis defeitos que possam surgir no MRAF e que tenham causas diretamente relacionadas com o ligante. Segundo os autores, uma emulsão com alta estabilidade química pode ocasionar

escorrimento da emulsão, já a emulsão com baixa estabilidade química pode ocasionar a formação de grumos e a má adesão ao substrato. Castro e Barroso (2018) avaliaram o comportamento do MRAF utilizando tipos de ligantes diferentes e concluíram que a substituição da emulsão de ruptura controlada (RC1C-E) para a emulsão de ruptura lenta (RL1C-E) acarretou em um aumento do desgaste superficial além dos tempos de cura do revestimento para liberação ao tráfego serem sensivelmente alterados. Com relação ao desgaste superficial, o mesmo estudo demostrou que o uso da emulsão inadequada em MRAF impacta negativamente no desempenho do revestimento. Nesta pesquisa, as amostras confeccionadas com emulsão de ruptura controlada atenderam plenamente aos requisitos das normas vigentes. Porém, no caso da emulsão de ruptura lenta, ainda que os parâmetros de caracterização para emprego em MRAF tenham sido atendidos, os resultados de desgaste apresentaram níveis superiores aos permitidos nas especificações de serviço do MRAF.

A partir da literatura estudada fica claro que o atendimento aos parâmetros de caracterização tradicional não necessariamente reflete no comportamento adequado diante dos mecanismos de degradação em campo, principalmente em aplicações de MRAF.

3.2. Temperatura e tráfego

As especificações EPG consideram um acréscimo de 3 °C em relação às temperaturas altas empregadas para ligantes asfálticos no PG (média da temperatura a 20 mm de profundidade), fundamentado no *High Pavement Temperature Model* (Mohseni, 1998) do programa *Long-Term Pavement Performance* (LTPP), o qual indica que a diferença entre a temperatura na superfície e em uma profundidade de 20mm de um pavimento asfáltico é de 3,9 °C. O método explica que embora um fator de 4 °C seria mais próximo ao gradiente de temperatura esperado, foi mais prática a adoção do fator de 3 °C por se tratar de múltiplo do incremento de 6 °C já consolidado na classificação PG. Não obstante, o EPG garante que o ligante asfáltico empregado como insumo para fabricação da emulsão não altera as características originalmente definidas no PG, portanto, a mudança é aplicável em laboratório para testar a emulsão, visando representar melhor as condições térmicas dos tratamentos em serviço.

No que diz respeito ao tráfego, foram definidas três categorias para avaliar o desempenho dos tratamentos em função do volume médio diário de veículos total: baixo (0-500), médio (501-2500), e alto (2501-20000). Cabe ressaltar que, segundo os resultados das correlações, os parâmetros reológicos do microrrevestimento não se apresentaram muito sensíveis ao tráfego. Assim, para a determinação do Jnr como parâmetro de controle da exsudação e da deformação permanente, só foram consideradas duas categorias (tráfego médio e alto). Ainda para o microrrevestimento, os parâmetros de trincamento térmico (|G*| no ângulo de fase crítico) foram determinados em função de uma única categoria, em contraste com os tratamentos superficiais que possuem valores admissíveis para os três níveis de solicitações de carga supracitados.

3.3. Parâmetros reológicos

Os parâmetros reológicos do resíduo asfáltico são obtidos a partir dos procedimentos MSCR e varredura de frequência no DSR. Segundo Kim *et al.* (2017), os parâmetros J_{nr} (*Non recoverable Creep Compliance*) e o módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) no ângulo de fase crítico (δ_c) demostraram boas correlações para representar o desempenho da emulsão em altas e baixas temperaturas, respectivamente. O módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) no ângulo de

fase crítico (δ_c) foi incorporado visando melhorar as correlações entre a energia de fratura do microrrevestimento (obtida pelo ensaio SENB) e os parâmetros reológicos da emulsão em baixas temperaturas. O uso deste conceito no EPG foi motivado pela boa correlação entre a energia de fratura e o módulo *crossover* ($|G_c^*|$), ou módulo correspondente à frequência *crossover* (ω_c), sendo ambos os parâmetros indicadores da rigidez do ligante cujo ângulo de fase é igual a 45° e representa o ponto de transição entre a fase elástica e a fase viscosa. Esse ponto de transição é explícito no modelo Christensen - Anderson (CA), que integra os parâmetros $|G_c^*|$ e ω_c , divulgado em 1993 e melhorado em 1999 no modelo Christensen - Anderson - Marasteanu (CAM) (MARASTEANU et al. 1999). Muitos autores (BAYANE et al., 2017; CLYNE e MARASTEANU, 2004; SILVA e CAMARGO, 2004; SANTAGATA et al., 2012 e YUSOFF, 2012) descrevem como adequada e precisa a aplicação do modelo CAM para a caracterização viscoelástica de asfaltos modificados em intervalos de temperatura baixa ou intermediária.

De acordo com o protocolo EPG, o propósito do modelo no caso das emulsões é obter o módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ no ângulo de fase crítico (δ_c), conforme as equações 1 e 2. Esse ângulo de fase crítico ocorre dentro do intervalo de temperaturas que descrevem a zona de transição viscoelástica do resíduo asfáltico que, por sua vez, corresponde às temperaturas de 15 °C e 5 °C, segundo as especificações EPG e as pesquisas que fundamentam o protocolo. Em outras palavras, ambos os parâmetros ($|G^*|$ e δ_c) estão governados pela frequência *crossover* (ω_c) e, nos intervalos de temperatura do ensaio, tipifica-se uma condição crítica tanto para o ângulo de fase como para a rigidez na qual pode ocorrer a fratura. O ângulo de fase no qual o material atinge um |G*| igual ou imediatamente inferior a 16 MPa, corresponde ao ângulo de fase crítico (δ_c) do resíduo asfáltico.

A partir das curvas mestras do modelo CAM se caracteriza o potencial de incremento de rigidez do material sem sofrer dano, na medida em que a temperatura diminui. Assim, a baixa temperatura de serviço provém das correlações obtidas entre os mecanismos de degradação dos tratamentos de superfície na fase experimental (Tabela 1) e os parâmetros reológicos na zona de transição viscoelástica das emulsões empregadas na pesquisa realizada por Kim et al. (2017).

$$G^* = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega_R} \right)^v \right]^{\frac{-w}{v}}$$

$$\delta(\omega) = \frac{90.w}{1 + \left(\frac{\omega_R}{\omega_C} \right)^v}$$
(2)

$$\delta(\omega) = \frac{90.W}{1 + \left(\frac{\omega_R}{\omega_C}\right)^{\nu}} \tag{2}$$

onde parâmetros do modelo; *v* e *w*:

> G_g : módulo vítreo equivalente a 109;

frequência crossover; ω_c : frequência reduzida. ω_R :

3.3.1. Fundamentos do Modelo CAM

A aplicação do modelo CAM conserva o embasamento metodológico do modelo CA, cujos parâmetros guardam relações muito fortes com as características dos espectros de relaxação para ligantes asfálticos. Nesse quesito, o modelo CA assume que o espectro de relaxação do ligante corresponde a uma função logística assimétrica (CHRISTENSEN et al., 2015). A Figura 1 representa graficamente a relação entre os parâmetros reológicos que constituem o modelo CA, onde a frequência crossover se determina segundo a posição da frequência reduzida e o ponto de convergência entre as assíntotas do módulo vítreo (Gg) e do módulo de cisalhamento dinâmico

(|G*|). De outro modo, a frequência crossover corresponde à frequência reduzida em uma temperatura de referência, na qual o componente elástico e o componente viscoso do módulo do ligante são iguais (ângulo de fase igual a 45°). Desta forma, quando a frequência reduzida é menor do que a frequência *crossover*, a excitação aplicada ao ligante é insuficiente para superar as forças de interação molecular contidas na microestrutura do material (KIM *et al.*, 2017).

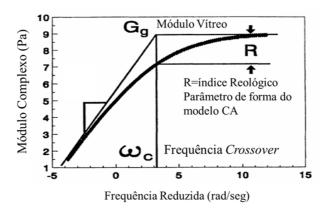


Figura 1. Representação Modelo CA – Adaptado de Anderson (2010)

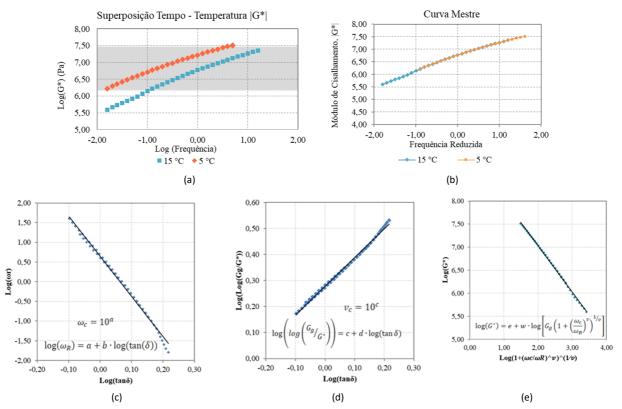


Figura 2. (a) Superposição tempo-temperatura (b) Curva mestra (c, d, e) Distribuições – parâmetros de forma

De maneira complementar, o modelo CAM está constituído por uma série de regressões lineares, obtidas através de distribuições tipo log-log, que fornecem sequencialmente os parâmetros de forma do modelo. O processo inicia aplicando o princípio da superposição tempo e temperatura (Figura 2 (a)), sendo obtida uma curva mestre com as temperaturas de referência de 15 °C e 5 °C (Figura 2 (b)). Em seguida, são construídas diferentes distribuições em função das

variáveis da curva mestre ($|G^*|$, δ e ω_R). A primeira distribuição fornece o valor da frequência *crossover* a partir do intercepto do eixo vertical (Figura 2 (c)). Nas distribuições seguintes (Figura 2 (d, e)) são obtidos os parâmetros de forma v (intercepto do eixo vertical) e w (inclinação da reta). Este último parâmetro (w) constitui uma das principais contribuições do modelo CAM, sendo seu objetivo determinar quão rápido ou lento convergem as assíntotas da curva do ângulo de fase à medida que a frequência reduzida varia. Assim, quando w>1, a curva do ângulo de fase é mais inclinada e, portanto, tipifica-se um material cujo comportamento é predominantemente elástico ou com maior capacidade de recuperação. No caso contrário, quando o parâmetro w<1, a distribuição do ângulo de fase atinge maiores valores e, consequentemente, representa materiais com baixa recuperação elástica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As emulsões testadas no presente trabalho foram fabricadas e fornecidas pela NTA (Novas Técnicas de Asfaltos), sendo emulsões empregadas a frio, catiônicas e de ruptura controlada, porém, com diferentes formulações e, portanto, níveis de desempenho diferenciados que possibilitam a verificação do protocolo EPG.

A primeira emulsão asfáltica denominada POLIFLEX NTA AP® é formulada para microrrevestimentos e sua característica principal diz respeito ao seu alto teor de modificadores, sendo adequada para construção de camadas extremamente flexíveis. A segunda emulsão designada POLIFLEX NTA RC, também para microrrevestimentos, é modificada por polímeros elastoméricos, porém, em menor teor que a primeira emulsão. Por último, a emulsão tipo LARC é formulada para tratamentos de lama asfáltica, sendo de ruptura controlada e sem a adição de modificadores poliméricos. É importante ressaltar que a lama asfáltica não é um tipo de tratamento estudado no protocolo EPG, além de não ser o foco do presente estudo, que é avaliar misturas para aplicações em microrrevestimento. Ocorre que a LARC é utilizada em um revestimento com características inferiores ao microrrevestimento em termos de durabilidade e, portanto, a escolha desse material para uso no presente trabalho se traduz em uma opção interessante do ponto de vista comparativo de desempenho e de sensibilidade do protocolo para essa distinção.

4.1. Emulsão fresca

Os ensaios realizados no presente trabalho correspondem a aqueles que possuem relação direta com o desempenho e que foram objeto de abordagens e mudanças relevantes no protocolo EPG em relação aos ensaios tradicionais para emulsões asfálticas, quais sejam, a estabilidade/estocagem (proposta de norma indicada no final do protocolo EPG) e a viscosidade no viscosímetro Brookfield (AASHTO T59-16).

Um aspecto diferencial do EPG corresponde à caracterização da estabilidade durante os processos de armazenamento e transporte, nos quais ocorrem mudanças (migração de componentes de asfalto e adsorção de emulsificante), que podem afetar a estabilidade da emulsão. O EPG integra mudanças na especificação ASTM D6930-10 para determinar a estabilidade à estocagem em função de dois índices que relacionam a viscosidade rotacional em diferentes condições da amostra, como ilustrado na Figura 3.

O índice de separação (R_s) é obtido mediante a relação da viscosidade (η) entre o topo e fundo da amostra condicionada. Já o índice de degradação (R_d) corresponde à relação da viscosidade antes e depois do condicionamento da amostra. Sendo assim, de acordo com as diretrizes do protocolo, as misturas foram dispostas em duas provetas e mantidas em estufa a 25 °C por

24 horas, além de ser coletada amostra para ensaio de viscosidade rotacional sem condicionamento. Após 24 horas, foram coletadas as amostras do topo (TOP) e do fundo (BOTTOM) da primeira proveta, além da mistura homogeneizada da segunda proveta (MIXED), sendo todas elas ensaiadas no viscosímetro Brookfield. A Figura 3 ilustra o condicionamento das amostras em provetas (a) e o ensaio de viscosidade rotacional (b).

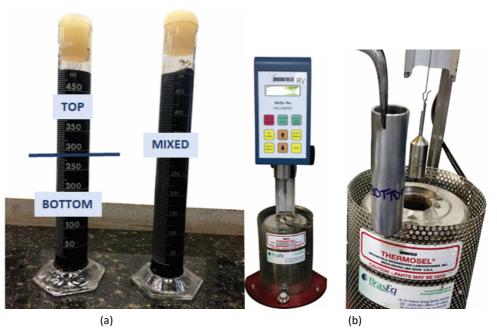


Figura 3. (a) provetas com emulsão para condicionamento e posterior ensaio (b) ensaio no viscosímetro Brookfield

4.2. Resíduo asfáltico

Para a realização dos ensaios no resíduo asfáltico, o protocolo EPG recomenda a obtenção das amostras por evaporação, seguindo o método B da norma AASHTO PP72-11. Sendo assim, as amostras foram obtidas a partir da confecção de um filme fino e uniforme, com o auxílio de um extensor tipo Bird (Figura 4). Em seguida, as mesmas foram dispostas em estufa durante 6 horas a uma temperatura de 60 °C, conforme preconiza o protocolo EPG.



Figura 4. Confecção do filme para obtenção do resíduo asfáltico conforme norma AASHTO PP72 – método B

O resíduo asfáltico foi extraído (Figura 5 (a)) e acondicionado em moldes de 25 mm e 8 mm (Figura 5 (b)) para realização dos ensaios MSCR e varredura de frequência, respectivamente, no DSR (Figura 5 (c)). O MSCR é realizado para determinar a temperatura na qual o ligante se

desempenha adequadamente quanto à degradação por deformação permanente ou exsudação. O ensaio foi realizado sequencialmente em várias temperaturas até serem atendidos os valores admissíveis de J_{nr} para a categoria de tráfego médio e alto. Tal nível de tráfego foi escolhido levando em consideração que o microrrevestimento é um tratamento usado com frequência em rodovias brasileiras com altas solicitações de carga. Para determinar a resistência ao trincamento térmico em baixas temperaturas, o ensaio de varredura de frequência foi realizado aplicando 10 ciclos de carga com frequências desde 0 até 100 rad/seg, mantendo 1% de deformação em duas temperaturas (15 °C e 5 °C), conforme diretrizes do protocolo EPG.

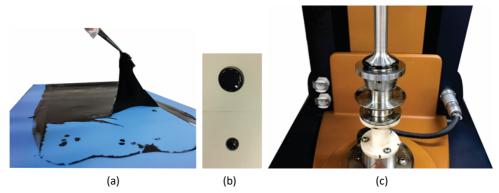


Figura 5. (a) resíduo da emulsão; (b) amostras de 25mm e 8mm e (c) ensaio no DSR

5. RESULTADOS E ANÁLISES

5.1. Caracterização empírica das emulsões

Na Tabela 2 encontram-se apresentados os parâmetros de caracterização empírica das emulsões do estudo, os quais evidenciam diferentes condições de qualidade segundo os resultados de ensaios como penetração, ponto de amolecimento e recuperação elástica. Por não se tratar de emulsão própria para aplicação de microrrevestimento, as propriedades da LARC foram também adicionadas para efeito comparativo.

Ensaio	Norma	Limite	Poliflex NTA AP EPG 73-25	Poliflex NTA RC EPG 67-7	LARC
Penetração a 25 °C, 100 g, 5 seg (0,1 mm)	NBR6576	45-150	48	48	55
Ponto de Amolecimento (°C)	NBR6560	Min. 55	84	63	50
Recuperação Elástica a 25 °C (%), 20 cm	NBR15086	Min.70	87	77	10,5

Tabela 2 – Caracterização empírica das emulsões

É possível verificar que os limites estabelecidos na caracterização empírica são amplos e não conseguem diferenciar as emulsões estudadas que possuem conhecidamente desempenho diferente. A penetração, por exemplo, é a mesma para as duas emulsões, o que, em uma análise superficial, poderia trazer a idéia de parâmetros de rigidez semelhantes na temperatura de ensaio. Ocorre que, as características reológicas das duas emulsões são distintas, principalmente na definição de temperaturas adequadas de serviço, o que caracteriza a rigidez diferente de cada uma delas.

5.2. Emulsão fresca

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização da emulsão fresca. As três emulsões ensaiadas apresentaram valores satisfatórios em termos de viscosidade e estabilidade. Os resultados dos ensaios de viscosidade foram estatisticamente aceitos, seguindo o protocolo EPG, sendo o desvio padrão das séries de dados próximo a 1% para determinar a resistência à separação física da emulsão e mudança das propriedades reológicas.

Ensaio	Mudanças citadas no EPG	Norma	Poliflex NTA AP	Poliflex RC	LARC
Estabilidade - Estocagem Índ. de Separação (Rs):0,2 a 1,5 Índ. de Degradação (Rd): max. 1,5	Alterada a partir da Espe- cificação ASTM D6930-10	AASHTO TP-XX	0,994 1,129	1,065 0,802	0,922 1,006
Viscosidade – Brookfield, @ 5 rpm, (η) max. 600cP	Sem alterações	AASHTO T59	305,6	290,0	390,8
Carga da Partícula Positiva (Catiônica)	Sem alterações - ensaio realizado pelo fabricante	AASHTO T59	Positiva	Positiva	Positiva
Peneiração % peso, max. 0,1%	Sem alterações - ensaio realizado pelo fabricante	AASHTO T59	0,01	0,01	0,01
Percentual do Resíduo Min. 57%	Sem alterações - ensaio realizado pelo fabricante	AASHTO PP72	63,1	63	63

Tabela 3 - Resultados - Emulsão fresca

Durante os ensaios não foi visualmente evidente a separação das fases aquosa e asfáltica, porém, o condicionamento e agitação das amostras permitiu determinar variações na viscosidade das emulsões, o que torna o protocolo EPG mais confiável se comparado com ensaios de caráter visual relacionados com a estabilidade do ligante.

É possível perceber diferença de viscosidade entre as emulsões, o que já era esperado em função da diferença de aplicabilidade em campo de cada uma delas. Assim, a emulsão LARC, própria para lama asfáltica, evidenciou-se mais viscosa enquanto as emulsões Poliflex NTA AP® e RC, ambas modificadas, se mostraram menos viscosas e apropriadas para misturas de microrrevestimento. Os índices de separação (R_s) e degradação (R_d) obtidos são próximos a 1, porém, a emulsão Poliflex NTA RC apresentou o valor menos favorável em termos de degradação, evidenciando-se um incremento na viscosidade após acondicionamento e agitação da amostra. Todas as emulsões provaram ser pouco susceptíveis à separação das fases, não sendo notáveis os fenômenos de decantação, fato esse que pode ser explicado pelo teor de emulsificante (1,3%) ser o mesmo para todas as emulsões estudadas.



Figura 6. Formação de película de cor clara na superfície da emulsão Poliflex RC

Particularmente, a emulsão Poliflex NTA RC formou uma película fina de cor clara na sua superfície após condicionamento (Figura 6), sem apresentar indícios de decantação ou floculação. Embora as condições do ensaio minimizem a influência do ambiente (a proveta é vedada) acredita-se que esta emulsão é mais susceptível ao contato com o ar tendo como efeito a produção de película esbranquiçada na superfície, o que pode ser um problema em períodos de estocagem prolongados.

5.3. Parâmetros reológicos

5.3.1. Comportamento Viscoelástico Linear

As curvas mestras construídas usando o modelo CAM refletem as diferentes condições de rigidez das três emulsões avaliadas neste estudo, como pode ser observado na Figura 7 e Figura 8, sendo a primeira com relação ao Módulo de Cisalhamento Dinâmico $|G^*|$ e a segunda com relação ao ângulo de fase crítico (δ_c) .

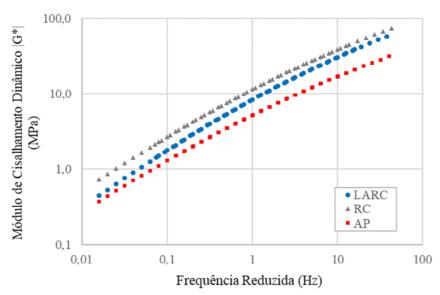


Figura 7. Caracterização viscoelástica linear das emulsões – Módulo de cisalhamento dinâmico | G* | - Modelo CAM

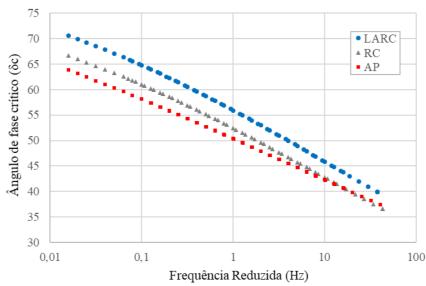


Figura 8. Caracterização viscoelástica linear das emulsões – Ângulo de fase – Modelo CAM

O comportamento mais elástico corresponde à emulsão de alta performance Poliflex NTA AP®. Os ensaios demostraram que o resíduo asfáltico da emulsão modificada por polímeros Poliflex NTA RC é mais rígido do que a emulsão LARC, um resultado aparentemente inverso, pois a presença de polímeros induz a ideia de menor rigidez. O resultado está em consonância com o de viscosidade anteriormente apresentado, já que a emulsão Poliflex NTA RC em condição fresca apresentou maior viscosidade uma vez condicionada e submetida à rotação no viscosímetro Brookfield (Tabela 2). Em termos de recuperação da deformação, a distribuição do ângulo de fase também está de acordo com o comportamento esperado das emulsões segundo sua aplicação em campo. A emulsão LARC mostrou comportamento predominantemente viscoso, em contraste com a emulsão Poliflex NTA AP®, que apresenta os menores ângulos de fase, tendo, portanto, recuperação elástica maior. Ainda, em altas frequências, ou baixas temperaturas, o desempenho da emulsão Poliflex NTA AP® é similar ao da emulsão Poliflex NTA RC.

5.3.2. Afundamento e exsudação

Os resultados dos ensaios realizados no resíduo asfáltico apresentados na Tabela 4, mostram a diferença esperada entre o desempenho das emulsões testadas. Para altas temperaturas, o melhor comportamento corresponde à emulsão Poliflex NTA AP®, que possui teor de polímeros acima de 5% e consegue atender aos parâmetros nos valores mais elevados de temperatura estabelecidos no protocolo. Em segundo lugar encontra-se a emulsão Poliflex NTA RC (teor de polímeros de 3,5%), resultando também em um bom comportamento com relação ao requisito de temperatura comumente encontrado no Brasil. Com o menor desempenho apresenta-se a emulsão LARC que não possui polímero em sua composição, porém, de qualquer forma a temperatura de serviço é ainda superior ao parâmetro mínimo estabelecido no protocolo EPG.

Ensaio	Condições do Ensaio EPG	Poliflex NTA AP®	Poliflex NTA RC	LARC
AASHTO T 350 Resistência ao afundamento e exsudação Multiple Stress Creep and Recover (MSCR) Non-recoverable Creep Compliance (Jnr, kPa-1) Tráfego Baixo: Max Jnr @ 3,2 kPa, 5 kPa-1 Tráfego Médio e Alto: Max Jnr @ 3,2 kPa, 1,5 kPa-1	Faixas de tempera- tura (°C): 49, 55, 61, 67, 73 e 79.	73°C J _{nr} =0,65 @ 3,2 kPa	67°C J _{nr} =1,41 @ 3,2 kPa	55°C J _{nr} =0,71 @ 3,2 kPa
AASHTO TP XX Resistência ao Trincamento Térmico DSR Frequency Sweep Max G* @ δ _c , 16 MPa	Temperaturas 5 °C e 15 °C. Ângulos de fase (δ°): 50, 48, 46, 44, 42, 40, 38, 36.	-25 °C ω _c : 4,37 Hz G* =15,29 MPa @ δ _c =43,05°	-7 °C $ω_c$: 13,11 Hz $ G^* $ =15,66 MPa $@$ $δ_c$ =50,28°	XX $ω_c$:16,66 Hz $ G^* $ =15,95 MPa @ $δ_c$ =51,25°

Tabela 4 – Resultado dos ensaios – Resíduo asfáltico

5.3.3. Trincamento Térmico

Como pode ser observado na Figura 9, a emulsão Poliflex NTA AP® apresenta o melhor desempenho nas temperaturas baixas, atingindo a rigidez admissível no menor ângulo de fase crítico (δ_c), o que demonstra a predominância do comportamento elástico nas condições de cisalhamento do ensaio. Já as emulsões Poliflex NTA RC e LARC obtiveram a rigidez admissível na fase viscosa, fato que limita seu desempenho em temperaturas baixas. Esse fato confirma a sensibilidade do método para avaliação do desempenho de forma adequada, já que a emulsão Poliflex NTA AP® é aquela indicada como melhor desempenho pelo fabricante.

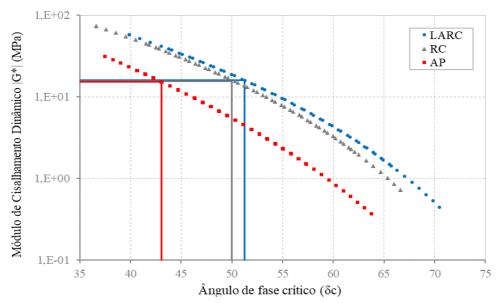


Figura 9. |G*| no ângulo de fase crítico (δc)

As temperaturas baixas também foram adequadamente caracterizadas pelo $|G^*|$ no ângulo de fase crítico (δ_c). Neste sentido, a emulsão Poliflex NTA AP® é a mais resistente aos efeitos das temperaturas mais baixas, seguida pela Poliflex RC que atinge o limite mínimo das baixas temperaturas estabelecidas no protocolo. A emulsão tipo LARC não possui a resistência necessária para atender a nenhuma das temperaturas baixas do EPG, demonstrando então que o método consegue estabelecer limites de desempenho que guardam consonância com a qualidade e aplicação das emulsões em campo.

Outra consideração interessante corresponde à frequência crossover (ω_c), cujo valor é indicativo da resistência global de um ligante asfáltico (rigidez e elasticidade), sendo o ligante mais resistente quando a frequência crossover é menor (MARASTEANU et. al 1999). Observa-se que a menor frequência crossover corresponde a emulsão que demonstrou ter alta performance segundo todos os parâmetros avaliados (Poliflex NTA AP®), seguida pelas emulsões Poliflex NTA RC e LARC.

Vale salientar que o método EPG só leva em consideração duas temperaturas de ensaio (5 °C e 15 °C). Assim, a metodologia de ensaio não inclui a leitura direta das baixas temperaturas, como na especificação de ligantes asfálticos (grau PG), por exemplo, sendo estes valores préestabelecidos como produto dos testes e correlações desenvolvidos com emulsões e misturas próprias dos Estados Unidos. Não se localizou registro de aplicação do protocolo EPG para materiais brasileiros, não existindo por consequência, registros de correlação com pistas experimentais que pudessem confirmar essas correlações, ou estabelecer limites próprios para as emulsões locais. De qualquer forma, o trincamento térmico, avaliado neste ensaio, não é um mecanismo de degradação predominante em países tropicais como o Brasil o que, portanto, não inviabiliza a aplicação do protocolo como tal.

Por fim, é importante ressaltar que o modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu (CAM) descreve adequadamente o comportamento viscoelástico do resíduo asfáltico a partir da varredura de frequências intermediárias (temperaturas 5 °C e 15 °C) realizada para determinar a susceptibilidade ao trincamento térmico do ligante. A robustez do modelo permite a construção de curvas mestras precisas e fornece indicadores de rigidez como a frequência *crossover* (ω_c),

cujos resultados foram condizentes com o desempenho esperado dos materiais. Segundo os resultados deste estudo e nas condições do ensaio, confirma-se a efetividade do modelo para a análise de ligantes asfálticos modificados e não modificados, sendo possível determinar a influência dos modificadores poliméricos nas propriedades das emulsões testadas, bem como correlacionar suas propriedades reológicas com seu nível de desempenho. Assim, considera-se adequada a adoção do modelo CAM no protocolo EPG, uma vez que é aplicado nas condições mais acertadas segundo as pontuações de outros pesquisadores citados nas referências deste artigo.

6. CONCLUSÕES

O protocolo EPG demonstrou ser prático e eficaz, tanto nos procedimentos de ensaio, quanto nos modelos adotados para a caracterização das emulsões. O principal diferencial do protocolo corresponde às especificações para determinar as baixas temperaturas de serviço, onde são preconizados procedimentos que minimizam tempo e quantidade de amostras com relação aos ensaios indicados nos métodos anteriores (com o uso do BBR).

Ainda, os parâmetros reológicos obtidos são coerentes com o comportamento esperado, segundo a formulação das emulsões fornecidas pelo fabricante. Os melhores resultados, em termos de deformação permanente e trincamento térmico, correspondem à emulsão altamente modificada - Poliflex NTA AP®, seguida pela emulsão também modificada Poliflex NTA RC. Conforme esperado, o desempenho da emulsão não modificada tipo LARC foi inferior, sendo um ligante formulado para tratamentos de lama asfáltica (menos exigidos pelas cargas do tráfego) e que, portanto, encontra-se fora dos padrões de aceitação do microrrevestimento. Em termos de estabilidade e viscosidade, todas as emulsões apresentaram comportamentos adequados segundo os procedimentos e valores admissíveis no protocolo.

Ratificando a literatura, foi possível concluir que a adoção do modelo CAM no protocolo EPG, segundo os resultados deste estudo e para estas condições de ensaio, é efetiva para a análise de ligantes asfálticos modificados e não modificados, sendo possível determinar a influência dos modificadores poliméricos nas propriedades das emulsões testadas, bem como correlacionar suas propriedades reológicas com seu nível de desempenho.

À luz dos resultados obtidos neste estudo, considera-se viável a aplicação do EPG na análise do desempenho das emulsões brasileiras a partir de variáveis reológicas que se relacionam diretamente com o desempenho. Assim, o protocolo EPG deve melhorar o processo de seleção de ligantes para uma determinada aplicação, a fim de evitar falhas prematuras nos tratamentos de conservação de superfícies.

Por fim, recomenda-se ampliar a validação do protocolo mediante a caracterização de outras emulsões para microrrevestimentos, bem como estender a validação para o tratamento superficial. Uma vez que os valores admissíveis dos parâmetros reológicos foram correlacionados com mecanismos de degradação em emulsões e misturas próprias dos Estados Unidos, tornase importante continuar avaliando a viabilidade do protocolo no âmbito local, com a implantação e monitoramento de pistas experimentais, onde será possível compatibilizar as variáveis que integram as especificações como nível de tráfego, clima e padrões de produção das emulsões do mercado brasileiro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa NTA – Novas Técnicas de Asfaltos pelo fornecimento das emulsões estudadas.

REFERÊNCIAS

- Anderson, D.A e O. Marasteanu (2010) Continuous Models for Characterizing Linear Viscoelastic Behavior of Asphalt Binders. *ISAP Workshop on Asphalt Binders and Mastics*. Madison, Wisconsin.
- Apaza, F.R.; A.C.R. Guimarães; M.A.S. Sousa e C.D. Castro (2018) Estudo sobre a utilização de resíduo de minério de ferro em microrrevestimento asfáltico. *Revista Transportes*, v. 26, n. 6. ISSN 2237-1346. DOI: https://doi.org/10.14295/transportes.v26i2.1254
- Adams, J. I.; M. Castorena e Y. R. Kim (2017) Performance-Graded Specifications for Asphalt Emulsions Used in Chip Seal Preservation Treatments. *Transportation Research Board 97th Annual Meeting*, National Academy of Sciences, Washington, D.C. DOI: https://doi.org/10.1177/0361198118770169
- Bayane, B. M.; E. Yang e Q. Yanjun (2017) Dynamic Modulus Master Curve Construction Using Christensen-Anderson-Marasteanu (CAM) model. *Int. Journal of Engineering Research and Application*, China, 2017. DOI: https://doi.org/10.9790/9622-0701055363
- Castro, P. B e S. H. A. Barroso (2018) Avaliação da qualidade do microrrevestimento asfáltico a frio utilizando diferentes tipos de ligantes. 32 Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte da ANPET. ANPET, Gramado.
- Christensen, D. W.; D. A. Anderson e G. M. Rowe (2015) Relaxation spectra of asphalt binders and the Christensen–Anderson rheological model. *Road Materials and Pavement Design* v. 18, 2015. DOI: https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1267448
- Clyne, T. R. e M. O. Marasteanu (2004) Inventory of Properties of Minnesota Certified Asphalt Binders. *Minnesota Department of Transportation Research Services Section MS 330*, Minnesota
- Silva, L. S. da e M.M. De Camargo (2004) Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Materials Science*, v. 39, Porto Alegre, p. 539–546. DOI: https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011509.84156.3b
- DNIT (2010) NORMA 128/2010 ES *Emulsões asfálticas catiônicas modificadas por polímeros elastoméricos Especificação de Material*. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Rio de Janeiro.
- DNIT (2005) NORMA 035/2005 ES *Pavimentos flexíveis Microrrevestimento asfáltico a frio com emulsão modificada por polímero Especificação de serviço.* Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Rio de Janeiro.
- DNIT (2013) NORMA 165/2013 ES *Emulsões asfálticas para pavimentação Especificação de Material*. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. Rio de Janeiro.
- Hou, S.; C. Chen; J. Zhang; H. Shen e F. Gu (2018) Thermal and mechanical evaluations of asphalt emulsions and mixtures for microsurfacing. *Construction and Building Materials*, v. 191, p. 1221-1229. DOI: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.091
- Johnston, J. B. e G. King (2008) Using Polymer Modified Asphalt Emulsions in Surface Treatment. *Report of Federal Land Highways*, p. 115-120.
- Kadrmas, A. (2006) Emulsion Test Methods. Do We Need Them? Transportation Research, Circular E-102, p. 26-29.
- Kim, Y. R.; J. Adams; C. Castorena; M. Illias; J. Im; H. Bahia e P. Johannes (2017) Performance-Related Specifications for Asphalt Binders Used in Preservation Surface Treatments. *National Highway Cooperative Research Program*, Report 837, National 22 Research Council. DOI: https://doi.org/10.17226/24694
- Luzzi, F. C. (2017) Análise do uso de material fresado como agregado no Microrrevestimento Asfáltico a Frio (MRAF). Revista Especialize On-line IPOG, v. 01/2017, n. 013. ISSN 2179-5568.
- Marasteanu, O. e D.A. Anderson (1999) Improved Model for Bitumen Rheological Characterization. *Eurobitume Workshop on Performance Related Properties for Bitumens Binder*, no. 133.
- Mohseni, A. (1998) LTPP Seasonal Asphalt Concrete (AC) Pavement Temperature Models. *Federal Highway Administration,* n. FHWA-RD-97-103, Pavement Systems (PavSys).
- Salomon, D. R. (2006) Asphalt Emulsion Technology. *Transportation Research Circular E-*102, Characteristics of Bituminous Materials Committee, Washington, D.C.
- Santagata, E.; O. Baglieri; L. Tsantilis e D. Dalmazzo (2012) Rheological Characterization of Bituminous Binders Modified with Carbon Nanotubes. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, v. 53, p. 546 555. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.905
- Santo, N. R. E. e R. M. Reis (1999) Microrrevestimento Asfáltico a Frio. Uma Inovação Tecnológica para Tratamentos de Superfície.
- Silva, R. C.; S. H. A. Barroso e Y. R. Kim (2018) Introdução do coeficiente de uniformidade para avaliação de revestimentos asfálticos do tipo tratamentos superficiais. *Revista Transportes*, v. 26, n. 1. ISSN 2237-1346. DOI: https://doi.org/10.14295/transportes.v26i1.1371
- Vale, A. F. Estudo e aplicação de microrrevestimento asfáltico a frio (MRAF). Dissertação (mestrado). Programa de Transporte, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- Vijayjumar, A. Validation of Surface Performance-Graded Specification for Surface Treatment Binders. Dissertação (mestrado), Universidade de Texas A&M. Texas.
- Walubita, L.; M. A. Epps e C. J. Glover, (2005) A Surface Performance Graded (SPG) Specification for Surface Treatment Binders: Development and Initial Validation. *Publication Federal Highway Administration*, n. FHWA-TX-05/1710-2, p. 26-47.
- Yusoff, N.I. (2012) *Modelling the linear viscoelastic rheological properties of bituminous binders*. Tese (Doutorado). Filosofía, Universidade de Nottingham. Nottingham.

Anderson, D.A.; Marasteanu, O. Continuous Models for Characterizing Linear Viscoelastic Behavior of Asphalt Binders. ISAP Workshop on Asphalt Binders and Mastics. Madison, Wisconsin, September 16-17, 2010.