

ENVELHECIMENTO A CURTO E LONGO PRAZOS DE ASFALTOS-BORRACHA COMPOSTOS COM RESÍDUO DE ÓLEO DE XISTO E ÁCIDO POLIFOSFÓRICO

Adalberto Leandro Faxina

Thais Pamplona

Glauco Tulio Pessa Fabbri

Departamento de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos dos envelhecimentos a curto e a longo prazos sobre o comportamento reológico de ligantes asfalto-borracha modificados com resíduo de óleo de xisto e ácido polifosfórico (PPA). A borracha melhora a resistência ao envelhecimento, devido ao negro de fumo usado na sua composição, porém os óleos extensores a prejudicam. O PPA tem efeitos positivos sobre as propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com polímeros. Resta avaliar os efeitos deste ácido sobre a resistência ao envelhecimento dos asfaltos-borracha com óleo extensor. O CAP-borracha-óleo-PPA-1 (71-18-10-1: proporções na ordem dos componentes), o CAP-borracha-óleo-PPA-2 (85,5-9-5-0,5) e o CAP-borracha-óleo (72-18-10-0) são mais sensíveis ao envelhecimento. O CAP-borracha (82-18-0-0) e o CAP-borracha-PPA (81-18-0-1) são as menos sensíveis. Os maiores enrijecimentos estão associados à presença do resíduo de óleo de xisto. Embora seja um agente endurecedor do ligante asfáltico, o PPA não afeta expressivamente o enrijecimento provocado pelo envelhecimento.

ABSTRACT

This research aims at evaluating the effects of short- and long-term aging on the rheological behavior of asphalt-rubber binders modified with shale-oil residue and polyphosphoric acid (PPA). Crumb rubber improves the aging resistance, due to carbon black used in its composition, but extender oils reduce it. PPA shows positive effects on the rheological properties of polymer modified asphalt binders. The effects of PPA on the aging resistance of asphalt-rubber binders modified with extender oil must be studied. The asphalt-rubber-oil-PPA-1 (71-18-10-1: proportions following the component order), the asphalt-rubber-oil-PPA-2 (85.5-9-5-0.5) and the asphalt-rubber-oil (72-18-10-0) are the most sensitive to aging and both the asphalt-rubber (82-18-0-0) and the asphalt-rubber-PPA (81-18-0-1) are the less sensitive. The higher stiffness increases are associated with the use of shale-oil residue. Despite that the PPA acts as a hardening agent, it does not affect expressively the increase of stiffness due to aging.

1. INTRODUÇÃO

O envelhecimento de ligantes asfálticos é um fenômeno que combina os efeitos da volatilização de suas frações mais leves e de reações químicas de seus componentes com oxigênio. Durante as operações de usinagem e compactação, o ligante asfáltico envelhece por volatilização e por oxidação. Durante a vida de serviço, a oxidação é considerada o principal mecanismo de envelhecimento, induzido pela exposição ao ar e a radiação solar (Button *et al.*, 1993; Anderson *et al.*, 1994; Huh e Robertson, 1996; Abbas *et al.*, 2002).

Com o envelhecimento, os ligantes asfálticos se tornam mais rígidos nas temperaturas de ocorrência de deformação permanente e de trincas por fadiga, apresentando maiores valores de módulo complexo (G^*), além de mais quebradiços a baixas temperaturas e menos adesivos (Garrick, 1995; Abbas *et al.*, 2002). Mesmo assim, o envelhecimento não é absolutamente prejudicial: ligantes asfálticos mais duros são mais resistentes à deformação permanente, no entanto, sob temperaturas intermediárias e baixas, materiais mais duros se tornam mais suscetíveis ao trincamento por fadiga e de origem térmica (Anderson *et al.*, 1994). Por outro lado, o envelhecimento aumenta ligeiramente a elasticidade do ligante asfáltico, o que favorece suas resistências à deformação permanente, à fadiga e ao trincamento térmico.

No caso dos asfaltos-borracha, a borracha pode melhorar a resistência ao envelhecimento, devido ao negro de fumo empregado na sua composição. Por outro lado, a adição de óleos

extensores, usados para melhorar a trabalhabilidade, prejudica a resistência ao envelhecimento. Embora sejam poucos os estudos da aplicação de PPA na formulação de ligantes asfalto-borracha (Faxina e Salomon, 2010; Faxina e Fabbri, 2010), este ácido tem apresentado efeitos positivos sobre as propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados com polímeros. Resta saber então quais os efeitos do ácido polifosfórico sobre a resistência ao envelhecimento de asfaltos-borracha compostos com óleo extensor. Neste estudo, foram monitorados o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) de cinco ligantes asfalto-borracha modificados com resíduo de óleo de xisto e ácido polifosfórico. As amostras foram avaliadas nas condições virgem, envelhecida a curto prazo (RTFOT) e envelhecida a longo prazo (PAV).

2. MATERIAIS EMPREGADOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na produção dos ligantes asfalto-borracha, foram utilizados (1) um CAP 50/70, de natureza predominantemente aromática, proveniente da Reduc-Petrobras; (2) a borracha de pneu moída, fornecida pela empresa Ecija Comércio Exportação e Importação de Produtos Ltda, sendo resultado de processo de trituração de bandas de rodagem de pneus de veículos de passeio; (3) o resíduo de óleo de xisto, tipo AR-5 conforme especificação ASTM D 4552-04, oriundo do resíduo de vácuo de óleo de xisto e fornecido pela SIX-Petrobras; e (4) um ácido polifosfórico, de designação comercial Innovalt E-200, fornecido pela Innophos Inc. As formulações foram preparadas em um misturador Silverson L4RT. Na Tabela 1 estão listados as formulações dos asfaltos-borracha e suas respectivas variáveis de processamento.

Tabela 1: Composição e condições de processamento dos ligantes asfaltos-borracha

designação	composição (em massa, %)				condições de processamento		
	asfalto	borracha	óleo	PPA	temperatura (°C)	tempo (min)	rotação (rpm)
CAP-borracha	82	18	0	0	180	90	4.000
CAP-borracha-PPA	81	18	0	1	180	90, ppa aos 60	4.000
CAP-borracha-óleo	72	18	10	0	180	90	4.000
CAP-borracha-óleo-PPA-1	71	18	10	1	180	90, ppa aos 60	4.000
CAP-borracha-óleo-PPA-2	85,5	9	5	0,5	180	90, ppa aos 60	4.000

O reômetro empregado no monitoramento de G^* e de δ em função da temperatura e da frequência de carregamento foi o AR-2000ex da TA Instruments do Laboratório de Estradas do Departamento de Transportes da EESC-USP. As amostras foram testadas em regime oscilatório de cisalhamento empregando geometria de placas paralelas. O procedimento usado para a composição das curvas-mestre foi: (1) submeter uma amostra à varredura de tensão, nas temperaturas de 52, 64, 76 e 88°C, na frequência de 10 rad/s, a fim de determinar a tensão que solicita o material, em cada temperatura, na faixa de viscoelasticidade linear; (2) submeter outra amostra à varredura de tensão, a 40, 28, 16 e 4°C, a 10 rad/s; (3) submeter uma amostra à varredura de frequência, entre 0,1 e 100 rad/s, a 52, 64, 76 e 88°C, nas tensões obtidas em (1); (4) submeter outra amostra à varredura de frequência, entre 0,1 e 100 rad/s, a 40, 28, 16 e 4°C, nas tensões obtidas em (2); e (5) compor a curva-mestre, na temperatura de referência de 25°C.

O envelhecimento das amostras a curto prazo foi realizado na estufa de filme fino rotativo (RTFO), conforme método ASTM D 2872-97. O equipamento utilizado é RTFO Matest. Este envelhecimento se dá pela exposição de uma película fina de ligante asfáltico, com massa de $35 \pm 0,5$ g, em frasco padronizado, a um jato de ar com vazão de 4.000 ± 200 ml/min, por

85 min, a $163 \pm 0,5$ °C. Paralelamente ao envelhecimento, foi realizado o ensaio de balanço de massa, sob prescrição da referida norma. Na sequência, o resíduo dos frascos foi coletado e homogeneizado. O condicionamento das amostras a longo prazo foi feito por meio do ensaio em vazo pressurizado para envelhecimento (PAV), segundo a norma ASTM D 6521-03a. A estufa PAV empregada foi a da marca Prentex modelo 9300. O envelhecimento a longo prazo é realizado por meio da exposição do resíduo do RTFOT, acondicionado em pratos metálicos preenchidos com $50 \pm 0,5$ g, a uma pressão de $2,1 \pm 0,1$ MPa, sob temperatura de $100 \pm 0,5$ °C, durante o período de $20 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$. Em seguida, o resíduo foi coletado e acondicionado em estufa a vácuo, à 170 ± 5 °C e pressão de $15 \pm 2,5$ kPa, durante 30 ± 10 min.

3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

As Figuras de 1 a 5 apresentam as curvas-mestre de G^* , respectivamente, para o CAP-borracha, o CAP-borracha-ppa, o CAP-borracha-óleo, o CAP-borracha-óleo-ppa-1 e o CAP-borracha-óleo-ppa-2, nas condições virgem, RTFOT e PAV, a 25°C. Em relação ao ângulo de fase, os materiais dão sinais de não atenderem plenamente o princípio de superposição tempo-temperatura, o que se verificou pelo ajuste ruim das curvas-mestre de delta para o CAP-borracha, o CAP-borracha-ppa, o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1. Por esta razão, estas curvas foram omitidas. As curvas-mestre de delta do CAP-borracha-óleo-ppa-2 nas condições virgem, RTFOT e PAV estão bem-ajustadas e são apresentadas na Figuras 6.

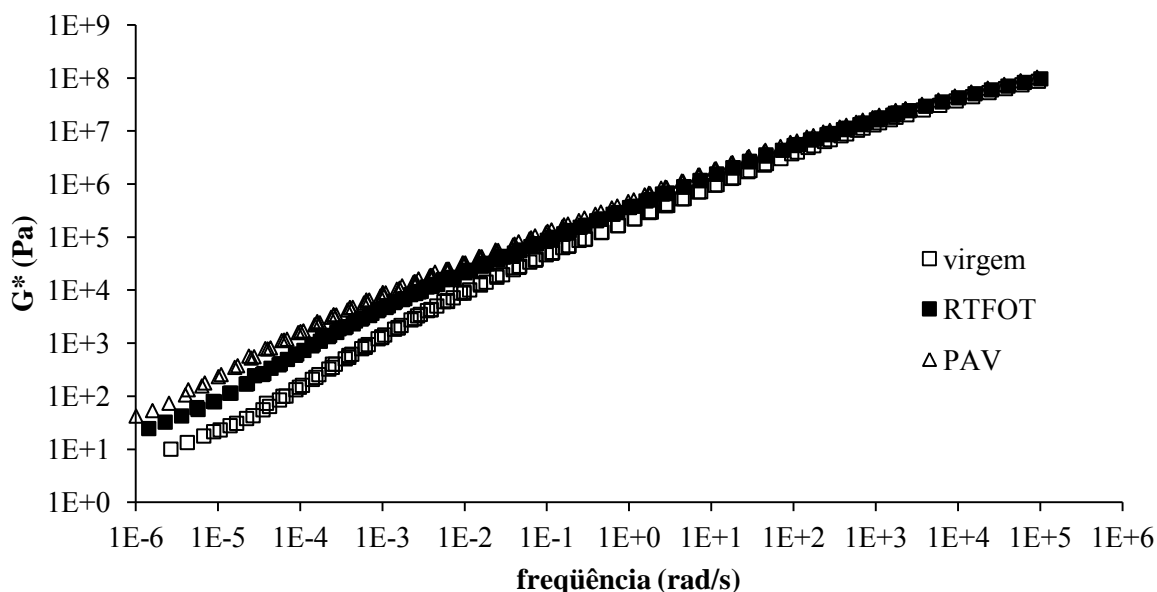


Figura 1: Curvas-mestre de G^* do CAP-borracha

O asfalto-borracha sem aditivos tem comportamento reológico típico (Figura 1), caracterizado pelo aumento da rigidez nas temperaturas altas (frequências baixas) e redução da rigidez nas temperaturas baixas (frequências altas), quando comparado ao perfil reológico do ligante asfáltico de base. Tal efeito é interessante do ponto de vista reológico, já que a borracha, por ser termicamente mais estável que o ligante asfáltico, preserva sua rigidez nas temperaturas em que o CAP amolece, enrijecendo o ligante asfáltico modificado, além de preservar seu módulo mesmo sob temperaturas baixas, o que torna o ligante asfáltico modificado menos quebradiço e mais propenso ao fluxo viscoso, retardando a formação de trincamentos térmicos. A presença de outros aditivos na formulação básica do ligante asfalto-borracha, por sua vez, promove alterações expressivas nas respostas reológicas dos produtos modificados.

Tais aditivações merecem ser investigadas, já que podem ter algum efeito positivo, por exemplo, sobre a trabalhabilidade do asfalto-borracha e sobre sua resistência aos envelhecimentos a curto e a longo prazos. As altas viscosidades obtidas pela adição de concentrações altas de borracha moída ainda representam uma questão crítica do processo construtivo da camada asfáltica e o uso de aditivos pode contornar, de maneira satisfatória, esta que é a principal limitação ao emprego deste tipo de ligante asfáltico modificado. Resta saber se tais aditivações têm alguma influência, seja positiva ou negativa, sobre a resistência do ligante asfalto-borracha aos envelhecimentos a curto e a longo prazos.

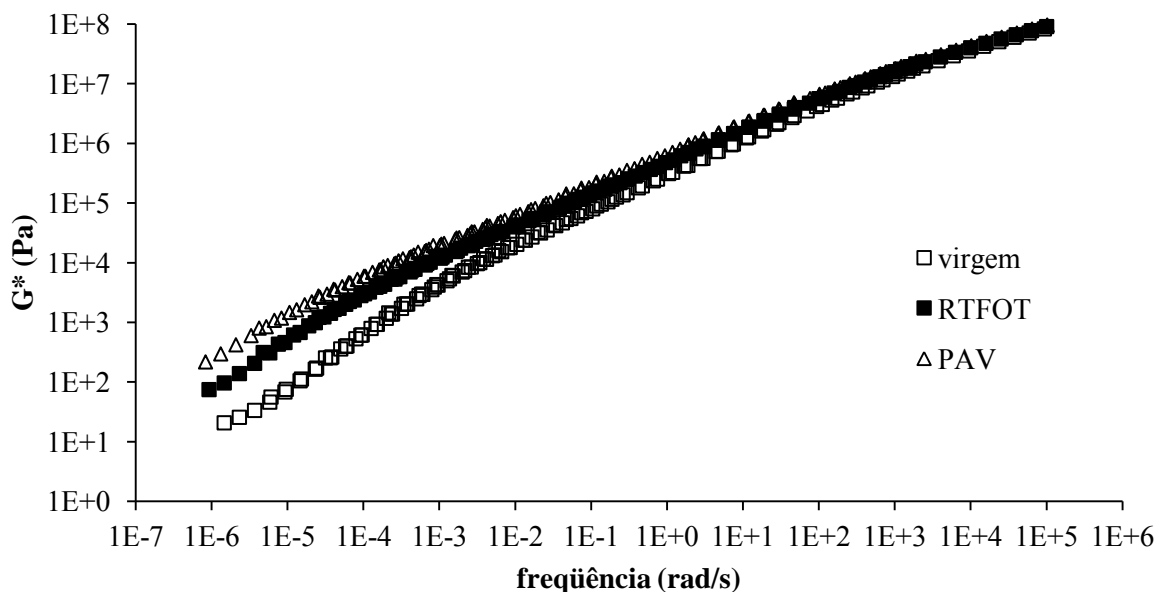


Figura 2: Curvas-mestre de G^* do CAP-borracha-PPA

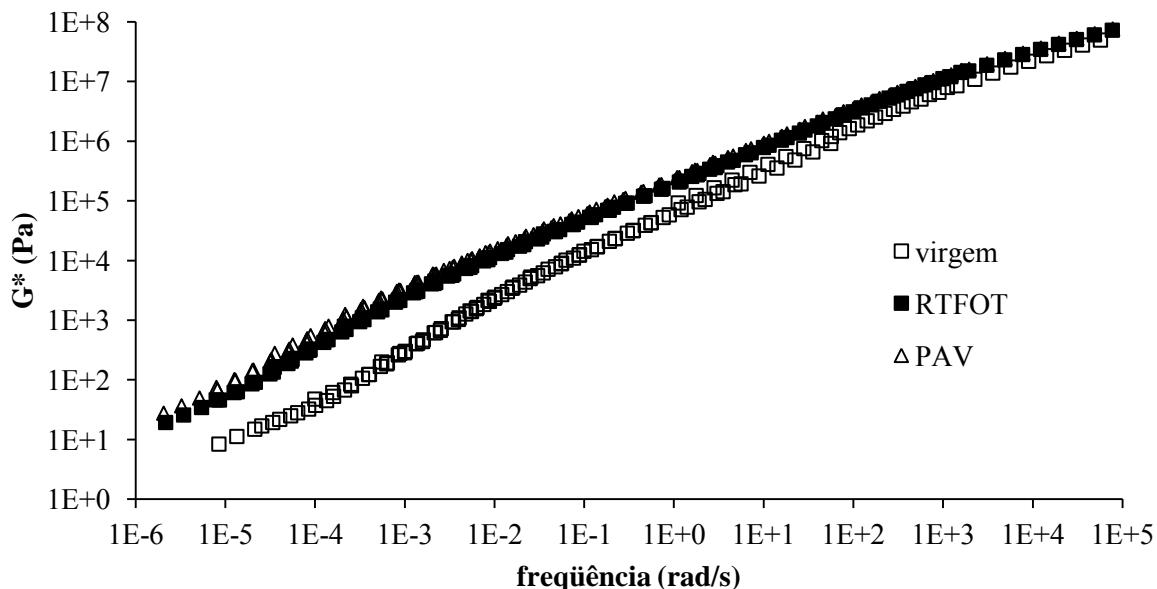


Figura 3: Curvas-mestre de G^* do CAP-borracha-óleo

As Figuras de 1 a 5 retratam o comportamento reológico típico de ligantes asfálticos: os valores de G^* aumentam com a frequência de carregamento, destacando o enrijecimento dos

materiais com a redução do tempo de aplicação de carga ou da temperatura. Embora apresentem comportamento geral semelhante, os ligantes asfalto-borracha detêm peculiaridades herdadas das diferentes naturezas reológicas dos modificadores incorporados e por isso apresentam diferentes perfis reológicos após os envelhecimentos a curto e a longo prazos. Os efeitos dos envelhecimentos são destacados ao se compararem as curvas-mestre dos ligantes asfalto-borracha envelhecidos com as dos materiais virgens.

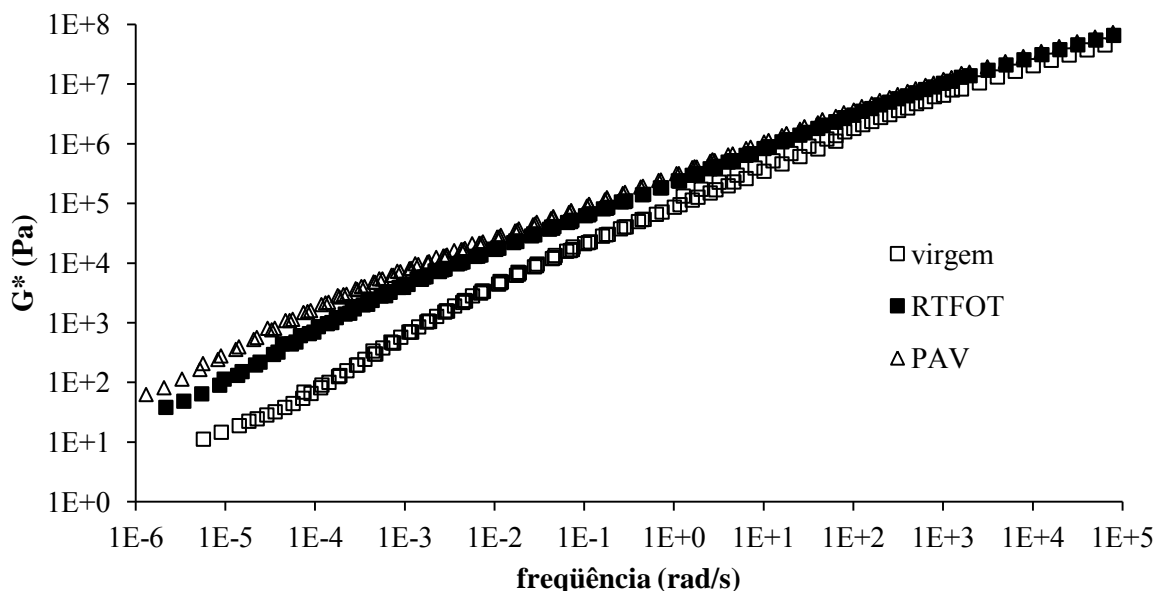


Figura 4: Curvas-mestre de G^* do CAP-borracha-óleo-PPA-1

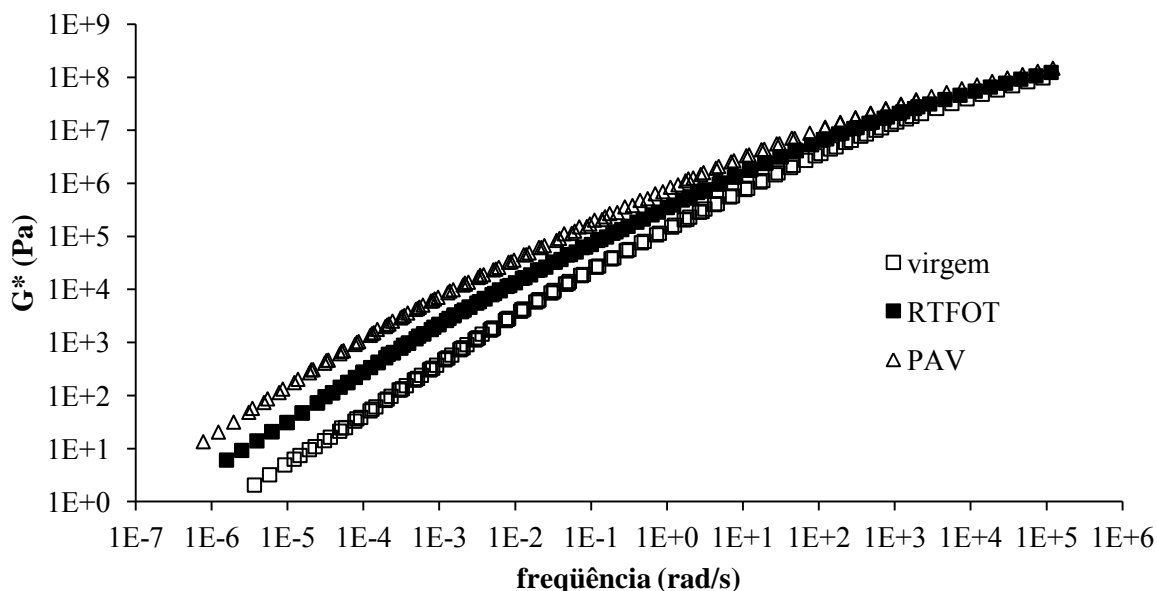


Figura 5: Curvas-mestre de G^* do CAP-borracha-óleo-PPA-2

Como se observa nas Figuras de 1 a 5, a variação relativa dos valores de G^* , provocada pelos envelhecimentos a curto e a longo prazos, é gradativamente decrescente com o aumento da frequência de carregamento. Isto indica que o efeito enrijecedor devido aos envelhecimentos não se mantém ao longo de todo o espectro de temperaturas (ou de frequências). Nas

freqüências altas (correspondentes a temperaturas baixas), o efeito do envelhecimento sobre a rigidez é inexpressivo para todas as amostras, o que se reflete em um também inexpressivo efeito sobre a resistência ao trincamento de origem térmica. Na maioria dos casos, tal efeito enrijecedor é mais facilmente percebido nas freqüências baixas (correspondentes a temperaturas altas), em que se vê um aumento expressivo de G^* das amostras envelhecidas a curto prazo e um aumento menos expressivo de G^* das amostras envelhecidas a longo prazo.

Em linhas gerais, as amostras analisadas enrijeceram mais por conta do envelhecimento a curto prazo que do envelhecimento a longo prazo, sendo o CAP-borracha-óleo o exemplo mais marcante. O CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1, por apresentarem uma proporção alta de resíduo de óleo de xisto, apresentam enrijecimento substancialmente maior devido ao envelhecimento a curto prazo, quando comparadas com o CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa. O primeiro par de amostras é claramente mais sensível ao envelhecimento a curto prazo que o segundo par. Já no caso do CAP-borracha-óleo-ppa-2, o enrijecimento devido ao envelhecimento a curto prazo é comparável ao devido ao envelhecimento a longo prazo, mas há que se levar em conta as menores proporções dos modificadores presentes nesta formulação.

Do ponto de vista de suscetibilidade à freqüência, ou de suscetibilidade térmica como sua equivalente, quanto mais inclinada a curva, em relação à abscissa, maior a variação de G^* com a freqüência e maior a suscetibilidade do material à freqüência. Os ligantes asfalto-borracha, por natureza, apresentam menor suscetibilidade térmica, em virtude da maior estabilidade térmica da borracha. Em linhas gerais, o envelhecimento reduz a suscetibilidade térmica das amostras. O CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa, em virtude da ausência do resíduo de óleo de xisto, são amostras por natureza mais estáveis termicamente e por isso apresentam um menor incremento de resistência térmica. Já os asfaltos-borracha compostos com resíduo de óleo de xisto, em função da presença do óleo, são por natureza termicamente mais sensíveis e, por esta razão, sofrem uma redução mais acentuada da suscetibilidade térmica após envelhecidos. Do ponto de vista de suscetibilidade térmica, as amostras sem óleo são mais estáveis, porém o envelhecimento beneficia substancialmente os asfaltos-borracha compostos com óleo.

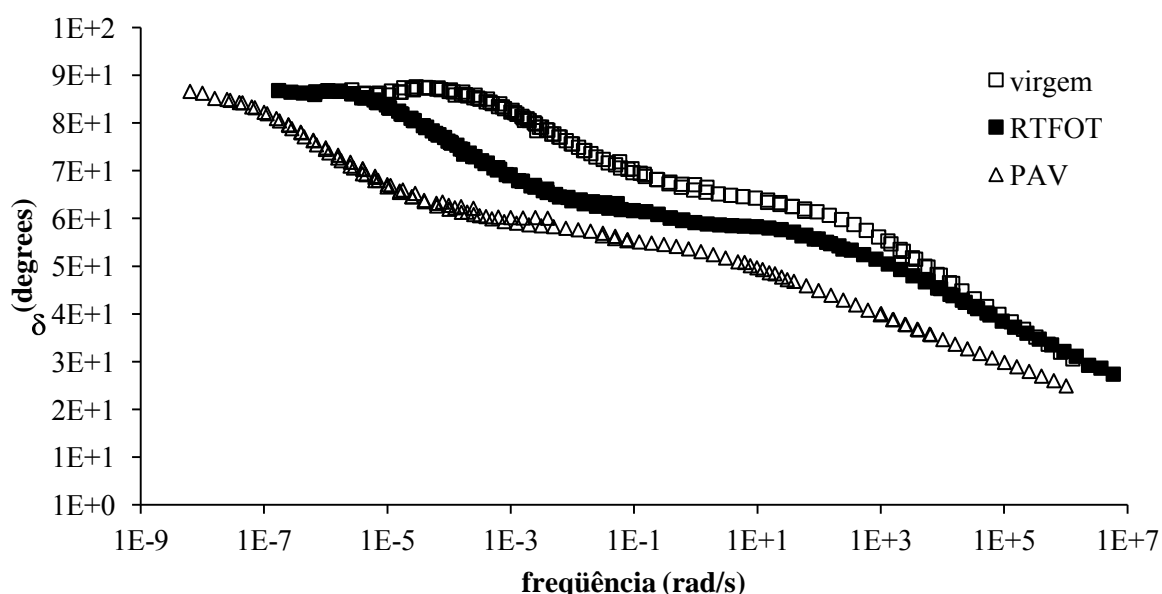


Figura 6: Curvas-mestre de δ do CAP-borracha-óleo-PPA-2

A Figura 6 mostra que o envelhecimento favorece o aumento da elasticidade, com a redução dos valores do ângulo de fase ao longo do espectro de frequências. Tal fato é vantajoso em termos de durabilidade da camada asfáltica, já que maior elasticidade favorece tanto a resistência à deformação permanente quanto à fadiga e ao trincamento térmico. Dado o alto grau de modificação devido especialmente à incorporação da borracha moída, verifica-se um desvio em relação ao princípio de superposição tempo-temperatura, que leva ao ajuste ruim das curvas-mestre de delta das formulações com maior concentração de borracha. Os efeitos dos envelhecimentos a curto e a longo prazos são mais nítidos para o CAP-borracha-óleo-ppa-2, em que as proporções de borracha são menores que das outras formulações.

A Tabela 2 mostra as variações de G^* dos asfaltos-borracha envelhecidos, comparativamente aos asfaltos-borracha na condição virgem, em função da frequência de carregamento, a 25°C. A variação de G^* é expressa em termos de quantas vezes G^* aumentou ou diminuiu por conta do envelhecimento, em relação aos valores de rigidez do asfalto-borracha virgem. Valores acima de 1,0 indicam enrijecimento em relação ao asfalto-borracha virgem e valores inferiores a 1,0 indicam que o ligante asfáltico envelhecido é menos rígido que o virgem. Na linha “virgem” estão indicados os valores originais e nas linhas “RTFOT” e “PAV” estão as relações.

Tabela 2: Variações dos valores de G^* , a 25°C

frequência	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4
CAP-borracha										
virgem (Pa)	22,3	149,0	1328	8806	$4,64 \cdot 10^4$	$1,98 \cdot 10^5$	$8,72 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^7$	$3,73 \cdot 10^7$
RTFOT	3,8	4,5	3,4	2,4	1,8	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1
PAV	10,3	10,9	6,5	3,7	2,6	2,4	2,0	1,6	1,4	1,3
CAP-borracha-ppa										
virgem (Pa)	77,2	632,7	4277	$1,96 \cdot 10^4$	$7,76 \cdot 10^4$	$3,00 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^6$	$4,26 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^7$	$3,61 \cdot 10^7$
RTFOT	6,4	4,6	2,9	2,1	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1
PAV	17,8	9,2	4,5	3,0	2,4	2,1	1,8	1,5	1,3	1,2
CAP-borracha-óleo										
virgem (Pa)	10,0	40,0	337	2582	$1,49 \cdot 10^4$	$8,67 \cdot 10^4$	$4,02 \cdot 10^5$	$1,89 \cdot 10^6$	$7,98 \cdot 10^6$	$2,41 \cdot 10^7$
RTFOT	5,1	8,8	7,0	4,6	3,3	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3
PAV	8,1	14,5	10,0	5,8	3,9	2,7	2,3	1,8	1,5	1,4
CAP-borracha-óleo-ppa-1										
virgem (Pa)	15,3	71,1	627	4080	$2,10 \cdot 10^4$	$8,53 \cdot 10^4$	$3,48 \cdot 10^5$	$1,78 \cdot 10^6$	$6,47 \cdot 10^6$	$2,01 \cdot 10^7$
RTFOT	7,5	10,3	6,6	4,2	2,9	2,6	2,4	1,7	1,6	1,4
PAV	19,8	25,0	12,2	6,4	4,1	3,5	3,0	2,0	1,8	1,6
CAP-borracha-óleo-ppa-2										
virgem (Pa)	5,2	41,5	399	3345	$2,31 \cdot 10^4$	$1,34 \cdot 10^5$	$7,25 \cdot 10^5$	$3,50 \cdot 10^6$	$1,37 \cdot 10^7$	$4,08 \cdot 10^7$
RTFOT	5,9	6,7	5,5	3,9	3,0	2,6	2,1	1,7	1,4	1,3
PAV	56,8	42,0	18,9	7,8	3,7	2,2	1,5	1,0	0,9	0,8

A variação de G^* devida ao envelhecimento em diferentes frequências a 25°C é apresentada na Tabela 2. O efeito do envelhecimento se dilui com o aumento da frequência, sendo necessário comparar os aumentos de G^* nas frequências mais baixas. Em termos de envelhecimento a

curto prazo, o CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa apresentam menores aumentos de G^* (em torno de 4,5 vezes a 10^{-4} rad/s por exemplo). Os maiores aumentos são verificados para o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1: entre 9 e 10 vezes a 10^{-4} rad/s. O CAP-borracha-óleo-ppa-1 apresenta enrijecimento ligeiramente menor que os dois últimos, ao redor de 7 vezes nesta mesma frequência. Após o envelhecimento a longo prazo, o CAP-borracha, o CAP-borracha-ppa e o CAP-borracha-óleo apresentam menores aumentos de G^* , ao redor de 10 vezes nas frequências mais baixas, seguido pelo CAP-borracha-óleo-ppa-1 (ao redor de 20 vezes) e pelo CAP-borracha-óleo-ppa-2 (ao redor de 50 vezes). Em geral, as formulações contendo resíduo de óleo de xisto se mostraram as mais sensíveis ao envelhecimento.

Dado o péssimo ajuste das curvas-mestre de delta para o CAP-borracha, o CAP-borracha-ppa, o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1, uma análise similar à realizada com os dados da Tabela 2 se torna inviável. A Tabela 3 então apresenta a redução de δ apenas para o CAP-borracha-óleo-ppa-2, envelhecido a curto e a longo prazos, em relação ao seu equivalente virgem, em função da frequência de carregamento, a 25°C. A variação de δ é expressa em termos de quantos graus diminuíram em função do envelhecimento, em relação aos valores de delta do asfalto-borracha virgem. Os valores negativos indicam que o asfalto-borracha envelhecido é mais elástico que o virgem. Na linha “virgem” estão indicados os valores originais e nas linhas “RTFOT” e “PAV” estão as relações. O envelhecimento reduz expressivamente os valores de delta, chegando a 13 graus no caso do envelhecimento a curto prazo e a 24 graus para o envelhecimento a longo prazo.

Tabela 3: Diminuição dos valores de δ do CAP-borracha-óleo-ppa-2, a 25°C

frequência	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
virgem	87,0	87,6	83,4	76,6	70,6	68,0	65,2	62,3	57,0	48,8	40,4	32,5
RTFOT	-2,4	-10,5	-13,2	-11,9	-8,0	-7,8	-5,9	-5,7	-4,8	-2,7	-1,0	0,5
PAV	-19,1	-24,3	-22,2	-17,8	-14,2	-13,6	-14,5	-16,4	-16,0	-13,1	-9,5	-6,5

As Tabelas de 4 a 8 mostram quantas vezes os valores de G^* dos asfaltos-borracha envelhecidos a curto e a longo prazos aumentaram ou diminuíram em relação ao seu equivalente virgem, quantos graus o ângulo de fase aumentou ou diminuiu e quantas vezes os valores de $G^*/\sin\delta$ e de $G^*.\sin\delta$ dos materiais envelhecidos aumentaram ou diminuíram ao seu equivalente virgem, a 10,0 rad/s. Valores de relação de rigidez inferiores a 1 indicam que houve redução da rigidez e valores superiores indicam que houve enrijecimento dos materiais envelhecidos em relação ao virgem. Valores positivos de delta indicam que os materiais envelhecidos são menos elásticos que o seu equivalente virgem e valores negativos indicam que os materiais envelhecidos são mais elásticos que o seu equivalente virgem. Na linha “virgem” estão indicados os valores originais e nas linhas “RTFOT” e “PAV” estão as relações.

As Tabelas de 4 a 8, em linhas gerais, mostram que o endurecimento provocado pelos envelhecimentos a curto e a longo prazos em termos de G^* é gradativamente crescente com a frequência de carregamento, variando desde 1,1 a 3,7 vezes para as amostras RTFOT e de 1,2 a 6,6 vezes para as amostras PAV. A amostra mais sensível ao envelhecimento em termos de G^* é o CAP-borracha-óleo-ppa-1: nas temperaturas mais baixas, sua rigidez aumenta de 1,6 e 1,8 vezes, devido aos envelhecimentos a curto e a longo prazos, respectivamente, e nas temperaturas mais altas, o enrijecimento sofrido é de 3,7 e 5,7 vezes. A amostra menos sensível ao envelhecimento é o CAP-borracha: nas temperaturas mais baixas, sua rigidez aumenta de 1,1

e 1,2 vezes, devido aos envelhecimentos a curto e a longo prazos, respectivamente, e nas temperaturas mais altas, o enrijecimento sofrido é de 2,4 e 4,1 vezes. As amostras CAP-borracha-ppa e CAP-borracha-óleo-ppa-2 também demonstraram maior sensibilidade ao envelhecimento a longo prazo nas temperaturas mais altas: enrijeceram 5,7 e 6,0 vezes, respectivamente.

Tabela 4: Variações de G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ para o CAP-borracha, a 10 rad/s

amostras	temperatura (°C)							
	4	16	28	40	52	64	76	88
G^* [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (Pa)	36.728	5.245	528,0	89,8	17,4	4,3	1,20	0,40
RTFOT	1,1	1,3	1,6	1,7	1,8	2,1	2,4	2,4
PAV	1,2	1,6	2,1	2,3	2,4	3,2	3,9	4,1
δ [quantos graus aumentou ou diminuiu]								
virgem (graus)	37,0	51,5	58,3	58,9	66,0	75,8	81,5	84,5
RTFOT	-2,2	-4,6	-3,8	-3,7	-8,5	-11,7	-9,6	-6,8
PAV	-2,7	-6,6	-5,8	-5,9	-12,5	-19,2	-18,0	-13,6
$G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (kPa)	22.077	4.107	449,0	76,9	19,06	4,43	1,22	0,40
RTFOT	1,1	1,2	1,6	1,6	1,9	2,3	2,4	2,4
PAV	1,2	1,4	2,0	2,1	2,8	3,7	4,3	4,3

Tabela 5: Variações de G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ para o CAP-borracha-ppa, a 10 rad/s

amostras	temperatura (°C)							
	4	16	28	40	52	64	76	88
G^* [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (Pa)	35.293	5.703	735,6	136,9	31,4	9,6	2,94	0,92
RTFOT	1,1	1,3	1,5	1,6	1,7	2,1	2,6	3,0
PAV	1,2	1,5	2,0	2,1	2,6	3,2	4,3	5,7
δ [quantos graus aumentou ou diminuiu]								
virgem (graus)	35,9	47,1	53,0	53,3	55,2	62,4	71,4	78,7
RTFOT	-2,0	-4,2	-4,0	-4,1	-6,5	-11,8	-16,4	-14,3
PAV	-2,9	-6,3	-6,5	-5,9	-10,4	-17,2	-23,1	-24,7
$G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (kPa)	20.675	4.178	587,3	109,8	38,21	10,85	3,10	0,94
RTFOT	1,1	1,2	1,4	1,5	1,9	2,4	3,0	3,3
PAV	1,1	1,3	1,8	2,0	3,0	4,0	5,4	6,9

Nas temperaturas mais baixas, é possível observar agrupar as amostras em dois conjuntos com características semelhantes em termos do enrijecimento provocado pelo envelhecimento. O CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa apresentam endurecimentos comparáveis, sendo em média 1,1 para as amostras RTFOT e 1,2 para as amostras PAV. As amostras CAP-borracha-óleo, CAP-borracha-óleo-ppa-1 e CAP-borracha-óleo-ppa-2 foram outro grupo, com média de 1,5 vezes para as amostras RTFOT e de 1,8 para as amostras PAV. A maior sensibilidade ao envelhecimento nestas temperaturas se deve, aparentemente, à maior proporção de óleo presente nas formulações.

Tabela 6: Variações de G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ para o CAP-borracha-óleo, a 10 rad/s

amostras	temperatura (°C)							
	4	16	28	40	52	64	76	88
G^* [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (Pa)	17.403	1.869	192,0	38,8	8,8	2,3	0,72	0,26
RTFOT	1,6	2,2	2,5	2,4	2,1	2,6	2,8	2,7
PAV	1,7	2,4	2,9	2,7	2,7	3,4	3,9	4,0
δ [quantos graus aumentou ou diminuiu]								
virgem (graus)	44,5	58,0	59,2	60,5	66,6	76,3	81,2	84,0
RTFOT	-5,3	-7,2	-3,5	-5,5	-9,1	-12,3	-10,3	-7,5
PAV	-5,7	-8,3	-4,6	-6,4	-12,0	-17,4	-15,2	-12,0
$G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (kPa)	12.197	1.585	165,0	33,8	9,56	2,39	0,73	0,26
RTFOT	1,5	2,0	2,4	2,2	2,3	2,8	2,9	2,8
PAV	1,5	2,2	2,8	2,5	3,0	3,9	4,2	4,2

Tabela 7: Variações de G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ para o CAP-borracha-óleo-ppa-1, a 10 rad/s

amostras	temperatura (°C)							
	4	16	28	40	52	64	76	88
G^* [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (Pa)	16.332	20.85	260,1	53,8	11,8	3,4	1,06	0,38
RTFOT	1,6	1,9	2,0	2,0	2,4	3,1	3,7	3,7
PAV	1,8	2,2	2,6	2,7	3,0	4,1	5,1	5,7
δ [quantos graus aumentou ou diminuiu]								
virgem (graus)	42,2	53,2	54,8	56,3	62,2	72,1	78,3	82,0
RTFOT	-3,4	-4,5	-2,9	-5,0	-11,0	-17,2	-16,4	-11,5
PAV	-4,3	-6,5	-4,7	-7,4	-13,5	-21,6	-21,8	-18,0
$G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (kPa)	10.974	16.69	212,5	44,7	13,39	3,52	1,08	0,38
RTFOT	1,5	1,7	1,9	1,9	2,7	3,6	4,1	3,9
PAV	1,6	2,0	2,4	2,5	3,5	5,0	6,0	6,3

Em termos de ângulo de fase, a variação devida ao envelhecimento a curto prazo é de 2,0 a 17,2 graus e a devida ao envelhecimento a longo prazo é de 2,7 a 24,7 graus. As maiores reduções de delta dentre as amostras envelhecidas a curto prazo são verificadas para o CAP-borracha-óleo-ppa-1 (17,2 graus) e para o CAP-borracha-ppa (16,4 graus). Dentre as amostras envelhecidas a longo prazo, as maiores reduções de delta são verificadas para o CAP-borracha-ppa (24,7 graus) e para o CAP-borracha-óleo-ppa-1 (21,8 graus). De modo geral, os asfaltos-borracha que levam 1% de PPA ganham mais elasticidade que os demais após o envelhecimento.

Do ponto de vista do enrijecimento avaliado à luz do parâmetro de deformação permanente $G^*/\text{sen}\delta$, o CAP-borracha-óleo-ppa-1 é a formulação mais sensível ao envelhecimento a curto prazo: enrijece em torno de 2,7 vezes a 52°C e em torno de 3,9 a 88°C. O CAP-borracha é o menos afetado pelo envelhecimento a curto prazo, enrijecendo de 1,9 vezes a 52°C e de 2,4 vezes a 88°C. O enrijecimento devido ao envelhecimento a curto prazo ao longo da faixa de temperaturas de ocorrência de deformação permanente variou aproximadamente de 2 a 4

vezes. Tal enrijecimento é plenamente favorável à parcela de resistência à deformação permanente da mistura asfáltica atribuída ao ligante asfáltico.

Tabela 8: Variações de G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ para o CAP-borracha-óleo-ppa-2, a 10 rad/s

amostras	temperatura (°C)							
	4	16	28	40	52	64	76	88
G^* [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (Pa)	39.143	4.858	412,5	56,3	8,5	1,9	0,49	0,15
RTFOT	1,4	1,8	2,3	2,4	2,7	2,9	3,0	2,8
PAV	1,8	2,8	4,7	5,0	5,7	6,5	6,6	6,0
δ [quantos graus aumentou ou diminuiu]								
virgem (graus)	39,4	55,7	65,6	69,8	75,9	82,1	85,4	86,9
RTFOT	-4,8	-8,0	-6,9	-6,9	-9,9	-9,6	-6,9	-4,0
PAV	-8,5	-13,9	-12,9	-10,9	-14,5	-16,5	-13,8	-9,4
$G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ [quantas vezes aumentou ou diminuiu]								
virgem (kPa)	24.829	4.013	375,7	52,8	8,79	1,89	0,49	0,15
RTFOT	1,2	1,6	2,2	2,3	2,9	3,1	3,0	2,8
PAV	1,5	2,3	4,1	4,6	6,3	7,0	6,9	6,1

Do ponto de vista do enrijecimento avaliado à luz do parâmetro de fadiga $G^*.\text{sen}\delta$, o CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa são as duas formulações que menos enrijecem por conta do envelhecimento a longo prazo: o endurecimento é de 1,1 a 1,2 vezes em relação aos seus equivalentes virgens a 4°C e em torno de 2 vezes a 40°C. Já o CAP-borracha-óleo, o CAP-borracha-óleo-ppa-1 e o CAP-borracha-óleo-ppa-2 sofrem aumento de rigidez da ordem de 1,5 vezes a 4°C. A 40°C, o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1 sofrem endurecimento de 2,5 vezes e o CAP-borracha-óleo-ppa-2 enrijece 4,6 vezes. Os maiores enrijecimentos mais uma vez estão associados à presença do resíduo de óleo de xisto nas formulações. A presença do ácido polifosfórico aparentemente não afeta negativamente a resistência à fadiga por deformação controlada, à luz do parâmetro de fadiga $G^*.\text{sen}\delta$: quando se comparam o par CAP-borracha e CAP-borracha-ppa e o par CAP-borracha-óleo e CAP-borracha-óleo-ppa-1, a presença do ácido polifosfórico, embora seja um agente endurecedor do ligante asfáltico, pouco interfere sobre o enrijecimento provocado pelo envelhecimento.

4. CONCLUSÕES

Os envelhecimentos a curto e a longo prazos tendem a aumentar a rigidez e a elasticidade dos asfaltos-borracha, com intensidades diferentes dependendo do tipo e da proporção de aditivo incorporado ao asfalto-borracha puro e da temperatura de ensaio. Este aumento de rigidez, à luz das curvas-mestre de G^* envelhecido a curto prazo, foi mais expressivo para o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1 (entre 9 e 10 vezes nas frequências baixas) e menos expressivo para o CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa (em torno de 4,5 vezes). Após o envelhecimento a longo prazo, o CAP-borracha, o CAP-borracha-ppa e o CAP-borracha-óleo apresentam menores aumentos de G^* , ao redor de 10 vezes nas frequências mais baixas, seguido pelo CAP-borracha-óleo-ppa-1 (ao redor de 20 vezes) e pelo CAP-borracha-óleo-ppa-2 (ao redor de 50 vezes).

Do ponto de vista do parâmetro de deformação permanente $G^*/\text{sen}\delta$, o enrijecimento devido ao envelhecimento a curto prazo variou aproximadamente de 2 a 4 vezes, o que favorece a

parcela que cabe ao ligante asfáltico sobre a resistência à deformação permanente das misturas asfálticas. O CAP-borracha-óleo-ppa-1 é a formulação mais sensível ao envelhecimento a curto prazo: enrijece em torno de 2,7 vezes a 52°C e em torno de 3,9 a 88°C. O CAP-borracha é o menos afetado pelo envelhecimento a curto prazo, enrijecendo de 1,9 vezes a 52°C e de 2,4 vezes a 88°C.

Do ponto de vista do parâmetro de fadiga $G^* \cdot \sin \delta$, o CAP-borracha e o CAP-borracha-ppa são as duas formulações que menos enrijecem por conta do envelhecimento a longo prazo: o endurecimento é de 1,1 a 1,2 vezes em relação aos seus equivalentes virgens a 4°C e em torno de 2 vezes a 40°C. O CAP-borracha-óleo, o CAP-borracha-óleo-ppa-1 e o CAP-borracha-óleo-ppa-2 sofrem aumento de rigidez da ordem de 1,5 vezes a 4°C. A 40°C, o CAP-borracha-óleo e o CAP-borracha-óleo-ppa-1 sofrem endurecimento de 2,5 vezes e o CAP-borracha-óleo-ppa-2 enrijece 4,6 vezes.

As formulações mais sensíveis ao envelhecimento são as compostas com resíduo de óleo de xisto: CAP-borracha-óleo (72-18-10-0), CAP-borracha-óleo-ppa-1 (71-18-10-1) e CAP-borracha-óleo-ppa-2 (85,5-9-5-0,5). O CAP-borracha (82-18-0-0) e o CAP-borracha-ppa (81-18-0-1) são as formulações menos sensíveis. Os maiores enrijecimentos estão associados à presença do resíduo de óleo de xisto nas formulações. Embora seja um agente endurecedor do ligante asfáltico, o ácido polifosfórico pouco interfere sobre o enrijecimento provocado pelo envelhecimento, mostrando que não afeta negativamente a resistência à fadiga por deformação controlada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, pela concessão de Bolsa e Auxílio à Pesquisa, na categoria de Jovem Pesquisador (processos nº 2006/55835-6 e 2006/61108-0), ao primeiro autor, e de Auxílio à Pesquisa Regular (processo nº 2008/58609-2), ao segundo autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abbas, A.; B. C. Choi; E. Masad e T. Papagiannakis (2002) The Influence of Laboratory Aging Method on the Rheological Properties of Asphalt Binders. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 30, n. 2, p. 171-176.
- Anderson, D. A.; D. W. Christensen; H. U. Bahia; R. Dongré; M. G. Sharma, C. E. Antle e J. Button (1994) Binder Characterization and Evaluation: Volume 3 – Physical Characterization. Washington. *Strategic Highway Research Program*, National Research Council. Report SHRP-A-369.
- Button, J.; M. Jawle; V. Jagadam; D. Little (1993) Evaluation and Development of a Pressure Aging Vessel for Asphalt Cement. *Transportation Research Record*, n. 1391, p. 11-19.
- Faxina, A. L. e D. R. Salomon (2010) Envelhecimento a curto prazo de asfaltos-borracha compostos com óleo extensor e ácido polifosfórico. In: *20º Encontro de Asfalto*, IBP, Rio de Janeiro, p. 113-126.
- Faxina, A. L. e G. T. P. Fabbri (2010) Comportamento reológico de ligantes asfalto-borracha compostos com resíduo de óleo de xisto e ácido polifosfórico. In: *24º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*, ANPET, Salvador.
- Garrick, N. W. (1995) Nonlinear Differential Equation for Modeling Asphalt Aging. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 7, n. 4, p. 265-268.
- Huh, J. D. e R. Robertson (1996) Modeling of Oxidative Aging Behavior of Asphalts From Short-term, High Temperature Data as a Step Toward Prediction of Pavement Aging. *Transportation Research Record*, n. 1535, p. 91-97.

Endereço dos autores:

Adalberto Leandro Faxina, Thais Pamplona e Glauco Tulio Pessa Fabbri

Departamento de Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13560-970, São Carlos, SP, 005516 33739611, alfaxina@sc.usp.br, thaispamplona@hotmail.com e glauco@sc.usp.br