



ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A
TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X

Soraia Rodrigues de Azeredo

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador(es): Delson Braz

Laura Maria Goretti da Motta

Rio de Janeiro

Julho de 2011

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A
TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X

Soraia Rodrigues de Azeredo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

Prof. Delson Braz, D.Sc.

Prof^ª. Laura Maria Goretti da Motta, D.Sc.

Prof^ª. Michéle Dal Toé Casagrande, D.Sc.

Dr. Leni Figueiredo Mathias Leite, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ-BRASIL

JULHO DE 2011

Azeredo, Soraia Rodrigues

Estudo do Envelhecimento de Ligantes Asfálticos Usando a Técnica de Espalhamento Coerente de Raios X/ Soraia Rodrigues de Azeredo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

XIX, 109 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Delson Braz

Laura Maria Goretti da Motta

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2011.

Referências Bibliográficas: p. 102-109.

1. Utilização da Técnica de Difração de Raios X 2. Envelhecimento de Ligantes Asfálticos 3. Física Nuclear Aplicada. I. Braz, Delson *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear III. Título.

A minha mãe, Celia Maria.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força divina, a qual foi essencial para a realização deste mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Delson Braz e à minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Laura Motta, pelo incentivo, confiança e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Regina Cely, pela ajuda, atenção e conselhos importantíssimos em relação à técnica de difração de raios X e às análises dos difratogramas.

À Dr^a. Leni Leite, pela grande ajuda e importantes conselhos para a realização dessa pesquisa com os ligantes asfálticos, aditivos e frações.

Ao Prof. Dr. Ricardo Lopes, pela amizade, compreensão em todos os momentos difíceis e colaboração incondicional para que este trabalho fosse possível ser realizado.

Ao Prof. Dr. Marcelino, pelo auxílio e dicas em relação trituração das amostras de aditivos.

À Prof^a. Dr^a. Vergínia, por toda ajuda e compreensão no início do curso de mestrado.

Um grande agradecimento aos funcionários do Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-COPPE/UFRJ). Ao Carlos Augusto e Sandro, pela competência e dedicação às manutenções do difratômetro. Ao Achilles, pela ajuda e paciência durante a calibração do equipamento. Ao Marques, pela confecção dos porta-amostras. Ao Josué, por atender todas as minhas solicitações de materiais. Ao Osmar, pelo apoio e incentivo durante as cansativas medidas no difratômetro, no turno da noite.

Ao amigo de mestrado Reinaldo, pela amizade e apoio durante o período desta pesquisa, principalmente quanto à calibração e operação do equipamento.

Aos amigos do Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN-COPPE/UFRJ), pela amizade e por terem colaborado de alguma maneira, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

À minha mãe, simplesmente, por tudo. Sem ela não teria chegado até aqui, por todos os motivos.

À minha irmã Aline, pela ajuda e pelas palavras de incentivo.

Ao Laboratório de Geotecnia, pela doação de ligantes asfálticos.

Ao Cenpes/Petrobras, pela doação das amostras de frações de asfalto, aditivos e de ligantes asfálticos.

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

ESTUDO DO ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A TÉCNICA DE ESPALHAMENTO COERENTE DE RAIOS X

Soraia Rodrigues de Azeredo

Julho /2011

Orientador(es): Delson Braz

Laura Maria Goretti da Motta

Programa: Engenharia Nuclear

Nesta pesquisa trabalho, ligantes asfálticos puros e modificados com EVA, SBS, Elvaloy e Sasobit, foram submetidos a ensaios de envelhecimento em laboratório de curto e de longo prazo (RTFOT e PAV) e no campo. Posteriormente, foram levantados perfis de espalhamento coerente de raios X desses ligantes asfálticos, na tentativa de se observar modificações na estrutura molecular que possam ocorrer ao longo dos processos de envelhecimento. Foram caracterizados também, pela técnica de Espalhamento Coerente de Raios X, os aditivos e frações isoladas de ligante asfáltico, tais como: asfalto, extrato aromático, Bright Stock, Spindle, Neutro Médio, Neutro Pesado, parafina micro, parafina macro e parafina de asfalto. Os parâmetros escolhidos para caracterização dos picos característicos de difração foram: posição (2θ), largura a meia altura dos picos (FWHM), distância interplanar (d) e a área (A). A caracterização isolada de cada fração teve por objetivo contribuir para futuras análises de ligantes asfálticos quanto à mudanças em suas estruturas moleculares. A técnica de Espalhamento Coerente de Raios X teve sua viabilidade na análise de envelhecimento de ligantes asfálticos puro e modificados assim como na caracterização das frações de asfalto e aditivos. As indicações de alterações nas estruturas moleculares foram mais expressivas nos processos de envelhecimento em laboratório, RTFOT e PAV.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc)

STUDY OF AGING OF ASPHALT BINDER USING SCATTERING OF X RAY

Soraia Rodrigues de Azeredo

July/2011

Advisor(s): Delson Braz

Laura Maria Goretti da Motta

Department: Nuclear engineering

In this work, unmodified and modified asphalt binders with EVA, SBS, Elvaloy and Sasobit, were subjected to short and long-term aging tests in laboratory (RTFOT and PAV), and field aging. Moreover, x-rays coherent scattering profiles of these binders were obtained in an attempt to observe changes in molecular structure that may occur during the aging process. For analysis of field aging, x-rays coherent scattering profiles were obtained every 30 days during five months. Additionally other products were also characterized by x-rays coherent scattering technique: the additives and isolated fractions of asphalt binder, such as: asphaltene, aromatic extracts, Bright Stock, Spindle, Medium Neutral, Heavy Neutral, micro waxes, macro waxes and asphalt waxes. The parameters chosen to characterize the characteristic peaks were: position (2θ), width at half peak height (FWHM), interplanar distance (d) and area (A). The characterization of each isolated fraction aimed to contribute to future analysis of asphalt binders regarding changes in their molecular structures. The technique of X-Rays Coherent Scattering had its viability analysis of asphalt cement aging unmodified and modified asphalt binders as in the characterization of the additives and isolated fractions of asphalt binder. The indications of changes in molecular structure were more expressive in aging process in laboratory, RTFOT and PAV.

SUMÁRIO

	Página
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Siglas	xix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	06
2.1 Difração de Raios X em Materiais	06
2.1.1 Raios X	06
2.1.2 Materiais Cristalinos	06
2.1.3 Difração de raios X em materiais cristalinos e a lei de Bragg	11
2.1.4 A Lei de Bragg	13
2.1.5 Difração de Raios X em Condições Não Ideais	14
2.1.6 Difração de Raios X em Materiais Amorfos	17
2.2 Ligante Asfáltico	18
2.2.1 Composição Química	18
2.2.2 Frações	20
2.2.3 Ligantes Asfálticos Modificados	22
2.2.3.1 Ligante Asfáltico Modificados por Sasobit	23
2.2.3.2 Ligantes Asfálticos Modificados por	24

Polímeros	
2.2.3.2.1 SBS (copolímero de estireno e butadieno)	24
2.2.3.2.2 EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila)	26
2.2..2.3 Elvaloy	26
2.3 O Fenômeno do Envelhecimento do Ligante Asfáltico	27
2.3.1 Fatores Químicos e Reológicos Sobre o Envelhecimento do Ligante Asfáltico	27
2.3.2 Técnicas de Envelhecimento em Laboratório	30
2.3.2.1 RTFOT (Rolling Thin Film Over Test) - Aquecimento em Película Delgada Rolada	30
2.3.2.2 PAV (Pressure Aging Vessel) - Estufa de Vaso Pressurizado	30
2.4 Métodos Estatísticos	31
2.4.1 Inferência Estatística - Teste de Hipóteses	32
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Materiais	37
3.1.1 Ligante Asfáltico	37
3.1.2 Aditivos	37
3.1.3 Frações	39
3.2 Métodos	39
3.2.1 Preparação das Amostras de Ligante Asfáltico	39
3.2.2 Preparação das Amostras de Aditivo	41
3.2.3 Preparação das Amostras de Frações	41
3.3 Processos de Envelhecimento	43
3.3.1 Em Campo	43
3.3.2 Em Laboratório: RTFOT e PAV	45
3.4 Medidas no Difratorômetro	46
3.4.1 Análise de Dados	49
3.4.1.1 Parâmetros de Caracterização dos Aditivos e das Frações de Asfalto	49

3.4.1.2	Parâmetros de Análise do Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos	49
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES		51
4.1	Caracterização do Perfil de Espalhamento do Ligante Asfáltico Puro	51
4.2	Caracterização do Perfil de Espalhamento dos CAPs Modificados	53
4.2.1	CAP Modificado com EVA	53
4.2.2	CAP Modificado com Sasobit	54
4.2.3	CAP Modificado com SBS	56
4.2.4	CAP Modificado com Elvaloy	57
4.3	Caracterização do perfil de Espalhamento Característico dos Aditivo	59
4.3.1	Perfil de Espalhamento Característico do EVA	59
4.3.2	Perfil de Espalhamento Característico do SBS	60
4.3.3	Perfil de Espalhamento Característico do Elvaloy	61
4.3.4	Perfil de Espalhamento Característico do Sasobit	61
4.3.5	Resumo dos Resultados dos Aditivos	62
4.3.6	Relação dos Perfis de Espalhamento dos Aditivos com os dos Ligantes Modificados	63
4.3.6.1	Perfil de Espalhamento Característico do EVA e CAP Modificado com EVA	63
4.3.6.2	Perfil de Espalhamento Característico do SBS e CAP Modificados com SBS	65
4.3.6.3	Perfil de Espalhamento Característico do Elvaloy e CAP Modificados com Elvaloy	67
4.3.6.4	Perfil de Espalhamento Característico do Sasobit e CAP Modificado com Sasobit	68
4.4	Caracterização das Frações de Ligante Asfáltico	70
4.4.1	Parafina Macro	70
4.4.2	Parafina Micro	71
4.4.3	Parafina de Asfalto	71

4.4.4 Neutro Pesado	72
4.4.5 Neutro Médio	73
4.4.6 Spindle	74
4.4.7 Bright Stock	75
4.4.8 Extrato Aromático	76
4.4.9 Asfalteno	77
4.4.10 Análise dos Perfis de DRX das Frações	80
4.4.11 Análise dos Perfis de DRX das Frações em Relação ao do Ligante Asfáltico Puro	85
4.5 Caracterização e Análise dos Ligantes Asfálticos Após Envelhecimento em Campo e por Simulações RTFOT e PAV	85
4.5.1 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Puro	85
4.5.2 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com EVA	87
4.5.3 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com Sasobit	89
4.5.4 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com SBS	91
4.5.5 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com Elvaloy	93
4.5.6 Relação Entre o Perfil de DRX Característico do Ligante Asfáltico Tradicional e o das Frações Analisadas Quanto ao Envelhecimento	95
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS	 99
5.1 Conclusões	99
5.2 Sugestões	101
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 102

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1:	Representação de um cristal por uma rede de pontos.	7
Figura 2.2:	Representação dos parâmetros de rede de uma célula unitária.	7
Figura 2.3:	Representação das 14 redes de Bravais.	9
Figura 2.4:	Exemplo de uma célula unitária (002).	10
Figura 2.5:	Alguns exemplos de planos cristalinos e seus <i>índices de Miller</i> .	10
Figura 2.6:	Representação da difração de raios X por um cristal.	11
Figura 2.7:	Representação da interpretação da lei de Bragg.	13
Figura 2.8:	Representação do efeito da difração em um cristal.	15
Figura 2.9:	Representação da difração ocorrendo exatamente no ângulo de Bragg (em condições ideais).	15
Figura 2.10:	Curva de intensidade difratada versus 2θ (a) intensidades intermediárias.	16
Figura 2.11:	Perfil de difração: (a) material cristalino e (b) material amorfo.	17
Figura 2.12:	Representação simplificada do processo de destilação do petróleo.	18
Figura 2.13:	Representação esquemática das moléculas dos componentes dos asfaltos: as frações SARA.	19
Figura 2.14:	Modelo de micelas de Yen.	20
Figura 2.15:	Processo de destilação do petróleo.	20
Figura 2.16:	Representação da estrutura hipotética de um asfalto.	29
Figura 2.17:	Exemplo de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento.	
Figura 2.18:	Teste Bilateral - com região crítica situada em dois extremos (caudas) sob a curva normal.	35
Figura 3.1:	Aditivos usados neste estudo: (a) EVA; (b) SBS; (c) Elvaloy e (c) Sasobit.	39
Figura 3.2:	Porta-amostra de alumínio referente ao equipamento utilizado neste estudo.	41
Figura 3.3:	Exemplo de amostra de ligante asfáltico no porta-amostra de alumínio.	41
Figura 3.4:	Exemplo de porta-amostra com o aditivo SBS em pó.	42
Figura 3.5:	Exemplos de amostras de Bright Stock (a) e parafina macro (b) deste estudo.	43

Figura 3.6:	Amostras de ligante expostas ao tempo.	44
Figura 3.7:	Precipitação observada na cidade do Rio de Janeiro durante o período de outubro a dezembro de 2010.	45
Figura 3.8:	Equipamento utilizado para ensaio de envelhecimento por efeito de calor e ar em película delgada e rolada - RTFOT.	46
Figura 3.9:	Vaso de envelhecimento pressurizado.	47
Figura 3.10:	Equipamento completo, difratômetro XRD 6000, constituído de uma unidade principal (a) e um sistema computacional (b) (Laboratório de Instrumentação Nuclear] e (C) um refrigerador.	48
Figura 3.11:	Detalhamento da condição interna do difratômetro utilizado nesta pesquisa: unidade principal.	48
Figura 3.12:	Esquema indicativo de um perfil modelo para análise do ligante asfáltico com a indicação dos parâmetros utilizados neste estudo.	50
Figura 3.13:	Esquema dos parâmetros de caracterização dos picos do perfil de espalhamento com indicação das curvas utilizadas nas interpretações em cada tipo.	51
Figura 4.1:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro (CAP 30/45) deste estudo.	52
Figura 4.2:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro (CAP 30/45) deste estudo, numa varredura angular de 5- 35°(2θ).	53
Figura 4.3:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo.	54
Figura 4.4:	Perfil do primeiro pico do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo.	55
Figura 4.5:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com Sasobit deste estudo.	56
Figura 4.6:	Detalhe do primeiro pico do CAP modificado com Sasobit deste estudo	56
Figura 4.7:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com SBS deste estudo.	57
Figura 4.8:	Detalhe do perfil do primeiro pico do ligante asfáltico modificado por SBS deste estudo.	58
Figura 4.9:	Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com Elvaloy deste estudo.	59
Figura 4.10:	Detalhe do perfil do primeiro pico do CAP modificado por Elvaloy.	59
Figura 4.11:	Perfil de espalhamento característico do EVA deste estudo.	60
Figura 4.12:	Perfil de espalhamento característico do SBS deste estudo.	61
Figura 4.13:	Perfil de espalhamento característico do Elvaloy deste estudo.	62
Figura 4.14:	Perfil de espalhamento característico da Sasobit deste estudo.	63
Figura 4.15:	Difratograma do CAP modificado com EVA sobreposto	65

	ao do EVA, numa varredura 2θ de 5-80°.	
Figura 4.16:	Difratograma do CAP modificado com EVA sobreposto ao do EVA, numa varredura 2θ de 5-35°.	65
Figura 4.17:	Difratograma do CAP modificado com SBS sobreposto ao do SBS, numa varredura 2θ de 5-80°.	67
Figura 4.18:	Difratograma do CAP modificado com SBS sobreposto ao do SBS, numa varredura 2θ de 5-35°.	67
Figura 4.19:	Difratograma do CAP modificado com Elvaloy sobreposto ao do Elvaloy, numa varredura 2θ de 5-80°.	68
Figura 4.20:	Difratograma do CAP modificado com Elvaloy sobreposto ao do Elvaloy, numa varredura 2θ de 5-35°.	69
Figura 4.21:	Difratograma do CAP modificado com Sasobit sobreposto ao do Sasobit, numa varredura 2θ de 5-80°.	70
Figura 4.22:	Difratograma do CAP modificado com Sasobit sobreposto ao do Sasobit, numa varredura 2θ de 5-35°.	70
Figura 4.23:	Perfil de espalhamento característico da parafina macro.	71
Figura 4.24:	Perfil de espalhamento característico da parafina micro.	72
Figura 4.25:	Perfil de espalhamento característico da parafina de asfalto.	73
Figura 4.26:	Perfil de espalhamento do Neutro Pesado + 10% de parafina macro.	74
Figura 4.27:	Perfil de DRX característico do Neutro Médio + 10% de parafina macro.	75
Figura 4.28:	Perfil de DRX característico do Spindle + 10% de parafina macro.	76
Figura 4.29:	Perfil de espalhamento característico do bright stock.	77
Figura 4.30:	Perfil de espalhamento característico extrato aromático.	78
Figura 4.31:	Perfil de espalhamento característico do asfalteno.	79
Figura 4.32:	Sobreposição dos perfis de espalhamento das frações de asfalto estudadas.	80
Figura 4.33:	Perfis de espalhamento característico da parafina de asfalto, parafina macro e parafina micro	81
Figura 4.34:	Sobreposição dos perfis de espalhamento, descritos por uma curva lorentziana, do ligante asfáltico puro e das frações: Spindle, Extrato Aromático, Bright Stock, Neutro Médio e Neutro Pesado, com varredura 2θ de 5-80°.	82
Figura 4.35:	Sobreposição dos perfis de espalhamento, descritos por uma curva lorentziana, do ligante asfáltico puro e das frações: Spindle, Extrato Aromático, Bright Stock, Neutro Médio e Neutro Pesado, com varredura 2θ de 5-35°.	83
Figura 4.36:	Perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro e do asfalteno, com varredura 2θ de 5-80°.	83
Figura 4.37:	Perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro e do asfalteno, com varredura 2θ de 5-35°.	84
Figura 4.38:	Sobreposição do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro com a parafina macro.	85
Figura 4.39:	Sobreposição do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro com a parafina micro.	85
Figura 4.40:	Sobreposição do perfil de espalhamento característico do	86

	ligante asfáltico puro com a parafina de asfalto deste estudo.	
Figura 4.41:	Perfis de espalhamento do CAP 30/45 puro, de acordo com os processos de envelhecimento.	88
Figura 4.42:	Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com EVA, de acordo com os processos de envelhecimento.	90
Figura 4.43:	Perfis de espalhamento do CAP 30/45 modificado com Sasobit, de acordo com os processos de envelhecimento.	92
Figura 4.44:	Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com SBS, de acordo com os processos de envelhecimento.	94
Figura 4.45:	Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com Elvaloy, de acordo com os processos de envelhecimento.	96
Figura 4.46:	Perfis de espalhamento característico, com varredura angular de 5 a 35°(2θ), do ligante asfáltico puro (CAP30/45) sem envelhecimento juntamente com as frações Bright Stock, Spindle, Extrato Aromático, Neutro Médio e Neutro Pesado, após RTFOT e PAV.	97

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 2.1:	Sistemas cristalinos.	8
Tabela 2.2:	Interpretações para o p-valor.	33
Tabela 2.3:	Resumo dos resultados possíveis de um teste de hipóteses e suas probabilidades.	34
Tabela 3.1:	Tipos de ligantes asfálticos utilizados.	38
Tabela 3.2:	Tipos de aditivos utilizados nesta pesquisa.	39
Tabela 3.3:	Tipos de frações do petróleo e do asfalto analisados nesta pesquisa.	40
Tabela 3.4:	Quantidade em massa das frações líquidas usadas em cada porta-amostra com a presença de parafina.	44
Tabela 4.1:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro (CAP 30/45).	53
Tabela 4.2:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do ligante asfáltico modificado com EVA.	55
Tabela 4.3:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do ligante asfáltico modificado com Sasobit.	57
Tabela 4.4:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do CAP modificado com SBS.	58
Tabela 4.5:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do CAP modificado com Elvaloy.	60
Tabela 4.6:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do EVA.	61
Tabela 4.7:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do SBS.	61
Tabela 4.8:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Elvaloy.	62
Tabela 4.9:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da Sasobit.	63
Tabela 4.10:	Resumo dos valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento do polímero Sasobit deste estudo.	64
Tabela 4.11:	Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com EVA e da EVA deste estudo.	66
Tabela 4.12:	Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com SBS e da SBS deste	66

	estudo.	
Tabela 4.13:	Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com Elvaloy e do Elvaloy deste estudo.	68
Tabela 4.14:	Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com Sasobit e da Sasobit deste estudo.	69
Tabela 4.15:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina macro.	71
Tabela 4.16:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina micro.	72
Tabela 4.17:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina de asfalto deste estudo.	73
Tabela 4.18:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Neutro Pesado com 10% de parafina macro.	74
Tabela 4.19:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Neutro Médio com 10% parafina macro.	75
Tabela 4.20:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Spindle com 10% parafina macro.	76
Tabela 4.21:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Bright Stock.	77
Tabela 4.22:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Extrato Aromático.	78
Tabela 4.23:	Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de DRX do asfalteno.	79
Tabela 4.24:	Valor de 2θ referente ao principal plano de reflexão das frações.	80
Tabela 4.25:	Valor de 2θ referente ao principal plano de reflexão das frações.	81
Tabela 4.26:	Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de DRX do ligante asfáltico tradicional.	87
Tabela 4.27:	Valores do p-valor relacionado à comparação entre as médias de cada parâmetro analisado.	87
Tabela 4.28:	Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do ligante asfáltico modificado com EVA.	89
Tabela 4.29:	Valores do p-valor relacionado à comparação entre as médias de cada parâmetro analisado.	89
Tabela 4.30:	Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do CAP modificado com Sasobit.	91
Tabela 4.31:	Valores do p-valor relacionado à comparação entre as médias de cada parâmetro analisado.	91
Tabela 4.32:	Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do CAP com SBS.	93
Tabela 4.33:	Valores do p-valor relacionado à comparação entre as médias de cada parâmetro analisado.	93
Tabela 4.34:	Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de DRX do	95

Tabela 4.35:	ligante asfáltico modificado com Elvaloy. Valores do p-valor relacionado à comparação entre as médias de cada parâmetro analisado.	95
--------------	--	----

LISTA DE SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
EVA	Etileno-Acetato de Vinila
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
FWHM	Full Width at Half Maximum
RTFOT	Rolling Thin Film Over Test
PAV	Pressure Aging Vessel

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

A deterioração da pavimentação asfáltica está diretamente relacionada com o envelhecimento do ligante asfáltico, um importante material aglutinante utilizado em revestimentos de pavimentos rodoviários e aeroportuários, no Brasil e no mundo. O ligante asfáltico é oriundo do processo de refino do petróleo e é basicamente composto por hidrocarbonetos de fórmulas variadas. É chamado de cimento asfáltico de petróleo (CAP) pela especificação brasileira, mas também é conhecido no meio técnico em geral como betume ou material betuminoso. O envelhecimento deste betume é caracterizado, de acordo com WHITEOAK (1990), pelo processo de oxidação (contato com o ar), perda de voláteis (por evaporação), endurecimento físico (devido à reordenação de moléculas e cristalização de parafinas) e exsudativo (escoamento de componentes oleosos do ligante para dentro do agregado mineral). Esses processos causam modificações químicas e reológicas no ligante asfáltico.

Os principais fatores que contribuem para o processo de envelhecimento do ligante asfáltico são: presença de oxigênio, radiação ultravioleta e variações de temperatura (EDWARDS *et al*, 2005, WHITEOAK, 1990). Dentre esses, o contato com o oxigênio é o fator mais significativo, colaborando para a oxidação do betume. O grau de oxidação depende da temperatura, superfície exposta, tempo de exposição e da espessura da película de ligante asfáltico (MORILHA, 2004). Devido à oxidação, há consumo de frações mais leves sendo transformadas em frações de maior massa molar, que em seguida são transformadas em moléculas pesadas, denominadas de asfaltenos.

O envelhecimento do ligante ocorre em grande parte durante a sua usinagem, que consiste no processamento em local próprio, à temperatura em torno de 150-160 °C, para mistura com agregados pétreos, e aplicação na pista (pavimentação urbana, rodovias ou aeroportos), bem como durante toda sua vida em serviço, de anos de exposição aos raios solares e intempéries. Há grande interesse em se conhecer em detalhes os processos de envelhecimento, as modificações da composição do ligante, e as formas de prever estas perdas ou alterações, pois estas vão se refletir no desempenho da mistura asfáltica e no tempo de vida do pavimento antes dos defeitos agravarem-se de forma a comprometer a capacidade de carga e o conforto ao rolamento.

Ligantes asfálticos modificados com aditivos foram desenvolvidos no intuito de produzir asfaltos mais flexíveis, menos sujeitos às variações climáticas, mais resistentes à ação do tráfego e com maior resistência ao envelhecimento (MORILHA, 2004). Os principais ligantes asfálticos modificados por polímeros no mundo são com os tipos EVA (polietileno-vinil-acetato), SBS (estireno-butadieno-estireno), Elvaloy (terpolímero). Hoje também começam a ser usados outros tipos de modificadores que pretendem baixar a temperatura de processamento sem prejuízo do envolvimento dos agregados, bem como permitindo seu espalhamento, e compactação nestas temperaturas ditas “mornas”, evitando o grande envelhecimento inicial; um destes produtos é um tipo especial de parafina de nome comercial Sasobit. No Brasil o SBS (desde 1995) e o Elvaloy (desde 2001) são os mais usados em muitas obras de pavimentação, enquanto o EVA e o Sasobit ainda não começaram a ser usados.

Muitos estudos sobre envelhecimento de ligantes asfálticos são realizados em toda parte, expondo amostras dos CAPs ao ar livre. Também há muitos anos têm sido desenvolvidos ensaios de laboratório para simular estes envelhecimentos e qualificar quais ligantes são adequados ou não para pavimentação.

Mais recentemente, dois ensaios se propõem a simular o envelhecimento de curto prazo, correspondente ao envelhecimento na usinagem e o envelhecimento de longo prazo, ao longo do tempo de serviço: ensaio em estufa de película rotativa, conhecido como RTFOT (conforme a ASTM D 2872 e ABNT NBR 15235, 2008) e no ensaio PAV (baseado na norma ASTM D6521, 2008).

As simulações no RTFOT e no PAV contribuem para prever o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e variação de temperatura, mas não por efeito da radiação UV. Este último efeito é analisado pelo processo de envelhecimento em campo. A radiação UV solar é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico. Essa radiação atinge a superfície do pavimento e desencadeia reações *in situ*, contribuindo para formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos na superfície do ligante (CAMPBELL e WRIGHT, 1964).

A maioria dos ensaios de simulação do envelhecimento expõe o ligante asfáltico a variações de temperatura e efeito de jatos de ar, e medem as modificações processadas por medidas em geral simples de parâmetros físicos do material comparado aos mesmos

parâmetros obtidos na amostra original: penetração de uma agulha, viscosidade, ductilidade, entre outros.

Por outro lado, a engenharia nuclear dispõe de técnicas de ensaios não destrutivos que permitem analisar várias substâncias e materiais, e possíveis alterações nos mesmos após serem submetidos a algum processo ou procedimentos específicos.

O Espalhamento Coerente de Raios X, é uma técnica analítica não destrutiva amplamente empregada em diversas áreas do conhecimento e uma das mais importantes ferramentas de análise de estruturas e caracterização de materiais utilizada pela indústria e por grupos de pesquisa em todo o mundo (AMORIM, 2007).

Nas últimas décadas, muitos autores (SHIROKOFF *et al.*, 1997, BEGAK *et al.*, 2001, SIDDIQUI *et al.*, 2002, BHARGAVA *et al.*, 2005, BOUHADDA *et al.*, 2007, HIRAYAMA *et al.*, 2009) tem utilizado a técnica de Difração de Raios X como forma de análise e caracterização de petróleo, ligante asfáltico ou de suas frações, principalmente os asfaltenos.

SIDDIQUI *et al.* (2002), utilizaram o método de Difração de Raios X (ou Espalhamento Coerente de Raios X) para investigar e comparar os parâmetros de cristalinidade e aromaticidade das frações de asfaltenos obtidas de dois tipos de ligantes asfálticos, com e sem envelhecimento. Concluíram, pela análise dos difratogramas dos asfaltenos dos dois tipos de asfaltos, que houve um aumento da aromaticidade do asfaleno, devido ao envelhecimento, porém não encontraram nenhuma relação do parâmetro de cristalinidade do mesmo com o envelhecimento.

A técnica de Espalhamento Coerente de Raios X permite a análise de modificação na estrutura da molécula que possa ocorrer ao longo dos processos de envelhecimento em laboratório ou em campo.

Assim, o objetivo desta Dissertação foi aplicar a técnica de Espalhamento Coerente de Raios X para analisar amostras de vários ligantes asfálticos brasileiros, submetidos a processos de envelhecimento ao tempo e aos ensaios RTFOT e PAV.

Portanto, este trabalho é uma tentativa de analisar prováveis alterações nas estruturas moleculares de ligantes asfálticos, puro e modificado, devido ao envelhecimento utilizando a técnica de Espalhamento Coerente de Raios X. Para melhor

analisar estas alterações com segurança, foi necessário caracterizar frações isoladas de compostos do asfalto e dos aditivos utilizados para modificar ligantes asfálticos, pela técnica de Espalhamento Coerente de Raios X, de forma a definir padrões de comparação, tendo em vista que estes materiais são amorfos e não foram obtidos na literatura definições muito claras para os mesmos.

Foram avaliadas amostras de ligantes asfálticos envelhecidos em campo (expostos às intempéries), bem como em laboratório por simulação no ensaio em estufa de película rotativa conhecido como de RTFOT (conforme a ASTM D 2872 e ABNT NBR 15235, 2008) e no ensaio PAV (baseado na norma ASTM D6521, 2008). Admite-se que os procedimentos do RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) simulam o envelhecimento do ligante asfáltico que pode ocorrer durante a sua usinagem e espalhamento na pista. Já os procedimentos do PAV (Pressure Aging Vessel) visam simular o envelhecimento durante a vida útil do pavimento no qual a mistura asfáltica estiver implantada (podendo simular 5 a 15 anos de serviço dependendo do clima do local).

Nesta pesquisa foi utilizado o difratômetro comercial XRD-6000 Shimadzu (radiação $\text{CuK}\alpha$). Para esse estudo foram levantados perfis de difração de amostras de ligantes asfálticos puros e modificados (com EVA, SBS, Elvaloy e Sasobit) antes (controle) e ao longo do processo de envelhecimento. Foram também caracterizadas frações de asfalto e dos aditivos, para uma possível relação entre esses componentes e os ligantes asfálticos completos quanto ao estudo do envelhecimento desses últimos e suas alterações sob o clima, no RTFOT e no PAV.

Sabe-se que o termo *Difração de Raios X* é melhor empregado para amostras cristalinas que apresentam picos de Bragg (lei de Bragg) bem definidos. Para materiais amorfos, que apresentam picos largos, o termo mais apropriado é *Espalhamento Coerente de Raios X*. Porém, foi utilizado em alguns momentos deste trabalho o termo *difração*, já que também representa um espalhamento coerente.

Esta dissertação está estruturada em cinco capítulos, iniciando este primeiro que apresenta o tema, seu contexto e os objetivos da pesquisa, e os seguintes:

Capítulo II – Fundamentos teóricos: conceitos das técnicas de Difração de Raios X e conceitos de materiais asfálticos;

Capítulo III – Materiais e métodos: apresentação e caracterização dos materiais utilizados e descrição da metodologia aplicada em todas as etapas da pesquisa.

Capítulo IV – Resultados e discussões: apresentação e análise dos resultados obtidos pela técnica aplicada e discussões sobre esses resultados.

Capítulo V – Conclusão e Sugestões para Pesquisas Futuras: apresentação das conclusões advindas deste trabalho de pesquisa e sugestões para as pesquisas futuras.

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Difração de Raios X em Materiais

2.1.1 Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda entre 0,02Å e 100Å ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$), fato que os tornam apropriados para estudos de difração em materiais (principalmente cristais), já que seu comprimento de onda é da ordem da distância interatômica dos átomos (NELSON, 2003). Muito do entendimento que se tem hoje referente aos arranjos atômicos e moleculares em sólidos resultou das investigações feitas através da difração de raios X (CALLISTER, 1991).

2.1.2 Materiais Cristalinos

Para melhor compreensão do fenômeno de difração de raios X em materiais cristalinos é necessário obter um breve conhecimento sobre cristais. A geometria e a estrutura dos cristais são fatores que auxiliam no entendimento das propriedades de um cristal, que torna possível difratar raios X.

Um cristal pode ser dividido, e sua unidade básica é denominada de *célula unitária* (Figura 2.1). É formado, portanto, por um conjunto de células idênticas em tamanho, forma e orientação. Um cristal pode ser definido ainda como um sólido composto de átomos periodicamente arranjados tridimensionalmente. Considerando um cristal como uma série de pontos imaginários ordenados e que tem uma distribuição de átomos fixa no espaço, ele pode ser caracterizado como uma espécie de armação ou esqueleto no qual o cristal real é construído, como na Figura 2.1 (CULLITY, 1978).

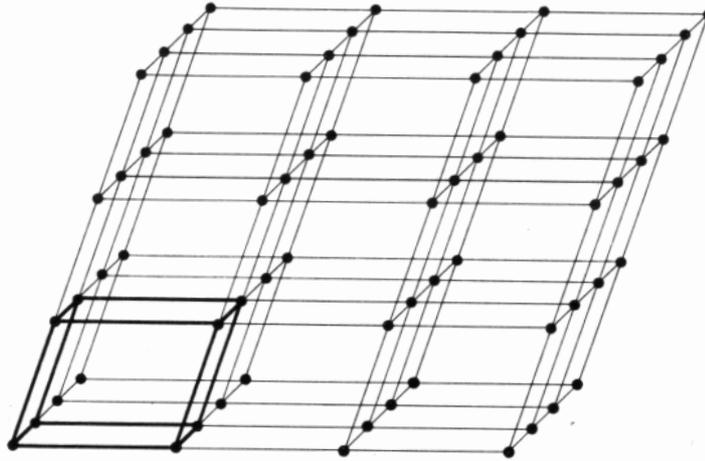


Figura 2.1: Representação de um cristal por uma rede de pontos (CULLITY, 1978).

Uma célula unitária é descrita por três vetores (**a**, **b** e **c**), denominados de *eixos cristalográficos*. Eles podem ser descritos em termos de seus comprimentos axiais (*a*, *b*, *c*) e pelos ângulos interaxiais (α , β , γ). Esses comprimentos e ângulos formam os *parâmetros de rede* de uma estrutura cristalina (Figura 2.2).

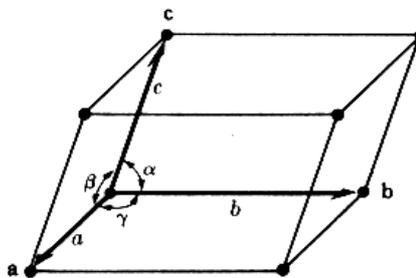


Figura 2.2: Representação dos parâmetros de rede de uma célula unitária (CULLITY, 1978).

A repetição sucessiva dos vetores **a**, **b** e **c**, forma um conjunto de pontos na rede (Figura 2.1), repetidos a intervalos regulares ao longo de qualquer linha que se escolha para desenhar na rede.

Há diferentes possíveis combinações de *a*, *b* e *c*, com α , β e γ , cada um dos quais representa um distinto sistema cristalino (CALLISTER, 1991). Ao todo, são encontrados sete tipos de sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico,

romboédrico (ou trigonal), hexagonal, monoclínico e triclínico. Esses são diferenciados pelos seis parâmetros de rede: os que definem o comprimento dos eixos a , b e c ; e os ângulos α , β e γ ; que correspondem à posição dos eixos (CULLITY, 1978). Um exemplo é a célula unitária do NaCl que tem simetria cúbica, onde $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ e $a = b = c = 5,64\text{Å}$. Os sete tipos de simetria estão representados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Sistemas cristalinos (CULLITY, 1978).

sistema	parâmetros de rede	exemplos
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO ₂
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S rômboico
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	S monoclínico
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma \neq 120^\circ$	calcita
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	ZnO
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	caulinita

No entanto, novos sistemas cristalinos podem ser formados se for colocado, por exemplo, um ponto no centro de cada célula ou no centro de cada face. O cristalógrafo francês Bravais trabalhou neste problema e em 1848 demonstrou que existem 14 possíveis sistemas cristalinos, sendo denominadas posteriormente de *redes de Bravais* (Figura 2.3).

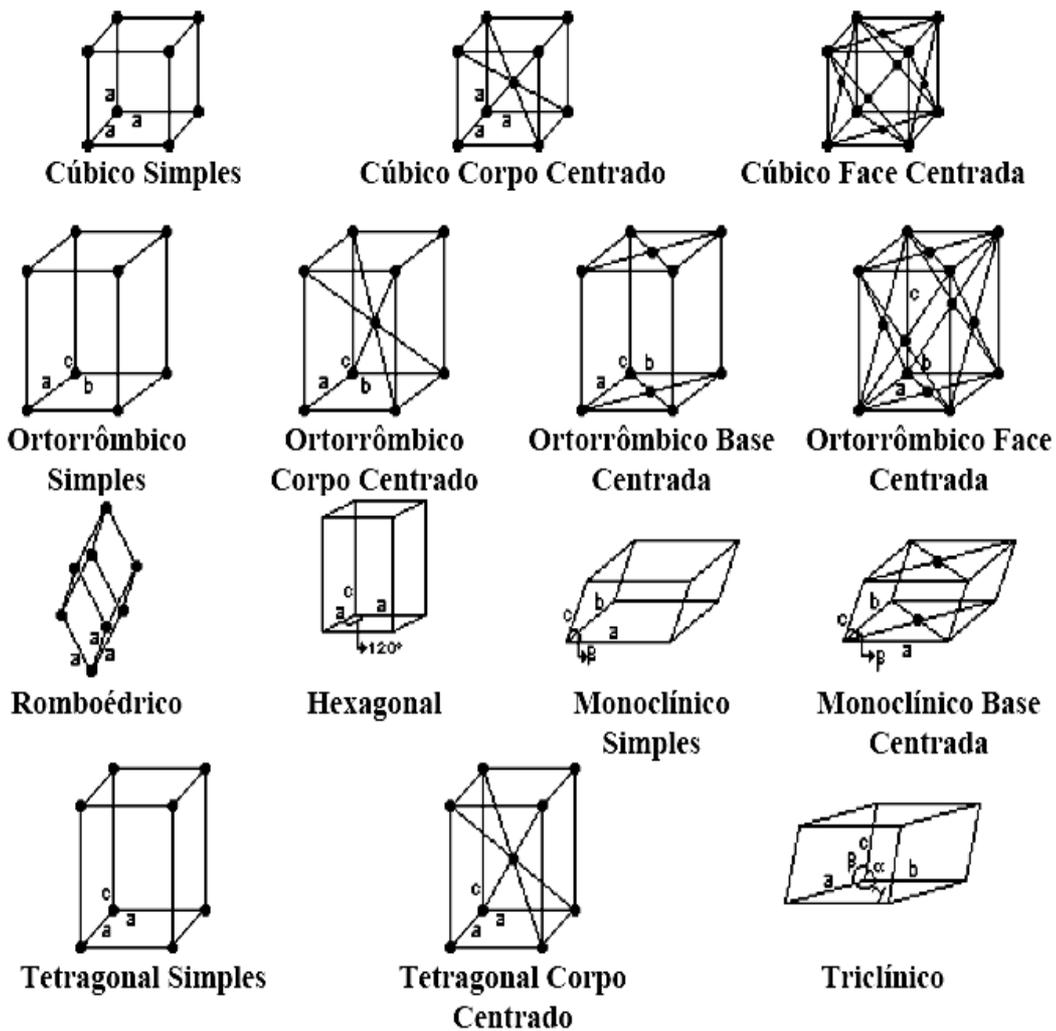


Figura 2.3: Representação das 14 redes de Bravais (CULLITY, 1978).

A estrutura cristalina tem ainda mais um tipo de caracterização, que são os planos cristalográficos, representados por suas orientações. A orientação de planos numa célula pode também ser representada com um sistema de coordenadas de três eixos, inventado pelo cristalógrafo inglês Miller, conhecido como *índices de Miller*, os quais são definidos como os espaços recíprocos que o plano faz com os eixos cristalográficos. Na maioria dos sistemas cristalinos os planos cristalográficos são especificados por três índices de Miller, representados por: (hkl) . Esses índices correspondem ao inverso do valor em que o plano corta os eixos convencionais (CASTRO, 2006).

A Figura 2.4 mostra um exemplo de um plano representado por seus *índices de Miller*. Uma célula unitária formada pelos eixos a, b e c, é cortada por um plano infinitesimal no eixo c em $\frac{1}{2}$, cortando o cristal em dois paralelepípedos iguais. Escrevendo os *índices de Miller*, temos: $h = 1/a = 1/\infty = 0$; $k = 1/b = 1/\infty = 0$; $l = 1/c = 1 / \frac{1}{2} = 2$. Desta maneira, o plano será o (002) (GUINIER, 1963, AZÁROF, 1968). A Figura 2.5, mostra algumas representações de planos para uma melhor compreensão.

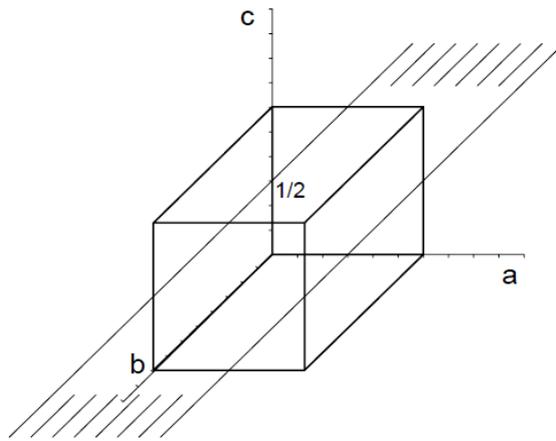


Figura 2.4: Exemplo de uma célula unitária (002) (CASTRO, 2006).

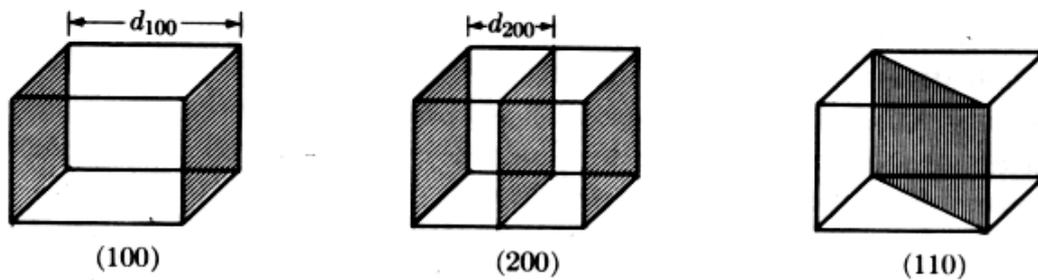


Figura 2.5: Alguns exemplos de planos cristalinicos e seus *índices de Miller* (CULLITY, 1978).

2.1.3 Difração de Raios X em Materiais Cristalinos e a Lei de Bragg

A base de toda compreensão do fenômeno de difração de raios X em materiais cristalinos e a lei de Bragg é a análise das relações de fase entre as ondas espalhadas. Essa análise se concentra na observação da diferença de caminho entre ondas, medida em comprimentos de onda, como explicado a seguir.

A Figura 2.6 mostra planos de um cristal (A, B, C, ...) com seus átomos dispostos periodicamente, espaçados a uma distância d' . Suponha um feixe de raios X perfeitamente paralelo, monocromático de comprimento de onda λ , incide sobre este cristal, descrevendo um ângulo θ em relação ao plano cristalino.

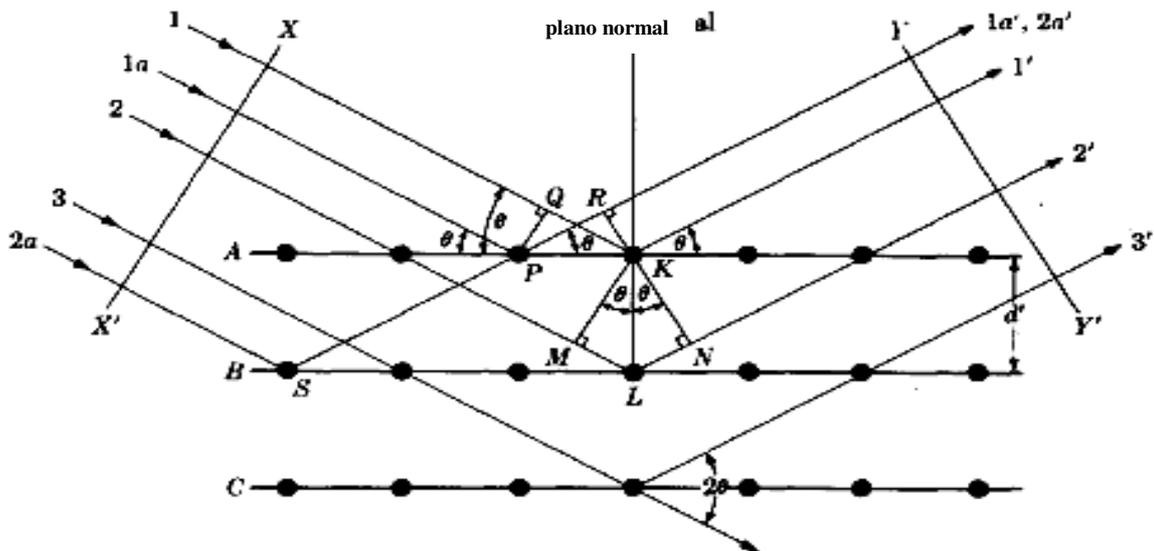


Figura 2.6: Representação da difração de raios X por um cristal (CULLITY, 1978).

Os raios incidentes 1 e 1a atingem os átomos K e P respectivamente no plano A e tornam-se os feixes espalhados 1' e 1a'. Estes feixes dispersos estarão completamente em fase, já que a diferença de caminho percorrido entre as frentes de onda XX' e YY' for igual a

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (1)$$

Este fato será aceito para todos os raios espalhados, por átomos do primeiro plano, que estejam em uma direção paralela a 1'. Sendo assim, os feixes estarão em fase

e contribuirão construtivamente ao feixe difratado. Isto poderá ser observado em todos outros os planos separadamente, encontrando sempre a condição de um reforço dos raios espalhados por átomos no mesmo plano ou até em planos diferentes.

Um exemplo de reforço de feixes dispersos oriundos de planos diferentes, pode ser visto pelos raios 1 e 2. Esses, são espalhados (1' e 2') por átomos K e L, respectivamente, e a diferença de caminho para os raios 1K1' e 2L2' será

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (2)$$

Note-se que os raios espalhados por S e P estarão sobrepostos, visto que não haverá diferença de caminho para esses raios. O mesmo é válido para P e K.

Os raios espalhados 1' e 2' estarão completamente em fase, se esta diferença de caminho for igual a um número n inteiro de comprimentos de onda, ou se

$$n \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (3)$$

Esta relação (Equação 3) é conhecida como a lei de Bragg. Foi formulada por W. L. Bragg e afirma que essa - equação 3 - é a condição essencial para ocorrer a difração. O n é chamado de *ordem de reflexão*, que pode assumir qualquer valor inteiro de acordo com $\sin \theta$ e é igual ao número de comprimentos de onda presente na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes.

Portanto, para valores fixos de λ e d' , podem existir vários ângulos de incidência ($\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$) nos quais a difração pode ocorrer, correspondendo a $n = 1, 2, 3$. Os feixes espalhados por todos os átomos em todos os planos que estão, completamente em fase, reforçam-se mutuamente (interferência construtiva de ondas) para formar um feixe difratado na direção mostrada. Existem, porém, feixes espalhados em outras direções que estão fora de fase e, desta maneira, se anulam mutuamente (interferência destrutiva). Por exemplo, numa reflexão de primeira ordem ($n = 1$), os raios espalhados 1' e 2' da Figura 2.6 difeririam em relação a fase por um comprimento de onda, já os raios 1' e 3' por dois comprimentos de onda, os raios 1' e 4' por três comprimentos de onda, e assim por diante através dos planos do cristal. Podem, ainda, ocorrer diferenças

de fase intermediárias, resultando num reforço parcial, ou seja, a onda resultante irá ter uma amplitude também intermediária (CULLITY, 1978).

Para concluir, difração de raios X é um fenômeno de espalhamento desses, devido à cooperação de um grande número de átomos organizados periodicamente em planos, com relações de fase entre eles. Relações tais que a interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de dispersão, mas, em alguns sentidos a interferência construtiva ocorre e raios difratados são formados.

2.1.4 A Lei de Bragg

Embora θ seja o *ângulo de Bragg*, o 2θ é conhecido como o *ângulo de difração* (ângulo entre o feixe difratado e o incidente), e é esse ângulo, ao invés de θ , que geralmente é medido experimentalmente (Figura 2.7). Outra observação importante é que o feixe incidente, normal ao plano de reflexão, e o feixe difratado são sempre coplanares.

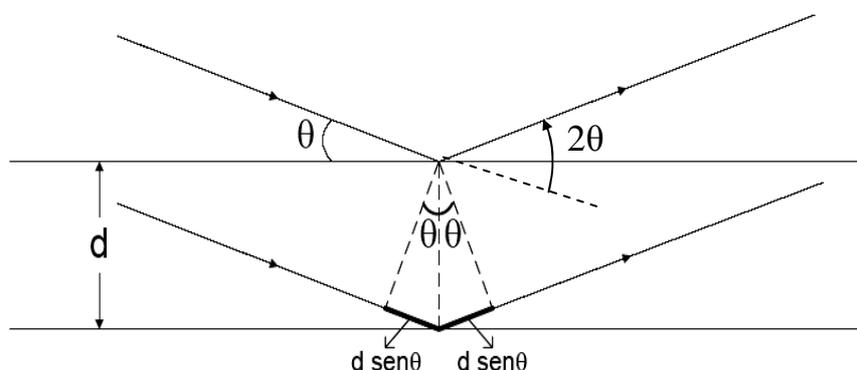


Figura 2.7: Representação da interpretação da lei de Bragg (CASTRO, 2006).

A lei de Bragg ($n \lambda = 2 d' \sin \theta$), para efeitos de conveniência, pode ser escrita da forma

$$n \lambda = 2 d' \sin \theta \quad (4)$$

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (5)$$

ou seja, considerando $d=d'/n$ e $n=1$. Isso, torna possível considerar a reflexão de qualquer ordem como reflexão de primeira ordem a partir dos planos, real ou fictício, espaçados de uma distância $1/n$ do espaçamento anterior (CULLITY, 1978).

Uma observação importante a ser dada é a de que na difração de raios X, o valor mínimo de n é 1. Portanto, o comprimento de onda λ deve ser menor do que $2d'$, para qualquer ângulo observável 2θ .

A difração de raios X requer uma relação entre o comprimento de onda da radiação e a distância interplanar observada em 2θ , e essa relação exige que ambos sejam de mesma ordem de grandeza. Um exemplo contrário a isso pode ser observada na radiação ultravioleta. Seu comprimento de onda é cerca de 500\AA , desta maneira, não poderia ser difratada pelo cristal.

Embora a lei de Bragg tenha sido formulada para explicar a difração de raios X por cristais, o fenômeno de difração tem sido desenvolvido para estudar a estrutura de outros materiais, como os não cristalinos. A Equação 5, portanto, foi a expressão utilizada ao longo deste trabalho.

2.1.5 Difração de Raios X em Condições Não Ideais

Em condições ideais, todos os raios espalhados obedeceriam à lei de Bragg e os seus ângulos de dispersão seriam os *ângulos de Bragg* θ_B . Como mostrado na Figura 2.8, os raios A, D, . . . , M, fazem exatamente este ângulo θ_B , com os planos refletivos. Assim, pela análise de diferença de fase, é possível dizer que o raio difratado D', por exemplo, de origem no *plano 1* está um comprimento de onda fora de fase com os raios também difratados A'; e o raio M' estará m comprimentos de onda fora de fase com um A'.

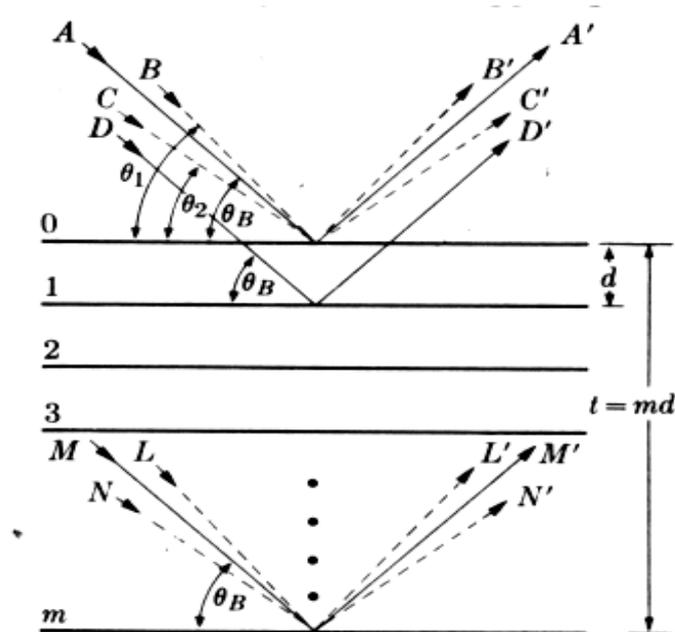


Figura 2.8: Representação do efeito da difração em um cristal (CULLITY, 1978).

Se, para que os raios difratados estejam em fase num ângulo de difração $2\theta_B$, é necessário que a diferença de caminho entre o primeiro plano e o analisado seja um número inteiro do comprimento de onda, pode-se afirmar que os raios A' , D' , ..., M' somam-se e produzem um feixe difratado de máxima amplitude, i.e., de máxima intensidade (proporcional ao quadrado da amplitude), como mostrado na Figura 2.9.

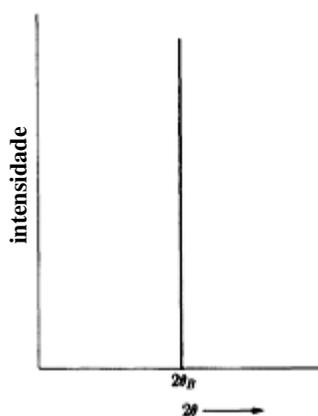


Figura 2.9: Representação da difração ocorrendo exatamente no ângulo de Bragg (em condições ideais) (CULLITY, 1978).

Nas condições ideais explicadas anteriormente, foi considerado que as interferências destrutivas foram todas nulas. Numa análise experimental ou real, as condições são quase sempre não ideais, portanto, haverá interferências destrutivas incompletas, ou seja, a diferença de caminho entre os raios espalhados por dois primeiros planos só irão se diferenciar ligeiramente de um número inteiro de comprimentos de onda. Isto irá ocorrer em ângulos de Bragg que estarão ligeiramente diferentes de θ_B .

Seja o raio incidente B, que faz com o plano 0 um ângulo θ_1 (ligeiramente maior que θ_B). O seu raio espalhado é representado por B', que está $m+1$ comprimentos de onda fora de fase com L' (proveniente da difração do raio incidente L pelo m-ésimo plano). Portanto, B' e L' se cancelam e a intensidade do feixe difratado num ângulo $2\theta_1$ é zero. O mesmo pode-se concluir para um ângulo $2\theta_2$ onde θ_2 é tal que o raio N' proveniente do m-ésimo plano, é $m-1$ comprimentos de onda fora de fase com o raio C' proveniente do plano da superfície.

Porém, os ângulos entre θ_1 e θ_B ou θ_2 e θ_B , são os que produzirão intensidades entre a mínima e a máxima, pois os raios difratados terão interferências intermediárias (Figura 2.10). Assim, as intensidades difratadas em ângulos próximos de $2\theta_B$, mas maiores do que $2\theta_1$ ou menores do que $2\theta_2$, não serão zero, mas sim, terão um valor intermediário entre zero e a intensidade máxima do feixe difratado num ângulo $2\theta_B$.

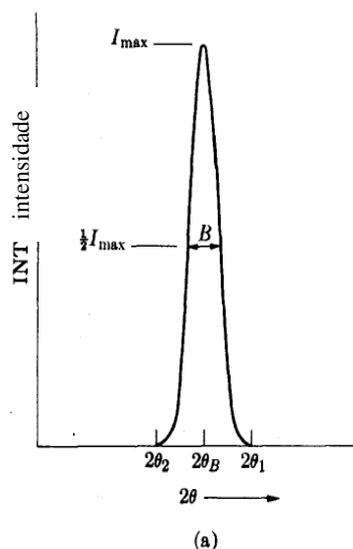


Figura 2.10: Curva de intensidade difratada versus 2θ (a) intensidades intermediárias (CULLITY, 1978).

2.1.6 Difração de Raios X em Materiais Amorfos

As estruturas dos sólidos amorfos são caracterizadas por pouca ou nenhuma periodicidade. No entanto, apresentam certa tendência para "ordem" somente no sentido de que os átomos mostram uma preferência estatística para uma particular distância interatômica.

A equação de Bragg é deduzida considerando-se o espaçamento interplanar uniforme. Se os arranjos de átomos planos ou os espaçamentos entre os planos paralelos tornam-se irregulares, os padrões de difração não serão bem definidos. É o que ocorre nos líquidos e materiais amorfos (vidro, borracha, polietileno, etc) (FILGUEIRAS, 2006). No caso de materiais amorfos, os padrões de difração não produzem picos estreitos como nos materiais cristalinos (Figura 2.11(a)), e sim, poucos máximos largos (Figura 2.11(b)), pois os arranjos dos átomos são irregulares (BARROSO, *et al.*, 2000).

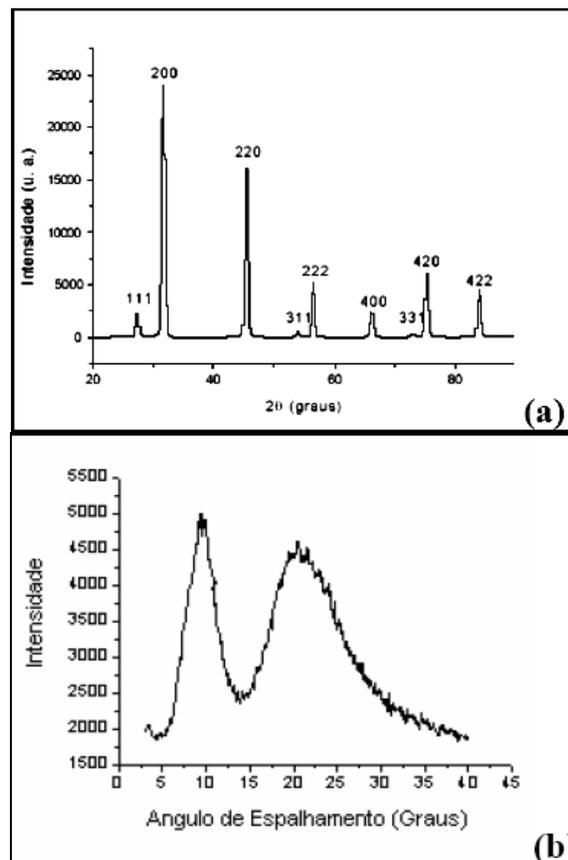


Figura 2.11: Perfil de difração: (a) material cristalino e (b) material amorfo.

2.2 Ligante Asfáltico

O ligante asfáltico largamente utilizados em pavimentação é um ligante betuminoso que provém do processo de destilação do petróleo (Figura 2.12). No Brasil, utiliza-se a denominação CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) para designar esse produto que é sólido a temperaturas baixas, semi-sólido ou pastoso (viscoelático) a temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (BERNUCCI *et al.*, 2006).

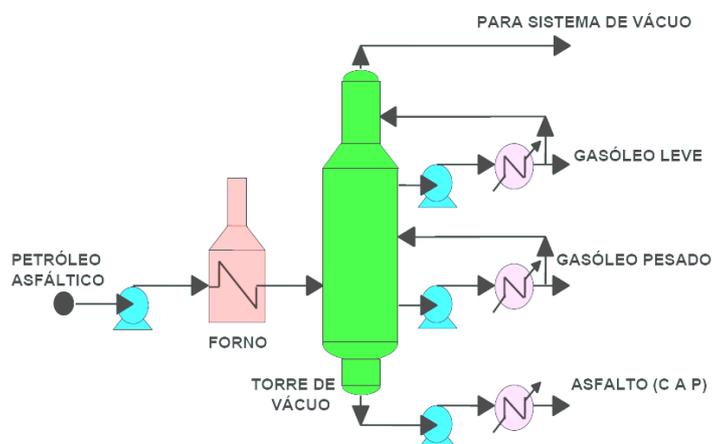


Figura 2.12: Representação simplificada do processo de destilação do petróleo (BERNUCCI *et al.*, 2006).

2.2.1 Composição Química

O ligante asfáltico compõe-se de misturas complexas de hidrocarbonetos (90% a 95%) com massa molar e estrutura química diferentes. A outra parte (5% a 10%) de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) (LEITE, 1999). Uma das complexidades de estudar este material é por sua variedade em relação a seus componentes. A composição química pode variar devido a quatro fatores: a fonte de petróleo, tipo de fracionamento a que se submete, modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem e em serviço.

O asfalto pode ser fracionado em quatro tipos de compostos, normalizado pela ASTM D 4124-01: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos.

Porém, pode também receber outro tipo de fracionamento, utilizado na Europa, conhecido como SARA: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (LEITE, 1999; SHELL, 2003). Essas frações, no entanto, diferem quanto à proporção. Ela pode variar de acordo com o óleo de origem e com o processo de produção e posteriormente com a aplicação nas obras (variando ao longo do tempo) (BERNUCCI *et al.*, 2006).

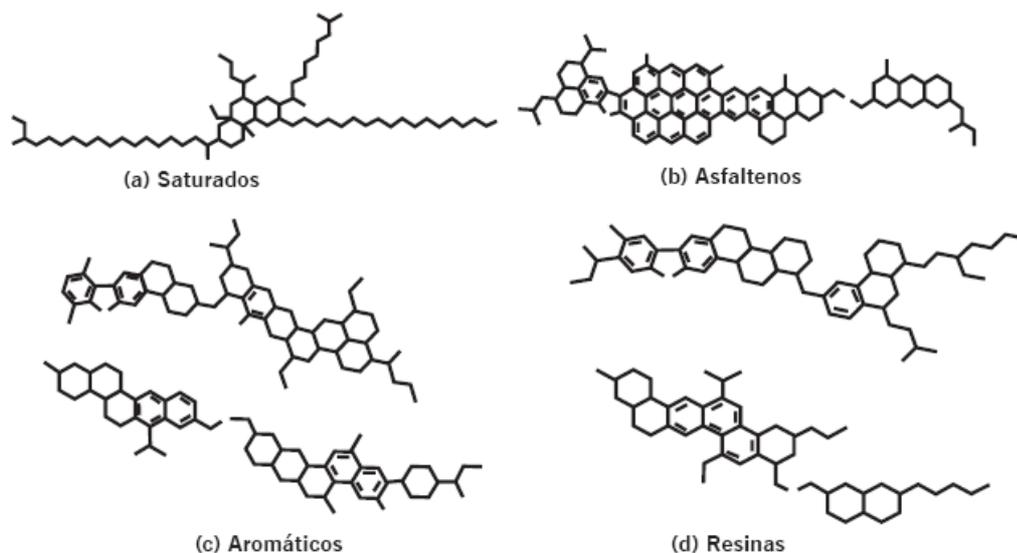


Figura 2.13: Representação esquemática das moléculas dos componentes dos asfaltos: as frações SARA (BERNUCCI *et al.*, 2006).

O CAP também pode ser representado pelo modelo de Yen, ou conhecido como modelo de micelas (YEN, 1991). Este modelo considera o asfalto uma dispersão coloidal (Figura 2.14) de asfaltenos em um meio denominado de maltenos (óleos saturados e óleos aromáticos) (GILDLER, 1965). Os asfaltenos são envoltos por resinas que são como micelas (grupos polares). Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (LEITE, 1999; HUNTER, 2000; BERNUCCI *et al.*, 2006).

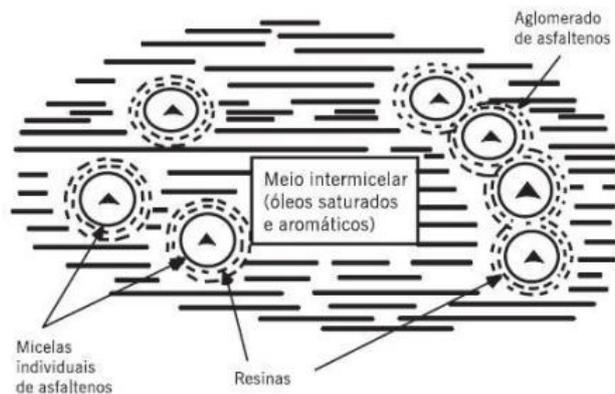


Figura 2.14: Modelo de micelas de YEN (1991).

A composição química, por fim, influencia no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas (ligante + agregados), mas sua maior influência será nos processos de incorporação de agentes modificadores, tais como polímeros ((BERNUCCI *et al.*, 2006).

2.2.2 Frações

O asfalto é um derivado do petróleo e é obtido a partir de processos de destilação. Por sua vez, derivados do petróleo podem também sofrer processos de separação de seus componentes por meio de destilação. O processo ocorre numa torre de fracionamento, sob pressão atmosférica (Figura 2.15).



Figura 2.15: Processo de destilação do petróleo (SANTOS, 2001).

A destilação faz a separação por grupos de componentes de acordo com o ponto de ebulição de cada um. Este conjunto de componentes misturados numa única faixa de destilação recebe o nome de fração. As frações se classificam das mais leves (no topo da torre) às mais pesadas (resíduo). Primeiramente, na torre de fracionamento atmosférico, as frações mais leves são recolhidas na forma gasosa, do topo da torre de fracionamento atmosférico. As frações intermediárias condensam no meio da torre (naftas, gasolinas, querosene e óleo diesel). Uma fração pesada, de alto ponto de ebulição, não chega a evaporar e é retirada no fundo da torre de fracionamento (resíduo atmosférico) (Figura 2.15). Esta fração residual da torre de fracionamento atmosférica é rica em compostos pesados, que por meio de destilação a vácuo pode-se separar em outras frações pesadas denominadas de gasóleos. Estas frações, de acordo com o ponto de ebulição formam quatro importantes matérias-primas para óleos lubrificantes (SANTOS, 2001):

- a) Spindle
- b) Neutro Leve
- c) Neutro Médio
- d) Neutro Pesado

Do Spindle para o Neutro Pesado, os valores de viscosidade, densidade, faixa de destilação e ponto de fulgor sofrem um aumento. No fundo da torre de fracionamento a vácuo fica o produto que não pode ser destilado, denominado de resíduo de vácuo.

A fração residual da unidade de vácuo é enviada para um processo de desasfaltação (extração a propano) para retirada do componente asfalteno, obtendo como produto o óleo desasfaltado (DAO) e o resíduo de desasfaltação. O DAO juntamente com o Spindle, Neutro Leve, Médio e Pesado são conduzidos a uma desaromatização para eliminação de uma parte dos componentes aromáticos, ajustando assim, o índice de viscosidade.

A desaromatização é um processo de separação física onde o extrato aromático é separado do refinado (óleo). Após esta etapa, as frações de refinado (óleo) são levadas para a desparafinação para acertar a fluidez. Neste processo de separação por solvente obtém-se a parafina oleosa que passará para a etapa de desoleificação, e o óleo desparafinado seguirá para o hidrocabamento (SANTOS, 2001).

Por fim, a fração mais pesada do CAP é a de asfalteno. São compostos de alto peso molecular, apresentam grande número de poliaromáticos condensados (ligados). Sua estrutura hipotética sempre apresenta moléculas extremamente complexas, como se pode verificar na Figura 2.16 (GONZÁLEZ *et al.*, 1987, GOODRICH, 1986, MARTIN, 2007).



Figura 2.16: Representação da estrutura hipotética de um asfalteno (MARTIN, 2007).

2.2.3 Ligantes Asfálticos Modificados

Ligantes asfálticos são denominados de modificados ao serem misturados com aditivos, tendo como objetivo melhor desempenho dos mesmos. Muitos tipos de aditivos podem ser utilizados como modificadores de ligantes (copolímeros SBS, EVA, Elvaloy e parafina Sasobit) para torná-los mais resistentes a deformações e trincas (LEITE & BITTENCOURT, 2004).

Polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular formados pela repetição de pequenas e simples unidades químicas denominadas de monômeros, ligadas covalentemente. Eles melhoram o comportamento elástico do asfalto e o torna mais resistente ao envelhecimento oxidativo que ocorre naturalmente durante toda a vida útil do pavimento (FERNANDES *et al.*, 2008).

O asfalto modificado tem uma morfologia bifásica onde nas composições de baixa concentração de aditivos existe uma matriz contínua de asfalto na qual o aditivo se encontra disperso e em concentrações de aditivo elevadas, se produz uma inversão de

fases no qual o asfalto se encontrará disperso no aditivo. Desta maneira, podem ocorrer mudanças nas propriedades do ligante asfáltico devido a esta composição de fases e as interações existentes entre as moléculas (FERNANDES *et al.*, 2008).

2.2.3.1 Ligante Asfáltico Modificados por Sasobit

Sasobit é composto de parafinas sintéticas que apresentam baixa viscosidade, alta estabilidade térmica e faixa de fusão, entre 60 e 120°C. Em termos de peso molecular, tem aproximadamente o mesmo peso que as parafinas do betume, mas menor que os copolímeros empregados como modificadores de asfalto (SBS e EVA) (LEITE *et al.*, 2004). A Sasobit é capaz de se dissolver instantaneamente no asfalto quente a temperaturas acima de 120°C, permanecendo assim por longos períodos de estocagem (NAIDOO, 2002; LEITE & BITTENCOURT, 2004).

O ligante asfáltico modificado por Sasobit apresenta mudanças em seu comportamento reológico, como maior elasticidade, melhoria na susceptibilidade térmica, redução na penetração e aumento do ponto de amolecimento. O comportamento da Sasobit no ligante depende da composição química do mesmo. As propriedades reológicas do asfalto modificado são dependentes de atrações moleculares da Sasobit com as moléculas do CAP (LEITE & BITTENCOURT, 2004).

A presença da Sasobit no ligante faz com que o processo de envelhecimento seja atenuado e o fenômeno de enrijecimento (um fator de envelhecimento) do ligante é proporcional a quantidade da parafina no asfalto. Acredita-se que Sasobit interfira na absorção de oxigênio durante o envelhecimento, diminuindo o endurecimento do ligante (LEITE & BITTENCOURT, 2004). A Sasobit pode agir na redução da absorção de oxigênio nas temperaturas de estocagem, manuseio e mistura, reduzindo o envelhecimento das amostras (NAIDOO, 2002; LEITE & BITTENCOURT, 2004).

2.2.3.2 Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros

Os polímeros atuam como modificador do ligante asfáltico principalmente em sua reologia devido a interações polímero-asfalto que podem ocorrer e por ser um componente de alto peso molecular (JIN *et al.*, 2002). Ocorre uma melhora nas propriedades viscoelásticas, proporcionando maior estabilidade ao material do revestimento (GONZALEZ *et al.*, 2004).

Os ligantes asfálticos modificados são obtidos pela incorporação de polímeros por meio de mistura mecânica ou por reação química, e as características finais dependem do tipo e teor do polímero e do asfalto utilizado, bem como do processo de fabricação da mistura (compatibilidade asfalto-polímero). A modificação do ligante só ocorre efetivamente quando há alteração de propriedades originada numa reação química entre o ligante asfáltico e o agente modificante (MORILHA, 2004).

Asfaltos modificados por polímeros formam sistemas multifásicos os quais usualmente contém uma fase rica em polímeros e outra rica em asfaltenos não absorvidos pelo polímero. Os polímeros que tem sido muito empregados nos últimos anos (TOMÉ *et al.*, 2005) para modificação de ligante asfáltico, e estudados nesta pesquisa, são: SBS (copolímero de estireno e butadieno) e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) (ALENCAR *et al.*, 2006) e o terpolímero Elvaloy.

2.2.3.2.1 SBS (estireno-butadieno-estireno)

Normalmente denominado elastômero termoplástico, o SBS (estireno-butadieno-estireno) é misturado ao ligante asfáltico e desta interação ocorre uma absorção de malteno pela fração elastomérica, podendo aumentar até nove vezes o seu volume inicial (AIREY, 2003). Para uma concentração adequada de SBS, normalmente entre 3 e 5% , forma-se através da matriz asfáltica, uma rede polimérica que modifica significativamente as propriedades do asfalto (FERNANDES *et al.*, 2004) .

Um dos objetivos de inserir o SBS no ligante asfáltico é de retardar os efeitos do envelhecimento a que estão sujeitos durante o tempo de usinagem e serviço (LUCENA, 2003). Vários estudos (ISACSSON *et al.*, 1997, LEITE, 1999, WEN *et al.*, 2002, COSTA, 2002, LUCENA *et al.*, 2003, MASSON *et al.*, 2005, LUCENA 2005,

BRINGEL, 2006) tem demonstrado que adição do copolímero em ligantes asfálticos melhora suas propriedades físicas e mecânicas.

A morfologia da mistura pode variar de acordo com a origem do asfalto e do polímero. Pode haver três tipos de mistura: uma fase contínua de asfalto com partículas de SBS dispersas, uma fase contínua de polímero com glóbulos de asfalto dispersos, ou duas fases contínuas entrelaçadas (YILDIRIM, 2007).

Quanto ao comportamento do ligante modificado por SBS em relação ao envelhecimento, LUCENA (2003) verificou a quantidade (%) de carbonos aromáticos (CA) do CAP puro e modificado com SBS após teste de envelhecimento em laboratório, e concluiu que a diferença da % de CA para o CAP modificado com SBS foi superior a do CAP puro. Isso foi atribuído à oxidação por parte do polímero. A diminuição de CA's que ocorre no processo de envelhecimento foi atribuída à oxidação de moléculas aromáticas que resultam em reações de abertura dos anéis aromáticos, que são refletidas através da liberação de voláteis durante o envelhecimento.

O envelhecimento sob radiação ultravioleta (UV) diminui progressivamente o peso molecular de SBS, fato que pode estar ligado à cisão da estrutura molecular do copolímero, por ocasião do envelhecimento, o que forma subestruturas de baixo peso molecular. Isso ocorre sem aumento do teor de asfaltenos, pois a presença do polímero inibe a formação de aglomerados de asfaltenos também durante o envelhecimento (BROWN & AIREY, 1998). Os raios UV (um fator de envelhecimento) são importantes durante as primeiras horas de envelhecimento do ligante puro e também dos modificados por SBS, independente da estrutura do copolímero modificador (SILVA, 2005).

A principal indicação parcial de degradação do polímero é o decréscimo dos valores de ponto de amolecimento após envelhecimento em laboratório. Estes valores representam a soma algébrica do aumento devido à oxidação do ligante asfáltico e da diminuição devido a degradação do polímero (ZANZOTTO *et al.*, 1989; LEITE, 1999).

2.2.3.2.2 EVA (etileno-acetato de vinila)

O copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) pode ser caracterizado como um termoplástico, muito semelhante ao polietileno de baixa densidade, apresentando também propriedades de elastômero (BRULE *et al.*, 1993). Este polímero é considerado em literaturas como um excelente modificador do ligante asfáltico (BRINGEL *et al.*, 2005, ALENCAR *et al.*, 2006, ALENCAR *et al.*, 2007). Suas maiores vantagens são a resistência a flexão e estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável (LEITE, 1999).

Devido a sua natureza alifática, o EVA se solubiliza nas frações saturadas do asfalto, em virtude da existência de sequências etilênicas de elevado peso molecular, modificando o escoamento do material (LUCENA, 2005).

Um estudo realizou a observação da susceptibilidade relativa à temperatura de misturas asfálticas, medida através da energia de ativação de fluxo e mostrou que as misturas contendo EVA se degradam menos do que aquelas que continham SBS, provavelmente devido à facilidade de oxidação das duplas ligações butadiênicas presentes no SBS (BRINGEL, 2005).

2.2.3.2.3 Elvaloy

O Elvaloy é um terpolímero elastomérico reativo que apresenta uma composição diferente dos elastômeros formados por blocos de estireno (butadieno). É um polímero formado por três monômeros diferentes, sendo eles: a coluna de etileno, o n-butil acrilato e o glicidimetacrilato (TOMÉ, 2005).

A modificação do ligante com o Elvaloy (terpolímero) caracteriza-se pela reação do grupamento epoxi do terpolímero com grupamento carboxílico dos asfaltenos, assegurando melhor compatibilidade e elasticidade no produto final (LEITE, 1999).

Este polímero pode reagir quimicamente com os asfaltenos do asfalto para formar um composto inseparável. A molécula de asfaltenos possui mais de um grupo carboxila formando uma rede química. O terpolímero Elvaloy reage quimicamente com este grupo carboxila formando um éster aromático (POLACCO *et al.*, 2004; TOMÉ, 2005).

2.3 O Fenômeno do Envelhecimento do Ligante Asfáltico

2.3.1 Fatores Químicos e Reológicos Sobre o Envelhecimento do Ligante Asfáltico

Segundo PETERSEN *et al.* (1993), as três principais causas do envelhecimento do ligante asfáltico seriam: perda de componentes oleosos por volatilização (evaporação de componentes voláteis, a qual depende da temperatura e condição de exposição); mudanças na composição por reação com o oxigênio atmosférico e efeitos tixotrópicos (mudança de viscosidade). Já EDWARDS *et al.* (2005) e WHITEOAK (1990) acreditam que o betume (ou asfalto), como outras substâncias orgânicas, é afetado pela presença de oxigênio, pela radiação ultravioleta e por variações de temperatura.

O grau de oxidação depende da temperatura, superfície, tempo de exposição e da espessura da película de ligante asfáltico (WHITEOAK, 1990). No processo de oxidação, o ligante asfáltico entra em contato com o ar e oxida-se lentamente. Grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alto peso molecular e com isso ocorre um aumento na viscosidade do asfalto (TONIAL, 2001). A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem, em relação às frações SARA: asfaltenos > resinas > aromáticos > saturados.

Ainda em relação às frações SARA, o processo de envelhecimento desencadeia, devido a reações químicas, uma diminuição do teor de aromáticos, que se transforma em resina, que por sua vez em parte se transforma em asfaltenos (TONIAL, 2001). Ao final do processo tem-se uma pequena ou nenhuma variação do teor de saturados e resinas, uma diminuição do teor de aromáticos e um aumento no teor de asfaltenos (BRINGEL, 2007).

Quanto à radiação ultravioleta (UV) do Sol, segundo alguns pesquisadores (KNOTEUS, 1973, GLITAS, 1988, SILVA, 2004), é um fator também importante no envelhecimento do ligante asfáltico. A radiação solar penetra numa camada superficial do revestimento e desencadeia reações radiculares *in situ*, formando uma fina camada bastante oxidada na superfície da amostra (SILVA 2005). Essa camada torna-se impermeável ao oxigênio do ar, impedindo que esse penetre numa parte mais interna do asfalto. Este fato pode levar certa dificuldade de análise do envelhecimento em amostras de asfalto como um todo. Porém esta película, quando frágil, pode fissurar e permitir a

passagem de O₂, que volta a facilitar a oxidação no seu interior (SILVA, 2005). Segundo CAMPBELL *et al.* (1964), a radiação UV penetra apenas em 10µm (0,01mm) da superfície do ligante asfáltico, contribuindo para a formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos.

A interação de radiação solar no ligante asfáltico desencadeia um processo fotoquímico, envolvendo inicialmente a excitação de elétrons, dos átomos que compõem o ligante, em níveis superiores de energia. Esses, ao retornarem ao seu nível fundamental, liberam energia suficiente para romper diretamente uma ligação química ou então iniciar a quebra de outras ligações através de um processo de foto-oxidação. Numa absorção de radiação eletromagnética por uma molécula, essa é excitada de um estado de menor energia para um estado de maior energia e a frequência de absorção é dada pela relação apresentada na Equação 6 (SILVA 2005):

$$E = h \cdot \nu \quad (6)$$

Onde: E = energia absorvida
h = constante de Planck (6,62 x 10⁻³⁴ J.s)
ν = frequência de radiação eletromagnética

No caso de radiação ultravioleta, a energia de excitação é da ordem de 150 Kcal/mol (ALLINGER, 1978).

SILVA (2005) mostrou que a radiação UV incidente em um local cujo clima é tropical é mais degradante que aquela de um local sob clima temperado, ou seja, a severidade do clima de uma determinada região depende também da temperatura local, do vento, da chuva, da umidade e da poluição do ar.

As reações relacionadas ao envelhecimento, porém, dependem da disponibilidade de oxigênio no meio, da concentração inicial de substrato, da intensidade da radiação incidida e da temperatura (GALVEZ *et al.*, 2001; SILVA 2005).

O envelhecimento do ligante asfáltico do revestimento ocorre em três etapas (Figura 2.17): a primeira, de maior impacto, ocorre na usinagem da mistura asfáltica e representa cerca de 60% do envelhecimento; a segunda, ocorre durante a estocagem, transporte, espalhamento e compactação, representando cerca de 20% do envelhecimento total; e a terceira etapa ocorre durante a vida útil do revestimento e se

dá devido à ação do meio ambiente, representando cerca de 20% do envelhecimento total sofrido pelo ligante (MORILHA, 2004). Este envelhecimento total é responsável pela alteração de suas características físicas, químicas e reológicas (TONIAL, 2001). Durante a estocagem, grande volume de ligante asfáltico é mantido a altas temperaturas por vários dias. Na usinagem, transporte e aplicação, finíssimas películas de ligante são expostas a altas temperaturas por certo período de tempo e durante a vida de serviço, esta mesma película de ligante é exposta a moderadas variações de temperatura por um longo período de tempo (MORILHA, 2004). Segundo WHITEOAK (1991), o índice de envelhecimento pode ser expresso pela relação entre a viscosidade após o envelhecimento em cada instante (η_a) e a viscosidade original do ligante (η_o), como mostrado na Figura 2.17.

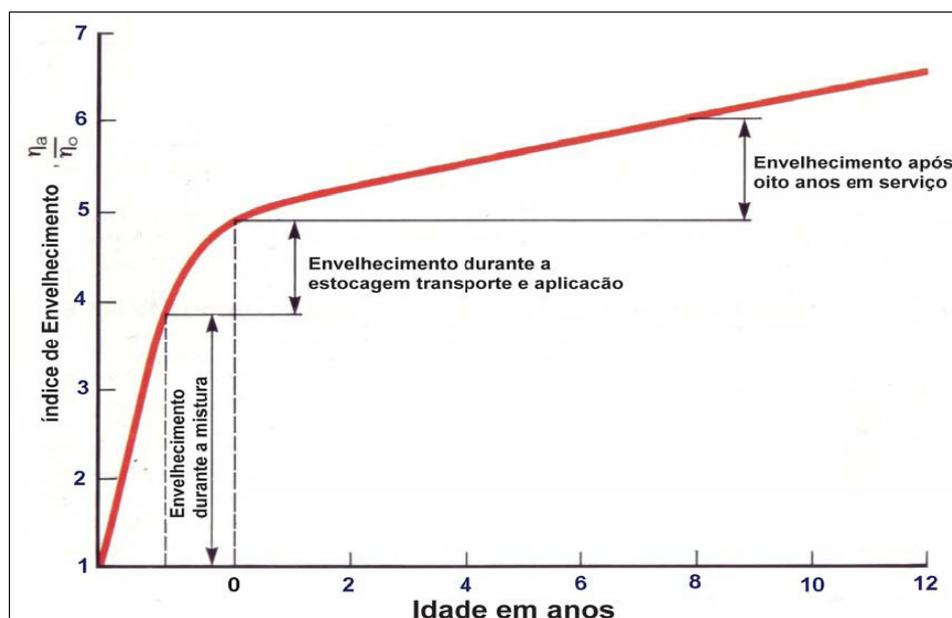


Figura 2.17: Exemplo de envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento. (WHITEOAK,1991).

As transformações físicas devido ao envelhecimento de um ligante asfáltico são representadas pelo aumento de sua consistência, ou seja, aumento da viscosidade associado à uma diminuição da penetração e aumento do ponto de amolecimento, com perda de suas características aglutinantes (WHITEOAK, 1990; PINTO, 1991; MORILHA, 2004).

2.3.2 Técnicas de Envelhecimento em Laboratório

2.3.2.1 RTFOT (Rolling Thin Film Over Test) - Aquecimento em Película Delgada Rolada

O RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) representa um ensaio de simulação de envelhecimento do asfalto por aquecimento em película delgada rolada. De acordo com ASTM D2872, simula o envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura (LEITE, 1999). Desta maneira, tende a simular a oxidação e evaporação durante a produção e execução da mistura asfáltica. O ensaio é feito colocando-se uma quantidade específica de cimento asfáltico (35g) num cilindro de vidro, que gira dentro de uma estufa a 163°C. Por intermédio de um orifício aberto no cilindro, uma corrente de ar atinge o cimento asfáltico a cada rotação da placa rotativa com os cilindros, durante 85 minutos (LIMA, 2003).

Este método de teste tem o intuito de proporcionar mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150°C, verificadas por variações nas medidas reológicas. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade do asfalto (LIMA, 2003).

2.3.2.2 PAV (Pressure Aging Vessel) - Estufa de Vaso Pressurizado

O PAV (*Pressure Aging Vessel*) simula, de acordo com a norma ASTM D6521, o envelhecimento do ligante durante a vida em serviço da mistura (ocorrido de 5 a 10 anos), e é feito após o processo RTFOT, colocando-se o resíduo do RTFOT num vaso à alta pressão e temperatura por 20 horas (MIGLIORE *et al.*, 1998). Este vaso opera a pressão de 2.070 kPa e temperaturas de 90°, 100° e 110°C (LIMA, 2003). O ensaio PAV é realizado posteriormente ao RTFOT, para considerar o envelhecimento do asfalto durante a usinagem, antes de ser colocado em campo.

2.4 Métodos Estatísticos

A Estatística é um termo que se refere a um conjunto de procedimentos matemáticos no intuito de organizar, resumir e interpretar informações a partir de dados (GRAVETTER *et al.*, 1995). Além de permitir obter conclusões a partir dos dados, exprime também o grau de confiança que se pode ter nessas conclusões. É precisamente nesta particularidade, que se manifesta toda a potencialidade da Estatística.

Nem sempre é possível compreender o significado dos dados disponíveis por simples inspeção de seus valores numéricos. Entretanto, o sucesso da decisão dependerá da habilidade em compreender as informações contidas nesses dados. Portanto, são necessários de métodos que permitam extrair dos dados as informações necessárias para compreender o que representam. Como um procedimento de tomada de decisões, a estatística tem uma importância crescente em vários campos, por exemplo, na produção industrial, na medicina, na nutrição e biologia, na economia, na política, na psicologia, na análise de opinião pública e outras ciências sociais, na agricultura, na física, na química e na engenharia. Atualmente a estatística é uma ciência (ou método) baseada na teoria de probabilidades, cujo objetivo principal é auxiliar a tomada de decisões ou tirar conclusões em situações de incerteza, a partir de informações numéricas.

Toda análise de dados quantitativos devem iniciar com o cálculo de estatística descritiva (médias e desvios padrões) que permitem ter-se a noção do que a análise irá revelar. A estatística descritiva é um ramo da estatística que aplica várias das muitas técnicas usadas para sumarizar um conjunto de dados e suas características.

Critérios bastante utilizados para afirmar que o observado num conjunto de amostras pode ser ou não verdadeiro para toda população, são dados por testes estatísticos. Esses testes associarão à inferência determinado nível de significância ou um p-valor.

2.4.1 Inferência Estatística - Teste de Hipóteses

Inferência estatística é um ramo da Estatística que procura fazer uma observação da característica dos elementos de uma amostra e em seguida, proceder à decisão sobre a rejeição ou não de uma dada hipótese sobre o mesmo assunto (ensaio de hipótese). Na amostra (subconjunto de uma população), a grandeza correspondente a um parâmetro é designada por estatística. Deste modo, são as estatísticas que vão ser usadas na decisão de rejeitar ou não certas hipóteses sobre o mesmo parâmetro. A análise inferencial, portanto, se preocupa com a medida das estatísticas da amostra que, por sua vez, são tomadas como estimativas dos parâmetros da população (SILVESTRE, 2007).

Em outras palavras, inferência estatística é uma parte da estatística que, baseando-se em resultados obtidos da análise de uma amostra da população, procura inferir, induzir ou estimar as leis de comportamento da população a partir de resultados particulares. Porém, esse processo de generalização, que é característico do método indutivo, está associado a uma margem de incerteza (CASTANHEIRA, 2010).

Um dos problemas resolvidos pela Inferência Estatística é o de teste de uma hipótese. Isto é, a partir de determinada afirmação sobre uma população, usualmente sobre um parâmetro desta, é possível saber se os resultados de uma amostra contrariam ou não tal afirmação. Este teste é denominado de *Teste de Hipóteses* e tem objetivo de fornecer estatisticamente ferramentas necessárias para validar ou refutar uma hipótese através dos resultados da amostra.

O teste de hipóteses é um dos testes mais utilizados por pesquisadores, principalmente na área biomédica e foi introduzido por Igor Shrpe Pearson (1895-1980) e Jerzy Neyman (1894-1981). Tem por objetivo formular hipóteses sobre os parâmetros de um modelo de população, quando se suspeita que haja alguma alteração em seu valor (como no caso de uma comparação de médias). Este teste parte do princípio que, diante de uma proposição, quatro possíveis situações podem advir: aceitar uma proposição correta, rejeitar uma proposição falsa, rejeitar uma proposição verdadeira, aceitar uma proposição falsa. As duas primeiras correspondem ao procedimento correto, a terceira é o erro denominado de tipo I, e a última o erro denominado de tipo II (BRAGA, 2010).

Na estimação de parâmetros, H_0 é a hipótese testada (hipótese nula) e H_1 a alternativa; O teste de hipótese leva à aceitação ou rejeição de H_0 , que corresponde à rejeição ou aceitação de H_1 , respectivamente (BRAGA, 2010).

Qualquer que seja a decisão a ser tomada pode-se cometer erros. O erro tipo I (Tabela 2.2), ocorre quando é rejeitado H_0 (hipótese nula) quando esta é verdadeira. É denominado de α a probabilidade de cometer este erro, isto é:

$$\alpha = P(\text{erro do tipo I}) = P(\text{rejeitar } H_0, \text{ sendo essa verdadeira})$$

Esta probabilidade α também é conhecida como o nível de significância do teste. Geralmente é adotado um valor muito pequeno. Na prática mostrada na Tabela 2.2, usa-se 0,10 (10%), 0,05 (ou 5%) ou 0,01(ou 1%). No caso de escolher, por exemplo, $\alpha=0,05$, no teste haverá 95% de confiança de ter tomado a decisão correta e de ter errado com uma probabilidade de 5% (GRAVETTER & WALLNAU, 2009).

Tabela 2.2: Valores e interpretações para o p-valor no teste de hipóteses (GRAVETTER & WALLNAU, 2009).

P-value	Interpretações
$P \geq 0,10$	Não existe evidência contra H_0
$P < 0,1$	Fraca evidência contra H_0
$P < 0,05$	Evidência significativa
$P < 0,01$	Evidência altamente significativa
$P < 0,001$	Evidência extremamente significativa

O erro é dito tipo II (Tabela 2.3), quando se aceitam H_0 quando esta é falsa. A probabilidade de cometer este erro é indicada por β , logo:

$$\beta = P(\text{erro do tipo II}) = P(\text{não rejeitar } H_0, \text{ sendo essa falsa})$$

Como β está relacionado com a hipótese alternativa, é difícil determinar o seu valor, que está relacionado com o poder do teste. Este valor não será determinado neste trabalho, se limitam somente a especificar o valor de α .

Tabela 2.3: Resumo dos resultados possíveis de um teste de hipóteses e suas probabilidades (LAPPONI, 1997).

		realidade	
		H ₀ verdadeira	H ₀ falsa
Decisão	Aceitar H ₀	Decisão correta (1-α)	Erro tipo II (β)
	Rejeitar H ₀	Erro tipo I (α)	Decisão correta (1-β)

Estes dois tipos de erro estão de tal forma relacionados que, ao reduzir-se a probabilidade de ocorrência de um deles, aumenta-se automaticamente a probabilidade de ocorrência do outro. De modo geral, controla-se apenas o erro tipo I através do nível de significância (representado por α), que consiste na probabilidade máxima de ocorrência do erro tipo I. O grau de confiança ($1 - \alpha$) expressa a confiabilidade de se ter tomado a decisão correta ao rejeitar-se uma hipótese nula. A proporção do erro tipo II é representada por β . O poder do teste ($1 - \beta$) é a probabilidade de rejeitar uma hipótese nula quando esta é falsa e a hipótese alternativa é correta, e decresce rapidamente quando a hipótese alternativa aproxima-se da hipótese nula (LAPPONI, 1997).

O teste de hipóteses é uma ferramenta estatística (no caso de amostras pequenas, $n < 30$) que pode ser utilizada na comparação, por exemplo, de duas médias amostrais, no intuito de definir se há diferenças entre elas ou não. Este teste de hipóteses é conhecido como teste *t de Student* (Distribuição T) para diferenças entre médias. A distribuição T é um ajuste da distribuição normal, para levar em conta o pequeno tamanho da amostra (REA *et al.*, 1997). Para um exemplo de diferença entre duas médias, são consideradas as seguintes hipóteses.

$H_0 : \mu_1 = \mu_2$, indicando que não há diferença entre as médias $\mu_1 = \bar{x}_1$ e $\mu_2 = \bar{x}_2$.

$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2$, indicando que não há diferença entre essas médias.

Fixando $\alpha=0,05$ e considerando $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade (n_1 e n_2 indicam o número de amostras de cada grupo amostral), é calculada a estatística de acordo com a Equação (7) a seguir, supondo que a hipótese nula (H_0) é verdadeira (SPIEGEL *et al.*, 2004):

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sigma_c \sqrt{\frac{n_1 - n_2}{n_1 n_2}}} \quad (7)$$

Onde
$$\sigma_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)\sigma_1^2 + (n_2 - 1)\sigma_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$
 e σ_1 e σ_2 são os desvios padrões das médias \bar{X}_1 e \bar{X}_2 respectivamente.

A estatística do teste terá, então, um valor T. Considerando um teste bilateral, (Figura 2.18) o nível de significância ($\alpha=0,05$) é dividido igualmente entre as duas caudas, o que determina uma área de $\alpha/2$ (0,025) em cada calda, e o valor de T será comparado com o valor tabelado $t_{\alpha/2;(n-1)} = t_{0,025;2}$ onde n é o número de amostras. A hipótese nula H_0 será rejeitada se T estiver fora do intervalo $-t_{\alpha/2} < T < t_{\alpha/2}$ (Figura 2.18). A rejeição de H_0 indicará uma forte evidência de sua falsidade, ou seja, pode haver uma diferença significativa entre as médias μ_1 e μ_2 . Caso contrário, se o valor de T estiver na região de aceitação (Figura 2.18), não haverá evidência amostral significativa no sentido de permitir a rejeição de H_0 , portanto, μ_1 e μ_2 terão forte evidência de serem estatisticamente iguais (GRAVETTER & WALLNAU, 2009).

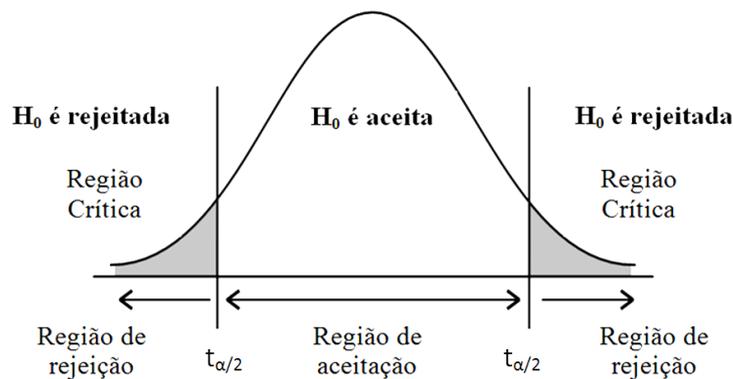


Figura 2.18: Teste Bilateral - com região crítica situada em dois extremos (caudas) sob a curva normal.

Porém, é possível realizar a aceitação ou rejeição de uma hipótese utilizando outro procedimento que vem sendo bastante adotado, sem ser o da construção da região crítica, que consiste em apresentar o nível descrito (ou p-valor) do teste. Este último indica a probabilidade de ocorrerem valores da estatística mais extremos que o observado, supondo a hipótese H_0 verdadeira (SPIEGEL *et al.*, 2004). A tomada de decisão é feita da seguinte maneira:

- aceita-se a hipótese nula (H_0) se: $P\text{-valor} > \alpha$
- rejeita-se a hipótese nula (H_0) se: $P\text{-valor} \leq \alpha$

O p-valor, portanto, é a probabilidade, em relação a H_0 , de obter um valor da estatística amostral de teste (T) no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição da hipótese nula ser verdadeira.

No caso citado anteriormente, por exemplo, ao nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), a decisão seria de acordo com os resultados a seguir (SPIEGEL *et al.*, 2004):

- se $P\text{-valor} > 0,05$: forte evidência para não rejeitar H_0 ($\mu_1 = \mu_2$). Portanto, pode-se concluir que não há essencialmente diferença entre as médias μ_1 e μ_2 .
- se $P\text{-valor} \leq 0,05$: forte evidência para rejeitar H_0 ($\mu_1 = \mu_2$) em favor de H_1 ($\mu_1 \neq \mu_2$). Neste caso, diz-se que há uma diferença significativa entre as médias.

Este tipo de procedimento (análise do P-valor do teste) é usualmente adotado por meio de *softwares* estatísticos e será o utilizado na presente pesquisa.

CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos para caracterização das amostras de ligantes e frações deste estudo, os métodos de preparação destas amostras para as análises de DRX, a descrição do difratômetro utilizado e dos experimentos de DRX realizados com as amostras em soluções aquosas.

3.1 Materiais

3.1.1 LigantesAsfálticos

Foram utilizados para este estudo ligantes asfálticos puro e modificados por polímero. O ligante asfáltico foi oriundo da refinaria de Duque de Caxias - REDUC. Todas as amostras foram obtidas no Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez (CENPES) da Petrobras. Foram usados cinco tipos de ligantes para esta pesquisa conforme listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tipos de ligantes asfálticos utilizados neste estudo.

Ligante asfáltico	Tipo básico
puro	CAP 30/45
modificado com EVA	CAP 50/70
modificado com SBS	CAP 50/70
modificado com Sasobit	CAP 30/45
modificado com Elvaloy	CAP 50/70

3.1.2 Aditivos

Os aditivos individualizados, da forma como são comercializados para a incorporação ao asfalto, analisados nesta pesquisa, foram os apresentados na Tabela 3.2. Todas estes aditivos foram obtidos no Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez (CENPES) da Petrobras. O objetivo de se obter o difratograma destes materiais é permitir ter um

padrão de interpretação dos perfis de DRX dos ligantes modificados visando distinguir se possível os picos correspondentes a cada um durante os vários tipos de envelhecimento aos quais os materiais foram submetidos.

Tabela 3.2: Tipos de aditivos utilizados nesta pesquisa.

Aditivos	Tipo	Forma de apresentação
EVA	Plastomero	Sólido em grãos
SBS	Elastomero	Sólido em grãos
Elvaloy	Terpolímero Elastomérico Reativo (RET)	Sólido em grãos
Sasobit	Parafina sintética	Sólido em grãos

Na Figura 3.1 estão mostradas fotos destes produtos conforme recebidos para serem ensaiados no difratômetro.

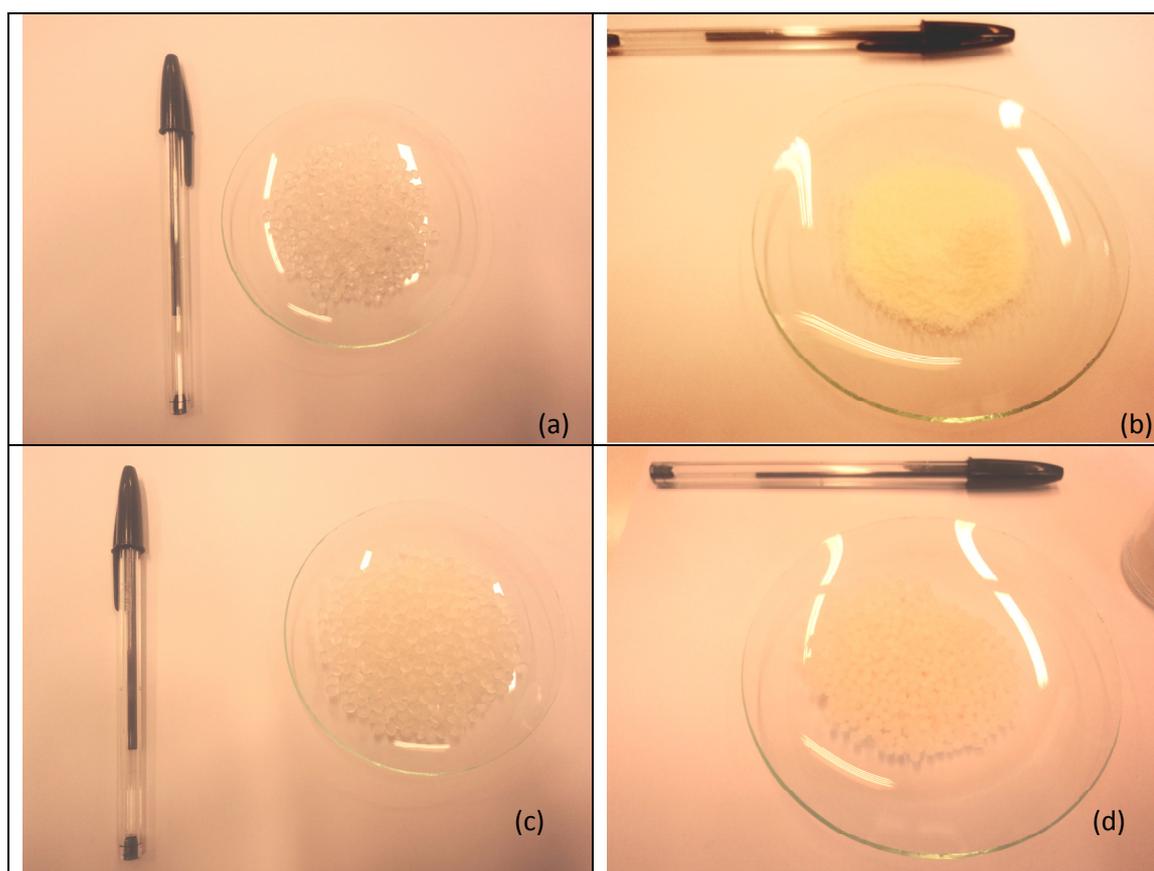


Figura 3.1 – Aditivos usados neste estudo: (a) EVA; (b) SBS; (c) Elvaloy e (c) Sasobit.

3.1.3 Frações

Conforme explicado nos objetivos deste estudo, foi necessário conseguir algumas frações de petróleo e asfalto separadas por processos diversos para submetê-las à técnica de difração de raios X de forma a definir seus picos de difração característicos. Isso servirá como auxílio na interpretação dos perfis de difração característicos dos ligantes na várias fases do envelhecimento. As frações escolhidas e possíveis de ser conseguidas para o estudo da caracterização de ligante asfáltico estão listadas na Tabela 3.3. Todas estas frações foram obtidas no CENPES da Petrobras.

Tabela 3.3: Tipos de frações do petróleo e do asfalto analisadas nesta pesquisa.

frações	Tipo (SARA*)	Forma de apresentação
asfalteno	Asfalteno	sólido (pó)
Brigth Stock	Saturado + aromático	líquido
neutro médio	Saturado+ aromático + resina	líquido
neutro pesado	Saturado+ aromático + resina	líquido
spindle	Saturado+ aromático + resina	líquido
extrato aromático	Aromático+ resina	viscoso
parafina micro	Saturados	sólido
parafina macro	Saturados	sólido
parafina de asfalto	Saturados	sólido

*O tipo é classificado de acordo com a especificação SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos).

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das Amostras de Ligante Asfáltico

Cada amostra de ligante asfáltico deste estudo (puro, com EVA, com SBS, com Sasobit e com Elvaloy) foi aquecida individualmente em estufa a 80°C até que ficasse fluida o suficiente para ser vertida e acomodada em porta-amostras de alumínio, que tem uma depressão circular no seu centro com 2,5cm de diâmetros e ≈1mm de profundidade para conter o material analisado, conforme mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Porta-amostra de alumínio referente ao equipamento utilizado neste estudo.

Foi medida a massa de cada porta-amostra antes e depois de inserido o ligante no seu rebaixo. Posteriormente, foi calculada a diferença de massa. A quantidade de massa em g (gramas) de ligante colocado no porta-amostra foi de $\approx 0,50\text{g}$. A Figura 3.3 ilustra esta condição de preparação de todas as amostras submetidas ao teste no difratômetro de raios X.

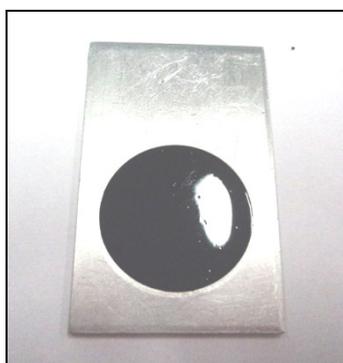


Figura 3.3: Exemplo de amostra de ligante asfáltico no porta-amostra de alumínio.

Foram confeccionadas três destas amostras de cada tipo de ligante (puro, com EVA, com SBS, com Sasobit e com Elvaloy) para cada tipo de envelhecimento (virgem ou condição inicial sem envelhecimento, em campo, em laboratório no RTFOT e no PAV). Isto resultou em 45 amostras que foram submetidas ao ensaio de difração de raios X para verificação se esta técnica permite detectar os efeitos dos envelhecimentos de laboratório e campo.

3.2.2 Preparação das Amostras de Aditivo

As amostras de aditivos (EVA, Elvaloy e Sasobit) foram individualmente trituradas (com uso de um amofariz e pistilo, no caso da Sasobit e um triturador elétrico para o EVA, Elvaloy) até a condição de formar um pó bem fino, que permitisse a colocação no porta-amostra, como exigido para ensaio no difratômetro usado nesta pesquisa e foi testada como obtida. A amostra de SBS, já se encontrava em forma de minúsculas partículas. Cada material triturado foi posteriormente acondicionado também em porta-amostras de alumínio com a depressão circular no seu centro de 2,5cm de diâmetros e ≈ 1 mm de profundidade. A quantidade em massa foi de aproximadamente (\approx) 0,20g de SBS; $\approx 0,30$ de Sasobit; $\approx 0,50$ de Elvaloy e $\approx 0,20$ de EVA. Foram confeccionadas seis amostras de cada tipo de aditivo. Na Figura 3.4 mostra-se um exemplo de um dos porta-amostras preparado com o pó do SBS.

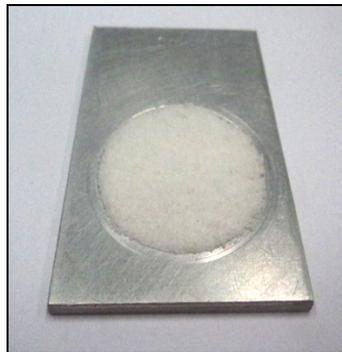


Figura 3.4: Exemplo de porta-amostra com o aditivo SBS em pó.

3.2.3 Preparação das Frações

As frações do tipo parafina (parafina macro, parafina micro e parafina de asfalto) foram derretidas a 50°C e colocadas em porta-amostras (Figura 3.5) com as mesmas especificações citadas anteriormente, com peso aproximado de $\approx 0,30$ g para cada tipo.

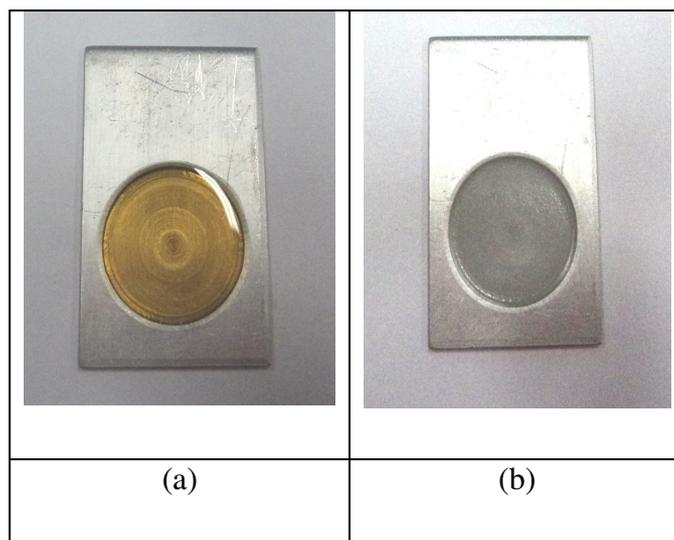


Figura 3.5: Exemplos de amostras de Bright Stock (a) e parafina macro (b) deste estudo.

O asfalto foi triturado até atingir a forma de pó fino e foi compactado nos porta-amostras, com peso de aproximadamente $\approx 0,30\text{g}$.

O extrato aromático e o Bright Stock (Figura 3.5), por serem materiais oleosos de alta viscosidade, foram distribuídos diretamente no porta-amostra sem antes passarem por nenhum processo. A quantidade em massa destes óleos foi de $\approx 0,40\text{g}$ para cada porta-amostra.

Os óleos Spindle, Neutro Pesado e Neutro Médio, por terem baixa viscosidade (serem líquidos à temperatura ambiente), teriam sua análise de XRD dificultada já que o difratômetro é adequado somente para amostras sólidas e, se possível, em pó. Para contornar esta condição, foram misturados com 10% de parafina macro (quantidade mínima suficiente encontrada após testes com várias porcentagens) cada um, para obter uma amostra mais viscosa. A preferência da parafina macro a outras, foi devido ao seu perfil de difração apresentar picos mais definidos, facilitando a identificação desses no perfil da mistura. Para a preparação, foi necessário derreter a parafina e, posteriormente, adicioná-la aos quatro tipos de óleos. As misturas, então, foram colocadas nos porta-amostras. A quantidade em massa foi apresentada na tabela 3.4 para cada mistura utilizada em cada porta-amostra.

Foram confeccionadas seis amostras de cada tipo de fração, totalizando portanto 54 amostras de frações para as quais foram obtidos os perfis característicos de DRX, nas condições descritas para cada um.

Tabela 3.4: Quantidade em massa das frações líquidas usadas em cada porta-amostra com a presença de parafina.

Fração	≈ massa (g)
spindle + 10% de parafina	0,30
neutro médio +10% de parafina	0,40
neutro pesado + 10% de parafina	0,30

3.3 Processos de Envelhecimento

3.3.1 Em Campo

O processo denominado “em campo” consistiu em submeter os porta-amostras dos ligantes ao tempo. As amostras dos cinco tipos de ligante asfáltico foram expostas às intempéries naturais (raios solares, chuvas, umidade, etc) ao mesmo tempo, num mesmo local, durante cinco meses (de julho de 2010 a janeiro de 2011), correspondendo ao período entre inverno e verão na cidade do Rio de Janeiro (latitude 22°54’10”S e longitude 43°12’27”O). Somente eram recolhidos para medidas mensais no difratômetro, ficando fora do ambiente natural por aproximadamente três dias. Todos os porta-amostras foram fixados num suporte de madeira e posicionados num local sem formação de sombra durante todo o dia.



Figura 3.6: Amostras de ligante expostas ao tempo nesta pesquisa.

O clima durante o período da pesquisa, citado anteriormente, foi em sua grande maioria, ameno e com grande índice pluviométrico verificado pelo Instituto Nacional de Meteorologia, como mostrado na Figura 3.7.

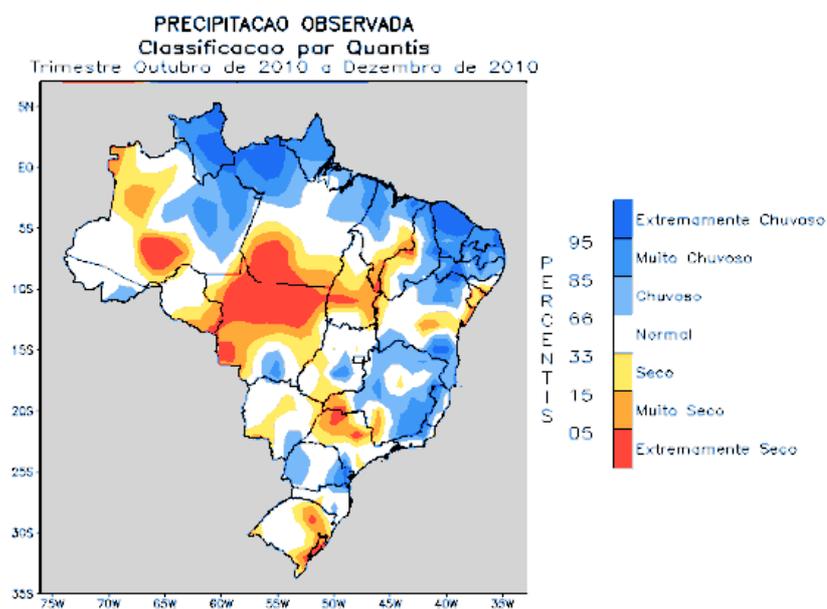


Figura 3.7: Precipitação observada na cidade do Rio de Janeiro durante o período de outubro a dezembro de 2010 (site: <http://www.inmet.gov.br>).

3.3.2 Em Laboratório: RTFOT e PAV

As simulações de envelhecimento em laboratório foram feitas segundo os ensaios RTFOT e PAV e foram realizadas pelo CENPES / PETROBRAS. Após este processo, os ligantes que já estavam de novo sólidos na temperatura ambiente foram amolecidos rapidamente a 80°C e acondicionados nos porta-amostras de alumínio.

O ensaio RTFOT constituiu-se da introdução de cilindros de vidro, contendo cada um quantidade específica de cimento asfáltico (35g), numa estufa com 163°C. Os cilindros giram dentro da estufa e uma corrente de ar atinge o cimento asfáltico a cada rotação da placa rotativa, durante 85 minutos

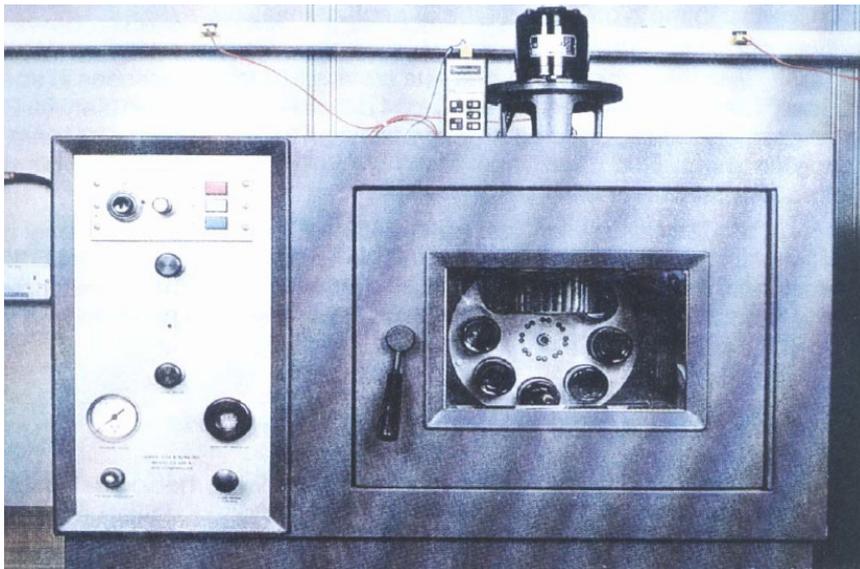


Figura 3.8: Equipamento utilizado para ensaio de envelhecimento por efeito de calor e ar em película delgada e rolada – RTFOT (MORILHA, 2004).

Após o cimento asfáltico sofrer o processo RTFOT, foi colocado num vaso à alta pressão e temperatura por 20 horas. Este vaso é operado a pressão de 2.070kPa e temperaturas de 90°, 100° e 110°C.

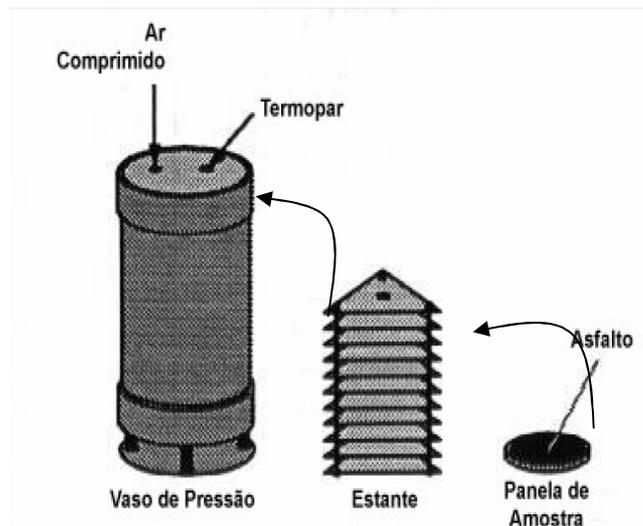


Figura 3.9: Vaso de envelhecimento pressurizado (MORILHA, 2004).

3.4 Medidas no Difratorômetro

O difratômetro utilizado foi o XRD 6000 da Shimadzu (Figura 3.9), existente no Laboratório de Instrumentação Nuclear, do Programa de Engenharia Nuclear da COPPE/UFRJ. Na Figura 3.10 mostra-se uma foto deste equipamento, já descrito seus princípios no Capítulo II.

Este equipamento é constituído de uma unidade principal, um sistema computacional e um sistema de refrigeração. A unidade principal é dividida em quatro partes: tubo de raios X, goniômetro e detector cintilador. O tubo de raio X (Figura 3.11) contém alvo de cobre (radiação Cu-K α ($E=8,04$ keV); $\lambda=1,542\text{\AA}$) e filamento de tungstênio. Foi operado, em todas as medidas, com tensão de 40kV e corrente de 30mA, de acordo com as especificações do manual da Shimadzu. Para o resfriamento do tubo de raios X foi utilizado um refrigerador externo APR 2000 (temperatura de saída 20°C), mantendo uma temperatura em média de 20°C. O detector é do tipo cintilador de NaI(Tl), operando com 640V de HV (alta tensão), o qual envia sinais eletrônicos, da intensidade da radiação espalhada, ao sistema de processamento de dados, XRD 6000© acoplado externamente à unidade principal, gerando um gráfico (difratograma). Esse gráfico relaciona a intensidade de radiação medida pelo detector com o ângulo de espalhamento 2θ .



Figura 3.10: Equipamento completo, difratômetro XRD 6000, constituído de uma unidade principal (a) e um sistema computacional (b) e (c) um refrigerador (Laboratório de Instrumentação Nuclear).

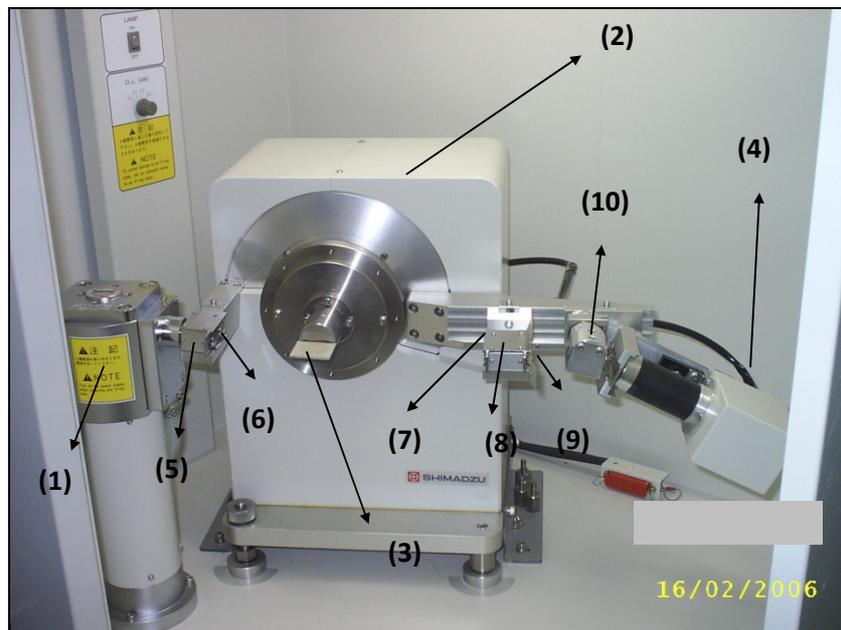


Figura 3.11: Detalhamento da condição interna do Difratômetro utilizado nesta pesquisa: unidade principal. Tubo de raios X (1); goniômetro (2); porta-amostra (3); Detector (4); fenda Soller (5); fenda DS (6); fenda SS (7); fenda Soller (8); fenda RS (9) e monocromador (10).

O sistema goniométrico foi operado com auxílio do *software* XRD 6000© para calibração de θ - 2θ (Figura 3.11), com relação à posição das fendas e do porta-amostra, a cada medida realizada. Para as medidas de difração das amostras, primeiramente foram necessárias as escolhas das fendas (DS, SS e RS), velocidade de rotação do goniômetro (em graus/min.) e seu passo angular (em graus). Estes três parâmetros são importantes, pois estão diretamente relacionados com a resolução dos perfis de difração. Assim, após vários testes com valores diferentes entre os três parâmetros, foram escolhidas as fendas DS=1,0°, SS=1,0° e RS=0,3mm. As fendas DS e SS são necessárias apresentar o mesmo valor angular e a RS, dada em mm, foi a escolhida por ser a mais larga (0,3mm), proporcionando maior número de contagem. Esse conjunto de fendas foi escolhido, portanto, por ter dado melhor relação resolução/contagem. A velocidade rotacional foi de 1,0°/min, com passo angular de 0,02° (t=1,2s), também escolhidos neste estudo por resultarem em melhor resolução do perfil. A varredura angular do goniômetro (2θ) foi de 5 a 80°. Para filtragem dos raios $K\beta$ foi utilizado um monocromador de grafite.

Foi levantado um segundo perfil de difração, para os ligantes asfálticos que passaram pelo processo de envelhecimento em campo, com varredura angular e velocidade, diferentes dos citados anteriormente: 5 a 35° e 0,5°/min respectivamente. Este segundo perfil teve objetivo de obter uma análise mais criteriosa na região 2θ de 5 a 35°, onde se encontra um a dois picos bastante estreitos sobrepostos ao primeiro pico amorfo em alguns perfis de ligante asfáltico.

Após a preparação das amostras, foram medidos os perfis de difração dos ligantes asfálticos que sofreriam envelhecimento no campo. Essas medidas iniciais serviram como controle (perfil de difração padrão). Após esse processo os ligantes foram expostos às intempéries naturais. Mensalmente, foram produzidos perfis de difração destes ligantes para tentar detectar as possíveis alterações da composição química de cada material.

Posteriormente, foram levantados os perfis padrões das amostras de frações e dos aditivos. E por fim, foram medidos os perfis de difração das amostras de todos os ligantes deste estudo que passaram pelos processos de envelhecimento em laboratório pelo RTFOT e pelo PAV.

3.4.1 Análise de Dados

3.4.1.1 Parâmetros de Caracterização dos Aditivos e Frações de Asfalto

Os parâmetros escolhidos para caracterização dos perfis de difração, dos aditivos e frações de asfalto, foram: posições dos picos ($2\theta_1, 2\theta_2, \dots, 2\theta_n$), largura a meia altura ($FWHM_1, FWHM_2, \dots, FWHM_n$), razão entre as intensidades ($I_1/I_{\max}, I_2/I_{\max}, \dots, I_n/I_{\max}$) e as distâncias interplanares (d_1, d_2, \dots, d_n). Foi utilizado o programa computacional OriginPro7.5© para a análise e quantificação dos parâmetros.

Para análise dos picos, foi utilizada uma distribuição Loretziana e o pico 2 foi pela distribuição Gaussiana. Por essas duas distribuições obteve-se os parâmetros da posição das intensidades máximas (2θ), a largura a meia altura (FWHM) e a área (A) e as intensidades máximas de cada um dos picos.

3.4.1.2 Parâmetros de Análise do Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos

A análise dos perfis de espalhamento dos ligantes asfálticos foi toda baseada num modelo de perfil representado na Figura 3.12. São basicamente quatro bandas ou picos que podem ser observados num padrão de XRD dos ligantes asfálticos analisados, que estão indicados na figura: pico 1 (1º pico amorfo), pico 2 (2º pico amorfo), pico 3 (1º pico cristalino) e pico 4 (2º pico cristalino).

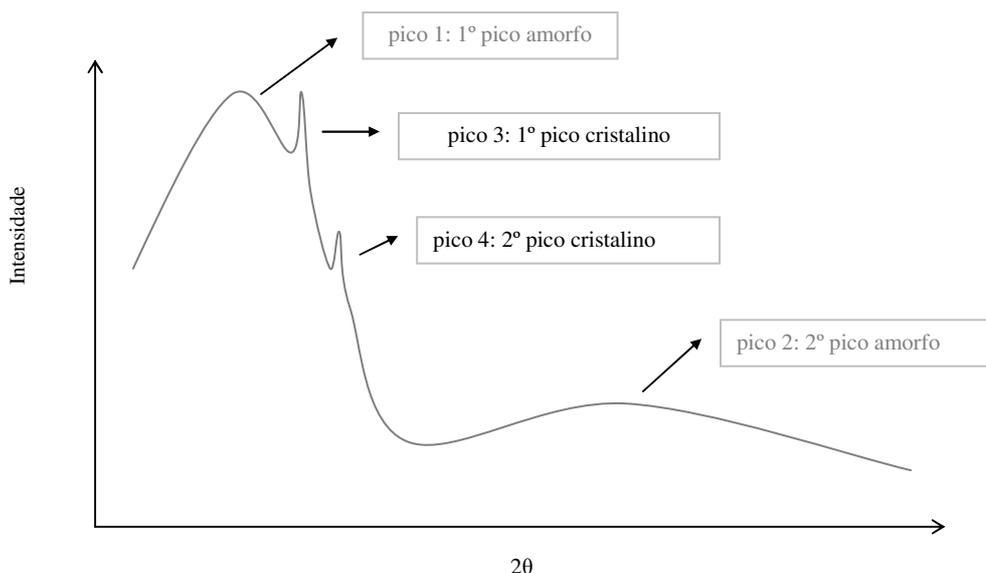


Figura 3.12: Esquema indicativo de um perfil modelo para análise do ligante asfáltico com a indicação dos parâmetros utilizados neste estudo.

Para análise dos picos 1, 3 e 4 foi descrita uma distribuição Lorentziana e o pico 2 foi pela distribuição Gaussiana (Figura 3.13). Por essas duas distribuições obteve-se os parâmetros da posição das intensidades máximas (2θ), a largura a meia altura (FWHM) e a área (A) e as intensidades máximas de cada um dos picos.

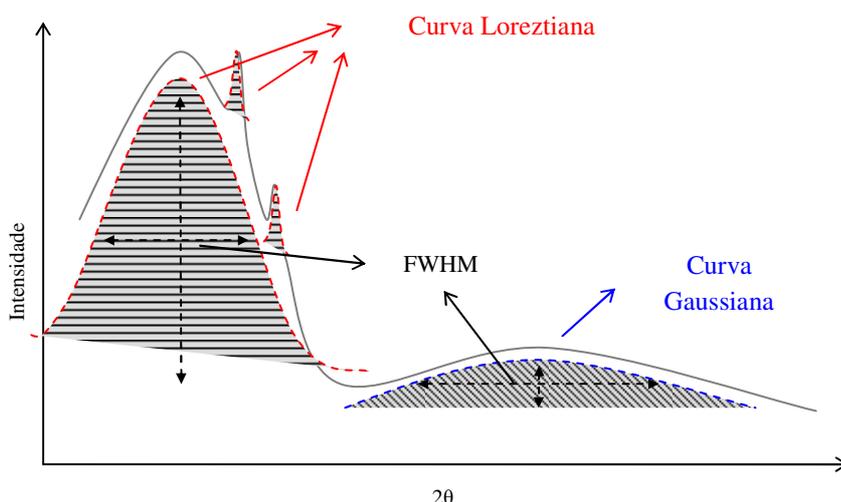


Figura 3.13: Esquema dos parâmetros de caracterização dos picos do perfil de espalhamento com indicação das curvas utilizadas nas interpretações em cada tipo.

A observação de alguma mudança na estrutura molecular dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento dos componentes foi feita direcionando a análise para alguma alteração significativa (estatisticamente) nos valores dos parâmetros de difração (2θ (posição), FWHM (largura a meia altura), A (área) e d (distância interplanar).

Para a caracterização dos aditivos das frações também foram utilizados os mesmos parâmetros citados anteriormente.

A análise estatística dos valores obtidos para cada parâmetro de análise de envelhecimento das amostras foi realizada utilizando o teste *t de Student* com nível de confiança de 95%.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados dos ensaios realizados com os ligantes asfálticos puro e modificados, relativos ao envelhecimento em laboratório (RTFOT e PAV) e no campo, com a técnica de Difração de Raios X. Também expõe e analisa os perfis de espalhamento característicos de frações do asfalto e dos aditivos.

4.1 Caracterização do Perfil de Espalhamento do Ligante Asfáltico Puro

A Figura 4.1 mostra o perfil de espalhamento da amostra de ligante asfáltico puro (CAP30/45). Observam-se dois picos amorfos (ou largos) de maior (Pico 1) e menor intensidade (Pico 2), apresentando intensidades máximas em torno de $19^\circ(2\theta)$ e $40^\circ(2\theta)$, respectivamente.

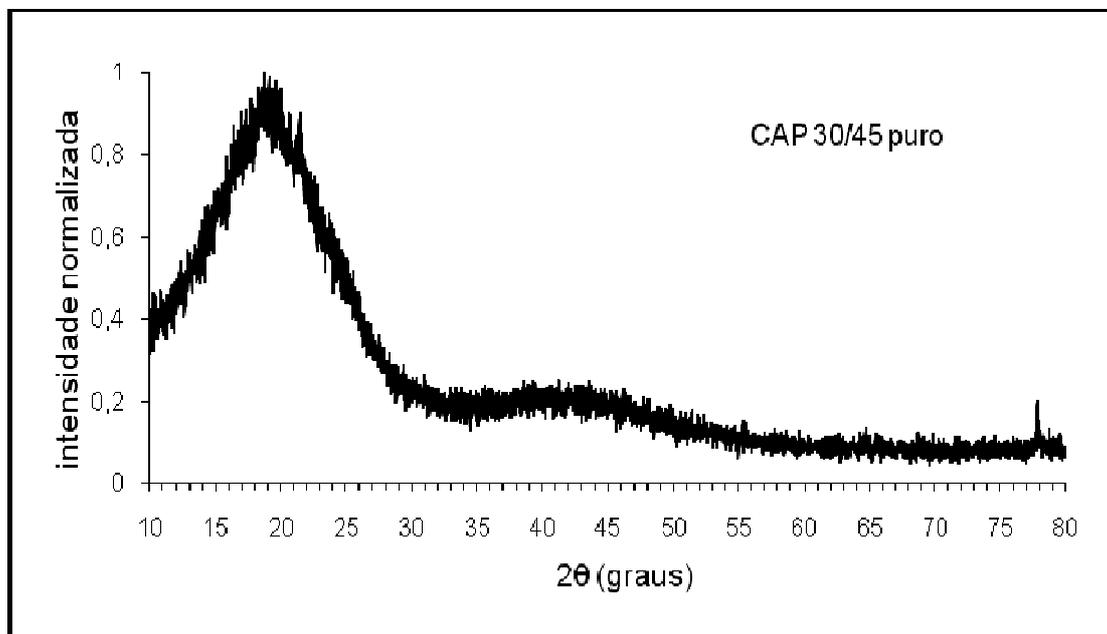


Figura 4.1: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro (CAP 30/45) deste estudo.

Observa-se também a presença de um pico mais estreito, quase cristalino, de baixa intensidade (Pico 3) em relação ao pico 1 quando se amplia parte do perfil, como mostrado na Figura 4.2, com 2θ máximo em torno de $21,5^\circ$.

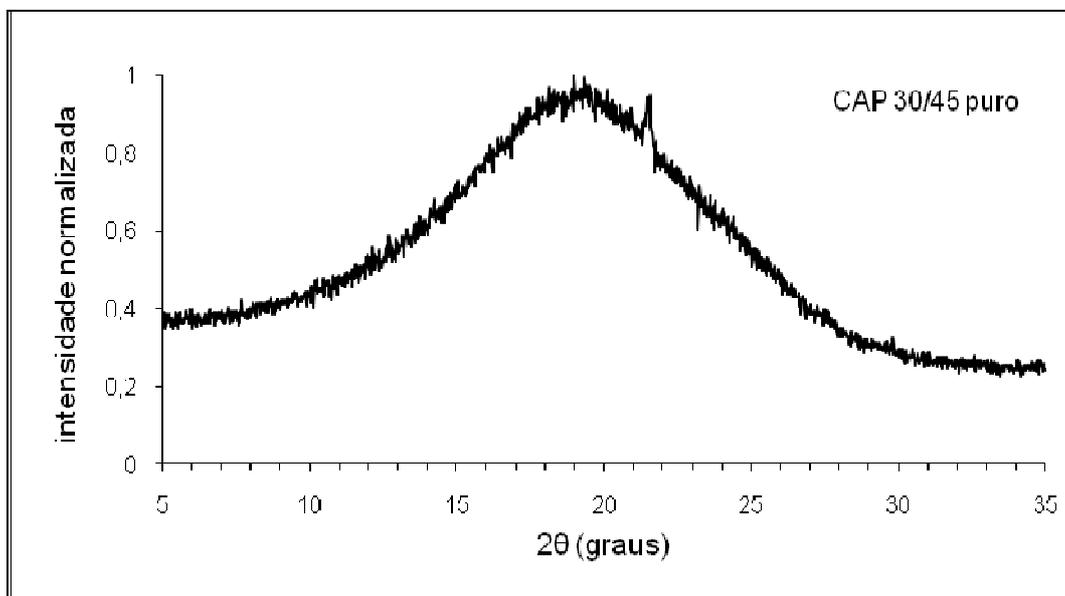


Figura 4.2: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro (CAP 30/45) deste estudo, numa varredura angular de $5-35^\circ(2\theta)$.

A Tabela 4.1 mostra os valores da distância interplanar (d), largura a meia altura (FWHM) e as áreas (A) dos picos amorfos e do cristalino.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro (CAP 30/45) deste estudo.

CAP 30/45 puro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I rel (cont.)
pico 1	$19,05 \pm 0,08$	$4,66 \pm 0,02$	$11,93 \pm 0,28$	$15,58 \pm 0,74$	1,00
pico 2	$40,00 \pm 0,53$	$2,25 \pm 0,03$	$16,28 \pm 0,43$	$2,25 \pm 0,26$	$0,24 \pm 0,13$
pico 3	$21,55 \pm 0,06$	$4,12 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,03$	$0,03 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,02$

4.2 Caracterização do Perfil de Espalhamento dos CAPs Modificados

4.2.1 CAP Modificado com EVA deste estudo

A Figura 4.3 mostra o perfil de espalhamento do ligante asfáltico modificado com o polímero EVA deste estudo. Observam-se dois picos amorfos (ou largos) de maior e menor intensidade, apresentando intensidades máximas em $18^\circ(2\theta)$ e $40^\circ(2\theta)$, respectivamente.

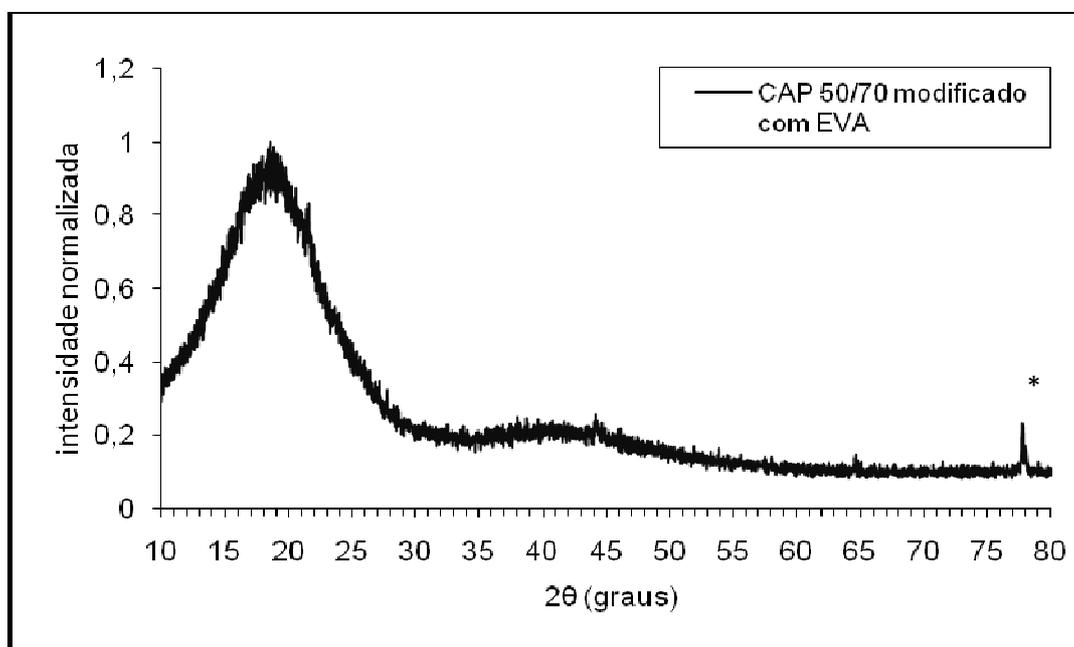


Figura 4.3: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Ao realizar a análise numa varredura angular (2θ) menor (5° a 35°), para obter uma análise somente do primeiro pico amorfo, observa-se a presença de um pico mais estreito, quase cristalino (Pico 3), como mostrado na Figura 4.4, com 2θ em $21,5^\circ$.

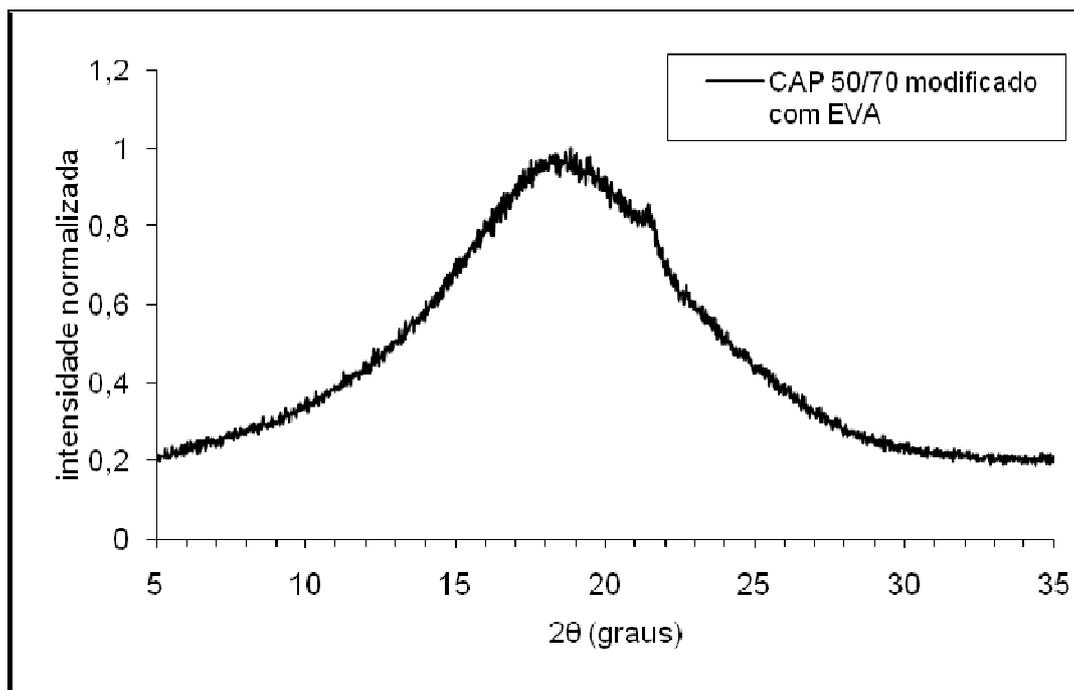


Figura 4.4: Perfil do primeiro pico do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo.

A Tabela 4.2 mostra os valores das distâncias d , FWHM e as áreas dos picos amorfos e do cristalino do CAP modificado com EVA deste estudo.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo.

ligante asfáltico modificado com EVA					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I rel (cont.)
pico 1	$18,40 \pm 0,21$	$4,82 \pm 0,05$	$10,38 \pm 0,36$	$13,86 \pm 0,56$	1,00
pico 2	$41,00 \pm 1,59$	$2,20 \pm 0,08$	$14,95 \pm 1,25$	$1,52 \pm 0,35$	$0,21 \pm 0,12$
pico 3	$21,48 \pm 0,13$	$4,15 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,28$	$0,08 \pm 0,06$	$0,88 \pm 0,04$

4.2.2 CAP Modificado com Sasobit deste estudo

A Figura 4.5 mostra o perfil de espalhamento do CAP modificado com Sasobit deste estudo. Observam-se dois picos amorfos (ou largos) de maior e menor intensidade, apresentando intensidades máximas em $19^\circ(2\theta)$ e $40^\circ(2\theta)$, respectivamente.

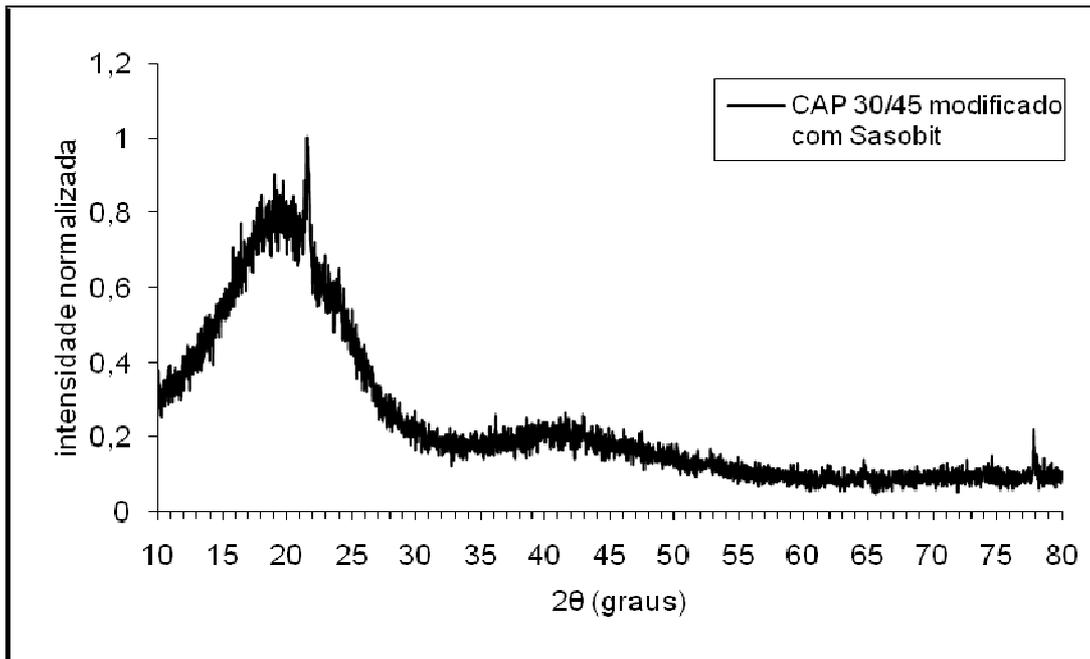


Figura 4.5: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com Sasobit deste estudo.

Ao realizar a análise numa varredura angular (2θ) menor (5° a 35°), para obter uma análise somente do primeiro pico amorfo, observa-se a presença de dois picos mais estreitos (Picos 3 e 4), como mostrado na Figura 4.6, com 2θ em $21,5 \pm 0,07^\circ$ e $23,8^\circ$ respectivamente.

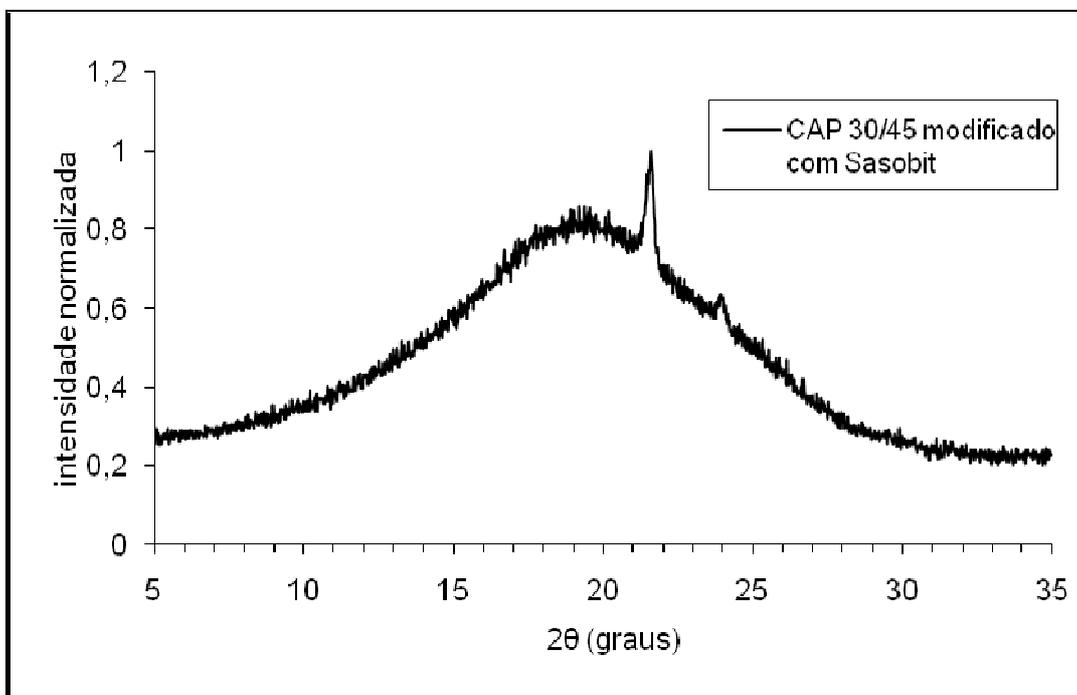


Figura 4.6: Detalhe do primeiro pico do CAP modificado com Sasobit deste estudo.

A Tabela 4.3 mostra os valores das distâncias d , FWHM e as áreas dos picos amorfos e dos cristalinos da amostra de CAP modificado com Sasobit deste estudo.

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento ligante asfáltico modificado com Sasobit deste estudo.

ligante asfáltico modificado com Sasobit					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I rel (cont.)
pico 1	$18,92\pm 0,41$	$4,69\pm 0,10$	$12,43\pm 0,89$	$12,42\pm 1,26$	1,00
pico 2	$40,58\pm 0,11$	$2,22\pm 0,01$	$14,28\pm 0,17$	$1,82\pm 0,42$	$0,28\pm 0,30$
pico 3	$21,35\pm 0,07$	$4,15\pm 0,01$	$0,27\pm 0,07$	$0,18\pm 0,08$	$1,33\pm 0,16$
pico 4	$23,77\pm 0,06$	$3,74\pm 0,01$	$0,30\pm 0,14$	$0,07\pm 0,01$	$0,81\pm 0,23$

4.2.3 CAP Modificado com SBS deste estudo

A Figura 4.7 mostra o perfil de espalhamento do ligante asfáltico modificado com SBS deste estudo. Observam-se dois picos amorfos (ou largos) de maior e menor intensidade, apresentando intensidades máximas em $18^\circ(2\theta)$ e $40^\circ(2\theta)$, respectivamente.

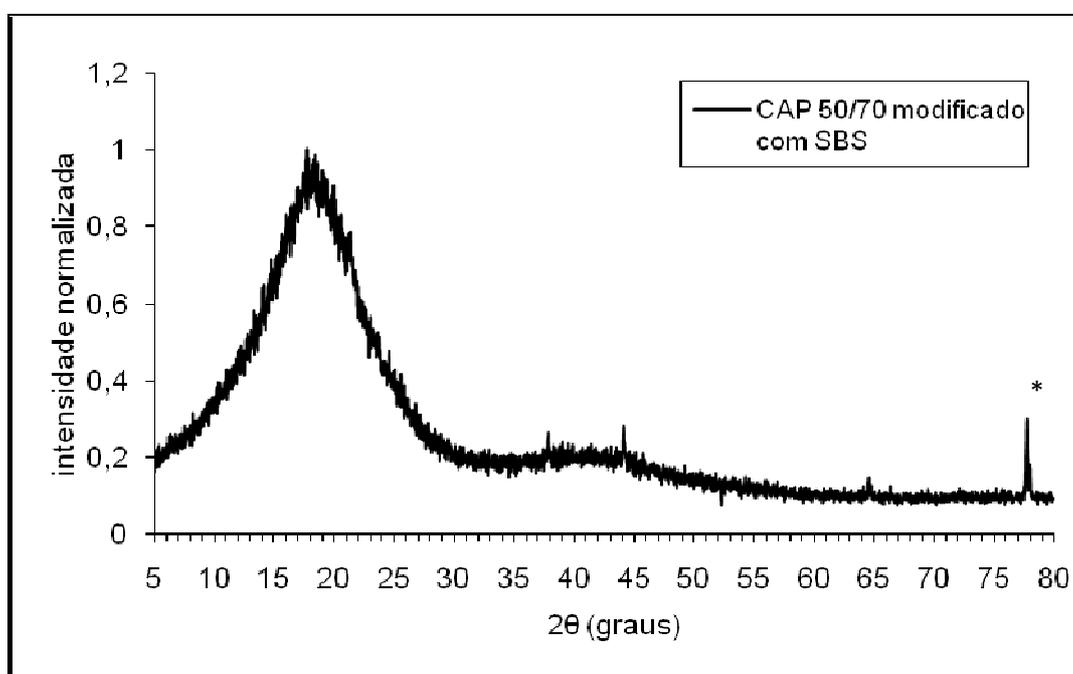


Figura 4.7: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com SBS deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Ao realizar a análise numa varredura angular (2θ) menor (5° a 35°), para obter uma análise mais detalhada somente do primeiro pico amorfo, observa-se a presença de um pico mais estreito (Pico 3), como mostrado na Figura 4.8, com 2θ em $21,3^\circ$.

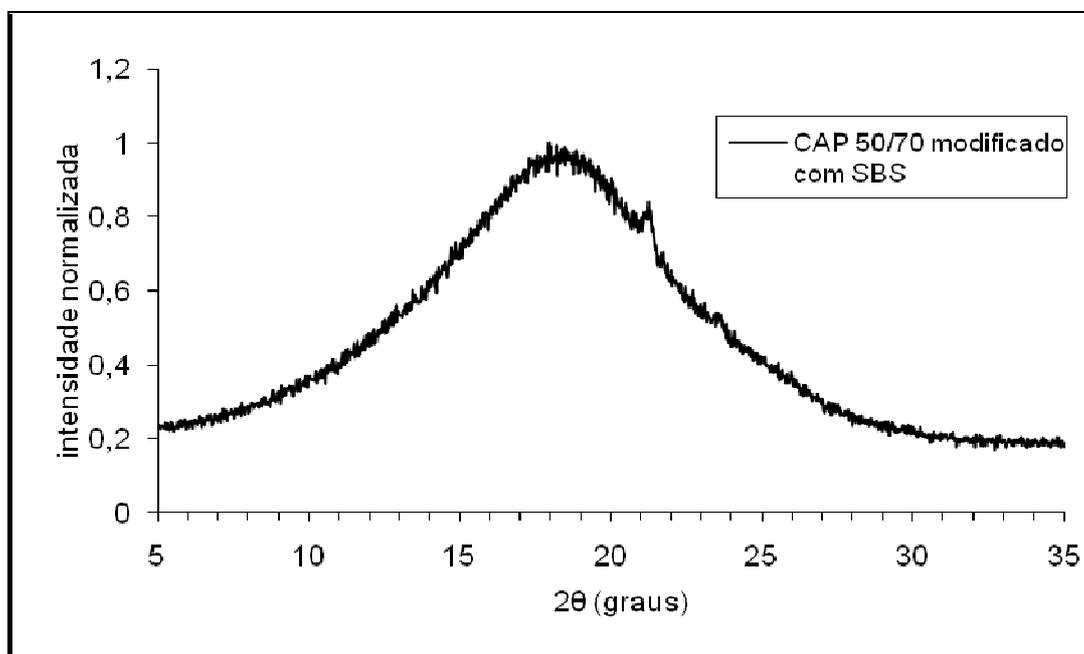


Figura 4.8: Detalhe do perfil do primeiro pico do ligante asfáltico modificado por SBS deste estudo.

A Tabela 4.4 mostra os valores das distâncias d , FWHM e as áreas dos dois picos amorfos e do cristalino da amostra de CAP modificado com SBS deste estudo.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do CAP modificado com SBS.

Ligante asfáltico modificado com SBS					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I rel (cont.)
pico 1	$18,21 \pm 0,05$	$4,87 \pm 0,01$	$10,29 \pm 0,09$	$13,82 \pm 0,08$	1,00
pico 2	$40,25 \pm 0,87$	$2,24 \pm 0,05$	$12,82 \pm 1,69$	$1,60 \pm 0,17$	$0,23 \pm 0,01$
pico 3	$21,27 \pm 0,10$	$4,17 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$

4.2.4 CAP Modificado com Elvaloy deste estudo

A Figura 4.9 mostra o perfil de espalhamento do CAP modificados com Elvaloy deste estudo. Observam-se dois picos amorfos (ou largos) de maior e menor intensidade, apresentando intensidades máximas em $18^\circ(2\theta)$ e $40^\circ(2\theta)$, respectivamente.

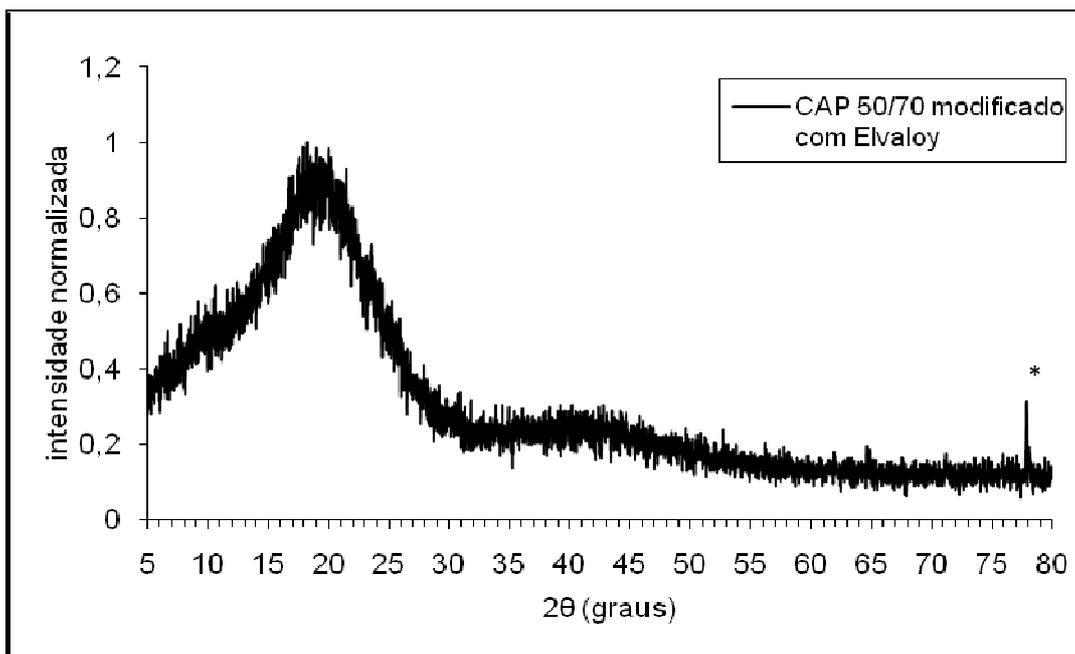


Figura 4.9: Perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico modificado com Elvaloy deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Ao realizar a análise numa varredura angular (2θ) menor (5° a 35°), para obter uma análise mais detalhada somente do primeiro pico amorfo, observa-se a presença de um pico mais estreito, porém menos visível que nos outros ligantes modificados, como mostrado na Figura 4.10, com 2θ em $21,5^\circ$.

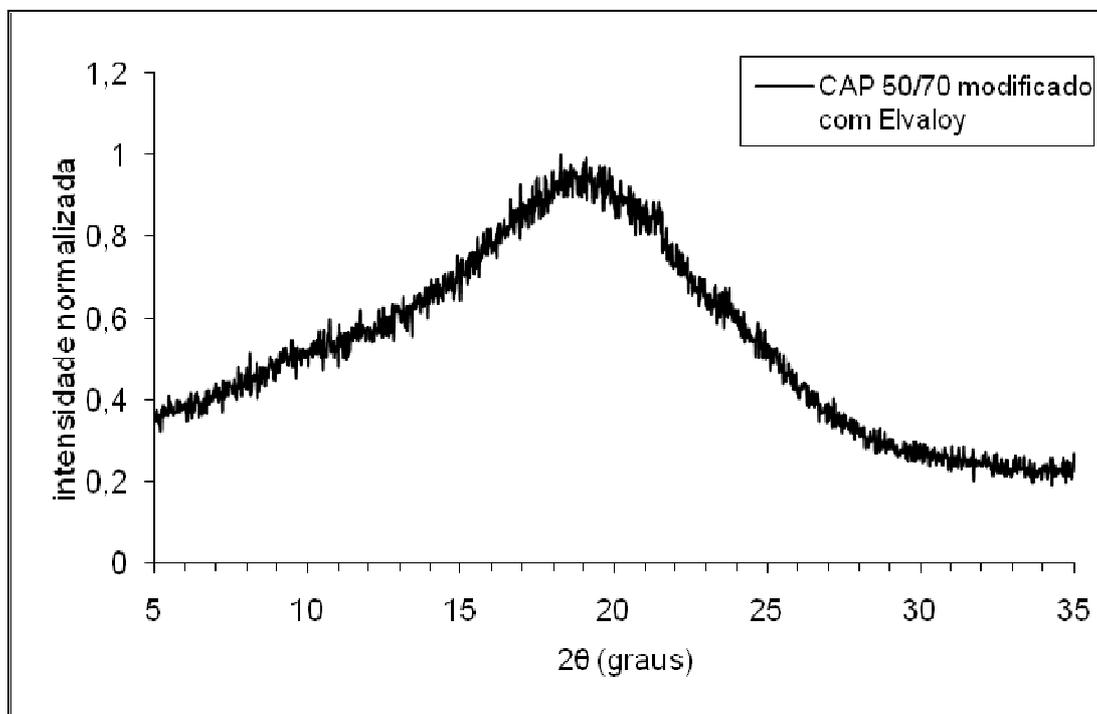


Figura 4.10: Detalhe do perfil do primeiro pico do CAP modificado por Elvaloy deste estudo.

A Tabela 4.5 mostra os valores das distâncias d , FWHM e as áreas dos picos amorfos e do cristalino da amostra de CAP modificado com Elvaloy deste estudo.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do CAP modificado com Elvaloy deste estudo.

ligante asfáltico modificado com Elvaloy					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I rel (cont.)
pico 1	$18,65\pm 0,39$	$4,76\pm 0,10$	$14,03\pm 0,57$	$17,47\pm 1,04$	1,00
pico 2	$41,83\pm 0,16$	$2,16\pm 0,01$	$17,56\pm 0,49$	$2,72\pm 0,25$	$0,27\pm 0,01$
pico 3	$21,60\pm 0,02$	$4,11\pm 0,04$	$0,31\pm 0,12$	$0,04\pm 0,02$	$0,93\pm 0,02$

4.3 Caracterização do Perfil de Espalhamento Coerente de Raios X Característico dos Aditivos

4.3.1 Perfil de Espalhamento Característico do EVA deste estudo

O perfil de espalhamento característico do EVA (Figura 4.11) deste estudo apresenta um pico amorfo de alta intensidade e outro com intensidade bastante baixa. A Tabela 4.6 mostra os valores encontrados para os parâmetros do perfil de difração dos dois picos.

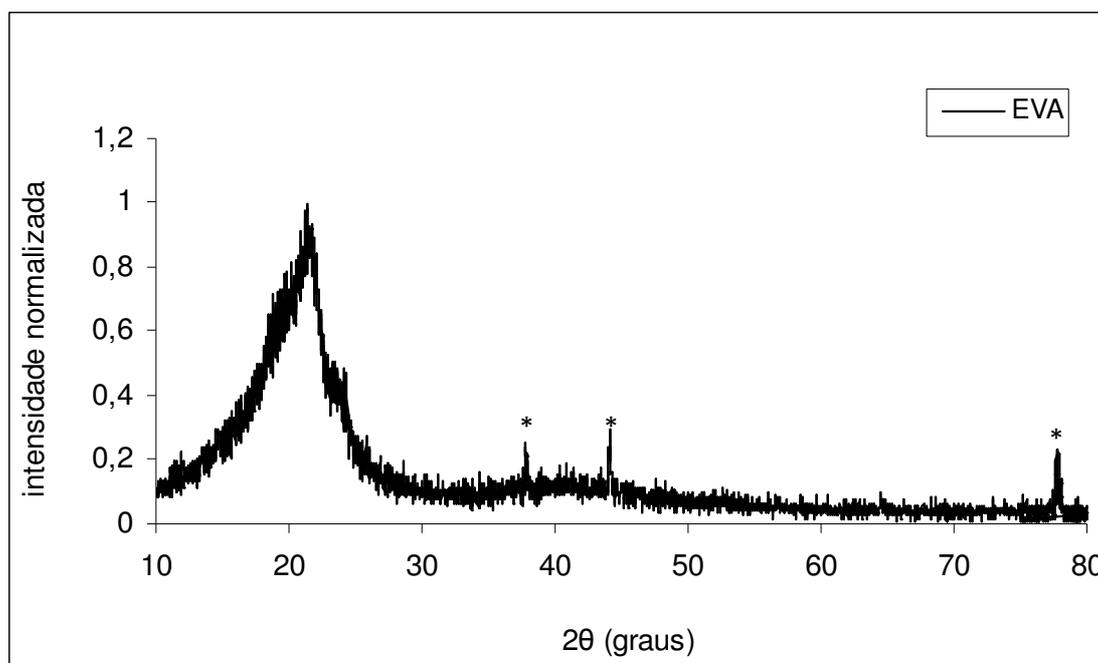


Figura 4.11: Perfil de espalhamento característico do EVA deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento do polímero EVA deste estudo.

EVA					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$21,33\pm 0,02$	$4,16\pm 0,03$	$5,33\pm 0,07$	$6,29\pm 0,08$	-
pico 2	$40,87\pm 0,18$	$2,21\pm 0,04$	$8,97\pm 1,36$	$0,74\pm 0,26$	$0,17\pm 0,04$

4.3.2 Perfil de Espalhamento Característico do SBS de estudo

No perfil de espalhamento do SBS (Figura 4.12) deste estudo foi possível observar somente um pico amorfo em torno de $19^\circ(2\theta)$. Na tabela 4.7 são apresentados os valores dos parâmetros analisados em relacionados a este pico.

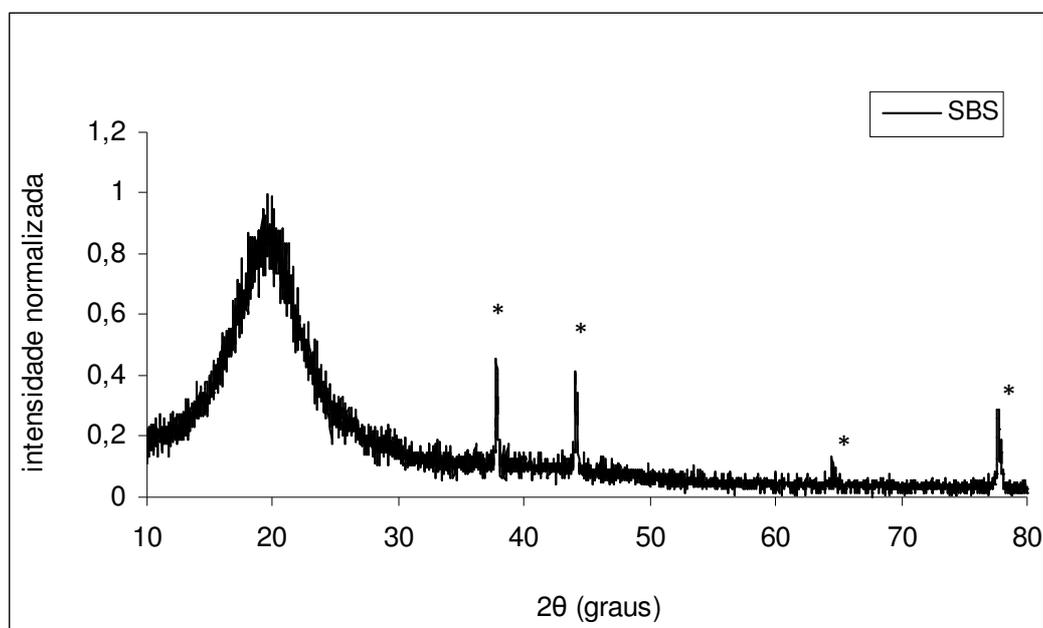


Figura 4.12: Perfil de espalhamento característico do SBS deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Tabela 4.7: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do polímero SBS deste estudo.

SBS					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$19,54\pm 0,02$	$4,54\pm 0,01$	$7,20\pm 0,06$	$8,05\pm 0,06$	-
pico 2	-	-	-	-	-

4.3.3 Perfil de Espalhamento Característico do Elvaloy deste estudo

O Elvaloy deste estudo apresenta dois picos amorfos de alta e baixa intensidade no seu perfil de espalhamento característico (Figura 4.13). Os picos têm intensidades máximas em torno de 20,6 e 40,8°(2 θ), respectivamente. Os valores dos parâmetros de difração referentes aos dois máximos são mostrados na Tabela 4.8.

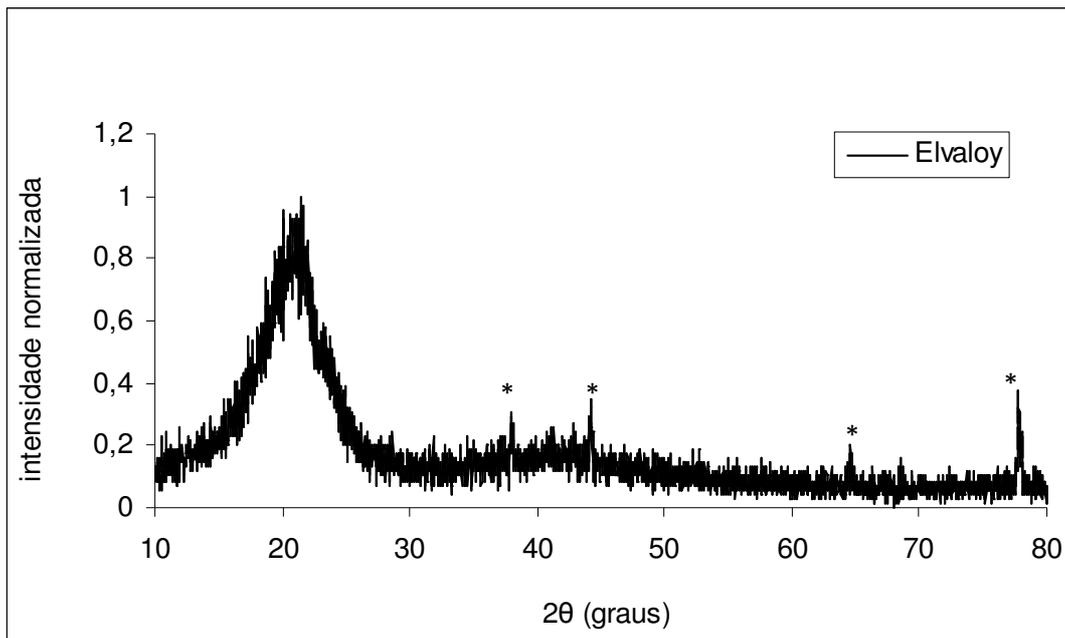


Figura 4.13: Perfil de espalhamento característico do Elvaloy deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Tabela 4.8: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento do polímero Elvaloy deste estudo.

Elvaloy					
	2 θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I _{rel} (I ₂ /I ₁)
pico 1	20,64±0,02	4,30±0,03	5,31±0,06	6,16±0,06	-
pico 2	40,76±0,22	2,21±0,02	9,55±1,91	1,03±0,48	0,20±0,06

4.3.4 Perfil de Espalhamento Característico do Sasobit deste estudo

Como a Sasobit é uma parafina, ela é caracterizada no espalhamento coerente de raios X (Figura 4.14) por dois picos estreitos em torno de 21,6 e 23,9°(2 θ). A Tabela 4.9

mostra os valores encontrados dos parâmetros de espalhamento do perfil da amostra de Sasobit deste estudo.

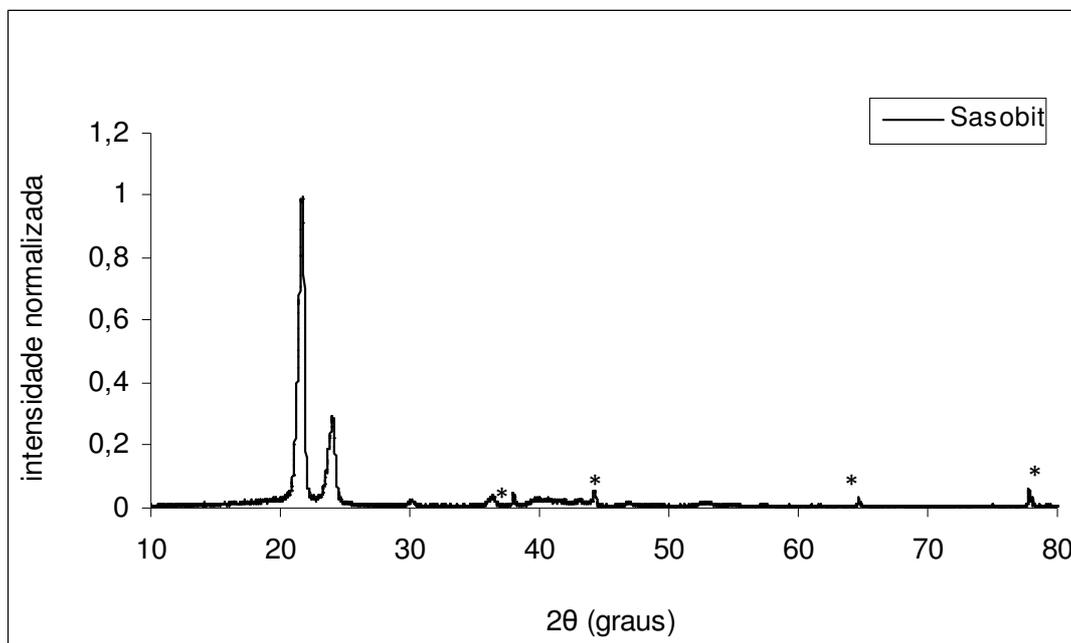


Figura 4.14: Perfil de espalhamento característico da Sasobit deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento do polímero Sasobit deste estudo.

Sasobit					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$21,55 \pm 0,01$	$4,13 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,03$	-
pico 2	$23,89 \pm 0,04$	$3,73 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,05$

4.3.5 Resumo dos Resultados dos Aditivos

A Tabela 4.10 mostra os o resumo dos valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento dos aditivos deste estudo. Verifica-se que o valor para 2θ do primeiro pico, para os polímeros EVA, SBS e Elvaloy, foi em torno de 19 a 21° e para o segundo pico em torno de 40° (exceto SBS, que não foi possível observar). Já a Sasobit apresentou seus picos máximos para 2θ em torno de 21 e 23° respectivamente.

Tabela 4.10: Resumo dos valores dos parâmetros de caracterização do perfil de Espalhamento dos aditivos deste estudo.

		EVA	SBS	Elvaloy	Sasobit
pico 1	2θ (°)	21,33±0,02	19,54±0,02	20,64±0,02	21,55±0,01
	d (Å)	4,16±0,03	4,54±0,01	4,30±0,03	4,13±0,01
	FWHM(°)	5,33±0,07	7,20±0,06	5,31±0,06	0,44±0,02
	A (u.a.)	6,29±0,08	8,05±0,06	6,16±0,06	0,71±0,03
	I_{rel}	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	40,87±0,18	-	40,76±0,22	23,89±0,04
	d (Å)	2,21±0,04	-	2,21±0,02	3,73±0,01
	FWHM(°)	8,97±1,36	-	9,55±1,91	0,51±0,01
	A (u.a.)	0,74±0,26	-	1,03±0,48	0,24±0,01
	$I_{rel}(I_2/I_1)$	0,17±0,04	-	0,20±0,06	0,29±0,05

4.3.6 Relação dos Perfis de Espalhamento dos Aditivos com os dos Ligantes Asfálticos Modificados

4.3.6.1 Perfis de Espalhamento do EVA e CAP Modificado com EVA deste estudo

A Tabela 4.11 indica os valores das posições angulares dos primeiros picos amorfos presentes no perfil de espalhamento do CAP 50/70 modificado com EVA e do polímero EVA. Há uma defasagem de aproximadamente 3° em relação a 2θ , entre os dois picos amorfos. É possível observar essa diferença de posição angular dos dois máximos na Figura 4.15. Este resultado mostra pela Tabela 4.11, que a mistura do EVA com o CAP provoca uma mudança significativa da estrutura molecular inicial deste polímero.

A intensidade normalizada utilizada no eixo y do difratograma, nesta comparação e nas próximas, é definida por contagens (realizada pelo detector) e se utiliza esta forma de representação porque essas variam para cada amostra medida. Cada amostra tem planos preferenciais para difração e isso irá influenciar na contagem (traduzida como intensidade do pico) pelo detector e o resultado é a obtenção de medidas de intensidades um pouco variadas. Desta maneira, as intensidades foram normalizadas para a padronização dos difratogramas.

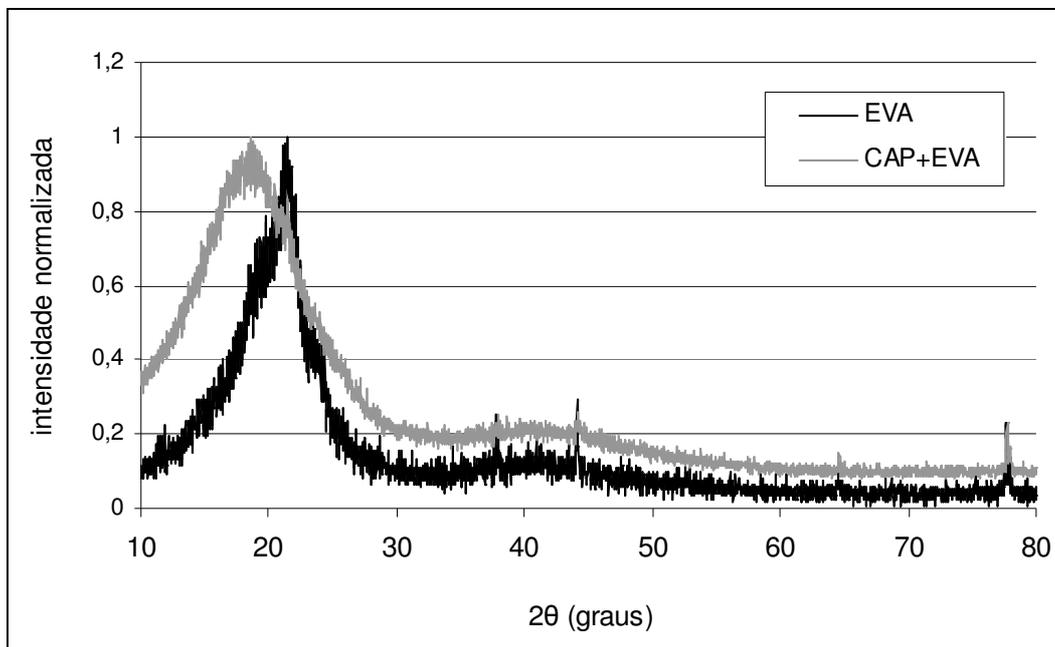


Figura 4.15: (a) Difratograma do CAP 50/70 modificado com EVA sobreposto ao do EVA, numa varredura 2θ de $5-80^\circ$.

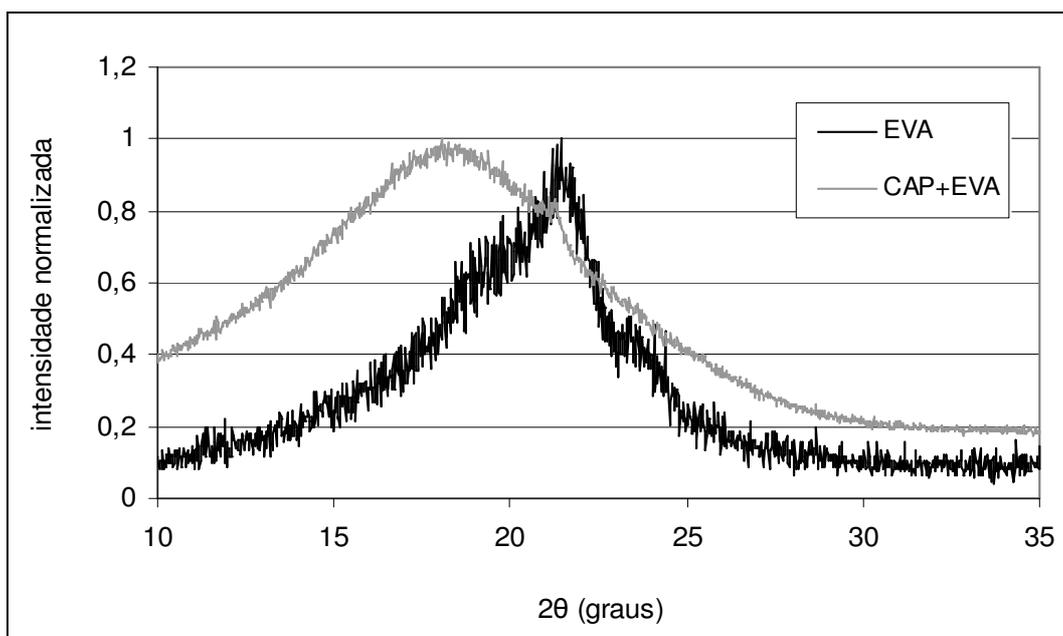


Figura 4.16: Difratograma do CAP 50/70 modificado com EVA sobreposto ao do EVA, numa varredura 2θ de $5-35^\circ$.

Tabela 4.11: Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com EVA e da EVA deste estudo.

2θ (graus)	
pico 1	
EVA	21,33±0,02
CAP + EVA	18,40±0,21

Em relação às intensidades, não podem ser interpretadas nestes dois perfis da Figura 4.16, pois estão normalizadas e também por ter utilizado a mesma quantidade de amostra dos dois materiais para a leitura do perfil de espalhamento. O CAP modificado contém geralmente 4% do polímero EVA em sua composição, portanto, a intensidade no perfil seria muito menor do que indicada nos perfis da Figura 4.16.

4.3.6.2 Perfis de Espalhamento do SBS e CAP Modificado com SBS deste estudo

As posições angulares (2θ) do principal plano de reflexão (pico 1), tanto do CAP modificado com SBS quanto do polímero SBS, tem valores relativamente próximos, como mostrado na Tabela 4.12. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram a superposição dos dois gráficos, em escala normalizada.

Tabela 4.12: Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com SBS e da SBS deste estudo.

2θ (graus)	
pico 1	
SBS	19,54±0,02
CAP + SBS	18,21±0,05

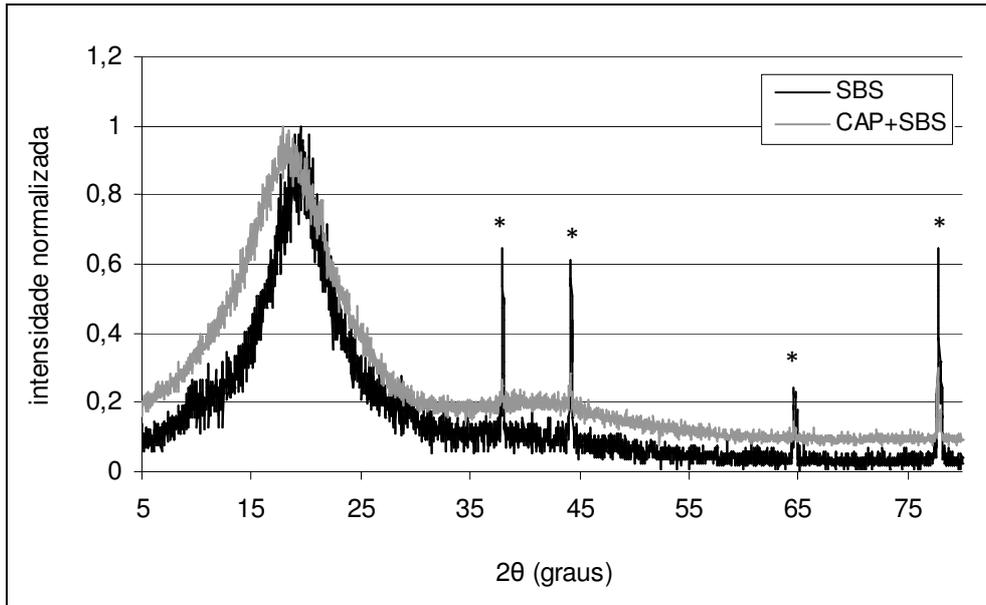


Figura 4.17: Difratograma do CAP 50/70 modificado com SBS sobreposto ao do SBS, numa varredura 2θ de 5-80°. (* picos de difração do porta-amostra de alumínio)

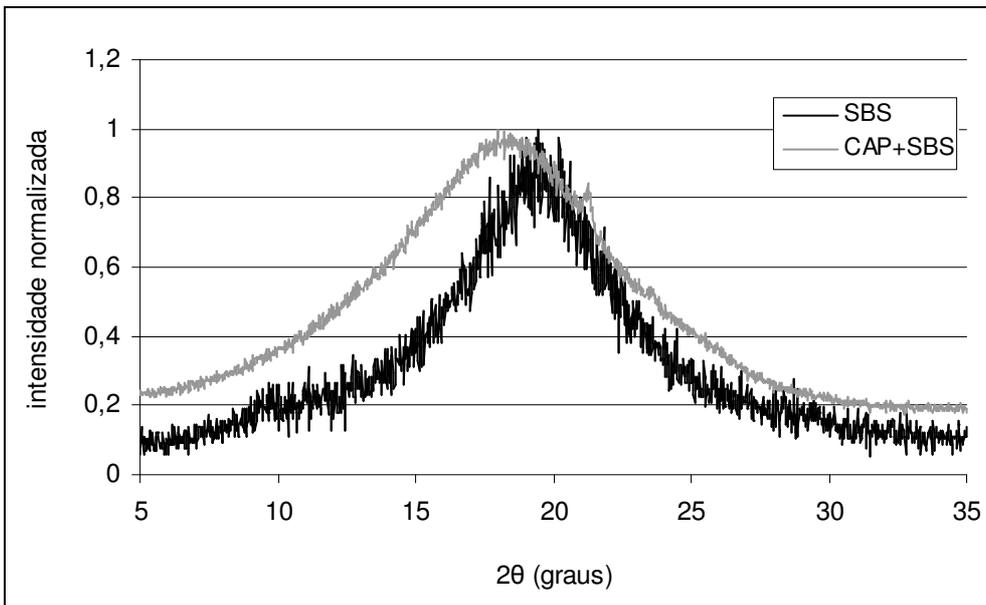


Figura 4.18: Difratograma do CAP 50/70 modificado com SBS sobreposto ao do SBS, numa varredura 2θ de 5-35°.

As intensidades indicadas nos perfis de espalhamento, neste caso, também não podem ter qualquer tipo de correlação, já que estão normalizadas e, no caso real, a porcentagem de SBS adicionado ao CAP é bastante pequena (em torno de 4 a 5%),

portanto as intensidades dos picos referentes a este aditivo também seriam consideravelmente menores.

4.3.6.3 Perfis de Espalhamento do Elvaloy e CAP Modificados com Elvaloy deste estudo

A Tabela 4.13 indica os valores das posições angulares dos primeiros picos amorfos presentes no perfil de espalhamento do CAP modificado com Elvaloy e do polímero Elvaloy deste estudo. Há uma defasagem de aproximadamente 2° em relação a 2θ , entre os dois picos amorfos. É possível observar essa diferença de posição angular dos dois máximos nas Figuras 4.19 e 4.20.

Tabela 4.13: Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com Elvaloy e do Elvaloy deste estudo.

2θ (graus)	
pico 1	
Elvaloy	$20,64 \pm 0,02$
CAP + Elvaloy	$18,65 \pm 0,39$

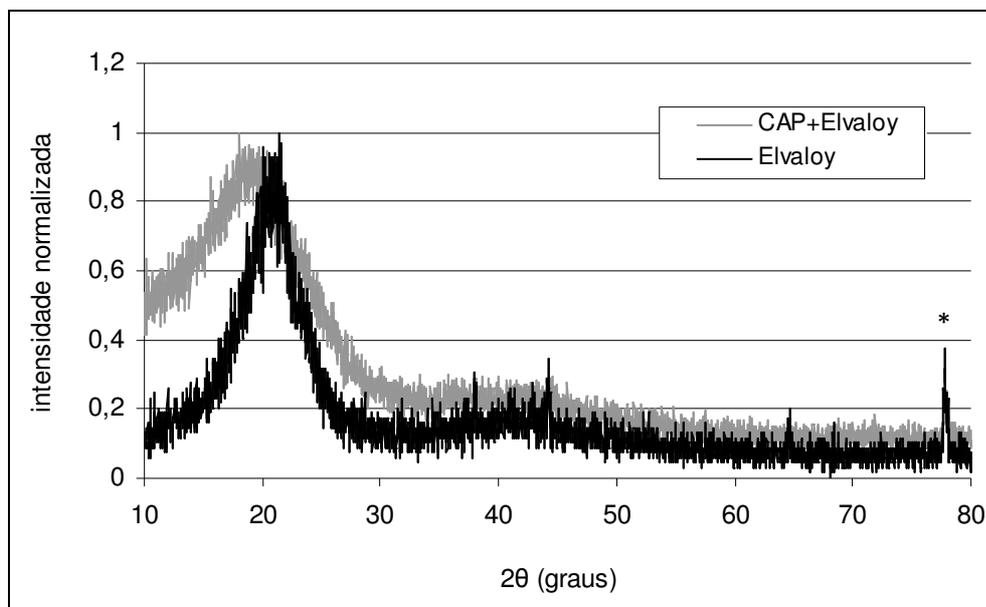


Figura 4.19: Difratograma do CAP 50/70 modificado com Elvaloy sobreposto ao do Elvaloy, numa varredura 2θ de $5-80^\circ$. (* picos de difração do porta-amostra de alumínio)

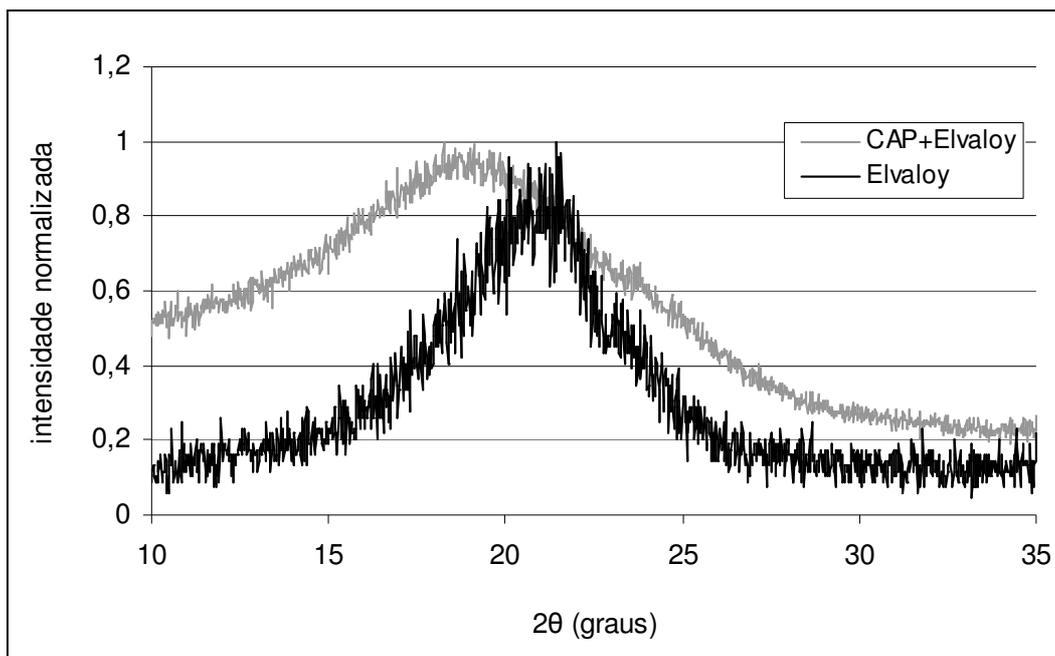


Figura 4.20: Difratograma do CAP modificado com Elvaloy sobreposto ao do Elvaloy, numa varredura 2θ de 5-35°. (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.3.6.4 Perfis de Espalhamento da Sasobit e CAP Modificado com Sasobit deste estudo

A Tabela 4.14 indica os valores das posições angulares dos dois picos estreitos que aparecem no perfil de espalhamento do CAP modificado com Sasobit e da parafina Sasobit. Os valores angulares para 2θ são aproximadamente iguais nos dois picos analisados.

Tabela 4.14: Valores de 2θ dos dois picos estreitos presentes no perfil do CAP modificado com Sasobit e da Sasobit deste estudo.

	2θ (graus)	
	pico 1	pico 2
Sasobit	21,55±0,01	23,89±0,04
CAP + Sasobit	21,35±0,07	23,77±0,06

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram o perfil característico do ligante asfáltico modificado com Sasobit sobreposto ao do Sasobit, numa varredura angular 2θ de 5-80° e 5-35° respectivamente. Pode-se observar que os dois picos estreitos que aparecem no

perfil de espalhamento do CAP modificado com Sasobit é uma contribuição dos dois picos de difração da Sasobit.

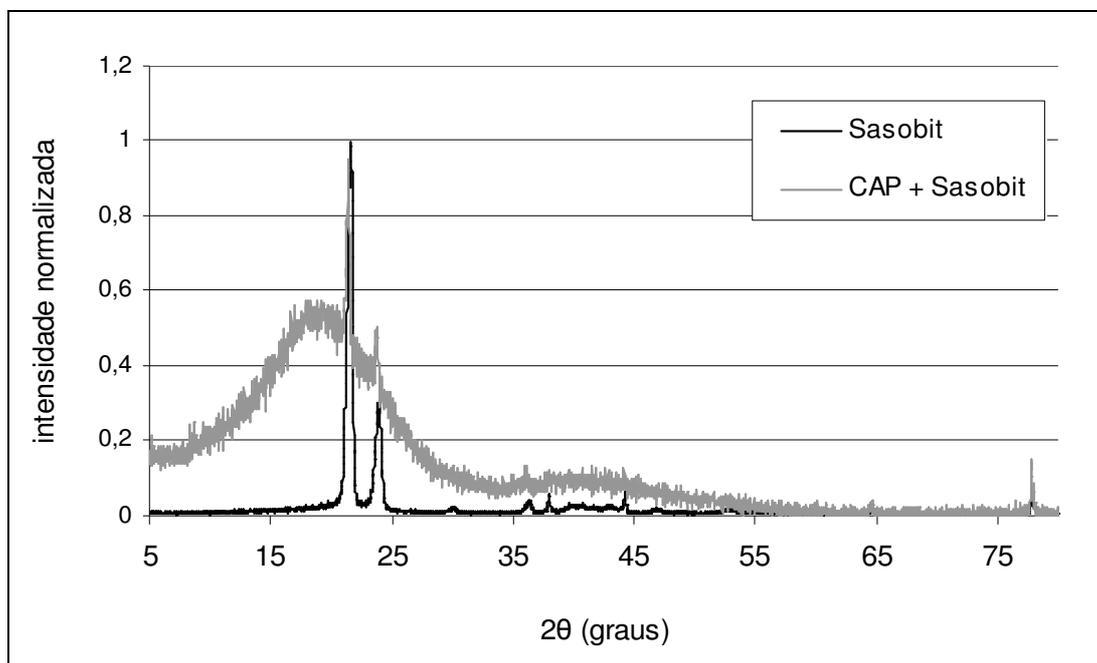


Figura 4.21: Difratograma do CAP 30/45 modificado com Sasobit sobreposto ao do Sasobit, numa varredura 2θ de 5-80°.

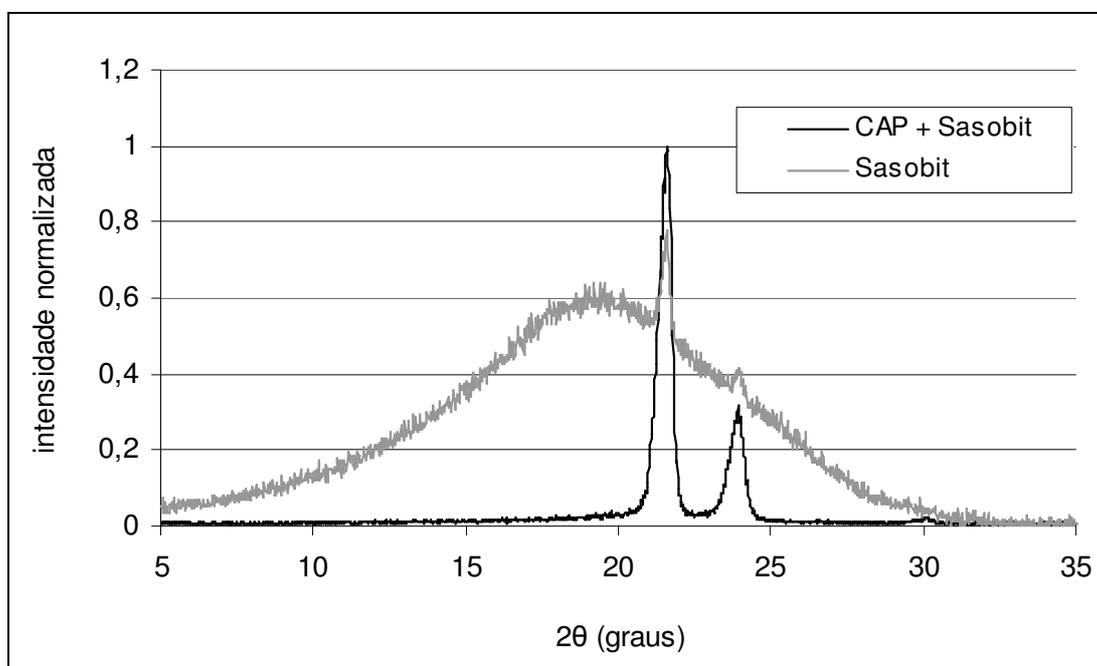


Figura 4.22: Difratograma do CAP 30/45 modificado com Sasobit sobreposto ao do Sasobit, numa varredura 2θ de 5-35°.

4.4 Caracterização das Frações de Ligante Asfáltico

Os valores dos parâmetros de espalhamento de cada fração e de cada pico são apresentados em uma tabela correspondente e posteriormente são mostrados os perfis de espalhamento para cada fração utilizada neste estudo.

4.4.1 Parafina Macro deste estudo

A parafina macro é caracterizada por dois picos bastante estreitos por volta de 21° e $23,5^\circ$ para 2θ (Figura 4.23), demonstrando ter esta uma estrutura bem ordenada, ou seja, cristalina. Na Tabela 4.15 a seguir são mostrados os valores e erros de 2θ , distância interplanar (d), largura a meia altura (FWHM), área (A) e intensidade relativa, de cada pico observado.

Tabela 4.15: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina macro deste estudo.

parafina macro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$21,09 \pm 0,07$	$4,21 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,05$	-
pico 2	$23,46 \pm 0,06$	$3,79 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,09$

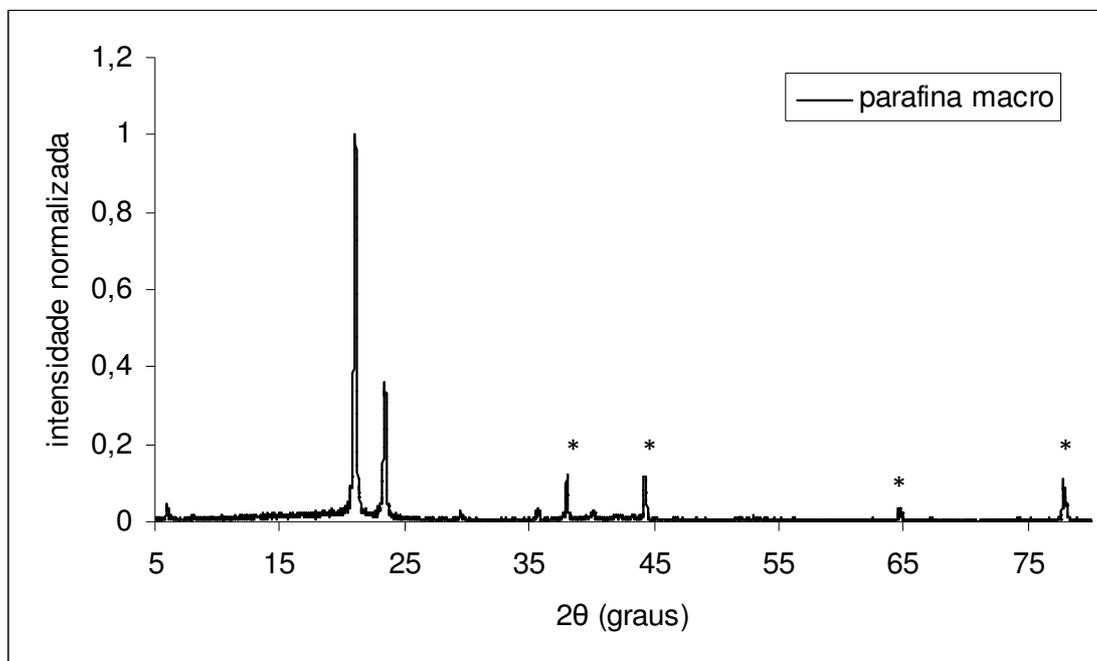


Figura 4.23: Perfil de espalhamento da parafina macro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.2 Parafina Micro deste estudo

A parafina micro, assim como a parafina macro, é caracterizada por dois picos cristalinos (Picos 1 e 2) em torno de 21° e $23,6^\circ$ para 2θ (Figura 4.24). Apresenta, ainda, uma pequena parte amorfa em torno de $19^\circ(2\theta)$ e $41^\circ(2\theta)$. Na Tabela 4.16 a seguir são mostrados os valores e erros de 2θ , distancia interplanar (d), largura a meia altura (FWHM), área (A) e intensidade relativa (I_2/I_1), de cada pico observado. Devido à baixa intensidade dos picos amorfos, seus parâmetros não foram analisados.

Tabela 4.16: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina micro deste estudo.

parafina micro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$21,12 \pm 0,02$	$4,20 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	-
pico 2	$23,61 \pm 0,01$	$3,77 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,33$	$0,89 \pm 0,54$	$0,40 \pm 0,06$

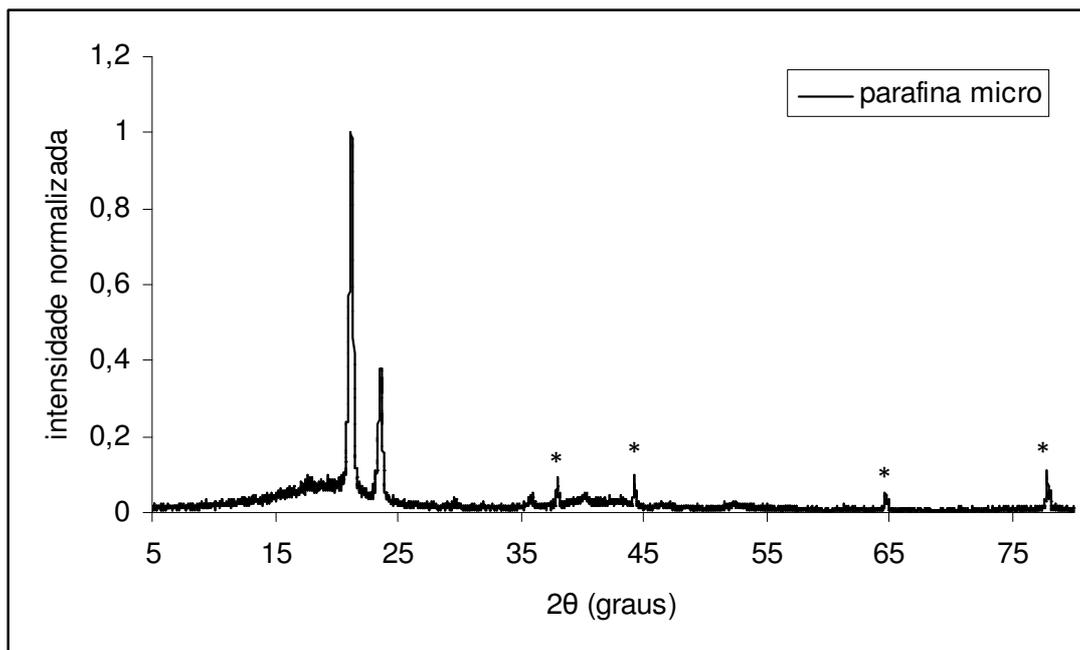


Figura 4.24: Perfil de espalhamento da parafina micro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.3 Parafina de Asfalto deste estudo

O perfil característico de espalhamento da amostra de parafina de asfalto deste estudo apresenta dois picos estreitos (cristalinos) em 21° e 23° para o ângulo de Bragg 2θ e uma pequena parte amorfa em torno de 20° (Figura 4.25) e Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da parafina de asfalto deste estudo.

parafina de asfalto					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$21,06 \pm 0,11$	$4,22 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,03$	-
pico 2	$23,42 \pm 0,11$	$3,80 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,08$	$0,30 \pm 0,05$

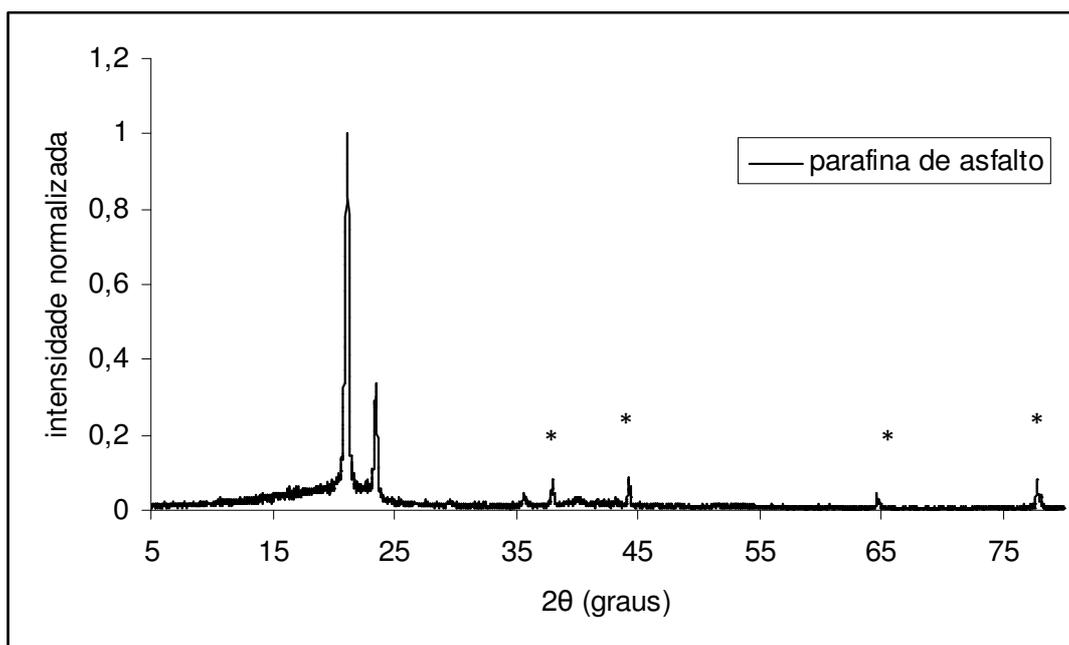


Figura 4.25: Perfil de espalhamento da parafina de asfalto deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.4 Neutro Pesado deste estudo

O perfil de difração do Neutro Pesado deste estudo é caracterizado por dois picos amorfos, sendo um com intensidade bastante inferior em relação ao outro (Figura 4.26). Como o Neutro Pesado é pouco viscoso, foi necessário misturá-lo com 10% de parafina macro para que se tornasse uma pasta mais viscosa e, assim, fosse possível fazer a leitura do perfil de difração no equipamento sem que escorresse para fora do porta-amostra.

Como o primeiro pico do Neutro Pesado foi superior em relação à intensidade do que os dois picos da parafina macro não foi possível visualizá-los no difratograma. A

seguir são apresentados na Tabela 4.18 com os valores dos parâmetros analisados e a Figura 4.26 com o perfil de espalhamento do Neutro Pesado. Não foi possível fazer análise da FWHM e área do segundo pico devido à baixa intensidade.

Tabela 4.18: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Neutro Pesado com 10% de parafina macro deste estudo.

Neutro Pesado + 10% de parafina macro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$17,68 \pm 0,02$	$5,01 \pm 0,02$	$8,19 \pm 0,16$	$10,26 \pm 0,30$	-
pico 2	$38,80 \pm 1,96$	$2,32 \pm 0,04$	-	-	$0,15 \pm 0,06$

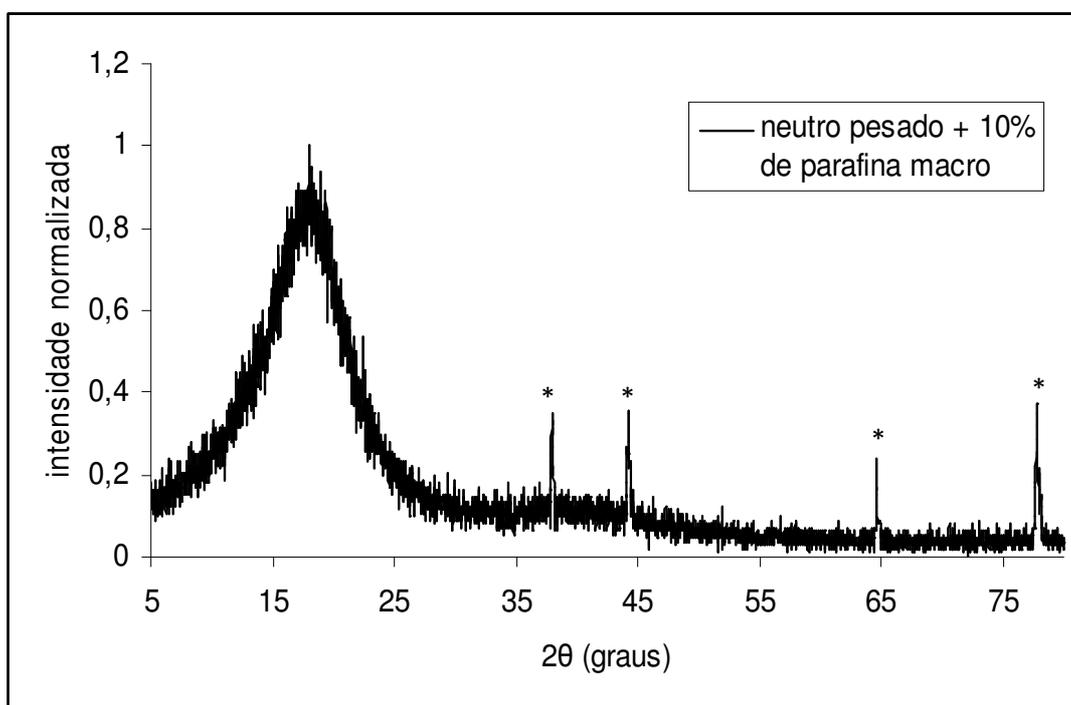


Figura 4.26: Perfil de espalhamento do Neutro Pesado + 10% de parafina macro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.5 Neutro Médio deste estudo

O perfil de espalhamento característico do Neutro Médio deste estudo também exibe dois picos amorfos, um com intensidade bastante inferior em relação ao outro (Figura 4.27). Pelos mesmos motivos do Neutro Pesado, foi necessário misturá-lo com 10% de parafina macro.

Devido à baixa intensidade do segundo pico, não foi possível observar a FWHM e sua intensidade integrada, i.e., a área. A seguir é apresentada na Tabela 4.19 os valores

dos parâmetros analisados e a Figura 4.27 com o perfil de espalhamento do Neutro Médio.

Tabela 4.19: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Neutro Médio com 10% de parafina macro deste estudo.

Neutro Médio + 10% de parafina macro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$17,83\pm 0,02$	$4,95\pm 0,08$	$8,26\pm 0,36$	$10,45\pm 0,53$	-
pico 2	$39,59\pm 0,95$	$2,25\pm 0,05$	-	-	$0,14\pm 0,05$

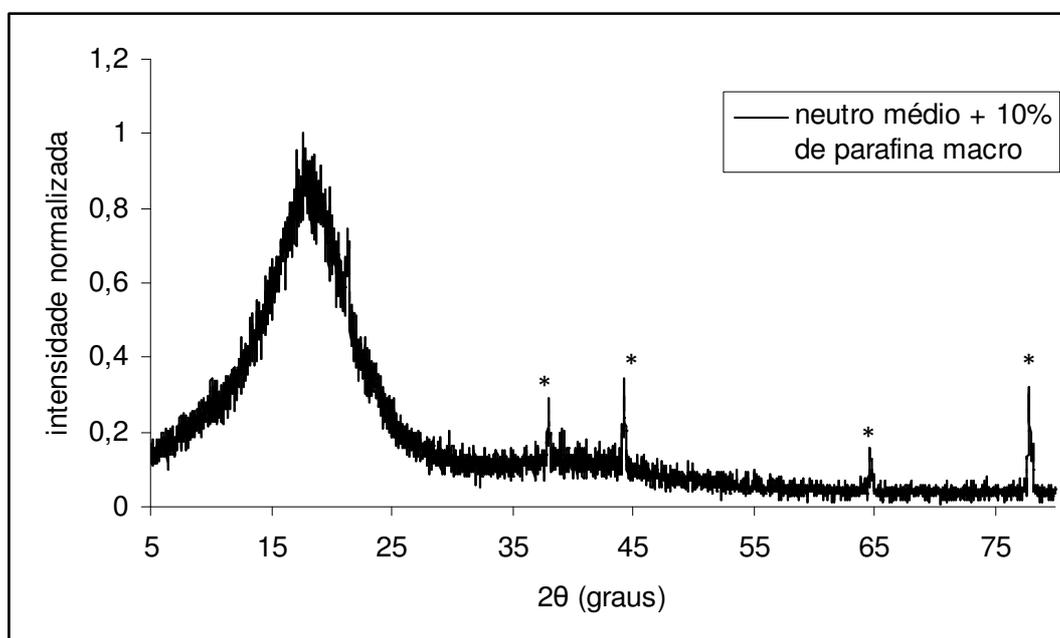


Figura 4.27: Perfil de espalhamento do Neutro Médio + 10% de parafina macro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.6 Spindle deste estudo

O perfil característico de espalhamento do Spindle contém dois picos amorfos, sendo que o segundo pico tem intensidade insignificante em relação ao primeiro pico (Figura 4.28). O Spindle é um material líquido, portanto foram adicionados 10% de parafina macro para que fosse possível fazer a leitura do perfil de difração no equipamento. Não foram analisados alguns parâmetros do segundo halo amorfo por ter baixa intensidade, como mostrado na Tabela 4.20 a seguir.

Tabela 4.20: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do Spindle com 10% de parafina macro deste estudo.

Spindle + 10% de parafina macro					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I_{rel}(I₂/I₁)
pico 1	17,74±0,02	5,00±0,01	8,32±0,13	10,76±0,36	-
pico 2	-	-	-	-	0,15±0,08

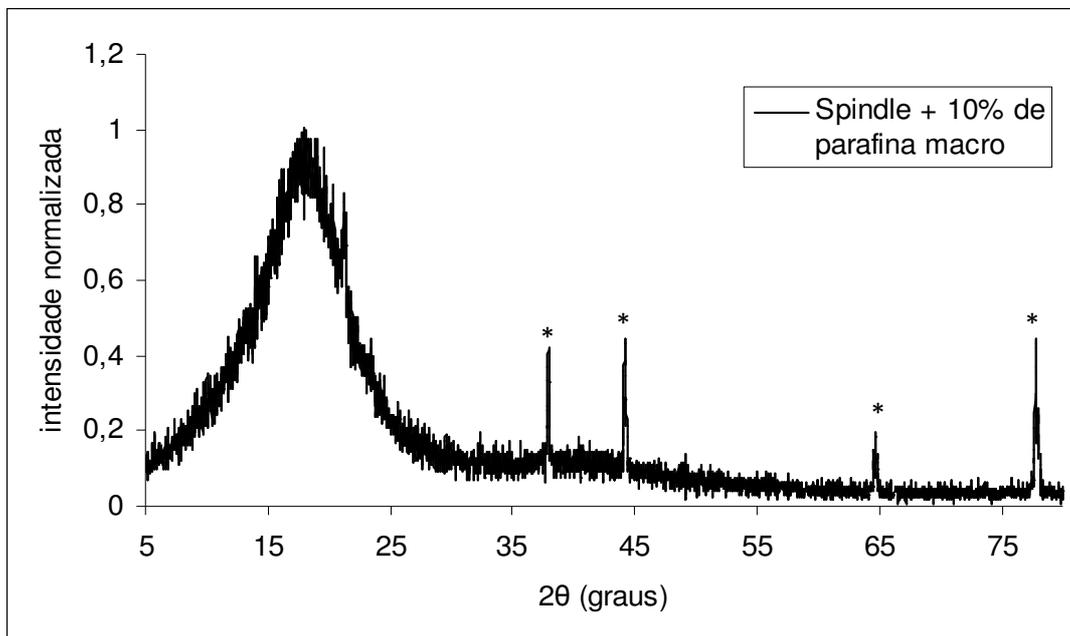


Figura 4.28: Perfil de espalhamento do Spindle + 10% de parafina macro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.7 Bright Stock deste estudo

O difratograma do Bright Stock é caracterizado por um pico largo (amorfo) na posição 2θ de Bragg em $17,8^\circ$. Não foi possível ser observado um segundo pico amorfo (Figura 4.29). A Tabela 4.21 seguinte mostra os valores dos parâmetros de espalhamento desta fração correspondentes ao primeiro pico.

Tabela 4.21: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da Bright Stock deste estudo.

bright Stock					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I_{rel}(I₂/I₁)
pico 1	17,77±0,03	4,99±0,01	7,87±0,09	9,25±0,09	-
pico 2	-	-	-	-	-

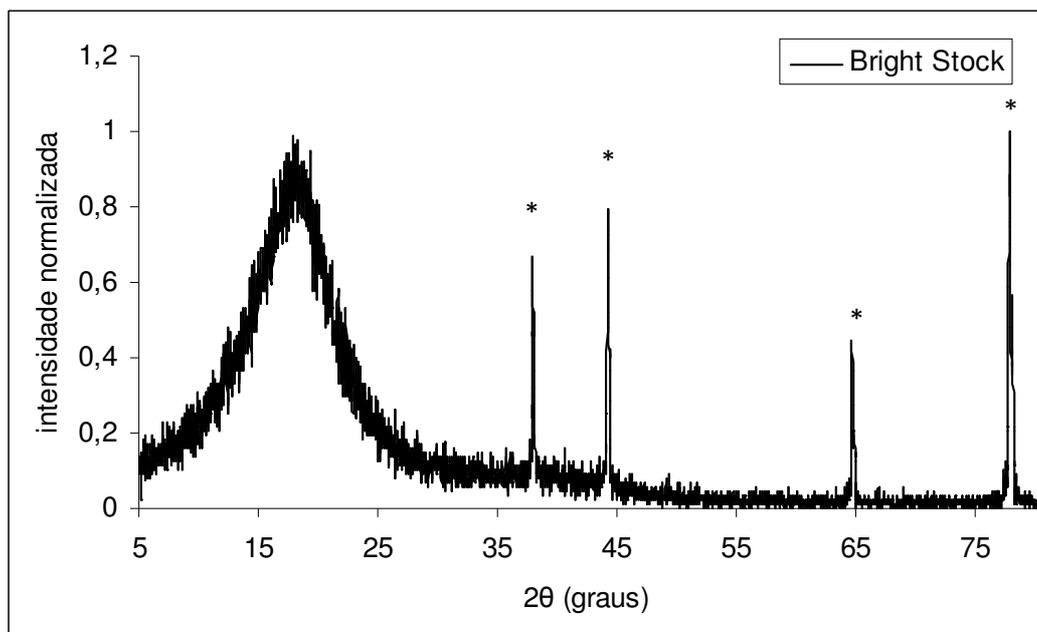


Figura 4.29: Perfil de espalhamento do Bright Stock deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.8 Extrato Aromático deste estudo

O perfil de espalhamento característico do extrato aromático é representado por dois picos amorfos, um com intensidade bastante inferior em relação ao outro (Figura 4.30). Devido à baixa intensidade do segundo pico, não foi possível observar a FWHM e sua intensidade integrada, i.e., a área. A seguir é apresentada a Tabela 4.22 com os valores dos parâmetros analisados e a Figura 4.30 com o perfil de espalhamento do extrato aromático deste estudo.

Tabela 4.22: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento do extrato aromático deste estudo.

extrato aromático					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	$I_{rel}(I_2/I_1)$
pico 1	$18,08 \pm 0,03$	$4,90 \pm 0,01$	$11,40 \pm 0,30$	$13,32 \pm 0,67$	-
pico 2	$39,59 \pm 0,53$	$2,27 \pm 0,03$	-	-	$0,17 \pm 0,10$

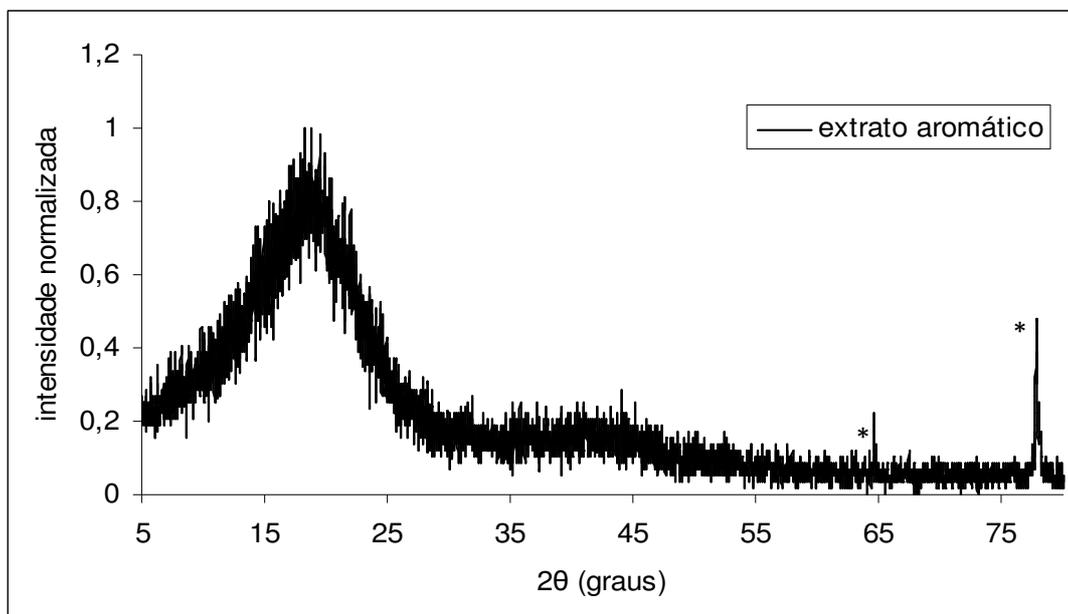


Figura 4.30: Perfil de espalhamento extrato aromático deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.9 Asfalteno deste estudo

O asfalteno deste estudo foi caracterizado por três picos amorfos (pico 1, pico 2 e pico 4) e um pico cristalino (pico 3), como apresentado na Figura 4.31. Os valores dos parâmetros de espalhamento de cada pico são mostrados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Valores dos parâmetros de caracterização do perfil de espalhamento da asfalteno deste estudo (* intensidade relativa ao primeiro pico: 19°)

asfalteno					
	2θ (graus)	d (Å)	FWHM (graus)	A (u.a.)	I_{rel}^*
pico 1	$19,25 \pm 0,95$	$4,61 \pm 0,21$	$9,67 \pm 3,34$	$9,08 \pm 6,95$	-
pico 2	$25,78 \pm 0,45$	$3,45 \pm 0,06$	$2,67 \pm 0,42$	$1,32 \pm 1,66$	$0,91 \pm 0,10$
pico 3	$28,40 \pm 0,08$	$3,14 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,44$	$0,67 \pm 1,36$	$0,81 \pm 0,14$
pico 4	$43,69 \pm 0,63$	$2,07 \pm 0,03$	$17,00 \pm 2,97$	$3,06 \pm 0,99$	$0,28 \pm 0,15$

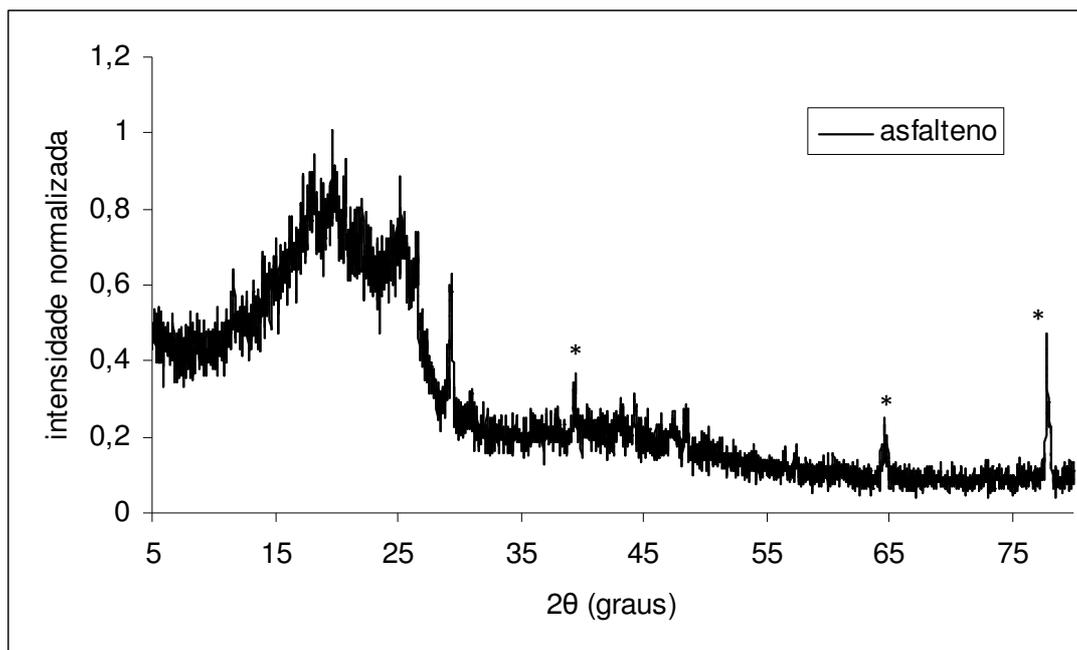


Figura 4.31: Perfil de espalhamento do asfalto deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.4.10 Análise dos Perfis de Espalhamento das Frações deste Estudo

A Figura 4.32 apresenta os perfis de espalhamento de todas as frações analisadas. Como foram consideradas intensidades normalizadas, as intensidades indicadas no difratograma não têm interpretação, restringindo-se apenas a observação dos ângulos de Bragg (2θ) dos picos de difração dos perfis característicos do asfalto, Bright Stock, extrato aromático, Spindle, Neutro Médio e Neutro Pesado. Os valores de 2θ referentes ao primeiro pico de cada fração são relativamente próximos (Tabela 4.24).

Tabela 4.24: Valor de 2θ referente ao principal plano de reflexão das frações deste estudo.

frações	2θ (graus) - pico 1
asfalto	$19,25 \pm 0,95$
bright Stock	$17,77 \pm 0,03$
extrato aromático	$18,08 \pm 0,03$
Spindle	$17,74 \pm 0,02$
Neutro Médio	$17,83 \pm 0,02$
Neutro Pesado	$17,68 \pm 0,02$
média	≈ 18

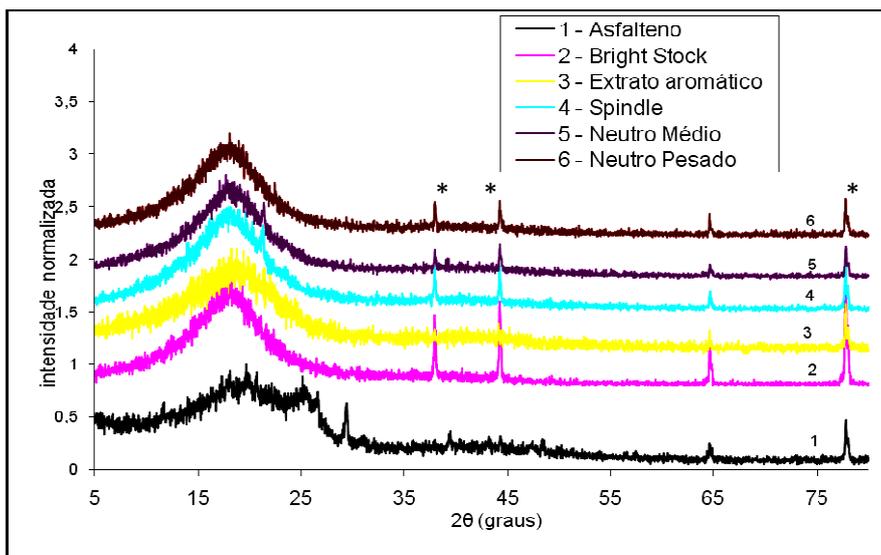


Figura 4.32: Sobreposição dos perfis de espalhamento das frações de asfalto estudadas (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Em relação aos três tipos de parafinas, as posições 2θ dos dois picos principais de espalhamento são também relativamente próximos (Tabela 4.25) e se caracterizam em 21 e 23°, respectivamente. A Figura 4.33, mostra os perfis de espalhamento característico numa varredura 2θ de 5-80° da parafina de asfalto, parafina macro e parafina micro.

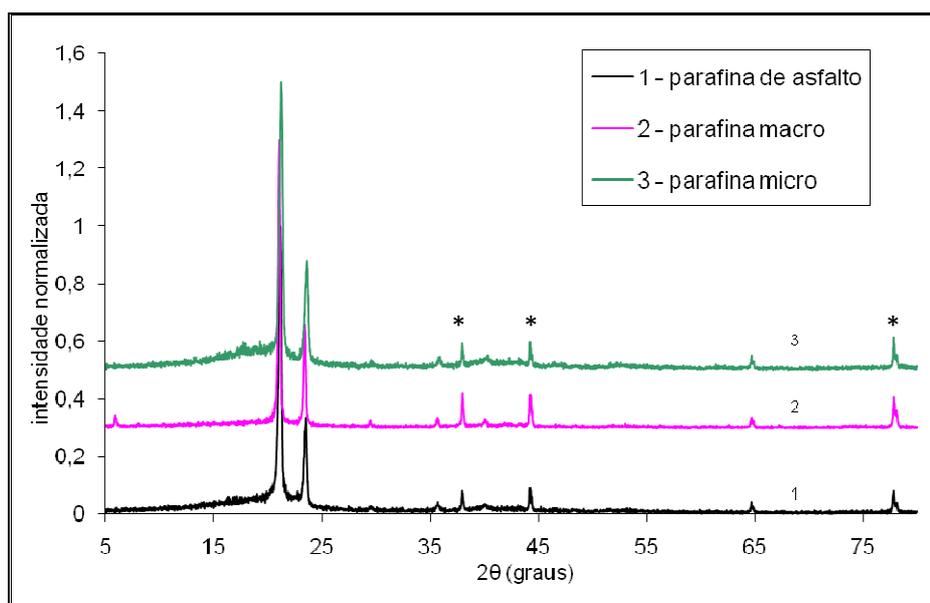


Figura 4.33: Perfis de espalhamento característico da parafina de asfalto, parafina macro e parafina micro deste estudo (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

Tabela 4.25: Valor de 2θ referente ao principal plano de reflexão das frações de parafina deste estudo.

frações	2θ (graus) - pico 1	2θ (graus) - pico 2
parafina macro	21,08±0,07	23,44±0,06
parafina de asfalto	21,16±0,11	23,54±0,11
parafina micro	21,22±0,02	23,62±0,01
média	≈ 21	≈ 23,5

4.4.11 Análise dos Perfis de Espalhamento das Frações em Relação ao do Ligante Asfáltico Puro

A Figura 4.34 mostra os perfis de espalhamento das frações de asfalto (Spindle, bright Stock, extrato aromático, Neutro Médio e Neutro Pesado) sobrepostos ao perfil do ligante asfáltico tradicional (CAP 30/45 analisado neste estudo), descritos por uma curva lorentziana. Observa-se que tanto no perfil das frações quanto o do ligante aparecem dois picos amorfos, um com alta intensidade e outro com uma contagem bastante menor. A posição 2θ da intensidade máxima do primeiro pico do ligante asfáltico é um pouco deslocada para a direita em relação à posição angular, referente também ao primeiro pico, de cada fração (Figura 4.35).

As intensidades indicadas no difratograma estão normalizadas. Sendo assim, os perfis das frações foram propositalmente deslocados um pouco para baixo, para melhorar a visualização desses em conjunto numa região abaixo da curva descrita pelo CAP puro.

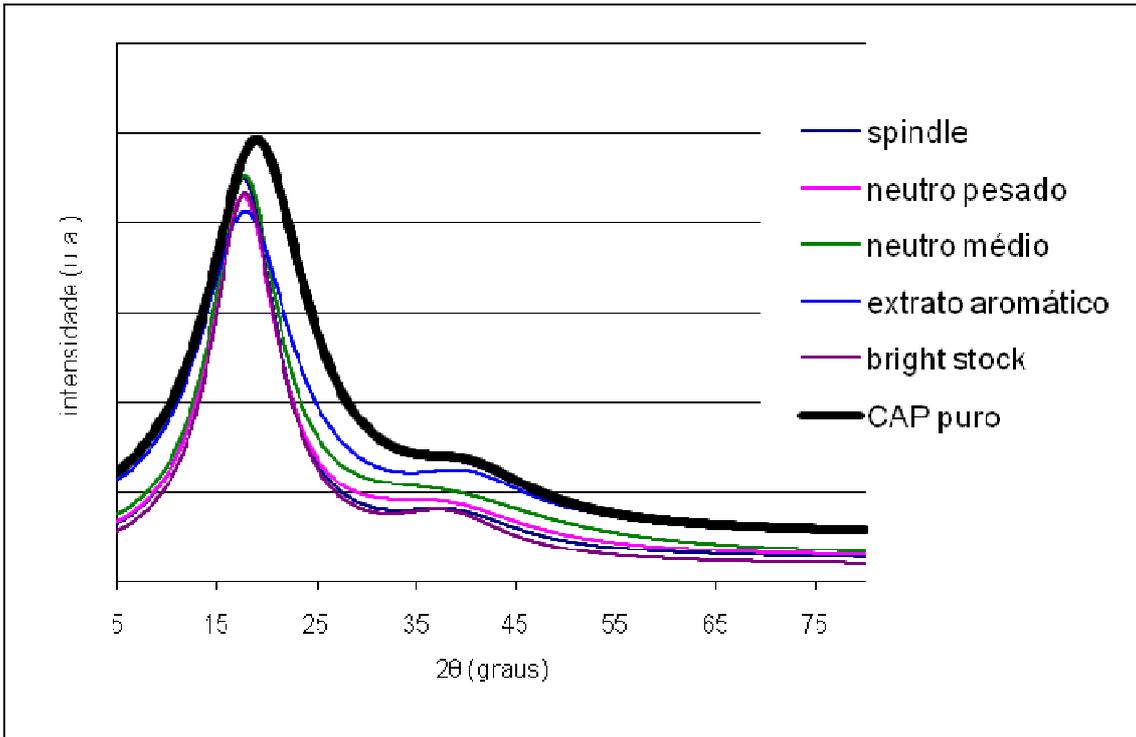


Figura 4.34: Sobreposição dos perfis de espalhamento, descritos por uma curva lorentziana, do ligante asfáltico puro e das frações deste estudo: Spindle, extrato aromático, bright Stock, Neutro Médio e Neutro Pesado, com varredura 2θ de 5-80°.

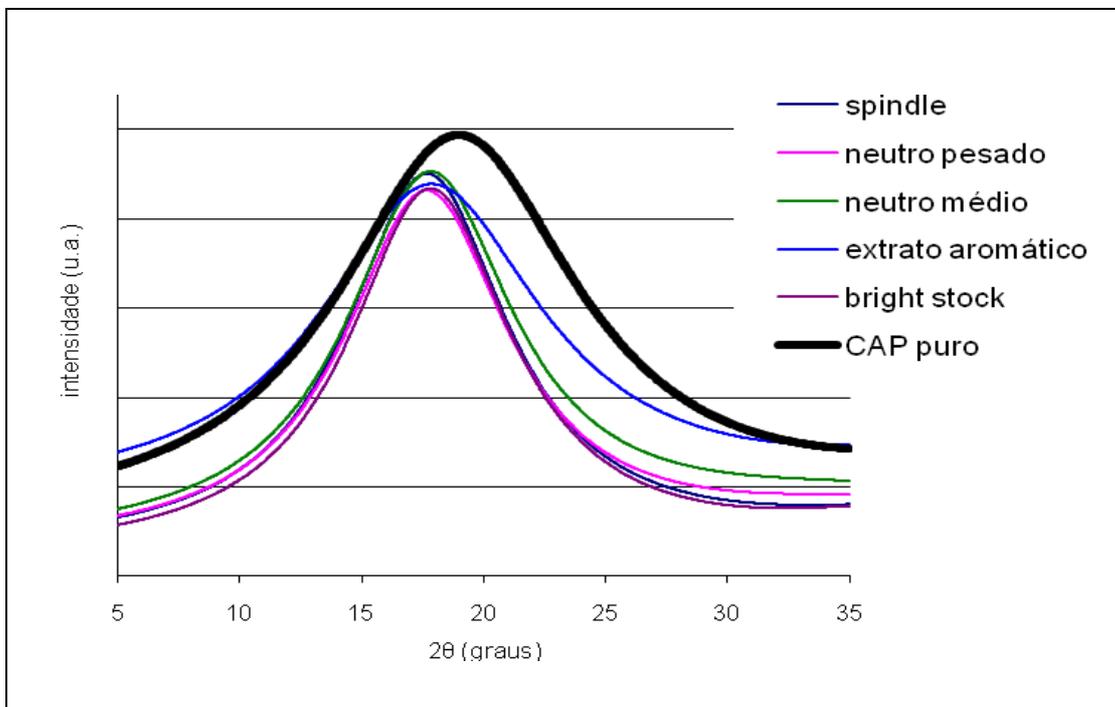


Figura 4.35: Sobreposição dos perfis de espalhamento, descritos por uma curva lorentziana, do ligante asfáltico puro e das frações deste estudo: Spindle, Extrato Aromático, Bright Stock, Neutro Médio e Neutro Pesado, com varredura 2θ de 5-35°.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam o perfil de espalhamento do asfalto sobreposto ao perfil do ligante asfáltico puro, descritos por uma curva lorentziana. Observa-se que o asfalto apresenta dois picos dentro do intervalo angular (2θ) do primeiro pico do perfil do ligante asfáltico. O mesmo acontece em relação ao terceiro pico (ou halo) desta fração, o qual também se encontra entre os pontos mínimos do segundo halo do ligante asfáltico.

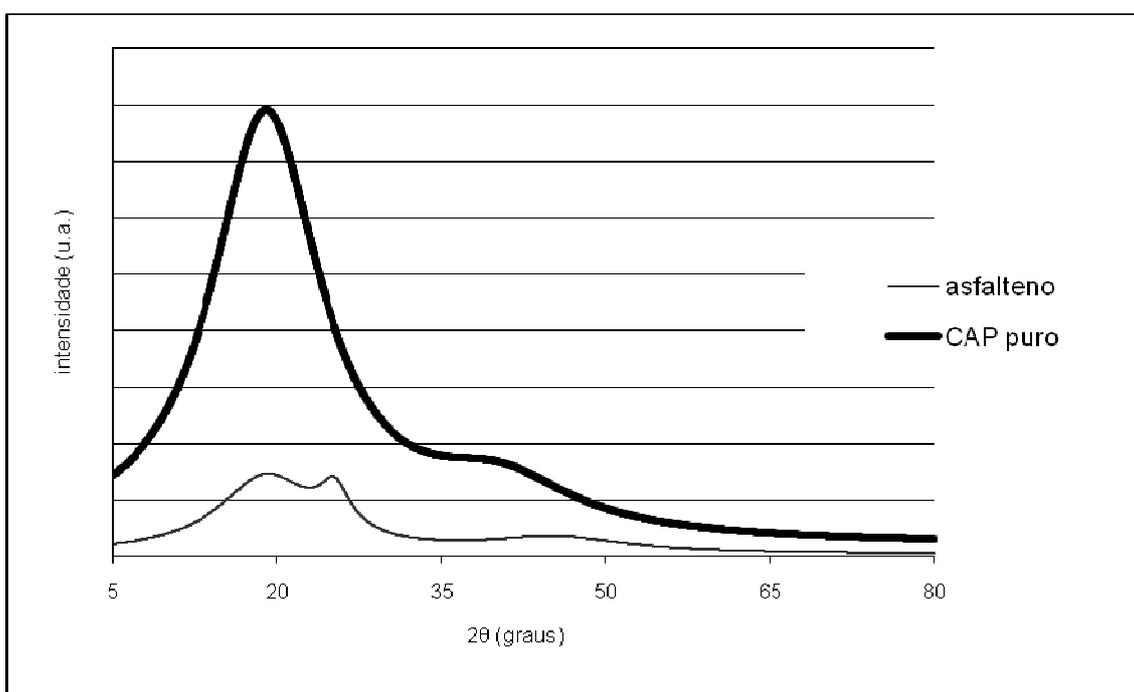


Figura 4.36: Perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro e do asfalto deste estudo, com varredura 2θ de 5-80°.

O perfil do asfalto também foi propositalmente deslocado um pouco para baixo, para melhorar a visualização e simular uma possível relação entre as intensidades máximas entre esta fração e o ligante. Como os asfaltos constituem de 5 a 25% do CAP (SHELL, 2003), foi simulada uma proporção de 17% (BRINGEL, 2007) em relação a este CAP.

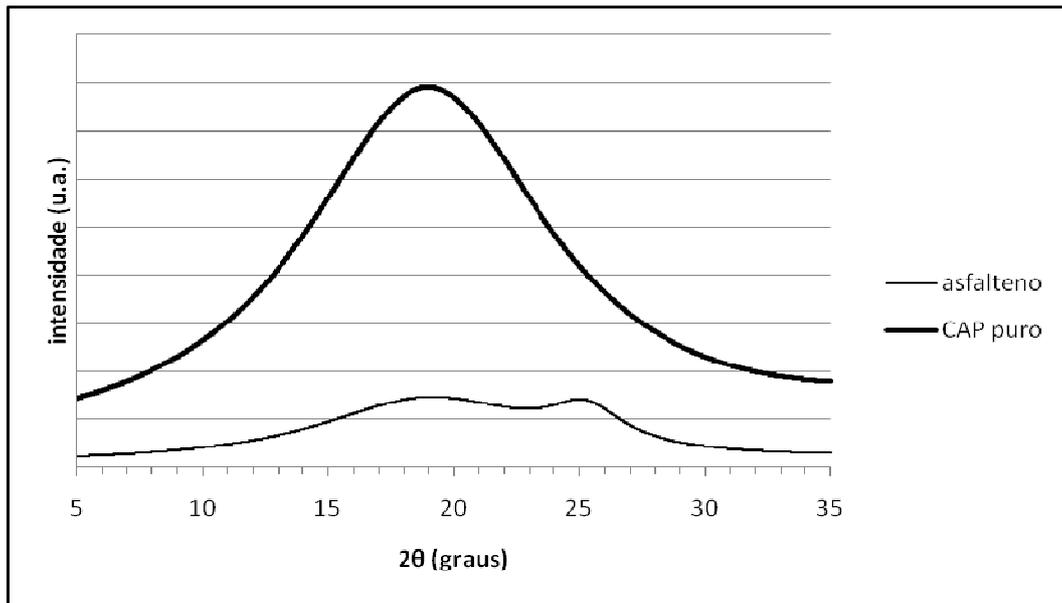


Figura 4.37: Perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro e do asfalto deste estudo, com varredura 2θ de 5-35°.

As Figuras 4.38, 4.39, 4.40 mostram a sobreposição do perfil do ligante asfáltico com o perfil da parafina macro, parafina micro e parafina de asfalto. Observa-se que o pico em torno de 21°(2θ) que aparece no difratograma do ligante, provavelmente seja uma contribuição dos picos das frações parafínicas.

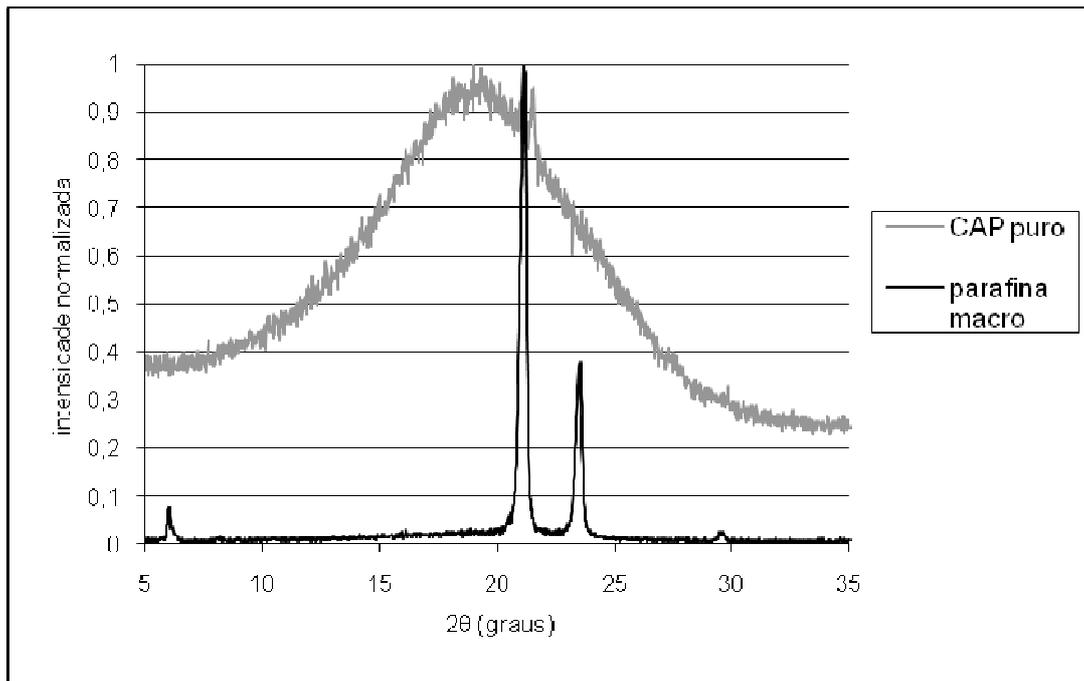


Figura 4.38: Sobreposição do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro com a parafina macro deste estudo.

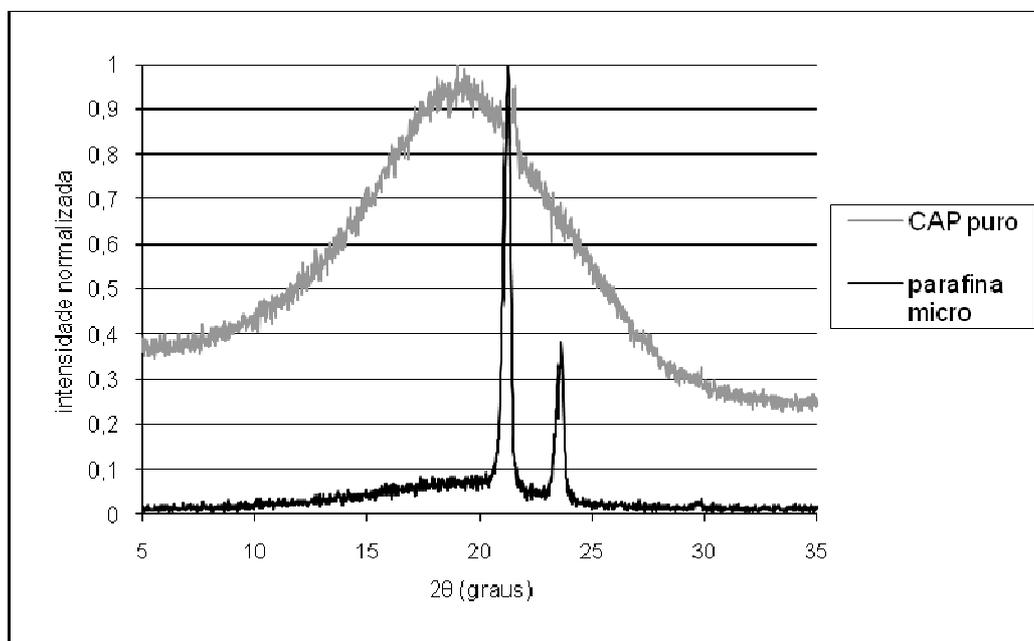


Figura 4.39: Sobreposição do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro com a parafina micro deste estudo.

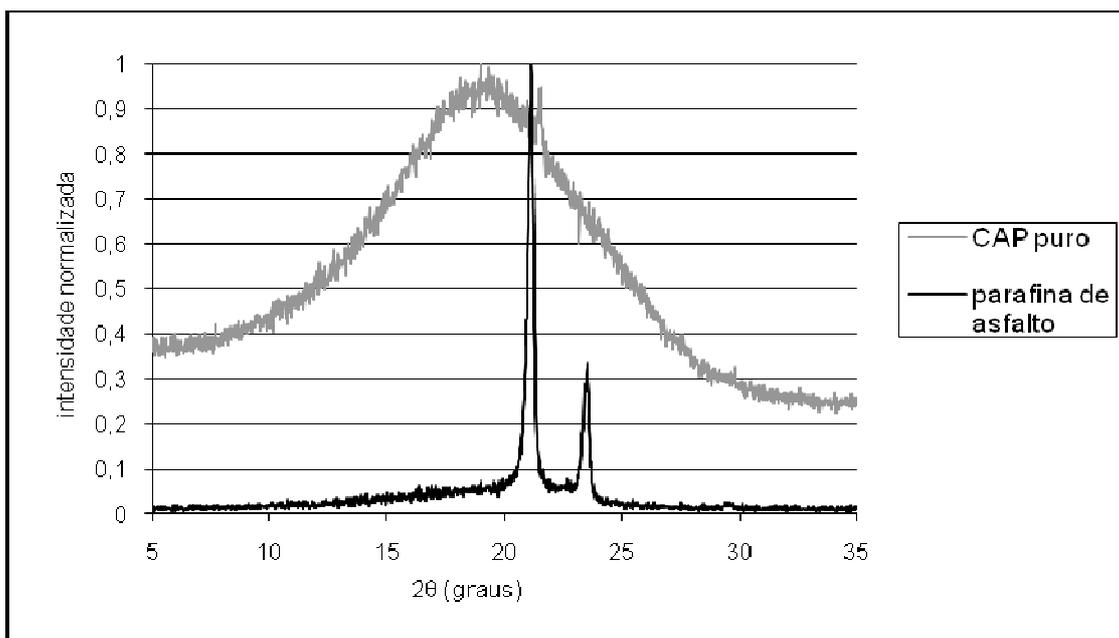


Figura 4.40: Sobreposição do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro com a parafina de asfalto deste estudo.

4.5 Caracterização e Análise dos Ligantes Asfálticos Após Envelhecimento em Campo e por Simulações RTFOT e PAV

4.5.1 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Puro (CAP 30/45) deste Estudo

As Tabelas 4.26 e 4.27 mostram os valores dos perfis de espalhamento e de p -valor obtidos da comparação entre as médias dos parâmetros de perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro sem envelhecimento (controle) e com 30, 60, 90, 120, 150 dias de envelhecimento no campo, assim como, após as simulações RTFOT e PAV. Observa-se que nos primeiros 30 dias, o CAP puro não apresentou diferenças significativas nos parâmetros dos três picos, em relação ao ligante sem envelhecimento. Porém, após este período os resultados, quanto às indicações de diferenças entre os parâmetros, mostraram-se flutuantes, isto é, em alguns meses foram verificadas diferenças significativas em determinados parâmetros de difração e em outros não. Esse resultado pode estar relacionado com a criação de película oxidada formada na superfície da amostra do ligante devido à reação com a radiação UV solar, impedindo a

penetração dessa radiação no interior da amostra e também que a região interna da amostra entrasse em contato com o oxigênio do ar.

Em relação às simulações RTFOT e PAV, o resultado mais expressivo foi o do primeiro pico, o qual indicou diferença estatisticamente significativa nos valores de 2θ , d , FWHM e A , nos dois processos. Já em relação ao terceiro pico, não foi possível analisá-lo devido à sua baixa intensidade e resolução, somente podendo concluir que houve alteração na intensidade, porém não sendo possível quantificá-la.

Tabela 4.26: Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de ESPALHAMENTO do ligante asfáltico puro deste estudo para vários processos de envelhecimento.

		CAP puro							
		padrão	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	19,05±0,08	19,24±0,11	19,04±0,03	19,20±0,02	19,13±0,06	19,21±0,08	18,73±0,02	18,88±0,16
	d (Å)	4,66±0,02	4,61±0,03	4,66±0,01	4,62±0,01	4,64±0,01	4,62±0,02	4,74±0,01	4,70±0,04
	FWHM(°)	11,93±0,28	11,54±2,65	14,87±0,24	11,94±1,90	11,81±0,63	11,92±0,22	13,04±0,14	12,94±0,12
	A (u.a.)	15,58±0,74	15,93±1,03	17,09±1,67	15,39±0,27	15,52±0,54	15,36±0,44	17,05±0,48	17,07±0,40
	I_{rel}	-	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	40,00±0,53	40,27±0,22	38,76±0,29	40,42±0,09	38,76±0,39	40,40±0,24	40,40±0,13	40,33±0,03
	d (Å)	2,25±0,03	2,24±0,01	2,32±0,02	2,23±0,00	2,32±0,02	2,23±0,01	2,23±0,01	2,23±0,00
	FWHM(°)	16,28±0,43	16,43±0,94	18,29±0,45	15,71±0,08	18,82±1,12	15,98±0,35	18,84±5,27	23,70±0,37
	A (u.a.)	2,25±0,26	2,44±0,22	3,07±0,09	2,56±0,05	3,20±0,39	2,51±0,07	3,86±2,25	6,02±0,03
		$I_{rel}(I_2/I_1)$	0,24±0,13	0,28±0,08	0,28±0,05	0,24±0,00	0,30±0,05	0,24±0,03	0,18±0,70
pico 3	2θ (°)	21,55±0,06	21,55±0,03	21,50±0,06	21,54±0,05	21,61±0,09	21,53±0,01	21,33±0,03	*
	d (Å)	4,12±0,01	4,12±0,01	4,13±0,01	4,12±0,01	4,11±0,02	4,12±0,03	4,16±0,01	*
	FWHM(°)	0,20±0,03	0,28±0,01	0,25±0,05	0,27±0,10	0,30±0,10	0,20±0,02	0,48±0,15	*
	A (u.a.)	0,03±0,01	0,04±0,01	0,06±0,02	0,03±0,01	0,04±0,01	0,02±0,00	0,09±0,04	*
		$I_{rel}(I_3/I_1)$	0,96±0,02	0,96±0,03	0,95±0,08	0,94±0,02	0,99±0,04	0,99±0,05	0,93±0,04

(* não foi possível analisar, devido à baixa intensidade e resolução)

Tabela 4.27: Valores do p-valor da comparação entre as médias de cada parâmetro analisado de espalhamento nos processos de envelhecimento do ligante asfáltico puro deste estudo.

		p-valor (CAP puro)						
		30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	0,073	0,849	0,034	0,238	0,070	0,002	0,027
	d (Å)	0,074	1,000	0,036	0,196	0,070	0,003	0,034
	FWHM(°)	0,812	0,000	0,993	0,778	0,964	0,004	0,005
	A (u.a.)	0,658	0,006	0,698	0,915	0,681	0,045	0,041
		I_{rel}	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	0,461	0,024	0,247	0,031	0,300	0,273	0,077
	d (Å)	0,613	0,028	0,312	0,028	0,335	0,335	0,288
	FWHM(°)	0,814	0,005	0,087	0,021	0,402	0,449	0,175
	A (u.a.)	0,389	0,007	0,112	0,025	0,170	0,286	0,469
		$I_{rel}(I_2/I_1)$	0,673	0,846	0,839	0,690	0,842	0,856
pico 3	2θ (°)	1,000	0,365	0,835	0,391	0,599	0,005	-
	d (Å)	1,000	0,288	1,000	0,482	1,000	0,000	-
	FWHM(°)	0,288	0,212	0,310	0,172	1,000	0,034	-
	A (u.a.)	0,158	0,081	1,000	0,288	0,158	0,065	-
		$I_{rel}(I_3/I_1)$	1,000	0,292	0,094	0,511	0,542	0,140

De acordo com a Tabela 4.27, as indicações de alterações do primeiro pico após RTFOT e PAV mostram que os valores da FWHM e A aumentaram, ou seja, o pico ficou mais largo. Este fato pode estar relacionado com a transformação de compostos aromáticos em asfalteno, já que esse último apresenta dois picos descritos entre o intervalo angular do pico do ligante (Figura 4.36). Houve também um deslocamento para a esquerda do valor angular 2θ da intensidade máxima do pico 1.

A Figura 4.41 mostra os perfis de espalhamento levantados mensalmente durante os cinco meses de ensaio em campo e após RTFOT e PAV. É possível observar que não houve alterações que pudessem ser consideradas tão expressivas dos perfis em relação ao perfil de controle.

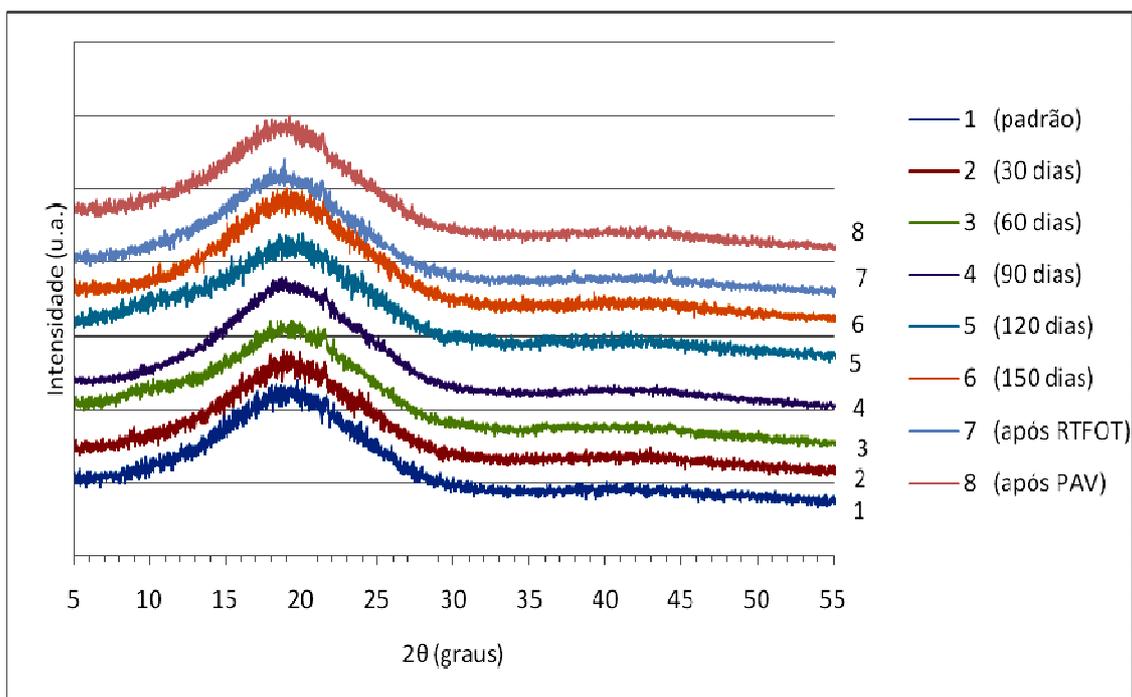


Figura 4.41: Perfis de espalhamento do CAP 30/45 puro deste estudo, de acordo com os processos de envelhecimento.

4.5.2 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com EVA

O CAP modificado com o polímero EVA, não apresentou diferenças significativas nos parâmetros do perfil de espalhamento durante os 150 dias de envelhecimento no campo. Somente indicou diferença na largura a meia altura (FWHM)

e área (A) do primeiro pico amorfo, após os envelhecimentos em laboratório, RTFOT e PAV. Isto pode ser visto nas tabelas 4.28 e 4.29, que mostram os valores dos perfis de espalhamento e de p-valor obtidos.

Em relação ao terceiro pico, não foi possível analisá-lo, também após as simulações de envelhecimento RTFOT e PAV, devido à baixa intensidade e resolução no difratograma. Pode-se concluir somente que houve diminuição da intensidade máxima, porém não foi possível quantificá-la, sendo assim, a comparação com o ligante asfáltico sem envelhecimento não foi realizada.

Tabela 4.28: Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do ligante asfáltico modificado com EVA deste estudo nos procedimentos de envelhecimento.

		CAP modificado com EVA							
		padrão	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	18,40±0,21	18,56±0,23	18,54±0,25	18,54±0,24	18,50±0,16	18,55±0,19	18,45±0,34	18,62±0,44
	d (Å)	4,82±0,05	4,78±0,06	4,78±0,06	4,78±0,06	4,79±0,04	4,78±0,05	4,80±0,09	4,76±0,11
	FWHM(°)	10,38±0,36	10,42±0,39	10,42±0,27	10,39±0,60	9,63±1,06	10,43±0,33	12,34±0,32	12,17±0,12
	A (u.a.)	13,86±0,56	13,81±0,47	14,42±0,17	14,46±0,47	9,43±3,53	14,34±0,56	15,82±0,24	15,37±0,64
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	41,00±1,59	40,28±0,13	40,22±0,26	40,23±0,27	39,37±0,14	40,04±0,25	40,24±0,09	40,07±0,32
	d (Å)	2,20±0,08	2,24±0,01	2,24±0,01	2,24±0,01	2,29±0,01	2,25±0,01	2,24±0,00	2,25±0,01
	FWHM(°)	14,95±1,25	14,13±0,06	14,30±0,22	14,21±0,65	15,54±0,47	15,04±0,16	14,88±0,67	15,68±0,13
	A (u.a.)	1,52±0,35	1,96±0,04	2,11±0,03	2,17±0,28	2,16±0,29	2,15±0,24	2,03±0,19	2,09±0,07
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,21±0,12	0,21±0,04	0,20±0,17	0,21±0,01	0,76±0,27	0,20±0,06	0,22±0,08	0,22±0,02
pico 3	2θ (°)	21,48±0,13	21,52±0,08	21,48±0,11	21,34±0,12	21,51±0,14	21,48±0,10	*	*
	d (Å)	4,15±0,02	4,14±0,02	4,15±0,02	4,14±0,02	4,14±0,03	4,13±0,02	*	*
	FWHM(°)	0,64±0,28	0,50±0,08	0,55±0,05	0,63±0,19	0,72±0,20	0,44±0,05	*	*
	A (u.a.)	0,08±0,06	0,09±0,03	0,10±0,02	0,13±0,05	0,15±0,10	0,05±0,01	*	*
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,88±0,04	0,93±0,02	0,88±0,02	0,87±0,02	0,76±0,27	0,89±0,02	*	*

(*não foi possível analisar, devido à baixa intensidade e resolução)

Tabela 4.29: Valores do p-valor da comparação entre as médias de cada parâmetro analisado do ligante com EVA deste estudo nos procedimentos de envelhecimentos.

		p-valor (ligante asfáltico modificado com EVA)						
		30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	0,424	0,499	0,489	0,548	0,411	0,839	0,478
	d (Å)	0,425	0,460	0,460	0,511	0,383	0,753	0,438
	FWHM(°)	0,902	0,934	0,974	0,314	0,868	0,002	0,001
	A (u.a.)	0,911	0,173	0,228	0,098	0,353	0,005	0,037
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	0,449	0,449	0,455	0,152	0,360	0,455	0,377
	d (Å)	0,439	0,439	0,439	0,125	0,424	0,435	0,971
	FWHM(°)	0,320	0,425	0,413	0,487	0,908	0,936	0,371
	A (u.a.)	0,097	0,076	0,063	0,071	0,062	0,091	0,051
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	1,000	0,935	1,000	0,793	0,904	0,910	0,894
pico 3	2θ (°)	1,000	1,000	0,242	0,799	1,000	-	-
	d (Å)	0,573	1,000	0,573	0,656	0,288	-	-
	FWHM(°)	0,452	0,613	0,962	0,708	0,290	-	-
	A (u.a.)	0,809	0,613	0,330	0,357	0,441	-	-
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,125	1,000	1,000	0,474	0,718	-	-

Como mostra a Tabela 4.29, a indicação de diferença foi na FWHM e A, e pela Tabela 4.28, observa-se que os valores para estes dois parâmetros (relacionados ao pico 1) aumentaram tanto após RTFOT quanto após PAV. Conclui-se, assim, que o pico sofreu um alargamento. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da quantidade de asfalto devido a reações relacionadas aos processos de envelhecimento.

A Figura 4.42 mostra os perfis de espalhamento levantados durante os 150 dias de envelhecimento em campo e após os ensaios RTFOT e PAV. Não foi possível observar alterações tão expressivas (visíveis) nos perfis, em relação ao perfil de controle, como foi indicado no teste estatístico (pelo p-valor) mostrado na Tabela 4.29, que apresentou diferença no primeiro pico, após RTFOT e PAV.

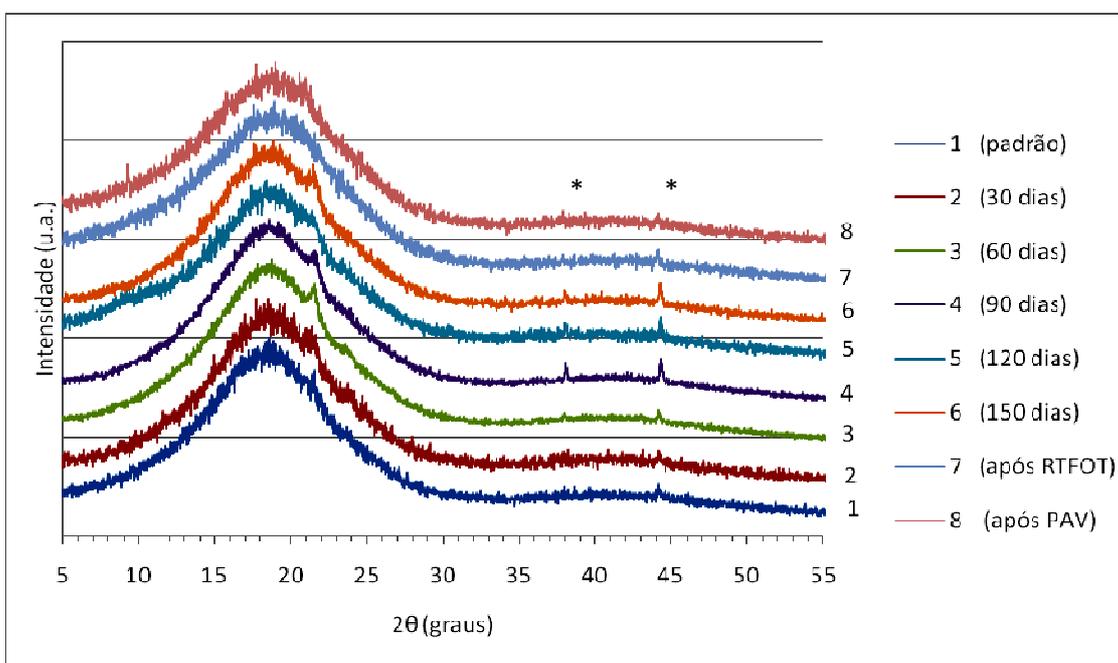


Figura 4.42: Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com EVA deste estudo, de acordo com os processos de envelhecimento usados (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.5.3 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com Sasobit deste estudo

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 4.30 e 4.31, o ligante asfáltico modificado com a parafina Sasobit não indicou diferença estatisticamente

significativa entre os perfis de espalhamento, em nenhum dos processos de envelhecimento realizados neste estudo. Isto pode ser visto nas tabelas 4.30 e 4.31, que mostram os valores dos perfis de espalhamento e de p-valor obtidos.

Tabela 4.30: Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do CAP modificado com Sasobit deste estudo nos diversos processos de envelhecimento.

		CAP modificado com Sasobit							
		padrão	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	18,92±0,41	19,22±0,32	19,42±0,18	19,11±0,40	19,37±0,14	19,23±0,52	18,84±0,38	18,82±0,39
	d (Å)	4,69±0,10	4,61±0,07	4,57±0,04	4,64±0,10	4,58±0,03	4,62±0,13	4,71±0,09	4,71±0,10
	FWHM(°)	12,43±0,89	12,20±0,39	11,74±1,43	12,70±0,63	13,32±0,37	12,48±0,54	13,18±0,58	13,88±0,94
	A (u.a.)	12,42±1,26	12,13±1,08	10,22±3,73	13,10±1,29	13,17±1,38	12,73±1,33	12,93±0,15	13,22±0,90
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	40,58±0,11	40,43±0,39	40,02±1,34	40,44±0,36	40,11±0,43	40,18±0,45	40,44±0,08	40,31±0,15
	d (Å)	2,22±0,01	2,23±0,02	2,25±0,07	2,23±0,02	2,25±0,02	2,24±0,02	2,23±0,00	2,24±0,01
	FWHM(°)	14,28±0,17	19,21±4,11	15,02±0,48	16,12±3,39	18,75±3,60	16,68±1,76	13,74±1,19	14,07±1,35
	A (u.a.)	1,82±0,42	3,53±1,35	2,39±0,47	2,74±1,78	3,37±2,15	2,16±0,36	1,23±0,22	1,34±0,31
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,28±0,30	0,26±0,37	0,30±0,44	0,26±0,39	0,28±0,33	0,23±0,26	0,24±0,09	0,23±0,15
pico 3	2θ (°)	21,35±0,07	21,50±0,11	21,55±0,09	21,51±0,09	21,53±0,14	21,49±0,07	21,42±0,07	21,40±0,06
	d (Å)	4,15±0,01	4,13±0,02	4,00±0,22	4,15±0,02	4,13±0,01	4,13±0,01	4,15±0,01	4,15±0,01
	FWHM(°)	0,27±0,07	0,25±0,03	0,28±0,06	0,23±0,02	0,30±0,16	0,41±0,27	0,27±0,04	0,22±0,01
	A (u.a.)	0,18±0,08	0,14±0,04	0,15±0,03	0,16±0,06	0,14±0,08	0,12±0,06	0,22±0,05	0,18±0,00
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	1,33±0,16	1,42±0,18	1,33±0,19	1,34±0,02	1,35±0,14	1,16±0,23	1,37±0,03	1,58±0,09
pico 4	2θ (°)	23,77±0,06	23,83±0,08	23,84±0,10	23,77±0,08	23,88±0,07	23,89±0,08	23,79±0,09	23,78±0,02
	d (Å)	3,74±0,01	3,73±0,01	3,73±0,02	3,74±0,01	3,72±0,01	3,72±0,01	3,74±0,01	3,74±0,00
	FWHM(°)	0,30±0,14	0,48±0,16	0,34±0,08	0,33±0,17	0,41±0,14	0,27±0,04	0,35±0,08	0,28±0,07
	A (u.a.)	0,07±0,01	0,09±0,01	0,06±0,00	0,06±0,00	0,07±0,02	0,04±0,02	0,09±0,01	0,05±0,03
	I _{rel} (I ₄ /I ₁)	0,81±0,23	0,85±0,21	0,83±0,29	0,79±0,23	0,83±0,20	0,78±0,14	0,91±0,13	0,79±0,10

Tabela 4.31: Valores do p-valor da comparação entre as médias de cada parâmetro analisado do ligante modificado com Sasobit deste estudo nos diversos processos de envelhecimento.

		p-valor (ligante asfáltico modificado com Sasobit)						
		30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	0,374	0,125	0,592	0,146	0,463	0,816	0,775
	d (Å)	0,320	0,126	0,573	0,142	0,501	0,810	0,819
	FWHM(°)	0,703	0,517	0,690	0,185	0,938	0,289	0,124
	A (u.a.)	0,777	0,388	0,549	0,525	0,784	0,525	0,421
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	0,556	0,511	0,555	0,141	0,209	0,149	0,066
	d (Å)	0,482	0,503	0,482	0,081	0,196	0,158	0,070
	FWHM(°)	0,138	0,066	0,543	0,131	0,078	0,480	0,802
	A (u.a.)	0,104	0,192	0,433	0,288	0,347	0,097	0,186
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,946	0,951	0,947	1,000	0,838	0,836	0,809
pico 3	2θ (°)	0,117	0,162	0,072	0,117	0,070	0,288	0,401
	d (Å)	0,196	0,303	1,000	0,276	0,070	1,000	1,000
	FWHM(°)	0,673	0,860	0,395	0,769	0,434	1,000	0,288
	A (u.a.)	0,482	0,576	0,746	0,573	0,357	0,503	1,000
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,553	1,000	0,920	0,900	0,353	0,692	0,078
pico 4	2θ (°)	0,357	0,357	1,000	0,108	0,106	0,765	0,798
	d (Å)	0,288	0,482	1,000	0,070	0,070	1,000	1,000
	FWHM(°)	0,216	0,690	0,825	0,390	0,739	0,836	0,836
	A (u.a.)	0,070	0,158	0,158	1,000	0,081	0,335	0,335
	I _{rel} (I ₄ /I ₁)	0,835	0,930	0,920	0,915	0,856	0,897	0,897

Na Figura 4.43 é mostrado o conjunto de perfis de espalhamento levantados durante os processos de envelhecimento em campo e após as simulações RTFOT e PAV. Não foi possível observar grandes alterações nos perfis em relação ao perfil de controle, o que pode explicar os resultados do teste estatístico (pelo p-valor) na Tabela 4.31, que não indicou diferença nos parâmetros dos perfis de espalhamento.

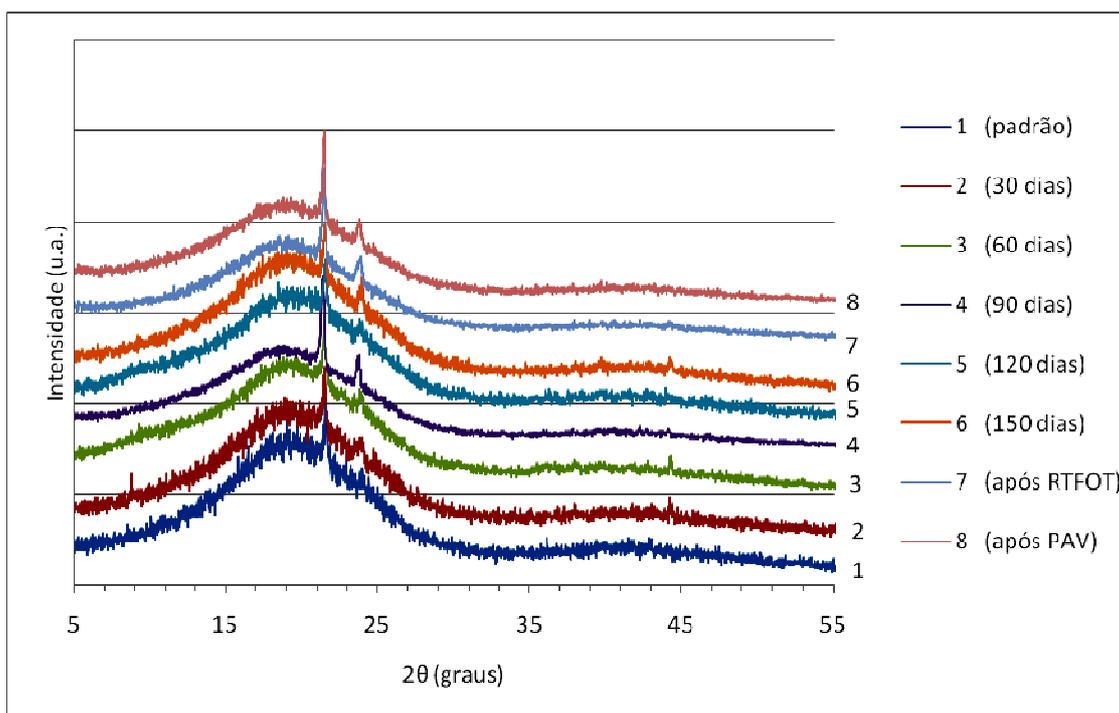


Figura 4.43: Perfis de espalhamento do CAP 30/45 modificado com Sasobit deste estudo, de acordo com os processos de envelhecimento.

4.5.4 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com SBS deste estudo

O ligante asfáltico modificado pelo polímero SBS apresentou, conforme a Tabela 4.32 e 4.33, diferenças significativas nos parâmetros FWHM e A, do primeiro pico amorfo, após envelhecimento por RTFOT; também em 2θ , d, FWHM e A, do mesmo pico, após simulação PAV.

Em relação ao terceiro pico, a comparação com o ligante asfáltico sem envelhecimento não pôde ser realizada, devido à baixa intensidade e resolução no difratograma, após RTFOT e PAV. Pode-se concluir somente que houve diminuição da intensidade máxima.

Tabela 4.32: Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do CAP com SBS deste estudo nos processos de envelhecimento.

		CAP modificado com SBS							
		padrão	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	18,21±0,05	18,28±0,02	18,47±0,21	18,44±0,17	18,38±0,17	18,35±0,22	18,18±0,15	17,94±0,02
	d (Å)	4,87±0,01	4,85±0,05	4,80±0,05	4,81±0,04	4,82±0,04	4,83±0,06	4,87±0,01	4,99±0,66
	FWHM(°)	10,29±0,09	11,14±1,05	10,22±0,18	10,31±0,16	10,68±0,28	10,31±0,34	10,89±0,10	10,96±0,10
	A (u.a.)	13,82±0,08	13,97±0,51	14,16±0,22	14,29±0,33	14,32±0,34	13,96±0,31	14,86±0,14	14,98±0,14
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	40,25±0,87	40,73±1,20	39,61±0,25	39,52±0,33	39,45±0,18	39,95±0,23	40,12±0,12	40,06±0,26
	d (Å)	2,24±0,05	2,22±0,06	2,27±0,01	2,28±0,02	2,28±0,01	2,26±0,01	2,24±0,06	2,25±0,03
	FWHM(°)	12,82±1,69	12,01±5,56	14,64±0,46	11,51±3,80	17,47±4,11	14,30±0,19	14,20±0,36	12,72±0,73
	A (u.a.)	1,60±0,17	2,93±3,45	2,07±0,25	2,47±0,68	3,40±1,91	2,08±0,30	1,92±0,20	1,89±0,14
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,23±0,01	0,23±0,03	0,20±0,01	0,20±0,01	0,22±0,05	0,20±0,05	0,19±0,07	0,17±0,08
pico 3	2θ (°)	21,27±0,10	21,29±0,07	21,34±0,09	21,35±0,09	21,34±0,02	21,31±0,08	*	*
	d (Å)	4,17±0,02	4,17±0,01	4,16±0,02	4,16±0,02	4,16±0,00	4,17±0,02	*	*
	FWHM(°)	0,37±0,06	0,68±0,12	0,52±0,12	0,56±0,20	0,47±0,14	0,28±0,02	*	*
	A (u.a.)	0,06±0,01	0,06±0,02	0,07±0,03	0,14±0,07	0,08±0,03	0,04±0,02	*	*
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,84±0,01	0,87±0,02	0,85±0,01	0,87±0,01	0,85±0,02	0,86±0,02	*	*

(*não foi possível analisar, devido à baixa intensidade e resolução)

Tabela 4.33: Valores do p-valor da comparação entre as médias de cada parâmetro analisado no CAP modificado com SBS deste estudo nos processos de envelhecimento.

		p-valor (ligante asfáltico modificado com SBS)							
		30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV	
pico 1	2θ (°)	0,588	0,105	0,088	0,172	0,343	0,759	0,000	
	d (Å)	0,534	0,076	0,065	0,104	0,318	1,000	0,027	
	FWHM(°)	0,235	0,579	0,860	0,083	0,926	0,002	0,000	
	A (u.a.)	0,641	0,066	0,075	0,068	0,491	0,000	0,000	
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-	
pico 2	2θ (°)	0,605	0,288	0,246	0,194	0,595	0,810	0,735	
	d (Å)	0,680	0,366	0,268	0,246	0,534	1,000	0,781	
	FWHM(°)	0,821	0,146	0,614	0,144	0,206	0,239	0,930	
	A (u.a.)	0,541	0,055	0,613	0,179	0,073	0,102	0,085	
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	1,000	0,288	0,246	0,751	0,366	0,383	0,267	
pico 3	2θ (°)	0,791	0,418	0,361	0,300	0,617	-	-	
	d (Å)	1,000	0,573	0,573	0,435	1,000	-	-	
	FWHM(°)	0,160	0,125	0,190	0,319	0,140	-	-	
	A (u.a.)	1,000	0,098	0,121	0,335	0,196	-	-	
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,140	0,418	0,361	0,482	0,196	-	-	

Conforme indicado na Tabela 4.32, as alterações observadas foram em relação a FWHM e A, as quais tiveram os seus valores aumentados. Após PAV, a posição angular 2θ da intensidade máxima do pico 1 se deslocou para a esquerda, diminuindo seu valor.

Na Figura 4.44 é mostrado o conjunto de perfis de espalhamento levantados durante os 150 dias de ensaio no campo e após as simulações de envelhecimento RTFOT e PAV e não são percebidas mudanças significativas (ou visíveis) nos parâmetros de análise. Somente pelo teste estatístico foi possível verificar diferenças após os ensaios RTFOT e PAV, em relação ao pico 1 (Tabela 4.33).

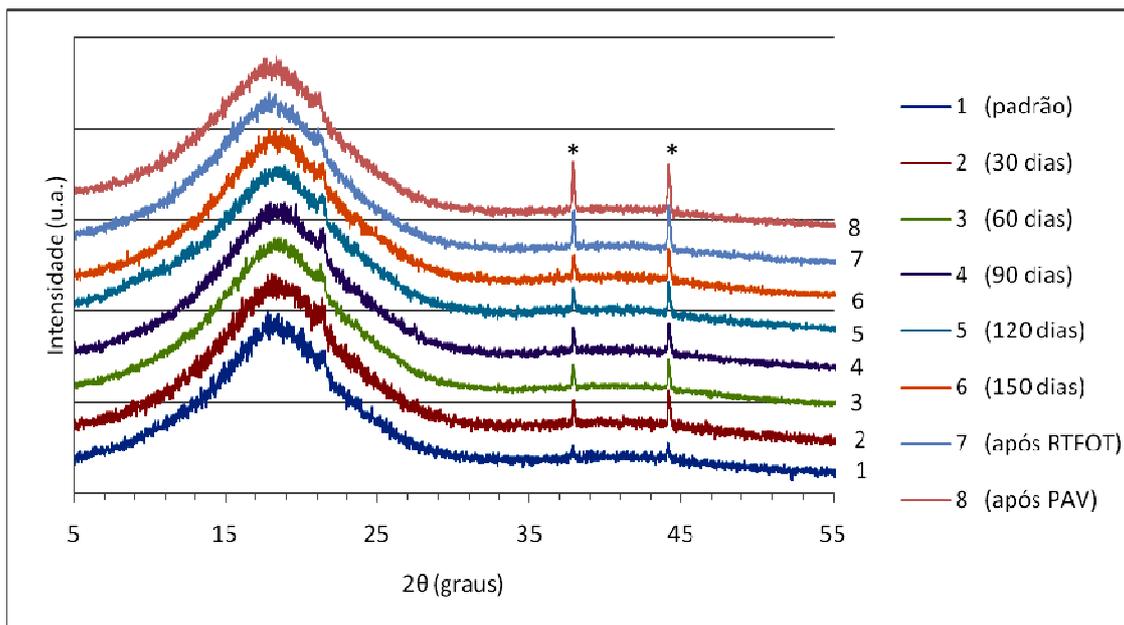


Figura 4.44: Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com SBS deste estudo, de acordo com os processos de envelhecimento (* picos de difração do porta-amostra de alumínio).

4.5.5 Análise de Envelhecimento do Ligante Asfáltico Modificado com Elvaloy deste estudo

Como mostrado nas Tabelas 4.34 e 4.35, o CAP modificado com Elvaloy apresentou no seu primeiro pico alterações na FWHM e A, no período de 150 dias de envelhecimento no campo, após RTFOT e PAV. O segundo pico amorfo apresentou diferenças significativas em 2θ , d e FWHM. Já o terceiro pico, não exibiu diferenças entre os parâmetros durante o período de envelhecimento no campo, exceto em 150 dias que apresentou uma baixa resolução do difratograma deste pico, dificultando a análise da FWHM e A.

Após os envelhecimentos em laboratório RTFOT e PAV, a análise de todos os parâmetros referentes ao terceiro pico não pode ser realizada, devido à baixa intensidade e resolução no difratograma.

Tabela 4.34: Valores obtidos dos parâmetros dos perfis de espalhamento do ligante asfáltico modificado com Elvaloy deste estudo e os processos de envelhecimento.

CAP modificado com Elvaloy									
		padrão	30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	18,65±0,39	18,96±0,20	18,45±0,25	18,73±0,30	18,94±0,15	19,03±0,11	18,48±0,38	18,29±0,02
	d (Å)	4,76±0,10	4,68±0,05	4,81±0,06	4,73±0,08	4,68±0,04	4,66±0,03	4,80±0,10	4,84±0,01
	FWHM(°)	14,03±0,57	13,62±0,24	13,87±0,76	13,10±0,79	13,27±0,73	12,03±0,22	12,38±0,16	12,10±0,07
	A (u.a.)	17,47±1,04	16,96±0,46	16,84±1,00	15,44±1,59	15,86±0,92	15,03±0,50	15,70±0,13	15,69±0,10
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	41,83±0,16	40,99±0,39	38,72±0,09	40,73±0,46	40,20±0,11	40,26±0,22	40,18±0,34	40,22±0,09
	d (Å)	2,16±0,01	2,20±0,02	2,32±0,01	2,26±0,02	2,24±0,01	2,24±0,01	2,26±0,02	2,23±0,01
	FWHM(°)	17,56±0,49	15,55±0,29	15,22±0,20	15,59±0,84	15,52±0,22	15,42±0,80	14,41±0,60	13,57±1,50
	A (u.a.)	2,72±0,25	2,50±0,16	3,05±0,01	2,54±0,12	2,39±0,13	2,41±0,19	2,89±0,14	2,63±0,35
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,27±0,01	0,21±0,06	0,29±0,01	0,24±0,01	0,24±0,08	0,24±0,02	0,23±0,12	0,17±0,59
pico 3	2θ (°)	21,60±0,02	21,48±0,17	21,41±0,15	21,50±0,65	21,46±0,14	21,42±0,12	*	*
	d (Å)	4,11±0,04	4,12±0,04	4,15±0,03	4,13±0,12	4,14±0,03	4,15±0,03	*	*
	FWHM(°)	0,31±0,12	0,51±0,21	0,35±0,21	0,34±0,13	0,72±0,33	*	*	*
	A (u.a.)	0,04±0,02	0,07±0,05	0,06±0,02	0,04±0,02	0,15±0,10	*	*	*
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,93±0,02	0,91±0,01	0,94±0,01	0,94±0,02	0,77±0,28	0,96±0,04	*	*

(*não foi possível analisar, devido à baixa intensidade e resolução)

Tabela 4.35: Valores do p-valor da comparação entre as médias de cada parâmetro analisado do CAP modificado com Elvaloy deste estudo para os processos de envelhecimento.

p-valor (ligante asfáltico modificado com Elvaloy)								
		30 dias	60 dias	90 dias	120 dias	150 dias	RTFOT	PAV
pico 1	2θ (°)	0,288	0,496	0,792	0,296	0,180	0,617	0,186
	d (Å)	0,283	0,499	0,706	0,268	0,172	0,650	0,240
	FWHM(°)	0,315	0,097	0,174	0,228	0,005	0,008	0,004
	A (u.a.)	0,481	0,492	0,138	0,115	0,022	0,043	0,042
	I _{rel}	-	-	-	-	-	-	-
pico 2	2θ (°)	0,026	0,000	0,017	0,000	0,000	0,002	0,000
	d (Å)	0,036	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
	FWHM(°)	0,004	0,002	0,025	0,003	0,017	0,002	0,012
	A (u.a.)	0,269	0,084	0,324	0,112	0,162	0,362	0,735
	I _{rel} (I ₂ /I ₁)	0,163	0,070	1,000	0,554	0,081	0,596	0,090
pico 3	2θ (°)	0,291	0,095	0,803	0,162	0,062	-	-
	d (Å)	0,689	0,084	0,787	0,161	0,084	-	-
	FWHM(°)	0,225	0,789	0,784	0,113	-	-	-
	A (u.a.)	0,389	0,288	1,000	0,135	-	-	-
	I _{rel} (I ₃ /I ₁)	0,196	0,482	0,573	0,379	0,310	-	-

Pela análise das diferenças estatisticamente significativas, o CAP modificado com o polímero Elvaloy indicou, em relação ao pico 1, alteração na FWHM e A. Porém, apresentou um comportamento diferente dos outros ligantes, pois nesse houve um estreitamento do primeiro pico, ou seja, os valores da FWHM e A diminuíram, não só após RTFOT e PAV quanto em 150 dias ao tempo.

A Figura 4.45 mostra os perfis de espalhamento levantados durante os cinco meses de ensaio em campo e após as simulações de envelhecimento em laboratório, RTFOT e PAV. Observa-se que não houve diferenças significativas (ou visíveis) nos

perfis ao longo dos processos de envelhecimento. Como as diferenças foram pequenas, só foi possível serem observadas após a análise estatística.

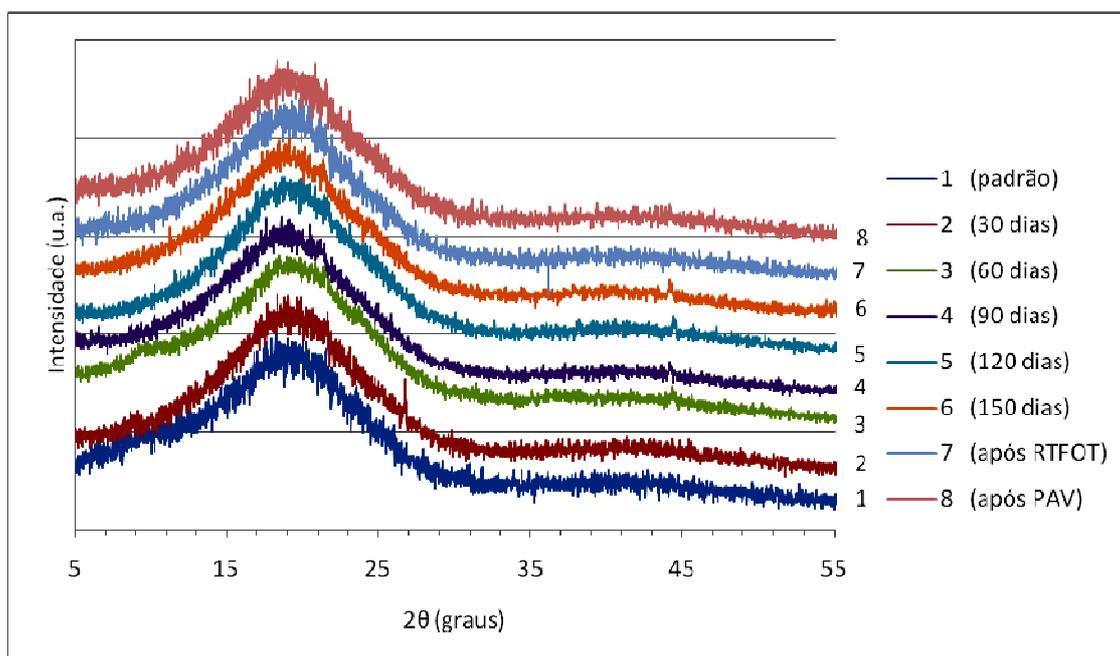


Figura 4.45: Perfis de espalhamento do CAP 50/70 modificado com Elvaloy deste estudo, de acordo com os processos de envelhecimento.

4.5.6 Relação Entre o Perfil de Espalhamento Característico do Ligante Asfáltico Tradicional e o das Frações Analisadas Quanto ao Envelhecimento

Nesta seção é apresentada uma análise do perfil de espalhamento característico do ligante asfáltico puro sem envelhecimento, e após RTFOT e PAV, todos os três em relação às frações de asfalto: Bright Stock, Spindle, Neutro leve, Neutro Pesado e extrato aromático. Na Figura 4.46, vê-se o primeiro pico amorfo dos perfis de espalhamento descritos por uma curva lorentziana, numa varredura angular de 5-35°(2θ), do ligante asfáltico puro sobreposto ao das frações: Bright Stock, Spindle, extrato aromático, Neutro Pesado e Neutro Médio. Somente foi possível observar um leve deslocamento da intensidade máxima do pico 1 para a esquerda, após os processos de envelhecimento RTFOT e PAV, tendendo para a mesma intensidade máxima dos picos característicos das frações.

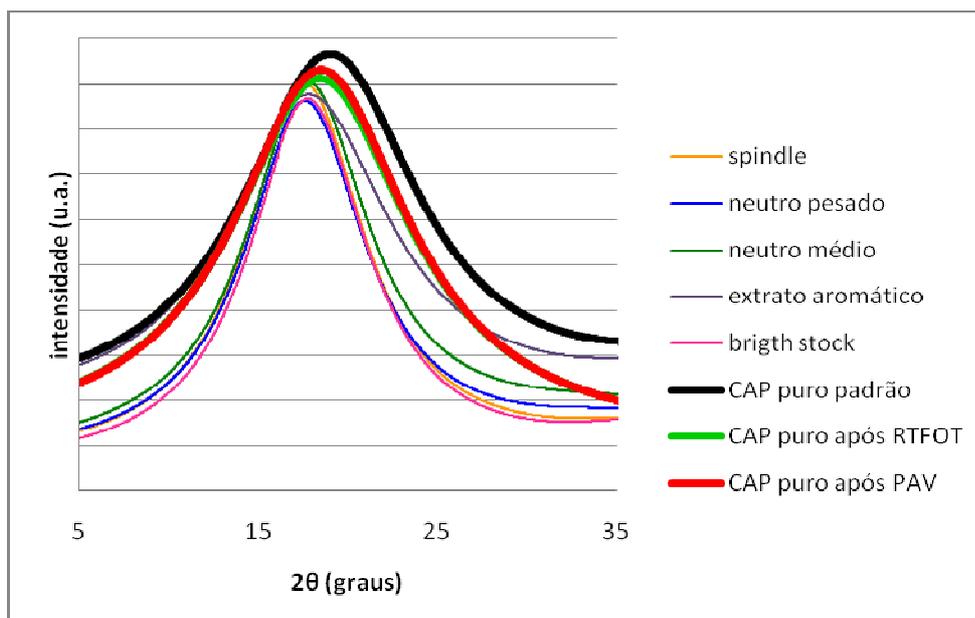


Figura 4.46: Perfis de espalhamento característico, com varredura angular de 5 a 35°(2θ), do ligante asfáltico puro (CAP30/45) sem envelhecimento juntamente com as frações Bright Stock, Spindle, Extrato Aromático, Neutro Pesado e Neutro leve, após RTFOT e PAV deste estudo.

Não foi possível obter uma relação entre as intensidades dos perfis de espalhamento dos materiais analisadas, pois seria necessário conhecer a porcentagem de cada fração no ligante. As intensidades indicadas estão normalizadas em relação à intensidade máxima de cada perfil.

4.6 Considerações Finais

Todos os cinco tipos de ligantes asfálticos estudados apresentaram poucas indicações de mudanças nas estruturas moleculares, em relação aos cinco meses de ensaio de envelhecimento ao tempo. A pequena ou nenhuma indicação de alterações nas estruturas moleculares pode estar relacionada a vários fatores, tais como:

- 1) Falta de homogeneidade das reações relacionadas ao envelhecimento (principalmente à oxidação) em toda extensão do ligante asfáltico no porta-amostra, devido a formação observada visualmente de uma camada bastante oxidada na superfície do ligante, impedindo a penetração de oxigênio na região mais interna da amostra e também comentada por SILVA *et al.* (2005).

Tonial (2001), também verificou que o grau de envelhecimento está relacionado com a espessura de ligante asfáltico exposta ao ar. Ele relatou que para evitar um envelhecimento elevado de curto prazo é importante ter um projeto de mistura (teor de CAP) com espessura de película do ligante mínima em torno de 12 μ m. Portanto, espessura de no mínimo 12 μ m é apropriada para um retardo no processo de envelhecimento. As amostras de ligante neste trabalho, como já foi dito, eram de 1mm de espessura, o que leva a concluir que este fator contribuiu para uma baixa expressão de alterações nos parâmetros dos perfis de espalhamento das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento em campo.

- 2) Pouco tempo de exposição às intempéries.
- 3) As amostras foram pouco expostas a altas temperaturas, devido o clima durante todo o período da pesquisa ter sido, em sua grande maioria, ameno e com grande índice pluviométrico, como mostrado na Figura 3.7.
- 4) As alterações nos perfis de difração foram pequenas suficientes para não serem possíveis de ser detectadas pelo software utilizado, devido à baixa resolução que um perfil característico de ligante asfáltico (material amorfo) apresenta.

O ligante asfáltico puro apresentou flutuações em seus resultados da análise estatística de envelhecimento ao tempo. Não se pode, assim, obter uma conclusão precisa do comportamento das estruturas das moléculas quanto ao processo de envelhecimento em campo. Em relação aos dois ensaios em laboratório RTFOT a PAV, o ligante indicou alterações. Portanto, os ensaios de envelhecimento em laboratório foram mais expressivos, em relação aos processos de envelhecimento, do que o ensaio realizado em campo (durante o período de análise).

Pela técnica de difração de raios X, foi possível indicar que os ligantes modificados com EVA e SBS, apresentaram mudanças em suas estruturas moleculares apenas após os ensaios de envelhecimento RTFOT e PAV. Nos dois tipos de ligantes, essa diferença foi vista no primeiro pico do perfil de espalhamento.

Não foi indicada nenhuma diferença significativa, em relação a todos os processos de envelhecimento realizados, no ligante asfáltico modificado com Sasobit. Isso mostra que o ligante modificado por este produto mostrou-se resistente aos processos de envelhecimento realizados nesta pesquisa.

O ligante asfáltico modificado com Elvaloy mostrou-se menos resistente aos processos de envelhecimento desta pesquisa do que os outros ligantes modificados, pois apresentou mais indicações de mudanças em suas estruturas moleculares devido ao processo de envelhecimento.

Em relação às caracterizações das frações do asfalto pela técnica de Espalhamento Coerente de Raios X, foi possível observar que as frações Spindle, Brigh Stock, Neutro Médio, Neutro Pesado, Extrato Aromático e Asfalteno, apresentaram perfis com características de materiais amorfos (não cristalino) com posições angulares para 2θ do pico mais intenso (primeiro pico) próximas entre si, em torno de 18° . Este é um valor bem próximo do primeiro pico do ligante asfáltico puro (em torno de 19°).

Quanto ao envelhecimento (RTFOT a PAV), foi observado que há um deslocamento do pico de intensidade máxima do ligante asfáltico puro na direção do pico máximo destas frações amorfas.

Quanto às parafinas testadas neste estudo (micro, macro e de asfalto) apresentaram perfis de espelhamento com características cristalinas, ou seja, com picos estreitos e bem definidos próximos de 21° e 23° , em relação a 2θ . Na Figura 4.2 observa-se uma contribuição do primeiro pico das parafinas em torno de 21° no ligante puro.

Quanto aos perfis de espelhamento dos aditivos, foi observado que os polímeros EVA, SBS e Elvaloy apresentam perfis com características de materiais amorfos e que seus picos de Espalhamento são diferentes dos picos dos ligantes modificados. Já a Sasobit, apresenta uma estrutura cristalina com picos estreitos e bem definidos, que são observados no ligante asfáltico modificado por esta parafina.

Na análise dos ligantes asfálticos foram utilizados CAPs de diferentes classificações (CAP30/45 ou CAP50/70), mesmo sabendo que o ideal seria um estudo de somente um tipo de CAP. Isto ocorreu porque foram as únicas amostras de ligantes asfáltico conseguidas para esta pesquisa. A pesquisa foi realizada mesmo com este fator não ideal, pois este estudo teve um intuito apenas exploratório.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS

5.1 Conclusões

O uso da técnica de Espalhamento Coerente de Raios X na avaliação da estrutura de ligantes asfálticos é pouco explorada na literatura nacional e internacional tendo em vista tratar-se de materiais amorfos. Esta pesquisa teve caráter exploratório e foi uma tentativa de estudar o comportamento das moléculas do ligante asfáltico durante os processos de envelhecimento. Para se entender melhor os perfis obtidos e suas modificações com as técnicas de envelhecimento utilizadas, foram necessários também caracterizar alguns de seus componentes (frações) bem como os aditivos usados para sua modificação. Assim, foi possível relacioná-los às análises dos perfis de espalhamento dos ligantes asfálticos após os ensaios de envelhecimento. De acordo com os resultados e discussões apresentadas, pode-se concluir deste estudo que:

- A técnica de espalhamento coerente de Raio X mostrou-se útil na identificação de ligantes asfálticos e seus componentes, embora a maioria apresentem comportamento amorfo pouco definido. É viável prosseguir nesta linha de aplicação da técnica não destrutiva de análise, que será tanto mais útil quanto mais perfis de materiais deste tipo e de componentes individualizados forem obtidos.

- Em relação aos processos de envelhecimento, a técnica mostrou sua viabilidade na análise de ligantes asfálticos puro e modificados, mostrando diferenças de comportamento entre eles. Os resultados foram mais expressivos nos ensaios de envelhecimento em laboratório RTFOT e PAV, nos quais apareceram indicações de alterações moleculares em todos os tipos de ligantes asfálticos, exceto no modificado com Sasobit.

- Dentre os ligantes modificados o que mais apresentou resistência ao envelhecimento foi o modificado com Sasobit e o que foi mais sensível aos processos de envelhecimento testados foi o modificado com Elvaloy.

- O ligante asfáltico puro apresentou indicações de mudança estrutural em suas moléculas tanto no processo de envelhecimento ao tempo quanto em laboratório

(RTFOT e PAV), embora no processo ao tempo a formação de película rígida tenha dificultado a análise.

- No teste do envelhecimento ao tempo, apesar da pouca efetividade nos resultados, a técnica foi capaz de identificar diferenças significativas nas estruturas moleculares somente nos ligantes asfálticos puro e modificado com Elvaloy. No entanto, seria necessário um estudo com maior tempo de exposição às intempéries, em camadas mais finas, para observar se haveria aumento nas indicações de alterações moleculares, quanto à estrutura envelhecida.

- Em relação às caracterizações das frações do asfalto pela técnica de Espalhamento Coerente de Raios X, foi possível caracterizá-las quanto à organização da estrutura molecular de cada uma (amorfo ou cristalino). As frações Spindle, Brigh Stock, Neutro Médio, Neutro Pesado, Extrato Aromático e Asfalteno, são componentes amorfos. As parafinas (micro, macro e de asfalto) são caracterizadas como materiais cristalinos. Foi possível observar no perfil de espalhamento do ligante asfáltico puro deste estudo a contribuição de um dos picos cristalinos das parafinas (em torno de 21°).

- Foi possível observar que todos os ligantes asfálticos modificados por polímeros (EVA, SBS e Elvaloy) apresentam picos de espalhamento diferentes dos respectivos aditivos e que a parafina Sasobit apresenta uma característica cristalina, possível de ser observada no perfil do ligante asfáltico modificado por essa.

- A técnica de Espalhamento Coerente de Raios X é uma boa ferramenta para identificação de alguns componentes contidos em um ligante asfáltico, principalmente em relação às parafinas.

- Na engenharia rodoviária há muita dificuldade de ensaios simples que permitam saber se determinado ligante asfáltico tem ou não polímero ou outro aditivo incorporado. A técnica de Raio X mostrou, neste estudo exploratório, que pode vir a se tornar um ensaio prático de detecção rápida de presença de componentes específicos nos ligantes, bem como se houve alguma alteração no perfil ao longo do tempo.

5.2 Sugestões para Pesquisas Futuras

Tendo em vista os resultados obtidos neste estudo, é exposto a seguir sugestões para trabalhos futuros a fim de melhor direcionar a investigação de ligantes asfálticos usando a técnica de Espalhamento Coerente de Raios X:

- Uma proposta para resolver o problema da formação de uma película oxidada na superfície da amostra, que impede que o processo de oxidação ocorra no interior da camada, seria confeccionar amostras com espessura mais fina ou tentar utilizar a técnica de Espalhamento Coerente de Raios X em Superfícies.

- Submeter as frações isoladas estudadas nesta pesquisa aos processos de envelhecimento e levantar os perfis de espalhamento de raios X das mesmas.

- Estudar outros tipos de ligantes asfálticos, ligantes asfálticos modificados e aditivos de interesse. Sabe-se que cada ligante tem características diferentes dependendo do petróleo de origem e das técnicas de processamento nas refinarias.

- Continuar a levantar os perfis de espalhamento coerente de raios X dos ligantes asfálticos submetidos ao envelhecimento em campo desta pesquisa num período maior de tempo.

- Fazer a homogeneização de cada ligante no porta-amostra antes e depois (ou durante todo o processo) de colocá-los expostos ao intemperismo natural que provoca seu envelhecimento.

- Realizar ensaios de Raio X de outros materiais derivados de petróleo.

- Levantar perfis de espalhamento coerente de raios X de amostras de ligante asfáltico com teores variados mas conhecidos de frações (parafinas, por exemplo).

- Realizar o estudo de raio X com amostras envelhecidas num ensaio de UV em laboratório.

- Realizar uma análise comparativa mais detalhada dos perfis de difração de raios X das parafinas estudadas nesta pesquisa, em relação ao conhecimento químico de cada uma, buscando nesta técnica de Raio X encontrar diferenças nas estruturas moleculares observadas que permitam distinguir melhor umas das outras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIREY, G., 2003, “Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens”, *Fuel*, v. 82, p. 1709-1719.
- ALENCAR, A. E. V.; BRINGEL, R. M.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A., “Rheological Behavior of Asphalt Binder Modified with EVA Copolymer and Coconut Fiber”. *XI International Macromolecular Colloquium and the 6th International Symposium on Natural Polymers and Composites - Isnapol*, Gramado/RS, Brasil, 2007.
- ALENCAR, A. E. V.; R. M. BRINGEL; D. R. NASCIMENTO; J. B. SOARES e S. A. SOARES. “Efeito da presença de aditivos nas propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado por EVA”. In: *18º Encontro de Asfalto* (Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP), Rio de Janeiro, 2006.
- ALLINGER N. L., *Química Orgânica*. 2 ed. Rio de Janeiro, Editora Guanabara, p.961, 1978.
- AMORIM, C. L. G., 2007, *Estudo do Efeito das Interações Água-Argila no Inchamento de Argilominerais Através da Difração de Raios X*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ASTM D2872 (2008) Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing and Materials.
- ASTM D6521 (2008) Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). American Society for Testing and Materials.
- AZÁROF, L. V., 1968, *Elements of X-Ray Crystallography*. Mc Graw-Hil.
- BARROSO, R. C. *et al.*, 2000, “Angle-Dispersive Diffraction with Synchrotron Radiation at LNLS (Brazil): Potential for Use in Biomedical Imaging”, *Appl. Rad. Isoto*, 53(4-5), 717-724.

- BEGAK O. Y. e SYROEZHKO A. M., 2001, “Estimation of Quality of Petroleum Bitumens by NMR Spectroscopy and X-ray Diffraction”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 74, n.5, p. 881-884.
- BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B., *Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros*. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- BHARGAVA, S. *et al.*, 2005, “Characterization of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques”, *Fuel*, v.84, p.707-715.
- BOUHADDA, Y. *et al.*, 2007, “Characterization of Algerian Hassi-Messaoud Asphaltene Structure Using Raman Spectrometry and X-ray Diffraction”, *Fuel*, v.86, p.1855-1864.
- BRAGA, L.P.V., “Compreendendo Probabilidade e Estatística”. E-papers, Rio de Janeiro, RJ, 2010.
- BRINGEL, R. M.; SOARES, J. B.; SOARES, S.A., “Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Modificado por Copolímero EVA”. 3º *Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, 2005.
- BRINGEL, R.M., 2007, *Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, CE, Brasil.
- BROWN S.F. & AIREY G. D., 1998, “Rheological performance of aged polymer modified bitumens”. In: *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, v.67, p.66-100.
- BRULE, B.; BOURLOT, F., 1993, “Choix Dun Bitume Pour Liant Modifie EVA Revue Generale des Routes et des Aerodromes”, *Dossier: Bitumens Modifies*, v.711, p.46-48.
- CALLISTER W., *Materials science and engineering*. 4 ed. New York, (USA): John Wiley & Sons, 1997.

- CAMPBELL, P.G., WROGHT J.R., 1964, “Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation”. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – Engineering and Instrumentation*. v.68c, n.2.
- CANCHO, V. G., 2004, *Noções de Estatística e Probabilidade*. Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, Minas Gerais, Brasil.
- CASTANHEIRA, N., *Estatística: aplicada a Todos os Níveis*. Ed. Ibipex, Curitiba, PR, 2010.
- CASTRO C. R. F., 2006, *Tomografia por Difração de Raios X em Tecidos Biológicos Utilizando Radiação Síncrotron*. Tese de Doutorado, COPPE/ UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, .Brasil.
- COPLANTZ, J. S.; M. T. Yap e FINN F. N., 1993, “Review of Relationships Between Modified Asphalt Properties and Pavement Performance”. *Strategic Highway Research Program*. Publicação SHRP-A-631., 243p.
- COSTA, C. A., 2002, “O Desenvolvimento do Emprego de Asfaltos Modificados por Polímeros na Região Nordeste do Brasil”. *16º Encontro de Asfalto*, IBP, Rio de Janeiro.
- CULLITY, B. D., *Elements of x-ray diffraction*. 2 ed. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1978.
- EDWARDS, Y., 2005, “Tasdemir, Y.; ISACSSON, U. Rheological Effects of Commercial Waxes and Polyphosphoric Acid in Bitumen 160/220 - Low Temperature Performance”, *Fuel*, v.85, p.989-997.
- FERNANDES, M., 2004, “Characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens”. In: *PPS 2004 Americas Regional Meeting*, Florianópolis, Brasil.
- FERNANDES, P. R. N.; COSTA, E. F.; SANTOS, J. A. C.; REBELO, L. M.; SOUSA, J. S.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. “Relação entre o Comportamento Reológico e a Microestrutura de Ligante Asfáltico Modificado por Copolímero

- de EVA. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP”. 19º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro/RJ, 2008.
- FILGUEIRAS, R. A., 2006, *Análise do,s Perfis de Espalhamento Coerente de Raios X de Amostras Liofilizadas de Sangue Humano Total e Derivados*. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GALVEZ J.B.; RODRIGUEZ S.M., 2001, *World Solar Programme*. p.245.
- GILDLER, R. B., 1965, “Constitution of asphaltenes and related studies” . Seattle: *Proc. Association Asphalt Paving Technologists*.
- GLITE, S., 1988, *Contribuição para as características físico-químicas de betumes*. Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Le Havre.
- GONZÁLEZ, G e MIDDEA, A., 1987, “Efeito de Resinas e Asfaltenos sobre as Propriedades Superficiais de Partículas de Quartzo, Feldspato e Calcita”, *Comunicação Técnica SECRES-023/87*, PETROBRAS, Rio de Janeiro, Novembro.
- GONZALEZ, O., MUNOZ, M. E.; SANTAMARIA, A.; GARCIA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J., 2004, “Partal, P. Rheology and Stability of Bitumen/EVA”, *Blends. European Polymer Journal*, p.2365-2372.
- GOODRICH, J. L.. “Asphalt composition tests: their application and relation to field performance”, *Annual Meeting of Transport Research Board*, vol. 65, 1986.
- GRAVETTER, F. J.; WALLNAU, L. B., 1995, *Statistics for the behavioral sciences*. 2 ed. St.Paul, West Publishing, p.429.
- GUIMARÃES L. R., 1990, *Estudo de Parâmetros Experimentais Envolvidos na Determinação de Macrotensões Residuais, em Tubos de Aço Inoxidável, pelo Método da Difração de Raios-X*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
- GUINIER, A., 1963, *X-Ray Diffraction* , W.H. Freeman and Co.

- HIRAYAMA, T. *et al.*, 2009, “Structural analysis of simple base oils under high pressure using synchrotron radiation X-ray diffraction: First trial”. *Tribology International*, v.42, p.88–92
- HUNTER, R.N., 2000, *Asphalt in road construction*. London: Thomas Telford Ed.
- ISACSSON, U.; LU, X., 1997, “Influence of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modification on Bitumen Viscosity”, *Fuel*, v.76, p. 1353–359.
- ISACSSON, U.; LU, X., 1999, “Characterization of Bitumens Modified with SEBS, EVA and EBA Polymers”, *Journal of Materials Science*, v. 34, p.3737-3745.
- JIN , H.; GAO, G.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, K.; FAN, Y., 2002, “Improved Properties of Polystyrene-Modified Asphalt Through Dynamic Vulcanization”, *Polymer Testing*, v.21, p.633-640.
- KAHN, H., 2007, *Difração de Raios X*. Universidade de São Paulo, Escola Politécnica.
- KNOTNERUS, 1973, “A longevidade de betume medido pelo absorção do oxigênio”. *Laboratório Boletim des Ponts et Pavimentos*, v.68, n.125.
- LAPPONI, J. C., 1997, *Estatística Usando Excel 5 e 7*. 1 ed. Lapon Treinamento e Editora Ltda, São Paulo, Brasil.
- LEITE L.F.M.; BITTENCOURT, C.P., “Características de Ligantes a Serem Usinados e Compactados a Baixa Temperatura”. *35ª Reunião Anual de Pavimentação*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- LEITE, L.F.M., 1999, *Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímeros*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ.
- LIMA A.T., 2003, *Caracterização Mecânica de Misturas Asfálticas Recicladas a Quente*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará.
- LIMA S.L. e col., 2009, “Avaliação do Envelhecimento Oxidativo e Estudo Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados Por Elvaloy”. *IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço*, Fortaleza, Ceará.

- LUCENA, M.C.C., 2005, *Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE.
- LUCENA, M.C.C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B., 2003, “Efeito da Adição de SBS nas Propriedades Químicas e Reológicas de Asfalto Oriundo de Petróleo Brasileiro”. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro/RJ, p. 160-160.
- MARTIN, C.M.M. e col., 2007, “Avaliação Química da Utilização de Aditivos no Processo de Pavimento Asfáltico”. XV Jornada de Iniciação Científica - CETEM.
- MASSON F, COLLINS P, POLOMARK G., 2005, “Ordering and steric-hardening in SBS modified bitumen. Ottawa: Institute for Research in Construction”, National Research Council of Canada.
- MIGLIORI, F. e CORTÉ, J.F., 1998, “Comparative Study of RTFOT and PAV aging Simulation Laboratory Test”. TRB. National Research Council, Washington, D.C.
- MORILHA, A. J., 2004, *Estudo Sobre a Ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.
- MORILHA, A. J., 2004, *Estudo sobre a Ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC.
- NAIDOO P., 2002, “Schumann sasol in the chemistry of asphalt modification”, NPRA – Lubricants & waxes meeting.
- NELSON S. A., 2003, “X-Ray Crystallography: The powder Method”, Tulane University New Orleans, LA, EUA.

- PETERSEN, J.C., 1993, BRANTHAVER, J.F.; ROBERTSON, R.E.; HARNSBERGER, P.M.; DUVALL, J.J.; ENSLEY, E.K. “Effects of Physicochemical Factors on Asphalt Oxidation Kinetics”. *Transportation Research Record 1391*, Washington, DC.
- PINTO, S., 1991, *Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos*. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- POLACCO, G.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ANTONELLE, F.; VLACHOVICOVA, Z.; ZANZOTTO, L., 2004, “Rheology of Asphalts Modified with Glycidylmethacrylate Functionalizes Polymers”. *Journal of Colloid and Interface Science*, p.1-8.
- REA, LOIS M. and PARKER, RICHARD A., *Designing And Conducting Survey Research: A Comprehensive Guide*. Jossey-Bass. 2 ed. 1997.
- SANTOS, C.A.P., 2001, “Óleos de Processo”. Edição 35. *Revista Borracha Atual*.
- SHELL. *The SHELL bitumen handbook*. 5 ed. London: Thomas Telford Publishing, 2003.
- SHIROKOFF J.W., SIDDIQUI, M.N., ALI, M.F., 1997, “Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction”, *Energy & Fuels*, v.11, p.561-565.
- SIDDIQUI, M.N., ALI, M.F., SHIROKOFF, J., 2002, “Use of X-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions”, *Fuel*, v.81, p.51-58.
- SILVA, L.S., 2005, *Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente à radiação UV*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- SILVA, P.B.; BERNUCCI, L.L.B.; OLIVEIRA, F.P.; LEITE, L.F.M., 2004, “Estudo do Comportamento Mecânico em Laboratório de Misturas Asfálticas Tipo SMA na Faixa 0/8S”. *XVIII Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET*, Florianópolis, p.199-209.

- SILVESTRE, A.L., *Análise de Dados e Estatística Descritiva*. Escolar Editora, Lisboa, 2007.
- SPIEGEL, M. R., 2008, *Probabilidade e Estatística*. 2ªed. São Paulo, SP.
- TOMÉ, L. G. A.; C. S. LIMA.; M. C. C. LUCENA.; J. B. SOARES e A. E. V. ALENCAR, 2005, “Influência do Elvaloy na Modificação de Cimentos Asfálticos Oriundos de Petróleo Brasileiro”. *XIX Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes - ANPET*, v. 2, Recife.
- TONIAL, I. A., 2001. *Influencia do Envelhecimento do Revestimento Asfáltico na Vida de Fadiga de Pavimentos*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ.
- WEN, G. *et al.*, 2002, “Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts”. *Polymer Testing*, v.21, p.295-302.
- WHITEOAK, D., 1990, “SHELL Bitumen Handbook”. *SHELL*, Inglaterra.
- YEN T.F. “Asphaltene/Resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes”. In: *Proceedings of Workshop - The chemical components and structure of asphaltic materials*, Roma, 1991.
- YILDIRIM, Y., 2007, ‘Polymer modified asphalt binders’. *Construction and Building Materials*, v.21, p.66-72.
- ZANZOTTO, L., FOLEY D.P., WATSON R.D., JUERGENS C. “On some practical aspects of using polymers asphalts in hot mixes”. In: *Proceedings of Canadian Technical Asphalt Association*, v.34, p.20-40, 1989.