



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RECICLAGEM DE MATERIAL ASFÁLTICO FRESADO UTILIZANDO SOLVENTES E MICROEMULSÕES.

Fernando Francisco Gomes Filho

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal / RN
Dezembro / 2009

Fernando Francisco Gomes Filho

**RECICLAGEM DE MATERIAL ASFÁLTICO FRESADO
UTILIZANDO SOLVENTES E MICROEMULSÕES.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e co-orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal / RN
Dezembro / 2009

Inserir a ficha catalográfica

Inserir a folha assinada pela banca

*“Nunca tenha medo de tentar algo novo.
Lembre-se de que um amador solitário
construiu a Arca. Um grande grupo de
profissionais construiu o Titanic.”*

Luís Carlos Veríssimo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa e filho **Erika e Gabriel de Santana Gomes**, pelo incentivo, apoio e dedicação, e por terem estado ao meu lado para que eu conseguisse conquistar este objetivo.

Aos meus pais **Fernando (In Memoriam)** e **Maria Rita** que juntos passaram suas experiências de vida, com amor, carinho e principalmente mostrando a meus irmãos e a mim o caminho para a formação do homem, regrado de caráter, humildade e respeito ao próximo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter estado presente em todos os momentos da realização deste trabalho me fazendo acreditar e lutar por meus objetivos.

Agradeço a professora Tereza Neuma de Castro Dantas, que com a sua vasta experiência foi fundamental para a realização desse trabalho, orientando, discutindo, mostrando as alternativas para se obter o melhor resultado possível. Uma pessoa extremamente dedicada ao trabalho que faz.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, agradeço pela confiança e pela orientação neste trabalho, pois, apesar de suas inúmeras atividades, quando o consultei sempre fui atendido e orientador. O defino como uma pessoa a quem se pode contar sempre.

Ao professor Afonso Avelino Dantas Neto e a Carlenise Moura que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo da melhor forma possível.

Aos bolsistas: Igor, Herculana e Deciane, alunos dedicados, que desempenharam suas atribuições com responsabilidade, ajudando de forma fundamental para a realização deste trabalho.

A todos os amigos do laboratório que me ajudaram com o apoio moral para a conclusão deste trabalho: Manoel, Geraldine, Diego, Roberta, Shirley, Flavia, Alessandro, Lêda, Gustavo, Batista e Paulino pela companhia e amizade.

Agradeço também a Marzinha e a Medeiros, que são como uma mãe e um para todos os alunos do PPGEQ, resolvendo todos os problemas burocráticos, com muito afinho e amor.

Aos meus amigos e professores do PPGEQ, que me acolheram nesta instituição e estiveram comigo durante a realização deste trabalho e não estão aqui citados, mas estarão sempre guardados na minha lembrança.

GOMES, Fernando Francisco Filho – Reciclagem de material asfáltico fresado utilizando solventes e microemulsões. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Resumo: Com o aumento dos serviços de fresagem asfáltica houve também um incremento significativo nos serviços de reciclagem de pavimentos asfálticos. As técnicas hoje empregadas são basicamente processos físicos nas quais o material fresado é incorporado a novas misturas asfálticas ou executado “in loco”, com a incorporação de asfalto virgem e agente rejuvenecedor. Nesse trabalho propõe-se analisar a eficiência na extração do CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) de misturas proveniente de fresagem asfáltica, utilizando solventes comerciais e microemulsões. Os solventes foram avaliados quanto a sua capacidade de solubilizar asfalto utilizando um extrator por refluxo do tipo Soxhlet. Foram desenvolvidos diagramas pseudoternários para elaboração de microemulsão O/A utilizando tensoativo de baixo custo como o óleo de coco saponificado (OCS). As microemulsões foram utilizadas para extrair o CAP da mistura betuminosa através de processo físico-químico a frio. Foi realizada análise de concentração de CAP na solução através de espectroscopia. Os dados fornecidos na análise da concentração através da absorbância da solução serviram de base para o cálculo do percentual de extração e do fluxo mássico do CAP na solução. Os resultados mostraram que microemulsões elaboradas com baixa concentração de querosene e do binário butanol/OCS tem grande poder de extração de CAP, sua eficiência foi maior do que o querosene puro, alcançando taxa de 95% de extração.

Palavras Chaves

- | | | |
|--------------|----------------|--------------------|
| - Reciclagem | - Tensoativo | - Diagrama de Fase |
| - Extração | - Microemulsão | - Absorbância |
-

ABSTRACT

With the increase of asphalt milling services was also a significant increase in recycling services pavements. The techniques used today are basically physical processes in which the milled material is incorporated into new asphalt mixtures or executed on site, with the addition of virgin asphalt and rejuvenating agent. In this paper seeks to analyze the efficiency of extraction of CAP (Petroleum Asphalt Cement) mixtures from asphalt milling, using commercial solvents and microemulsions. The solvents were evaluated for their ability to solubilize asphalt using an extractor reflux-type apparatus. Pseudoternary diagrams were developed for the preparation of microemulsion O/W surfactant using a low-cost coconut oil saponified (OCS). Microemulsions were used to extract the CAP of asphalt through physicochemical process cold. Analysis was performed concentration of CAP in solution by spectroscopy. The data provided in the analysis of concentration by the absorbance of the solution as the basis for calculating the percentage of extraction and the mass flow of the CAP in the solution. The results showed that microemulsions prepared with low concentration of kerosene and butanol/OCS binary has high extraction power of CAP and its efficiency was higher than pure kerosene, reaching 95% rate of extraction.

Índice

1. Introdução.....	13
2. Aspectos teóricos.....	16
2.1 Asfalto.....	16
2.2 CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado a Quente.....	18
2.2.1 A adesividade e a absorção entre o par ligante-agregado.....	19
2.3 Fresagem asfáltica.....	19
2.4 Solventes.....	20
2.5 Solubilidade.....	21
2.6 Tensoativos.....	22
2.6.1 Tensão superficial (TS).....	23
2.6.2 Classificação dos tensoativos.....	23
2.6.3 Propriedades fundamentais dos tensoativos:.....	24
2.7 Cotensoativos.....	26
2.8 Balanço Hidrofílico-Lipofílico - (BHL).....	27
2.8.1 BHL relacionado com solubilidade.....	27
2.9 Microemulsões.....	28
2.10 Diagrama de fases.....	29
2.10.1 Sistema de Winsor.....	30
2.10.2 Parâmetros que influenciam nas regiões de microemulsão.....	31
2.10.3 Aplicações das microemulsões.....	31
2.11 Absorbância.....	33
2.11.1 Lei de Lambert-Beer.....	33
2.12 Espectrofotometria.....	35
3. Estado da arte.....	36
4. Metodologia experimental.....	40
4.1 Extração por refluxo.....	40
4.2 Elaboração dos diagramas pseudoternários.....	42
4.3 Extração de CAP utilizando microemulsões.....	44
4.4 Espectrofotometria de absorção molecular.....	45
5. Resultados e discussão.....	47

5.1 Extração de CAP utilizando solventes orgânicos.....	47
5.2 Elaboração dos diagramas de fase.....	48
5.2.1 Diagramas de Fase – LCO	49
5.2.2 Diagramas de Fase – Tolueno e Xileno	50
5.2.3 Diagramas de Fase – Querosene	53
5.3 Extração de CAP a frio utilizando querosene e microemulsão.....	55
5.3.1 Determinação do comprimento de onda de trabalho	56
5.3.2 Determinação das curvas de calibração e extração de CAP com querosene.....	57
5.3.3 Determinação das curvas de calibração e extração de CAP com microemulsão.....	58
5.3.4 Determinação do coeficiente global de transferência de massa do CAP.....	62
6. Conclusão	67
7. Referências Bibliográficas.....	68

Lista de Figuras

Figura 2.1: Ilustração de fresadora asfáltica em operação.....	20
Figura 2.2: Estrutura do tensoativo solúvel em água.....	22
Figura 2.3: Estrutura de uma molécula de sabão.....	22
Figura 2.4: Ilustração da formação de uma gota	23
Figura 2.5: (a) Formação micelar em equilíbrio com monômeros; (b) Gráfico da CMC. . Erro!	
Indicador não definido.	
Figura 2.6: Ilustração da molécula do álcool n-butanol.	27
Figura 2.7: Estruturas das microemulsões O/ A e A/ O	29
Figura 2.8: (a) diagrama de fases ternário; (b), diagrama quaternário (c) diagrama pseudoternário.....	30
Figura 2.9: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.	31
Figura 2.10: Diagrama da absorção de um feixe de luz atravessando uma cubeta.	34
Figura 4.1: Ilustração do Soxhlet em operação.	40
Figura 4.2: (a) Titulação com fase aquosa; (b) Representação dos pontos de titulação e regiões do diagrama de fase.	43
Figura 4.3: Ilustração de regiões de microemulsão	44
Figura 4.4: Espectrofotômetro Biochrom, modelo Libra S12.....	45
Figura 5.1. Diagramas de fases do sistema: LCO/OCS/álcool/água, (a) butanol, C/T = 1, (b) butanol C/T = 1,5, (c) isoamílico C/T = 1 e (d) isoamílico C/T = 1,5.....	50
Figura 5.2. Diagramas de fases do sistema: Tolueno/OCS/isoamílico/água, (a) C/T = 0,5; (b) C/T = 1,0 e (c) C/T = 1,5.	51
Figura 5.3. Diagramas de fases do sistema: tolueno/OCS/butanol/água, (a) C/T = 1,0; (b) C/T = 1,5 e (c) C/T = 2,0.	52
Figura 5.4. Diagramas de fases do sistema: xileno/OCS/butanol/água, (a) C/T = 0,5; (b) C/T = 1,0, (c) C/T = 1,5.....	53
Figura 5.5. Diagramas de fases do sistema querosene/OCS/butanol/água, (a) C/T = 0,5; (b) C/T = 1,0, (c) C/T = 1,5.	54
Figura 5.6. Diagramas de fases do sistema querosene/OCS/isoamílico/água, (a) C/T = 1,0 e (b) C/T = 1,5.	55
Figura 5.7. Espectrofotômetro de absorção molecular de um mistura 1:1000 g/mL de CAP em querosene.	56

Figura 5.8. Curva de calibração da concentração de CAP no querosene como função da absorvância no comprimento de onda 550 nm.	57
Figura 5.9. Extração do CAP do asfalto utilizando querosene a frio.	58
Figura 5.10. Representação dos pontos de microemulsão selecionados para o estudo da extração.	59
Figura 5.11. Curva de calibração da concentração de CAP na microemulsão 3 como função da absorvância no comprimento de onde 550 nm.	59
Figura 5.12. Tempo de extração do CAP do asfalto utilizando a microemulsão 1.	60
Figura 5.13. Tempo de extração do CAP do asfalto utilizando a microemulsão 2.	60
Figura 5.14. Tempo de extração do CAP do asfalto utilizando a microemulsão 3.	61
Figura 5.15. Extração do CAP utilizando o querosene puro e as 3 microemulsões com composições diferentes.	61
Figura 5.16. Fluxo mássico S do CAP para a fase solvente querosene como função do gradiente de concentração $\frac{dC_A}{dx}$ do CAP no querosene.	63
Figura 5.17. Fluxo mássico S do CAP para a fase solvente microemulsão 1 como função do gradiente de concentração $\frac{dC_A}{dx}$ do CAP no microemulsão 1.	63
Figura 5.17. Fluxo mássico S do CAP para a fase solvente microemulsão 2 como função do gradiente de concentração $\frac{dC_A}{dx}$ do CAP no microemulsão	64
Figura 5.19. Fluxo mássico S do CAP para a fase solvente microemulsão 3 como função do gradiente de concentração $\frac{dC_A}{dx}$ do CAP no microemulsão 3.	64

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição padrão para confecção de misturas betuminosas usinadas a quente.	18
Tabela 2.2: BHL e aplicações de tensoativos.	28
Tabela 4.1: Fluxograma do processo de extração por refluxo.	41
Tabela 4.2: Caracterização dos solventes avaliados.	42
Tabela 4.3: Fluxograma de elaboração do diagrama pseudoternário.	43
Tabela 4.4: Fluxograma 1 e 2; desenvolvimento da curva de calibração e medida da absorvância, respectivamente.	46
Tabela 5.1. Extração de CAP a 6,5% da mistura betuminosa para vários solventes.	48
Tabela 5.2: Sistemas microemulsionados utilizando os melhores solventes para extração de CAP testado.	49
Tabela 5.3: Fração dos componentes do diagrama de fase escolhido para confecção das microemulsões para extração de CAP.	58
Tabela 5.4. Valores de r^2 e seus respectivos coeficientes de correlação do ajuste da Equação 1 com os dados experimentais.	64

NOMENCLATURA

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
A/O – Água em óleo;
ADP – Asfalto Diluído de Petróleo;
AMB – Asfalto Modificado por Pneus de Borracha;
AMP – Asfalto Modificado por Polímeros;
AR – Agente Rejuvenecedor;
ARE – Agente Rejuvenecedor Emulsionado;
ARRA - The Asphalt Recycling and Reclaiming Association;
ASTM - American Society for Testing and Materials.
BHL – Balanço hidrofílico –lipofílico
C/T – Razão cotensoativo/ tensoativo;
CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo;
CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado à Quente;
CM-30 – ADP de Cura Média;
CMC – Concentração Micelar Crítica;
CR-250 – ADP de Cura Rápida;
DC-ME – Microemulsão com difenilcarbazida;
DNIT - Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transporte;
FHWA – The Federal Highway Administration;
LCO – Light Cycle Oil;
MBGs - Microemulsões baseadas em géis;
ME – Microemulsão;
nPB – n-propil brometo;
O/A – Óleo em água;
OCS – Óleo de Coco Saponificado;
OCS-ME – Microemulsão com Óleo de Coco Saponificado;
PMF – Pré-Misturado a Frio;
PMQ – Pré-Misturado a Quente;

RM-1C – Emulsão de Ruptura Média;

RR-2C – Emulsão de Ruptura Rápida;

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos;

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio;

SUPERPAVE – Superior Performing Asphalt Pavement;

TCE – Tricloroetileno;

TS – Tensão Superficial;

1. Introdução

Rotineiramente, prefeituras, governos estadual e federal utilizam o serviço de recapeamento das rodovias e vias urbanas para fazer a manutenção de trechos danificados, tal intervenção causa um inconveniente nas rodovias e ruas das grandes cidades. A elevação do “greide” (perfil horizontal de projeto do pavimento), ou seja, capeamentos sucessivos que promovem o desnivelamento entre a faixa de rolamento e o acostamento ou meio-fio, podendo acarretar acidentes graves e outros prejuízos.

O serviço de fresagem asfáltica foi adotado para solucionar esse e outros problemas que ocorrem em pavimentos flexíveis e consiste no corte ou desbaste por movimento rotativo de uma ou mais camadas do pavimento asfáltico por meio de processo mecânico a frio ou a quente. O grande problema no serviço de fresagem asfáltica é a grande quantidade de resíduo formado, e para isso se faz necessário a reciclagem desse material para se evitar problemas ambientais.

O CBUQ (Concreto Betuminoso Usinado a Quente), um dos produtos mais nobres da pavimentação, é composto de CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) e agregados (brita, areia e filler). Todos os materiais empregados em sua composição têm valor de mercado elevado, seja devido ao processo produtivo, como é o caso do CAP, seja pelos problemas ambientais provocados pela sua extração, como é o caso dos agregados.

Estima-se que nos Estados Unidos cerca de 27 milhões de toneladas de ligante asfáltico e meio bilhão de toneladas de agregados sejam reaproveitados a cada ano na construção e manutenção de rodovias (Peterson et al., 1994).

No Brasil apenas na década de 70 começou-se a pensar em reciclagem asfáltica, iniciando-se com as intervenções na via Anhanguera e em algumas ruas da capital paulista, utilizando usinas do tipo *Drum-Mixer* (Alvim, 1999).

Os processos de reciclagem estão divididos em duas categorias: as reciclagens a quente e as reciclagens a frio.

A reciclagem a frio utiliza a técnica da fresagem na qual o pavimento asfáltico é removido a uma profundidade desejada e depois restaurado através da confecção de uma nova camada superficial. Este método permite a correção do greide do pavimento, das inclinações, das ondulações e deformações na camada superficial.

A reciclagem a quente consiste no método pelo qual o pavimento asfáltico existente é removido por intermédio de uma fresadora ou outro equipamento capaz de arrancar a camada superficial total ou parcial a uma profundidade previamente estabelecida e em seguida o material é transportado para estocagem e reciclado em uma usina.

São utilizados dois tipos de usinas para a reciclagem do asfalto removido as gravimétricas ou verticais (*Batch Plants*) e as horizontais (*Drum Mixer*) (Asphalt Institute, 1995).

Outra metodologia para se reciclar asfalto é através do processo químico. Esse processo é pouco difundido em função do seu custo e dos riscos ambientais inerentes, mas que se faz necessário o seu estudo para que se ampliem os horizontes do conhecimento.

Alguns estudos foram realizados visando à obtenção de métodos e solventes para extração de asfalto. Os procedimentos mais utilizados para a extração de asfalto de misturas betuminosas é o preconizado pela norma americana ASTM D2172 (extração de asfalto em misturas betuminosas, 2001). Este procedimento determina cinco modalidades para a extração do betume.

O Método A (extração por centrifugação) e o método B (extração por refluxo) são os mais comumente utilizados; os métodos C e D são variações do método B, e são pouco usados. O método E refere-se à extração de asfalto a vácuo, que não é amplamente difundido.

O método B (extração por refluxo) foi avaliado experimentalmente nesse estudo onde foram selecionados alguns solventes para testar a sua capacidade de extrair o CAP da mistura betuminosa. Sabe-se que os solventes aromáticos (xileno e tolueno), o tetracloreto de carbono e o tricloroetileno são os melhores solventes para esse fim no mercado, mas a tendência é substituí-los por solventes ou substâncias menos agressivos a saúde humana e ao meio ambiente.

Esse trabalho propõe uma alternativa aos solventes convencionais para extração de CAP, as microemulsões, que consistem na mistura de água e óleo (solvente) utilizando tensoativo, substância capaz de reduzir a tensão interfacial entre a água e o óleo, formando uma solução homogênea, macroscopicamente, com boa estabilidade mecânica e termodinâmica.

O objetivo principal desse trabalho é produzir microemulsões com a menor quantidade de solvente possível, mas que garanta elevada eficiência na extração de CAP. Para isso, será avaliado a capacidade de extração com os solventes puros e comparados com os resultados das extrações com as microemulsões.

Essa dissertação está dividida em seis capítulos: No capítulo 01 apresenta-se a introdução geral sobre a reciclagem asfáltica, seu desenvolvimento no mundo, as técnicas

utilizadas, o processo de extração e o objetivo do trabalho; No capítulo 02 trata-se dos aspectos teóricos que envolvem a dissertação, abordando os temas relevantes para o desenvolvimento do trabalho; No capítulo 03 temos os estudos referentes ao estado da arte onde são apresentados os trabalhos desenvolvidos no meio acadêmico sobre o tema; No capítulo 04 apresenta-se a metodologia experimental desenvolvida para as diversas etapas do processo de extração de CAP utilizando solventes e microemulsão; No capítulo 05 temos os resultados e discussão e no capítulo 06 as conclusões dos resultados encontrados.

2. Aspectos teóricos

2.1 Asfalto

O asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados pelo homem. O seu uso em pavimentação é um dos mais importantes entre todos e um dos mais antigos também. Na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas das grandes cidades.

O asfalto é um ligante betuminoso espesso, de material aglutinante escuro e reluzente, de estrutura semi-sólida a baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (entre 150°C e 200°C), constituído de misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis de elevada massa molecular, além de substâncias minerais, resíduo da destilação a vácuo do petróleo bruto (referência).

O Asfalto betuminoso é quase totalmente solúvel em benzeno, tricloroetileno e bissulfeto de carbono, com propriedades isolantes e adesivas. A baixa reatividade química a muitos agentes não evita que esse material possa sofrer, no entanto, um processo de envelhecimento por oxidação lenta pelo contato com a água e o ar (referência).

No Brasil utiliza-se a denominação CAP para designar esse produto que possui característica de termoviscoelasticidade, manifestando-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo e à intensidade do carregamento, e à temperatura de serviço. O comportamento termoviscoelástico é mais comumente assumido do que o termoviscoplastico, com suficiente aproximação do real comportamento do material.

Existem vários tipos de asfalto:

- O CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo (Ex. CAP-20, CAP-70);
- O ADP - Asfalto Diluído de Petróleo (Ex. CM-30, CR-250);
- A Emulsão Asfáltica (Ex. RR-2C, RM-1C);
- Asfaltos Oxidados ou Soprados de Uso Industrial;
- Asfaltos Modificados por Polímero – AMP ou por borracha de pneus – AMB;

- Agentes Rejuvenescedores – AR e ARE.

Na engenharia rodoviária, cada tipo de asfalto se destina a um fim, por exemplo: o ADP é utilizado para a imprimação (impermeabilização) da base dos pavimentos, por outro lado, o CAP e as emulsões asfálticas são constituintes das camadas de rolamento das rodovias, de maneira que o CAP entra como constituinte dos revestimentos asfálticos de alto padrão como o CBUQ - Concreto Betuminoso Usinado a Quente - ao passo que as emulsões asfálticas são constituintes dos revestimentos de médio e baixo padrão, como os pré-misturados a frio e a quente (PMF e PMQ), os tratamentos superficiais, as lamias asfálticas e micro-revestimentos.

Os CAPs são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos por ligações covalentes. Os cimentos asfálticos de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio, enquanto os procedentes de petróleos árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre (Leite, 1999).

A composição química é bastante complexa sendo que o número de átomos de carbono por molécula varia de 20 a 120. A composição química do CAP tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, mas sua maior influência será nos processos de incorporação de agentes modificadores tais como os polímeros.

Uma análise elementar dos asfaltos manufacturados pode apresentar as seguintes proporções de componentes (Shell, 2003): carbono de 82 a 88%; hidrogênio de 8 a 11%; enxofre de 0 a 6%; oxigênio de 0 a 1,5% e nitrogênio de 0 a 1%. A composição varia de acordo com a fonte do petróleo, com as modificações induzidas nos processos de refino e durante o envelhecimento na usinagem e em serviço.

A composição química também varia com o tipo de fracionamento a que se submete o ligante asfáltico, sendo o método mais moderno atualmente empregado, normatizado pela ASTM D 4124-01, aquele que separa as seguintes frações: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos. Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano, e os outros constituintes, englobados na designação genérica de maltenos, são solúveis no n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Na Europa utiliza-se método similar conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos), sendo a separação dos constituintes realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (Leite, 1999; Shell, 2003).

2.2 CBUQ – Concreto Betuminoso Usinado a Quente

O CBUQ é o tipo de revestimento asfáltico mais utilizados nas vias urbanas e rodovias brasileiras. Os pavimentos são estruturas compostas por múltiplas camadas, sendo que o revestimento é a camada responsável por receber e transmitir a carga dos veículos, além de servir de proteção contra o intemperismo e promover conforto ao usuário.

O CBUQ é a mistura de agregados minerais e um ligante definida em projeto, essas misturas geralmente são composta por: agregado miúdo (areia), agregado graúdo (brita), de ligante (CAP) e quando necessário filler (Pó de pedra ou Cal). A distribuição granulométrica dos CBUQ's deve satisfazer uma das graduações constantes da Tabela 2.1, abaixo:

Tabela 2.1: Composição padrão para confecção de misturas betuminosas usinadas a quente.

Peneira de Malha Quadrada		% Passando, em peso das faixas			
Discriminação	Abertura Mm	A	B	C	Tolerâncias fixas de projeto
2"	50,8	100	-	-	-
1 1/2"	38,1	95 – 100	100	-	+/- 7%
1"	25,4	75-100	95-100	-	+/- 7%
3/4"	19,1	60-90	80-100	100	+/- 7%
1/2"	12,7	-	-	85-100	+/- 7%
3/8"	9,5	35-65	45-80	75-100	+/- 7%
Nº 4	4,8	25-50	28-60	50-85	+/- 7%
Nº 10	2,0	20-40	20-45	30-75	+/- 5%
Nº 40	0,42	10-30	10-32	15-40	+/- 5%
Nº 80	0,18	5-20	8-20	8-30	+/- 5%
Nº 200	0,074	1-8	3-8	5-10	+/- 2%
		4,0 - 7,0	4,5 - 7,5	4,5 - 9,0	
Betume Solúvel no CS ₂ (+) %		Camada de Ligação (Binder)	Camada de Ligação e Rolamento	Camadas de Rolamento	+/- 0,3%

Fonte: Manual Técnico do DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte), **DNIT-031/2004-ES.**

A faixa usada deve ser aquela, cujo diâmetro máximo é igual ou inferior a 2/3 da espessura da camada de revestimento. A graduação entre os limites supracitados deverá ser tal que pelo menos 10% do agregado total passem pela peneira de 4,75 mm e sejam retidos pela de 2,00 mm.

2.2.1 A adesividade e a absorção entre o par ligante-agregado

Uma das premissas na confecção de misturas asfálticas é que o ligante adira à superfície dos agregados, e que essa adesão seja forte o suficiente para que a mistura tenha durabilidade e garanta a estabilidade da mistura, para isso será necessário suportar a influência dos vetores da ação mecânica, térmica e química.

A adesão é um fenômeno que ocorre do contato entre a superfície de dois materiais diferentes e dá-se pela afinidade desenvolvida entre eles. Acredita-se que a perda de adesividade está associada, principalmente, às características do agregado, particularmente regida pela “química” da superfície do agregado, enquanto que o asfalto desempenha um efeito menor (CURTIS, 1990).

O fenômeno da adesão de um filme de asfalto sobre a superfície de um agregado mineral envolve o desenvolvimento de interações eletrostáticas que dependerá fundamentalmente da natureza química do par. Sabe-se que a maioria dos compostos presentes no asfalto é de natureza apolar (hidrocarbonetos) enquanto a superfície dos agregados é polar, podendo possuir carga positiva ou negativa, dependendo da natureza química. A resistência do filme a ação deslocadora da água será maior quanto mais compatível forem os materiais.

A absorção de asfalto pelo agregado pode influenciar positivamente no fenômeno da adesividade, se a absorção ocorrer em pequena magnitude, pois melhora o intertravamento mecânico da mistura; por outro lado, se a absorção for muito alta, há diminuição da espessura da película de asfalto sobre o agregado, tornando a mistura mais suscetível à ação deletéria da água. As principais propriedades dos agregados em relação ao processo da absorção são a porosidade, a distribuição do tamanho dos poros e a composições químicas e minerais do agregado.

2.3 Fresagem asfáltica

Fresagem consiste no corte ou desbaste de uma ou mais camadas do pavimento asfáltico por meio de processo mecânico. É realizada através de cortes por movimento rotativo contínuo, seguido de elevação do material fresado para caçamba do caminhão basculante (Figura 2.1).



Figura 2.1: Ilustração de fresadora asfáltica em **operação**

A fresagem deve produzir uma superfície de textura aparentemente uniforme, sobre a qual o rolamento do tráfego seja suave. A superfície deve ser isenta de saliências diferenciadas, sulcos contínuos e outras imperfeições de construção, quando o pavimento permitir.

A fresagem de pavimento tem como finalidade a remoção de pavimentos antes da execução de novo revestimento asfáltico. É executada em áreas com ocorrência de remendos em mau estado, áreas adjacentes às painéis, rupturas plásticas e corrugações, áreas com grande concentração de trincas e outros defeitos **(referências)**.

Essa operação aplica-se também na remoção do revestimento betuminoso existente sobre o tabuleiro de obras de arte especiais, em áreas de intensa deteriorização, regularização de pavimento de encontros, e como melhoria de coeficiente de atrito nas pistas em locais de alto índice de derrapagem.

2.4 Solventes

Se denomina solvente aquela substância que permite a dispersão de outra substância em seu meio. Normalmente, o solvente estabelece o estado físico da dissolução. Por isso, se diz que o solvente é o componente de uma dissolução que está no mesmo estado físico que a dissolução. Numa dissolução de água e sal de cozinha, por exemplo, a água é o solvente porque dispersa sal no seu meio.

Para que ocorra solubilização entre duas substâncias, respeita-se a regra de polaridade das moléculas, onde solvente polar dissolve molécula polar, e solvente apolar dissolve molécula apolar. Quando uma certa substância (orgânica por exemplo) possui dois grupos distintos que diferem nas características de polaridade, observa-se qual prevalece, e o solvente será semelhante à esse. Mas a interação entre o solvente e o soluto (ou disperso) está relacionada à diferença (ou ausência) de disputa entre as partes polares e apolares (referência).

Solvente orgânico é a designação genérica dada a um grupo de substâncias químicas orgânicas, líquidas à temperatura ambiente, que apresentam maior ou menor grau de volatilidade e lipossolubilidade. Os solventes orgânicos são divididos em: hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos ou halogenados, álcoois, cetonas, éteres e outros (referência).

2.4.1 Solubilidade

Do ponto de vista químico, solubilidade é a medida da capacidade de uma determinada substância dissolver-se num líquido. Pode-se expressar em moles por litro, em gramas por litro, ou em percentagem de soluto / solvente. Também é possível estender o conceito de solubilidade para solventes sólidos (referência).

Na solubilidade, o caráter polar ou apolar da substância influi muito, já que, devido a polaridade das substâncias, estas serão mais ou menos solúveis.

Pode-se colocar, como regra geral, que:

- substâncias polares dissolvem substâncias polares. As substâncias polares também dissolvem substâncias iônicas.
- substâncias apolares dissolvem substâncias apolares.

Os compostos com mais de um grupo funcional apresentam grande polaridade, por isso não são solúveis em éter etílico, por exemplo, que apresenta baixíssima polaridade. Portanto, para que uma substância seja solúvel em éter etílico deve apresentar pouca polaridade. Os compostos com menor polaridade são os que apresentam menor reatividade como, por exemplo, as parafinas, compostos com núcleos aromáticos e os derivados halogenados (referência).

O termo solubilidade é utilizado tanto para designar o fenômeno qualitativo do processo (dissolução) como para expressar quantitativamente a concentração das soluções. A solubilidade de uma substância depende da natureza do soluto e do solvente, assim como, da temperatura e da pressão do sistema. É a tendência do sistema em alcançar o valor máximo de entropia.

O processo de interação entre as moléculas do solvente e as partículas do soluto para formar agregados é denominado solvatação e, se o solvente for a água, hidratação.

2.5 Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos. São moléculas nas quais uma das metades é solúvel em água e a outra em óleo (Figura 2.2).

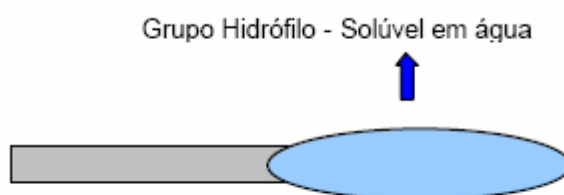


Figura 2.2: Estrutura do tensoativo solúvel em água.

Uma definição mais abrangente refere-se a tensoativos como substâncias orgânicas que possuem na sua estrutura grupos com tendências de solubilidade opostas, tipicamente uma cadeia hidrocarbônica (em geral com 10 a 20 átomos de carbono) solúvel em óleo e em um grupo polar (hidrofílico) solúvel em água, como mostra a Figura 2.3. Esta particularidade lhe confere uma variedade de propriedades: solubilidade, adsorção às interfaces, orientação na interface, formação de micelas (agregados) e propriedades funcionais (Salles, 2000).

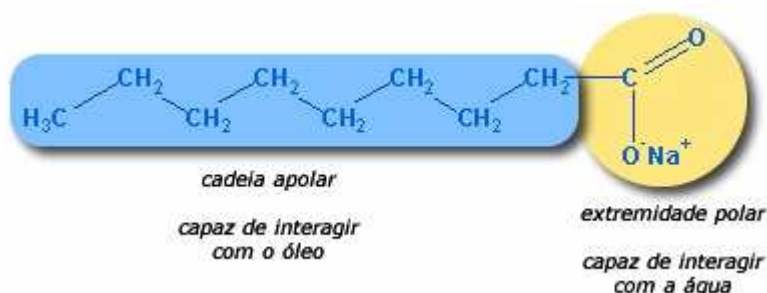


Figura 2.3: Estrutura de uma molécula de sabão

2.5.1 Tensão superficial (TS)

A tensão superficial pode ser definida como: “A energia necessária para perturbar, distender ou perfurar uma superfície”. A Figura 2.4 permite o melhor entendimento desse conceito.



Desenho esquemático de uma gota em formação

Figura 2.4: Ilustração da formação de uma gota

Ao observar uma gota de líquido, verificamos que as moléculas no interior da gota estão envolvidas por outras moléculas da mesma substância. As forças intermoleculares estão equilibradas, uma vez que atuam em todas as direções.

Entre as moléculas de um fluido existem forças de atração e repulsão, as chamadas forças intermoleculares, como as pontes de hidrogênio, interações Dipolo-dipolo e as forças de Van der Waals. Entretanto, as moléculas presentes na superfície não estão totalmente envolvidas por moléculas da mesma espécie, estão sob efeito de uma força intermolecular resultante, que origina a chamada Tensão Superficial (TS), que pode ser mais bem compreendida se imaginarmos que existe uma película sobre o fluido, assim como a pele sobre o corpo. No gráfico da TS associada à concentração de tensoativo pode-se notar o efeito de redução da TS pela adição deste tipo de produto (ADAMSON, 1990).

2.5.2 Classificação dos tensoativos (Santana, 2005)

Os tensoativos são classificados de acordo com as características do grupo polar da molécula e são divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não-iônicos.

Esta classificação é baseada na dissolução do tensoativo em água:

- **Catiônicos:** são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados positivamente.
- **Aniônicos:** são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais e ao se ionizar em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente e que são responsáveis pela tenso atividade. Exemplos típicos são os sais quaternários de amônio.
- **Anfóteros:** são agentes tensoativos que contêm em sua estrutura tanto o radical ácido como o básico. Esses compostos quando em solução aquosa exibem características aniônicas ou catiônicas dependendo das condições de pH da solução. Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaína e sultaína como também álcool amino fosfatidil e ácidos.
- **Não-iônicos:** não se ionizam quando dissolvidos em água e seus grupos hidrofílicos consistem de grupos de átomos, como os polímeros de óxido de etileno (-CH₂CH₂O-) e grupos de hidroxila (-OH), que são solúveis em água sem ionização. Os tensoativos não-iônicos apresentam características bem particulares, visto que são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH da solução que se encontram. Estes aspectos, combinados, aumentam consideravelmente as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastantes atrativos industrialmente.

2.5.3 Propriedades fundamentais dos tensoativos (Salles, 2000):

- **Solubilidade:** um tensoativo é solúvel em pelo menos uma fase do sistema líquido; seja ele polar ou apolar.
- **Adsorção na interface:** no equilíbrio, a concentração do tensoativo na interface é maior do que na face global, devido aos tensoativos possuírem grupos solúveis e insolúveis em água, eles tendem a se adsorver nas interfaces; tais como ar-água ou óleo-água, levando a uma diminuição na tensão interfacial (ou superficial) até que a interface seja efetivamente saturada com moléculas de tensoativos.
- **Orientação da interface:** As moléculas de tensoativos formam monocamadas orientadas na interface. Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar;

reduzindo a tensão interfacial. À medida que aumenta a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação na interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico.

- **Propriedades funcionais:** soluções de tensoativos exibem propriedades de detergência, emulsificação, solubilização, dispersão e molhabilidade, dentre outras
- **Formação de micelas:** quando a concentração de tensoativos na solução excede um valor limite, chamado de concentração micelar crítica (CMC), estes formam agregados moleculares de dimensões coloidais chamados de micelas (geralmente com 60 a 100 moléculas de tensoativo). A CMC é uma característica fundamental de cada sistema tensoativo-solvente.

Uma das principais propriedades dos tensoativos é a capacidade de formar micelas no meio. Micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros em solução. Cada micela é composta por certo número de moléculas de tensoativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar. O termo “micela direta” é utilizado para se referir a agregados de tensoativos em meio aquoso.

Geralmente, em solução aquosa, as moléculas do tensoativo agregam-se formando uma esfera com caudas hidrofóbicas voltadas para o seu interior e os grupos hidrofílicos, voltados para fora.

Em soluções diluídas, abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros orientando-se preferencialmente nas interfaces de forma a reduzir a tensão na mesma. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições do meio (concentração iônica, contra-íons, temperatura). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis (Moraes, 2004).

Analiticamente, a propriedade mais importante dessas estruturas organizadas é a sua capacidade de solubilizar solutos de diferentes características. Esses solutos podem agir eletrostaticamente, hidrofobicamente e pela combinação de ambos os efeitos (Moraes, 2004).

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (Weest, 1992). Em solução aquosa a partir de certa concentração micelar crítica os monômeros se associam dinamicamente e espontaneamente formando micelas. Abaixo da CMC o tensoativo está

predominantemente na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 05 (a) e (b)).

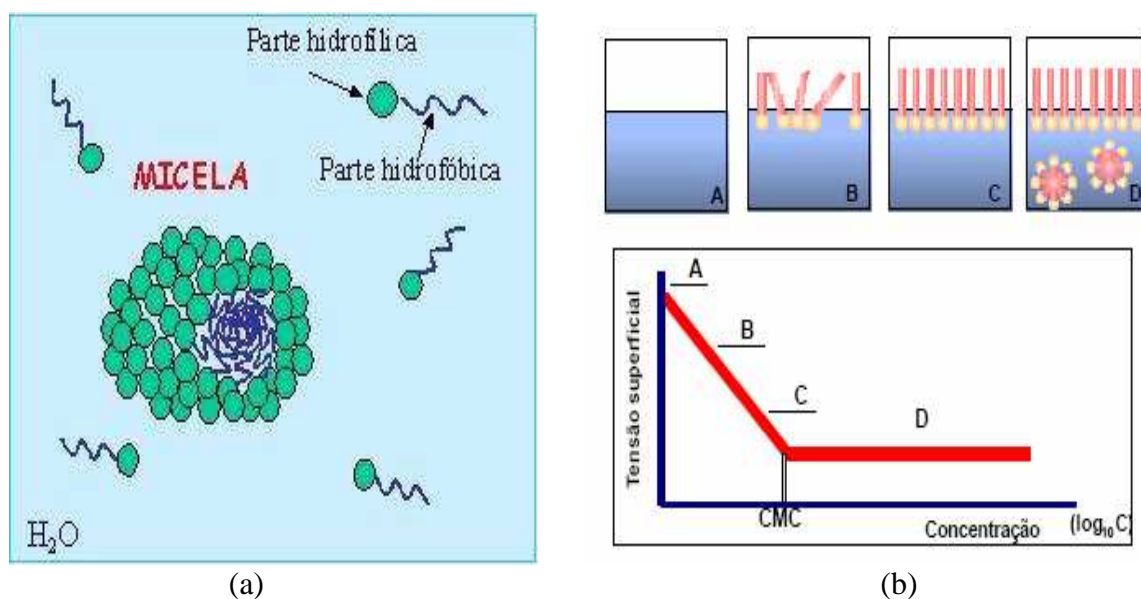


Figura 2.5: (a) Formação micelar em equilíbrio com monômeros; (b) Gráfico da CMC.

2.6 Cotensoativos

O cotensoativo é uma molécula não-iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo. Destacam-se os álcoois de cadeias carbônicas curtas e médias, pois são capazes de reduzir significativamente a tensão interfacial entre a fase aquosa e oleosa, aumentando substancialmente a capacidade de solubilização da microemulsão.

Os cotensoativos são empregados na fabricação das microemulsões por possibilitarem a diminuição da viscosidade interfacial, desestabilizar as estruturas cristalinas lamelares, aumentar a área interfacial e induzir mudanças na curvatura da interface (Shah et al, 2001). A Figura 2.6 ilustra a estrutura do álcool n-butanol.

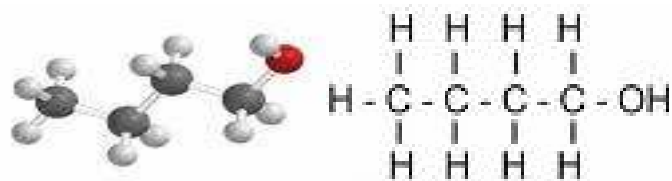


Figura 2.6: Ilustração da molécula do álcool n-butanol.

2.7 Balanço Hidrofílico-Lipofílico - (BHL)

Todos os tensoativos consistem de uma molécula que combina sempre grupos hidrófilos e lipófilos, e a proporção destes decidirá o seu comportamento na aplicação.

Valores baixos de BHL (abaixo de 9) indicam tensoativos com característica lipófila, enquanto valores altos de BHL (acima de 11) indicam tensoativos com característica hidrófila.

O sistema BHL indica de forma satisfatória o comportamento do tensoativo ou da mistura de tensoativos, ou seja, se ele produzirá uma emulsão de óleo em água (O/A), água em óleo (A/O), e se atuará como solubilizante para óleos e sobre o nível de estabilidade da emulsão (Novais, 2007).

2.7.1 BHL relacionado com solubilidade

O BHL de um tensoativo está sempre relacionado com a sua solubilidade. Assim, um tensoativo de baixo BHL tenderá a ser solúvel em óleo, enquanto que um de alto BHL deverá ter maior afinidade com a água. Entretanto, dois tensoativos de mesmo BHL poderão ter características de solubilidade bem diferenciadas devido à diferença na classe química.

Tensoativos de maior solubilidade em água tendem a produzir emulsões O/A, solubilizar óleos ou desempenhar ação detergente.

Em outras palavras, usam-se tensoativos “solúveis em água” quando se deseja obter um produto final de “características aquosas”, ou seja, de fácil diluição em água.

Raramente emprega-se um “sistema tensoativo solúvel em óleo” para essa finalidade. Por outro lado, caso se queira fazer uma emulsão A/O, colocar substâncias solúveis em água em uma fase oleosa, ou produzir algum outro tipo de sistema de emulsão não-aquoso, recomenda-se empregar um tensoativo solúvel em óleo.

Portanto, podem-se classificar os tensoativos de acordo com a faixa de BHL e seu efeito principal. A Tabela 2.2 mostra uma correlação bem definida entre a solubilidade de um tensoativo e seu comportamento.

Tabela 2.2: BHL e aplicações de tensoativos.

Faixas de BHL	Aplicação
4 – 6	Tensoativos A/O
7 – 9	Umectantes
8 – 18	Tensoativos O/A
13 – 15	Detergentes
10 – 18	Solubilizantes

2.8 Microemulsões

A palavra microemulsão foi inicialmente proposta por J. Schulman em 1959, quando foi observado que a adição de um álcool de cadeia curta a uma macroemulsão, contendo água, benzeno, hexano e oleato de potássio, tornava o sistema transparente. Nesta época foi investigado como preparar e analisar esses sistemas transparentes e a possibilidade de associação das estruturas anfifílicas.

A microemulsão é formada por dois líquidos imiscíveis e um tensoativo, ou na maioria das vezes, uma mistura de tensoativo e cotensoativo que proporciona estabilidade ao sistema. Microemulsões são, de forma geral, definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes de dois líquidos imiscíveis, (usualmente água e óleo) estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo/ água. O diâmetro das gotas é da ordem de 10 a 100 nm e sua forma é independente da ordem de mistura de seus componentes, mas requer altas concentrações de tensoativos, baixa tensão interfacial e um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) adequado (Lindman, 1999).

Nas formulações ricas em óleo, a parte dispersa é formada por micelas inversas, aproximadamente esféricas (Figura 2.7). Estes agregados são constituídos de um centro aquoso rodeado por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo constituído de óleo e álcool (Moura, 1997).

Nas microemulsões ricas em água (Figura 2.7), a fase dispersa é formada por micelas diretas constituídas de uma parte central ocupada pelo óleo, rodeada por um filme monomolecular contendo moléculas de tensoativo e cotensoativo, tendo em volta um meio contínuo aquoso (Moura, 1997).

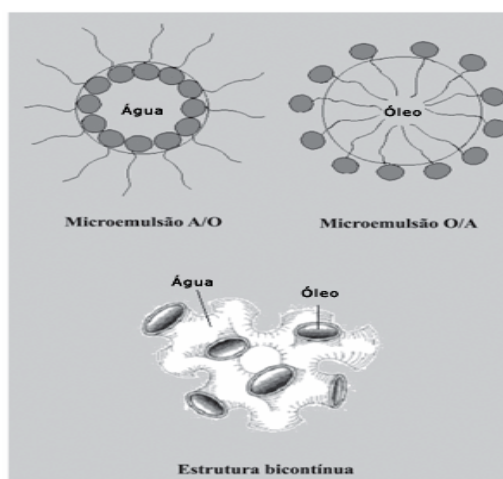


Figura 2.7: Estruturas das microemulsões O/ A e A/ O

As formações bicontínuas são camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar partes contínuas de óleo e água em um caminho termodinamicamente estável.

2.9 Diagrama de fases

O diagrama de fases é um recurso que se usa na preparação das microemulsões com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa. O diagrama descreve, em condição experimental, que é possível obter microemulsões e as regiões limites de transição entre emulsões, fases descontínuas e microemulsões óleo/ água e água/ óleo.

Na representação dos domínios de existência das microemulsões é utilizado o diagrama de fase ternário, para três constituintes, onde fase aquosa, fase oleosa e o tensoativo são representados nos vértices de um triângulo equilátero (Figura 2.8a). No caso de três componentes o diagrama de fases ternário permite situar claramente a zona de microemulsão.

Para quatro constituintes é necessária uma representação tridimensional, com um diagrama tetraédrico, onde: cotensoativo, óleo e água estão representados nos vértices do triângulo e o tensoativo na região bidimensional do mesmo (Figura 2.8b). A complexidade dos diagramas tridimensionais faz com que se prefira o uso de diagramas pseudoternários, onde um dos vértices do triângulo representa uma relação constante de dois constituintes, geralmente a combinação de dois compostos anfifílicos, ou seja, a razão cotensoativo/tensoativo, como se pode observar na Figura 2.8 (c). (Rossi et. al., 2007).

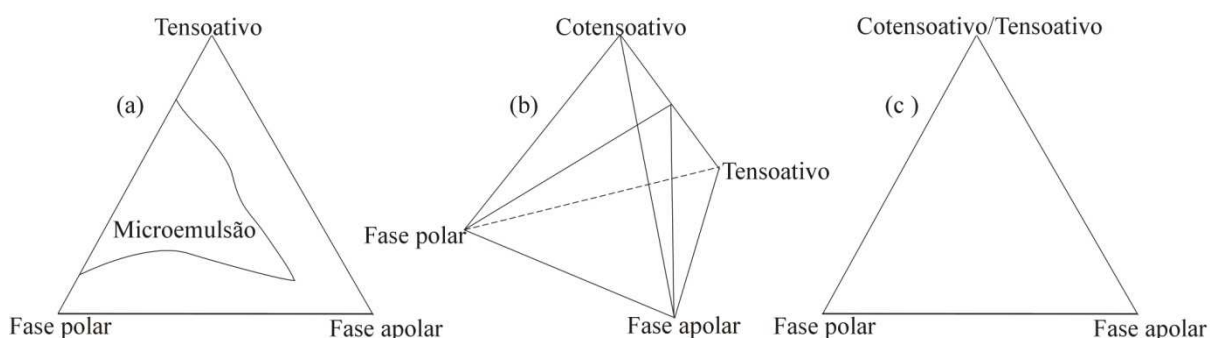


Figura 2.8: (a) diagrama de fases ternário; (b), diagrama quaternário (c) diagrama pseudoternário.

Normalmente utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo. A primeira relação é mais empregada em estudos de difusão de luz e a segunda no estudo do comportamento de fases da microemulsão (Silva, 2000).

2.9.1 Sistema de Winsor

O sistema multifásico contendo microemulsões, que no equilíbrio apresentam três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade, foi descrito pelo pesquisador Winsor. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos.

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II, correspondem, respectivamente, a uma microemulsão óleo em água coexistindo com uma fase óleo em excesso e uma microemulsão água em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase microemulsão intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solvente de íons metálicos e substâncias biológicas (Watarai, 1997). Na Figura 2.9 estão descritos os sistemas classificados por Winsor.

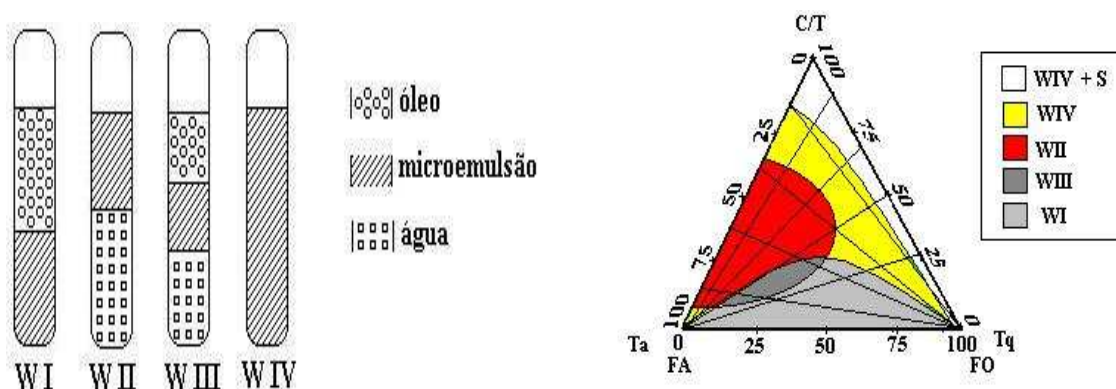


Figura 2.9: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

Onde:

Winsor I (WI): corresponde a um estado bifásico com uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica.

Winsor II (WII): corresponde a um estado bifásico com uma fase microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa.

Winsor III (WIII): corresponde a um sistema trifásico com uma fase microemulsão intermediária em equilíbrio com uma fase superior oleosa e uma fase inferior aquosa.

Winsor IV (WIV): corresponde a um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma única fase microemulsão.

O que rege as transições Winsor I e Winsor II para Winsor III são as forças atrativas entre as gotículas, enquanto que as fases de equilíbrio do sistema Winsor III são governadas tanto pelas forças atrativas entre as gotículas quanto por forças de deformação interfaciais (Santana, 2005).

2.9.2 Parâmetros que influenciam nas regiões de microemulsão

Dentre os diversos fatores que influenciam nas regiões de microemulsão, têm-se como principais: a temperatura, a salinidade, a natureza do óleo, a natureza do cotensoativo, a natureza do tensoativo e a razão cotensoativo /tensoativo.

2.9.3 Aplicações das microemulsões

As microemulsões possuem propriedades particulares, fundamentais ao seu emprego industrial. Pode-se destacar:

- Alta estabilidade;

- Baixíssima tensão interfacial a baixas concentrações de tensoativos;
- A capacidade de combinar grande quantidade de dois líquidos imiscíveis, em uma única fase homogênea;
- A facilidade com que se pode passar de um meio “pseudo-monofásico” para um bifásico;
- A grande área interfacial existente entre as “fases microheterogêneas”.
- A sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo.

As microemulsões apresentam diversas aplicações e o seu campo de atuação é muito diversificado, como: recuperação terciária de petróleo, substitutos do sangue, obtenção de membranas, processos de separação e purificação, purificação do gás natural e formação de organogéis entre outros (Santana, 2005).

Uma das propriedades mais importantes das microemulsões A/O é sua habilidade em dissolver substratos insolúveis, ou pouco solúveis, em solventes orgânicos. Desta forma, microemulsões podem formar géis altamente viscosos por solubilização de gelatina no seu centro aquoso. Se o principal componente for um solvente orgânico, esses géis podem ser referidos como organogéis ou microemulsões baseada em géis (MBGs), (Vaz et al, 2003).

Estudos relacionados à interface e a estabilidade das microemulsões foram realizados como sistema de liberação de fármacos, representando um papel importante na tecnologia farmacêutica, pois os fármacos são imediatamente absorvidos e, na maioria dos casos, de forma mais rápida e eficiente do que quando administrados em comprimidos ou em cápsulas, (Oliveira et al, 2003).

Rossi et al, 2007, em estudo para comparar a eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado (OCS) microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono, mostrou que os sistema microemulsionados com óleo de coco saponificado apresenta grande região de microemulsão e grande poder de solubilização. A escolha do tensoativo OCS se deu em função de ser um produto regional de fácil obtenção, que apresenta uma grande região de microemulsão do tipo óleo/água (O/A).

2.10 Método Espectrofotométrico de Análise: Absorbância

Absorbância, também chamada de absorvância ou absorvência, é a capacidade intrínseca aos materiais em absorver radiações em frequência específica. O termo absorção refere-se ao processo físico de absorver a luz, enquanto absorbância refere-se à quantidade matemática.

O processo de absorção ocorre ao nível molecular. Assim, como acontece num átomo, cada molécula caracteriza-se por possuir níveis de energia moleculares quantizados, os quais podem ser ocupados pelos elétrons das moléculas. Por outro lado, a radiação carrega energia, sendo que o valor dessa energia depende do comprimento de onda da radiação. A absorção da radiação se dá quando a energia que ela transporta é igual à diferença entre dois níveis de energia da molécula; nessa situação, a energia da radiação é transferida para a molécula e ocorre a chamada absorção de radiação (Jeffrey et. al., 1992).

Como moléculas de substâncias diferentes têm diferentes níveis moleculares de energia, ocorre que cada substância absorve a radiação de maneira peculiar. Dito de outra forma, os comprimentos de onda que uma certa substância absorverão são característicos da sua estrutura e outras substâncias absorverão outros comprimentos de onda. Se levantarmos dados referentes à intensidade de luz absorvida por uma substância, em função dos comprimentos de onda da radiação, estaremos obtendo uma curva chamada espectro de absorção da substância. O importante é que cada substância tem um espectro característico e, desse modo, se queremos identificar um material desconhecido, poderemos fazê-lo a partir de sua curva de absorção, comparada com curvas de substâncias conhecidas (Christian, 1994).

Uma vez conhecido o espectro de absorção de uma dada substância pode-se também determinar em que quantidade essa substância se apresenta em uma solução analisada. Isso é feito através da medida da intensidade de luz que atravessa a amostra, como veremos a seguir.

2.10.1 Lei de Lambert-Beer

Lambert estudou a transmissão de luz por sólidos homogêneos. Beer estendeu o trabalho de Lambert ao estudo de soluções. Pode-se apresentar as conclusões dos dois pesquisadores na forma de uma lei conhecida como a Lei de Lambert-Beer. Através dessa lei, intensidades da radiação incidente e emergente podem ser relacionadas com as concentrações do material presente na solução.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quantidade de luz que é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de Lambert-Beer (Equação 2.1), que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I), (Figura 2.10).

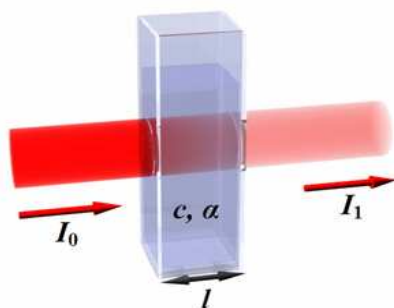


Figura 2.10: Diagrama da absorção de um feixe de luz atravessando uma cubeta.

$$A = \alpha \cdot l \cdot c = -\log \left(\frac{I}{I_0} \right), \text{ sendo } \alpha = 4 \cdot \pi \cdot k / \lambda \quad (2.1)$$

A - Absorbância

α - Coeficiente de absorção ou a absorvidade molar da substância

c - Concentração do material absorvedor

I_0 - Intensidade da luz incidente

I - Intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio

K - Coeficiente de extinção

λ - Comprimento de onda do feixe de luz

l - Espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa.

A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos é relacionada como uma deficiência de elétrons na molécula. Nos inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições “d-d” depende do metal envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados. Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto. Os compostos que possuem ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda absorvidos, podendo chegar à região do visível (Silverstein, 1978).

2.11 Espectrofotometria (referência)

A espectrometria é um conjunto de recursos que permite identificar a estrutura das partículas que constituem as substâncias. Atualmente existem tecnologias tão avançadas que se torna possível descrever com precisão a estrutura exata de uma molécula. Os equipamentos modernos permitem detectar os tipos de elementos presentes no composto, a quantidade de cada um deles, a posição tridimensional de cada átomo e muito mais. Esses aparelhos funcionam basicamente a partir de feixes de onda eletromagnética incidentes sobre uma amostra do composto, que então, absorve energia em determinados comprimentos de onda.

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos.

A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

3. Estado da Arte

Sadeghi et al, 1988, patentou o processo ultrassom para extração de material betuminoso das areias de petróleo do Canadá e Estados Unidos. Foi utilizando o surfactante silicato de sódio como reagente de separação no processo de agitação ultra-sônica. O processo consiste na agitação de uma solução de água e silicato de sódio numa câmara que emite ondas ultra-sônicas que promovem a penetração do tensoativo no meio betuminoso separando-o da areia com a ajuda dos íons de metais que estão dispersos no betume. (enriquecer o texto)

A associação de reciclagem asfáltica dos Estados Unidos (*The Asphalt Recycling and Reclaiming Association - ARRA*) definiu cinco categorias principais de diferentes métodos de reciclagem (Kandhal, 1997): reciclagem a frio (*Cold planning*); reciclagem a quente (*Hot recycling*); reciclagem a quente in situ (*Hot in-place recycling*); reciclagem a frio in-situ (*Cold in-place recycling*); reciclagem de camadas do pavimento (*Full depth reclamation*). Os métodos de reciclagem acima citados podem ser classificados em dois grupos: reciclagem a frio e a quente.

As técnicas de aplicação e compactação de misturas asfálticas recicladas são as mesmas empregadas para as misturas convencionais. *The Federal Highway Administration-FHWA*, 1997 apresentou os resultados das pesquisas feitas em 17 estados norte-americanos sobre o desempenho de misturas asfálticas recicladas, realizadas no período compreendido entre 1992 e 1995. Esta pesquisa mostrou que aproximadamente 33% dos pavimentos asfálticos fresados são reciclados.

Segundo Burr et al, 1990, o método de extração por refluxo pode causar o aumento no envelhecimento do asfalto, mas é o mais preciso principalmente por reter o agregado fino da mistura e também por usar uma quantidade pequena de solvente e propiciar a sua reciclagem. O método A possui desvantagem tendo em vista que o consumo de solventes para extração é bastante elevado.

Kandhal et al, 1995, Paul, 1996 e Decker, 1997, respectivamente, nos estudos sobre pavimentos reciclados nos estados da Geórgia e Louisiana (USA), mostraram não haver diferenças significativas no desempenho entre misturas recicladas e convencionais, após alguns anos de uso. Foram feitas análises nos projetos de asfalto reciclados, observando as propriedades in situ da mistura (tais como percentual de vazio, módulo de resiliência e a força elástica indireta), as propriedades do CAP reaproveitado (tais como ensaio de penetração, a

viscosidade, o $G/\sin \delta$ e o $G^* \sin \delta$), e as propriedades das misturas compactadas em laboratório (tais como índice de estabilidade ao cisalhamento, tensão de confinamento e o módulo de arraste dinâmico). Os pavimentos foram analisados num período de 18 a 27 meses e não foram encontradas diferenças estatísticas relevantes entre as propriedades dos pavimentos convencionais e reciclados.

Solaimanian e Tahmoressi, 1995, pesquisando misturas asfálticas recicladas recém aplicadas, com teores de fresado variando entre 35% a 50%, encontraram grande variação na granulometria, volume de vazios e estabilidade, comparados com revestimentos asfálticos convencionais, também, recém aplicados. O sistema utilizado para avaliar os materiais utilizados na confecção de mistura betuminosa foi o SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavement). Neste estudo, as propriedades reológicas foram medidas para diferentes combinações e porcentagens de CAP envelhecido e virgem. O resultado deste estudo é uma metodologia para determinar o efeito da mistura asfáltica reciclada em propriedades reológicas do CAP no sistema SUPERPAVE. Outros fatores foram avaliados como as propriedades da mistura, granulometria dos agregados, manipulação e homogeneidade das misturas asfálticas recicladas, e economia de projeto.

Behrens et al., 1999, analisaram cinco métodos potenciais de extração de CAP, foram eles: extração usando o solvente tricloroetileno (TCE); extração usando um solvente alternativo, como o NEUGENIC 4175; extração usando o solvente TCE com recuperação do solvente; queima por ignição e uma combinação de queima por ignição e solvente. Foram avaliados os custos diretos dos materiais empregados e os indiretos envolvidos, tais como, o custo ambiental, de saúde e segurança do trabalho. Foram utilizados modelos estatísticos para minimizar as distorções ocorridas. Quanto aos resultados, quando aplicados apenas os custos diretos, os sistemas por queima por ignição, queima por ignição com solventes, e solvente recuperado apresentaram os menores custos, mas quando os custos indiretos foram introduzidos e aplicados ao modelo estatístico, o sistema de extração que apresentou o menor custo total foi sistema por queima por ignição.

McGraw et al, 2001, investigaram a utilização do n-propil brometo (nPB), em substituição do d-limoneno e tricloroetileno como extratores de CAP em misturas betuminosas e encontraram resultados promissores. Foram feitas extrações em equipamentos de refluxo com diversos solventes, foram avaliados os custos dos solventes, o grau de toxicidade e a disponibilidade de mercado. Foi feita avaliação de risco do n-propil brometo onde o mesmo foi classificado como um solvente não cancerígeno, não inflamável e de baixa periculosidade a saúde humana. O Laboratório do Departamento de Transporte da Florida, em

ensaios de extração de CAP de diversas misturas betuminosas e diferentes CAP, mostrou que não havia diferença estatística na utilização dos solventes tricloroetileno e n-propil brometo.

Nesse estudo o n-propil brometo apresentou a mesma capacidade de extração de CAP que o d-limoneno e o tricloroetileno, com 95% de extração (para misturas betuminosas com adição de escória de aço e misturas betuminosas com adição de 30% de material fresado), com a vantagem de ser um solvente recuperável, menos danoso a saúde dos operadores e ao meio ambiente.

Oliveira et al, 2004, realizaram estudos sobre remediação de solos contaminados por compostos orgânicos, utilizando líquidos precursores (água, tensoativo e cotensoativo) e microemulsões a base de solventes alternativos injetados no sistema de coluna por lavagem gravitacional para propiciar o arraste por contato e solubilização do contaminante. Os estudos revelaram que as soluções de líquidos precursores tinham baixa eficiência de extração devido à alta hidrofobicidade da amostra. Os resultados na extração de resíduo asfáltico com microemulsões e alguns óleos vegetais como Terpeno e o d-Limoneno inseridos apresentaram resultados satisfatórios.

Hudson et al, 2007, estudaram o processo de percolação de soluções de surfactantes e de micro-espumas através de solos arenosos contaminados com óleo diesel, tendo como foco de aplicação a remediação. Os estudos foram realizados através de ensaios de percolação desses fluidos, através do meio poroso contaminado com óleo diesel. A coluna de arraste foi preenchida com areia e diesel até a saturação dos poros então foi liberado o excesso de diesel, por gravitação, para que restasse apenas a concentração de óleo residual desejada. Feito isso, o sistema foi ligado e injetava-se a microemulsão e micro-espuma no sistema. O sistema para utilização da micro-espuma foi modificado para a confecção da mesma. O surfactante utilizado foi o dodecil sulfato de sódio (SDS).

Os resultados mostraram que parte do óleo não acessível no meio poroso, ou seja, porções de óleo com as quais a solução surfactante não entrou em contato, devido à formação de canais preferenciais no meio poroso, levou à obtenção de eficiências relativamente baixas de remoção (10 a 54%) na remediação com soluções surfactantes. Utilização de micro-espumas a eficiência no processo aproximou-se de 100%. Essa eficiência elevada se deve a melhor distribuição das micro-espumas no meio poroso, cujo escoamento ocorreu de forma empistonada na coluna.

Os estudos sobre extração e recuperação de derivados de petróleo vêm acontecendo em todo mundo, é uma tendência evitar o depósito de resíduos e melhorar o meio ambiente em que vivemos. Então o objetivo desse trabalho está em sintonia com o pensamento das

pesquisas relatadas, pois foram pesquisadas novas técnicas de extração utilizando solventes alternativos e microemulsão, material esse, totalmente recuperável e de baixo custo, viabilizando assim esse projeto.

6. Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho nos leva a concluir que:

1 - Para os sistemas estudados o cotensoativo quando relativamente solúvel em água necessita de maiores concentrações para auxiliar na formação de grandes regiões de microemulsão mais extensas.

2 – A composição da microemulsão é um fator fundamentalmente importante no desempenho da mesma na extração do CAP do sólido, mesmo em condições onde a proporção de água é grande em relação a fase óleo.

3 – A microemulsão no meio bicontínuo apresenta uma maior velocidade de transferência de massa que uma microemulsão que contém dispersões, no caso deste trabalho, óleo em água, o que promove um impedimento físico ao fluxo do CAP no meio.

4 – Dos três sistemas microemulsionados estudados, todos apresentaram resultados satisfatórios em relação ao querosene, quando o processo de extração utilizado foi a frio. Isso implica em questões econômicas e ambientais. A microemulsão 03 que apresentou o melhor resultado tinha em sua composição 70% de água e apenas 20% de solvente e cotensoativo (razão C/T=1). Isso significa dizer que a microemulsão 03 poderá vir a substituir solventes convencionais na extração do CAP.

A realização deste trabalho gera uma expectativa de aplicação dessa nova metodologia na extração do CAP das misturas betuminosas com grandes vantagens em relação aos métodos utilizados atualmente, são eles: baixo custo, baixa toxicidade, alta eficiência de extração e processo realizado a frio.

7. Referências Bibliográficas

- ADAMSON, A. W.; **Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed.**, Wiley-Interscience: New York, 1990, cap. 2; Kaufman, S.; J. Colloid Interface Sci. 1976, 57, 399.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2172-01e1 **Standard Test Methods for Quantitative Extraction of Bitumen From Bituminous Paving Mixtures**, 2001.
- ALVIM, I.M. **Fresagem e reciclagem de pavimentos e suas aplicações na restauração de rodovias**, 1999. www.fresar.com.br.
- ASPHALT INSTITUTE. **Asphalt Hot-mix Recycling**, Manual Series nº 20, Lexington, KY, USA, 1995.
- BEHRENS, M.L.; DVORAK, B.I. e WOLDT, W.E. **Comparison of asphalt extraction procedures: implications of hidden environmental and liability cost**. National Research Council, Washington, D.C., 1999.
- BURR, B.L. et al. **Solvent removal from asphalt**. Transportation Research Board-TRB 1269, Washington, DC, p. 1-8, 1990.
- CHRISTIAN, G. D., **Analytical Chemistry**, John Wiley & Sons, inc., 5ª edição, 1994.
- DECKER, D. **Hot Mix Recycling: State-of-the-Practice**. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologists-AAPT, USA, v.66, 1997.
- FHWA. **Pavement Recycling Guidelines for State and Local Governments**. Federal Highway Administration, USA, 1997.
- HUDSON J.B. COUTO, EVARISTO C. BISCAIA Jr., GERALDO L. SANT'ANNA Jr. **Aplicação de micro-espumas no processo de remediação de solos arenosos**. XXII ENTMME / VII MSHMT – Ouro Preto-MG, novembro 2007.
- JEFFREY, G. H. et al, Vogel, **Análise Química Quantitativa**, tradução de Horácio Macedo, 5ª edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, (c.1992).
- KANDHAL, P.S.; RAO, S.S.; WATSON, D.E. e YOUNG, B. **Performance of recycled hot-mix asphalt mixture in Georgia**. Transportation Research Record 1507, National Research Council, Washington, D.C., 1995.
- KANDHAL, P. **Recycling of Asphalt Pavements an Overview**. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologists-AAPT, USA, v.66, 1997.
- LINDMAN, B., FRIBERG, S.E. **Microemulsions – A historical overview in handbook of microemulsion**. Science and Technology. 1 ed., Marcel Dekker, Inc. New York., 1999.

- MCGRAW J., IVERSON D., SCHMIDT G., OLSON J. **Selection of an alternative asphalt extraction solvent.** Minnesota Department of Transportation Office of Materials and Road Research 1400., Minnesota, USA, 2001.
- MORAES, S. L e REZENDE, M. O. O. **Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia,** Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 2004.
- MOURA, M.C.P.A. **Otimização do processo de recuperação de cromo de efluentes de curtumes por Microemulsões no Extrator Morris.** Tese de Doutorado em Engenharia Química, Orientador DANTAS, T. N. C.– Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.
- NOVAIS, R. C. R. **Síntese de surfactantes derivados da d-ribonolactona.** Agosto 2007, 11 p. Dissertação de Mestrado em Química, Orientador Le Hyaric, M., Departamento de Química – UFJF, Juiz de Fora, MG, 2007.
- OLIVEIRA, A. G., et al. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v.27, n.1, p.131-138, Jun. 2003.
- OLIVEIRA M. C. K. **Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão.** Out. 2004 80 p. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Orientador OLIVEIRA, J. F., Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.
- PAUL, H.R. **Evaluation of recycled projects for performance.** Proceedings Association of Asphalt Paving Technologists-AAPT, v.65, 1996.
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H., KIRKPATRICK, S.D. Dados Físicos e químicos. **In. Manual de Engenharia Química.** 4ªed. Rio de Janeiro: McGraw-Hill, 1980, p. 6-47 .
- PETERSON, G.D.; DAVISON, R.R.; BURR, B.L.; GLOVER, C.J. e BULLIN, J.A. **Effect of composition on asphalt recycling agent performance.** Transportation Research Record 1436, TRB. National Research Council, Washington, D.C., 1994.
- ROSSI, C. G. F. T; SCATENA, H. J.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T.N.C. **Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono.** *Quím. Nova* vol.30 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2007.
- SALLES, W. F. L. **Sistemas microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos.** Set. 2000. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Orientadora: DANTAS, T. N. C. Departamento de Engenharia Química / DEQ – CT. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- SANTANA, E. A. **Avaliação da temperatura de cristalização da parafina em sistemas: parafina, solvente e tensoativo.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2005.

- SHAH, J.S.; SADHALE, Y.; CHILUKURI, D.M., **Cubic phase gels as drug delivery systems. *adv.drug deliv. rev.***, Arlington, v. 47 p. 229-250, 2001.
- SILVA, K. S. T. **Novos sistemas microemulsionados para formação de organogel e sua aplicação na imobilização de enzimas.** 2000. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN.
- SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª ed., Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1978.
- SOLAIMANIAN, M. e TAHMORESSI M. **Variability analysis of hot-mix asphalt concrete containing high percentage of reclaimed asphalt pavement.** Transportation Research Record 1543, TRB. National Research Council, Washington, D.C., 1995.
- VAZ, J. C. B., MOHAMED, R.S., OLIVEIRA, M. G. **“Cristalização de Parafinas, formação de organogéis e escoamento em oleodutos”.** Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 46 (1/2), p. 21-36, jan/jun, 2003.
- WATARAI, H. **Microemulsions in separation sciences.** Journal of chromatography A. v. 780, p. 93-102, 1997.
- WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. **Surfactans and subsurface remediation.** Environmental Science and Technology. v. 26, p.2324-2330, 1992.