

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA CENTRO DE
TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

Jennifer Ilha Vendrusculo

**ESTUDO DE DIFERENTES MINERALOGIAS DE MÁSTIQUES
ASFÁLTICOS EM RELAÇÃO AO FENÔMENO DE
ENVELHECIMENTO**

Santa Maria, RS

2023

**ESTUDO DE DIFERENTES MINERALOGIAS DE MÁSTIQUES
ASFÁLTICOS EM RELAÇÃO AO O FENÔMENO DE
ENVELHECIMENTO**

Trabalho de Conclusão apresentado ao
Curso de Engenharia Civil da
Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM, RS), como requisito parcial para
obtenção do título de **Engenheira Civil**.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Pivoto Specht

Santa Maria, RS

2023

**ESTUDO DE DIFERENTES MINERALOGIAS DE MÁSTIQUES
ASFÁLTICOS EM RELAÇÃO AO O FENÔMENO DE
ENVELHECIMENTO**

Trabalho de Conclusão apresentado ao
Curso de Engenharia Civil da
Universidade Federal de Santa Maria
(UFSM, RS), como requisito parcial para
obtenção do título de **Engenheira Civil**.

Aprovado em 19 de julho de 2023:

Luciano Pivoto Specht, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Sílvia Lisboa Schuster, Dr. (UFSM)

Évelyn Paniz Possebon, Dr^a. (UFSM)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro momento, agradeço ao criador da vida pela sua infinita bondade. À minha família, especialmente aos meus pais, Ilson e Giane por todo apoio, amor e carinho dedicados a mim. Vocês são sem dúvidas os meus maiores exemplos de vida! Sem vocês nada seria possível. À minha irmã, Náiali que sempre me ouve e apoia, sem ti eu não teria conseguido. Às minhas avós, Terezinha e Nilva por todo carinho e amor. A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pela minha formação e por todas as oportunidades. Ao GEPPAV, que me acolheu desde o segundo semestre do curso. Ao Sílvio, que durante todo esse tempo de dedicação à pesquisa sempre esteve disposto a me ensinar. Ao Pedro Orlando, com quem tanto aprendi. A Haline, por tanto ter me ajudando e me apoiado. Ao professor Luciano, meu orientador, que sempre fomentou em mim o interesse pela pesquisa e me apoiou nas minhas decisões acadêmicas. Ao professor Deividi por todo conhecimento transmitido e pelas piadas. Teu bom humor cativa! Agradeço a vocês também todo o incentivo! Aos colegas de laboratório, Lorenzo, as Gabrielas, Whadila, Júnior, Chaveli, Évelyn e Jéssica. A jornada com vocês é mais divertida. Este trabalho é fruto da união do nosso grupo de pesquisas.

RESUMO

ESTUDO DE DIFERENTES MINERALOGIAS DE MÁSTIQUES ASFÁLTICOS EM RELAÇÃO AO O FENÔMENO DE ENVELHECIMENTO

Autor: Jennifer Ilha Vendrusculo

Orientador: Luciano Pivoto Specht

O envelhecimento do ligante asfáltico diminui a vida útil do pavimento. Estudar sobre o assunto é de suma importância para melhorar a dosagem de misturas asfálticas de modo a protegê-las de maneira mais eficiente e economicamente viável. Várias pesquisas evidenciaram que o filler pode exercer efeito positivo contra a oxidação do envelhecimento. Ademais, já é sabido que as cales realizam desempenho significativo no retardo deste fenômeno. Este trabalho tem como objetivo principal compreender como diferentes mineralogias de fillers interferem no processo de envelhecimento e qual o inibe mais eficientemente. Foram utilizados como fillers, o basalto, o mármore, a cal dolomítica e a cal calcítica. Estes foram adicionados ao ligante asfáltico no teor de 40% em relação volume de ligante, formando os mástiques. Depois, envelheceram-se os materiais em RTFOT, PAV e SUNTEST e combinaram-se entre eles de modo a formar sete níveis. Então, realizou-se o ensaio de Módulo Dinâmico de Cisalhamento em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) e foi realizada a análise do comportamento viscoelástico linear (LVE) dos mástiques e do ligante por meio do modelo matemático de rigidez 2S2P1D. Estudou-se a respeito de como os sete parâmetros variaram na modelagem, sobre as curvas de rigidez de $|G^*|$ e de (Φ) . Além disso, foi feita a análise quantitativa da variação de $|G^*|$ e de (Φ) de modo a avaliar o efeito do envelhecimento. Por fim, foi realizado estudo do grau de interação física entre ligante e os fillers. Nas análises do comportamento LVE, concluiu-se que os parâmetros do 2S2P1D alteraram-se conforme o grau de envelhecimento das amostras. Além disso, as curvas de rigidez mostraram que os níveis PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST obtiveram os maiores envelhecimentos. Quanto a variação de $|G^*|$ e de (Φ) , permitiu inferir que na maior parte dos níveis de envelhecimento a cal dolomítica inibiu de forma eficiente o ligante asfáltico contra o envelhecimento. Porém, os fillers provenientes de rochas retardam o fotoenvelhecimento de forma mais eficaz que os fillers das cales. Por fim, o filler com a interação mais forte com o ligante asfáltico é a cal calcítica. Entretanto, níveis de envelhecimento com PAV ou combinadas com ele, mostraram interagir mais fortemente com os fillers provenientes das rochas, como o mármore e o basalto.

PALAVRAS CHAVES: Ligante asfáltico. Mástique asfáltico. Envelhecimento. Rigidez.

ABSTRACT

STUDY OF DIFFERENT MINERALOGIES OF ASPHALT MASTICS IN RELATION TO THE AGING PHENOMENON IN ASPHALT MASTIC

Author: Jennifer Ilha Vendrusculo

Advisor: Luciano Pivoto Specht

The aging of the asphalt binder leads to a decrease in the pavement's longevity. Therefore, studying this subject is of supreme importance to improve the asphalt mixture's dosage and ensure more efficient and economically viable protection. Several research studies have demonstrated that fillers can have a positive effect in countering the aging oxidation process. Additionally, it is well-known that limes play a significant role in delaying this phenomenon. The main objective of this work is to comprehend how different mineralogies of fillers impact the aging process and which one inhibits it most effectively. Basalt, marble, dolomitic lime, and calcitic lime were employed as fillers. These materials were added to the asphalt binder in a proportion of 40% relative to the binder volume, resulting in the formation of mastics. Subsequently, the materials underwent aging using the RTFOT, PAV, and SUNTEST methods, and they were combined to create seven different levels of aging. The Dynamic Shear Rheometer (DSR) test was conducted to analyze the linear viscoelastic behavior (LVE) of both the mastics and the binder, utilizing the 2S2P1D stiffness mathematical model. The study focused on investigating how the seven parameters varied during the modeling process, particularly analyzing the stiffness curves of $|G^*|$ and (Φ) . In addition, a quantitative analysis of the variation of $|G^*|$ and (Φ) was performed to evaluate the aging effect. Furthermore, a study of the degree of physical interaction between the binder and the fillers was conducted. In the LVE behavior analyses, it was observed that the parameters of the 2S2P1D model changed according to the degree of aging of the samples. Additionally, the stiffness curves indicated that the levels PAV + SUNTEST and RTFOT + PAV + SUNTEST experienced the highest degrees of aging. Regarding the variation of $|G^*|$ and (Φ) , it was inferred that, for most aging levels, the dolomitic lime efficiently inhibited the aging of the asphalt binder. However, fillers derived from rocks showed more effective retardation of photoaging compared to lime-based fillers. Finally, the filler with the strongest interaction with the asphalt binder was the calcitic lime. Nevertheless, aging levels with PAV or in combination with it demonstrated a stronger interaction with rock-derived fillers such as marble and basalt.

Keywords: Asphalt binder. Asphalt mastic. Aging. Viscoelasticity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Processo de destilação do petróleo.	15
Figura 2- Estruturas moleculares encontradas no ligante asfáltico	16
Figura 3- Creep Compliance: (a) o input de tensão; (b) a resposta de deformação.	18
Figura 4- Módulo de Relaxação: (a) a deformação ao longo do tempo; (b) a tensão ao longo do tempo.	18
Figura 5- Defasagem entre as ondas de tensão e de deformação durante aplicação do pulso de carregamento no ensaio de módulo complexo.	19
Figura 6- Representação da superposição tempo-temperatura.	20
Figura 7- Modelo 2S2P1D.....	21
Figura 8 - Influência dos parâmetros associados aos elementos físicos do modelo 2S2P1D.	22
Figura 9 - Ciclo de formação das rochas.	24
Figura 10- Representação da distribuição dos tipos de calcários no território brasileiro.....	25
Figura 11- Representação do ciclo de formação das cales, em (a) o ciclo de formação da cal calcítica e em (b) a formação da dolomítica.....	26
Figura 12- Comparação da porosidade seca entre filer mineral e filer proveniente de cal hidratada por meio dos Vazios de Rigden.....	27
Figura 13- Etapas de envelhecimento.....	29
Figura 14- Exemplo das funções químicas presentes nos ligantes: (a) originais e (b) após envelhecimento.	31
Figura 15- Planejamento da pesquisa	34
Figura 16- Níveis de envelhecimento.	36
Figura 17- Frasco Picnômetro nº6.	37
Figura 18- Frasco volumétrico de "Le Chatelier".	39
Figura 19-Envelhecimento a curto prazo;(a) Equipamento RTFOT; (b) frasco de ensaio.	42
Figura 20- Equipamento de envelhecimento a longo prazo. (a) Equipamento PAV; (b) Recipiente de ensaio.	43
Figura 21- Equipamento de envelhecimento por radiação solar. (a) Equipamento SUNTEST; (b) Amostras envelhecidas.	44
Figura 22- Representação do funcionamento do DSR.	45
Figura 23- Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	45
Figura 24- Ajuste dos dados de translação tempo-temperatura pelo modelo WLF. (a) os ajustes para o ligante; (b) para o basalto;(c) para o mármore; (d) para a cal dolomítica; (e) para a cal calcítica.....	47

Figura 25 - Parâmetro G_0 entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro G_0 para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.	49
Figura 26 - Parâmetro h entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e níveis de envelhecimento; (b) parâmetro h para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.	52
Figura 27- Parâmetro δ entre os níveis de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro δ para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.	54
Figura 28 -Parâmetro τ entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e níveis de envelhecimento; (b) parâmetro τ para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.	56
Figura 29- Parâmetro β entre os níveis de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro β para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.	57
Figura 30- Comparação entre o grau de envelhecimento do ligante asfáltico. (a) Curvas mestras de $ G^* $ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $ G^* $ em escala semilog, (c) (φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).	62
Figura 31- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique basalto. (a) Curvas mestras de $ G^* $ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $ G^* $ em escala semilog, (c) (φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).	65
Figura 32 - Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique mármore. (a) Curvas mestras de $ G^* $ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $ G^* $ em escala semilog, (c) (φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).	67
Figura 33- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique cal dolomítica. (a) Curvas mestras de $ G^* $ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $ G^* $ em escala semilog, (c) (Φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).	69
Figura 34- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique cal calcítica. (a) Curvas mestras de $ G^* $ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $ G^* $ em escala semilog, (c) (Φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).	70
Figura 35- Resumo dos níveis de envelhecimento. (a) Nas altas temperaturas; (b) Nas baixas temperaturas.....	72
Figura 36- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ do ligante asfáltico entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	74

Figura 37- Comparação da variação de $ G^* $ e ϕ do mástique basalto entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	75
Figura 38- Comparação da variação de $ G^* $ e ϕ do mástique mármore entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	76
Figura 39- Comparação da variação de $ G^* $ e ϕ do mástique cal dolomítica entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	77
Figura 40- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ do mástique cal calcítica entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	78
Figura 41- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o estado virgem de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	79
Figura 42- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o nível RTFOT de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	80
Figura 43- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o nível PAV de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	81
Figura 44- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o estado SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	82
Figura 45- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o estado RTFOT + PAV de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	83
Figura 46- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o nível PAV + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	84
Figura 47- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o estado RTFOT + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	85
Figura 48- Comparação da variação de $ G^* $ e Φ de para o estado RTFOT + PAV + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $ G^* $; (b) decréscimo de (Φ)	86
Figura 49- Comparação da interação entre os fillers na estado VIRGEM. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	87
Figura 50- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	88
Figura 51- Comparação da interação entre os fillers no estado PAV. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	89
Figura 52- Comparação da interação entre os fillers no estado SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	90
Figura 53- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + PAV. (a) parâmetro A;	

(b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	91
Figura 54- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).	92
Figura 55- Comparação da interação entre os fillers no estado PAV + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro C.	93
Figura 56- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + PAV + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro C.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Características do ligante asfáltico 50/70.....	35
Tabela 2- Latitude e Longitude das pedreiras de origem dos materiais.	35
Tabela 3- Composição químicas das cales.	36
Tabela 4- Determinação da massa específica do basalto e mármore.	39
Tabela 5- Determinação da massa específica das cales.....	41
Tabela 6- Parâmetros 2S2P1D e coeficientes C1 e C2.....	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 LIGANTES ASFÁLTICOS	15
2.1.1 Estrutura química	15
2.1.2 Comportamento viscoelástico Linear	16
2.2 FILLER.....	22
2.3 MÁSTIQUES ASFÁLTICOS	23
2.3.1 Comportamento reológico do mástique asfáltico	23
2.3.2 Tipos de rochas na produção de fillers	24
2.3.3 Tipos de cales na produção de fillers	25
2.3.4 Interação entre ligantes asfáltico e cales	28
2.4 FENÔMENO DE ENVELHECIMENTO EM MATERIAIS ASFÁLTICOS	29
2.5 INTERAÇÃO ENTRE LIGANTE E FILER	32
3 METODOLOGIA	34
3.1 PLANEJAMENTO DA PESQUISA.....	34
3.2 MATERIAIS	35
3.3 ENSAIOS DE LABORATÓRIO	37
3.3.1 Ensaio Picnômetro	37
3.3.2 Ensaio Le Chatelier	39
3.3.3 Envelhecimento em laboratório	41
4 RESULTADOS	46
4.1 CARACTERIZAÇÃO VISCOELÁSTICA LINEAR.....	46
4.1.1 Fatores de translação pela equação de WLF	46
4.1.2 Análise LVE por meio do modelo matemático 2S2P1D	48
4.2 ANÁLISE DO EFEITO DO ENVELHECIMENTO	73
4.2.1 Análise dos níveis envelhecimento	73
4.2.2 Análise do efeito das mineralogias no envelhecimento	79
4.3 ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES E FILLERS	87
5 CONCLUSÃO	95
REFERÊNCIAS	97
APÊNDICES	106
Apêndice A - Tabela dos Shift Factors	106

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de transportes são imprescindíveis em todo o mundo. Em diversos países, o transporte terrestre por meio de rodovias é o principal modal por onde ocorre o deslocamento de cargas. Entretanto, nem sempre a malha viária está em bom estado de conservação, diminuindo a eficácia de escoamento do fluxo e a segurança dos usuários. Além disso, a Confederação Nacional da Indústria (CNI) estimou que a demanda por investimentos rodoviários no Brasil, para o ano 2022, foi de 12,3 bilhões. Por mais que o investimento pelo poder público não seja suficiente para a demanda de um país de tamanho continental como o Brasil, ainda assim trata-se de uma quantidade vultosa de dinheiro. Então, é notável a necessidade de estudos e pesquisas na área de infraestrutura rodoviária de forma a contribuir para melhor investir neste setor.

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) é a base para a produção do Concreto Asfáltico de Petróleo, empregado amplamente na pavimentação de estradas em todo o mundo. Entretanto, é sabido que o CAP perde suas propriedades ao longo do tempo, devido à exposição a fenômenos causadores de envelhecimento. Esse fenômeno é conhecido como envelhecimento do ligante asfáltico. Este é um processo natural e seu principal indício é o aumento de rigidez. Dessa forma, o envelhecimento altera as propriedades do ligante asfáltico, causando perda de desempenho e reduzindo a durabilidade do pavimento (LU e ISACSSON, 2002; QIN et al., 2014; CRAVO, 2016).

É comum a análise de misturas asfálticas e ligantes, entretanto os mástiques, que são formados pela adição de filer aos ligantes asfálticos, é uma escala de estudo emergente no âmbito acadêmico. A DNER – EM 367/97 (1997) traz como definição de filler todo material que é passante na peneira nº 200 de 0,075 mm de abertura de malha quadrada. Barra et al. (2014) afirmam que é importante o estudo da adição de fillers na mistura asfáltica, de modo a observar como estes interferem nas características de ligantes asfálticos em formulações de mástique. Segundo Kavussi et al.(1997) os fillers, quando combinados com o ligante asfáltico, provocam alterações nas propriedades físicas e químicas dos ligantes, causadas por suas diferentes propriedades, que dependem de fatores como tipo, natureza e concentração do filler na mistura. Segundo Gouveia (2013) as partículas de filer menores ($< 20 \mu\text{m}$) misturam-se com o ligante, formando o mástique, diminuindo a suscetibilidade térmica, aumentando a viscosidade do ligante e o seu ponto de amolecimento.

Dessa forma, esse trabalho visa compreender como os fillers de diferentes mineralogias impactam no processo de envelhecimento do ligante. Ademais, a caracterização do comportamento viscoelástico linear também é importante para identificar como os estados de envelhecimento afetam os parâmetros de rigidez. Outro ponto de interesse é entender como as diferentes mineralogias interagem com o ligante asfáltico, buscando medir o grau de interação entre eles.

1.1 OBJETIVOS

Esta pesquisa é conduzida por objetivos específicos que visam alcançar o objetivo geral.

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar como diferentes fillers, constituídos de materiais com diferentes mineralogias e morfologias podem interferir no processo de envelhecimento de mástiques, investigando como tais materiais podem ser usados como sistemas antienvelhecimento de misturas asfálticas.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, os foram realizadas as seguintes análises:

- Verificar a influência das diferentes mineralogias e níveis de envelhecimento nos parâmetros viscoelásticos da modelagem 2S2P1D;
- Analisar a variação de Módulo Dinâmico de Cisalhamento $|G^*|$ e de Ângulo de Fase (Φ) para cada estado de envelhecimento buscando entender a ação de cada filler no processo de envelhecimento;
- Investigar o grau de interação entre os fillers e o ligante asfáltico de modo a buscar alguma correlação com o envelhecimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

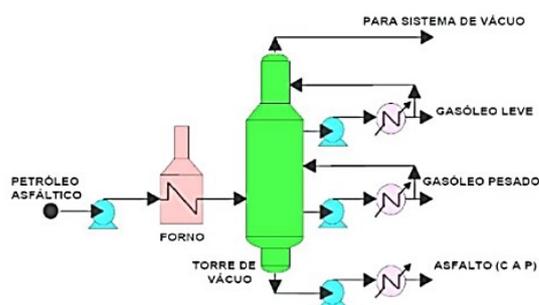
Neste capítulo será abordado assuntos que embasam esta pesquisa como os principais pontos sobre os ligantes asfálticos, fillers, mástiques asfálticos, fenômeno de envelhecimento e interação entre ligante e filler.

2.1 LIGANTES ASFÁLTICOS

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é o principal material utilizado como aglutinante para pavimentos flexíveis. De acordo com Olard et al. (2003), este é um material viscoelástico linear (LVE), sendo responsável por fornecer esta propriedade às misturas asfálticas. Além disso, Straube e Krass (2005) relataram que a complexidade do ligante asfáltico é característica fundamental deste material.

O ligante asfáltico é proveniente da destilação a vácuo do petróleo. Este é uma mistura complexa de muitos compostos químicos, com predomínio de hidrocarbonetos, compostos orgânicos constituídos comumente de carbono e hidrogênio, e em menor quantidade de compostos orgânicos contendo oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais (ASTM, 1995). Como o ligante é um material derivado, também é composto por hidrocarbonetos, desde os mais simples aos mais complexos. Esse processo de produção é feito de forma industrial em refinarias. Essas possuem duas torres, uma chamada atmosférica e outra a vácuo. Então, o petróleo em estado bruto é destilado sob pressão atmosférica objetivando separar as frações mais leves das mais pesadas. O asfalto é classificado como um dos resíduos pesados gerados desse processo. Depois, essa fração é submetida à destilação a vácuo. Dessa forma, o resultado final de todo esse processo é o cimento asfáltico de petróleo. Na Figura 1, é possível analisar esse processo de forma esquemática.

Figura 1- Processo de destilação do petróleo.



Fonte: Bernucci et al. (2008)

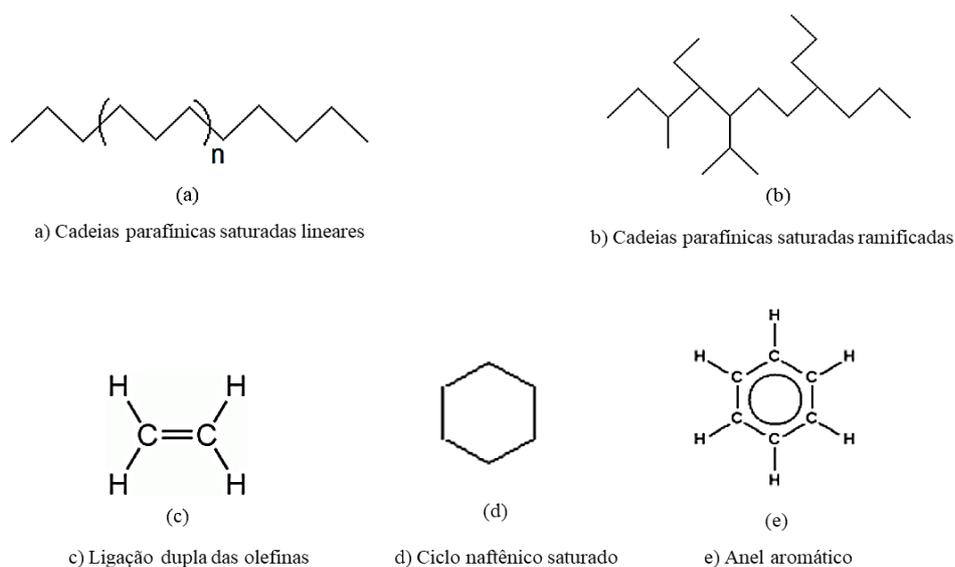
2.1.1 Estrutura química

De acordo com El Beze (2008), o ligante asfáltico possui presença majoritária de átomos

de carbono (80% a 87% em massa) e hidrogênio (8% a 12% em massa). Além disso, os heteroátomos tais como o enxofre (1% a 9% em massa), nitrogênio (0% a 1,5% em massa) e oxigênio (0,5% a 1,5% em massa) também estão presentes. Em menor quantidade encontram-se metais como: vanádio (10 mg/kg a 2000 mg/kg) e níquel (20 mg/kg a 200 mg/kg), além de traços de elementos como alumínio, silício, cromo, cobre, zinco e chumbo.

Hidrocarbonetos são moléculas apolares formadas por átomos de carbono e hidrogênio. De acordo com Cravo (2016), o asfalto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de massas molares e estruturas químicas complexas contendo anéis naftênicos e aromáticos e ramificações de diversos tipos. As estruturas moleculares do ligante asfáltico consistem de unidades de hidrocarbonetos de quatro tipos, representadas na Figura 2:

Figura 2- Estruturas moleculares encontradas no ligante asfáltico



Fonte: Cravo (2016)

O envelhecimento é caracterizado pelas alterações na estrutura química do ligante asfáltico. O termo envelhecimento é caracterizado pelas reações de oxidação, enquanto o fotoenvelhecimento pela quebra nas ligações químicas ocorridas pela ação da radiação ultravioleta (UV). Isso será abordado na seção 2.3.

2.1.2 Comportamento viscoelástico Linear

De acordo com Smith (2000), os materiais viscoelásticos são aqueles que podem armazenar e dissipar energia mecânica em resposta a uma deformação por uma tensão mecânica. A capacidade de armazenar está ligada ao comportamento elástico, e as perdas dissipativas aos efeitos viscosos. Já para Babadopulos (2014), quando submetidos a carregamentos rápidos (altas frequências), exibem um comportamento próximo ao dos sólidos elásticos (armazenamento total da energia mecânica). Em contrapartida, quando se aplicam carregamentos a uma taxa lenta (baixas

frequências), o material apresenta deformações lentas com o passar do tempo, assemelhando-se ao comportamento dos fluidos viscosos (dissipação total da energia mecânica).

Segundo Hunter et al. (2015), a viscoelasticidade linear dos materiais se dá em cargo da temperatura e período de carregamento, comumente designado tempo de carregamento. Em longos tempos de carregamentos e temperaturas elevadas, o ligante asfáltico comporta-se como viscosos líquidos. Já em tempos de carregamento breves e temperaturas com intensidades baixas, o ligante comporta-se como sólidos elásticos e quebradiços. Assim, em baixas temperaturas o ligante asfáltico se comporta como elástico, em temperaturas intermediárias como viscoelástico e em altas temperaturas como viscoso (ELSEIFI et al., 2006). De acordo com isso, Schuster (2018) afirmou que tratando-se de viscoelasticidade linear se é reportado aos dois termos, o viscoelástico, e o linear. A viscoelasticidade está associada a um sistema de resposta tempo-dependente, com o material apresentando um comportamento dentro de um intervalo que varia do elástico ao viscoso. Enquanto isso, a linearidade está associada diretamente a sistemas em que as condições de homogeneidade e superposição são satisfeitas.

Para a região em que o comportamento é elástico, a relação tensão e deformação é descrita pela lei de Hooke. Esta sugere que a tensão e deformação são linearmente proporcionais e o material é afetado apenas pela tensão ou deformação imposta no momento atual. Essa correlação é descrita pela Equação 1 a seguir:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (1)$$

Em que:

σ = Tensão uniaxial atuante

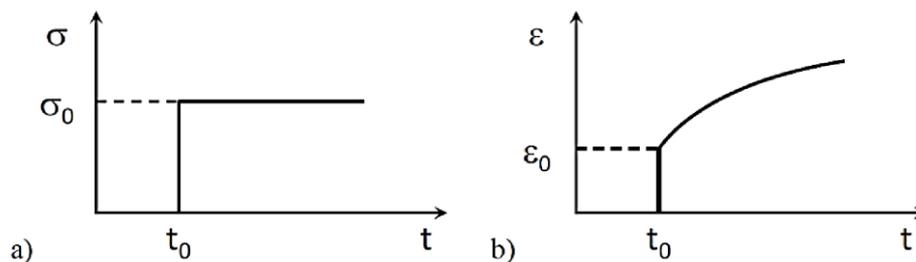
ε = Deformação sofrida pelo material

E = Módulo de elasticidade do material

Quanto à parcela viscoelástica, podem ser analisadas por meio do creep compliance, o módulo de relaxação e o módulo de cisalhamento dinâmico.

O creep compliance é a relação da deformação para um tensão uniaxial de aplicação constante (σ_0). Na Figura 3, a demonstração do creep compliance.

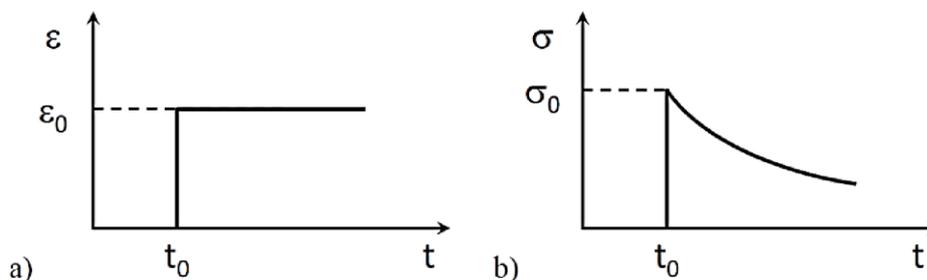
Figura 3- Creep Compliance: (a) o input de tensão; (b) a resposta de deformação.



Fonte: Di Benedetto e Corté (2005)

O módulo de relaxação é estabelecido como a resposta de tensão (σ) ao longo do tempo, a partir da aplicação de uma deformação (ε) constante. Na Figura 4, a demonstração do módulo de relaxação.

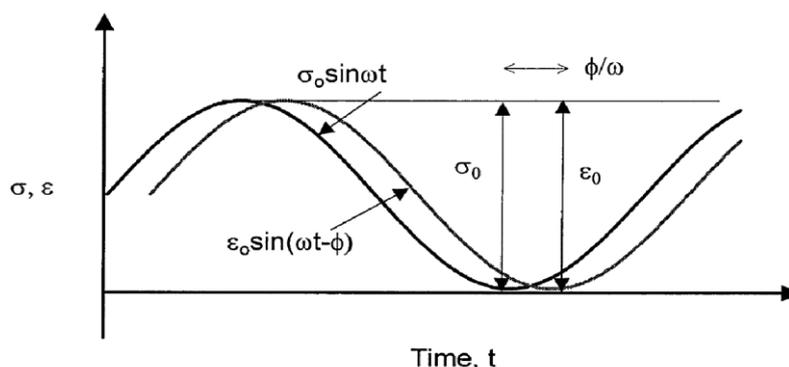
Figura 4- Módulo de Relaxação: (a) a deformação ao longo do tempo; (b) a tensão ao longo do tempo.



Fonte: Di Benedetto e Corté (2005)

O módulo de Cisalhamento Dinâmico é realizado em diferentes condições de frequência e de temperatura, visando compreender o comportamento viscoelástico do material. Além disso, o ângulo de fase (ϕ) é outra propriedade importante a ser analisada. Este parâmetro está intrinsicamente ligado às parcelas viscoelásticas solicitadas, e pode ser verificado por meio da defasagem entre o pico de tensão e o pico de deformação. Isso pode ser analisado na Figura 5. Um material somente elástico possui um ângulo de fase de 0° , então a amostra não desenvolve atraso entre as ondas de tensão e deformação. Já para materiais somente viscosos o ângulo de fase é próximo a 90° . Dessa forma, materiais viscoelásticos apresentam um intervalo de ângulo de fase entre $0^\circ < \phi < 90^\circ$.

Figura 5- Defasagem entre as ondas de tensão e de deformação durante aplicação do pulso de carregamento no ensaio de módulo complexo.



Fonte: Witczac et al. (2002)

O módulo dinâmico é definido matematicamente por:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(t)}{\epsilon^*(t)} \quad (2)$$

onde seu valor absoluto ou módulo dinâmico é dado pela expressão:

$$|G^*| = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (3)$$

O ângulo de fase pode ser obtido através da seguinte relação:

$$\phi = \frac{t_i}{t_p} \times 360 \quad (4)$$

onde:

t_i = Fração de tempo entre os picos de tensão e deformação

t_p = tempo de um ciclo de carga

Como G^* é um número complexo, sua parte real e sua parte imaginária podem ser isoladas, respectivamente como G_1 e G_2 , como segue abaixo:

$$G^* = G_1 + G_2 = |G^*| \cos \phi + i |G^*| \sin \phi \quad (5)$$

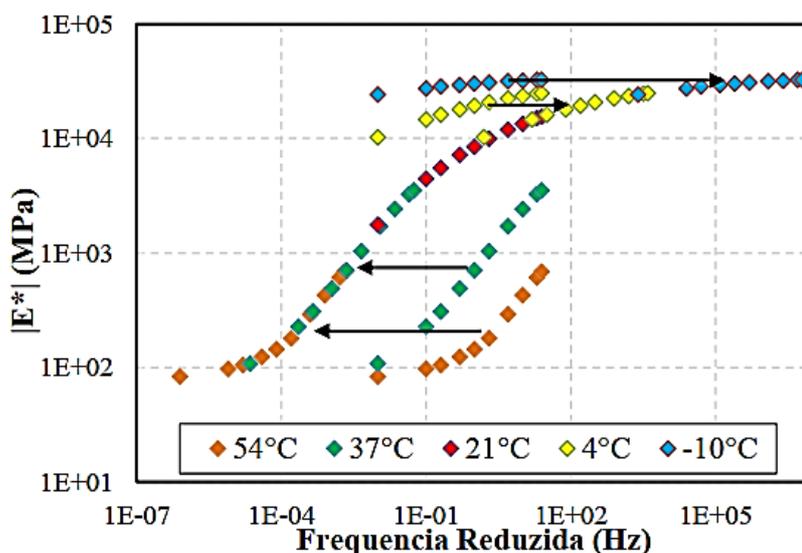
Os resultados obtidos por meio do ensaio de módulo dinâmico de cisalhamento podem ser apresentados de várias maneiras, objetivando que a plotagem dê ênfase a determinado espectro de temperaturas e frequências a serem analisadas. O plano Cole-Cole é obtido por meio da plotagem das variáveis G_1 e G_2 e por meio deste é facilitada a análise do comportamento dos materiais asfálticos em baixas temperaturas e/ou altas frequências. Já o plano Black, é por meio da plotagem

da relação do valor absoluto do módulo dinâmico de cisalhamento $|G^*|$ em escala logarítmica em relação ao ângulo de fase (ϕ) em escala aritmética. Este proporciona a melhor visualização do comportamento do material nas altas temperaturas e/ou baixas frequências.

Além disso, tem-se a plotagem das curvas mestras. Estas permitem que comparações entre uma mesma faixa de frequências ou temperaturas sejam feitas de forma mais precisa e facilitada. Para sua elaboração, são necessárias que algumas etapas sejam executadas. Em primeiro momento é obtido, por meio dos ensaios de $|G^*|$, isotermas em que estão relacionadas todas as frequências testadas para essa determinada temperatura. De maneira similar, para uma frequência são obtidas as isócronas, a qual as temperaturas estão associadas a esta frequência. Depois disso, o que torna possível a construção de uma curva mestra é o princípio da superposição tempo-temperatura. De acordo com Di Benedetto e Corté (2005), os materiais possíveis de realizar essa unicidade são denominados como “termo reológico simples”. O ligante asfáltico possui essa propriedade, entretanto é sabido que a partir do momento em há a adição de determinados insumos no CAP, esta mistura pode deixar de apresentar essa propriedade.

De acordo com Hou et al. (2010) o mesmo valor de rigidez pode ser obtido em ensaios de altas temperaturas e longos tempos de carregamento ou com ensaios a baixas temperaturas e em altas frequências de aplicação de carga. Logo, o efeito do tempo e da temperatura podem ser combinados em um único parâmetro e assim, permite deslocar os dados de ensaios realizados em outras temperaturas horizontalmente em relação ao tempo até que as curvas formem uma forma contínua e suave à uma temperatura de referência fixada inicialmente, formando a curva mestra de módulo dinâmico. Isso pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6- Representação da superposição tempo-temperatura.

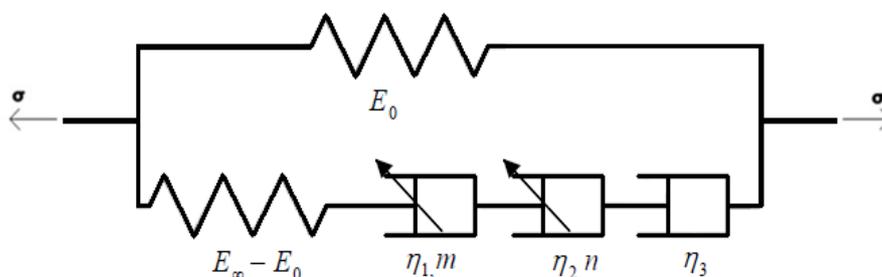


Fonte: Vendrusculo et al. (2019)

Para a elaboração da curva mestra, é necessário um modelo analógico de comportamento viscoelástico linear (LVE). Estes modelos teóricos de simulação têm como propósito, através de constantes atribuídas a seus elementos mecânicos, fornecer uma aproximação matemática do real comportamento do material. Conforme Pagliosa (2004), tais modelos são exclusivamente fenomenológicos, eles não contêm informações sobre ocorrência de fenômenos físicos ou moleculares, mesmo assim são úteis para inferir a resposta de um material submetido à creep e relaxação, bem como situações de carregamento complexas, fornecendo uma visão da natureza geral da resposta viscoelástica.

Do ponto de vista mecânico o comportamento viscoelástico linear do ligante asfáltico pode ser visto e analisado por meio da combinação de molas (comportamento elástico) e amortecedores (comportamento viscoso newtoniano). Dentre esses modelos de espectro contínuo podemos citar o 2S2P1D (two springs, two parabolic dashpots and one dashpot), desenvolvido por Olard e Di Benedetto em 2003. Neste modelo tem-se a adição de um amortecedor linear em série com dois amortecedores parabólicos e uma mola, de acordo com a Figura 7 abaixo.

Figura 7- Modelo 2S2P1D.



Fonte: Mangiafico 2014

Mangiafico (2014), relata que através dessa adaptação o modelo pode ajustar-se muito bem ao comportamento mecânico da maioria das misturas betuminosas, passando a representar bem os intervalos de altas temperaturas e baixas frequências. Por meio da modelagem 2S2P1D, o valor do módulo dinâmico é calculado pela Equação 6 apresentada abaixo.

$$E^*(i\omega\tau) = E_\infty + \frac{E_0 - E_\infty}{1 + \delta(i\omega\tau)^{-K} + (i\omega\tau)^{-h} + (i\omega\beta\tau)^{-1}} \quad (6)$$

Em que β é relacionada a viscosidade do amortecedor linear, e é definido pela Equação 7:

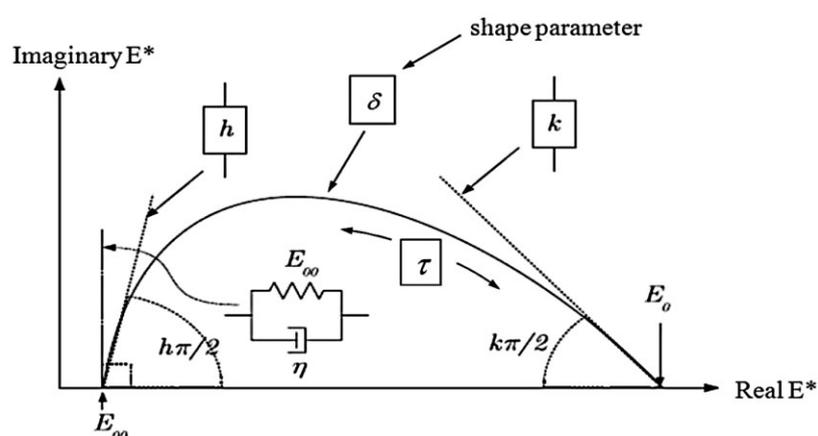
$$\eta = (E_0 - E_\infty)\beta\tau \quad (7)$$

Dessa forma, a resolução da Equação 6 é ajustada por seis diferentes parâmetros, sendo

eles: δ , K , h , E_0 , E_{00} , τ . Conforme Olard & Di Benedetto (2003), as sete constantes presentes na Equação 6 definem completamente o comportamento viscoelástico linear das misturas betuminosas. As equações 6 e 7 expressam as rigidezes em termos de E . Entretanto para ligante essa variável é comumente chamada de G . Como a pesquisa diz respeito a mástiques e ligantes, será mantida a nomenclatura G_0 e G_{00} ao invés de E_0 e E_{00} .

Além disso, por meio do princípio da superposição tempo-temperatura, constata-se a unicidade das curvas do plano Cole-Cole e do diagrama de Black. Ademais, na Figura 8 pode-se analisar a influência dos parâmetros do modelo 2S2P1D na representação do plano Cole-Cole.

Figura 8 - Influência dos parâmetros associados aos elementos físicos do modelo 2S2P1D.



Fonte: Mangiafico (2014)

2.2 FILLER

De acordo com Santana (1995), o filler é definido como sendo um material constituído de partículas minerais provenientes dos agregados graúdos e/ou miúdos empregados na mistura asfáltica, ou de outras fontes, como, por exemplo, pó calcário, cal hidratada, cimento Portland, etc., que pode melhorar o comportamento reológico, mecânico, térmico e de sensibilidade à água, desde que obedecidos os limites para sua granulometria e plasticidade.

Cravo (2016) utilizou como teor de filler 20% de massa em relação ao ligante asfáltico. Da mesma forma que Little e Petersen (2005) e Huang e Zeng (2007). Amaral (2019) utilizou teor de filler de 60% e 120% em relação a massa de ligante. Já Bardini (2013) trabalhou com teores de fillers de 2,5%, 5% e 7,5%.

Assim, não há uma diretriz sobre qual porcentagem de filler é a mais representativa. Então, a determinação deve ser feita de acordo com o objetivo da análise.

2.3 MÁSTIQUES ASFÁLTICOS

O mástique asfáltico é uma escala de estudo emergente. Este é um material composto de ligante asfáltico e de filler mineral, formando uma espécie de pasta escura. Diversos estudos já foram realizados entretanto, ainda é um assunto que traz grandes contribuições para a literatura. Ma et al. (2023), Bao et al. (2023) e Wang, et al (2023) são alguns dos trabalhos mais recentes sobre o tema. Já no Brasil, um grande trabalho foi realizado por Cravo em 2016.

O mesmo autor ainda afirma que o uso de fileres é importante para aumentar a uniformidade na consistência e na suscetibilidade térmica, que podem advir de eventuais irregularidades na produção de ligantes asfálticos e na confecção da massa asfáltica. Cravo (2016) assegura que o filer ativa o asfalto, espessando-o e encorpendo-o, fazendo com que o mástique tenha maior viscosidade que o ligante asfáltico correspondente. Simultaneamente, têm-se aumento do ponto de amolecimento, diminuição da suscetibilidade térmica, aumento da resistência aos esforços de cisalhamento (estabilidade), do módulo de rigidez e da resistência à tração na flexão. Além disso, Motta e Leite (2000) inferiram que quanto menor o tamanho da partícula de filer, maior a incorporação do mineral no ligante, aumentando a rigidez da mistura.

Dessa forma, as propriedades finais do mástique são dependentes de diversos fatores como porcentagem de filer, propriedades reológicas do ligante asfáltico, formato dos grãos e mineralogia do filer, além do grau de inertibilidade do mesmo.

2.3.1 Comportamento reológico do mástique asfáltico

Quanto à reologia, o mástique herda as propriedades reológicas do ligante asfáltico e também as características do filler mineral. A previsibilidade que pode ser feita acerca do resultado reológico dessa mistura é que é transmitido ao mástique características elásticas, viscoelásticas ou viscosas do ligante além do caráter elástico da mineralogia do filer. Para a compreensão do comportamento reológico é importante considerar que é necessária a avaliação das propriedades fundamentais e intrínsecas desses materiais. Para isso, de acordo com Coutinho (2012) um dos ensaios mais utilizados é o de cisalhamento em regime oscilatório no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR – Dynamic Shear Rheometer), que pode gerar a curva-mestre, uma representação do comportamento reológico do material em função da frequência de carregamento.

Assim, Moraes (2014) realizou diversos estudos sobre os mástiques asfálticos e seu efeito no processo de envelhecimento e concluiu que em primeiro momento, as propriedades do ligante puro sofrem influência do material fino durante o envelhecimento. Posterior a isso, sua principal inferência é relacionada ao G^* da curva mestra, onde foi observado que o envelhecimento das amostras de mástique resultou em uma inversão da inclinação desta curva, revelando um mástique menos rígido a baixas temperaturas após o envelhecimento.

2.3.2 Tipos de rochas na produção de filers

As rochas constituem três grandes grupos e são denominadas de acordo com seu processo de origem. Assim, podem ser divididas em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Estes grupos rochosos se inter-relacionam, evidenciando o carácter cíclico e dinâmico de formação das rochas (OLIVEIRA et al., 1998), como mostra a Figura 9

Figura 9 - Ciclo de formação das rochas.



Fonte: Nomando (2021) apud Adaptada de Teixeira et al. (2003).

O basalto pertence à classificação das rochas magmáticas ou ígneas. De acordo com Lamas (2012), rochas ígneas ou magmáticas originam-se por resfriamento e solidificação do magma sob altas temperaturas, 700 a 1200°C. A solidificação do magma ocorre na superfície da litosfera, formando rochas vulcânicas ou extrusivas, ou em regiões mais profundas, formando rochas plutônicas ou intrusivas, constituindo cerca de 80% do volume da litosfera. O basalto é constituído basicamente por minerais de silício, alumínio e ferro, na forma de piroxênios (augita), plagioclásios (labradorita) e magnetita (POTSCH, 1954). A composição química aproximada do basalto é de 43 a 47% de SiO₂, 11 a 13% de Al₂O₃, 10 a 12% de CaO e 8 a 10% de MgO, além de outros óxidos que estão presentes em percentagens inferiores a 5% (JUNG et al., 1993 e MIILIKÝ et al., 2002).

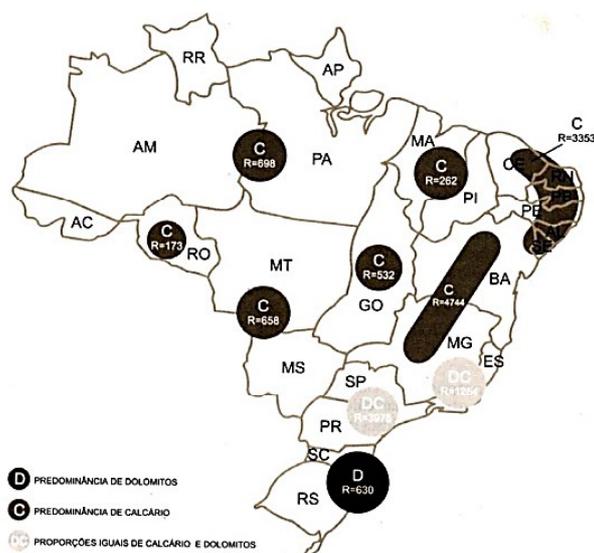
Mármore, quartzito e gnaisses são tipos de rochas metamórficas bastante utilizadas como agregados (MACIEL FILHO E NUMMER, 2014). Esse metamorfismo acontece a partir da rocha calcário, que é sedimentar. De acordo com Boeira (2014), as rochas metamórficas são resultantes de um processo de metamorfismo e depende essencialmente de sua composição

original, das condições de pressão e temperatura dos fluidos envolvidos, ou seja, rochas de composições mineralógicas diferentes podem apresentar mineralogias diversas mesmo quando submetidas a ações metamórficas semelhantes. Ainda de acordo com Maciel Filho e Nummer (2014) o quartzo, feldspato, micas e minerais escuros aciculares, são alguns minérios encontrados nessas rochas.

2.3.3 Tipos de cales na produção de filers

A cal é um produto que vem sendo utilizado pela humanidade há muito tempo. Segundo Guimarães (2002), a cal é um produto de origem mineral, formada por compostos químicos e físicos, gerados ao longo de sua história geológica, que se formaram entre 4 milhões e 4,5 milhões de anos atrás, até os dias de hoje. Ela é encontrada na forma de grãos grandes e porosos, geralmente na cor branca. Ainda de acordo com o mesmo autor, a calcinação é o processo do qual resulta a cal virgem. Este é feito pela decomposição térmica dos calcários/dolomitos/conchas calcárias, que por sua vez, resulta na formação de dois produtos, o dióxido de carbono e a cal virgem. Dessa forma, um calcário calcítico resulta em uma cal calcítica e um calcário dolomítico dá origem a uma cal dolomítica. No Brasil, existem os dois tipos de calcários que dão origens às diferentes cales. Na Figura 10, a representação da distribuição destes no território brasileiro.

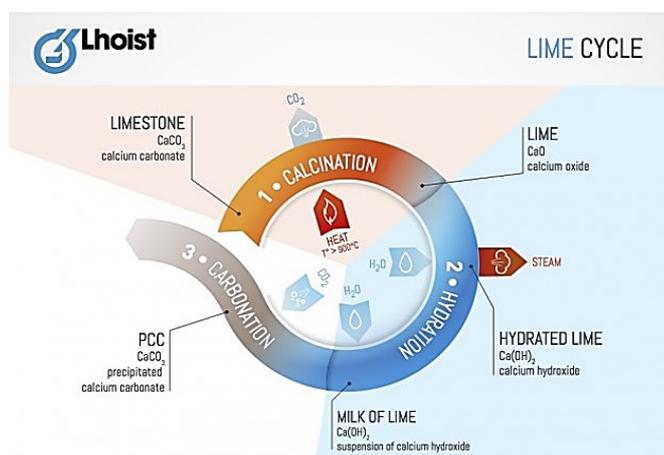
Figura 10- Representação da distribuição dos tipos de calcários no território brasileiro.



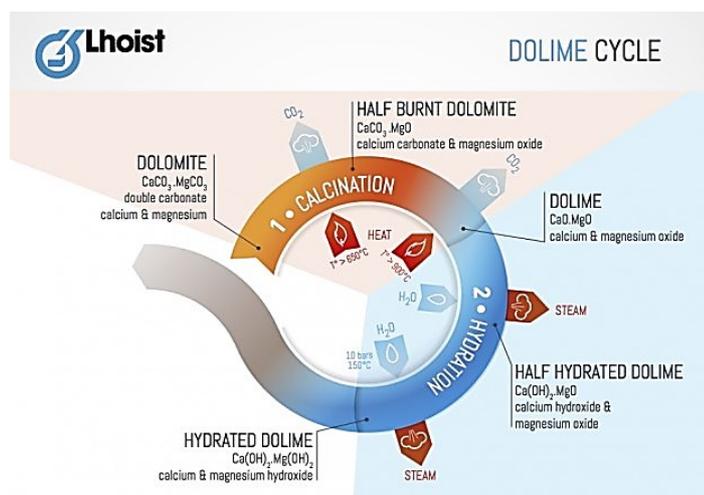
Fonte: Guimarães (1998)

O ciclo de formação da cal é composto inicialmente pelo processo de calcinação dos carbonatos presentes na matéria prima, seguido de sua hidratação a partir de reação espontânea com a água ou umidade do ar e por fim o processo de carbonatação. O que diferencia o tipo de cal resultante é o tipo de calcário, ou seja, calcário calcítica gera cal calcítica e da mesma forma, o calcário dolomítico dá origem a cal dolomítica. Esses processos podem ser visualizados na Figura 11.

Figura 11- Representação do ciclo de formação das cales, em (a) o ciclo de formação da cal calcítica e em (b) a formação da dolomítica.



(a)



(b)

Fonte: Lhoist

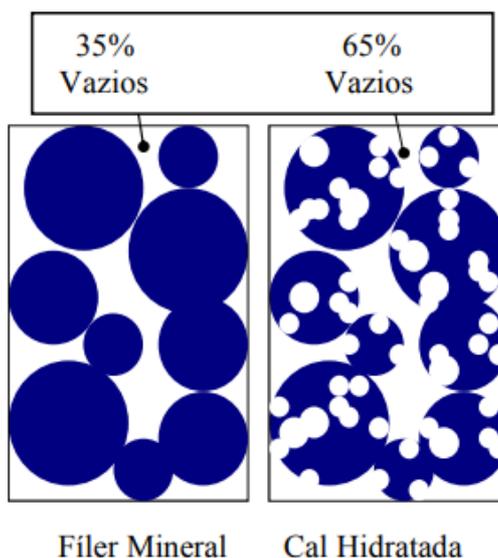
A cal hidratada é proveniente da adição de água à cal virgem. Extinção é o nome dado ao processo de hidratação da cal viva (virgem). O hidróxido que resulta deste processo é denominado de cal hidratada ou extinta. Esse procedimento é exotérmico, liberando uma grande quantidade de calor, fazendo com que seja um processo muito perigoso (COELHO, 2009). As cales hidratadas podem ser classificadas como: magnésiana, calcítica ou dolomítica. Além disso, de acordo com a ABNT NBR 7175, pode ser classificada quanto a sua pureza. A CH I é a cal hidratada mais pura, já a CH II possui grau de pureza intermediário e a CH III com o menor entre as três. Para a distinção em relação a composição química é levado em consideração o teor de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). Assim, cal dolomítica apresenta um teor de óxido de magnésio maior que o da calcítica e esta, possui a concentração de óxido de cálcio maior em relação a outra.

Além da cal hidratada ser muito utilizada na construção civil, seu uso também é importante na pavimentação. De acordo com Bock (2012), a cal reage com os agregados, fortalecendo o vínculo entre estes e o ligante asfáltico. Ao mesmo tempo em que trata os agregados, a cal também

reage com as moléculas fortemente polares do ligante, inibindo a formação de sabões solúveis em água, que causam descolamentos. As interações químicas entre a cal hidratada e os grupos de ácidos do ligante contribuem tanto para o aumento da resistência ao envelhecimento quanto para melhorar a adesividade das misturas modificadas. Além disso, a dispersão de minúsculas partículas de cal hidratada na mistura torna-a mais rígida e mais resistente, reduzindo a probabilidade de o vínculo entre o ligante asfáltico e os agregados ser quebrado mecanicamente, mesmo sem a presença de água. Ademais, além do fenômeno químico, as características ambientais (calor e chuvas intensas) e o tráfego têm papel importante na perda de adesividade. Essas modificações podem melhorar a adesividade ligante/agregado, reduzindo a formação de afundamentos de trilhas de roda, bem como reduzir o trincamento e o envelhecimento (oxidação) da camada asfáltica (LITTLE E EPPS, 2001).

Ademais, o enrijecimento resultante da adição de cal hidratada melhora o desempenho dos ligantes a temperaturas elevadas, sem tornar a mistura asfáltica mais frágil a temperaturas muito baixas. De fato, a baixas temperaturas, a cal hidratada se torna menos ativa quimicamente e se comporta com qualquer outro filler inerte (NUÑEZ et al, 2007). Outrossim, a cal hidratada apresenta uma maior porosidade seca (vazios de Rigden) do que outros fillers minerais, com valores típicos entre 60 e 70% enquanto fillers minerais têm valores próximos a 30-34%. Dessa forma, no filler mineral a porosidade vem dos vazios entre as partículas. Para cal hidratada, a porosidade no interior das partículas soma-se à porosidade entre as partículas, levando a um valor muito maior. Então, o efeito do endurecimento provocado pela cal hidratada em temperaturas mais elevadas pode ser explicado, pelo menos em parte, pela maior porosidade de suas partículas (GRABOWSKI et al., 2009). Isso pode ser visualizado de maneira mais clara na Figura 12.

Figura 12- Comparação da porosidade seca entre filler mineral e filler proveniente de cal hidratada por meio dos Vazios de Rigden



Fonte: GRABOWSKI et al., (2009).

Dessa forma, Bock (2009) inferiu que a adição de cal calcítica, com elevado teor de hidróxido de cálcio, altera de maneira substantiva e positiva as propriedades das misturas tipo concreto asfáltico. Além disso, Núñez et al (2007), concluíram que as melhorias das propriedades mecânicas dependem significativamente da qualidade da cal. Cales com baixos teores de Ca(OH)_2 não produzirão tais efeitos benéficos. Então, diversas pesquisas sugerem melhorias significativas com a incorporação de cal ao ligante e conseqüentemente, às misturas asfálticas. Além disso, Boeira (2014) constatou que a adição das cales dolomíticas e calcíticas nos materiais estudados tem influência positiva nas misturas por meio do aumento nos módulos de resiliência, e ao mesmo tempo um ganho de resistência à tração. Assim, conseqüentemente, se essa adição altera as propriedades da mistura asfáltica é possível que esta afete diretamente o ligante asfáltico.

2.3.4 Interação entre ligantes asfáltico e cales

O efeito causado pela adição de cal nos ligantes asfálticos vem sendo estudado desde 1976 por Plancher, et al. Foram estudados principalmente os efeitos químicos resultantes dessa mistura. As principais conclusões obtidas por ele foram:

- Ligantes modificados com cal hidratada apresentam menores concentrações de ácidos carboxílicos, anidridos dicarboxílicos e 2-quinolonas, que são tipicamente concentrados nos asfaltenos, que são as moléculas mais pesadas do asfalto. As cetonas, no entanto, são mais numerosas e os sulfóxidos não se alteram;
- Além disso, as moléculas polares neutralizadas pela cal hidratada, permanecem fortemente adsorvidas pelas partículas da cal, evitando outras reações provenientes do envelhecimento químico. Uma vez que essas moléculas são inclinadas ao envelhecimento, sua remoção faz com que diminua a cinética do envelhecimento;
- Por fim, a redução do endurecimento oxidativo se dá pela cal hidratada reduzir a formação de produtos de oxidação por causa da remoção de catalisadores e promovedores (iniciadores) de oxidação e por diminuir a sensibilidade do betume aos produtos de oxidação removendo as moléculas reativas polares que poderiam interagir com os produtos de oxidação e causar um aumento da viscosidade.

Por fim, Edler et al. (1995) testaram adicionar cal hidratada nas concentrações de 6 e 12% ao ligante e concluíram que a adição de cal retardou o aumento de produtos de oxidação e das moléculas com alto peso molecular. Dessa forma, essas duas pesquisas demonstram que a cal hidratada exerce um efeito de anti-envelhecimento nos processos oxidativos sofridos pelo CAP.

2.4 FENÔMENO DE ENVELHECIMENTO EM MATERIAIS ASFÁLTICOS

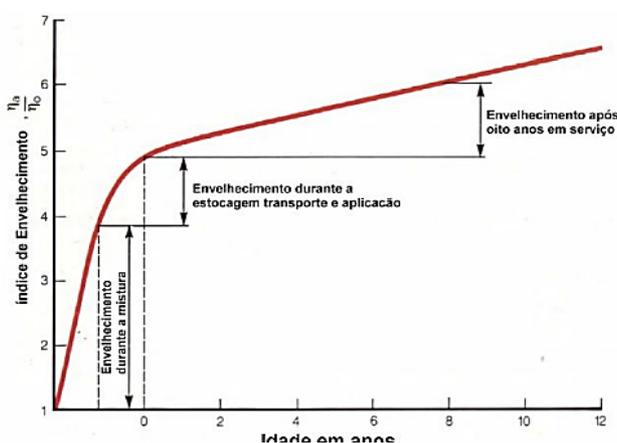
O envelhecimento do ligante asfáltico é um processo natural e constante. Entretanto, esse processo não é benéfico pois diminui a vida útil dos pavimentos. El Beze (2008), sugeriu que este processo é devido a três fatores: ambiental, o próprio ligante e o tráfego de veículos. O ambiental, é atribuído à luz solar, que induz as reações de foto-oxidação com as resinas se polimerizando em asfaltenos, à temperatura, que acelera a difusão do oxigênio, fornecendo parte da energia de ativação das reações de oxidação e evaporando os componentes voláteis, à água que favorece a degradação do material, ao oxigênio, que penetra por difusão e por fim, a outros poluentes externos como o ozônio. Já os fatores relacionados ao ligante são a espessura do filme em torno do agregado, a sua natureza e a reatividade com os gases. Por fim, os fatores relacionados ao tráfego são decorrentes do desgaste mecânico.

Na literatura encontram-se dois tipos de envelhecimento que ocorrem em ligantes asfálticos, o envelhecimento térmico e foto envelhecimento. O primeiro é associado às altas temperaturas de mistura e usinagem do pavimento já que na faixa de temperatura de 60 °C a 130°C não são observadas mudanças químicas no ligante a menos que haja presença de oxigênio. Ademais, Cravo (2016) afirmou que o envelhecimento oxidativo é caracterizado pela formação de grupos sulfóxido e carbonila.

O segundo tipo de envelhecimento é causado pela radiação ultravioleta proveniente dos raios solares que inicializam as reações de degradação que ocorrem na superfície do pavimento asfáltico. Além disso, o responsável pelo envelhecimento por meio da radiação UV é a presença de vanádio na composição química do ligante.

Então, Lamontagne (2002) e Silva (2011) concluíram que o envelhecimento dos ligantes asfálticos pode ser dividido em três etapas: durante a usinagem, durante a estocagem e espalhamento e compactação da mistura asfáltica e por fim, durante a vida útil do pavimento. A Figura 13 ilustra as etapas desencadeadoras do fenômeno de envelhecimento dos ligantes.

Figura 13- Etapas de envelhecimento



Fonte: Adaptado de WHITEOAK (1990 apud MORILHA JUNIOR, 2004)

Como já citado anteriormente, o envelhecimento, independente do agente causador, provoca mudanças na estrutura química do ligante asfáltico. Qin et al. (2014) e Sirin et al. (2019) apontaram que o envelhecimento oxidativo de materiais asfálticos é geralmente definido como a mudança nas propriedades reológicas dos ligantes e misturas asfálticas a partir da mudança na composição química ao longo dos processos de execução e vida útil dos pavimentos.

O envelhecimento térmico é caracterizado pelas reações de oxidação que acontecem no ligante asfáltico. Robertson (1991) propôs que a oxidação é um processo degradativo que aumenta o número de moléculas polares nos ligantes envelhecidos. Além disso, devido à associação de moléculas polares dentro de uma matriz que está dispersa em materiais menos polares ou apolares, o processo oxidativo altera de maneira significativa o estado da dispersão dos componentes do ligante asfáltico. Assim, tal fato resulta em uma mudança de mobilidade e de reatividade química nas moléculas do ligante susceptíveis a oxidação. Ademais, Lu e Isacson(2002) e Dehouche et al., (2012), concluíram que o envelhecimento oxidativo aumenta a fração de moléculas maiores e diminui o teor dos compostos menores, conduzindo a um aumento na massa molar dos ligantes asfálticos. Isto é devido às várias frações do ligante que têm diferentes reatividades em relação à oxidação. Ainda de acordo com Dehouche et al., (2012), durante o processo de envelhecimento é observada uma redução do teor de aromáticos acompanhada de um aumento dos teores de resinas e asfaltenos.

Petersen e Harnsberger (1998), propuseram que a etapa inicial do processo oxidativo de envelhecimento ocorre de forma rápida sendo o resultado de uma reação do oxigênio com hidrocarbonetos altamente reativos. Os produtos finais deste processo seriam sulfóxidos e, mais provavelmente, compostos aromáticos. Ainda nessa etapa, ocorre uma reação lenta de oxidação dos carbonos benzílicos e seus produtos finais são sulfóxidos e cetonas. Assim, a relação entre cetonas e sulfóxidos formados e a taxa de enrijecimento oxidativo são dependentes da temperatura e da pressão de oxigênio. Então, a relação entre cetonas e sulfóxidos é altamente dependente da compatibilidade interna do ligante, pois quanto mais compatível maior será o rendimento de cetonas em relação aos sulfóxidos.

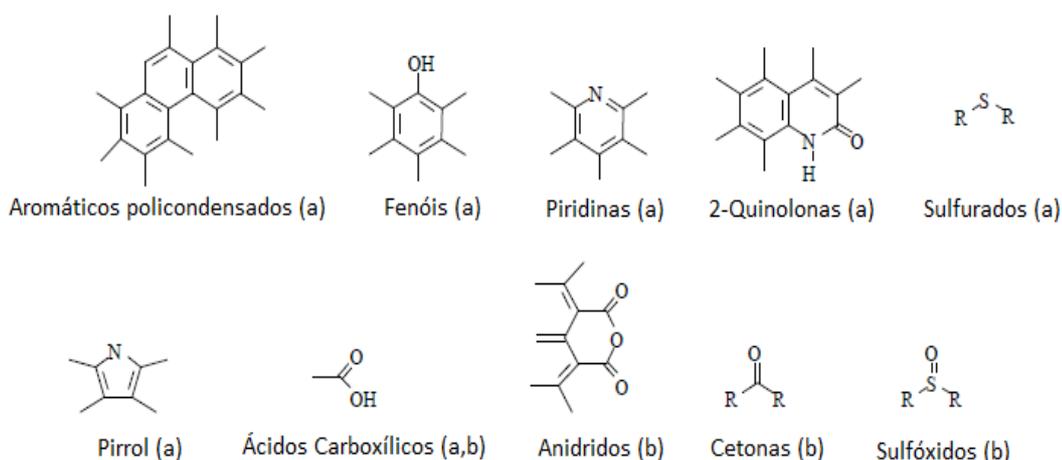
Cravo (2016), apontou que as reações de oxidação modificam as porções relativas de diferentes frações contidas no asfalto. Assim, quando há um aumento da fração de asfaltenos, há paralelamente uma diminuição da fração de maltenos em quantidades idênticas. Dentro dos maltenos, esta evolução se traduz em uma diminuição da fração nafteno-aromática enquanto que as frações de saturados e resinas permanecem constantes. Então, a hipótese é que a origem do processo de envelhecimento se situa nos maltenos sendo a possível evolução a seguinte:



Ainda de acordo com a mesma autora, isso gera uma instabilidade coloidal que resulta em

modificações das funções químicas que são determinantes no processo de envelhecimento. Então, é importante distinguir os fenômenos de oxidação que ocorrem a altas temperaturas daqueles ocorridos à baixas temperaturas. Nos processos de oxidação a altas temperaturas, maiores que 150°C, que correspondem às etapas de estocagem e de aplicação dos asfaltos, a oxidação leva a formação de funções sulfóxidos e carbonilas. Já no processo de envelhecimento de asfaltos a temperatura intermediária, comum quando a mistura asfáltica está em uso nas rodovias, as funções que se formam são sobretudo os sulfóxidos, mas há também formação de cetonas, ácidos e anidridos carboxílicos. Na Figura 14, há a representação de algumas funções químicas importantes do processo de envelhecimento.

Figura 14- Exemplo das funções químicas presentes nos ligantes: (a) originais e (b) após envelhecimento.



Fonte: (PETERSEN, 1986 apud EL BEZE, 2008)

Então, Qin et al. (2014) concluíram que o modelo coloidal do ligante é formado por uma fase de asfaltenos insolúveis e altamente polares dispersos em uma fase solúvel de maltenos (saturados, aromáticos e resinas). Os asfaltenos formam grupos, porém, não criam uma rede contínua, sendo o equilíbrio entre as duas fases relacionado às propriedades físicas e reológicas. Com o envelhecimento, os óleos mais leves da fase maltênica volatizam e parte do meio é transformada em asfaltenos devido ao processo de oxidação.

No fotoenvelhecimento, de acordo com Galvez e Rodriguez (2001) a radiação UV é mais facilmente absorvida na presença de metaloporfirinas, que é a forma química em que o Vanádio se encontra. Além disso, salientaram que a ruptura da ligação normalmente é homolítica, ou seja, ocorre quebra de ligação do par de elétrons, na qual um elétron vai para cada fragmento formando os radicais livres que são extremamente reativos e propagam a reação.

Por fim, o ligante asfáltico passa por diferentes processos de envelhecimento ao longo de sua vida útil. Denomina-se processo de envelhecimento a curto prazo aquele que acontece durante o armazenamento, produção, transporte e compactação. Já o envelhecimento a longo prazo se dá ao longo de sua vida em serviço dessa massa asfáltica no pavimento.

2.5 INTERAÇÃO ENTRE LIGANTE E FILER

A busca pela compreensão sobre o papel desenvolvido pelo filer em relação ao ligante asfáltico já foi objeto de estudo de várias pesquisas. Quando misturados forma o mástique, que é um material composto. Assim, o sistema mástique pode ser considerado um material composto bifásico, em que o ligante asfáltico é a fase matriz e partículas minerais são a fase de reforço. A interação entre ligante asfáltico e filler é um processo físico e pode estar relacionado às características das partículas de reforço (filler) (LIU et al., 2017 e GUO et al., 2017). De acordo com Liu et al. (2017), a interação entre ligante asfáltico e partículas minerais pode ser expressa em termos de ângulo de fase usando a seguinte equação:

$$\tan \delta c = (1 - \varnothing f) + (1 + A) \tan \delta m \quad (8)$$

Onde:

δc é o ângulo fase do ligante base;

δm é o ângulo de fase do mástique;

$\varnothing f$ é a fração de adição de filler;

A é o parâmetro de interação entre a matriz asfáltica e o reforço.

O parâmetro A foi introduzido pela primeira vez para analisar a interface perda de energia de materiais compostos reforçados com partículas por Kubát et al em 1990. No caso dos mástiques, ele mede a interação entre ligante e filer. Quanto menores os valores de A, mais forte a interação. Dessa forma, isolando o parâmetro A da equação 8, tem-se:

$$A = \frac{\tan \delta c}{\tan \delta m(1+\varnothing f)} - 1 \quad (9)$$

Ziegel et al. (1973) propôs a equação 10 para estimar a tangente de perda de materiais compostos como a função da fração de filler. O parâmetro B representa a capacidade de interação entre ligante e filler. Neste caso, quanto maior o valor de B, mais forte interação entre os materiais.

$$\tan \delta c = \frac{\tan \delta m}{(1+1,5\varnothing fB)} \quad (10)$$

Então isolando B, tem-se:

$$B = \frac{\left(\frac{\tan \delta m}{\tan \delta c} - 1\right)}{1,5 \phi f} \quad (11)$$

As propriedades reológicas de materiais misturados multifásicos são afetados por muitos fatores, como concentração de componentes, tensão interfacial, estrutura de microdomínio, tamanho e distribuição de partículas. Atualmente, o modelo mais utilizado no estudo das propriedades reológicas de misturas multifásicas é o modelo de emulsão de Palierne (1990). Então, a equação 12 foi proposta por ele, para medir a interação entre ligante e filer por meio do módulo dinâmico de cisalhamento.

$$G_c^* = G_m^* X \frac{1+1,5 \phi f C}{(1-\phi f C)} \quad (12)$$

Isolando C na equação tem-se:

$$C = \frac{\frac{G_c^*}{G_m^*} - 1}{\left(1,5 + \frac{G_c^*}{G_m^*}\right) X \phi f} \quad (13)$$

Em que C, também representa o grau de interação entre o ligante asfáltico, entretanto por uma forma diferente de cálculo. Liu e Zhao (2017) mostraram que a sensibilidade dos parâmetros de interação A, B, C de alto a baixo é da ordem de B, A e C.

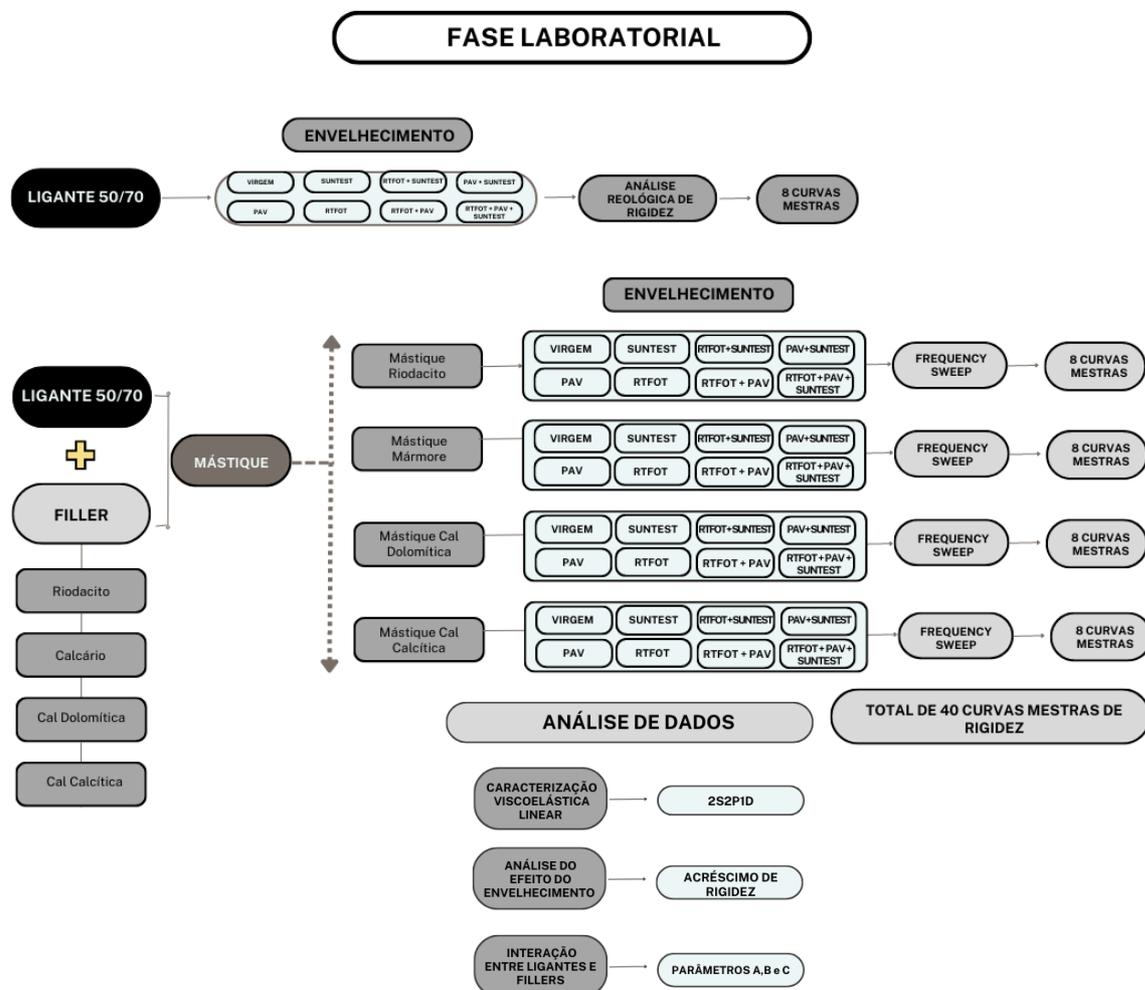
3 METODOLOGIA

O foco do estudo está relacionado ao envelhecimento de mástiques e sua relação com os fillers. Para isso misturou-se o quatro diferentes fillers, em 40% de teor, no ligante asfáltico. Depois, foram realizados processos de envelhecimento que são comuns em laboratório, RTFOT, PAV e SUNTEST. Foram feitas sete combinações para melhor compreender esse fenômeno. Os fillers também passaram juntos com o ligante pelo envelhecimento. Por fim, ensaiou-se as amostras no DSR.

3.1 PLANEJAMENTO DA PESQUISA

A pesquisa foi dividida em duas parte, a primeira de mistura, envelhecimento das amostras e ensaios no DSR e a segunda, a análise dos dados. Na Figura 15 o esquema do planejamento da pesquisa.

Figura 15- Planejamento da pesquisa



Fonte: Autora

3.2 MATERIAIS

Para realização dessa pesquisa, o CAP 50/70, convencional, foi escolhido por ter seu comportamento mais conhecido em relação aos modificados. O CAP é oriundo da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP), localizada em Canoas, Rio Grande do Sul. As características do mesmo seguem na Tabela 1.

Tabela 1- Características do ligante asfáltico 50/70.

Ligante	HPG (°C)	Penetração (0,1mm, 25°C)	Ponto de Amolecimento (°C)
50/70 REFAP	58	52	48,4

Fonte: Schuster (2023)

Quanto ao filler, foram utilizados quatro diferentes materiais passantes na peneira número 200, com abertura 0,075mm, de acordo com a norma do DNER – EM 035/95. Assim, duas rochas e dois tipos de cales foram selecionados, respectivamente: basalto, mármore, cal dolomítica e cal calcítica.

O basalto tem origem na pedreira Della Pasqua, localizado no município de Itaara, no estado do Rio Grande do Sul. Já o calcário é proveniente do município de Hulha Negra, no mesmo estado. Além disso, a cal dolomítica é proveniente da pedreira de Morro Branco, no estado do Paraná. Já a cal calcítica é originária da pedreira da Quallical, em São Paulo. Na Tabela 2, a localização da origem dos materiais por meio da latitude e longitude.

Tabela 2- Latitude e Longitude das pedreiras de origem dos materiais.

Material	Latitude	Longitude
Basalto	29°34'43'' S	53°48'12'' W
Mármore	31°18'39'' S	54°00'25'' W
Cal Dolomítica	25°17'30'' S	49°15'49'' W
Cal Calcítica	23°45'38'' S	46°23'02'' W

Fonte: Autora

A composição mineralógica das cales foi concedida pelas respectivas empresas em laudo técnico. É sabido que a composição pode mudar dependendo do monte extração do calcário, mas para fins de estudos iniciais, este será validado. Na Tabela 3, as informações dos laudos.

Tabela 3- Composição químicas das cales.

Cal	Óxidos	Composição (%)
Dolomítica	Óxido de Cálcio (CaO)	41,21
	Óxido de Magnésio (MgO)	30,15
Calcítica	Óxido de Cálcio (CaO)	67,56
	Óxido de Magnésio (MgO)	2,31

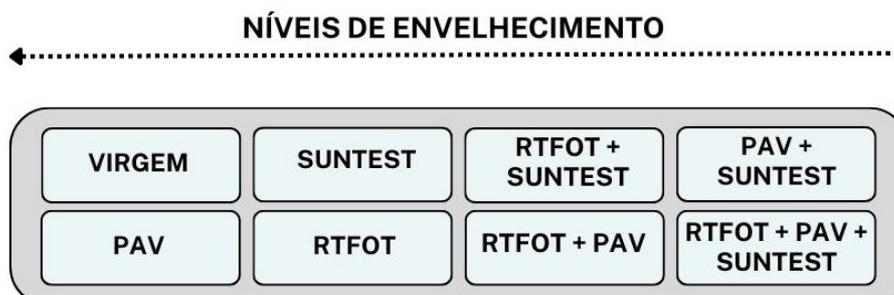
Fonte: autora

Depois da obtenção do filler na granulometria desejada, este foi misturado ao ligante asfáltico. Para isso, foi usado um teor de 40% de filler em relação ao volume do ligante. Esse teor foi escolhido visando evidenciar a ação dos fillers quanto ao processo de envelhecimento, por isso, o teor é elevado. A mistura foi realizada de forma manual, com ligante em temperatura de 150°C. O processo visou a homogeneização entre filler e ligante.

Feito isso, foi iniciada a etapa de envelhecimento em laboratório. Todos os mástiques foram submetidos aos mesmos processos de envelhecimento. Além disso, uma amostra de ligante 50/70, em todos os estágios de envelhecimento, foi testada objetivando comparar os resultados dos mástiques com o ligante.

Os estágios de envelhecimento foram os mais variados possíveis. Em laboratório, foi possível envelhecer ligante e mástiques nos equipamentos RTFOT, PAV e SUNTEST. Então, a combinação entre eles foi determinada buscando compreender como cada um interfere no estado virgem, sem envelhecimento, do ligante e dos mástiques. Os estados de envelhecimento podem ser vistos na Figura 16.

Figura 16- Níveis de envelhecimento.



Fonte: Autora

Depois disso, as amostras foram testadas no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR). O ensaio realizado é denominado Temperature and Frequency Sweep Test.

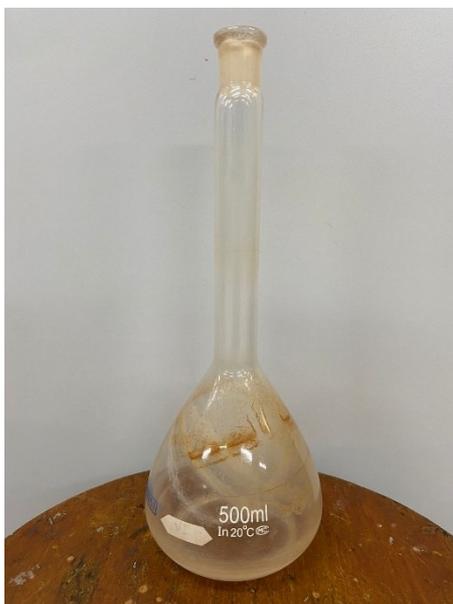
3.3 ENSAIOS DE LABORATÓRIO

Os primeiros ensaios de laboratório foram para determinar as densidades dos fillers. Para os fillers provenientes de rochas, foi usado o Ensaio do Picnômetro. Já para as cales, o Le Chatelier. Depois, foi feita a dosagem dos mástiques em relação de 40% do volume de ligante e misturados. Por fim, estes foram envelhecidos e testados no DSR. As próximas seções explicam detalhadamente como foi realizado cada procedimento.

3.3.1 Ensaio Picnômetro

O ensaio do Picnômetro permite calcular a densidade real dos grãos e é normatizado pela DNER-ME-093/94. Na Figura 17 o picnômetro é de tamanho 6.

Figura 17- Frasco Picnômetro nº6.



Fonte: Autora

Assim, a densidade é a relação entre o peso específico das partículas sólidas (γ_g), e o peso específico de igual volume de água pura a 4°C (γ_a), de acordo com a Equação 14:

$$\delta = \frac{\gamma_g}{\gamma_a} \quad (14)$$

A água a 4° C tem um peso específico de $\gamma_a = 1\text{g/cm}^3$. Então, a densidade real (δ) e o

peso específico das partículas (γg) são numericamente iguais.

Nesta pesquisa, esse teste foi utilizado para determinar a densidade do basalto e do mármore, visto que, são materiais inertes que não reagem com a água. A determinação da densidade é importante, pois por meio dela, foi possível dosar ao teor de 40% de filler em relação ao volume de ligante. Para a determinação é preciso seguir um procedimento experimental. Para cada teste é utilizado 10 gramas de filler. O processo é explicado abaixo:

- A. Em primeiro momento, o picnômetro é pesado, vazio, seco e limpo. Esta massa é o P1;
- B. Então, coloca-se a amostra no picnômetro e pesa-se. Esta massa é o P2;
- C. Coloca-se água destilada no picnômetro até cobrir, com excesso, a amostra;
- D. Depois, aquece-se o picnômetro, deixando a água ferver, pelo menos durante 15 minutos, para expulsar todo o ar existente entre as partículas do solo, agitando-se para evitar o superaquecimento;
- E. Deixa-se o picnômetro esfriar ao ambiente;
- F. Completar todo o volume do picnômetro com água destilada, coloca-se em banho d'água à temperatura ambiente, arrolha-se o picnômetro e anota-se a temperatura do banho;
- G. Retira-se o picnômetro, seca a água residual alojada na parte externa e pesa-se com o conteúdo. Essa massa é o P3;
- H. Então, todo o material é retirado de dentro do picnômetro, lava-o e encha-o completamente com água destilada. Coloque-o em banho maria à temperatura ambiente por 15 minutos e coloque-se a rolha perfurada para que a água aflore à sua parte superior. Anota-se a temperatura do banho (t).
- I. Por fim, retira-se o picnômetro do banho, secando-o e limpando-o. Pese-o em seguida e essa massa é o P4.

Depois dessas massas anotadas, pode-se determinar a densidade. Então, a densidade real dos grãos a temperatura (t) será dada pela seguinte Equação 15:

$$Dt = \frac{P2-P1}{(P4-P1) - (P3-P2)} \quad (15)$$

Em que:

Dt= Densidade real dos grãos na temperatura t;

P1= Peso do picnômetro vazio e seco, em gramas;

P2= Peso do picnômetro mais amostra, em gramas;

P3= Peso do picnômetro mais amostra e mais água, em gramas;

P4= Peso do picnômetro mais água, em gramas.

Por fim, o valor da densidade real dos grãos precisa se referir a temperatura de 20°C. Para isso são usados fatores de correção. Foram feitos três testes para cada rocha, e no fim realizada a média aritmética. Na

Tabela 4, os resultados dos testes de picnômetro para o basalto e o mármore.

Tabela 4- Determinação da massa específica do basalto e mármore.

Determinação da massa específica dos fillers						
Determinação:	Basalto			Mármore		
	1	2	3	1	2	3
Peso solo úmido (g):	100,55	100,55	100,55	99,49	99,49	99,49
Picnômetro+solo+água (g):	772,03	773,89	774,41	772,22	772,75	773,84
Temperatura (°C):	39,8	29,3	23,4	39,5	29,4	22,1
Picnômetro + água (g):	707,552	709,253	710,209	707,601	709,237	710,420
Peso solo seco (g):	99,490	100,550	100,550	99,490	99,490	99,490
Massa esp. água á T °C (g/cm ³):	0,9921	0,9958	0,9974	0,9923	0,9958	0,9978
Massa esp. dos sólidos (g/cm ³):	2,819	2,788	2,759	2,831	2,754	2,752
Massa específica dos sólidos médio (g/cm³):	Densidade média basalto = 2,789			Densidade média mármore= 2,779		

Fonte: Autora

3.3.2 Ensaio Le Chatelier

Este ensaio é muito utilizado para determinar a densidade de materiais cimentícios pois sua metodologia não utiliza água. O nome desse teste é devido a utilização do frasco volumétrico de “Le Chatelier”, podendo ser visto na Figura 18.

Figura 18- Frasco volumétrico de "Le Chatelier".



Fonte: site (<https://www.didaticasp.com.br/frasco-le-chatelier-250ml>)

Como a cal, mesmo sendo hidratada, reage quimicamente com a água não é possível utilizar o ensaio do picnômetro para determinar sua massa específica. Então, fez-se o ensaio de Le Chatelier, o qual é regido pela norma de NBR NM 23. Da mesma forma que para teste do picnômetro, é seguido um procedimento experimental específico.

- A. A amostra de cal foi ensaiada depois de peneirá-la através da peneira # 200 e ensaiar a porção passante;
- B. Determinar a massa da amostra a ser ensaiada;
- C. Depois, enche-se o frasco com o líquido até uma marca entre 0 e 1cm³, com auxílio do funil de haste longa;
- D. O líquido a ser utilizado não pode ser água por esta reage com cimento ou cal, então optou-se por usar querosene;
- E. Secar o frasco volumétrico na parte acima do nível do líquido com papel absorvente;
- F. Depois, submeter o frasco de Le Chatelier ao banho termorregulador até que seja obtido o equilíbrio térmico de mín. 30 min;
- G. Efetuar a leitura inicial do volume V1;
- H. Após, determinar se a massa m de amostra a ser ensaiada é suficiente para causar um deslocamento do líquido entre as marcas 18cm³ e 24cm³;
- I. Colocar a amostra de cal dentro do frasco, para isso utilize o funil de haste curta. Colocar em pequenas proporções para que não ocorra aderência de cimento nas paredes internas do frasco, acima do nível do líquido;
- J. Submeter o frasco a movimentos pendulares até que, voltando-se o frasco à posição vertical não subam mais borbulhas de ar;
- K. Efetuar a leitura final V2.

Por fim, pode-se calcular a densidade das cales pela Equação 16:

$$\delta = \frac{m}{V_2 - V_1} \quad (16)$$

Em que:

δ = Densidade em (g/cm³);

V2 = Volume de líquido mais cal;

V1 = volume de líquido;

m = massa da amostra.

Assim, determinou-se a massa específica da cal dolomítica e calcítica. Na Tabela 5, os

resultados obtidos em laboratório, em dois testes.

Tabela 5- Determinação da massa específica das cales.

Determinação da massa específica das cales				
	Dolomítica		Calcítica	
Determinação:	1	2	1	2
Massa amostra (g)	53,784	54,325	42,85	45,352
Volume querosene (cm ³)	0,6	0,6	0,3	0,3
Volume querosene + cal (cm ³)	20,9	21,85	19,79	20,86
Massa esp. das cales (g/cm ³):	2,649	2,556	2,198	2,206

Massa específica dos sólidos médio (g/cm ³):	Densidade média cal dolomítica = 2,603	Densidade média cal calcítica = 2,202
--	---	--

Fonte: Autora

3.3.3 Envelhecimento em laboratório

Para melhor compreender o processo de envelhecimento do ligante asfáltico, fez-se necessário simular esse envelhecimento em laboratório. Para os envelhecimento de origem oxidativa, a curto prazo é simulado em laboratório com o Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) segundo a AASHTO T 240 (2013) e o envelhecimento de longo prazo é simulado com o Pressure Aging Vessel (PAV) conforme a AASHTO R 28 (2016) ou ASTM D 6521 (2019). Já para o fotoenvelhecimento, por radiação solar ultravioleta, essa simulação é feita no SUNTEST.

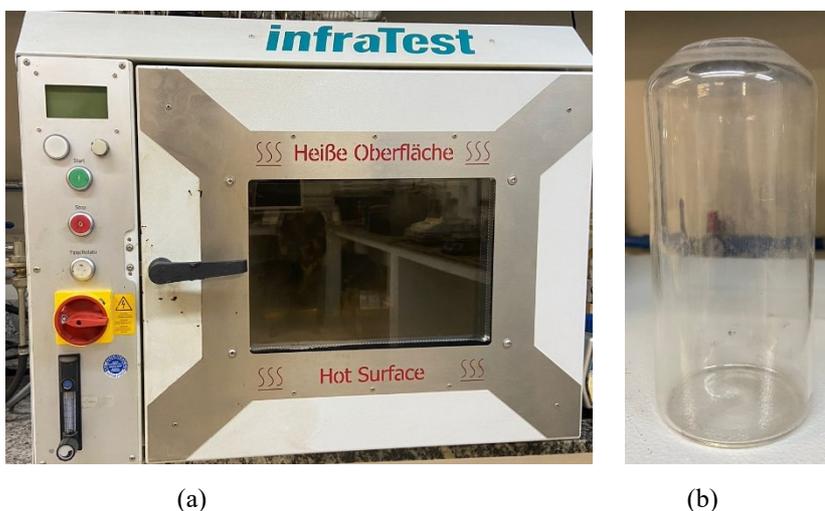
3.3.3.1 Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)

Este ensaio foi a evolução do teste TFOT (Thin Film Oven Test), que foi desenvolvido por Lewis e Welborn em 1940, para diferenciar ligantes com diferentes características de volatilidade e endurecimento. (HVEEM et al., 1963). De acordo com BERNUCCI et al. (2008), o ensaio RTFOT simula o envelhecimento dos ligantes durante as fases de usinagem, espalhamento e compactação da mistura, uma vez que este promove o envelhecimento por meio de dois mecanismos básicos, tais como: oxidação e evaporação; sendo estes similares aos que acontecem durante as fases.

Atualmente, o Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) consiste em inserir as amostras de ligantes, cada uma com 35g, em recipientes de vidro cilíndrico (diâmetro externo $\varnothing 64 \pm 1,2$ mm) em um aparelho giratório. Nesses frascos, forma-se um filme de ligante que devido a bandeja rotativa, faz-se com que o fluxo de ar, localizado na parte inferior do equipamento, atinja igualmente todas as amostras. Além disso, a câmara é mantida a temperatura constante de 163°C por 85 minutos. A bandeja com os frascos tem uma rotação de 15 rpm e o fluxo de ar é ajustado

para 4000 mL/min. O movimento contínuo impede a formação de alguma película que pudesse proteger o ligante do envelhecimento. Então, este processo é normatizado de acordo com a AASHTO T 240 (2013). Na Figura 19, a representação do equipamento RTFOT.

Figura 19-Envelhecimento a curto prazo;(a) Equipamento RTFOT; (b) frasco de ensaio.



Fonte: Autora

3.3.3.2 Pressure Aging Vessel (PAV)

Este ensaio simula o envelhecimento a longo prazo. Sua idealização foi na década de 1990 pela equipe do SHRP (Strategic Highway Research Program). Para uma análise mais satisfatória sobre o envelhecimento, o protocolo sugere a realização do PAV depois do RTFOT, para que a amostra passe pelos dois processos, tornando-se mais semelhante ao que acontece em campo. O equipamento consiste em uma “panela de pressão” em que as amostras, essas dispostas em placas rasas de aço inox, Ø 140 x 9,5 mm, são envelhecidas por 20 horas a 2,1 MPa de pressão. A temperatura de ensaio é de 100°C. Depois disso, as amostras são retiradas do aparato e aquecidas por 15 min a 163°C e em seguida é colocada em uma estufa a vácuo para desaerar. Na Figura 20, pode-se observar o equipamento PAV.

Figura 20- Equipamento de envelhecimento a longo prazo. (a) Equipamento PAV; (b) Recipiente de ensaio.



(a)



(b)

Fonte: Autora

3.3.3.3 SUNTEST

O SUNTEST é um equipamento que simula o envelhecimento provocado pela radiação solar por meio da lâmpada de xenônio. De acordo com El Beze (2008) a exposição do asfalto à luz induz reações de foto-oxidação cuja velocidade depende do comprimento de onda da radiação e de sua intensidade. As reações de foto-oxidação produzem os mesmos efeitos que as reações de oxidação pelo oxigênio: as resinas se polimerizam em asfaltenos. É necessário, contudo, notar que a radiação ultravioleta penetra na mistura asfáltica do revestimento do pavimento somente alguns micrômetros. Para avaliar esse tipo de envelhecimento, serão realizadas simulações do equipamento SUNTEST. Neste trabalho, foi utilizado o equipamento SUNTEST XLS+, da marca ATLAS. Coutinho (1999), verificou que a lâmpada de xenônio utilizada como simulador solar (Figura 3.8) possui uma intensidade de radiação de 70 mW/cm^2 , enquanto que a constante solar tem intensidade de radiação de 135 mW/cm^2 ou $1,940 \text{ cal/min.cm}^2$. O tempo que as amostras permaneceram submetidas a radiação foi de 48 horas em temperatura constante de 90°C . Na Figura 21, o equipamento SUNTEST.

Figura 21- Equipamento de envelhecimento por radiação solar. (a) Equipamento SUNTEST; (b) Amostras envelhecidas.



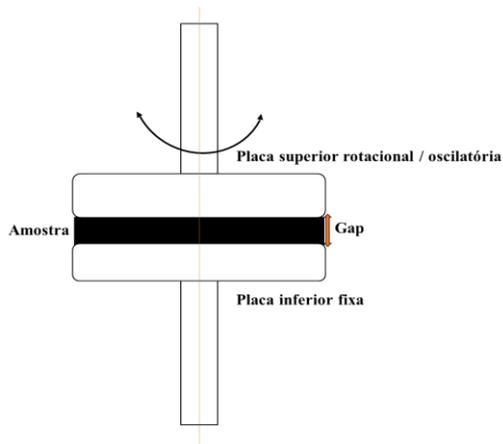
Fonte: autora

3.3.3.4 Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

O Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) é um equipamento de suma importância para um laboratório de pavimentação. Ele permite a realização de ensaios de caracterização de materiais asfálticos, como Temperature and Frequency Sweep (TFS), Performance Grade (PG) da temperatura de alta. E também testes de dano como Linear Amplitude Sweep (LAS) e Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR). Estes respectivamente caracterizam dano por fadiga e deformação permanente. Entretanto, nesta pesquisa o foco é a caracterização dos mástiques em relação ao seu comportamento viscoelástico linear, não abrangendo ensaios de danificação.

Este equipamento opera por meio de duas placas planas, uma inferior fixa e uma superior que cisalha a amostra. Então para a caracterização do comportamento viscoelástico linear (LVE) dos materiais asfálticos, realizou-se o teste de Temperature and Frequency Sweep (TFS). Para este, são necessárias duas amostras para a elaboração de uma curva mestra do material, pois são necessárias duas geometrias. A geometria de 8mm permite ensaiar temperaturas mais baixas, ou seja, amostras mais rígidas. Já na geometria de 25mm são realizadas a varredura de frequências nas altas temperaturas, em amostras menos rígidas. Além disso, outro ponto importante para observar neste ensaio é a predeterminação do Gap, que é a altura entre as duas placas, a superior rotacional e a inferior fixa. Na menor geometria, esta altura é de 2mm e na maior, 1mm. Na Figura 22, a representação do funcionamento das placas do DSR.

Figura 22- Representação do funcionamento do DSR.



Fonte: Autora

Então, o TFS consiste na realização da varredura de frequências em determinadas temperaturas, visando obter uma curva característica de rigidez do material. Este teste foi realizado de acordo com a norma AASHTO T315. O comportamento do viscoelástico linear foi estabelecido a partir do módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ e dados do ângulo de fase (ϕ) obtidos nas temperatura de 5 a 65 ° C, em incrementos de 10 ° C. Na geometria da placa de 8mm as temperaturas testadas foram de 5 a 35 ° C. Já na geometria de 25mm, de 35 a 65 ° C. As frequências foram testadas em rampa logarítmica de 0,1 a 30Hz. O equipamento utilizado é o Anton Paar MCR 502,

Figura 23.

Figura 23- Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)



Fonte: Autora

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios laboratoriais, modelagem matemática e suas respectivas análises.

Em primeiro momento, são realizadas as análises que caracterizam o ligante e os mástiques quanto ao regime viscoelástico linear por meio do modelo matemático de espectro contínuo 2S2P1D. Por meio deste é possível compreender como o envelhecimento e a adição de filler impactam os sete parâmetros de rigidez, representantes do comportamento LVE. Depois, por meio do estudo do Módulo Dinâmico de Cisalhamento $|G^*|$ e do Ângulo de Fase (ϕ), é analisado o impacto do envelhecimento nas diferentes mineralogias utilizadas nos mástiques. Por fim, a interação física entre o filler e o ligante também é medido por meio das variações de $|G^*|$ e (ϕ).

4.1 CARACTERIZAÇÃO VISCOELÁSTICA LINEAR

Nesta seção, a caracterização LVE é feita primeiramente pela elaboração das curvas mestras por meio da equação de WLF e depois pela modelagem matemática no 2S2P1D.

4.1.1 Fatores de translação pela equação de WLF

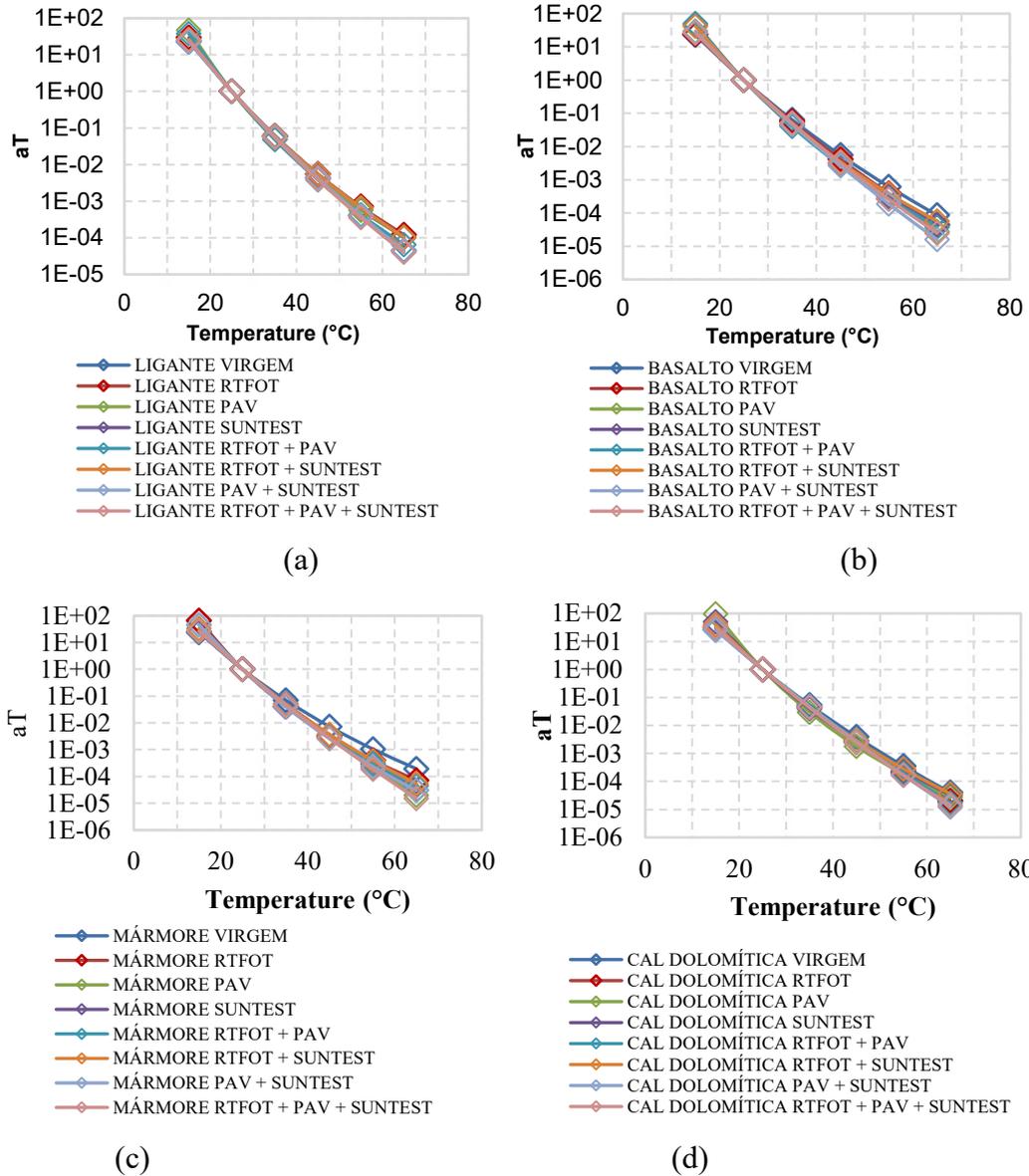
Di Benedetto em 2005 evidenciou que por meio dos dados de módulo dinâmico de determinadas temperaturas e frequências e a partir da fixação de uma temperatura referência, é possível a extrapolação de dados a domínios de temperaturas e frequências não ensaiadas, com a elaboração das curvas mestras de módulo dinâmico e ângulo de fase. Dessa forma, foi utilizada a equação (equação 17) desenvolvida por William, Landel e Ferry em 1955 para translação desses dados.

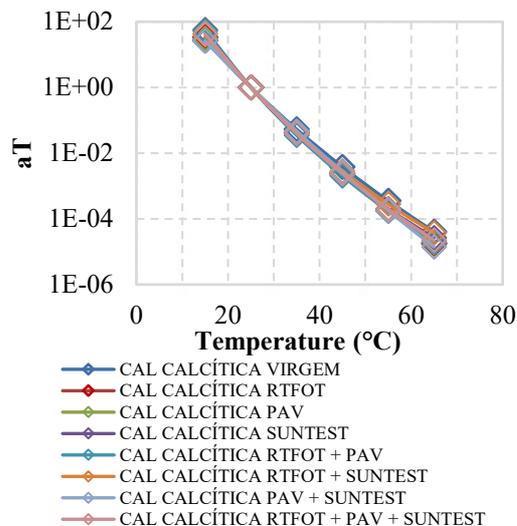
$$\log(aT) = -\frac{C1*(T-T_{ref})}{C2+T-T_{ref}} \quad \text{Equação 17}$$

Dessa forma, foram realizadas para cada ligante e mástiques e seus respectivos níveis de envelhecimento, a translação de seus dados obtidos no DSR para as sete temperaturas e vinte e cinco frequências. Entretanto, quando começou-se a modelagem dos dados, notou-se que a temperatura de 5°C possuía erro de medição. Isso foi verificado em todos os mástiques, sugerindo que o DSR precisaria de uma geometria menor para que a medição fosse realizada de maneira coerente. Dessa forma, a temperatura de 5°C em mástiques com 40% de filler precisa ser medida com a geometria de 4mm de diâmetro. Entretanto, na presente pesquisa isso não foi realizado e para obtenção de resultados representativos, essa temperatura que foi medida em geometria de 8mm foi excluída do plano experimental. Dessa forma, Tabela 6 no item 4.1.2.1, estão os coeficientes C1 e C2 correspondentes. Ademais, os fatores de translação estão representados na Figura 24. Os

demais fatores de translação estão expostos no Apêndice A.

Figura 24- Ajuste dos dados de translação tempo-temperatura pelo modelo WLF. (a) os ajustes para o ligante; (b) para o basalto; (c) para o mármore; (d) para a cal dolomítica; (e) para a cal calcítica.





(e)

Quanto à análise dessas curvas, a menor inclinação representa que o material asfáltico é menos suscetível a mudança de temperatura, o que pode indicar um maior grau de envelhecimento do ligante. Dessa forma, em todos os casos, tanto para ligante quanto para mástique, a curva mais inclinada é relacionada ao estado virgem, ou seja, que a amostra não passou pelos processos de envelhecimento. Além disso, o estado mais envelhecido, que é a amostra que passou pelo RTFOT, pelo PAV e pelo SUNTEST, apresentou a menor inclinação. Entretanto, a exceção é para o mástique calcítica PAV + SUNTEST, em que a inclinação é ligeiramente inferior. Além disso, observou-se que a modelagem dos mástiques das cales não obteve bom ajuste, de forma que não a sobreposição não ficou satisfatória. Isso pode ser devido ao fato de que esse material deixe de ser termo reológico simples.

4.1.2 Análise LVE por meio do modelo matemático 2S2P1D

Esta análise será feita em duas etapas, a primeira quanto os parâmetros do modelo e a segunda quanto as curvas de rigidez.

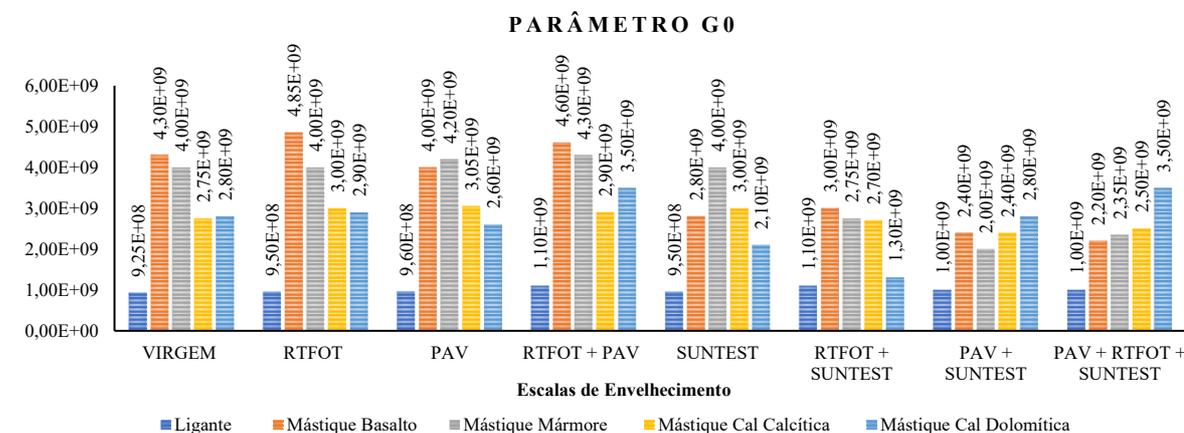
4.1.2.1 Análise dos parâmetros do modelo matemático 2S2P1D.

O modelo 2S2P1D caracteriza o comportamento viscoelástico linear dos materiais asfálticos. Ainda de acordo com Olard & Di Benedetto (2004), cada parâmetro é responsável pela modelagem de uma parte da curva mestra. Entretanto, em suas análises concluíram que os parâmetros k e h praticamente não variam entre misturas com o mesmo ligante base. Os parâmetros δ e o β mostram necessidade de ajustes pois com o envelhecimento a rigidez aumenta consideravelmente. O ajuste para o primeiro é singelo e outro mais significativo. Ademais, os autores afirmaram que o parâmetro G_{00} pode ser igual a zero quando tratado de ligantes asfálticos, sendo este caracterizado apenas por seis parâmetros. O G_0 e o τ variam sem restrições de forma a

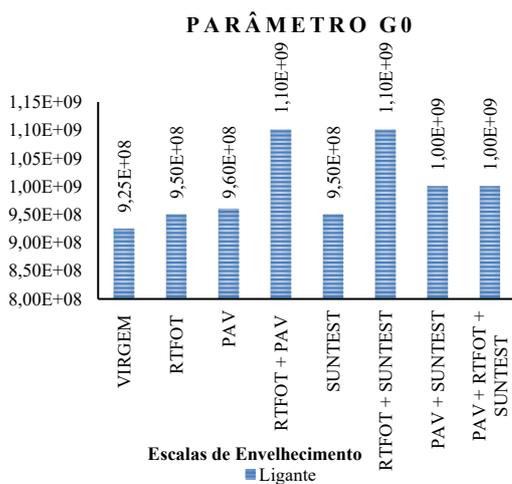
buscar o melhor ajuste. Além disso, os quatro parâmetros anteriores possuem forte ligação com o ligante, tendo o β também relação com o agregado. Assim, G_0 , τ e β possuem forte atribuição com a rigidez do material. Dessa forma, todos os setes parâmetros caracterizam o comportamento viscoelástico linear.

O parâmetro G_0 está intrinsecamente ligado à rigidez dos materiais. No caso dos mástiques, a rigidez é uma relação entre as rigidezes do ligante e do filler. Este parâmetro é um dos sete do modelo de espectro contínuo 2S2P1D. O G_0 é um dos responsáveis por afastar ou aproximar a curva do modelo dos dados experimentais nas baixas temperaturas e altas frequências. Dessa forma, ele também pode ser um indicativo de envelhecimento de forma que esse parâmetro aumenta, indica que houve aumento de rigidez, nesta região da curva. Na Figura 25, a plotagem das mineralogias pelos níveis de envelhecimento do parâmetro G_0 .

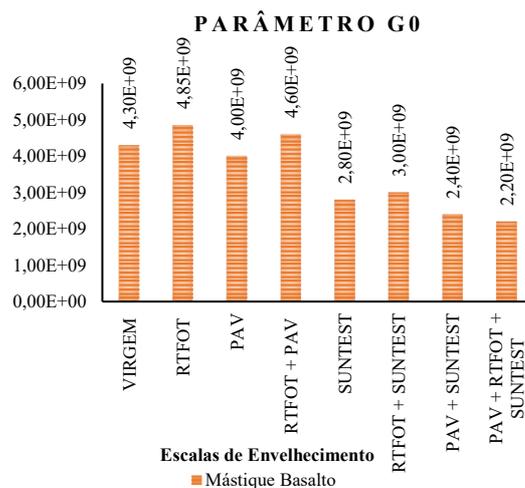
Figura 25 - Parâmetro G_0 entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro G_0 para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.



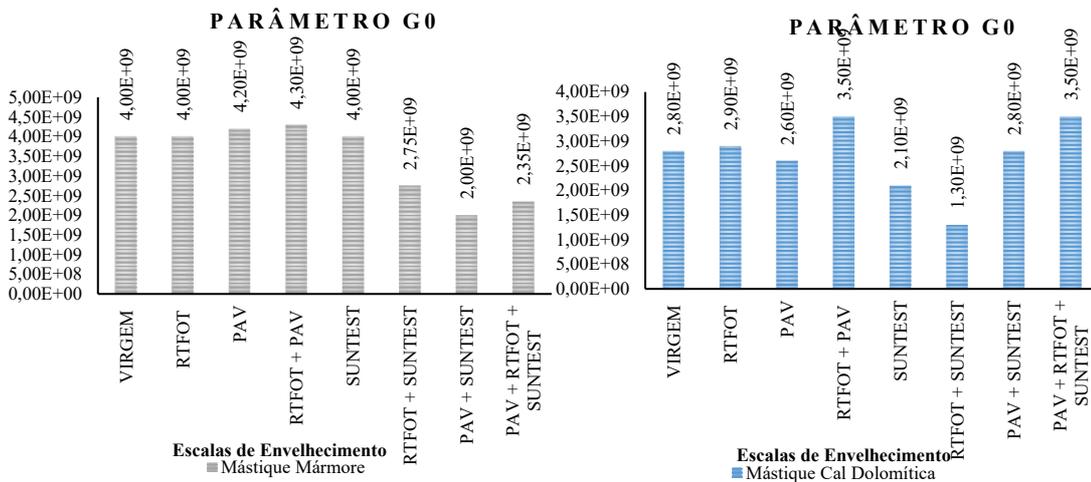
(a)



(b)

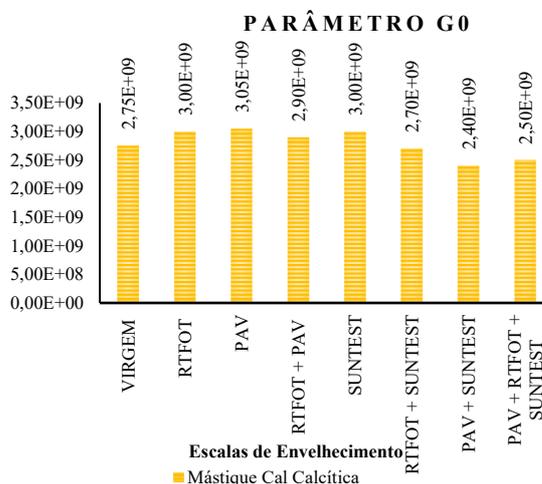


(c)



(d)

(e)



(f)

Assim, tratando-se de ligante, os níveis RTFOT + PAV e RTFOT + SUNTEST apresentaram os maiores valores. Já o ligante VIRGEM apresentou o menor valor numérico. Dessa forma, essas análises que dizem respeito às baixas temperaturas, o nível sem envelhecimento apresentou-se menor que os demais, sendo coerente. O fato de o ligante envelhecido pelos três processos não ser numericamente maior que os demais, pode não significar incoerência visto que, nas análises realizadas acima, foi evidente que o nível de envelhecimento não se comporta de maneira linear, principalmente tratando-se de modelos matemáticos.

O mástique basalto dá um salto numérico em relação ao ligante. Isso devido a alta rigidez desse material, que é um dos motivos pelos quais é tão utilizado na pavimentação. Este disparate é maior nos níveis de envelhecimento oxidativo, visto que, a partir do estado SUNTEST e suas combinações, os valores são menores que os demais mesmo sendo, teoricamente, mais envelhecidos.

Quanto ao mástique mármore apresentou as mesmas considerações do basalto, entretanto, a diminuição de rigidez, nessa parte da curva, iniciou após as amostras serem submetidas ao SUNTEST e combinadas com os outros envelhecimentos oxidativos. Isso porque a amostra

envelhecida apenas em SUNTEST ainda apresentou rigidez tão alta quanto as dos processos oxidativos, isolados ou combinados.

O mástique cal dolomítica mostrou-se menos rígida comparada com aos fillers anteriores provenientes de rochas. Neste mástique notou-se que as maiores rigidezes, numericamente, estão atreladas aos processos oxidativos, de forma que, os estados RTFOT + PAV e RTFOT + PAV + SUNTEST, apresentaram o mesmo valor. Dessa forma, induz a ideia de que o envelhecimento em SUNTEST com esse tipo de filler, não exerce grande efeito de envelhecimento quando combinados com processos oxidativos. Isso se verifica analisando que RTFOT + SUNTEST e RTFOT + PAV, mostraram-se, respectivamente, menor ou igual a rigidez do mástique virgem.

Já o mástique cal calcítica apresentou rigidezes muito semelhantes entre todas as escalas. Além disso, também houve diminuição a partir da escala RTFOT + SUNTEST, de maneira gradativa, visto que o estado envelhecido por todos os processos mostrou-se menos rígida que o mástique virgem.

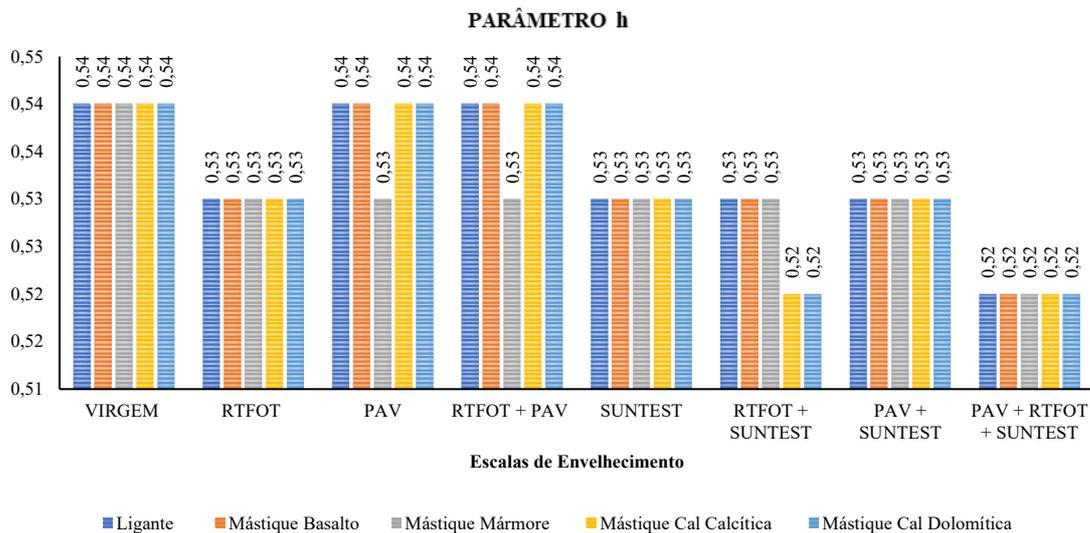
Esses pontos de diminuição do G_0 nas escalas SUNTEST ou combinadas com os envelhecimentos oxidativos, são de certa forma “compensados” quando faz-se a modelagem do parâmetro τ quando este aumenta de forma a melhor ajustar a curva do modelo aos dados experimentais.

O parâmetro K é muito relacionado às características do ligante asfáltico. Quanto a curva, ele influencia nas baixas e médias temperaturas e altas e médias frequências. Como já citado anteriormente, Olard & Di Benedetto (2004) concluíram que este parâmetro se mantém igual independentemente de adições ou envelhecimento. Dessa forma, foi ajustado o melhor K característico do ligante utilizado e mantido nos demais níveis de envelhecimento, o qual resultou em $K = 0,19$.

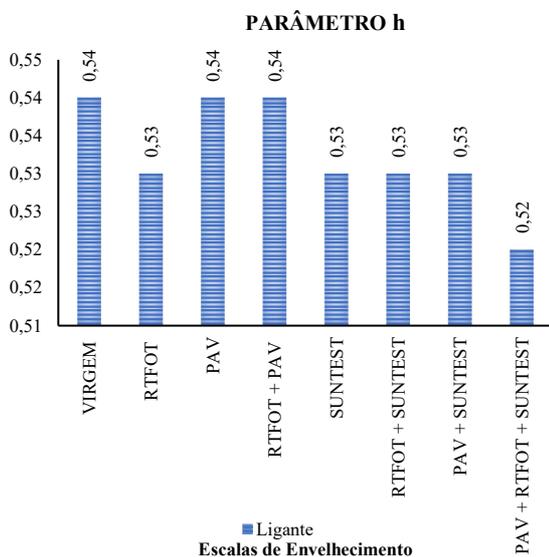
Assim, os ajustes dos demais parâmetros concluem a modelagem. Assim, fixando o K talvez o ajuste final de todas as curvas mestras não fique exatamente sobre os dados experimentais, entretanto, optou-se por primar pela teoria do modelo matemático.

O parâmetro h está relacionado com o ligante asfáltico. Entretanto, também pode sofrer influência em casos de aumento de rigidez, como o causado pelo envelhecimento ou pela adição de filler. Ele influencia nas altas e médias temperaturas e baixas e médias frequências. Assim, na Figura 26 está representado o parâmetro h para cada mineralogia, de acordo com as escalas de envelhecimento.

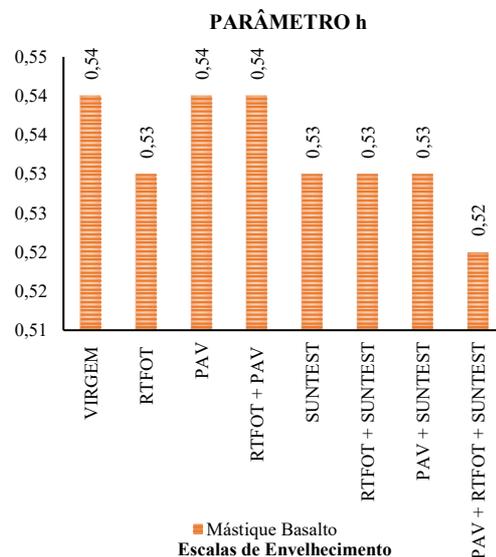
Figura 26 - Parâmetro h entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e níveis de envelhecimento; (b) parâmetro h para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.



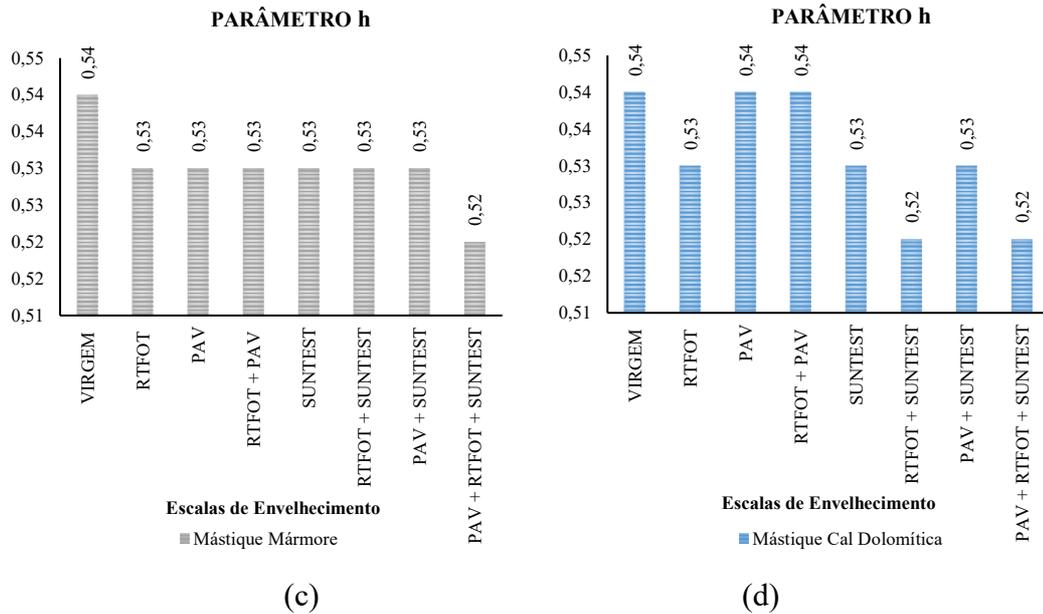
(a)



(b)

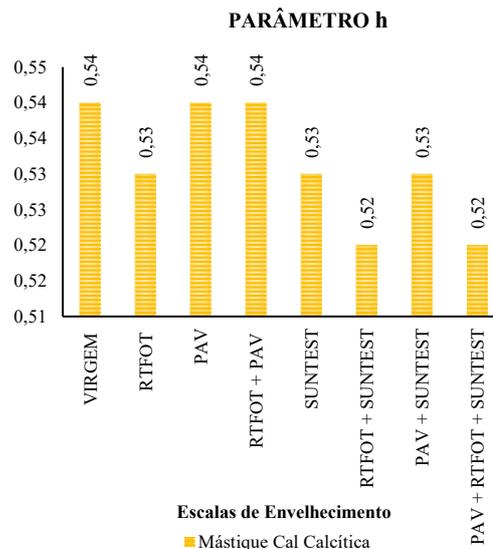


(c)



(c)

(d)



(f)

Assim, quanto maior o valor numérico desse parâmetro, mais inclinada está a curva mestra log-log para o eixo horizontal. Dessa forma, para o ligante, houve variação desse parâmetro em relação aos níveis de envelhecimento e, em alguns casos, quanto à mineralogia do filler. Os estados VIRGEM, PAV e RTFOT + PAV possuem inclinações de curvas muito semelhantes, dessa forma, o h permaneceu igual. Entretanto, on níveis RTFOT, SUNTEST, RTFOT + SUNTEST e PAV + SUNTEST mostraram-se mais inclinadas ao eixo vertical, diminuindo assim o parâmetro. O que é sensato, visto que aparentemente o estado SUNTEST influencia diretamente na inclinação dessa parte da curva. Entretanto, a maior variação ocorreu no último estado, RTFOT + PAV + SUNTEST, diminuindo ainda mais o valor de h .

O mástique basalto apresentou as mesmas variações do ligante, evidenciando que a adição de filler não interferiu nessa análise.

O mástique mármore sugeriu um comportamento diferente. Neste caso a mineralogia

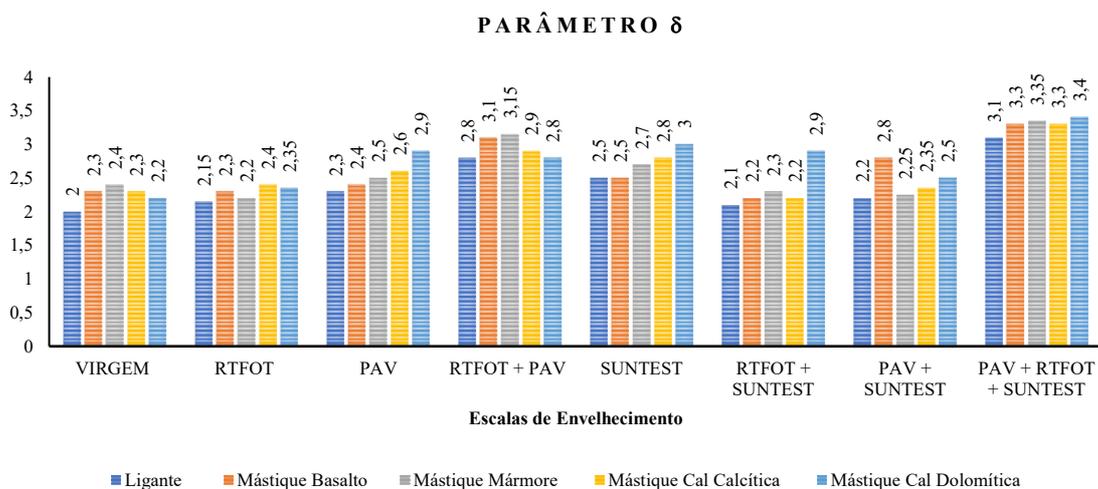
interferiu no fenômeno de envelhecimento de modo que o mástique em estado virgem foi o nível com maior valor de h. Os demais, diminuíram o h. O menor valor obtido foi para o estado RTFOT + PAV + SUNTEST. Dessa forma, para essa mineralogia estudada o h diminuiu conforme os processos de envelhecimento se intensificaram.

O mástique cal dolomítica demonstrou comportamento muito semelhante ao ligante, exceto pelo fato do nível RTFOT + SUNTEST apresentar h igual ao estado RTFOT + PAV + SUNTEST.

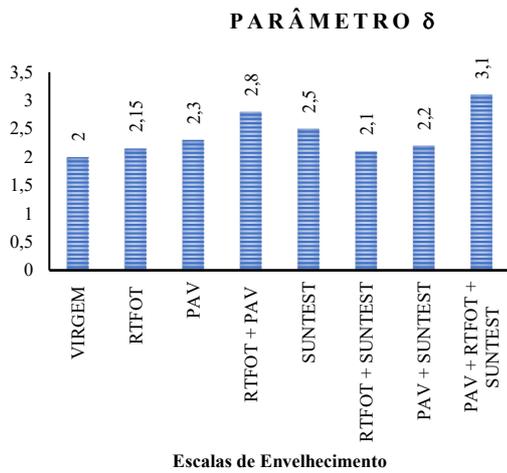
Já o mástique cal calcítica demonstrou comportamento igual ao do mástique cal dolomítica. Assim, a diferença na composição química entre as duas cales não influenciou na modelagem desse parâmetro.

O parâmetro δ influencia na inclinação final da curva mestra log-log, caracterizando assim, o comportamento do material nas baixas temperaturas e altas frequências. Na Figura 27, é apresentado os resultados do parâmetro δ .

Figura 27- Parâmetro δ entre os níveis de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro δ para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.

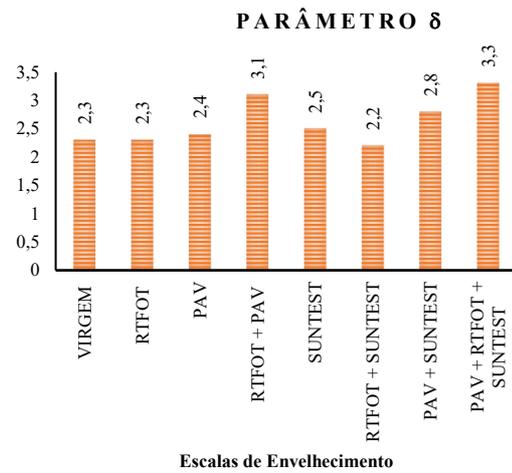


(a)



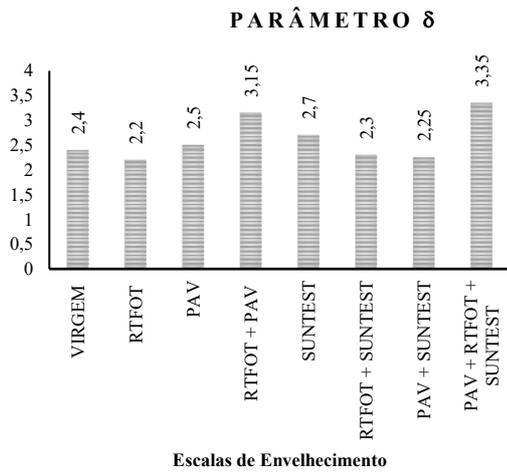
■ Ligante

(b)



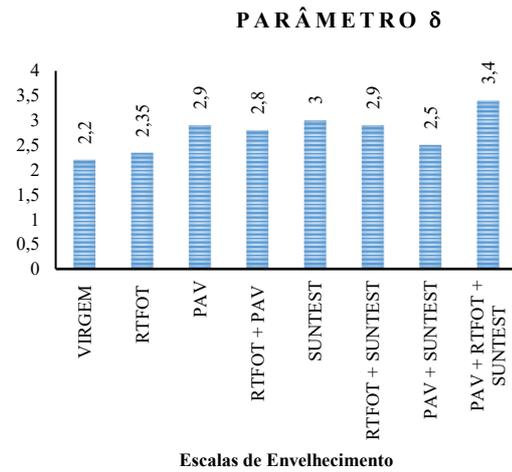
■ Mástique Basalto

(c)



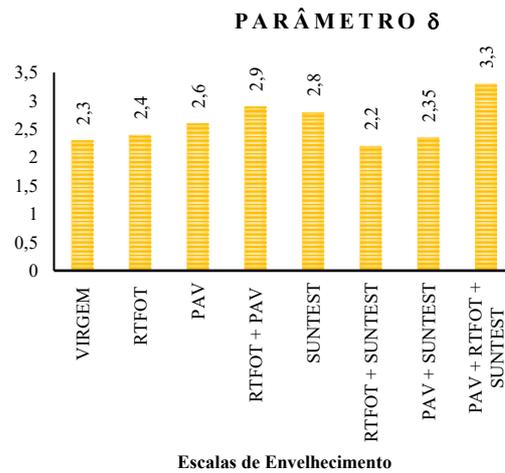
■ Mástique Mármore

(d)



■ Mástique Cal Dolomítica

(e)



■ Mástique Cal Calcítica

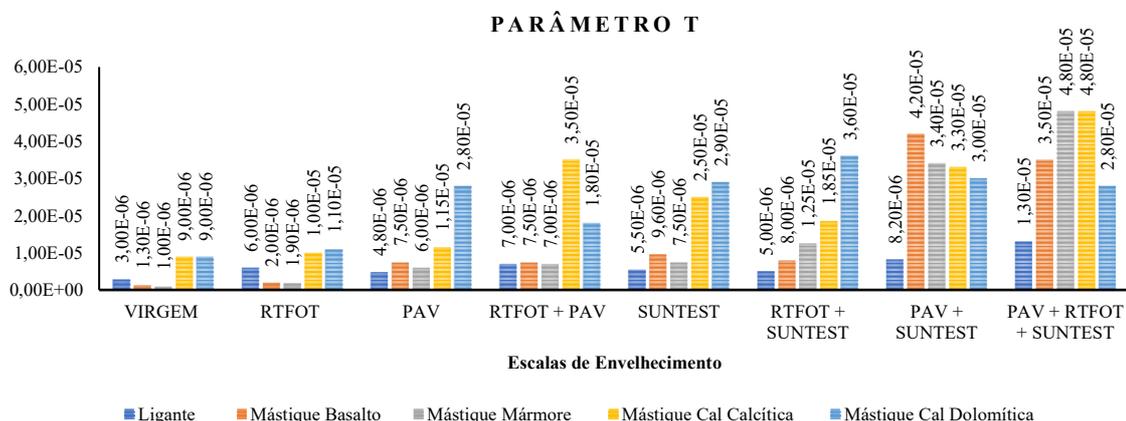
(f)

O ligante, o mástique basalto e o mástique mármore se assemelharam pelo fato de que os maiores valores de δ são resultantes dos níveis de envelhecimento RTFOT+ PAV e RTFOT + PAV + SUNTEST. Já para os mástiques das cales, houve variação entre os estados, entretanto, os mástiques que passaram pelos três processos de envelhecimento, apresentaram valores maiores de δ .

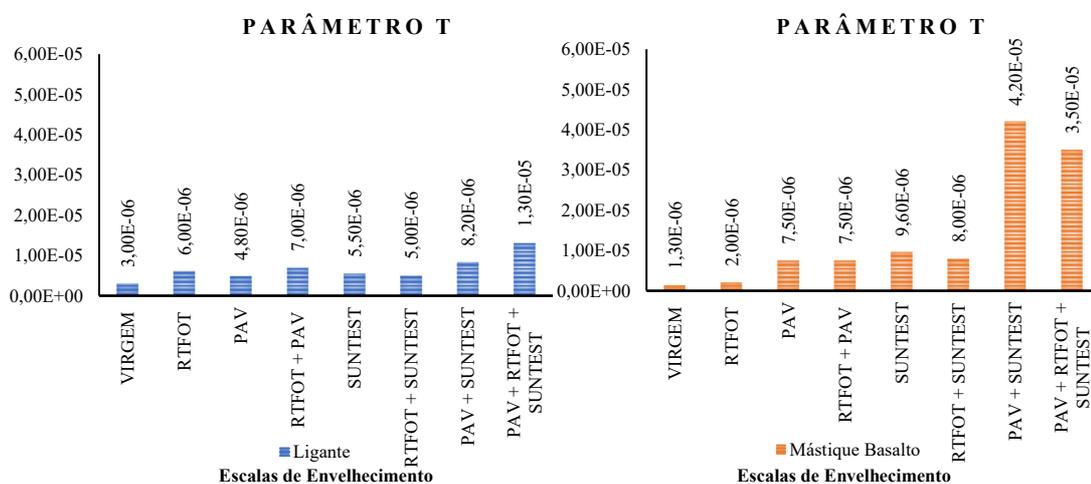
Assim, exceto pelo nível RTFOT + PAV + SUNTEST não houve um padrão em relação às outros, já que, em alguns casos o valor de δ foi menor que o do nível sem envelhecimento. Entretanto, como esse parâmetro manipula as baixas temperaturas, talvez seja necessário testar temperaturas menores que 15°C para que a análise seja mais precisa.

O parâmetro τ está intrinsecamente ligado a rigidez do material. Entretanto, sua influência é maior nas altas e médias temperaturas e baixas e médias frequências que nas baixas temperaturas e alta frequências. Na Figura 28 é apresentado os resultados do parâmetro τ .

Figura 28 -Parâmetro τ entre os estados de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e níveis de envelhecimento; (b) parâmetro τ para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.

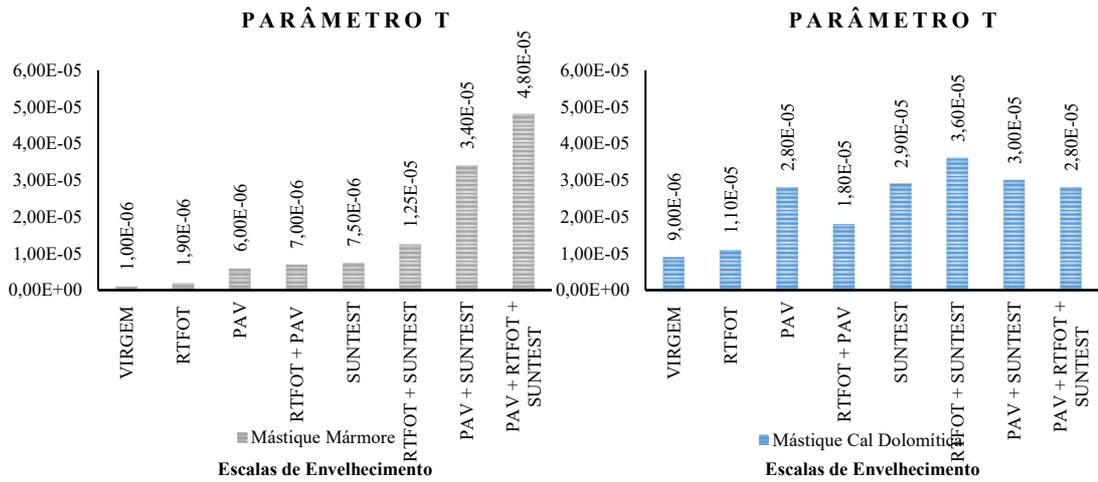


(a)



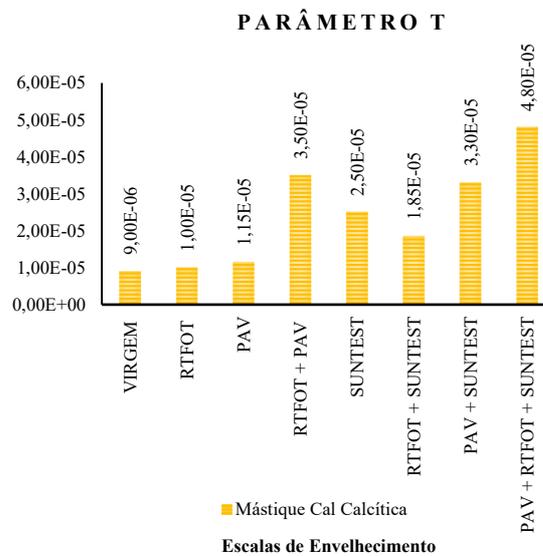
(b)

(c)



(d)

(e)

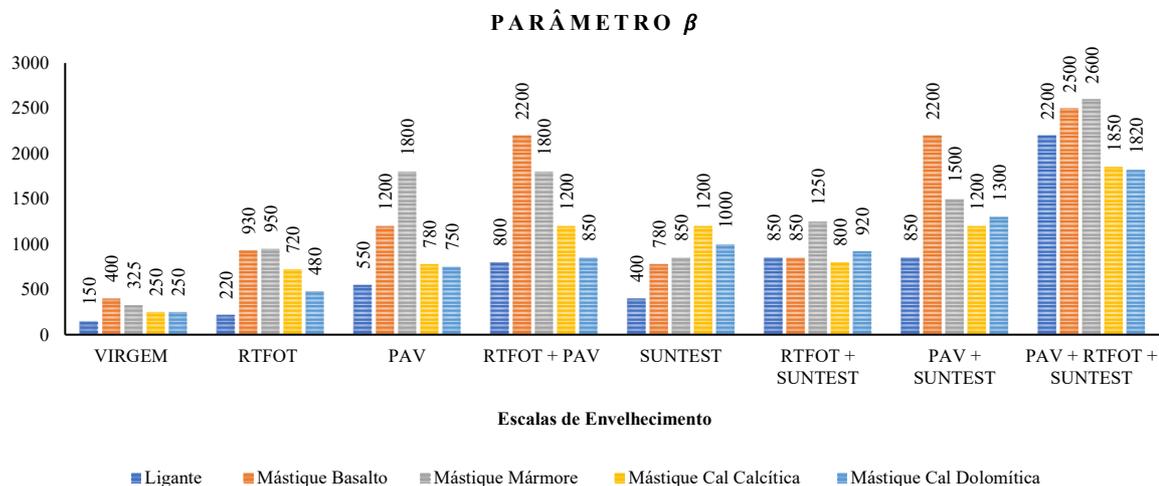


(f)

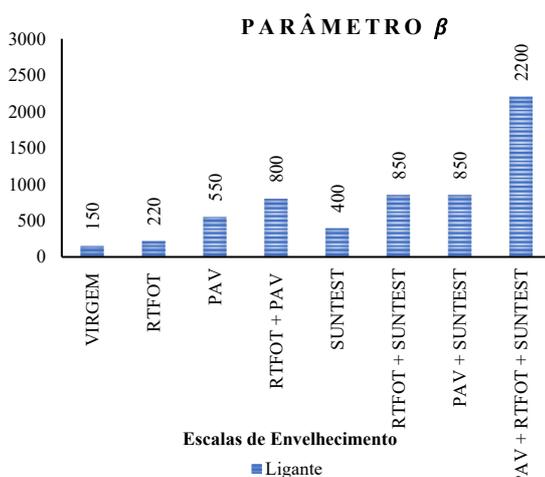
A principal análise desse parâmetro é que nos estados PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST o ligante, mástique basalto e mármore apresentam salto em relação aos demais níveis, sugerindo grande envelhecimento do material, já que este parâmetro é sensível a rigidez do composto. Nos mástiques das cales, a cal dolomítica demonstrou influência da mineralogia nos resultados nos primeiros estados de forma que seus valores são maiores que para o mástique calcítica. Entretanto, a partir do nível RTFOT + PAV, esses valores são menores que da outra cal. Dessa forma, comparando a cal dolomítica com os outros fillers, há no geral uma inibição quanto ao envelhecimento, visto que, os seus valores de τ são menores que os demais mástiques.

O último parâmetro é o β e está diretamente relacionado às altas temperaturas e baixas frequências. Seus resultados são apresentados na Figura 29.

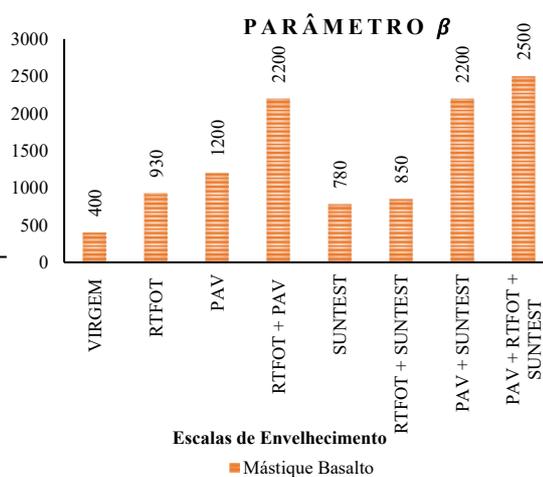
Figura 29- Parâmetro β entre os níveis de envelhecimento. (a) parâmetros de todas as mineralogias e estados de envelhecimento; (b) parâmetro β para o ligante; (c) mástique basalto; (d) mástique mármore; (e) cal dolomítica; (f) cal calcítica.



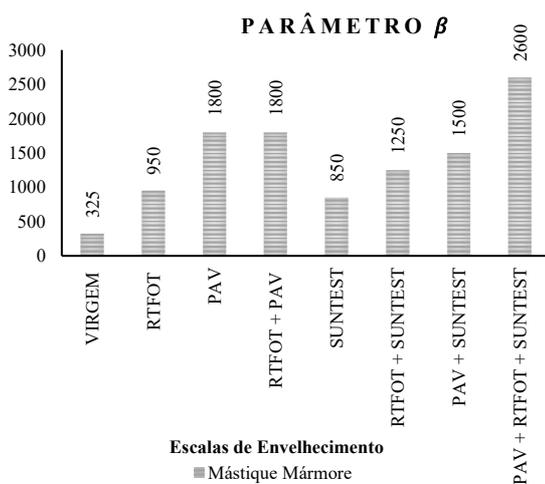
(a)



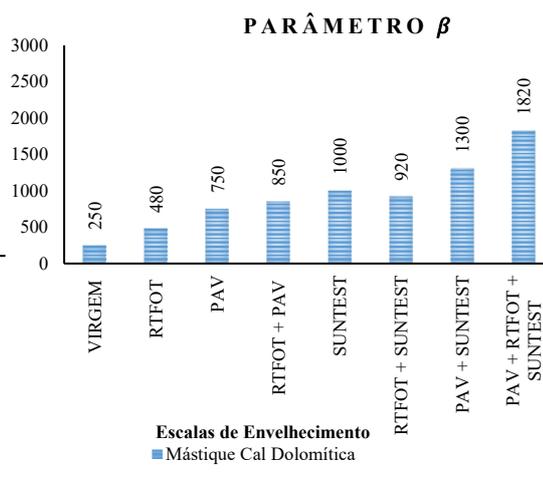
(b)



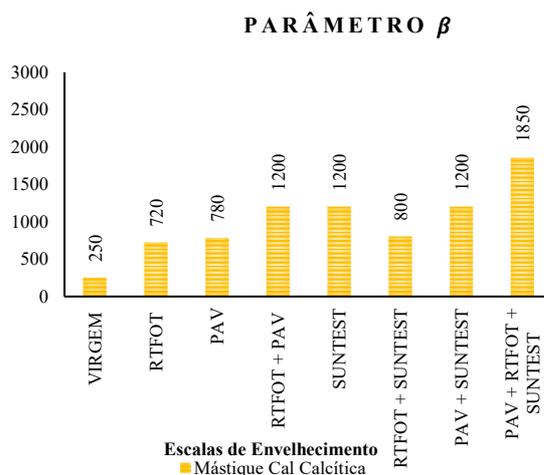
(c)



(d)



(e)



(f)

O primeiro ponto a ser considerado é que conforme cresce o nível de envelhecimento o β aumenta. Além disso, os valores de β associados ao envelhecimento do ligante são menores, em maioria, que os dos mástiques.

Esses por sua vez se mostraram diferentes em seu comportamento quanto a esse parâmetro. Os mástiques basalto e mármore possuem valores de β muito superiores aos dos mástiques de cales. Isso sugere que as referências anteriores mencionadas sobre a inibição do fenômeno de envelhecimento causada pela adição de cal ao ligante asfáltico, se evidenciam nesse estudo. Ademais, entre os mástiques de cal calcítica e dolomítica, a última apresentou valores, em geral, menores de β em relação a outra. Assim, a cal dolomítica é mais efetiva na ação contra o envelhecimento que a cal calcítica para este parâmetro.

Dessa forma, o envelhecimento e a adição de filler causam mudanças significativas nos parâmetros do 2S2P1D. Assim, o G_0 é zero para mástiques. O G_0 o mástique basalto é maior que o mástique mármore. As cales apresentam menores valores de G_0 . Além disso, o G_0 nos estados com SUNTEST as cales apresentam maior G_0 . O τ das cales é maior e níveis com SUNTEST apresentam τ maior; E por fim, β aumenta com o envelhecimento. Amostras submetidas ao PAV sensibilizam mais esse parâmetro de forma que se apresentam numericamente superior os outros estados. Além disso, os mástiques das cales mostram-se menores que os mástiques de rochas. Na Tabela 6, o resumo dos parâmetros do 2S2P1D e dos coeficientes C1 e C2 da sobreposição tempo-temperatura.

Tabela 6- Parâmetros 2S2P1D e coeficientes C1 e C2.

Ligante / Mástique	G00	G0	K	h	δ	τE	β	C1	C2
Ligante virgem	0,00	925000000	0,190	0,540	2,000	3,00E-06	150,00	16,10	130,95
Mástique basalto virgem	0,00	4300000000	0,190	0,540	2,300	1,30E-06	400,00	20,43	160,87
Mástique mármore virgem	0,00	4000000000	0,190	0,540	2,400	1,00E-06	335,00	14,15	112,47
Mástique cal dolomítica virgem	0,00	2800000000	0,190	0,540	2,200	9,00E-06	250,00	24,64	184,26
Mástique cal calcítica virgem	0,00	2750000000	0,190	0,540	2,300	9,00E-06	250,00	23,84	177,33
Ligante RTFOT	0,00	950000000	0,190	0,530	2,150	6,00E-06	220,00	14,71	110,06
Mástique basalto RTFOT	0,00	4850000000	0,190	0,530	2,300	2,00E-06	930,00	25,65	195,21
Mástique mármore RTFOT	0,00	4000000000	0,190	0,530	2,200	1,90E-06	950,00	26,69	184,64
Mástique cal dolomítica RTFOT	0,00	2900000000	0,190	0,530	2,350	1,10E-05	480,00	26,70	187,70
Mástique cal calcítica RTFOT	0,00	3000000000	0,190	0,530	2,400	1,00E-05	720,00	26,69	184,64
Ligante PAV	0,00	960000000	0,190	0,540	2,300	4,80E-06	550,00	12,38	84,27
Mástique basalto PAV	0,00	4000000000	0,190	0,540	2,400	7,50E-06	1200,00	25,54	184,05
Mástique mármore PAV	0,00	4200000000	0,190	0,530	2,500	6,00E-06	1800,00	34,60	254,39
Mástique cal dolomítica PAV	0,00	2600000000	0,190	0,540	2,900	2,80E-05	750,00	13,49	78,19
Mástique cal calcítica PAV	0,00	3050000000	0,190	0,540	2,600	1,15E-05	780,00	28,43	200,48
Ligante SUNTEST	0,00	950000000	0,190	0,530	2,500	5,50E-06	400,00	17,46	134,71
Mástique basalto SUNTEST	0,00	2800000000	0,190	0,530	2,500	9,60E-06	780,00	15,75	105,04
Mástique mármore SUNTEST	0,00	4000000000	0,190	0,530	2,700	7,50E-06	850,00	27,40	202,87
Mástique cal dolomítica SUNTEST	0,00	2100000000	0,190	0,530	3,000	2,90E-05	1000,00	16,42	106,42
Mástique cal calcítica SUNTEST	0,00	3000000000	0,190	0,530	2,800	2,50E-05	1200,00	16,50	104,12
Ligante RTFOT + PAV	0,00	1100000000	0,190	0,540	2,800	7,00E-06	800,00	15,66	109,40

Mástique basalto RTFOT + PAV	0,00	4600000000	0,190	0,540	3,100	7,50E-06	2200,00	15,86	103,30
Mástique mármore RTFOT + PAV	0,00	4300000000	0,190	0,530	3,150	7,00E-06	1800,00	15,86	105,80
Mástique cal dolomítica RTFOT + PAV	0,00	3500000000	0,190	0,540	2,800	1,80E-05	850,00	34,64	250,85
Mástique cal calcítica RTFOT + PAV	0,00	2900000000	0,190	0,540	2,900	3,50E-05	1200,00	18,72	119,12
Ligante RTFOT + SUNTEST	0,00	1100000000	0,190	0,530	2,100	5,00E-06	850,00	16,72	127,74
Mástique basalto RTFOT + SUNTEST	0,00	3000000000	0,190	0,530	2,200	8,00E-06	850,00	15,49	105,75
Mástique mármore RTFOT + SUNTEST	0,00	2750000000	0,190	0,530	2,300	1,25E-05	1250,00	17,96	128,18
Mástique cal dolomítica RTFOT + SUNTEST	0,00	1300000000	0,190	0,520	2,900	3,60E-05	920,00	18,35	125,09
Mástique cal calcítica RTFOT + SUNTEST	0,00	2700000000	0,190	0,530	2,200	1,85E-05	800,00	17,29	116,07
Ligante PAV + SUNTEST	0,00	1000000000	0,190	0,530	2,200	8,20E-06	850,00	27,07	208,83
Mástique basalto PAV + SUNTEST	0,00	2400000000	0,190	0,530	2,800	4,20E-05	2200,00	34,99	251,39
Mástique mármore PAV + SUNTEST	0,00	2000000000	0,190	0,530	2,250	3,40E-05	1500,00	17,77	166,95
Mástique cal dolomítica PAV + SUNTEST	0,00	2800000000	0,190	0,530	2,500	3,00E-05	1300,00	48,89	358,02
Mástique cal calcítica PAV + SUNTEST	0,00	2400000000	0,190	0,530	2,350	3,30E-05	1200,00	42,28	308,25
Ligante RTFOT + PAV + SUNTEST	0,00	1000000000	0,190	0,520	3,100	1,30E-05	2200,00	25,51	191,84
Mástique basalto RTFOT + PAV + SUNTEST	0,00	2200000000	0,190	0,520	3,300	3,50E-05	2500,00	30,81	227,50
Mástique mármore RTFOT + PAV +	0,00	2350000000	0,190	0,520	3,350	4,80E-05	2600,00	39,06	284,14

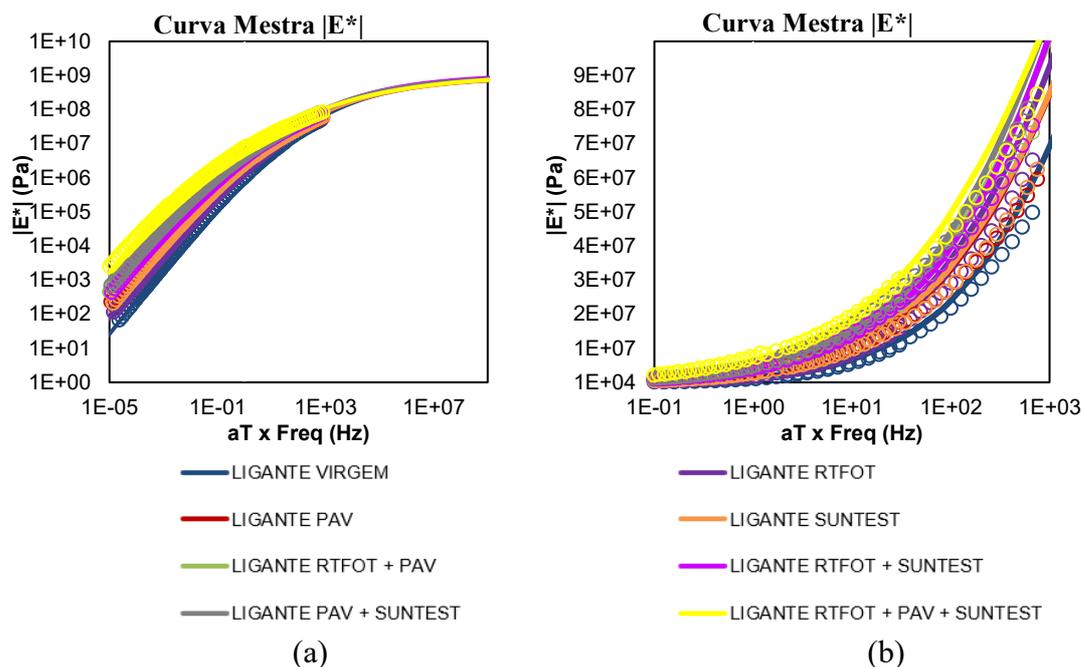
SUNTEST										
Mástique cal										
dolomítica RTFOT	0,00	3500000000	0,190	0,520	3,400	2,80E-05	1820,00	31,57	220,54	
+ PAV +										
SUNTEST										
Mástique cal										
calcítica RTFOT +	0,00	2500000000	0,190	0,520	3,300	4,80E-05	1850,00	20,72	138,00	
PAV + SUNTEST										

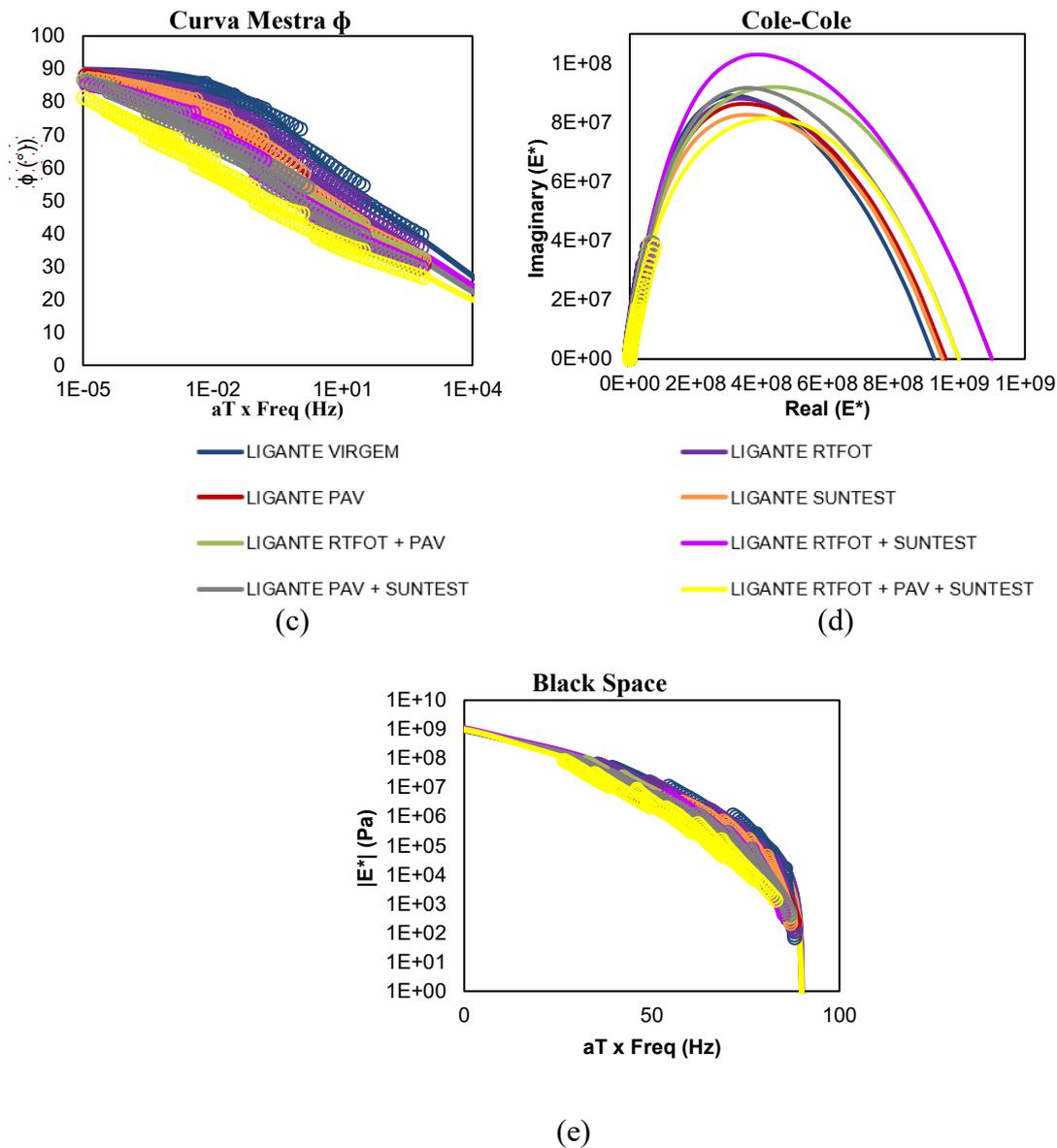
4.1.2.2 Análise das curvas mestras de $|G^*|$ e de (φ) e dos planos Cole-cole e Black

Nesta seção, foram plotados os dados de todas as mineralogias por estados de envelhecimento. Isso torna possível a investigação do real efeito que cada etapa de envelhecimento causa nos materiais asfálticos. As curvas foram plotadas de forma a melhor visualizar o comportamento. Para isso, por meio da curva mestra de $|G^*|$ pode-se avaliar a rigidez dos ligantes e mástiques e visualizar no plano Cole-cole e Black as temperaturas e frequências de interesse. Já na curva mestra de ângulo de fase (φ) pode-se observar o comportamento viscoelástico do material, frente a temperaturas e carregamentos. Nas figuras abaixo, a plotagem das curvas mestras de (a) $|G^*|$ em escala log-log, (b) $|G^*|$ em escala semilog, (c) (φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e) organizados por escalas de envelhecimento.

Na Figura 30, a comparação entre o grau de envelhecimento do ligante asfáltico.

Figura 30- Comparação entre o grau de envelhecimento do ligante asfáltico. (a) Curvas mestras de $|G^*|$ em escala log-log, (b) Curva Mestra de $|G^*|$ em escala semilog, (c) (φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).





Em primeiro momento, por meio dessas cinco curvas é possível avaliar o quanto as amostras de ligante envelheceram em relação aos níveis. Nessa análise, o estado de referência é relacionada ao estado virgem. Dessa forma, em Figura 30 (a) no nível de estudo log-log, pode-se visualizar com mais clareza as temperaturas altas e baixas frequências, em que a rigidez é menor. Assim, há estados de envelhecimento que possuem aumento significativo de rigidez, enquanto outras são razoavelmente próximas.

O estado VIRGEM, como esperado, é que o possui menor envelhecimento em relação aos demais. Depois, o ligante RTFOT foi o segundo menor envelhecimento. Já os estados PAV e SUNTEST, nessa parte de estudo da curva, apresentaram rigidezes muito semelhantes. Quando somados os processos, o resultado se torna interessante, de forma que, os ligantes RTFOT + SUNTEST, RTFOT+PAV e PAV + SUNTEST, os envelhecimentos são muito parecidos nas altas temperaturas e baixas frequências. Por fim, como esperado, o nível RTFOT + PAV + SUNTEST foi a mais envelhecida.

Tratando-se da escala semilog, Figura 30 (b), é avaliada as temperaturas baixas e altas frequências, em que as rigidezes são maiores. De forma análoga, o grau de envelhecimento de forma crescente nessa parte da curva é dado por:

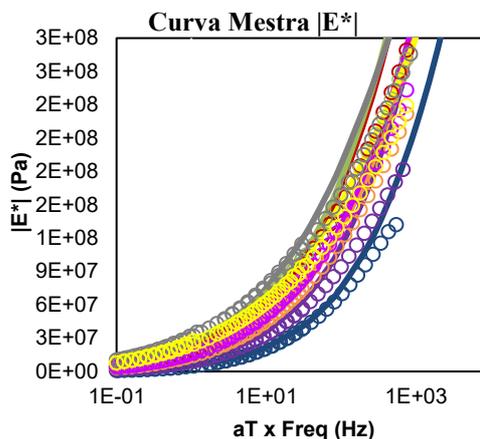
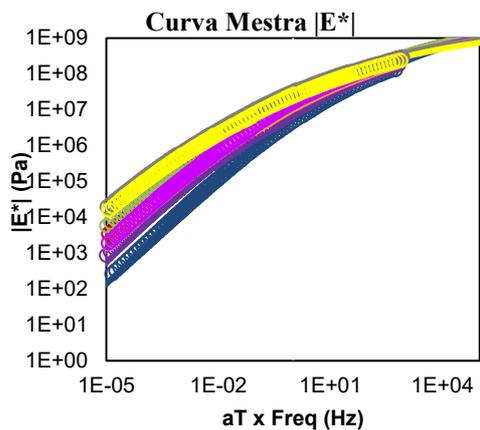
$$\text{VIRGEM} < \text{PAV} \text{ e } \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} < \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} \text{ e } \text{RTFOT} + \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST}$$

O envelhecimento nessa parte da curva, em relação a anterior, variou em alguns pontos. Primeiro, o RTFOT causou mais envelhecimento na amostra que o PAV e o SUNTEST. Além disso, o RTFOT+PAV e RTFOT + SUNTEST se mantiveram parecidos, somente o PAV + SUNTEST apresentou rigidez superior. Na curva dos modelos, conforme as frequências aumentam a rigidez do estado mais rígido e do segundo mais rígido se equivalem. A curva mestra de ângulo de fase, Figura 30 (c), permite avaliar as parcelas elásticas e viscosas dos materiais por meio da análise da defasagem do pico de tensão e do pico de deformação. Ou seja, quanto menor essa diferença, mais envelhecido o está o ligante asfáltico, de forma que mais elástico e menos viscoso o material se torna. Isso se deve ao fato de o ângulo de fase representar a parte viscoelástica do ligante, assim, quanto maior esse ângulo menor a resposta viscoelástica. Dessa forma, as curvas serão comparadas com o ligante virgem e analisadas a defasagem entre elas.

No plano Cole-cole, Figura 30 (d), é plotada a parte real *versus* parte imaginária do módulo dinâmico de cisalhamento. Neste plano, assim como na escala semilog, pode-se avaliar as baixas temperaturas e altas frequências. A temperatura mais baixa plotada é a de 15°C. Neste plano também é possível visualizar as parcelas elásticas e viscosas dos materiais. O eixo $|G^*|. \sin \delta$, parte imaginária, representa o comportamento viscoso e o eixo $|G^*|. \cos \delta$, parte real, demonstra o comportamento elástico. Assim, se a amostra demonstra valores maiores no eixo $|G^*|. \sin \delta$ ela é mais viscosa que elástica e se isso ocorrer no o eixo $|G^*|. \cos \delta$, é mais elástica que viscosa. Assim, apenas o RTFOT + PAV + SUNTEST apresentou maior inclinação dos dados de 15°C no eixo $|G^*|. \cos \delta$, sendo sutilmente mais elástico que as demais. De certa forma, os dados ficaram muito próximos, apenas o estado mais rígido houve uma pequena inclinação. Outro ponto interessante é que o nível de maior envelhecimento, quando relacionada a parte imaginária e real do módulo, se apresenta em proporção menor que as demais. Isso é devido ao fato de que, as amostras com envelhecimento em SUNTEST apresentam G_0 menor que as envelhecidas somente em processos oxidativos. Então para ajustar a curva do modelo aos dados é necessário aumentar o τ de maneira que seus valores ultrapassem os outros estados de envelhecimento. Quanto ao plano Black, Figura 30 (e), a análise é muito similar aos picos do ângulo de fase na curva mestra, visto que este diagrama apresenta relação entre módulo dinâmico e ângulo de fase. O RTFOT + PAV + SUNTEST apresenta a maior defasagem de ângulo de fase entre o estado virgem, como já destacado anteriormente.

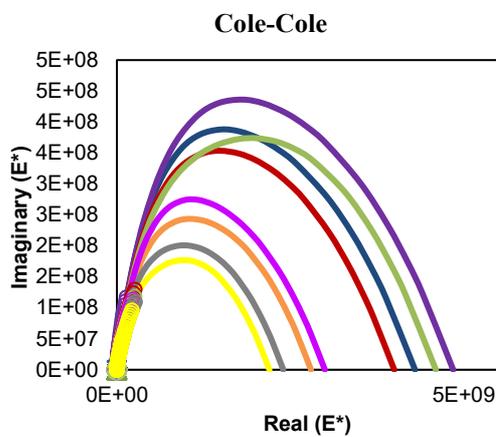
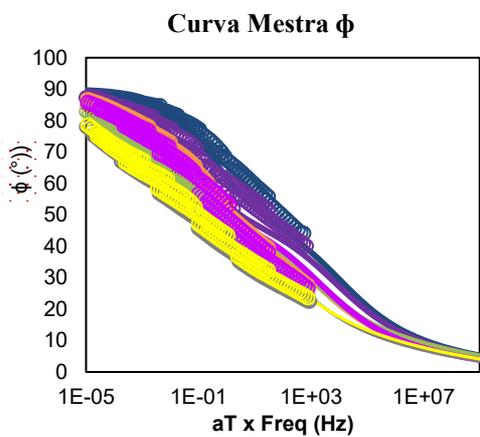
Na Figura 31 são representadas as curvas de rigidez do mástique basalto.

Figura 31- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique basalto. (a) Curvas mestras de $|G^*|$ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $|G^*|$ em escala semilog, (c) (ϕ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).



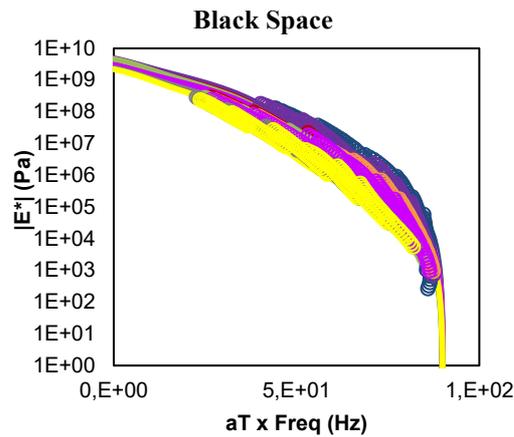
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

De forma análoga a análise anterior, o nível crescente de envelhecimento na

Figura 31 (a) nas altas temperaturas e baixas frequências, é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{PAV} \text{ e } \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{PAV} + \text{SUNTEST}$$

Primeiramente, a análise desta curva evidenciou que o envelhecimento não acontece de forma linear, pois o RTFOT + SUNTEST apresentou a terceira menor rigidez, sendo que os processos isolados resultantes de sua combinação se mostraram mais rígidos. Outro indício disso é que o estado RTFOT + PAV + SUNTEST não foi o mais rígido e sim o mástique PAV + SUNTEST. Ademais, novamente os níveis PAV e SUNTEST são muito similares quanto ao potencial de envelhecimento.

Na Figura 31 (b), nas baixas temperaturas e altas frequências o nível crescente de envelhecimento é:

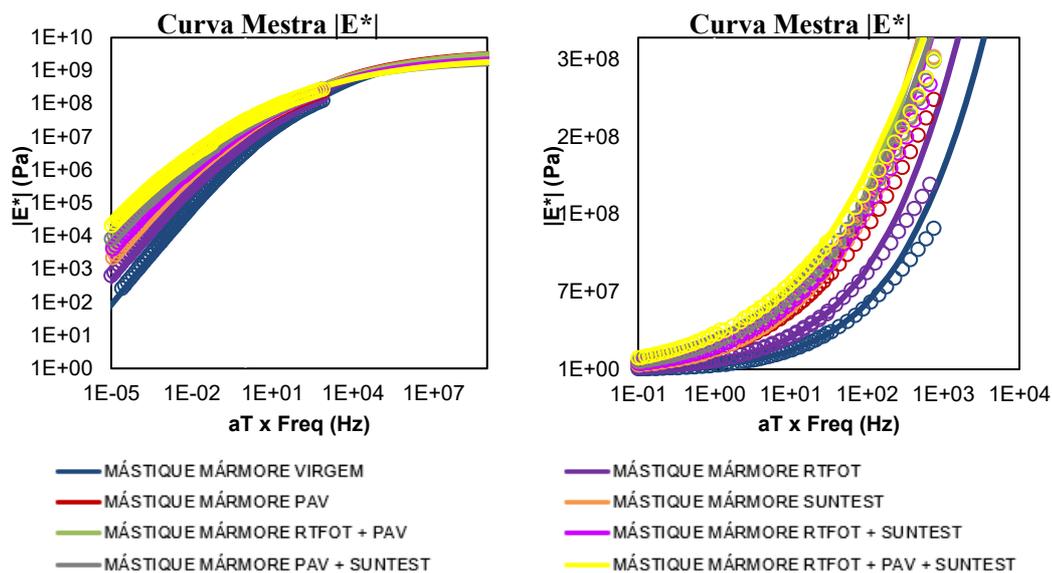
$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{SUNTEST} \text{ e } \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{PAV} \text{ e } \text{RTFOT} + \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST}$$

Novamente, há indícios de que o envelhecimento neste mástique não ocorre de forma linear, sendo que o estado PAV + SUNTEST se mostrou mais rígido. Outro ponto é que as curvas de SUNTEST e RTFOT+ SUNTEST são muito similares entre si. Da mesma forma, as curvas do PAV e RTFOT + PAV. Já na Figura 31 (c), em relação ao mástique virgem, os menores ângulos de fase são associados aos estados PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST, sendo esses o maior grau de envelhecimento, ou seja, com comportamento mais elástico que viscoso. Na Figura 31 (d), as temperaturas de 15°C de todas as amostras com envelhecimento SUNTEST e combinações e mais o estado PAV estão mais inclinadas no eixo de $|G^*|. \cos \delta$ (parte real), sugerindo que estão mais elásticas que viscosas. Já na Figura 31 (e), o diagrama Black apresentou a mesma ordem de envelhecimento de escala semilog, exceto que o PAV se aproximou do estado RTFOT +

SUNTEST.

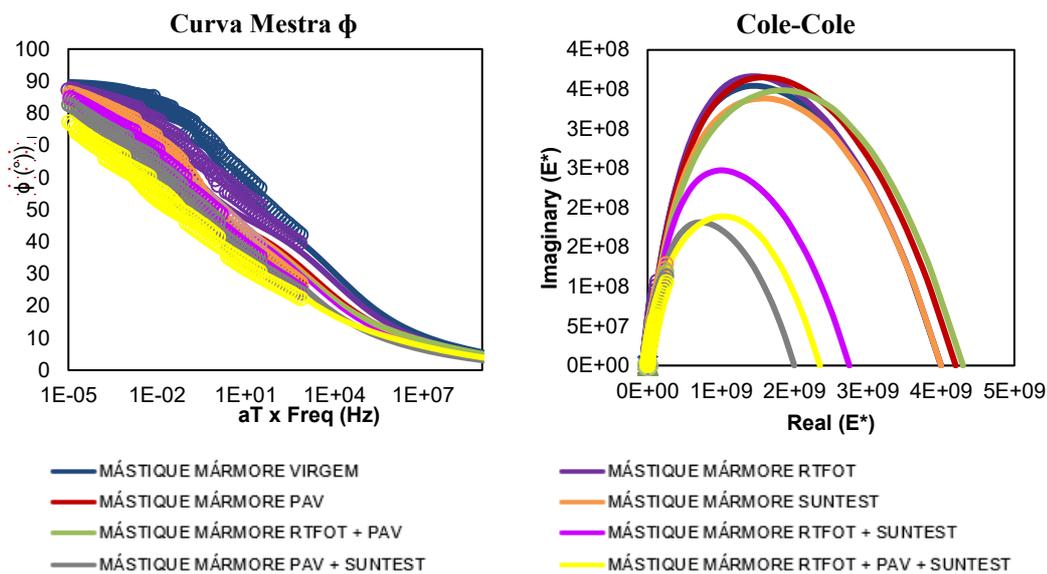
Na Figura 32, as curvas de rigidez do mástique mármore.

Figura 32 - Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique mármore. (a) Curvas mestras de $|G^*|$ em escala log-log, (b) Curva Mestre de $|G^*|$ em escala semilog, (c) (ϕ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).



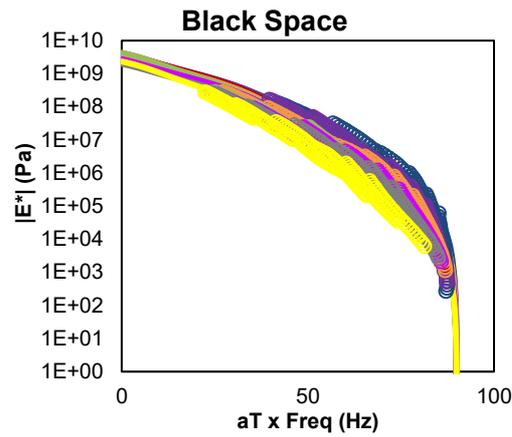
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Na Figura 32 (a), para altas temperaturas e baixas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{PAV e SUNTEST e RTFOT} + \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST}.$$

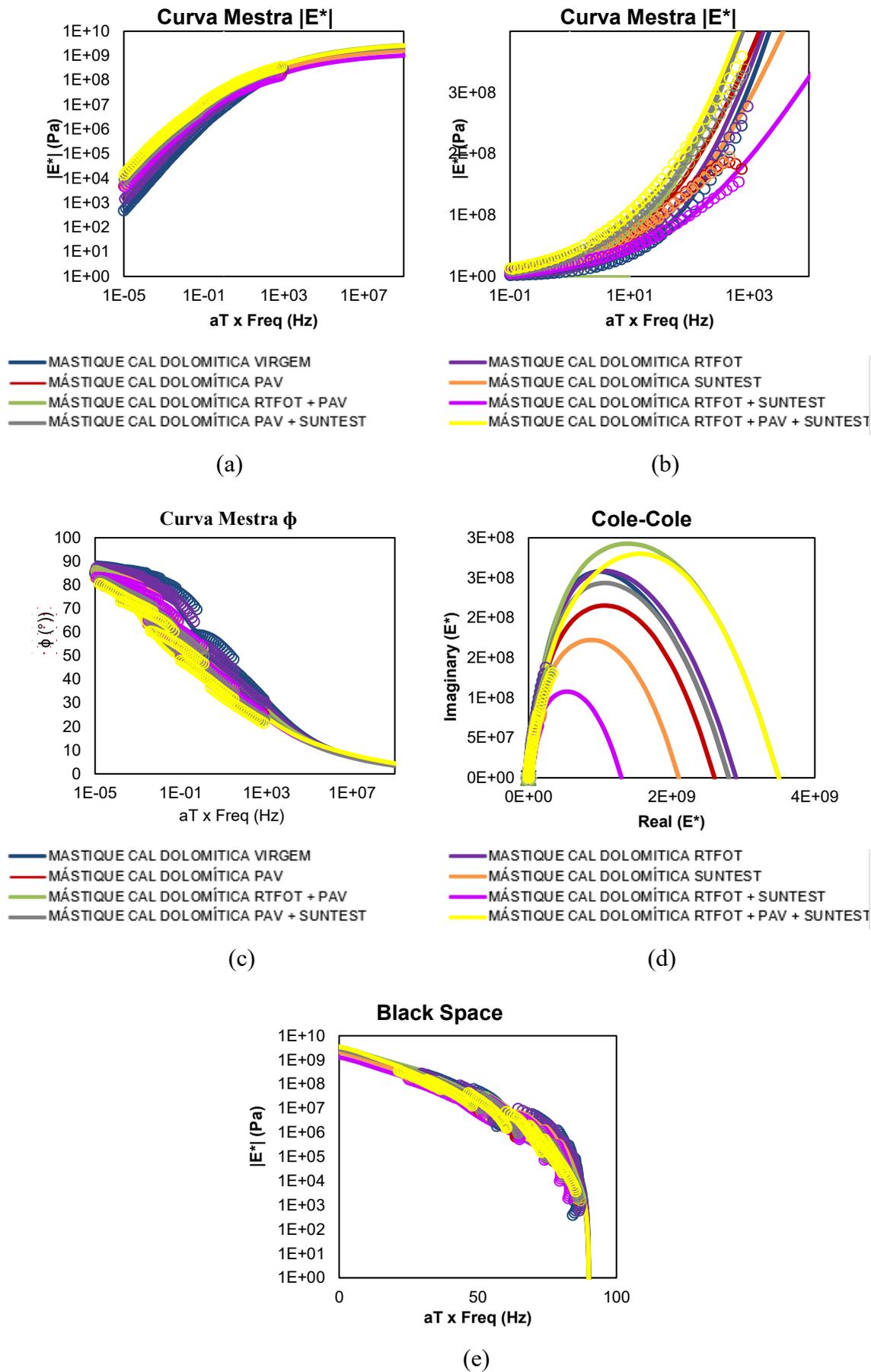
Na Figura 32, (b) para baixas temperaturas e altas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{PAV e SUNTEST e RTFOT} + \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST}.$$

Já na Figura 32 (c), em relação ao mástique virgem, o menor ângulo de fase foi da escada RTFOT + PAV + SUNTEST. O nível PAV + SUNTEST segue sendo uma das mais envelhecidas. Além disso, a resposta foi muito similar ao mástiques nos estados PAV, RTFOT + SUNTEST e RTFOT + PAV. Na Figura 32 (d), no plano Cole-cole os mástiques RTFOT + PAV + SUNTEST e PAV + SUNTEST possuem menores valores de $|G^*| \cdot \sin \delta$ e maiores valores de $|G^*| \cdot \cos \delta$, sendo essas amostras mais elásticas que viscosas. Na Figura 32 (e), no plano Black os estados RTFOT e SUNTEST apresentaram-se muito próximas, como na curva mestra de ângulo de fase. Ademais, o restante das considerações são iguais as de (c) pois esse plano possui forte relação com o ângulo de fase.

Na Figura 33, as curvas de rigidez do mástique cal dolomítica.

Figura 33- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique cal dolomítica. (a) Curvas mestras de $|G^*|$ em escala log-log, (b) Curva Mestra de $|G^*|$ em escala semilog, (c) (Φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).



Na Figura 33 (a) para altas temperaturas e baixas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{PAV} \text{ e } \text{SUNTEST} \text{ e } \text{RTFOT} + \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST}$$

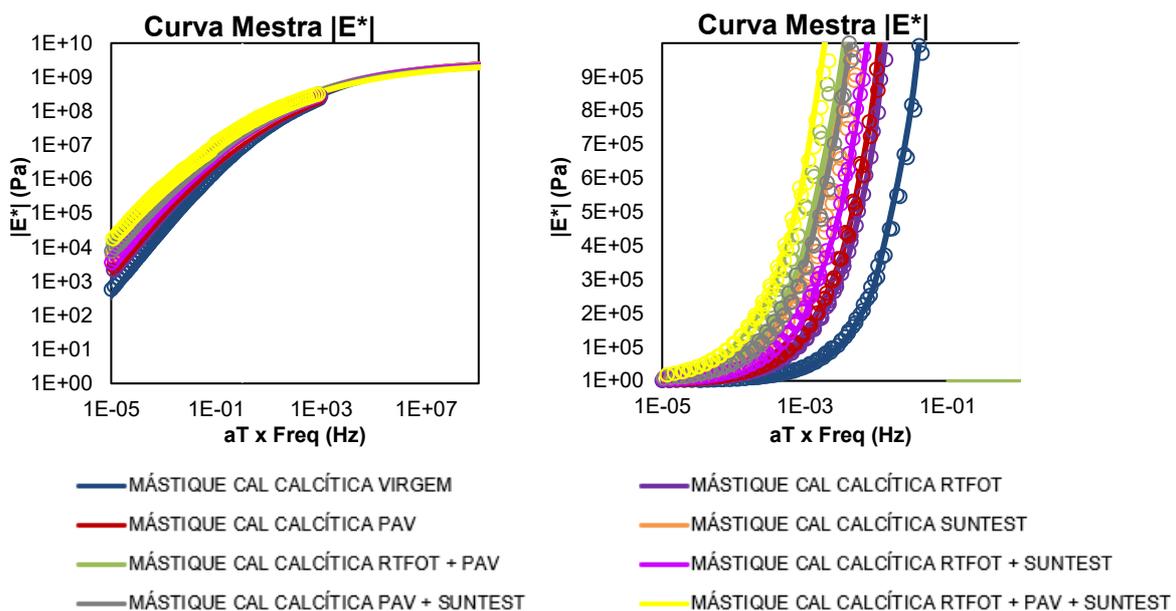
Na Figura 33 (b) para baixas temperaturas e altas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{RTFOT} + \text{SUNTEST} < \text{SUNTEST} < \text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{PAV} < \text{PAV} + \text{SUNTEST} \text{ e } \text{RTFOT} + \text{PAV} < \text{RTFOT} + \text{PAV} + \text{SUNTEST}$$

Já na Figura 33 (c), os menores ângulos de fase são relacionados aos níveis, respectivamente: RTFOT + PAV + SUNTEST e PAV + SUNTEST. Além disso, as respostas dos estados PAV e RTFOT + PAV são similares novamente. Na Figura 33 (d), o plano Cole-cole do nível RTFOT + PAV + SUNTEST não se mostrou menor em proporção como nas outras mineralogias, isso devido ao fato de que o G_0 e τ serem maiores que os demais. Ademais, o mástique RTFOT + PAV + SUNTEST possui maiores parcelas elásticas que viscosas em relação às demais. Isto é explicado pelo fato de que quanto mais envelhecido o material asfáltico, mais elástico ele se torna. Na Figura 33 (e), nas altas temperaturas e baixas frequências o estado RTFOT + SUNTEST apresentou-se mais envelhecida que a amostra envelhecida pelos três processos.

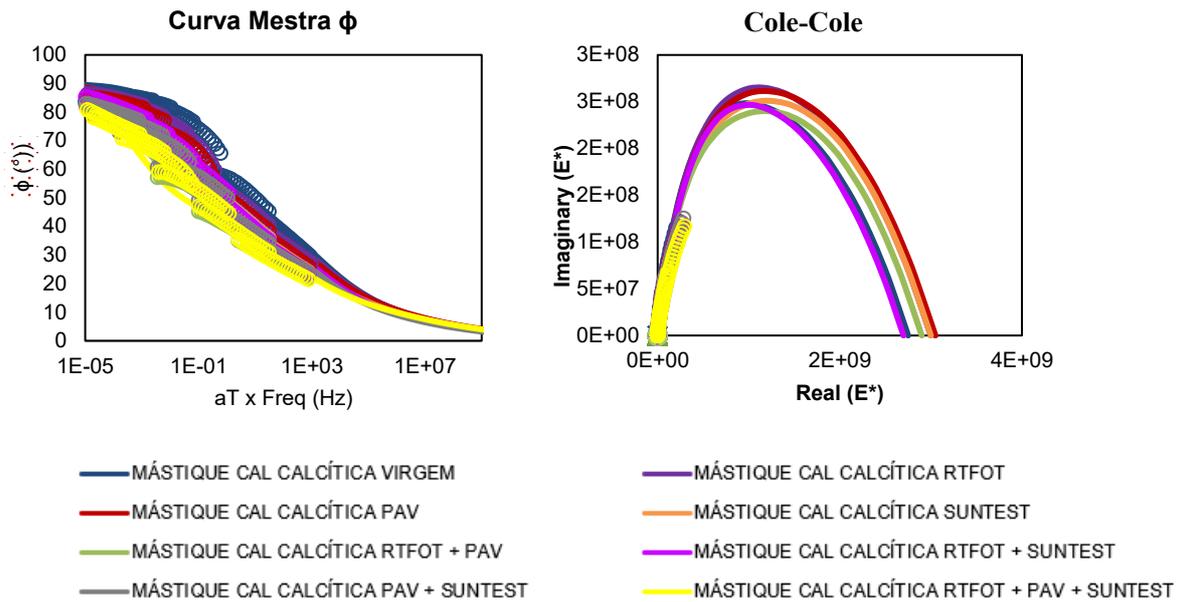
Na Figura 34, as curvas de rigidez no mástique cal calcítica.

Figura 34- Comparação entre o grau de envelhecimento do mástique cal calcítica. (a) Curvas mestras de $|G^*|$ em escala log-log, (b) Curva Mestra de $|G^*|$ em escala semilog, (c) (Φ) e o plano Cole-cole (d) e o Black (e).



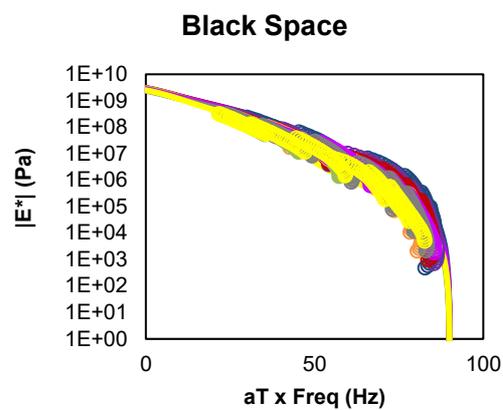
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Na Figura 34 (a) para altas temperaturas e baixas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT e PAV} < \text{RTFOT + SUNTEST} < \text{SUNTEST e RTFOT + PAV e PAV + SUNTEST} < \text{RTFOT + PAV + SUNTEST}$$

Já na Figura 34 (b) para baixas temperaturas e altas frequências, o nível crescente de envelhecimento é:

$$\text{VIRGEM} < \text{RTFOT} < \text{PAV} < \text{RTFOT + SUNTEST} < \text{SUNTEST, PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST} < \text{RTFOT + PAV + SUNTEST}$$

Em Figura 34 (c), as menores defasagens então relacionadas ao mástique RTFOT + PAV + SUNTEST. A segunda menor foi pelo nível SUNTEST, PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV, as quais apresentaram picos muito semelhantes.

Na Figura 34 (d), o plano Cole-cole para os estados RTFOT + PAV + SUNTEST e PAV + SUNTEST observou-se menores valores de $|G^*| \cdot \sin \delta$ (menos viscoso) e maiores valores de $|G^*| \cdot \cos \delta$ (mais elástico) com o envelhecimento. Enquanto as demais notou-se o contrário, possuem parcelas mais viscosas. Em Figura 34 (e) o envelhecimento seguiu o nível de crescimento da escala semilog.

Na Figura 35, um resumo das análises dessa seção, dispostas em ordem crescente de envelhecimento. Quanto mais escuro o tom de cinza, mais envelhecido é o estado.

Figura 35- Resumo dos níveis de envelhecimento. (a) Nas altas temperaturas; (b) Nas baixas temperaturas.

Níveis de envelhecimento em ordem crescente nas altas temperaturas

Ligante

VIRGEM < RTFOT < PAV e SUNTEST < RTFOT + SUNTEST , RTFOT + PAV e PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Basalto

VIRGEM < RTFOT < RTFOT + SUNTEST < PAV e SUNTEST < RTFOT + PAV < RTFOT + PAV + SUNTEST < PAV + SUNTEST

Mástique Mármore

VIRGEM < RTFOT < RTFOT + SUNTEST < PAV e SUNTEST e RTFOT + PAV < PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Cal Dolomítica

VIRGEM < RTFOT < RTFOT + SUNTEST < PAV e SUNTEST e RTFOT + PAV < PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Cal Calcítica

VIRGEM < RTFOT e PAV < RTFOT + SUNTEST < SUNTEST e RTFOT + PAV e PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST



(a)

Níveis de envelhecimento em ordem crescente nas baixas temperaturas

Ligante

VIRGEM < PAV e SUNTEST < RTFOT < RTFOT + SUNTEST e RTFOT + PAV < PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Basalto

VIRGEM < RTFOT < SUNTEST e RTFOT + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST < PAV e RTFOT + PAV < PAV + SUNTEST

Mástique Mármore

VIRGEM < RTFOT < RTFOT + SUNTEST < PAV e SUNTEST e RTFOT + PAV < PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Cal Dolomítica

RTFOT + SUNTEST < SUNTEST < VIRGEM < RTFOT < PAV < PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV < RTFOT + PAV + SUNTEST

Mástique Cal Calcítica

VIRGEM < RTFOT < PAV < RTFOT + SUNTEST < SUNTEST, PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST < RTFOT + PAV + SUNTEST



(b)

4.2 ANÁLISE DO EFEITO DO ENVELHECIMENTO

O efeito do envelhecimento, por meio do acréscimo do módulo dinâmico de cisalhamento $|G^*|$ e decréscimo de ângulo de fase (Φ), é objeto de estudo nesta seção. Como os ensaios são feitos em diversas frequências, é adotada como referência a frequência de 1Hz. Em relação às temperaturas, optou-se por analisar o $|G^*|$ a 65°C e o Φ a 25°C. Essas temperaturas foram escolhidas pois a 64°C é realizado o teste de dano por deformação permanente. Do mesmo modo, a análise viscoelástica do material na temperatura a 25°C é importante para o dano por fadiga, a qual o teste é realizado a 19°C. Isso devido ao fato de a deformação permanente estar associada a altas temperaturas e a fadiga às intermediárias.

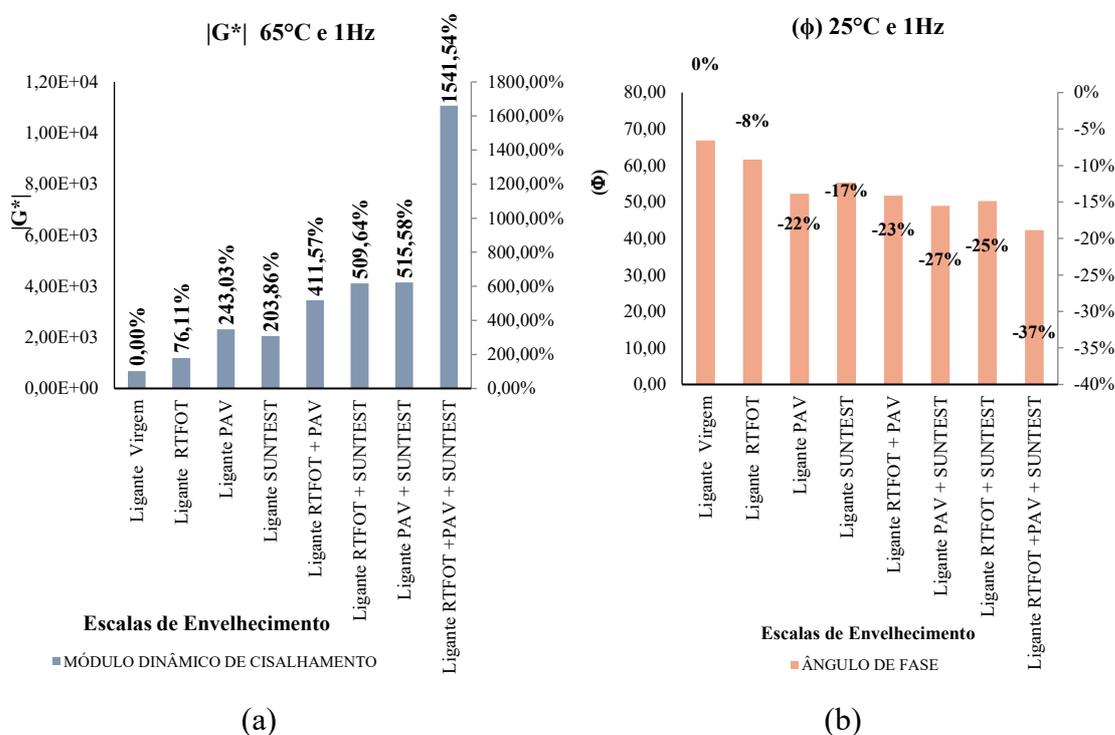
Então, a análise é separada em duas etapas, de forma que a primeira é a análise dos dados pelos estados de envelhecimento do ligante e dos mástiques, permitindo a compreensão do efeito do envelhecimento por tipos de mineralogias. A segunda, é o estudo das mineralogias por nível de envelhecimento.

4.2.1 Análise dos níveis envelhecimento

A comparação entre o grau de envelhecimento possibilita a compreensão de como os estados, em diferentes combinações, diferenciam-se ou assemelham-se em grau de rigidez nas amostras. Dessa forma, foi plotado, em gráfico de barras para melhor visualização, o $|G^*|$ e o Φ pelos estados de envelhecimento de cada material. Ainda, como segundo eixo vertical, está o acréscimo de módulo ou decréscimo de ângulo de fase em porcentagem. Essa relação foi calculada em relação ao estado virgem, sendo esse adotado como 0%. As análises serão compostas por duas figuras, (a) e (b), em que respectivamente, representam o acréscimo de $|G^*|$ e o decréscimo de Φ .

Na Figura 36, os resultados do estudo variação de $|G^*|$ e (Φ) do ligante.

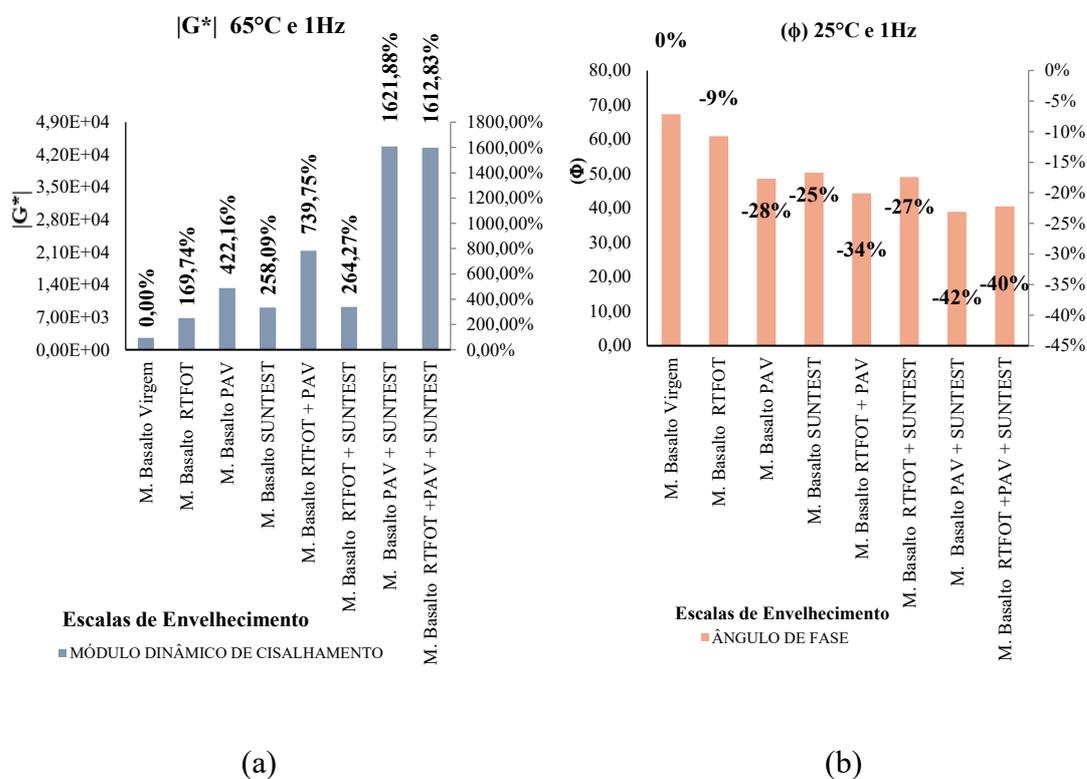
Figura 36- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ do ligante asfáltico entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



Na Figura 36 (a), nota-se o crescimento de módulo conforme o grau de envelhecimento aumenta. Os estados PAV e SUNTEST mostram-se muito similares. Além disso, mesmo com grau maior de envelhecimento, as RTFOT + SUNTEST e PAV + SUNTEST também possuem rigidezes muito próximas. Ademais, o RTFOT segue sendo um dos menos envelhecidos e a RTFOT + PAV + SUNEST é a mais rígida e envelhecida de todas os níveis. Além disso, nota-se que esta dá um salto de 1500% em relação ao estado virgem, sugerindo que o envelhecimento aconteça de forma razoavelmente linear, o que não é verídico pois o RTFOT envelhece apenas 76% dessa amostra.

O ângulo de fase em Figura 36 (b) representa bem as conclusões encontradas acima, o nível RTFOT continua com a maior defasagem no ângulo de fase, ou seja, menos envelhecida e com maior comportamento viscoso que elástico. A RTFOT + PAV + SUNTEST a com menor defasagem, indicando comportamento mais elástico que viscoso, com valores de ϕ menores. Os estados intermediários de envelhecimento resultaram em defasagens bastante próximas com comportamentos viscoelásticos semelhantes. Na Figura 37, os resultados do estudo variação de $|G^*|$ e Φ do mástique basalto.

Figura 37- Comparação da variação de $|G^*|$ e ϕ do mástique basalto entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de (Φ) .

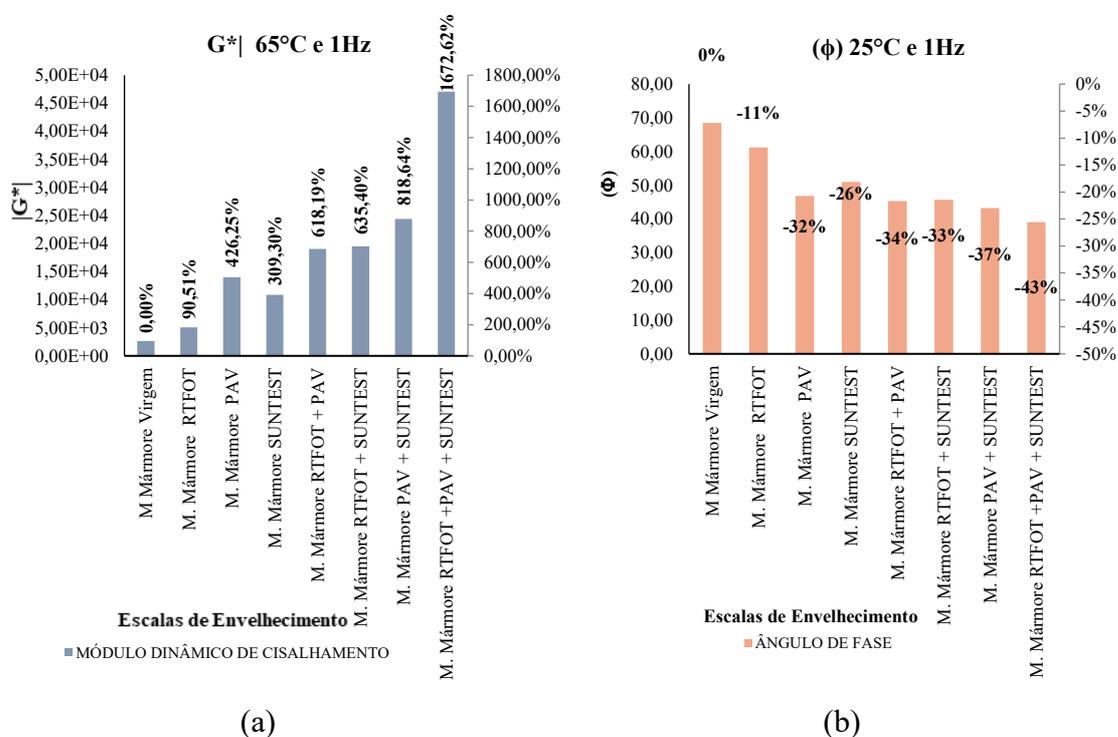


Em Figura 37 (a), o envelhecimento no nível RTFOT em relação aos mástique basalto virgem foi maior que o ligante no mesmo estado em relação ao ligante virgem, entretanto, ainda é uma das menores rigidezes. Ademais, SUNTEST e RTFOT + SUNTEST mostraram-se muito similares. O mástique PAV apresentou rigidez superior às anteriores e a RTFOT + PAV ainda maior. Além disso, outra consideração importante é que o nível PAV + SUNTEST apresentou rigidez ligeiramente superior ao RTFOT+ PAV + SUNTEST, indo ao contrário ao que aconteceu com o ligante.

Na Figura 37 (b) o nível com maior resposta viscosa que elástica, além do estado VIRGEM é a RTFOT, configurando assim um menor envelhecimento. Além disso, o PAV + SUNTEST possui o menor ângulo de fase entre todos os níveis, sendo assim, a mais envelhecida. Essas análises vão de encontro com as da figura (a).

A Figura 38, expressa os resultados obtidos na variação de $|G^*|$ e ϕ do mástique mármore.

Figura 38- Comparação da variação de $|G^*|$ e ϕ do mástique mármore entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de (Φ) .

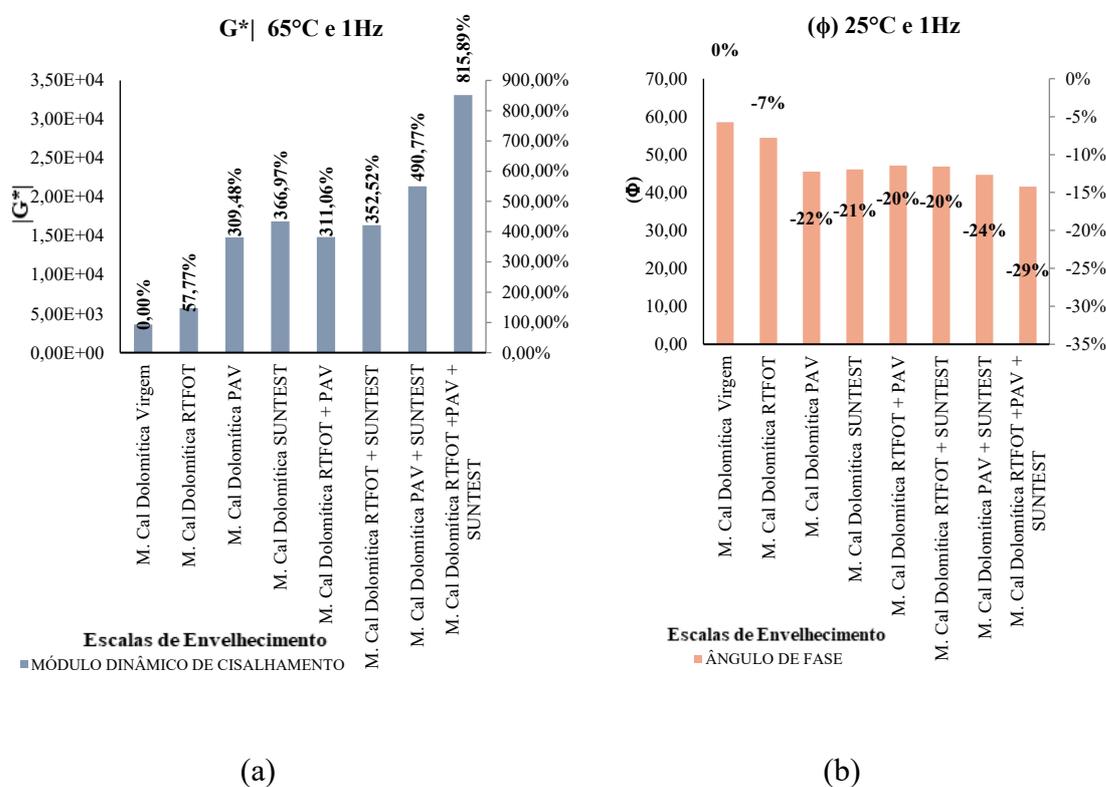


No acréscimo de módulo dinâmico em Figura 38 (a) a diferença em porcentagem entre o mástique virgem e o mástique RTFOT + PAV + SUNTEST foi a maior de todas as mineralogias. O RTFOT continua sendo o menos envelhecido, com o menor valor porcentual relacionado. Os estados PAV e SUNTEST apresentaram rigidezes próximas, com envelhecimento intermediário. RTFOT + PAV e RTFOT + SUNTEST também apresentaram envelhecimentos semelhantes. O PAV + SUNTEST mostrou-se o segundo mais envelhecido, entretanto com uma diferença de acréscimo de módulo maior em relação ao primeiro, o estado RTFOT + PAV + SUNTEST, com mais de 1600% mais rígido que o mástique virgem.

Em Figura 38 (b), o comportamento viscoelástico é coerente com a análise feita acima. De forma que, o maior ângulo de fase foi dado pelo mástique RTFOT e o menor pelo RTFOT + PAV + SUNTEST. O PAV + SUNTEST segue sendo o segundo mais envelhecido. RTFOT + PAV e RTFOT + SUNTEST continuaram com envelhecimentos muito próximos.

Na Figura 39, estão expressos os resultados obtidos na variação de $|G^*|$ e Φ do mástique cal dolomítica.

Figura 39- Comparação da variação de $|G^*|$ e ϕ do mástique cal dolomítica entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de (Φ) .

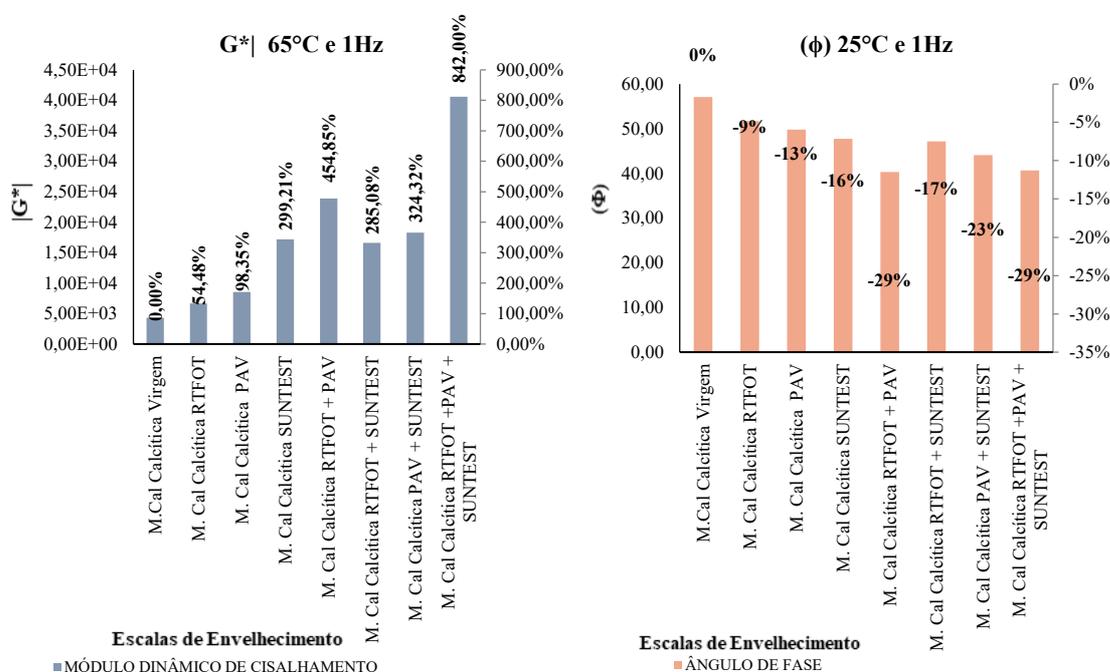


Em Figura 39 (a), o acréscimo de $|G^*|$ demonstra novamente que os estados mais envelhecidas são a RTFOT + PAV + SUNTEST e a PAV + SUNTEST. Os demais níveis intermediários de envelhecimento mostraram-se muito próximas, exceto pelo mástique RTFOT que mostrou-se menos rígida que demais e mais rígida somente que o VIRGEM.

O comportamento viscoelástico observado em Figura 39 (b) sugere que a afirmação de que os dois estados citados em acima são os mais rígidos confirma-se de modo que ambas possuem os menores ângulos de fases, -29% e -24% respectivamente, sendo assim mais elásticas que viscosas.

Na Figura 40, os resultados obtidos na variação de $|G^*|$ e ϕ do mástique cal calcítica.

Figura 40- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ do mástique cal calcítica entre os estados de envelhecimento. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



(a)

(b)

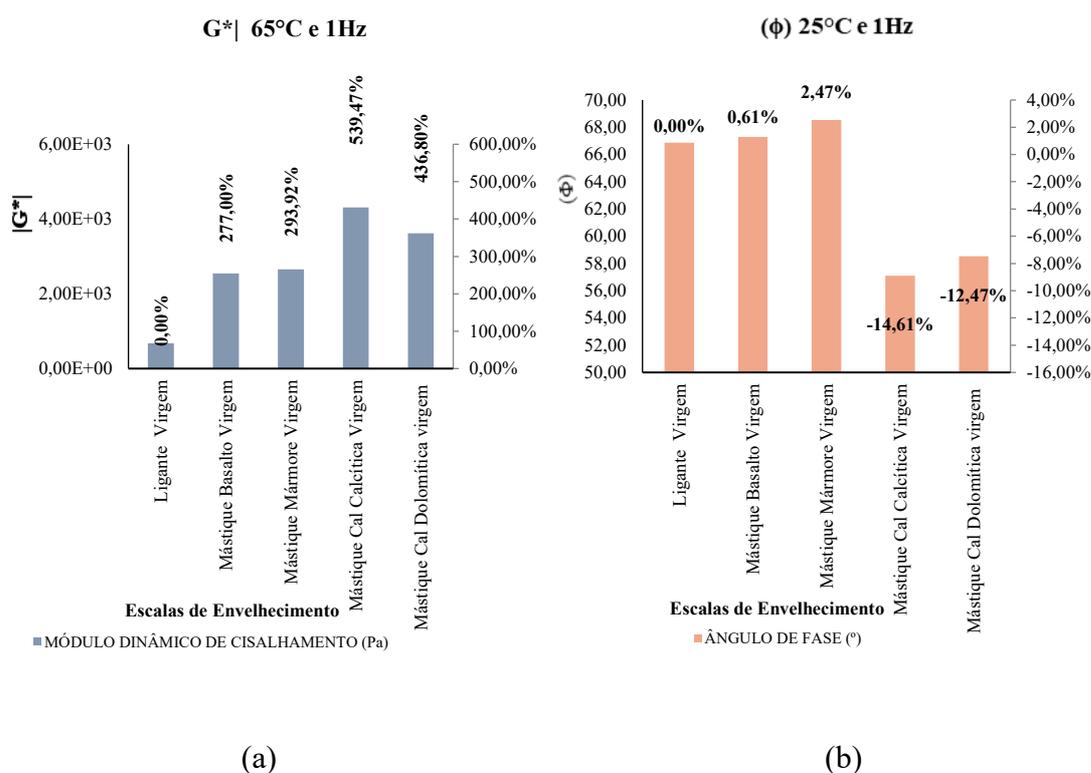
Em Figura 40 (a) os mástiques RTFOT e PAV, mostraram-se muito próximas quanto à rigidez. Este é o caso em que esses dois envelhecimentos demonstraram menor diferença percentual. Ademais, os estados SUNTEST, RTFOT + SUNTEST e PAV + SUNTEST também assemelharam-se em seus envelhecimentos intermediários. Ademais, a RTFOT + PAV, mostrou-se a segunda mais rígida, diferentemente das análises anteriores. Outro ponto interessante é que a diferença percentual tornou-se muito menor, inclusive no estado mais envelhecido em que este é em torno de 800%, valor este muito inferior às análises de anteriores em que os fillers não são provenientes de cales. Indo a favor das referências de que as cales protegem o ligantes asfáltico contra o envelhecimento.

Em Figura 40 (b), o comportamento viscoelástico é equivalente a análise por meio do módulo dinâmico de cisalhamento, exceto pelo fato de que a 25°C os estados RTFOT + PAV e RTFOT + PAV + SUNTEST indicaram a mesma defasagem no ângulo de fase. Entretanto, pela análise de acréscimo de $|G^*|$ deveria haver diferenças entre esses dois níveis quanto ao decréscimo de Φ .

4.2.2 Análise do efeito das mineralogias no envelhecimento

Nesta seção são analisadas quais mineralogias influenciam no processo de envelhecimento do ligante asfáltico. Na Figura 41, variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado virgem.

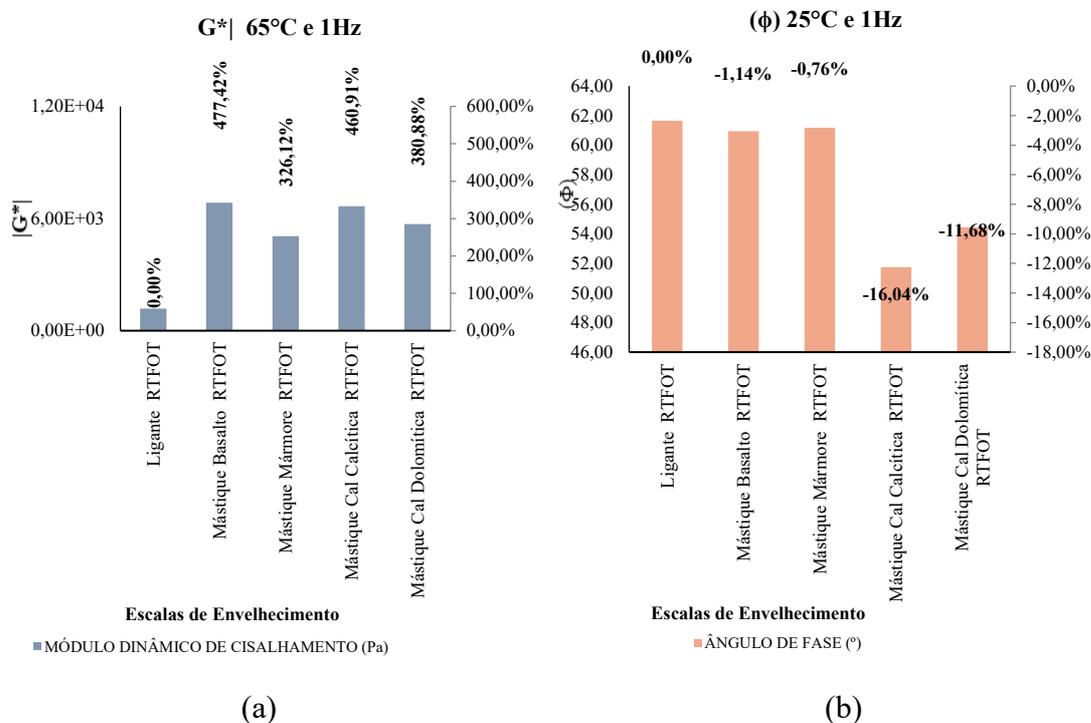
Figura 41- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o estado virgem de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



Neste estado não há envelhecimento. O que pode ser observado é o acréscimo de $|G^*|$ causado pela adição de filler ao ligante. Assim, de acordo com a Figura 41 (a), as mineralogias com maiores ganhos de rigidez é respectivamente, o mástique cal calcítica e mástique cal dolomítica. Já os fillers provenientes de rochas, o maior aumento se dá pela adição do mármore e depois do basalto.

Essa interpretação se evidencia quando analisado o comportamento viscoelástico do material, de forma que, quanto menor o ângulo de fase, maior a rigidez da amostra. Então, pela análise em Figura 41 (b), em ordem do menor ângulo de fase, mais rígido, para o maior, menos rígido é: mástique cal calcítica, mástique cal dolomítica, mástique mármore e mástique basalto. O que está de acordo com a verificação dos dados da Figura 41 (a). Na Figura 42, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado virgem.

Figura 42- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o nível RTFOT de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .

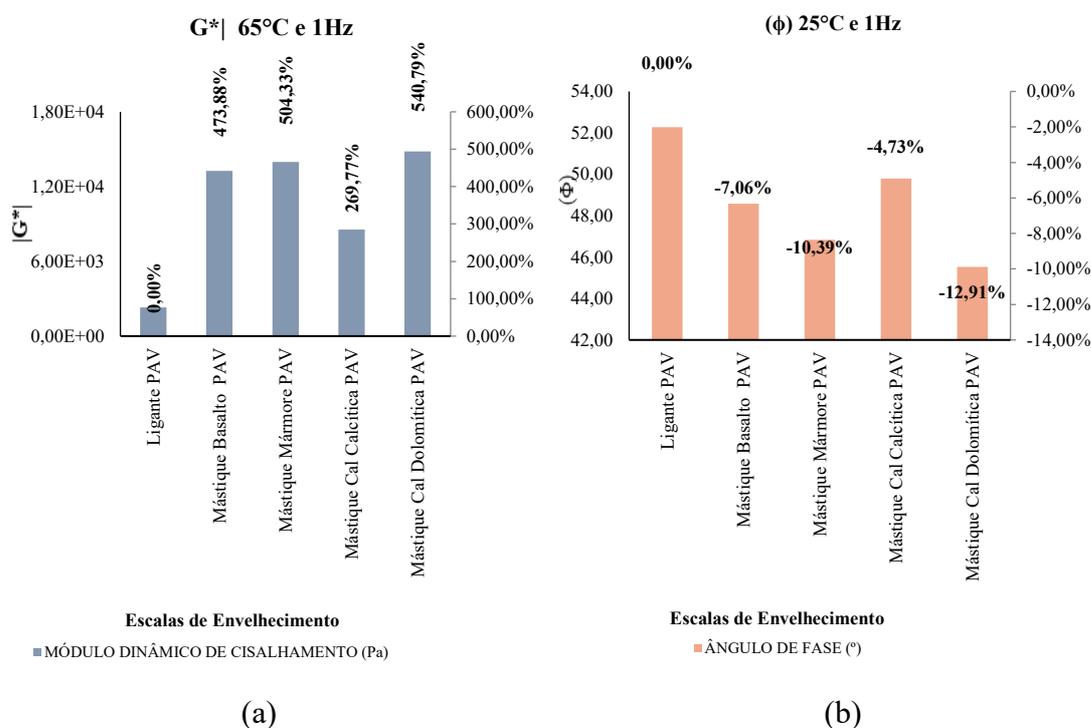


Neste nível há apenas o envelhecimento a curto prazo. De acordo com a Figura 42 (a), a mineralogia composta no mármore causou maior inibição ao ligante em relação ao efeito do envelhecimento. Depois deste, o mástique cal dolomítica também exerceu efeito positivo. Ademais, o mástique cal calcítica e mástique basalto, apresentam módulos muito similares, entretanto aquele desempenhou mais efeito contra o envelhecimento que o outro.

Já a análise em Figura 42 (b) apresenta certas divergências. Deste ponto de vista, o mástique mármore segue sendo o mais eficiente quanto ao envelhecimento em relação aos demais. Todavia, o mástique basalto seria mais eficiente contra o envelhecimento que os mástiques com cales. Ademais, o mástique dolomítico também mostra-se superior ao calcítico. Porém, destas análises o ponto de convergência é relacionado a performance do mástique mármore neste nível de envelhecimento.

Na Figura 43, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado PAV.

Figura 43- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o nível PAV de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .

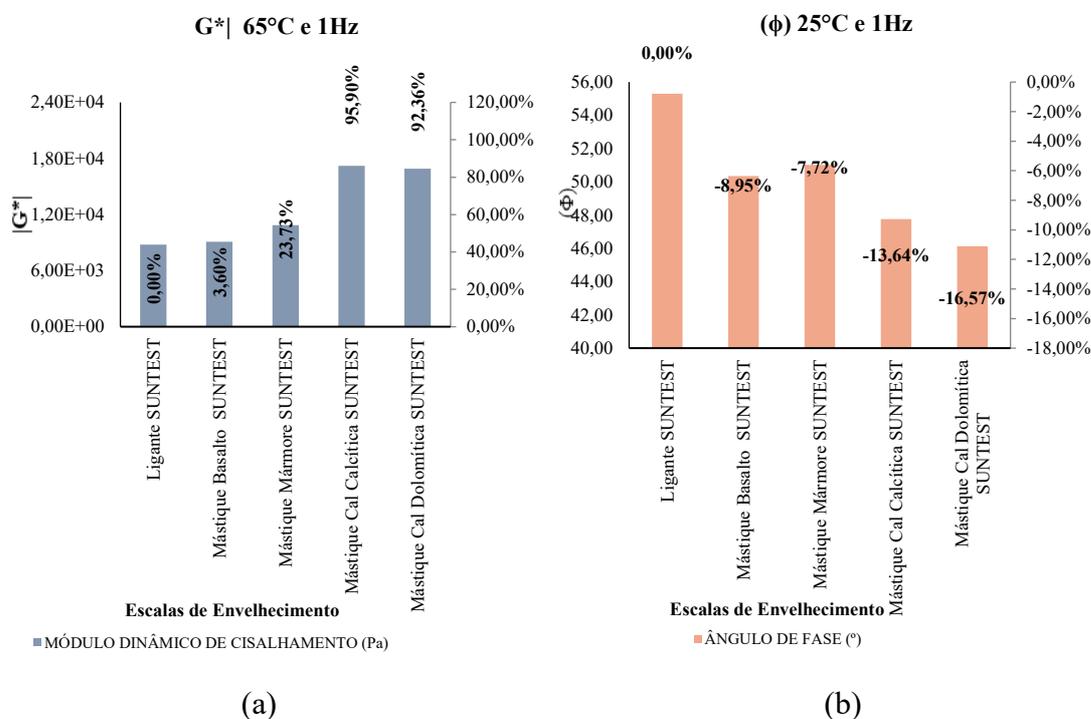


Neste estado de envelhecimento, a Figura 43 (a) a cal calcítica inibiu de forma mais efetiva o envelhecimento que os demais, pois o mástique cal calcítica apresentou menor rigidez. Depois deste, o mástique basalto e mármore manifestou envelhecimento similar e intermediário, sendo o primeiro mais eficaz que o último. Já o mástique dolomítico se sobressai como o mais rígido entre os demais, ou seja, o mais envelhecido.

Na Figura 43 (b), salienta-se esse mesmo nível de envelhecimento, entretanto as proporções de variações são diferentes em relação a Figura 43 (a).

Na Figura 44, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o nível SUNTEST.

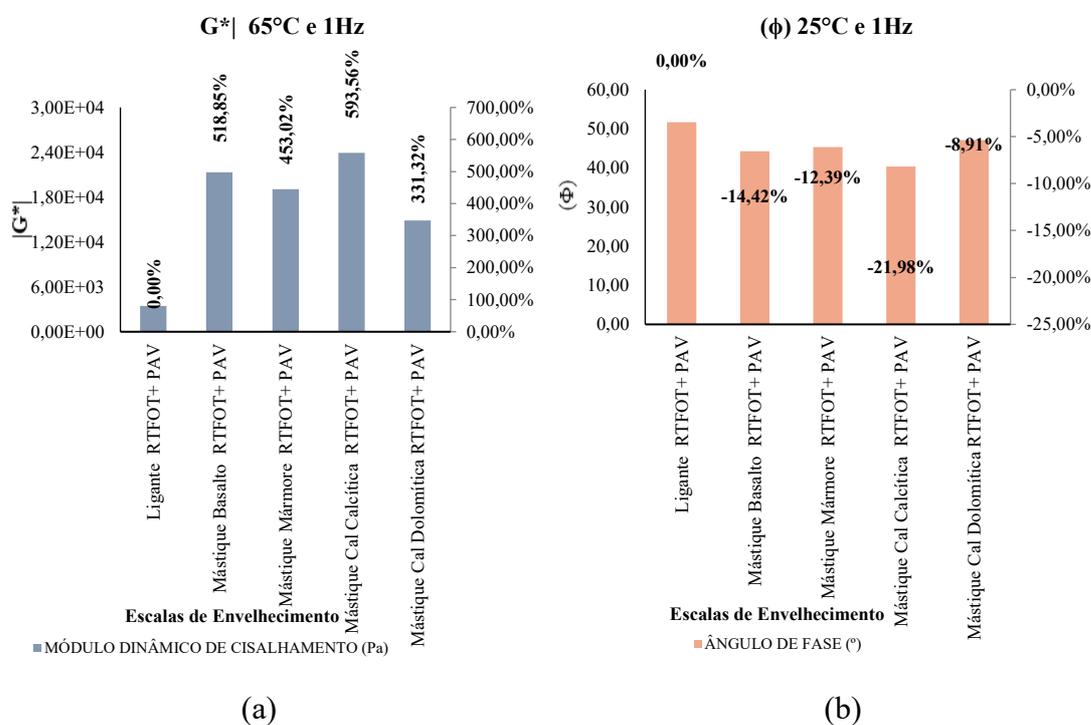
Figura 44- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o estado SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



No estado SUNTEST a lógica dos resultados difere-se. Na Figura 44, (a) pode-se aferir que o mástique basalto é mais efetivo contra o fenômeno do envelhecimento. Seguido pelo mástique mármore, mástique dolomítico e mástique calcítico. Já em Figura 44 (b) essa ordem é divergente, de forma que o mástique mármore é menos envelhecido que o basalto e o mástique calcítico e menos que o mástique dolomítico. Devido a variação, pouco pode-se afirmar sobre qual a mineralogia mais eficiente. Entretanto, nas duas análises os fillers provenientes de rochas são melhores contra o envelhecimento por radiação solar que os de cales.

Na Figura 45, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado RTFOT + PAV.

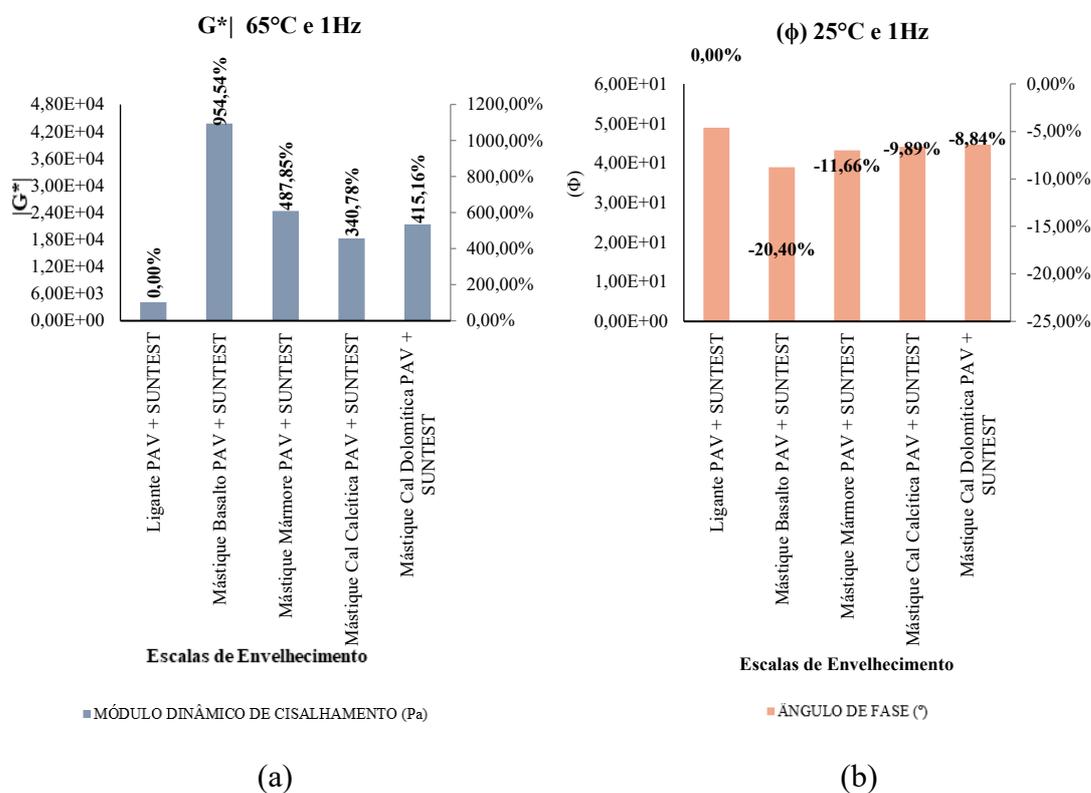
Figura 45- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o estado RTFOT + PAV de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



Esta é um nível comum de estudo pois une os dois processos de envelhecimento oxidativos. Na Figura 45 (a) o mástique que mais forneceu apoio contra a oxidação ao ligante asfáltico foi o dolomítico. Ademais, o mástique mármore e basalto também inibiram o envelhecimento, entretanto de forma mais branda, sendo aquele mais efetivo que o outro. O mástique cal calcítica não mostrou-se efetivo como os demais. Já pela análise do comportamento viscoelástico na Figura 45 (b), a análise anterior é verificada, pois a ordem crescente de ângulo de fase é: Mástique cal dolomítica, mármore, basalto e cal calcítica. Isso pois quanto maior o ângulo de fase, menor o envelhecimento causado na amostra.

Na Figura 46, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado PAV + SUNTEST.

Figura 46- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o nível PAV + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .

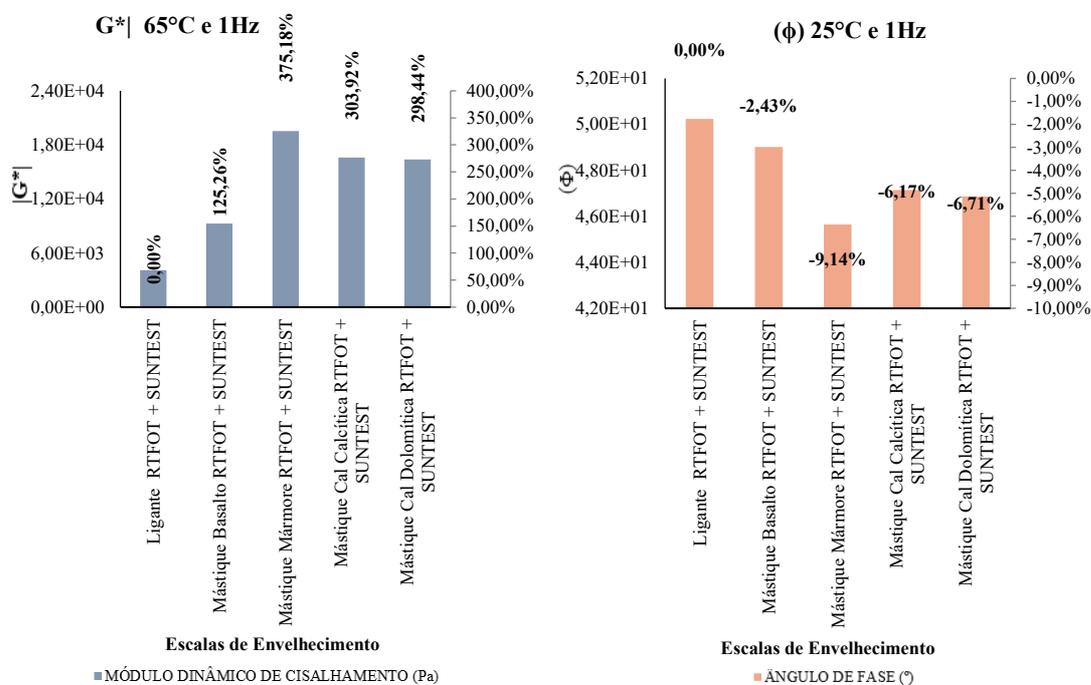


Os mástiques constituídos por cales demonstraram melhor desempenho ao envelhecimento, de acordo com a Figura 46 (a). Isso, pois mostram-se menos rígidos que os demais. Entre eles, o mástique cal calcítica é mais efetivo na proteção ao ligante. O mástique mármore apresenta rigidez ligeiramente superior ao mástique cal dolomítica, entretanto sua performance é muito satisfatória comparada ao basalto que obteve rigidez 900% superior ligante envelhecido no mesmo nível.

Na Figura 46 (b) a ordem de rigidez altera-se pois o mástique cal dolomítica apresenta resposta viscoelástica ligeiramente melhor que o cal calcítica, por possuir ângulo de fase maior. O mármore segue com bom desempenho comparado com o basalto, que atingiu menor ângulo de fase.

Na Figura 47, a variação dos parâmetros de $|G^*|$ e Φ para o estado RTFOT + SUNTEST.

Figura 47- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o estado RTFOT + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de (Φ) .



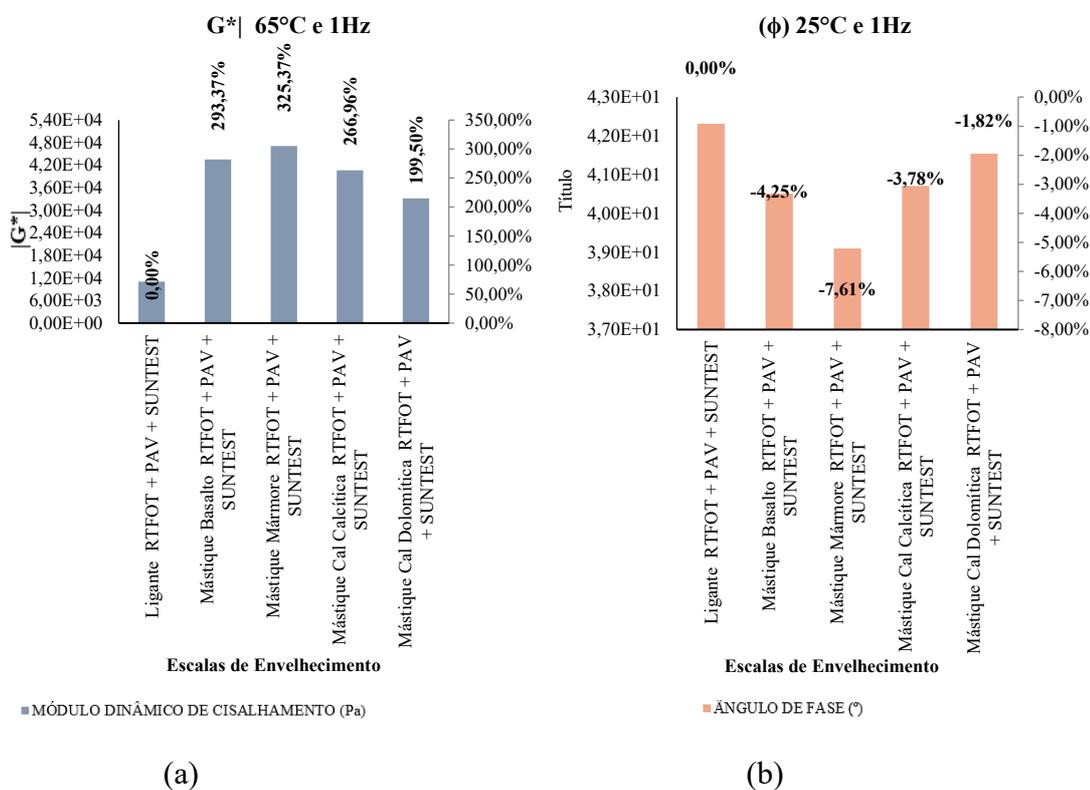
(a)

(b)

Outra vez, os mástiques demonstram diferenças nas ações das mineralogias quanto ao envelhecimento. Por estudo de Figura 47 (a), concluiu-se que o menor acréscimo de $|G^*|$ está associado ao mástique basáltico, seguido pelo mástique cal dolomítica, cal calcítica e mármore. Este com maior grau de envelhecimento comparado aos demais. A análise de Figura 47 (b) verifica as conclusões anteriores, exceto pelo mástique das cales que a calcítica apresenta-se mais eficiente em inibir o envelhecimento que a dolomítica. Entretanto, o ponto de maior destaque é que o basalto é mais eficiente que os demais mástiques, pelos dois pontos de investigação.

Na Figura 48, compara a variação dos parâmetros de rigidez para o estado RTFOT + PAV + SUNTEST.

Figura 48- Comparação da variação de $|G^*|$ e Φ de para o estado RTFOT + PAV + SUNTEST de envelhecimento entre as mineralogias. (a) Acréscimo de $|G^*|$; (b) decréscimo de Φ .



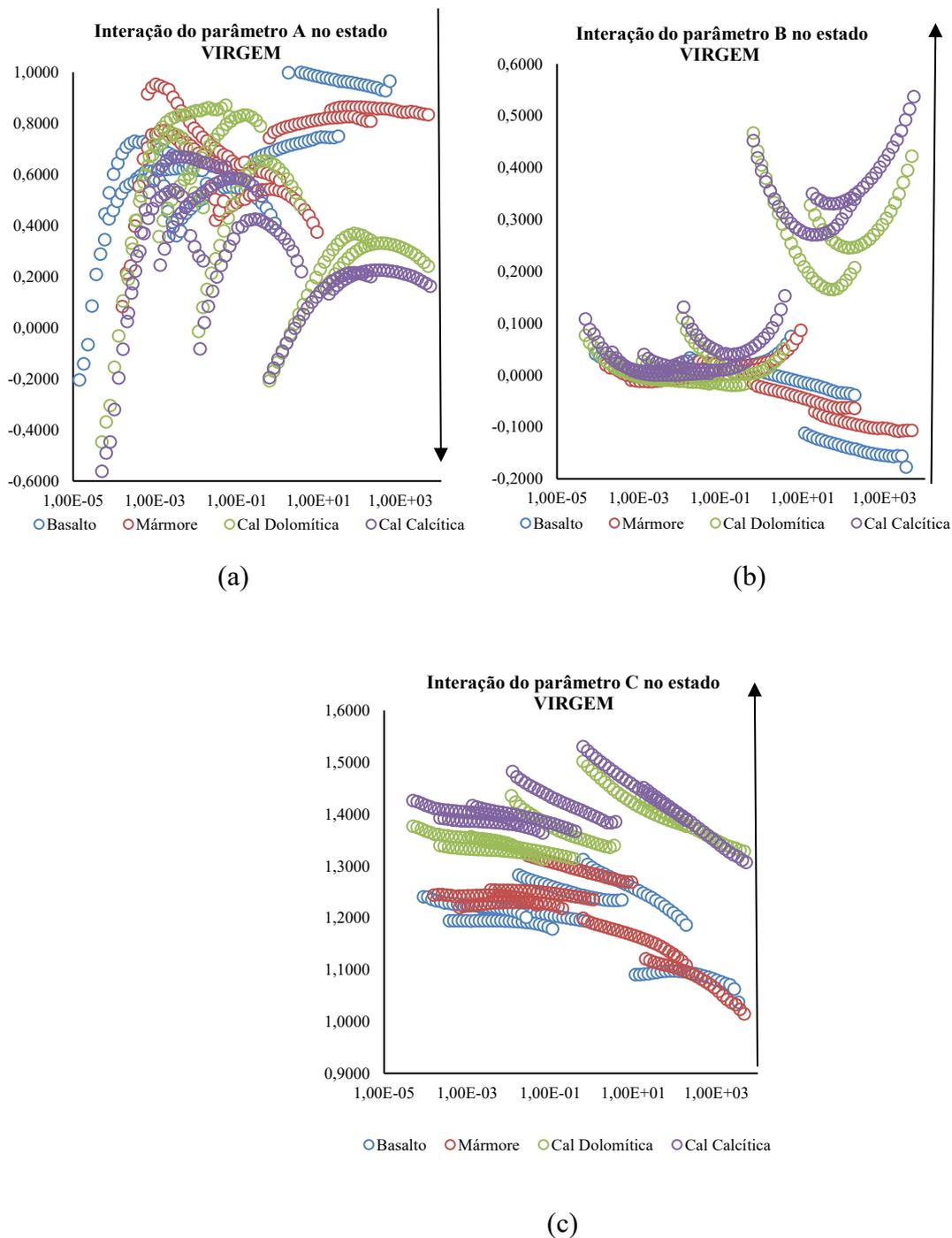
Este é um nível que abrange todos os processos de envelhecimento. O estudo dela é muito importante pois em campo, acontece os três tipos de envelhecimento. Assim, conforme explicitado na Figura 48 (a) o mástique cal dolomítica é o mais eficiente na preservação contra o envelhecimento. Entretanto, o comportamento da cal calcítica, relacionado ao ligante, também mostrou-se satisfatório pois obteve a segunda menor rigidez. Entre o basalto e o mármore, o primeiro é mais efetivo que o segundo. Entretanto, as discrepâncias entre os quatro mástiques não foram tão grandes, embora significativas. O comportamento avaliado na Figura 48 (b) demonstra que as aferições por meio da análise anterior é válida, pois apresenta a mesma ordem de envelhecimento entre as mineralogias, de forma que o maior ângulo de fase é do mástique cal dolomítica e menor do mástique mármore.

4.3 ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES E FILLERS

Nesta seção, são analisados pelos parâmetros A, B e C o grau de interação dos fillers utilizados na pesquisa. A análise foi feita pelas diferentes mineralogias relacionadas com cada grau de envelhecimento. Como verificado por Liu e Zhao (2017) o parâmetro B, possui mais sensibilidade de aferição que A e este maior que C. As setas indicam o sentido de maior interação.

Na Figura 49, a plotagem no estado VIRGEM.

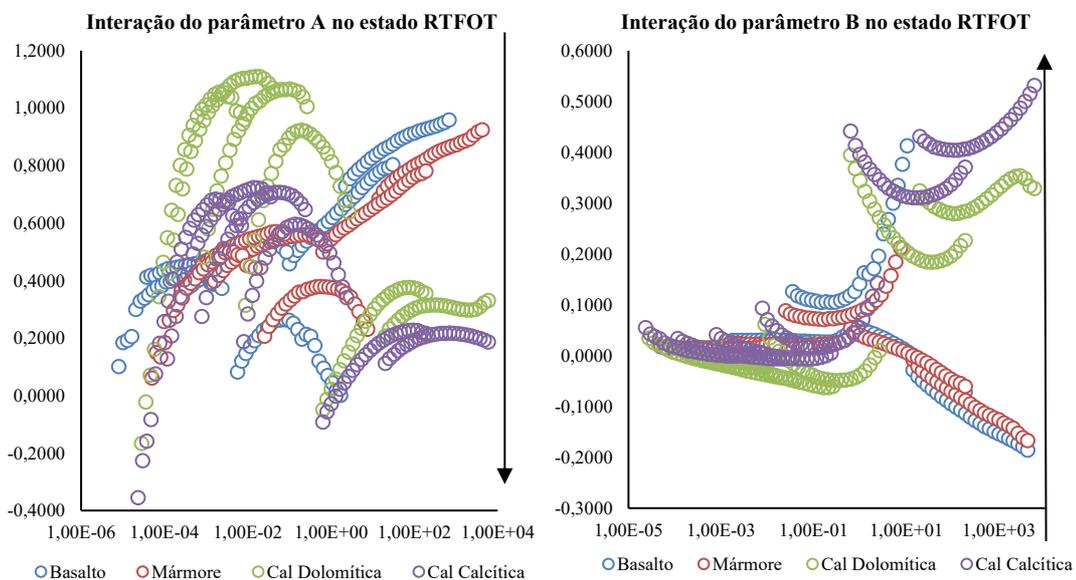
Figura 49- Comparação da interação entre os fillers na estado VIRGEM. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).



Analisando a Figura 49 (a), (b) e (c), o filler que apresentou maior interação foi a cal calcítica, pois na Figura 49 (a) obteve os menores valores e na Figura 49 (b) e (c), os maiores, tanto nas altas temperaturas e baixas frequências como nas baixas temperaturas e altas frequências. O grau de interação dos fillers em ordem decrescente é: cal calcítica, cal dolomítica, basalto e mármore

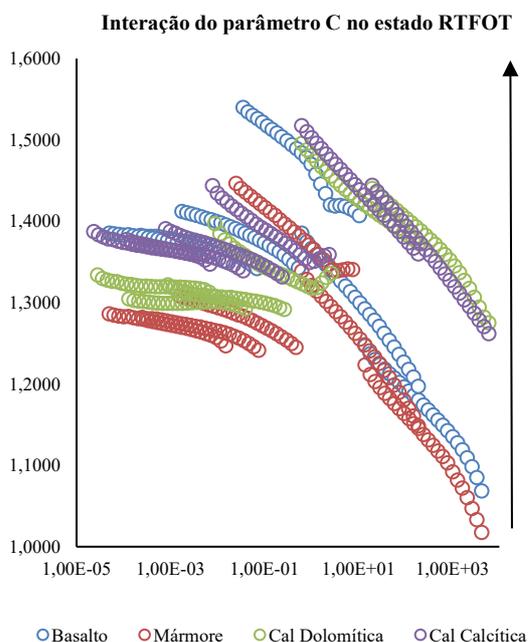
A seguir, a plotagem na Figura 50 do estado RTFOT.

Figura 50- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).



(a)

(b)

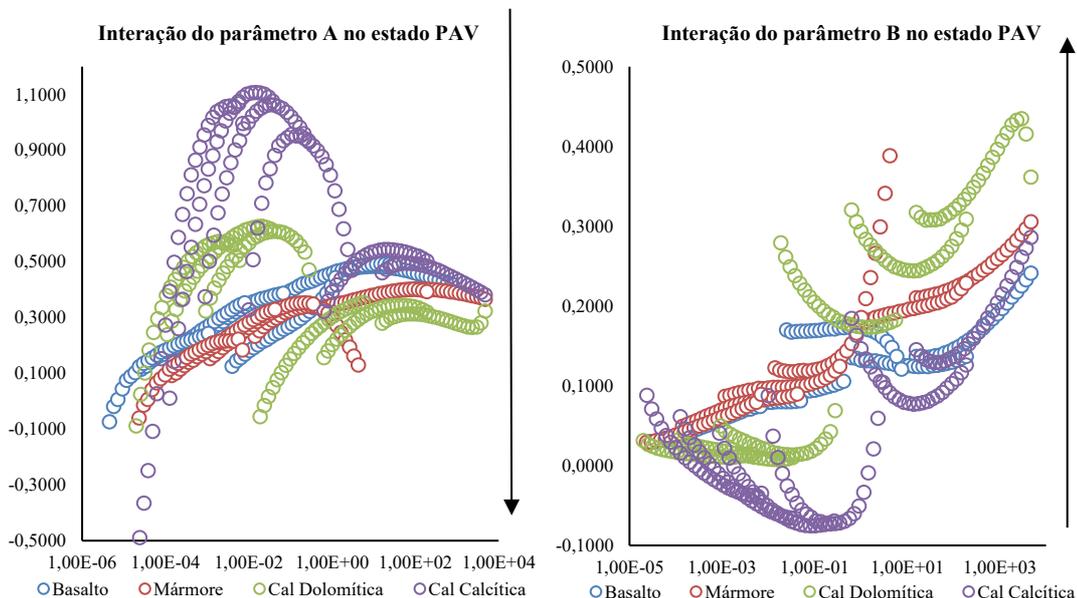


(c)

As análises na Figura 50 (a), (b) e (c) estão alinhadas de forma que a maior interação é do filler de cal calcítica. Entranto na Figura 50 (a) e (b) a pior interação nas baixas frequências e altas temperaturas é a cal dolomítica. Já na Figura 50 (c), a interação mais fraca é do mármore.

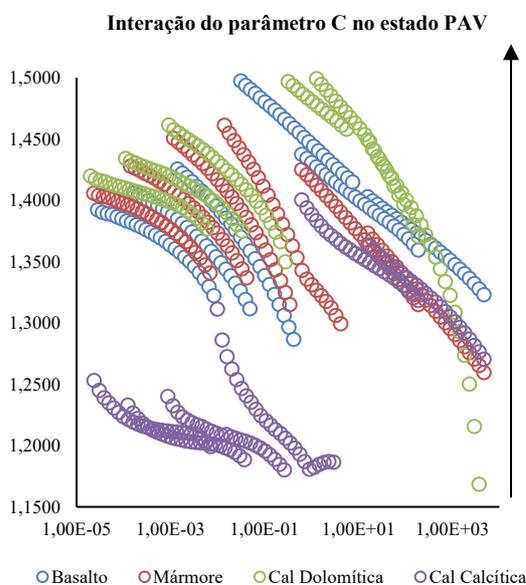
A seguir, na Figura 51 a plotagem do estado PAV.

Figura 51- Comparação da interação entre os fillers no estado PAV. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).



(a)

(b)



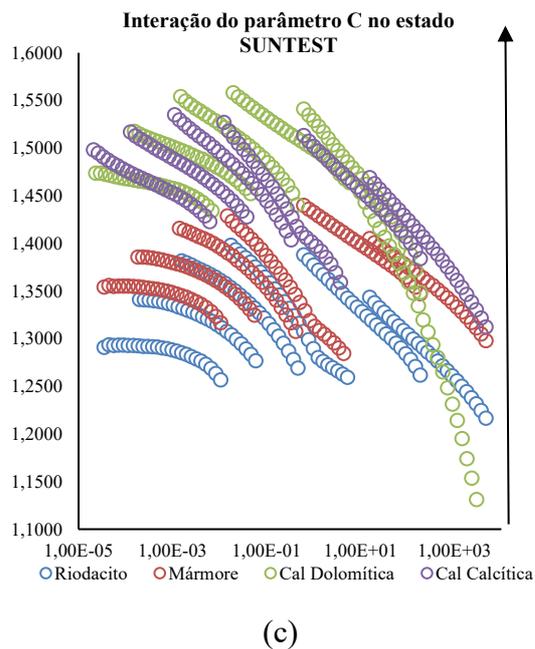
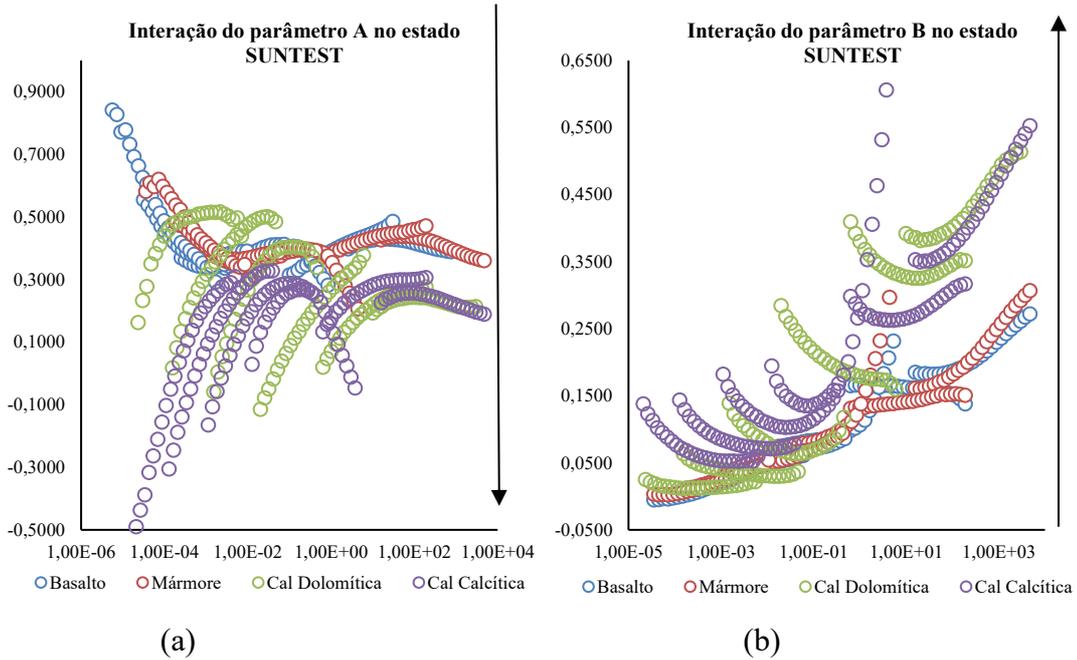
(c)

As análises na Figura 51 (a),(b) e (c) levam à conclusão de que nas altas temperaturas e baixas frequências a interação mais forte é do mármore. Já nas baixas temperaturas e altas

frequências é o filer de cal dolomítica.

Na Figura 52, o nível a interação mineralógica no estado SUNTEST.

Figura 52- Comparação da interação entre os fillers no estado SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).

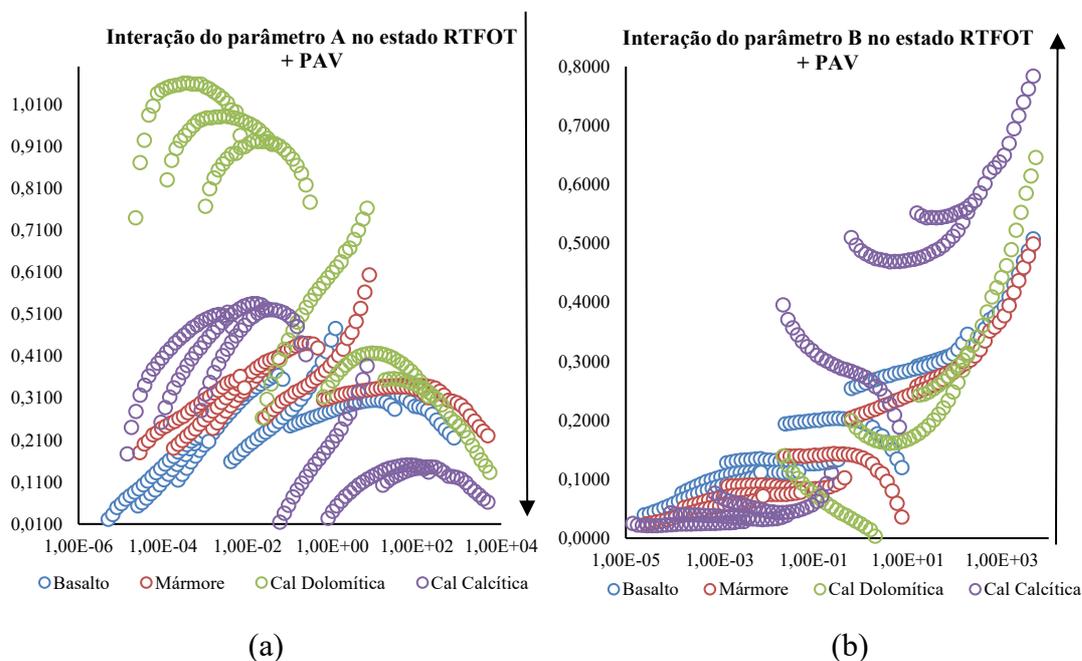


De acordo com a Figura 52 (a), (b) e (c) a interação mais intensa com o ligante asfáltico é da cal calcítica nas baixas frequências e altas temperaturas, enquanto nas demais é interação mais forte é da cal dolomítica.

Na Figura 53 a plotagem da interação mineralógica em relação ao ligante do nível RTFOT

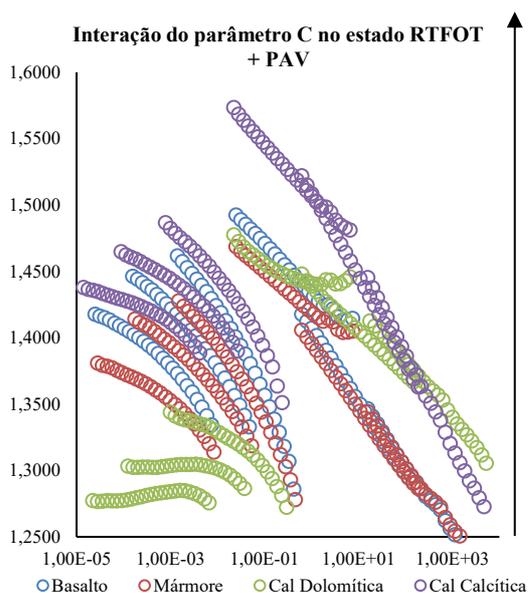
+ PAV.

Figura 53- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + PAV. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).



(a)

(b)



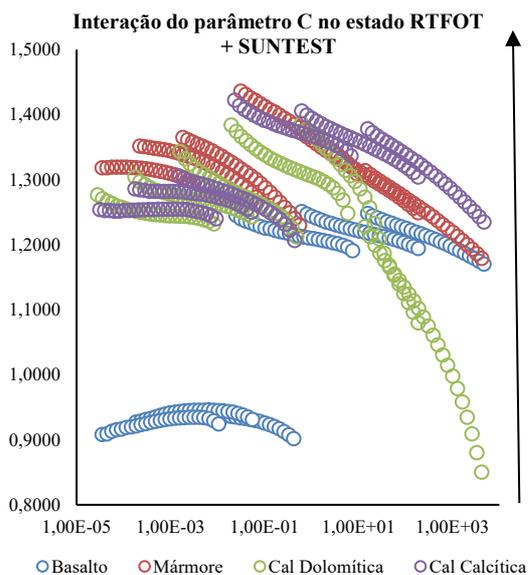
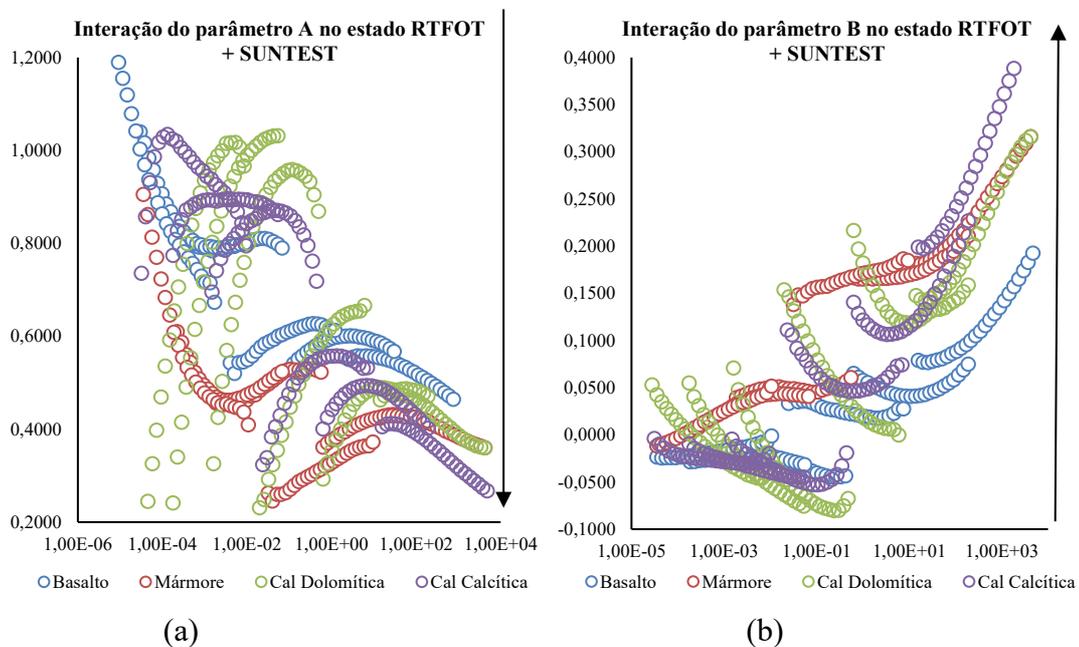
(c)

As análises das Figura 53, sugerem que nas temperaturas altas e baixas frequências a interação mais forte é do filler de basalto. Enquanto nas temperaturas baixas e altas frequências é a cal calcítica.

Na Figura 54, a plotagem da interação mineralógica dos fillers com o ligante no estado

RTFOT + SUNTEST.

Figura 54- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro (c).

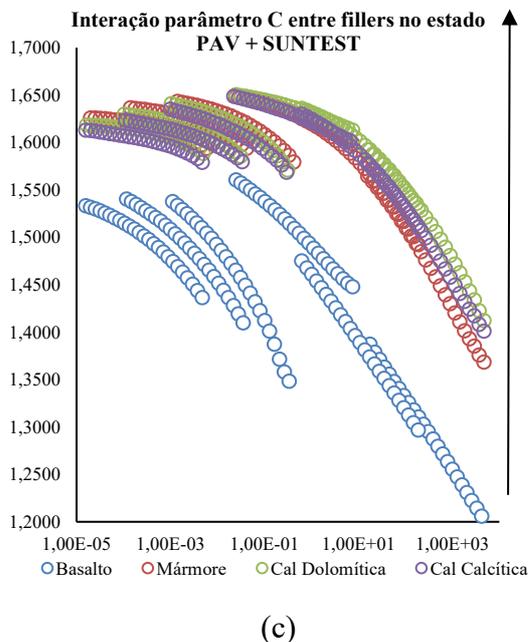
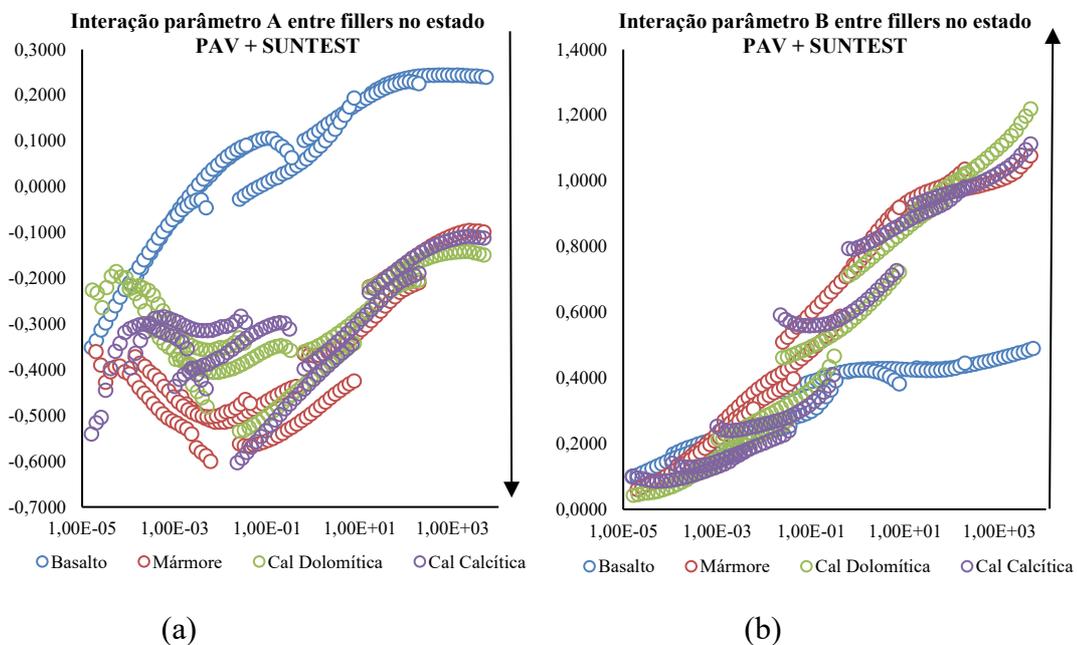


(c)

Neste nível de envelhecimento, a análise da Figura 54 (a), (b) e (c) sugere que nas altas temperaturas e baixas frequências a interação mais forte é do filler cal dlomítica. Já nas baixas temperaturas e altas frequências, a interação mais intensa é predominantemente da cal calcítica.

Na Figura 55, plotagem da interação mineralógica dos fillers com o ligante no estado PAV + SUNTEST.

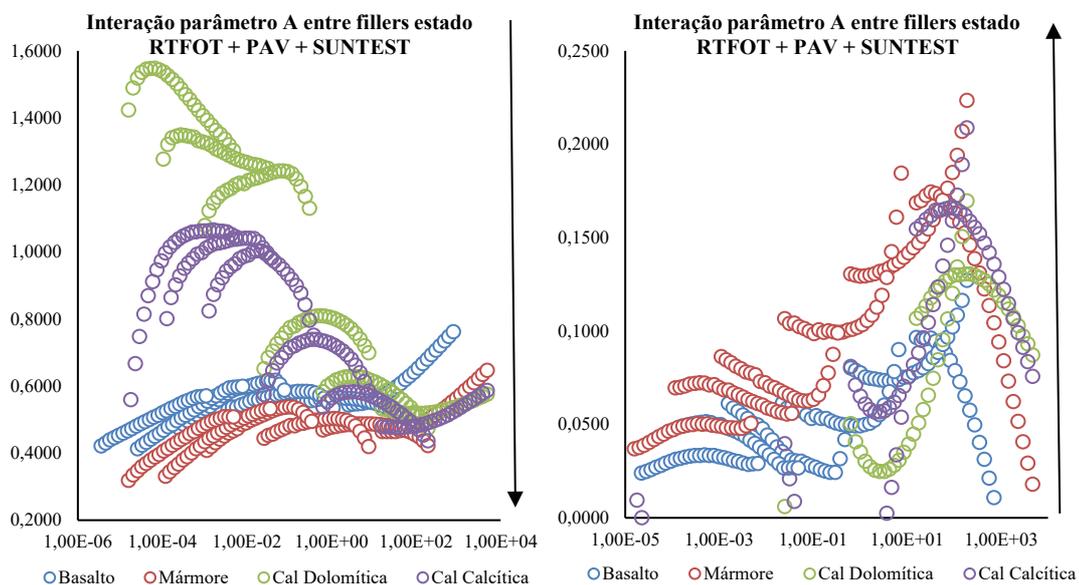
Figura 55- Comparação da interação entre os fillers no estado PAV + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro C.



Na Figura 55 (a), (b) e (c), na parte esquerda das figuras é o mármore com interação mais forte, enquanto nas baixas temperaturas e altas frequências, a interação mais intensa é da cal dolomítica. Entretanto, em algumas frequências, a interação do mármore ainda se mostra mais forte.

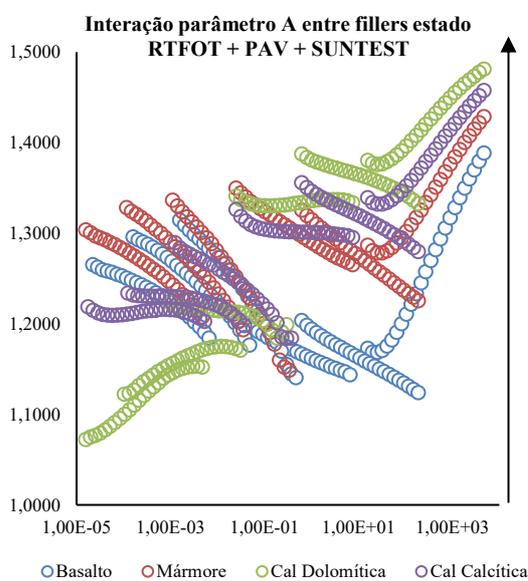
Na Figura 56, a plotagem da interação mineralógica dos fillers com o ligante no estado RTFOT + PAV + SUNTEST.

Figura 56- Comparação da interação entre os fillers no estado RTFOT + PAV + SUNTEST. (a) parâmetro A; (b) parâmetro B; (c) parâmetro C.



(a)

(b)



(c)

Na Figura 56 (a), (b) e (c) a maior interação nas altas temperaturas e baixas frequências foi o mármore. Na direita do gráfico, nas baixas temperaturas e altas frequências, o filer com maior interação foi o mármore Figura 56 (a) e (b). Já na Figura 56 (c) é a cal dolomítica.

Assim, verificou-se que os parâmetros podem divergir quando comparados entre si.

De modo geral, a interação mais forte, com o ligante asfáltico foi proveniente dos fillers das cales. Porém, a cal calcítica possui interação mais intensa que a cal dolomítica.

5 CONCLUSÃO

O entendimento da relação do filler com o ligante em relação ao fenômeno de envelhecimento é de suma importância para pavimentação. Dessa forma, é possível concluir que depois dos resultados desse trabalho, o filler interfere de maneira positiva nesse processo.

Quanto à análise LVE, em relação aos parâmetros do 2S2P1D, a primeira constatação é que para mástiques o parâmetro G_{00} é zero como para os ligantes asfálticos. Já em relação ao G_0 , o mástique basalto apresenta, na maioria das vezes, valores numéricos maiores que o mástique mármore. As cales mostram-se parecidas em relação a este parâmetro, porém numericamente menores que o mástique mármore até o estado SUNTEST. Quando somam-se os procedimentos de envelhecimento, o parâmetro dos mástiques das cales aumentam e continuam maiores que os filleres originários de rocha.

O parâmetro K mantém-se igual para todos os mástiques e níveis de envelhecimento por ser característico do ligante asfáltico utilizado. O h varia, de modo que geralmente, aumentando o grau de envelhecimento ele diminui. Entretanto, o estado RTFOT apresentou redução desse parâmetro para todos os mástiques. Isso pode estar relacionado ao fato de esse envelhecimento, isoladamente, interfere mais efetivamente nessa região da curva. Além disso, o h do mástique mármore mostrou-se numericamente menor em relação aos demais em alguns níveis.

O δ é bastante variável às mudanças causadas pelos mástiques. Entretanto, este parece ser mais sensível aos envelhecimentos causados pelo RTFOT e PAV, de forma que quando os dois são combinados, esse parâmetro aumenta.

O τ geralmente aumenta com o envelhecimento, porém esse acréscimo é mais efetivo nos estados PAV + SUNTEST e RTFOT + PAV + SUNTEST. Além disso, o τ dos mástiques das cales é de modo geral, maior que os outros.

O β aumenta com o envelhecimento, mas as amostras submetidas ao PAV sensibilizam mais esse parâmetro de forma que se apresentam numericamente superior aos outros níveis. Além disso, o β dos mástiques das cales são menores que os mástiques de rochas.

Ainda sobre a análise viscoelástica linear, as curvas de rigidez de $|G^*|$ de cada mástique e do ligante indicam que os estados de maior envelhecimento foram respectivamente, RTFOT + PAV + SUNTEST e PAV + SUNTEST pois mostram-se mais rígidas que os demais. Os outros níveis provocam envelhecimento intermediário. Dentre essas, a RTFOT + PAV ainda é mais envelhecida. Isso confirma-se quando são analisadas as curvas mestras de ϕ e o plano Cole-cole de forma que os estados citados possuem ângulo de fases menores, indicando comportamento mais elástico que viscoso, o que caracteriza o envelhecimento. Isso é verificado nas análises de acréscimo de $|G^*|$ e decréscimo de (ϕ) dos estados de envelhecimento.

A análise do acréscimo de $|G^*|$ e decréscimo de (ϕ) permitiu compreender qual filler inibe

mais eficientemente o envelhecimento. Entretanto, a conclusão não é uma única afirmação, de forma que cada nível de envelhecimento mostra-se protegida por um tipo de filer diferente. Porém, para o envelhecimento causado pelo estado SUNTEST os fillers provenientes de rochas são melhores que os de cales. Isso também verifica-se para o RTFOT + SUNTEST. Porém, analisando qual o filer que está presente entre os que mais protegem contra o envelhecimento, esse é o da cal dolomítica, que apenas no SUNTEST não mostrou bom desempenho. Assim, é positivo a adição da cal dolomítica pois mesmo não sendo a melhor em todos os níveis, os que têm combinações com os outros processos de envelhecimento junto com o SUNTEST a cal dolomítica está presente nos melhores desempenhos. Além disso, os fileres de rochas também inibem o envelhecimento do ligante asfáltico em alguns estados. O mármore foi mais eficiente que o basalto, com os menores acréscimo de rigidez em três estados enquanto o outro em dois.

Quanto ao grau de interação com o ligante asfáltico, pode haver diferença no mesmo nível de envelhecimento pelas diferenças entre temperaturas e frequências. Além disso, a cal calcítica demonstrou interação mais forte na maioria das escalas. Nos estados envelhecidos por PAV ou combinadas com ela, nas altas temperaturas e baixas frequências, a maior interação do ligante é com os fileres provenientes de rochas, o basalto ou o mármore. Assim, a interação ser mais forte ou mais fraca não implica em maior ou menor envelhecimento. Essa é uma medida do grau de interação física que acontece por meio de semelhanças químicas entre os compostos.

Dessa forma, a origem do filer impacta na proteção contra o envelhecimento do ligante asfáltico.

Deixa-se como sugestão de trabalhos futuros, as seguintes análises:

- Testar os teores de fileres em mástiques para determinar o quanto afeta no processo de envelhecimento;
- Realizar ensaios de dano por fadiga (LAS) e por deformação permanente (MSCR) de forma a avaliar como o filer e suas mineralogias interferem na performance de dano;
- Comparar mástiques originários de ligantes modificados por polímero ou borracha com mástiques de ligantes convencionais;
- Realizar análise química para compreender o processo de envelhecimento afetado pelas mineralogias dos fillers, identificando os compostos e as reações químicas.
- Realizar análise da finura dos fillers de modo a inferir sobre a relação da granulometria com a interação entre eles e o ligante asfáltico.

REFERÊNCIAS

AMARAL, L. R. **Comportamento de mástiques asfálticos a partir da adição de diferentes fileres.** 22 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO R 28.** Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), 2016.

_____. **AASHTO T 315.** Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Standard T315, 3, 1–16. 2001. <https://doi.org/10.1520/D7175-15.2>

_____. **AASHTO T 240.** Standard method of test for effect of heat and air on a moving film of asphalt binder (Rolling Thin-Film Oven Test). Washington, D. C., 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **ABNT NBR 7175.** Cal hidratada para argamassas- Requisitos. 2003.

_____. **ABNT NBR NM 23.** Cimento portland e outros materiais em pó - Determinação de massa específica. 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1739:** Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied ar Petroleum Release Sites. Philadelphia. 1995.

_____. **ASTM D 6521.** Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). 2019.

BABADOPULOS, L. F. A. L. **A contribution to couple aging to hot mix asphalt (HMA) mechanical characterization under load-induced damage.** M.Sc. Thesis, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Transportes, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil, 2014.

BAO, B.; LIU, J.; LI, S.; SI, C. **Laboratory Evaluation of the Relationship of Asphalt Binder and Asphalt Mastic via a Modified MSCR Test.** Asphalt Pavement: Materials, Design and

Characterization). <https://doi.org/10.3390/coatings13020304>. 2023.

BARDINI, V. S. S. **Influência do filer mineral em propriedades de misturas asfálticas densas**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. São Paulo. 2013.

BARRA, B.; MOMM, L.; GUERRERO, Y.; BERNUCCI, L. **Characterization of granite and limestone powders for use as fillers in bituminous mastics dosage**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, p. 995-1002. 2014.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. Rio de Janeiro, PETROBRAS, ABEDA, 504p. 2008.

BOCK, A. L., HARTMANN, D. A., BUDNY, J., CERATTI, J. A. P., SPECHT, L. P. **Estudo Laboratorial Sobre os Efeitos de Diferentes Formas de Adição de Cal a Concreto Asfáltico**. Teoria e Prática na Engenharia Civil (Online)., v.09, p.60 - 69, 2009.

BOCK, A., L. **Efeitos Da Incorporação De Cal Hidratada Em Concretos Asfálticos Elaborados Com Ligante Convencional E Modificado**. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BOEIRA, F. D. **Estudo do comportamento de concretos asfálticos com diferentes tipos de agregados e cales**. 2014. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Maria.

COELHO A. Z. G.; Torgal F.P.; JALALI S. **A Cal na Construção**. TecMinho. Lisboa: Publidisa, 2009.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Investimentos Públicos e as Rodovias Federais, Evolução e Perspectivas**. Brasília, 2021. Disponível em: https://static.portaldaindustria.com.br/media/filer_public/78/cb/78cb7f61-3152-49c3. Acesso em: 20 mai. 2023.

COUTINHO, M. C. **Estudo dos Efeitos da Irradiação Solar no Rendimento Quântico da Fluorescência de Petróleo**. dissertação de Mestrado. 1999.

COUTINHO, R. P. **Utilização da Parte Fina de Misturas Asfálticas para Avaliação do Dano por Fadiga**. Dissertação de Mestrado, 96. 2012.

CRAVO, M. C. C. Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos. 2016.

DEHOUCHE, N., KACI, M., & MOKHTAR, K. A. **Influence of Thermo-Oxidative Aging on Chemical Composition and Physical Properties of Polymer Modified Bitumens**. Construction and Building Materials, 26, 350-356. 2012.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM. **DNER-ME-093/94** Determinação da densidade real de solos. Rio de Janeiro, 4p. 1993/1994.

_____. **DNER – EM 035** Peneiras de malhas quadradas para análise granulométrica de solos. Rio de Janeiro, 6p. 1995.

_____. **DNER-EM 367/97** Material de enchimento para misturas betuminosas. Rio de Janeiro: Departamento Nacional de Estradas de Rodagem, 1997.

DI BENEDETTO, H.; OLARD, F.; SAUZÉAT, C.; DELAPORTE, B. **Linear Viscoelastic Behaviour of Bituminous Materials: from binders to mixes. Road Materials and Pavements Design**. Departement Génie Civil et Bâtiment, Ecole Nationale des TPE (ENTPE), 41p. 2004.

DI BENEDETTO, H.; CORTÉ, J. F. **Matériaux routiers**. Tome 2. 283p. 2005.

EDLER, A. C.; HATTINGH, M. M.; SERVAS, V. P.; MARAIS, C. P. **Use o aging tests do determine the efficacy of hydrated lime additions to asphalt in terarding its oxidative hardening, the association of asphalt paving technologists**. 1985.

ELSEIFI, M., AL-QADI, I., YOO, P. **Viscoelastic Modeling and Field Validation of Flexible Pavements**. Journal of Engineering Mechanics v. 132, 172-178. 2006.

EL BEZE, L. **Recyclage à chaud des agregats d'enrobes bitumineux: Identification de Traceurs D'Homogénéité du Melangé Entre Bitume Vieilli et Bitume Neuf d'Apport**. Thèse, 318. 2008.

EULA - European Lime Association. Hydrated lime: a proven additive for durable asphalt pavements. Critical literature review. Report to the European Lime Association /Asphalt Task Force. September, 2010

GALVEZ, J. B., e RODRIGUEZ, S. M. **World Solar Programme.** World Solar Programme, 245. 2001.

GUIMARÃES, J. E. P. **A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil,** Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1ª Edição, São Paulo. 1998.

GUIMARÃES, José Epitáfio Passos. **A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil.** 2ª ed. São Paulo: Pini, 2002.

GOUVEIA, F. P. **Efeito da Adição de Fíler Gesso nas Propriedades dos Ligantes Asfálticos e Concretos Asfálticos.** Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD-003 A/13. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 159p. 2013.

GRABOWSKI, W.; WILANOWICZ, J; SOBOL, T. **Structural and functional properties of mineral fillers modified with hydrated lime.** Proc. 6th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements and Technological Control (MAIREPAV6), Torino (Italy), paper 78, July 2009.

GUO, M.; Tan, Y.; Hou, Y.; Wang, L.; Wang, Y. **Improvement of evaluation indicator of interfacial interaction between asphalt binder and mineral fillers.** Constr. Build. Mater. 151, 236–245. 2017.

HOU, T., B. S. UNDERWOOD, KIM, Y. R. **Fatigue Performance prediction of North Carolina mixtures using the simplified viscoelastic continuum damage model.** In: Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 79, pp. 35-80, 2010.

HUANG, S. C., & ZENG, M. **Characterization of Aging Effect on Rheological Properties of Asphalt-Filler Systems.** International Journal Of Pavement, 213-223. 2007.

HUNTER, Robert N.; SELF, Andy; READ, John. **The Shell Bitumen Handbook.** 6ª ed., UK, 2015.

HVEEM, F. N., ZUBE, E., & SKOG, J. **Proposed New Tests and Specifications for Paving Grade Asphalt. Proceedings.** Association of Asphalt Paving Technologists. AAPT. 1963.

JOHANSSON, L. S. BRANTHAVER, J. F.; ROBERTSON, R. E. **A study of rheological properties of lime treated paving asphalts aged at 60°C in a pressure aging vessel.** Fuel Science Technology Int. 13(10), pp.1317-1343, 1995.

JUNG, T.; SUBRAMANIAN, R. V., **Scripta Met. Mater.** 28 (1993) 527.

KAVUSSI, A. e HICKS, R. G. **Properties of bituminous mixtures containing different fillers.** Proceedings of Asphalt Association of Paving Technologists. v. 66, p. 153–186. 1997.

KUBÁT, J; M. RIGDAHL; M. WELANDER M. **Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamicmechanical analysis.** J. Appl. Polym. Sci. 39 (7). 1527–1539. 1990. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1990.070390711>.

LAMAS, R. I. R. **Caracterização Petrográfica de agregados ígneos para betão.** Dissertação de Mestrado, 2012. 127 p. (Mestrado em geologia) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto - 2012.

LAMONTAGNE, J. **Viellissement des bitumes modifiés polymères a usage routier par simulations et techniques spectroscopiques.** Marseille. Tese (Doutor em Ciências) – Faculté des Sciences et Techniques de Marseille Saint-Jérôme – Université de Droit, d’Economie et des Sciences d’Aix-Marseille III. 2002.

LHOIST AMÉRICA LATINA. **Minerais e produtor de Cal.** Disponível em: https://www.lhoist.com/br_br/quer-saber-mais-sobre.

LITTLE, D. N.; EPPS, J. **The Benefits of Hydrated Lime in Hot Mix Asphalt.** Report for National Lime Association, 2001.

LIU, G.; ZHAO, Y.; ZHOU, J.; LI, J.; YANG, T.; ZHANG, J. **Applicability of evaluation indices for asphalt and filler interaction ability.** Constr. Build. Mater. 148, 599–609. 2017.

LU, X., & ISACSSON, U. **Effect of Ageing on Bitumen Chemistry and Rheology**. *Construction and Building Materials*, 16, 15-22. 2002.

MA, X.; KAN, J.; LIU, S.; TU, M.; WANG, D. **Investigation of the Effect of Filler on Cohesive Bond Strength of Asphalt Mastic Using Binder Bond Strength (BBS) Test**. *Surface Engineering and Mechanical Properties of Building Materials*. 2023.

MACIEL FILHO, C.L.; NUMMER A.V., **Introdução à Geologia de Engenharia** – Santa Maria: Editoraufsm, 2014.

MANGIAFICO, S. **Linear viscoelastic properties and fatigue of bituminous mixtures produced with Reclaimed Asphalt Pavement and corresponding binder blends**. Tese de Doutorado. l'École Nationale des Travaux Publics de l'État. 2014.

MILITKÝ, J; KOVACIC, V.; RUBNEROVÁ, J. *Eng. Fract. Mech.* **69** (2002) 1025.

MORAES, R. (2014). **Investigation of mineral filler effects on the aging process of asphalt mastics**. Thesis.

MORILHA JUNIOR, A. **Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MOTTA, L., & LEITE, L. **Efeito do Fíler nas Características Mecânicas das Misturas Asfálticas**. ANPET. 2000.

NORMANDO, L.C.; SILVEROL, A. C.; BORN, C. R.; LAU, A. M. P.; FREITAS, A. A. G.; ZORZAL, C. B.; SILVEIRA, S. M. B. **Mecânica das rochas** [recurso eletrônico],revisão técnica: Gênova Maria Pulz. – Porto Alegre : SAGAH, 2021.

NÚÑEZ, W. P. et al. **Produzindo Misturas Asfálticas de Elevado Desempenho com Emprego de Cal Hidratada**. In: 38a REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO - 12º ENCONTRO NACIONAL DE CONSERVAÇÃO RODOVIÁRIA - 38a RAPv / 12º ENACOR, 2007, Manaus-AM. Anais. 2007.

OLIVEIRA, A. M. dos S.; DE BRITO, A. N. S.; **Geologia de Engenharia**. São Paulo:

Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998.

OLARD, F, E DI BENEDETTO, H., **General “2S2P1D” Model and Relation Between the Linear Viscoelastic Behaviours of Bituminous Binders and Mixes**. Road Materials and Pavement Design, 4:2, 185-224, DOI: 10.1080/14680629.2003.9689946. 2003.

OLARD F.; DI BENEDETTO H.; ECKMANN B.; TRIQUIGNEAUX J.P. **Linear viscoelastic properties of bituminous binders and mixtures at low and intermediate temperatures**. International Journal of Road Materials and Pavement Design. 4(1):77- 107. 2004.

OLARD, F.; DI BENEDETTO, H.; DONY, A.; VANISCOTE, J. C.; **Properties of bituminous mixtures at low temperatures and relations with binder characteristics**. Materials and structure, Vol 38. p 121-126. Janeiro 2005.

PAGLIOSA, C. **Determinação experimental de propriedades viscoelásticas de material polimérico**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2004.

PALIERNE, J. F. **Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension**. Rheol. Acta 29 (3) 204–214, <http://dx.doi.org/10.1007/bf01331356>.1990.

PETERSEN, J. C.; PLANCHER, H. and HARNSBERGER, P. M. **Lime treatment of asphalt to reduce age hardening and improve flow properties**. Proc. Association Asphalt Paving Technologists 56, p.632-653, 1987.

PETERSEN, J. C., & HANSBERGER, P. M. **Asphalt Aging: Dual oxidation Mechanism and its Interrelationships with Asphalt Composition and Oxidative age Hardening**. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 47-55. 1998.

PLANCHER, H.; GREEN, E. L.;PETERSEN, J. C. **Reduction of oxidative hardening of asphalts by treatment with hydrated lime – a mechanistic study**. Proc. Association Asphalt Paving Technologists 45, pp.1-24, 1976.

POTSCH, C.; **Mineralogia e Geologia**, Ed. Livraria Francisco Alves, Rio de Janeiro. 1954.

REZA, P. M.; HADDOCK J. E. **Determination of voids in the mineral aggregate and aggregate skeleton characteristics of asphalt mixtures using a linear-mixture packing model.** *Constr. Build. Mater.* 188, 292–304. 2018.

QIN, Q., SCHABRON, J. F., BOYSEN, R. B., FARRAR, M. J. **Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging.** *Fuel*, 121, 86–94. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.040>

ROBERTSON, R. E. **Properties of Asphalt and their Relationship to Pavement Performance.** Strategic Highway Research Program: Report No. SHRP-A/UWP-91-510, National Research Council NA, NA. 1991.

SANTANA, H. **Considerações sobre os Nebulosos Conceitos e Definições de Fíler em Misturas Asfálticas.** Reunião Anual de Pavimentação - ABPv, 29. 1995.

SCHUSTER, S. L. **Estudo do comportamento à fadiga de misturas asfálticas aplicadas em campo por meio da teoria viscoelástica de dano contínuo.** 2018. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Civil) -Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2018

SILVA, J.P.S; **Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas.** Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Brasília-DF, 145f. Universidade de Brasília, 2011.

SMITH, B. J., & HESP, S. A. M. **Crack pinning in asphalt mastic and concrete: effect of rest periods and polymer modifiers on the fatigue life.** In Proceedings of the 2nd Eurasphalt and Eurobitume Congress, Volume 2 (pp. 539-546). Breukelen: Foundation Eurasphalt, 2000.

SIRIN, O., PAUL, D. K., KHAN, M. S., KASSEM, E., DARABI, M. K. **Effect of Aging on Viscoelastic Properties of Asphalt Mixtures.** *Journal of Transportation Engineering, Part B: Pavements*, 145(4). 2019. <https://doi.org/10.1061/jpeodx.0000137>

STRAUBE, E.; KRASS, K.: **Straßenbau und Straßenerhaltung.** Ein Handbuch für Studium und Praxis. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2005

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (orgs.). **Decifrando a Terra.** Ed. Oficina de Textos, São Paulo.557p. 2003.

VENDRUSCULO, J. I., VESTENA, P. M., DE OLIVEIRA, A. A., ALMEIDA Jr, P. O. B., SCHUSTER, S. L., SPECHT, L. P. **Comparação de rigidez de misturas asfálticas utilizando módulo resiliência e módulo dinâmico**. X Seminário de Engenharia Geotecnia do Rio Grande do Sul, GeoRS. Santa Maria. 2019.

WANG, D.; WANG, L.; GU, X. **Effect of Basalt Fiber on the Asphalt Binder and Mastic at Low Temperature**. Journal of Materials in Civil Engineering. 2023.

WITCZAK, M. W.; KALOUSH, K.; PELLINEN, T. **Simple performance test for superpave mix design**. NCHRP Report 465. National Research Council, Transportation Research Board. Washington, D.C, 2002.

WHITEOAK, D. **Bitumen Handbook**. Inglaterra. 1990.

ZIEGEL, K. D; ROMANOV, A. **Modulus reinforcement in elastomer composites**. I.Inorganic fillers, J. Appl. Polym. Sci. 1119–1131, <http://dx.doi.org/10.1002/app.1973.070170410>. 1973.

APÊNDICES

Apêndice A - Tabela dos Shift Factors

Ligantes / Mástiques	Shift aT					
	15	25	35	45	55	65
Ligante VIRGEM	2,30E+01	1,00E+00	5,80E-02	4,31E-03	3,98E-04	4,46E-05
Ligante RTFOT	2,95E+01	1,00E+00	5,96E-02	5,48E-03	7,08E-04	1,20E-04
Ligante PAV	4,64E+01	1,00E+00	4,86E-02	4,22E-03	5,62E-04	1,04E-04
Ligante SUNTEST	2,51E+01	1,00E+00	6,22E-02	5,53E-03	6,61E-04	1,01E-04
Ligante RTFOT + PAV	3,76E+01	1,00E+00	4,88E-02	3,80E-03	4,27E-04	6,42E-05
Ligante RTFOT + SUNTEST	2,63E+01	1,00E+00	6,11E-02	5,45E-03	6,61E-04	1,03E-04
Ligante PAV + SUNTEST	2,30E+01	1,00E+00	5,80E-02	4,31E-03	3,98E-04	4,46E-05
Ligante RTFOT + PAV + SUNTEST	2,53E+01	1,00E+00	5,45E-02	3,90E-03	3,55E-04	3,97E-05
M. Basalto VIRGEM	2,26E+01	1,00E+00	6,38E-02	5,51E-03	6,16E-04	8,56E-05
M. Basalto RTFOT	2,43E+01	1,00E+00	5,62E-02	4,13E-03	3,83E-04	4,34E-05
M. Basalto PAV	2,93E+01	1,00E+00	4,83E-02	3,14E-03	2,63E-04	2,75E-05
M. Basalto SUNTEST	4,55E+01	1,00E+00	4,27E-02	3,02E-03	3,16E-04	4,52E-05
M. Basalto RTFOT + PAV	5,01E+01	1,00E+00	3,98E-02	2,67E-03	2,69E-04	3,74E-05
M. Basalto RTFOT + SUNTEST	4,14E+01	1,00E+00	4,59E-02	3,44E-03	3,78E-04	5,62E-05
M. Basalto PAV + SUNTEST	2,81E+01	1,00E+00	4,59E-02	2,64E-03	1,86E-04	1,58E-05
M. Basalto RTFOT + PAV + SUNTEST	2,61E+01	1,00E+00	5,04E-02	3,24E-03	2,57E-04	2,47E-05
M. Mármore VIRGEM	2,40E+01	1,00E+00	6,99E-02	7,30E-03	1,05E-03	1,94E-04
M. Mármore RTFOT	6,58E+01	1,00E+00	4,01E-02	3,15E-03	3,98E-04	7,19E-05
M. Mármore PAV	2,60E+01	1,00E+00	4,91E-02	3,01E-03	2,24E-04	1,99E-05
M. Mármore SUNTEST	2,63E+01	1,00E+00	5,16E-02	3,48E-03	2,95E-04	3,07E-05
M. Mármore RTFOT + PAV	4,52E+01	1,00E+00	4,27E-02	3,01E-03	3,14E-04	4,47E-05
M. Mármore RTFOT + SUNTEST	3,31E+01	1,00E+00	5,01E-02	3,76E-03	3,92E-04	5,34E-05

M. Mármore PAV + SUNTEST	4,59E+01	1,00E+00	3,98E-02	2,54E-03	2,35E-04	2,95E-05
M. Mármore RTFOT + PAV + SUNTEST	2,66E+01	1,00E+00	4,70E-02	2,70E-03	1,86E-04	1,51E-05
M. Cal Dolomítica VIRGEM	2,59E+01	1,00E+00	5,39E-02	3,87E-03	3,55E-04	4,03E-05
M. Cal Dolomítica RTFOT	3,18E+01	1,00E+00	4,46E-02	2,68E-03	2,09E-04	2,04E-05
M. Cal Dolomítica PAV	9,52E+01	1,00E+00	2,95E-02	1,79E-03	1,81E-04	2,71E-05
M. Cal Dolomítica SUNTEST	5,04E+01	1,00E+00	3,89E-02	2,53E-03	2,45E-04	3,28E-05
M. Cal Dolomítica RTFOT + PAV	2,74E+01	1,00E+00	4,70E-02	2,77E-03	2,00E-04	1,72E-05
M. Cal Dolomítica RTFOT + SUNTEST	3,93E+01	1,00E+00	4,38E-02	2,95E-03	2,82E-04	3,58E-05
M. Cal Dolomítica PAV + SUNTEST	2,54E+01	1,00E+00	4,69E-02	2,59E-03	1,66E-04	1,22E-05
M. Cal Dolomítica RTFOT + PAV + SUNTEST	3,16E+01	1,00E+00	4,27E-02	2,37E-03	1,66E-04	1,42E-05
M. Cal Calcítica VIRGEM	2,66E+01	1,00E+00	5,34E-02	3,83E-03	3,55E-04	4,09E-05
M. Cal Calcítica RTFOT	3,37E+01	1,00E+00	4,26E-02	2,47E-03	1,86E-04	1,77E-05
M. Cal Calcítica PAV	3,11E+01	1,00E+00	4,46E-02	2,64E-03	2,00E-04	1,87E-05
M. Cal Calcítica SUNTEST	5,66E+01	1,00E+00	3,58E-02	2,20E-03	2,04E-04	2,64E-05
M. Cal Calcítica RTFOT + PAV	5,20E+01	1,00E+00	3,55E-02	2,03E-03	1,71E-04	1,97E-05
M. Cal Calcítica RTFOT + SUNTEST	4,26E+01	1,00E+00	4,26E-02	2,88E-03	2,82E-04	3,71E-05
M. Cal Calcítica PAV + SUNTEST	2,62E+01	1,00E+00	4,69E-02	2,65E-03	1,78E-04	1,39E-05
M. Cal Calcítica RTFOT + PAV + SUNTEST	4,16E+01	1,00E+00	3,98E-02	2,38E-03	2,00E-04	2,21E-05
