



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OBTENÇÃO DE EMULSÕES ASFÁLTICAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM ARGILAS E NANOARGILAS

Júlia Cristina de Lima Torres

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientadora: Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura

Natal/RN
Agosto/2013

JÚLIA CRISTINA DE LIMA TORRES

**OBTENÇÃO DE EMULSÕES ASFÁLTICAS
CONVENCIONAIS MODIFICADAS E COM ARGILAS
E NANOARGILAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob a orientação do Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação da Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura.

Natal/RN
Agosto/2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Torres, Júlia Cristina de Lima.

Obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas com argilas e nanoargilas. / Júlia Cristina de Lima Torres. – Natal, RN, 2013. 91 f. ; il.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Co-Orientadora: Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Emulsão asfáltica modificada - Dissertação. 2. Bentonita - Dissertação. 3. Vermiculita - Dissertação. 4. Nanoargila - Dissertação. I. Dantas, Teresa Neuma de Castro. II. Moura, Maria Carlenise Paiva de Alencar. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 625.85

JÚLIA CRISTINA DE LIMA TORRES

**OBTENÇÃO DE EMULSÕES ASFÁLTICAS CONVENCIONAIS MODIFICADAS E
COM ARGILAS E NANOARGILAS**

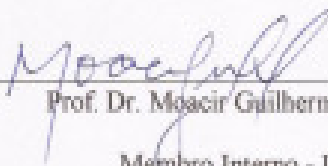
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob a orientação do Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas e coorientação da Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura.

Aprovado (a) em 05/08/2013,



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Orientador (a) - UFRN



Prof. Dr. Moacir Guilhermino da Silva

Membro Interno - UFRN



Profa. Dra. Christian Kelly Morais de Lima

Membro externo - UFRSA

TORRES, Júlia Cristina de Lima – Obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas por argilas e nanoargilas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Área de concentração: Engenharia Química, Natal, RN.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Coorientadora: Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura.

RESUMO: Com o aumento da demanda por asfaltos, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas que melhorem a qualidade e aumentem o tempo de vida útil dos pavimentos. Com isso, cresce a aplicação das emulsões asfálticas, que são produzidas a partir de uma mistura de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) e uma fase aquosa, tendo como principal vantagem a redução de custos energéticos devido a sua aplicação ser a frio. Neste trabalho foram obtidas emulsões asfálticas convencionais e modificadas. Para a obtenção de emulsões asfálticas convencionais foram utilizados os seguintes constituintes: asfalto, água, solvente e aditivos. As emulsões asfálticas modificadas foram desenvolvidas a partir da adição de um agente modificante às emulsões asfálticas convencionais. Os agentes modificantes utilizados foram a bentonita e a vermiculita natural e modificadas com tensoativos. Primeiramente, preparou-se uma emulsão asfáltica convencional nas seguintes proporções: 50% de CAP 50/70, 0,6% de aditivos e 3% de emulsificante em relação à quantidade de asfalto, 20% de solvente e 26,4% de água. Para a obtenção da emulsão asfáltica modificada, foi utilizada a bentonita e vermiculita como agente modificador em proporções de 1% e 4%. Os constituintes foram adicionados ao moinho coloidal por períodos de 30 e 60 minutos. Foram realizados 26 ensaios, onde a bentonita e vermiculita foram adicionadas na sua forma natural, na forma organofílica e na forma organofílica em meio ácido. Para a obtenção da argila organofílica e organofílica em meio ácido utilizou-se o método de Qian *et al.* (2011), com adaptações. Para caracterização das argilas e nanoargilas utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (IV). Após o período de emulsificação, foram realizados os ensaios para caracterização da emulsão obtida. Os seguintes ensaios foram realizados, de acordo com as especificações técnicas (DNER-EM 369/97): peneiramento, viscosidade Saybolt Furol, pH, densidade, sedimentação, resíduo por evaporação e penetração. Por fim, pode-se concluir que as emulsões asfálticas modificadas com nanoargilas apresentam-se como uma alternativa para o setor de pavimentação.

Palavras-chave: emulsão asfáltica modificada, bentonita, vermiculita, nanoargila.

ABSTRACT

The increasing demand for asphalt leads to the development of techniques that can improve the quality of products and increase the useful working life of pavements. Consequently, there is a growing application of asphalt emulsions, which are produced from a mixture of petroleum asphalt cement (CAP) with an aqueous phase. The main advantage of asphalt emulsions is its cold application, reducing energy costs. Conventional emulsions are obtained using asphalt, water, solvent, and additives. The modified asphalt emulsion is developed by adding a modifying agent to conventional emulsions. These modifiers can be natural fibers, waste polymers, nanomaterials. In this work modified asphalt emulsion were obtained using organoclays. First, it was prepared a conventional asphalt emulsion with the following mass proportion: 50% of 50/70 penetration grade CAP, 0.6% of additives and 3% of emulsifier, 20% of solvent and 26.4% of water. It was used bentonite and vermiculite (1% and 4%) to obtain the modified asphalt emulsion. Bentonite and vermiculite were added in its raw state and as an organoclay form and as an organoclay-acid form, resulting in 26 experimental runs. The methodology described by Qian et al. (2011), with modifications, was used to obtain the organoclay and the organoclay-acid form. infrared spectroscopy (IR)) were used to characterize the clays and nanoclays. The emulsions were prepared in a colloidal mill, using 30 minutes and 1 hour as mixing time. After, the emulsions were characterized. The following tests were performed, in accordance with the Brazilian specifications (DNER-369/97): sieve analysis, Saybolt Furol viscosity, pH determination, density, settlement and storage stability, residue by evaporation, and penetration of residue. Finally, it can be concluded that the use of nanoclays as asphalt modifiers represent a viable alternative to the road paving industry.

Keywords: modified asphalt emulsion, bentonite, vermiculite, nanoclay.

Sumário

Capítulo 1- Introdução	2
Capítulo 2 - Aspectos Teóricos	6
2.1. Emulsões	6
2.1.1. Processo de emulsificação.....	6
2.1.2. Tipos de Emulsões	6
2.2. Tensoativos	7
2.2.1. Classificação dos tensoativos	7
2.2.1.1. Tensoativo catiônicos	8
2.2.1.2. Tensoativos aniônicos	8
2.2.1.3. Tensoativos anfóteros.....	8
2.2.1.4. Tensoativos não iônicos	8
2.3. Emulsões Asfálticas	9
2.3.1. Classificação quanto à carga	9
2.3.1.1. Emulsões asfálticas catiônicas.....	10
2.3.1.2. Emulsões asfálticas aniônicas	10
2.3.1.3. Emulsões asfálticas não-iônicas	11
2.3.2. Classificação quanto ao tempo de ruptura.....	11
2.3.3. Constituintes das emulsões asfálticas.....	11
2.3.3.1. Asfalto	11
2.3.3.2. Água	12
2.3.3.3. Emulsificante.....	12
2.3.3.4. Solvente.....	12
2.3.3.5. Aditivos	13
2.3.3.6. Estabilizantes iônicos aniônicos e catiônicos	13
2.3.3.7. Ácido	13
2.4. Emulsões asfálticas modificadas.....	14
2.4.1. Argilas	14
2.4.1.1. Classificação das argilas.....	15
2.4.1.1.1. Esmectitas	16
2.4.1.1.1.1. Bentonita (Montmorillonita)	16
2.4.1.1.2. Vermiculita	17
2.4.1.2. Propriedades das Argilas.....	18
2.4.2. Modificação dos Argilominerais	20

2.4.2.1. Organofilização	20
Capítulo 3 - Estado da Arte	24
3.1. Asfalto modificado com nanoargilas.....	24
Capítulo 4- Metodologia	31
4.1. Materiais.....	31
4.2. Obtenção da nanoargila.....	32
4.2.1. Obtenção da bentonita e vermiculita organicamente modificada.....	32
4.2.2. Caracterização da nanoargila.....	33
4.3. Desenvolvimento da emulsão asfáltica convencional e modificada	34
4.3.1. 1ª etapa: Preparação da fase asfalto.....	34
4.3.2. 2ª etapa: Preparação da fase aquosa	35
4.3.4. Obtenção da emulsão asfáltica convencional.....	36
4.3.4.1. Incorporação dos agentes modificantes.....	38
4.5. Caracterização das emulsões asfálticas	38
4.5.1. Peneiramento.....	38
4.5.2. Viscosidade de Saybolt Furol.....	38
4.5.3. Densidade	39
4.5.4. Potencial Hidrogeniônico (pH)	39
4.5.5. Sedimentação	39
4.5.6. Resíduo asfáltico por evaporação.....	40
4.5.7. Penetração	40
Capítulo 5 – Resultados e Discussões.....	43
5.1. Caracterização das argilas: Bentonita e vermiculita.....	43
5.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV)	43
5.2. Caracterização das emulsões asfálticas convencionais e modificadas	48
5.2.1. Caracterização das emulsões asfálticas convencionais	48
5.2.2. Caracterização das emulsões asfálticas modificadas.....	51
5.2.2.1. Bentonita como agente modificante	51
5.2.2.1.1. Peneiramento	53
5.2.2.1.2. Densidade	53
5.2.2.1.3. Potencial hidrogeniônico (pH)	54
5.2.2.1.4. Viscosidade de Saybolt Furol	55
5.2.2.1.5. Sedimentação	57
5.2.2.1.6. Resíduo por evaporação	59
5.2.2.1.7. Penetração	60

5.2.2.2. Vermiculita como agente modificante	61
5.2.2.2.1. Peneiramento	63
5.2.2.2.2. Densidade	63
5.2.2.2.3. Potencial hidrogeniônico (pH)	64
5.2.2.2.4. Viscosidade de Saybolt Furol	65
5.2.2.2.5. Resíduo por evaporação	66
5.2.2.2.6. Penetração	67
5.2.2.2.7. Sedimentação	68
Capítulo 6 - Conclusões	71
Referências.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura de uma molécula de tensoativo.....	7
Figura 2.2 - Representação da classificação dos tensoativos.....	8
Figura 2.3 - Representação da estrutura das argilas do grupo 1:1.....	15
Figura 2.4 - Representação da estrutura das argilas do grupo 2:1.....	16
Figura 2.5 - Estrutura da bentonita.....	17
Figura 2.6 - Estrutura da vermiculita.....	18
Figura 2.7 - Representação da troca de cátions na argila.....	21
Figura 4.1 - Fluxograma do processo de modificação da argila natural.....	32
Figura 4.2 - Preparação da fase oleosa.....	35
Figura 4.3 - Preparação da fase aquosa.....	35
Figura 4.4 - Moinho coloidal do tipo REX (Meteor).....	36
Figura 4.5 - Fluxograma obtenção de emulsão asfáltica convencional.....	37
Figura 4.6 - Fluxograma obtenção emulsão asfáltica modificada.....	37
Figura 5.1 - Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita natural.....	44
Figura 5.2 - Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita modificada com SAQ.....	44
Figura 5.3 - Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita modificada com SAQ e ácido.....	45
Figura 5.4 - Espectroscopia no infravermelho da Bentonita natural.....	46
Figura 5.5 - Espectroscopia no infravermelho da Bentonita modificada com SAQ.....	46
Figura 5.6 - Espectroscopia no infravermelho da Bentonita modificada com SAQ e ácido.....	47
Figura 5.7 - Densidade das Emulsões asfálticas modificadas com Bentonita....	54
Figura 5.8 - Potencial hidrogeniônico das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.....	55

Figura 5.9 - Viscosidade das emulsões asfálticas modificadas com bentonita...	56
Figura 5.10 - Sedimentação das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.....	58
Figura 5.11 - Resíduo das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.....	59
Figura 5.12 - Penetração das emulsões asfálticas modificadas com bentonita...	60
Figura 5.13 - Densidade das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	64
Figura 5.14 - pH das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	65
Figura 5.15 - Viscosidade das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	66
Figura 5.16 - Resíduo por evaporação das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	67
Figura 5.17 - Penetração das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	68
Figura 5.18 - Sedimentação das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação das Emulsões asfálticas catiônicas.....	10
Tabela 5.1 - Resultados de caracterização das emulsões asfálticas convencionais.....	48
Tabela 5.2 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita natural.....	52
Tabela 5.3 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita modificada com SAQ.....	52
Tabela 5.4 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita modificada com SAQ e ácido.....	53
Tabela 5.5 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita natural.....	62
Tabela 5.6 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita modificada com SAQ.....	62
Tabela 5.7 - Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita modificada com SAQ e ácido.....	63

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

Capítulo 1- Introdução

A demanda por asfaltos vem crescendo fortemente no Brasil. Desde 2008, quando o consumo de asfalto atingiu o nível recorde de 2,17 milhões de metros cúbicos, que o país só fez expandir esse mercado. No ano de 2010, devido às obras de infraestrutura, tornou-se necessária a importação de 256 mil toneladas de asfalto. Estima-se que o consumo deverá atingir seu ápice no ano de 2014, onde cerca de 3,7 milhões de toneladas serão utilizados na expansão e recuperação de vias (DECONCIC, 2009; Frias, 2011).

Além das obras de pavimentação e manutenção das ruas, tem-se observado um aumento da circulação de veículos e da frota de caminhões. Esse aumento reflete na busca por novas tecnologias que venham a agregar uma maior qualidade e vida útil ao asfalto, tornando-o mais resistente e durável. Estas novas tecnologias baseiam-se em modificações químicas ou físicas, tendo sido adotadas com sucesso para a conservação ou melhoramento dos pavimentos asfálticos.

O asfalto é um produto utilizado, principalmente, em pavimentações de estradas, podendo ser obtido de maneira natural ou a partir da destilação do petróleo bruto durante o processo de refino. Apresenta coloração parda escura à negra e possui o betume como constituinte predominante em sua estrutura. É um material de consistência variável, sólido ou semissólido, dependendo da origem do óleo de qual ele foi extraído (Amaral, 2000; Stastna, Zanzotto e Vacin 2003).

Os asfaltos são classificados de acordo com a sua origem e a sua aplicação. Quanto à origem, classificam-se em asfaltos naturais e asfaltos de petróleo. Com relação à classificação quanto à aplicação, tem-se os asfaltos industriais e os asfaltos para pavimentação. Dentre os asfaltos para pavimentação, podemos citar o grupo das emulsões asfálticas.

As emulsões asfálticas, também conhecidas como hidrasfaltos, representam uma alternativa que vem sendo cada vez mais empregada. Elas são misturas de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) com água, com a fase asfalto dispersa na fase aquosa, tendo a ajuda de um agente tensoativo para estabilizar a mistura. A emulsão asfáltica representa uma classe

particular de emulsão óleo-em-água, na qual a fase óleo tem uma viscosidade elevada (ABEDA, 2001).

A aplicação de emulsão asfáltica é realizada a frio, simplificando o processo de pavimentação de estradas, permitindo ganhos de logística e redução do consumo energético, além de diminuir custos com equipamentos e reduzir os riscos para os operários durante o manuseio. Outra vantagem da emulsão asfáltica é o controle do tempo de ruptura, permitindo que as modificações sejam realizadas de acordo com a aplicação a qual o pavimento será destinado. Sua utilização é compatível com diferentes tipos de agregados, o que a torna amplamente utilizada na atualidade (ABEDA, 2001; Talavera et al., 2001).

Com o avanço da tecnologia, procura-se a cada dia desenvolver novas tecnologias para melhorar o desempenho e a durabilidade das misturas asfálticas e/ou do ligante asfáltico. A nanotecnologia é uma alternativa que está sendo cada vez mais utilizada. Ela nada mais é do que o uso da tecnologia em escala nanométrica que possibilite a criação de novos materiais, dispositivos e sistemas através do controle da matéria, como fenômeno associado com as interações atômicas e moleculares que fortemente influenciam as propriedades macroscópicas do material (Grajales, 2011).

Segundo Goh et al. (2011), apesar dos engenheiros estarem interessados nas propriedades dos materiais em macro e meso escalas, os fenômenos ocorrendo em nano e micro escalas fornecem o conhecimento para a compreensão das interações fundamentais que definem o comportamento físico-químico destes materiais. Segundo estes autores, atualmente há, também, a necessidade de explorar o uso combinado e o sinergismo potencial entre modificadores de escalas nano e micro para melhorar as propriedades dos materiais asfálticos.

De acordo com Grajales (2011), uma das principais vantagens do uso da nanotecnologia em pavimentação é construir pavimentos mais resistentes à deformação, à quebra por fadiga e por temperatura, e à ação da água.

Existem vários materiais que podem servir como agente modificante das emulsões asfálticas. Nesta pesquisa, obtiveram-se emulsões asfálticas convencionais e modificadas por argilas e nanoargilas. Foram utilizadas argilas naturais (Bentonita e Vermiculita) e argilas modificadas (Bentonita e Vermiculita modificadas pela ação de um agente tensoativo e ácido) como agente modificante das emulsões asfálticas convencionais.

As argilas, em sua maioria, são aluminossilicatos representados principalmente por montmorilonita, rectorite, vermiculita e caulinita. Ocorrem naturalmente na natureza e, por isto, são sujeitas a variações em sua formação. Estes minerais têm sido modificados para o desenvolvimento de nanoargilas, que também encontram uso para a obtenção de materiais asfálticos nanomodificados. A pureza de uma argila pode afetar as propriedades finais do nanomaterial desenvolvido (Yu et al. 2007; Jahromi e Khodaii, 2009).

Diferentes autores pesquisaram sobre o efeito da adição de argilas como agente modificante dos asfaltos. Jahromi e Khodaii, (2009) verificaram que a adição de nanoargilas ao asfalto resultou em melhoras significativas nas propriedades físicas do betume. Devido à boa compatibilidade entre o asfalto e a nanoargila, houve um aumento da rigidez e melhora na resistência ao envelhecimento.

Nesta dissertação os capítulos encontram-se divididos da seguinte maneira:

- ✓ No capítulo 2 encontram-se relatados os aspectos teóricos relevantes e necessários para o entendimento do desenvolvimento desta pesquisa, onde estão abordados os seguintes temas: emulsões, tensoativos, emulsões asfálticas, emulsões asfálticas modificadas, argilas e argilas organofílicas;
- ✓ O capítulo 3 apresenta o estado da arte, onde foi feita uma revisão da literatura na área de pavimentação asfáltica, que serviu como base para o desenvolvimento e entendimento dos experimentos realizados;
- ✓ O capítulo 4 descreve a metodologia desenvolvida para a obtenção e caracterização das emulsões asfálticas convencionais e modificadas.
- ✓ No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento da pesquisa.
- ✓ No capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS

Capítulo 2 - Aspectos Teóricos

Neste capítulo são abordados alguns aspectos teóricos relevantes para a compreensão da obtenção das emulsões asfálticas. O capítulo foi dividido nos seguintes tópicos: emulsões, tensoativos, emulsões asfálticas, emulsões asfálticas modificadas, argilas e nanoargilas.

2.1. Emulsões

Emulsões são pequenas gotículas de um líquido dispersas noutro líquido, na qual as fases são fluidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Neste sistema tem-se uma fase líquida (descontínua ou interna) dispersa em outra fase líquida (contínua ou externa). Embora esses sistemas sejam cineticamente estáveis por longos períodos de tempo, eles apresentam instabilidade termodinâmica, o que reflete na separação de fases. Para reduzir a tendência de coalescência, usa-se tensoativos, que aumentam o tempo de estabilidade da emulsão.

2.1.1. Processo de emulsificação

Para a obtenção de uma emulsão faz-se necessário o uso de técnicas que auxiliem o emulsionamento. Os processos de natureza física e físico-químico são utilizados como principais fatores de dispersão de uma fase na outra.

Processos mecânicos, de natureza física, promovem a dispersão líquida devido a quebra de uma das fases, proporcionando um aumento da área interfacial entre as fases e, conseqüentemente, uma diminuição da tensão interfacial.

Emulsificantes, agentes físico-químicos, são utilizados para garantir a estabilidade da emulsão através da redução da tensão interfacial entre os líquidos imiscíveis.

2.1.2. Tipos de Emulsões

Emulsões são formadas por dois líquidos imiscíveis, onde na maioria dos sistemas uma das fases é representada pela água. Com isso têm-se dois tipos de classificação, de acordo com a natureza da fase dispersa:

- Emulsão óleo disperso em água (O/A): Apresenta gotículas de óleo dispersas em um meio contínuo aquoso. São também denominadas emulsões regulares e constituem as mais abundantes, sendo bem estabilizadas por tensoativos que possuem alta solubilidade em

meio aquoso.

- Emulsão água dispersa em óleo (A/O): Uma emulsão água-em-óleo é aquela onde as gotículas de água se encontram dispersas na fase óleo. São também denominadas emulsões reversas, sendo estabilizadas por tensoativos que apresentam números BHL baixos e alta solubilidade na fase contínua oleosa.

Têm-se, ainda, as emulsões múltiplas, que podem ser representadas como A/O/A (Água em óleo em água) e O/A/O (óleo em água em óleo).

2.2. Tensoativos

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias anfifílicas, ou seja, possuem um grupo polar (hidrofílico) e um grupo apolar (hidrofóbico) que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. Na Figura 2.1 observa-se a representação de uma molécula de tensoativo, com uma extremidade com afinidade por grupos de caráter orgânico (apolar) e a outra extremidade com afinidade pela água (polar).

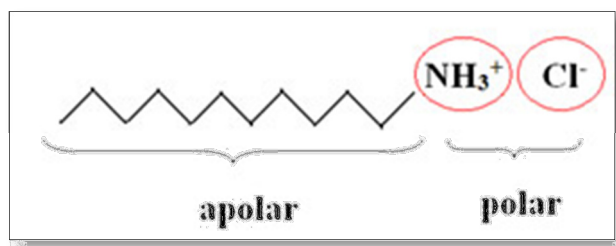


Figura 2.1: Estrutura de uma molécula de tensoativo

2.2.1. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são classificados em tensoativos iônicos e não iônicos. Os tensoativos são considerados iônicos quando liberam íons em meio aquoso, são eles: tensoativo catiônicos, tensoativos aniônicos e tensoativos anfóteros. Os tensoativos não iônicos são aqueles que não apresentam carga em sua molécula e, conseqüentemente, não liberam íons em meio aquoso.

2.2.1.1. Tensoativo catiônicos

Os tensoativos catiônicos apresentam um grupo químico carregado positivamente. Na presença de água se dissociam formando cátions em sua parte polar.

2.2.1.2. Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos apresentam grupo químico carregado negativamente. Na presença de água se dissociam formando ânions em sua parte polar.

2.2.1.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros, em presença de água, se ionizam podendo assumir caráter catiônicos ou aniônico, dependendo do pH do meio.

2.2.1.4. Tensoativos não iônicos

Em presença de água não se ionizam, logo não possuem carga.

Na Figura 2.2 tem-se a demonstração da estrutura das moléculas de tensoativos iônicos e não iônicos.

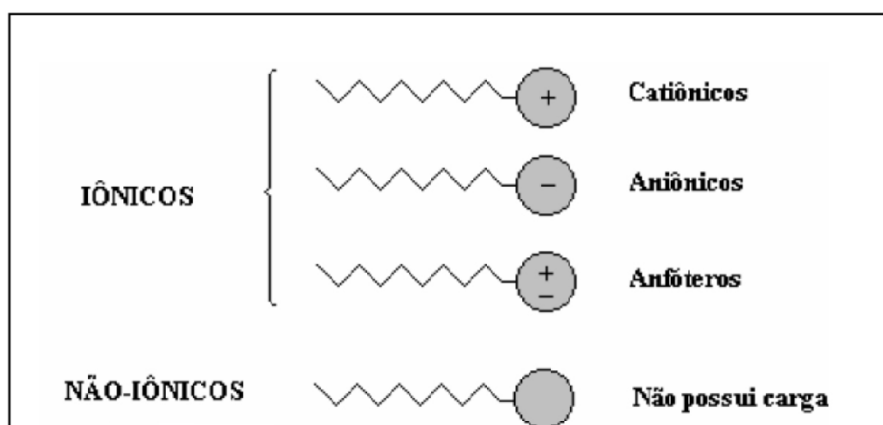


Figura 2.2: Representação da classificação dos tensoativos

Fonte: Silva, 2008

2.3. Emulsões Asfálticas

As emulsões asfálticas são constituídas por pequenos glóbulos de cimento asfáltico de petróleo (CAP), dispersos numa fase contínua representada pela água, estabilizadas por tensoativos. As emulsões são obtidas combinando com a água o asfalto aquecido, em meio intensamente agitado e na presença de agentes emulsificantes, os quais têm a finalidade de dar estabilidade à mistura, de favorecer a dispersão e de revestir os glóbulos de betume com uma película protetora, mantendo-os dispersos.

Segundo Santana (1993), a emulsificação do CAP ocorre quando se consegue dividi-lo em partículas muito pequenas, que são envolvidas com um agente emulsificante, de modo a impedir a união dessas partículas dispersas na fase aquosa, ou seja, a ruptura prematura da emulsão asfáltica.

Para a fabricação das emulsões são utilizados equipamentos que realizam agitação intensa a fim de obter dispersões mais finas e mais estáveis possíveis. A ação mecânica de obtenção dos glóbulos é feita em um moinho coloidal especialmente preparado para a “quebra” do asfalto aquecido em porções minúsculas que devem ter um tamanho especificado que é micrométrico. O tamanho dos glóbulos, que, normalmente, varia de 1 a 20 μ m, depende do moinho empregado, da velocidade do rotor, da concentração do surfactante e da viscosidade do asfalto original. (ABEDA, 2001; Hunter, 2000)

O endurecimento das emulsões asfálticas dá-se devido à perda de água após a aplicação, resultando na deposição do asfalto sobre os agregados. As emulsões, durante a construção, devem permanecer fluidas para a adequada aplicação. Os glóbulos de asfalto são mantidos separados pelo agente emulsificante até que a emulsão se deposite na superfície do terreno, do pavimento existente ou envolvendo as partículas de agregado. Para que o asfalto desempenhe sua função final de cimentar e impermeabilizar, a fase aquosa deve separar-se do asfalto (quebra da emulsão), o que ocorre devido à neutralização das cargas eletrostáticas e a evaporação da água, fazendo com que ocorra a coalescência das gotículas de asfalto, formando uma película contínua sobre o agregado ou pavimento (Instituto do Asfalto, 2002).

2.3.1. Classificação quanto à carga

As emulsões podem ser classificadas de acordo com a carga, que é determinada de acordo com o agente emulsificante utilizado.

2.3.1.1. Emulsões asfálticas catiônicas

As emulsões asfálticas catiônicas são, geralmente, obtidas a partir da dispersão de asfalto em água na presença de sais de aminas, que fornecem cargas positivas aos glóbulos de betume.

Estas emulsões apresentam maior facilidade de aplicação, flexibilidade e resistência. Possuem excelente adesividade para qualquer tipo de agregado, ácido ou alcalino, positivo ou negativo (ABEDA, 2001)

As emulsões asfálticas catiônicas são divididas em três categorias: emulsões de ruptura rápida, ruptura média e ruptura lenta. Os seguintes parâmetros são utilizados para classificar as emulsões: porcentagem de solvente em volume, viscosidade de Saybolt Furol e resíduo por destilação.

Tabela 2.1: Classificação das Emulsões asfálticas catiônicas

Tipo	Solvente em volume (%)	Resíduo destilação (%)	Viscosidade Saybolt Furol a 50°C
RR-1C	0-3	62	30-80
RR-2C	0-3	67	100-400
RM-1C	0-12	62	20-200
RM-2C	3-12	65	100-400
RL-1C	-	60	20-100 (25°C)

Fonte: Oda (2003)

2.3.1.2. Emulsões asfálticas aniônicas

As emulsões asfálticas aniônicas são estabilizadas por emulsificantes aniônicos, que conferem aos glóbulos de betume uma carga elétrica negativa.

As emulsões aniônicas podem, contudo, ter boa adesividade aos agregados do tipo eletropositivo, ou seja, os de natureza calcária. Na presença de agregados do tipo eletronegativo necessitam do emprego de melhoradores de adesividade.

2.3.1.3. Emulsões asfálticas não-iônicas

Nas emulsões não iônicas, o grupo de cabeça hidrófila do tensoativo é covalente, polar e dissolve sem ionização. Qualquer carga sobre as gotículas de emulsão asfálticas é derivada a partir de espécies iônicas presentes no próprio asfalto (Shell, 2003).

São emulsões asfálticas especiais que não apresentam cargas elétricas. São raramente utilizadas.

2.3.2. Classificação quanto ao tempo de ruptura

A ruptura de uma emulsão asfáltica compreende a quebra da estabilidade química do sistema CAP-emulsificante-água. Esta quebra se dá devido à ação de neutralização das cargas elétricas que mantêm o sistema estável (GRECCA, 2006).

Segundo a ABEDA (2001), denomina-se ruptura, ou quebra, de uma emulsão o fenômeno da separação de fases constituintes da emulsão. A ruptura pode ocorrer por evaporação d'água, por um desequilíbrio eletroquímico (provocado por acidez ou aumento da alcalinidade) ou por ação do agregado que atrai para si os glóbulos de asfalto (adsorção).

A emulsão asfáltica pode ser do tipo ruptura rápida, designada como RR, quando sua ruptura ocorre em no máximo 40 minutos; ruptura média, designada como RM, quando esse tempo é menor que 2 horas e as emulsões de ruptura lenta, designadas como RL, quando a ruptura ocorre entre 2 e 4 horas.

2.3.3. Constituintes das emulsões asfálticas

Com o intuito de obter emulsões asfálticas, são necessários constituintes, que, quando combinados, modificam as propriedades do asfalto. São necessários, basicamente, cinco constituintes: asfalto, água, solvente, emulsificante e aditivos (ácidos e estabilizantes) para a obtenção das emulsões asfálticas, que serão abordados a seguir:

2.3.3.1. Asfalto

O cimento asfático de petróleo é o principal constituinte das emulsões asfálticas, podendo representar de 50 a 75% do volume da emulsão (AEMA, 2004).

O CAP é um material termo-sensível utilizado, principalmente, para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois, além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis. Em suas aplicações, o CAP deve ser homogêneo e estar livre de água (BR Distribuidora, 2012).

Todo desempenho e características das emulsões asfálticas dependerão da natureza química e da porcentagem das frações de asfaltos, e como estas se relacionam entre si. A complexa interação entre essas diferentes frações faz com que seja quase impossível prever o comportamento do asfalto emulsificado. Por esta razão, um alto controle da produção deve ser mantido durante a produção de emulsões (Clerman, 2004).

2.3.3.2. Água

É o segundo constituinte mais importante na emulsão asfáltica. Por conter minerais e outras substâncias, a adição da água para obtenção da emulsão asfáltica pode apresentar resultado inverso ao desejado.

Para emulsões catiônicas, é necessário preocupar-se com os íons de carbonato e bicarbonato, que poderão vir a causar um desequilíbrio nos componentes da emulsão, prejudicando o desempenho e a emulsificação. Já para emulsões aniônicas, a presença dos íons de cálcio e magnésio poderá vir a causar a instabilidade da emulsão (AEMA, 2004).

2.3.3.3. Emulsificante

Os emulsificantes são compostos com peso molecular relativamente elevado, entre 100 e 300 g/mol. São caracterizados por possuírem uma parte hidrofílica, com afinidade pela água, e outra hidrofóbica, com afinidade por moléculas orgânicas.

É um importante componente e, de acordo com suas propriedades químicas e estrutura molecular, geram emulsões de características físico-químicas particulares, pois: melhora a adesividade da emulsão, produz redução da tensão interfacial entre as duas fases (asfalto e água), estabiliza a emulsão fixando-se na periferia dos glóbulos dispersos de asfalto, impedindo, assim, sua coalescência que provocaria a ruptura da emulsão (ABEDA, 2001; Shell, 2003).

2.3.3.4. Solvente

O solvente é um constituinte fundamental para a obtenção da emulsão asfáltica. Ele deve possuir boa compatibilidade com o asfalto, diminuindo sua viscosidade, facilitando o processo de emulsificação e, conseqüentemente, produzindo uma mistura homogênea. Além disso, o solvente deve ser volátil para não deixar resíduo no asfalto (James, 2006; Lima, 2012).

2.3.3.5. Aditivos

Aditivos são utilizados com o objetivo de estabilizar as emulsões asfálticas. A utilização do aditivo irá depender do tipo de emulsão a ser processada, podem-se citar como principais representantes desta categoria os ácidos e os estabilizantes iônicos aniônicos e catiônicos.

2.3.3.6. Estabilizantes iônicos aniônicos e catiônicos

São aditivos essenciais para o controle da estabilidade da emulsão. Através da troca de íons, esses constituintes desempenham um papel fundamental na qualidade da emulsão durante o tempo de armazenamento.

Emulsões aniônicas possuem maior estabilidade quando se adiciona íons de caráter aniônico, como bicarbonato e carbonato, por reagirem e formarem uma solução tampão. Emulsões catiônicas são estabilizadas por íons catiônicos, como cloreto de cálcio e cloreto de sódio (AEMA, 2004).

O cloreto de cálcio é adicionado à fase aquosa da emulsão asfáltica com o intuito de aproximar as massas específicas da fase asfalto e da fase aquosa. Com isso, reduz-se a taxa de sedimentação e aumenta a estabilidade da emulsão durante a estocagem (Hermadi e Sterling, 1998).

2.3.3.7. Ácido

Os ácidos são necessários, pois, ao reagir com a fase aquosa, formam sais solúveis que aumentam a solubilidade emulsificante – água. A adição do ácido diminui o tamanho de partícula da emulsão, resultando em uma melhor interação com a fase óleo (asfalto) (Shell, 2003). Além disso, os ácidos funcionam como reguladores do potencial hidrogeniônico (pH) da emulsão (Baumgardner, 2006).

2.4. Emulsões asfálticas modificadas

A fabricação de emulsões asfálticas vivencia avanços tecnológicos que permitem agregar ainda mais qualidade na execução de serviços de pavimentação. Com o surgimento dos asfaltos modificados por polímeros e, por consequência, das emulsões asfálticas também modificadas por polímeros, serviços de pavimentação que eram executados com emulsões convencionais passaram a ser executados com emulsões asfálticas modificadas, permitindo que estas emulsões fossem utilizadas em situações de tráfego mais intensas. Deste modo a aplicação de emulsões asfálticas ficou ainda mais abrangente, atuando em condições que eram restritas apenas às misturas asfálticas a quente (Greca Asfaltos, 2006).

Agentes modificantes estão sendo cada vez mais utilizados com o objetivo de melhorar as propriedades das emulsões asfálticas.

2.4.1. Argilas

As argilas são materiais muito heterogêneos, de ocorrência natural, encontradas facilmente na superfície da terra. Nelas poderão estar presentes os argilominerais, matéria orgânica, além de impurezas. Os constituintes presentes irão depender da sua formação geológica e localização da extração. Os argilominerais são filossilicatos hidratados de alumínio, geralmente cristalinos, que podem conter ferro e magnésio. Possuem folhas tetraédricas de SiO_4 e octaédricas de alumínio, que constituem a sua estrutura cristalina em camadas. As camadas tetraédricas são ordenadas de forma hexagonal e condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalente. São partículas com diâmetro médio abaixo de $2\mu\text{m}$ (Grim, 1953; Santos, 1989).

Devido ao baixo custo de exploração e a abundância, as argilas surgem como materiais de grande interesse tecnológico. Atualmente, sua aplicação está em diversas áreas, desde a indústria dos cosméticos à petrolífera (Ferreira, 2009).

Seu uso em diversas áreas se dá devido as suas propriedades e composições químicas. Sua estrutura cristalina é constituída por camadas tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio que permitem alta capacidade de troca de cátions, tornando-as compatíveis com vários materiais.

Com a capacidade de troca de cátions, entre 3 e 170 meq/100g, as argilas estão ganhando espaço no setor de pavimentação. Com a transformação das argilas em organofílica, estas podem atuar como agentes modificantes que melhoram as propriedades reológicas e

estabilidade de armazenamento dos asfaltos. (Jahromi e Kodaii, 2009; Yu, 2007; Vossen, 2009).

2.4.1.1. Classificação das argilas

De acordo com Coelho et al. (2007), os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em dois tipos, estruturas 1:1 e estruturas 2:1.

✓ Nas estruturas 1:1, as camadas da argila são combinadas em uma folha de octaedros e uma de tetraedros. São representantes deste grupo: a caulinita; as serpentinas, os argilominerais ferríferos, esta estrutura pode ser observada na Figura 2.3.

✓ Nas estruturas 2:1, duas camadas de folhas tetraédricas são combinadas com uma camada de folha octaédrica. Nesta estrutura estão incluídos os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita. Esta estrutura pode ser observada na Figura 2.4.

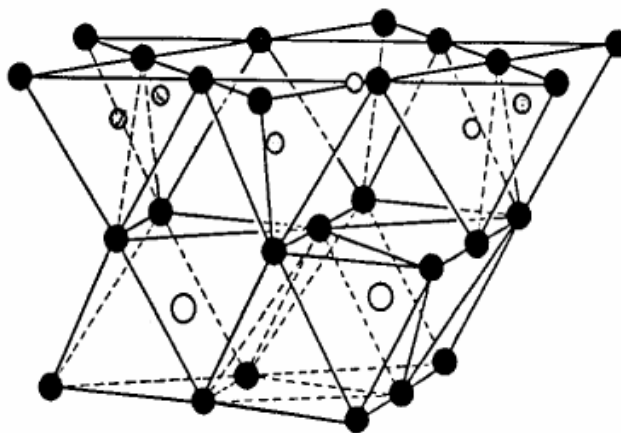


Figura 2.3: Representação da estrutura das argilas do grupo 1:1
Fonte: Aguiar (2002)

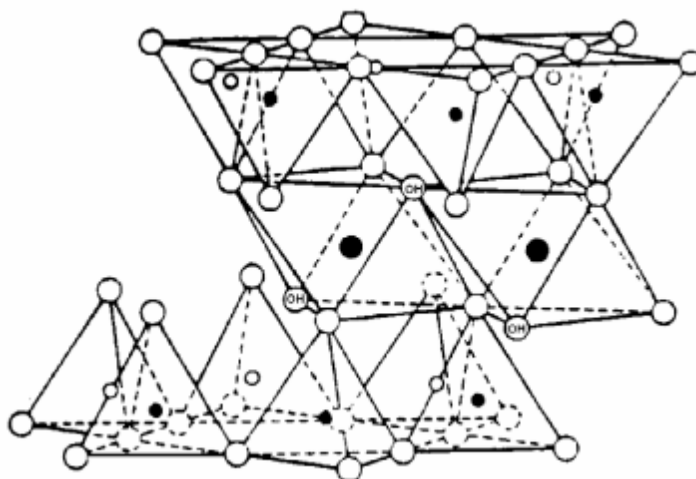


Figura 2.4: Representação da estrutura das argilas do grupo 2:1

Fonte: Aguiar (2002)

2.4.1.1.1. Esmectitas

As esmectitas são um grupo de argilominerais que possuem estrutura cristalina 2:1, representadas pelos seguintes minerais argilosos: montmorilonita, nontronita, beidelita, saponita, hectorita e sauconita. Por exibirem extensas substituições isomórficas, tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, possuem elevada capacidade de troca catiônica.

As esmectitas são capazes de acomodar moléculas de água ou outras moléculas polares na região interlamelar, causando variação do espaçamento basal desde valor mínimo de 0,96nm, correspondendo à argila seca, até 1,8 nm, quando moléculas de água e poliálcoois, por exemplo, são adsorvidas (Ferreira, 2007).

2.4.1.1.1.1. Bentonita (Montmorillonita)

A bentonita é um argilo-mineral montmorillonítico, aproximadamente 60 a 95% de montmorillonita na sua composição, proveniente da alteração de cinzas ou tufos vulcânicos ácidos, de granulometria extremamente fina, que, geralmente, aumenta de volume substancialmente em meio aquoso. Possui cor variada e baixa refratariedade. Pode conter adicionalmente minerais acessórios, como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (Meira, 2001; Paiva, Morales e Díaz, 2008).

A montmorillonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Na Figura 2.3 observa-se a estrutura cristalina da

bentonita, onde duas camadas de tetraedros de silício são combinadas com uma camada de octaedro de alumínio, formando a estrutura 2:1. As lâminas crescem na direção a e b, e são empilhadas ao longo de c. Neste caso, íons de cálcio e sódio representam os cátions interlamelares compensadores de carga (Grim, 1953).

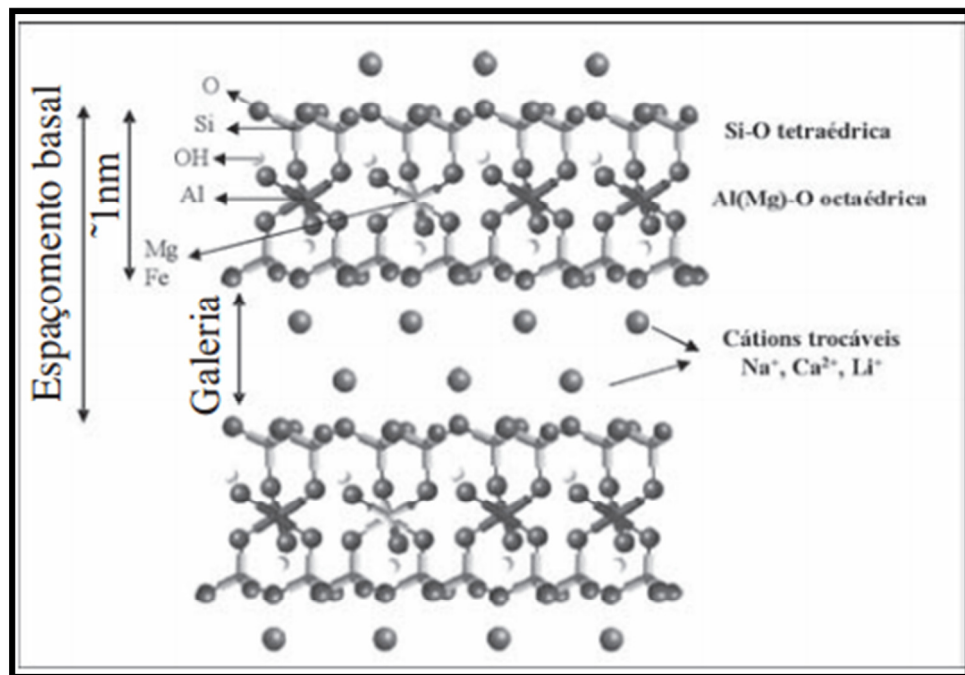


Figura 2.5: Estrutura da bentonita

Fonte: Paiva, Morales e Díaz, 2008.

2.4.1.1.2. Vermiculita

Vermiculita é um argilomineral formado essencialmente por silicatos hidratados de alumínio e magnésio. Sua estrutura lamelar do tipo 2:1 apresenta duas camadas tetraédricas e uma camada octaédrica. A carga negativa da rede (camada) que surge dessas substituições são compensadas por cátions hidratados interlamelares (geralmente Na, Ca e Mg) que são livremente organizados e facilmente trocáveis. Além disso, grandes quantidades de moléculas de água podem ser acomodadas entre as lamelas, uma vez que a natureza do cátion interlamelar e a posição relativa das lamelas adjacentes influenciam a organização das moléculas de água interlamelar (Carrado, 2004).

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa), fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 150meq/100g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados (Santos, 1989; Uguarte, 2005).

Sua fórmula química geral é: $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4.8\text{H}_2\text{O}$, onde pode-se observar, assim como para a bentonita, 20 moléculas de oxigênio e 4 moléculas de hidroxila. Na Figura 2.4 tem-se a representação das duas camadas tetraédricas combinadas com a camada octaédrica, além da presença de íons sódio nos espaços interlamelares.

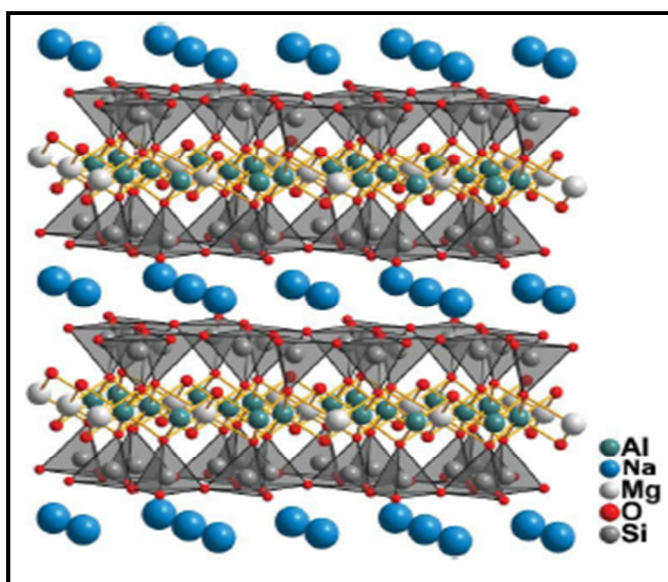


Figura 2.6: Estrutura da vermiculita

Fonte: Almeida, 2008.

2.4.1.2. Propriedades das Argilas

As argilas apresentam propriedades que as tornam usuais em diversas áreas. Propriedades como inchamento, adsorção, plasticidade, capacidade de troca iônica, entre outros são responsáveis por seu amplo campo de aplicação industrial (Paiva, Morales e Díaz, 2008).

De acordo com Abreu (1973), as propriedades das argilas são classificadas da seguinte maneira:

✓ **Granulometria:** É uma propriedade das mais importantes, pois outras propriedades como plasticidade e permeabilidade são dependentes da dimensão, da distribuição e da forma do grão.

✓ **Tamanho das partículas:** As argilas são constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam) das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).

✓ **Plasticidade:** É a propriedade que têm as argilas, quando molhadas, de se deixarem moldar, conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a fineza da argila e com a presença de matéria húmica.

✓ **Retração:** A argila contrai-se pela secagem em função da perda de água e, conseqüentemente, aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas; as de partículas mais finas sofrem maior contração.

✓ **Refratariedade:** Propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química.

✓ **Viscosidade:** A viscosidade de um fluido traduz a resistência que ele oferece a fluência. Suspensões argilosas apresentam viscosidades diferentes, onde, quando não adicionada água, podem apresentar aumento continuamente ou irreversivelmente com o tempo.

✓ **Tixotropia:** Esta propriedade está relacionada ao grupo de argilas das esmectitas. Nela, partículas extremamente finas, coloidais, são dispersas em água e em uma adequada concentração apresentam-se em estado de gel quando deixadas em repouso. Se submetidas a agitação, novamente apresentam o estado de sol.

✓ **Capacidade de troca iônica (CTC):** É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas e às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas. É a capacidade que

os materiais argilosos possuem de trocar íons fixados na superfície exterior dos seus cristais, nos espaços existentes entre suas camadas estruturais ou localizadas em outros espaços interiores, mas acessíveis por outros íons existentes em soluções aquosas envolventes (Bruce, 1997).

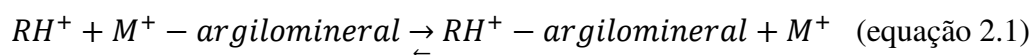
2.4.2. Modificação dos Argilominerais

Através da possibilidade de ajuste das propriedades físico-químicas, a modificação dos argilominerais está sendo cada vez mais empregada, e diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas. Essas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, adsorção ou interações íon-dipolo, troca de íons com cátions inorgânicos e complexos catiônicos, graftização de compostos orgânicos, reação com ácidos, pilarização com cátions metálicos, polimerização interlamelar ou intra-partícula, desidroxilação e calcinação, delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas e tratamentos físicos como liofilização, ultrassom e plasma (Bergaya e Lagaly, 2001).

2.4.2.1. Organofilização

Uma argila é dita organofílica quando o seu caráter é alterado de hidrofílico para hidrofóbico. Isto ocorre quando os cátions inorgânicos trocáveis presentes na argila são substituídos por cátions de natureza orgânica.

As interações entre espécies catiônicas e argilominerais ocorrem através de reações de troca iônica, como mostra a equação 2.1, em que cátions inorgânicos trocáveis são substituídos por sais de bases orgânicas em solução aquosa (Almeida, 2008). A Figura 2.5 representa o esquema de troca de cátions na argila.



A estabilidade de argilas modificadas organicamente é variável e depende das interações que ocorrem entre os grupos inorgânico e orgânico. Estas interações são determinadas pelos tipos de ligações e energias envolvidas durante o processo de modificação.

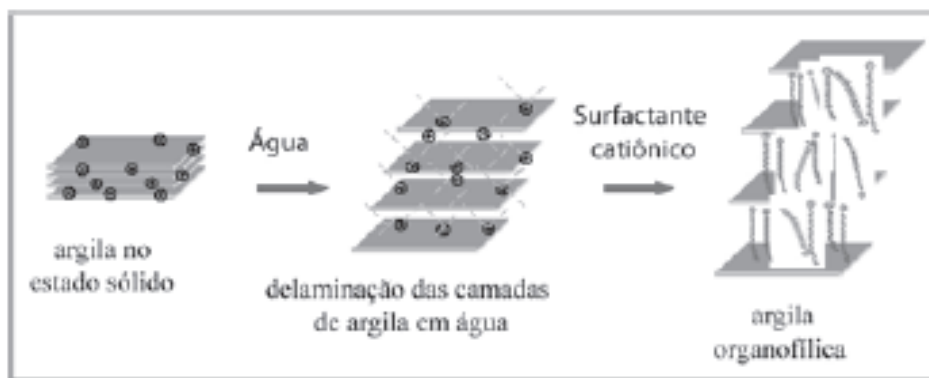


Figura 2.7: Representação da troca de cátions na argila

Fonte: Paiva, Morales e Díaz, 2008

A interação entre cátion orgânico (CO) e argilomineral, apresenta, naturalmente, natureza eletrostática. Porém, outras forças de ligação não coulômbicas, como as atrações de van der Waals, podem contribuir para a interação. Estas atrações podem ser observadas do tipo superfície do argilomineral-espécies orgânicas e entre as próprias espécies orgânicas adjacentes. Observa-se um aumento do efeito causado por essas atrações quando se aumenta a massa molar das espécies orgânicas, ou seja, para cátions grandes as forças de van der Waals dominam (Ruiz-Hitzky et al., 2004).

Para que a modificação dos argilominerais seja eficiente, é necessário ter atenção em algumas dependências da relação argilomineral-CO. Ligações de hidrogênio, pH e arranjo dos CO dentro do espaço interlamelar são alguns dos fatores que influenciam no resultado final da modificação.

✓ Ligação de hidrogênio (H): se os grupos utilizados para realizarem a modificação do argilomineral tiverem grupos capazes de interagir por ligações de hidrogênio, a fixação é favorecida. Os grupos aminas são os cátions que podem ser combinados através dos efeitos de interação eletrostática e ligação de hidrogênio com os argilominerais, formando uma estrutura do tipo: $(N-H \cdots O-Si)$. Esta combinação resulta na presença do grupo $-NH^{3+}$ alquilamônio na superfície do argilomineral (Heinz et al., 2007).

✓ pH: A interação de cátions orgânicos é também dependente do pH da solução, pois, a um determinado pH, a concentração de cátions em solução com relação à concentração de moléculas neutras é dependente do valor de pK da base. Se o pH é ajustado para ser igual ao valor de pK, então a razão de cátions para base livre é igual a unidade, e a troca catiônica

pode ser acompanhada por adsorção de moléculas neutras das mesmas espécies orgânicas. Para que cátions sejam as espécies dominantes em solução, o pH deveria ser pelo menos uma ou duas unidades abaixo do pK. Em meio muito ácido, a adsorção pode ser impedida devido à competição com íons H⁺ ou com cátions de metais liberados dos sítios tetraédricos e octaédricos do argilomineral através de ataque ácido (McLauchlin et al., 2008).

✓ Arranjo de CO dentro do espaço interlamelar de silicatos: O arranjo de CO dentro do espaço interlamelar de silicatos depende, essencialmente, de três fatores: tamanho do cátion orgânico, da densidade de carga e da localização da carga (tetraédrica ou octaédrica) nas camadas do silicato (Ruiz-Hitzky et al., 2004).

Muitos modificadores podem ser utilizados na obtenção de argilominerais orgânicos, contudo, vale salientar a eficiência dos sais quaternários de amônio. Estes sais utilizados na intercalação possuem radicais constituídos de cadeias carbônicas longas ($n > 10$) e podem se acomodar na região interlamelar de diferentes formas, resultando em lamelas mais ou menos afastadas (Ferreira, 2007).

CAPÍTULO 3
ESTADO DA ARTE

Capítulo 3 - Estado da Arte

Neste capítulo são abordados trabalhos que serviram como base para o desenvolvimento desta pesquisa. A área de emulsões asfálticas está sendo cada vez mais explorada, porém pouco há publicado. Estudos com asfaltos modificados são mais facilmente encontrados na literatura e contribuíram no desenvolvimento do estudo com emulsões asfálticas modificadas por nanoargilas.

3.1. Asfalto modificado com nanoargilas

Durante o desenvolvimento desta pesquisa, a revisão bibliográfica realizada mostrou que existem apenas trabalhos publicados com nanoargilas como agente modificante de asfaltos, não sendo encontrados artigos com emulsões asfálticas modificadas por nanoargilas.

Ouyang et al. (2005) utilizaram uma combinação de estireno-butadieno-estireno (SBS) e caulinita (KC) para modificar asfaltos. Eles estudaram os efeitos causados pela modificação nas propriedades mecânicas e estabilidade de armazenamento à altas temperaturas. Estes autores analisaram o comportamento do asfalto modificado em diferentes temperaturas e observaram que as propriedades mecânicas eram sensivelmente alteradas à medida que se aumentava a temperatura, entre 140°C e 170°C. Os resultados mostraram uma diminuição no ponto de amolecimento e na viscosidade, e um aumento na penetração. A estabilidade de armazenamento não sofreu grandes variações com o aumento da temperatura. No entanto, quando adicionaram ao asfalto diferentes proporções de SBS/KC, a estabilidade foi sensivelmente alterada para a proporção 4% de polímero e 1,2% de KC. O agente modificante SBS/KC foi adicionado em proporções variando de 100/0, 100/10, 100/20, 100/30, 100/40 e 100/50, sendo analisado o seu efeito sobre o asfalto modificado a baixas temperaturas. Com base nos testes realizados, eles puderam concluir que o ponto de amolecimento, a viscosidade e a ductilidade não tiveram variações consideráveis com o aumento da concentração de KC a baixas temperaturas, no entanto os testes a altas temperaturas sofreram modificações satisfatórias.

Yu et al. (2007) prepararam asfaltos modificados com montmorillonita pura (MMT) e montmorillonita organicamente modificada (OMMT). Foram realizados ensaios com a adição das seguintes concentrações de argila: 1 %, 3%, 5%, 7% e 10%. As propriedades físicas foram avaliadas através dos testes de ponto de amolecimento, ductilidade (5°C e 15°C) e

viscosidade. O ponto de amolecimento e a viscosidade aumentaram com o aumento da concentração de MMT e OMMT, com a última apresentando um efeito maior para ambos os testes. O ponto de amolecimento passou de 48,9°C para 58,1°C e a viscosidade passou de 500 mPa.s para 1020 mPa.s com a presença de 10% de argila organofílica. A ductilidade diminuiu à medida que se adicionou os dois tipos de modificantes. A estabilidade de armazenamento, avaliada através do ponto de amolecimento de amostras do topo e da base do tubo de ensaios, mostrou uma diferença de 0,2°C para o asfalto modificado com MMT e de 0,1°C para o modificado com OMMT, quando adicionado 3% de material. Entretanto, quando se aumentou a concentração de argila, a estabilidade diminuiu, apresentando uma maior diferença entre a parte superior e inferior do asfalto modificado. Estes autores justificaram este fenômeno devido a provável precipitação do excesso de partículas de montmorillonita que não foram intercaladas ou esfoliadas. Com isso, eles concluíram que a modificação do asfalto com argila melhora as propriedades do asfalto, aumentando a sua resistência e a viscoelasticidade do material, evitando danos à estrutura quando submetida a altas temperaturas, além de apresentar alta estabilidade com a adição de apenas 3% de concentração de MMT e OMMT.

Polacco et al. (2008) prepararam um ligante asfáltico modificado com montmorillonita (BA/20A) em quatro diferentes composições de nanocompósito (2,67%, 5%, 7,5% e 10%) e realizaram testes de ponto de amolecimento e penetração. O ponto de amolecimento aumentou, de maneira considerável, com a adição de 7,5% (passou de 43°C para 64°C) e 10% (passou de 43°C para 98°C). A penetração diminuiu demasiadamente à medida que aumentou a quantidade de argila adicionada. Com 10% de nanocompósito, a penetração apresentou redução de 80,5% em relação ao asfalto puro. Segundo estes autores, quando baixas concentrações de montmorillonita foram adicionadas, o nanocompósito não apresentou esfoliação e o asfalto pode fluir pelas camadas intercaladas da argila, o que foi confirmado pelo teste de armazenamento, que apresentou asfaltos modificados estáveis e sem separação de fases. Eles puderam concluir, com base em análises de difração de raios-X, que ocorreu uma intercalação entre o asfalto e argila.

Jahomi e Khodaii (2009) estudaram os efeitos causados por dois tipos de nanoargilas (Nanofil-15 e Cloisite-15A) adicionadas ao asfalto de penetração 60/70. As nanoargilas foram adicionadas nas porcentagens de: 2%, 4% e 7% ao ligante asfáltico. Foram realizados testes de penetração, ponto de amolecimento e ductilidade. A adição de Nanofil-15 ao asfalto causou efeitos menos pronunciados, e com a adição de 7% de nanoargila o ponto de amolecimento aumentou 3% em relação ao asfalto puro. A penetração não apresentou uma

tendência geral quando a quantidade de Nanofil-15 foi aumentada. Para 2% de argila, a penetração diminuiu em relação ao asfalto puro. Entretanto, para as concentrações de 4% e 7% a penetração aumentou. A ductilidade apresentou diminuição quando aumentou a concentração de nanoargila, tanto para cloisite-15A quanto para Nanofil-15, porém a redução da ductilidade com adição da Cloisite-15A foi mais expressiva, passando de 126cm para 93cm na presença de 7% de agente modificante. O ponto de amolecimento aumentou de 54°C para 63°C à medida que foi adicionado Cloisite-15A e a penetração diminuiu com o aumento da concentração de nanoargila. Testes de rigidez e envelhecimento confirmaram que a adição das nanoargilas aumenta a rigidez e a resistência ao envelhecimento. Estes autores concluíram que a compatibilidade entre asfalto e nanoargila provocou mudanças significativas na estrutura interna da mistura e, conseqüentemente, nas suas propriedades reológicas. Com isso, asfaltos mais resistentes ao envelhecimento e rígidos foram obtidos.

Zare-Shahabadi et al. (2010) avaliaram a incorporação de argila bentonítica (BT) e bentonita organicamente modificada (OBT) ao asfalto. Os asfaltos modificados foram estruturalmente analisados através da difração de raios-X, que apresentou uma estrutura intercalada para os modificados por BT e uma estrutura esfoliada para os modificados com OBT. As propriedades físicas foram analisadas através de ensaios de ponto de amolecimento, viscosidade e ductilidade. O ponto de amolecimento e a viscosidade apresentaram aumento com o aumento da concentração de argila para os dois tipos de agentes modificantes. A ductilidade diminuiu à medida que a argila foi adicionada. As propriedades reológicas foram estudadas e eles observaram um aumento na resistência do asfalto modificado em relação ao natural quando submetido a altas temperaturas, evitando a fissura do pavimento. Estes autores concluíram que a argila OBT atuou como melhor agente modificante dos asfaltos, isto porque os efeitos sobre as propriedades físicas e reológicas foram mais acentuados do que quando se adicionou BT. Segundo eles, esta diferença pode estar relacionada à estrutura esfoliada do OBT, que resultou em asfaltos modificados com uma melhor dispersão que o asfalto e com a argila matriz, além do grau de compatibilidade superficial ser melhor entre as nanopartículas de OBT e as moléculas orgânicas de asfalto.

Zhang et al. (2011) estudaram os efeitos causados em um ligante asfáltico que foi modificado pela combinação polímero (estireno-butadieno-estireno-SBS) e argila organofílica (montmorillonita-OMMT), com 3% em peso de OMMT. Estes autores observaram o comportamento da microestrutura do asfalto modificado por SBS/OMMT através de análises de espectroscopia e difração de raios-X. Análises de DRX mostraram que ocorreu um

aumento no espaço entre as camadas, de 2,42 para 4,41 nm, que indica a presença de uma estrutura intercalada, onde moléculas de asfalto e/ou SBS são intercaladas nas camadas de OMMT. Segundo estes autores, o teste de espectroscopia confirmou o que eles obtiveram na análise de DRX. Eles avaliaram o índice de envelhecimento, ponto de amolecimento e a taxa de viscosidade e obtiveram um aumento nos valores com a adição da OMMT, que indicou melhora nas propriedades do asfalto modificado.

Golestani et al. (2012) estudaram o efeito da adição de nanoargila (Colisite[®]15A) como o terceiro componente do asfalto modificado. Polímeros de cadeia linear e cadeia ramificada, do tipo estireno-butadieno-estireno, foram utilizados em diferentes proporções para modificar o asfalto de penetração 85/100. Os componentes foram homogeneizados em um misturador (4500 rpm) durante 2 horas. Os ensaios com 6% do polímero de cadeia linear e 5,5% do polímero de cadeia ramificada obtiveram alto fator de separação de fases. A nanoargila foi adicionada em diferentes proporções polímero/nanoargila (100/12,5, 100/25 e 100/50) com o intuito de melhorar a estabilidade de armazenamento destes asfaltos. Testes de penetração, ponto de amolecimento, ductilidade, elasticidade e estabilidade de estocagem foram realizados. Os resultados mostraram que a adição da argila organofílica aumenta o ponto de amolecimento em até 4,94% e diminui a penetração em até 7,4% à medida que se aumenta a quantidade de nanocompósito no asfalto modificado. A estabilidade foi analisada durante as primeiras 48 horas e em 120 horas. Todos os ensaios apresentaram melhora na estabilidade dos asfaltos modificados. O ensaio na proporção 100/25 do asfalto modificado com polímero de cadeia linear apresentou melhora na estabilidade de 48 horas em 98,6% e em 95,9% na estabilidade de 120 horas.

Cong et al. (2012) estudaram o efeito da adição de diatomita na obtenção de asfaltos modificados. Diferentes concentrações de diatomita (0, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 30%) foram incorporadas ao asfalto. Os resultados mostraram que quanto maior a quantidade de argila, maior a viscosidade, tendo um aumento de 181,8% em relação ao asfalto original quando a concentração foi de 15%. Nas concentrações a partir de 20% de diatomita, a viscosidade aumentou em menores proporções. Eles ressaltaram que o aumento da viscosidade melhora o desempenho durante a aplicação a altas temperaturas, porém o aumento demasiado pode ocasionar dificuldades durante a construção. A estabilidade de armazenamento foi avaliada considerando o ponto de amolecimento, tendo em vista que a separação do agente modificante causa mudanças nas propriedades dos ligantes asfálticos colhidos no topo e no fundo do tubo de ensaio. Eles obtiveram como resultado asfaltos

modificados estáveis, com diferenças entre o ponto de amolecimento do topo e da base de 0,3°C a 1,4°C. A diferença aumentou com o aumento de quantidade de argila, justificada pelo acúmulo de grãos na parte inferior da mistura asfalto/diatomita. A resposta elástica a altas temperaturas do ligante asfáltico melhorou com a adição de diatomita. Eles também realizaram testes da resistência do asfalto e obtiveram um resultado de melhora de 10,6% (15% de agente modificante) em relação ao ligante asfáltico original. A rigidez a baixas temperaturas (-10°C e -18°C) mostrou a tendência de fissura do ligante asfáltico modificado. Os testes realizados a -10°C apresentaram valores dentro das especificações, entretanto a -18°C os valores encontraram-se fora das especificações.

Jasso et al. (2013) adicionaram argila organicamente modificada e um composto a base de enxofre ao asfalto modificado por SBS para estudar os efeitos causados nas suas propriedades mecânicas e reológicas. Eles observaram um aumento na viscosidade e uma diminuição na penetração com o aumento do teor de agentes modificantes no asfalto. A temperatura máxima e a fadiga foram analisadas. A temperatura máxima de serviço aumentou com o aumento da concentração de componentes, e a fadiga diminuiu com o aumento da concentração de componentes. Eles concluíram que a argila organofílica teve influência positiva sobre as propriedades reológicas dos sistemas estudados.

Zhang et al. (2013) estudaram o efeito da adição diferentes de silicatos organicamente modificados ao asfalto natural, sendo eles: rectorite orgânica (OREC), montmorillonita orgânica (OMMT) e vermiculita expandida orgânica (OEVMT). Estudos de difração de raios-X mostraram que os asfaltos produzidos com OMMT e OREC formam nanoestruturas intercaladas e as misturas produzidas com OEVMT formam nanoestruturas esfoliadas. O efeito da adição de 3 % de argila modificada pode ser percebido na análise das propriedades físicas do asfalto. O ponto de amolecimento teve um leve aumento para todos os tipos de argilas modificadas, com o aumento mais significativo para o asfalto modificado por OMMT, com valor de 53.2°C, enquanto para o asfalto puro foi de 50.5°C. A penetração e a ductilidade diminuíram com a adição dos agentes modificantes. A penetração foi mais sensível à adição de OMMT, que passou de 66 para 57mm, enquanto a ductilidade a 15°C foi mais sensível à adição de OREC, que reduziu em 64,2% quando comparado com o asfalto natural. A viscosidade dos asfaltos modificados foi maior do que a do não modificado, chegando a 379 Pa.s com a OMMT. Testes de retardamento de chama e resistência ao envelhecimento indicaram que os asfaltos modificados apresentaram melhorias significativas, com o OEVMT

apresentando maior resistência, fato justificada pelos autores pela estrutura esfoliada, que dificulta a oxidação do asfalto modificado.

CAPÍTULO 4
METODOLOGIA

Capítulo 4- Metodologia

A seguir será apresentada a metodologia que foi utilizada para a obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas. Serão descritos os constituintes necessários, o equipamento que foi utilizado para obter tais emulsões e a metodologia utilizada para a sua caracterização. Serão apresentadas, também, as técnicas para obtenção da nanoargila. A metodologia utilizada para a obtenção das emulsões asfálticas foi baseada na metodologia descrita por Lima (2012).

4.1. Materiais

Para a obtenção de emulsões asfáltica convencionais e modificadas, é necessária a combinação de constituintes que, quando misturados, forneçam misturas homogêneas estáveis. Nesta pesquisa foram utilizados os seguintes componentes: asfalto, solvente, água, emulsificante, ácido, aditivo, argila e nanoargila. Para o desenvolvimento das emulsões asfálticas modificadas, foram acrescentadas as argilas (bentonita e vermiculita) e as nanoargilas (bentonita e vermiculita modificadas).

- ✓ Asfalto: o asfalto empregado no desenvolvimento desta pesquisa foi o Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP 50-70), cedido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR - Fortaleza-CE);
- ✓ Solvente: para a preparação da emulsão selecionou-se um solvente que apresentasse as propriedades compatíveis com o asfalto utilizado. Com isso, querosene comercial (Petrobrás) foi utilizado nesta pesquisa;
- ✓ Água: a água foi proveniente de poços artesianos localizados no campus universitário da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A água utilizada não passou por nenhum tratamento específico antes de ser adicionada como constituinte;
- ✓ Emulsificante: o emulsificante utilizado foi um sal de amina quaternária. (SAQ);

- ✓ Ácido: foi utilizado o ácido clorídrico (Vetec - 36,5% PA).
- ✓ Aditivo: o aditivo utilizado foi o cloreto de cálcio de pureza analítica;
- ✓ Argila: bentonita e vermiculita foram utilizadas como agente modificante das emulsões asfálticas. Estas argilas foram obtidas no litoral oeste da cidade de Touros-RN.
- ✓ Nanoargilas: Foram preparadas dois tipos de nanoargilas:
 - 1º Adicionou-se Sal de Amina Quaternária (SAQ), que atuou como modificante superficial da argila bruta;
 - 2º Adicionou-se Sal de Amina Quaternária (SAQ) em presença de ácido clorídrico, que atuou como modificante superficial da argila bruta.

4.2. Obtenção da nanoargila

Para a obtenção da nanoargila é necessário realizar modificações nas camadas intercaladas da argila natural. Para isso, utilizou-se a metodologia descrita por Qian et al. (2007) com algumas adaptações.

4.2.1. Obtenção da bentonita e vermiculita organicamente modificada

A modificação da argila natural foi realizada em três etapas, descritas a seguir. Para nanoargilas preparadas em meio ácido, adicionou-se 3g de ácido clorídrico na primeira etapa de modificação. A seguir estão descritas as três etapas realizadas.

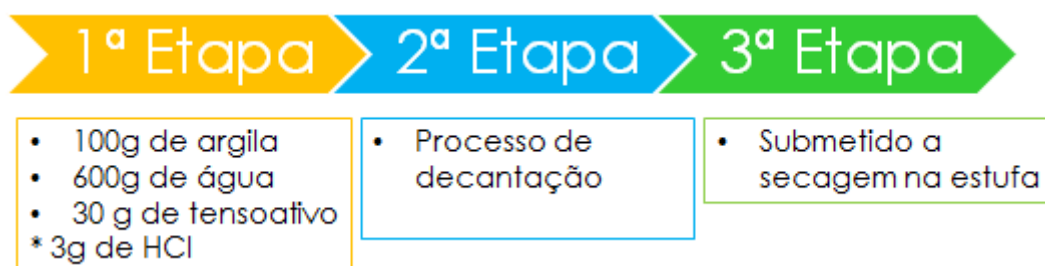


Figura 4.1: Fluxograma do processo de modificação da argila natural.

1ª etapa: 100g de argila natural (vermiculita ou bentonita) foram adicionadas a 30g de SAQ e 600g de água. A mistura foi colocada em um bécker e submetida à agitação durante 3 horas e aquecida a 70°C. Para preparar a nanoargila ácida, adicionou-se 3g de ácido clorídrico nesta etapa do processo.

2ª etapa: concluída a reação, a mistura foi deixada em repouso por um período de 24 horas ou até que ocorresse a decantação da argila organicamente modificada.

3ª etapa: realizado o processo de decantação, a água foi descartada e a argila organicamente modificada foi transferida para um recipiente e colocada para secar durante 48 horas na estufa a 60°C.

4.2.2. Caracterização da nanoargila

Para analisar se o método de modificação superficial utilizado na argila natural foi eficiente, fez-se uso da técnica de Espectroscopia no infravermelho (IV).

4.2.2.1. Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos seus principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas. Normalmente, as transições eletrônicas são situadas na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas e, em casos particulares, também na região do infravermelho longínquo (PUC-RIO, sd)

Nesta pesquisa foi utilizada a análise de espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica emprega o interferômetro de Michelson, onde a radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse é dividida em dois feixes. Um deles percorre uma distância fixa, e o outro uma distância variável (espelho móvel) (Santos, 2009).

Com o objetivo de observar se a estrutura da molécula das argilas sofreram alterações com os tratamentos de modificação superficial utilizado, utilizou-se o equipamento da Perkin Elmer (Spectrum 65 FT-IR Spectrometer) com um acessório de amostragem Universal ATR acoplado. A faixa de análise utilizada foi de 650 a 4000 cm^{-1} e foram realizadas 12 varreduras para cada amostra.

4.3. Desenvolvimento da emulsão asfáltica convencional e modificada

A obtenção das emulsões asfálticas foi realizada em três etapas, visto que a fase aquosa, a fase oleosa e os agentes modificantes são preparados separadamente. A seguir será descrita a metodologia empregada na preparação e obtenção das emulsões asfálticas convencionais e modificadas.

4.3.1. 1ª etapa: Preparação da fase asfalto

A fase asfalto é a maior proporção mássica da emulsão asfáltica, seja ela convencional ou modificada. O asfalto (CAP 50-70) e o querosene (solvente) foram os constituintes utilizados para preparar a fase asfalto desta pesquisa. Como o asfalto a temperatura ambiente apresenta consistência semi-sólida, foi necessário, primeiramente, aquecê-lo a uma temperatura em torno de 120°C para torná-lo fluido, facilitando o seu manuseio e a adição do solvente durante a preparação. Neste estudo, utilizou-se 50% como proporção mássica de asfalto utilizada para a preparação de 1000g de emulsão asfáltica convencional e modificada. O querosene foi adicionado ao asfalto na proporção de 20%, e a mistura foi agitada até completa solubilização do asfalto. A Figura 4.1 ilustra a preparação da fase óleo.

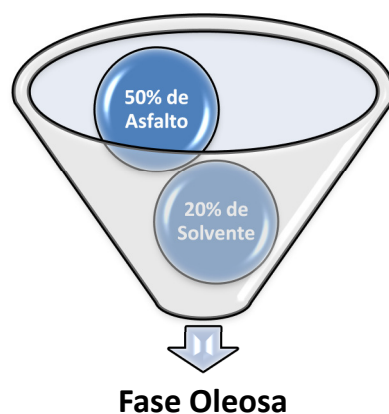


Figura 4.2: Preparação da fase oleosa

4.3.2. 2ª etapa: Preparação da fase aquosa

Para preparar a fase aquosa, utilizou-se: 3% de emulsificante, 0,3% de ácido (ácido clorídrico 36,5%), 0,3% de aditivo (cloreto de cálcio) e 26,4% de água. Os constituintes foram transferidos para um bécker, misturados e aquecidos em uma chapa aquecedora (TE-038-Tecnal) até 60°C. Finalizado o aquecimento, a mistura foi transferida para o moinho coloidal. A Figura 4.2 mostra a preparação da fase aquosa.

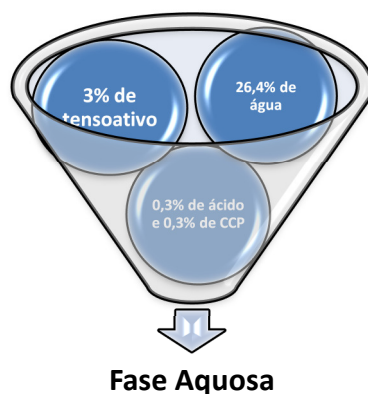


Figura 4.3: Preparação da fase aquosa

4.3.4. Obtenção da emulsão asfáltica convencional

A obtenção da emulsão asfáltica convencional compreende a mistura das fases óleo e aquosa em um moinho coloidal. Nesta pesquisa foi utilizado o moinho coloidal REX (Meteor), conforme ilustrado na Figura 4.4. Este moinho possui carcaça e funil com camisa dupla, permitindo a circulação da água de aquecimento ou resfriamento.



Figura 4.4. Moinho coloidal do tipo REX (Meteor).

Fonte: Lima, 2012

De acordo com o manual do moinho coloidal utilizado, forças de cisalhamento de corte, tritramento e friccionamento são aplicadas às emulsões asfálticas através de duas superfícies de aço (316 dentadas), sendo uma fixa e a outra giratória, em alta rotação.

Nesta etapa as fases óleo e aquosa, anteriormente preparadas, foram adicionadas ao moinho coloidal, com temperatura fixa de 90°C, e agitadas para a obtenção de emulsões com períodos de moagem de 30 minutos e 60 minutos. A variação do tempo de moagem foi utilizada para analisar a influência nas propriedades das emulsões com o aumento do tempo de contato entre as fases. A obtenção das emulsões asfálticas modificadas seguirá a mesma metodologia empregada na obtenção das emulsões asfálticas convencionais, com a adição gradual da argila ou nanoargila no início do período de moagem da emulsão. O fluxograma do processo para obtenção das emulsões asfálticas convencionais e modificadas está representado nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

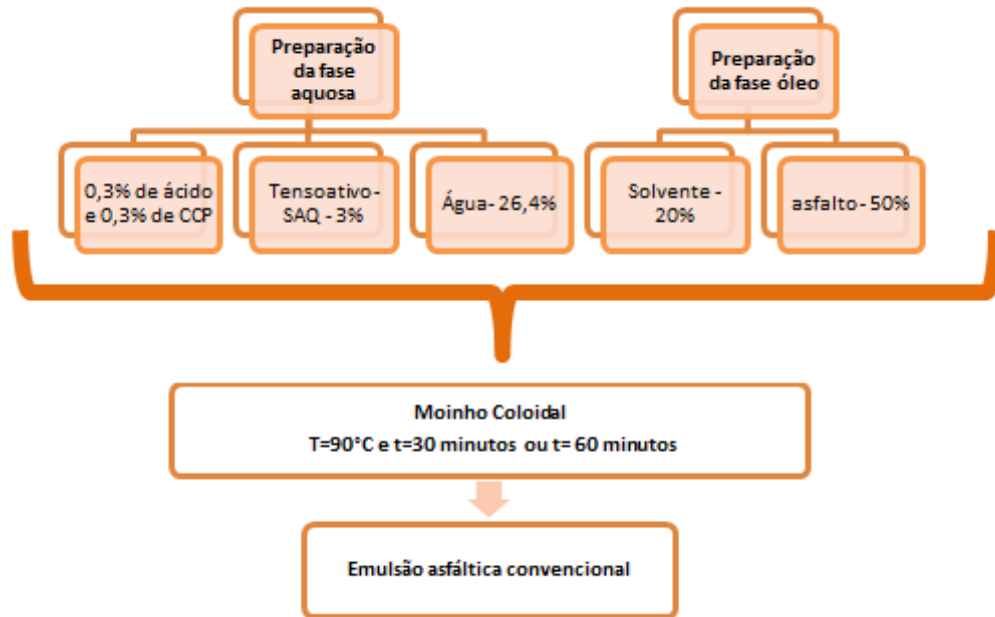


Figura 4.5: Fluxograma obtenção de emulsão asfáltica convencional

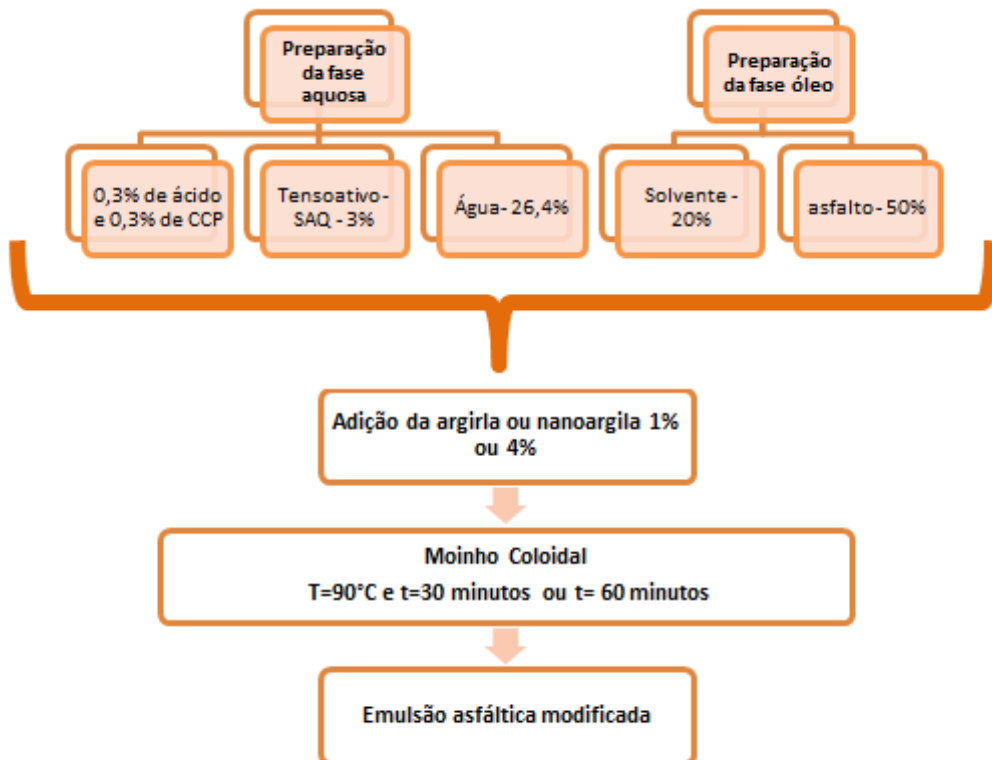


Figura 4.6: Fluxograma obtenção emulsão asfáltica modificada

4.3.4.1. Incorporação dos agentes modificantes

Argila natural (bentonita e vermiculita) e nanoargilas (bentonita e vermiculita modificadas) foram utilizadas nas proporções de 1% e 4% em relação ao asfalto. A adição dos agentes modificadores foi realizada, conforme explicado anteriormente, no início do processo de moagem para obtenção das emulsões asfálticas.

4.5. Caracterização das emulsões asfálticas

Após serem obtidas as emulsões asfálticas convencionais e modificadas, os seguintes ensaios foram realizados: peneiramento, viscosidade de Saybolt Furol, potencial hidrogeniônico (pH), densidade, sedimentação e resíduo asfáltico por evaporação. O resíduo das emulsões obtidos a partir da evaporação da água e/ou solvente foi caracterizado a partir do ensaio de penetração.

4.5.1. Peneiramento

Para determinar a eficiência do processo de emulsificação realizado pelo moinho coloidal, utilizou-se o ensaio de peneiramento, descrito na norma da ABNT 14393(2006). Neste ensaio uma peneira de abertura 841 μ m é utilizada para determinar a porcentagem, em massa, de resíduo asfáltico que fica retido, quando uma alíquota de 1000 g de emulsão asfáltica é vertida nesta peneira. Segundo a norma o teor máximo de retenção é de 0,1% em peso.

4.5.2. Viscosidade de Saybolt Furol

Um dos ensaios mais importantes de caracterização de uma emulsão asfáltica é o da viscosidade Saybolt-Furol, que foi realizado de acordo com a ABNT NBR 14491(2000). Neste ensaio 60mL da amostra a ser analisada é submetida à temperatura de 50°C e inserida no recipiente do viscosímetro. Durante o ensaio a amostra deve escoar no orifício Furol em um fluxo contínuo, e o tempo de escoamento de 60 mL da amostra é cronometrado e medido em segundos, sendo este a resposta do procedimento experimental. Com este ensaio pode-se

determinar a consistência da emulsão obtida e seu resultado é expresso em Segundo Saybolt Furol (SSF).

4.5.3. Densidade

Segundo a norma DNER ME 193/96 as propriedades volumétricas dos materiais betuminosos líquidos e semissólidos são determinados a partir da análise da densidade.

Para a realização deste ensaio, primeiramente a amostrada é homogeneizada. Em seguida, a amostra, a 25°C, é vertida no picnômetro sem que se perceba a formação de bolhas de ar. Finalmente, o picnômetro é tampado e a sua massa é registrada.

A densidade da emulsão asfáltica é então determinada pela Equação 1.

$$densidade = \frac{C-A}{B-A} \quad (4.1)$$

Onde,

A – massa do picnômetro vazio

B – massa do picnômetro com água destilada

C – massa do picnômetro com emulsão asfáltica

D – densidade da emulsão asfáltica

4.5.4. Potencial Hidrogeniônico (pH)

Com o objetivo de determinar se a mostra possui caráter alcalino ou ácido foi realizado o ensaio de potencial hidrogeniônico (pH). Este ensaio foi realizado de acordo com a norma da ABNT NBR 6299 (2005), a qual especifica que a temperatura de realização do ensaio deverá estar entre 20°C e 30°C. Neste estudo, a temperatura utilizada foi a ambiente, aproximadamente 25°C. O equipamento indicado para a realização deste ensaio é um potenciômetro com eletrodos de referência, de vidro, do tipo platina/calomelano/solução aquosa saturada de KCl, possibilitando leitura de pH de 1 a 14.

4.5.5. Sedimentação

Com o objetivo de analisar a estabilidade da emulsão asfáltica à estocagem prolongada, sem que ocorra separação das fases óleo e aquosa, realizou-se o ensaio de sedimentação. De acordo com a norma ABNT NBR 6570 (2000), este ensaio é realizado transferindo uma amostra de 500mL de emulsão asfáltica para uma proveta com dois orifícios, um orifício no topo e outro orifício na base, deixando o conjunto em repouso por um período de cinco dias. Após este período, são retiradas amostras de 50 mL da base e 50 mL do topo e é realizado o aquecimento das amostras até a evaporação completa da água e/ou solventes, obtendo-se o resíduo asfáltico. Quando a massa permanecer constante, anota-se o valor da massa final obtida. Através da Equação 4.2 calcula-se o valor de sedimentação obtido. A norma especifica que a diferença entre as massas do topo e da base deverá ser no máximo de 5% para se obter emulsões estáveis a estocagem prolongada.

$$\text{Sedimentação} = RB - RT \quad (4.2)$$

Onde,

RB – Resíduo da base

RT – Resíduo do topo

4.5.6. Resíduo asfáltico por evaporação

O ensaio de resíduo asfáltico por evaporação determina quantitativamente a composição de ligante asfáltico presente nas emulsões asfálticas. O método utilizado foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 14376 (2007). Segundo esta norma, a emulsão é aquecida, de forma branda e com agitação contínua a fim de evitar a ocorrência de respingos, até a total evaporação da água e/ou solvente. No decorrer do ensaio observa-se a formação de uma fase pastosa devido à evaporação da água ou água/solvente. O ensaio deve ser interrompido no momento em que esta fase pastosa se transforma em um fluido de superfície espelhada, constituído pelo resíduo asfáltico, e, em seguida, a amostra deve ser pesada até a obtenção do peso constante.

4.5.7. Penetração

Para determinar a consistência do material asfáltico, utiliza-se o ensaio de penetração de acordo com a ABNT NBR 6576 (2007). Neste ensaio, uma agulha padronizada penetra 100g de amostra à temperatura de 25°C durante o tempo de 5 segundos. A distância é medida em décimos de milímetros. Emulsões com baixos valores de penetração possuem maior consistência do que aquelas com valores elevados. Para a realização deste ensaio foi utilizado um penetrômetro universal Pavitest (divisão em (1/10 mm)).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais realizados com duas emulsões asfálticas convencionais, doze emulsões asfálticas modificadas por bentonita e doze emulsões asfálticas modificadas por vermiculita. O desenvolvimento dos 26 experimentos foi de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 4. Os resultados da caracterização das emulsões foram comparados a norma DNER-EM 369/97, porém cada ensaio tem sua norma específica de metodologia.

5.1. Caracterização das argilas: Bentonita e vermiculita

As argilas utilizadas no desenvolvimento desta pesquisa foram a bentonita e a vermiculita. A análise de espectroscopia no infravermelho (IV) foi utilizada para analisar se ocorreu a mudança superficial da argila, tornando-a uma argila nanomodificada.

5.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV)

Com o objetivo de obter informações sobre a estrutura do material utilizado, realizou-se o teste de IV, que pôde nos fornecer informações qualitativas sobre grupos funcionais e tipos de ligações químicas presentes nas argilas.

Os espectros de infravermelho apresentado nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 são representados, respectivamente por: vermiculita natural (VN), vermiculita modificada por SAQ (VMT), vermiculita modificada por SAQ e ácido (VMTA), bentonita natural (BN), bentonita modificada por SAQ (BMT) e bentonita modificada por SAQ e ácido (BMTA).

Na Figura 5.1 tem-se a representação dos espectros da vermiculita natural. Nesta figura observa-se uma banda larga na região de $3264,86\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída as vibrações de deformações axiais de O-H livres dos grupos silanóis (SiO-H) da estrutura, além de moléculas de água que são adsorvidas através de ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. Uma banda de baixa intensidade é observada em $1638,15\text{ cm}^{-1}$, que é característica das vibrações de água, confirmando a deformação angular simétrica da ligação OH da água. A banda intensa em $963,59\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à frequência assimétrica da ligação Si-O-Si e Si-O-Al das camadas tetraédricas. As bandas de $735,04\text{ cm}^{-1}$ e $640,41\text{ cm}^{-1}$, são

atribuídas, respectivamente, a deformação da ligação Al-OH e as vibrações dos cátions octaédricos (R-O-Si), onde o radical pode ser Al, Mg, Fe, entre outros. Resultados similares foram observados em pesquisas desenvolvidas pelos seguintes autores: Almeida (2008); Santos (2012); Araújo et al. (2006); Yu et al. (2012); e Zhang et al. (2009).

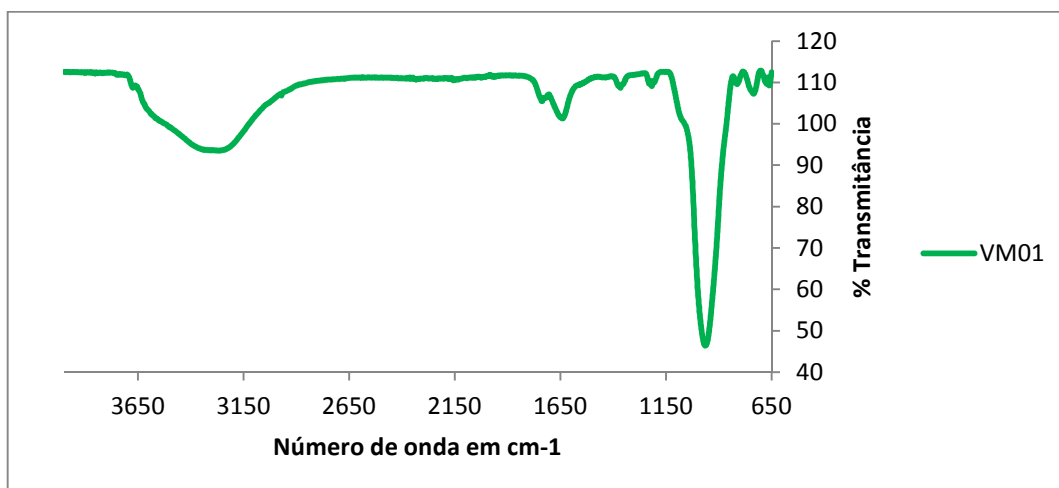


Figura 5.1: Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita natural

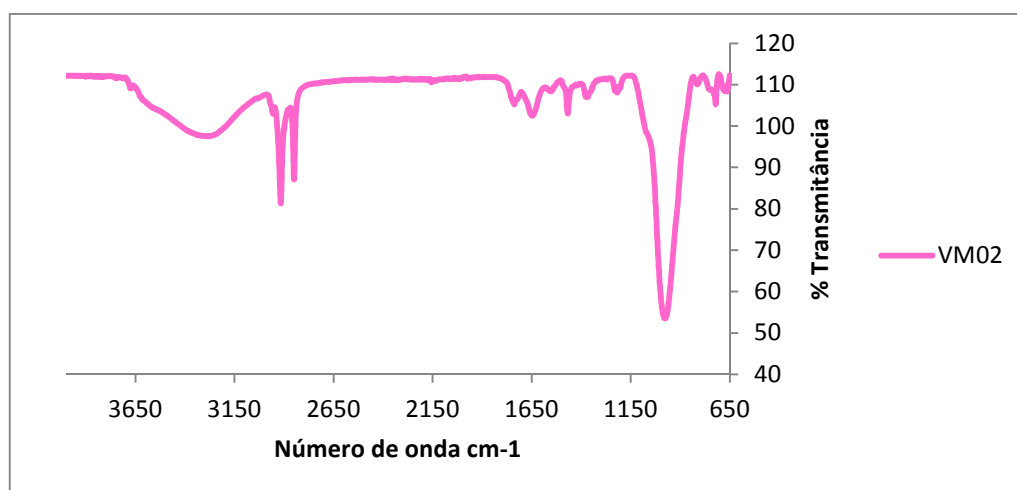


Figura 5.2: Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita modificada com SAQ

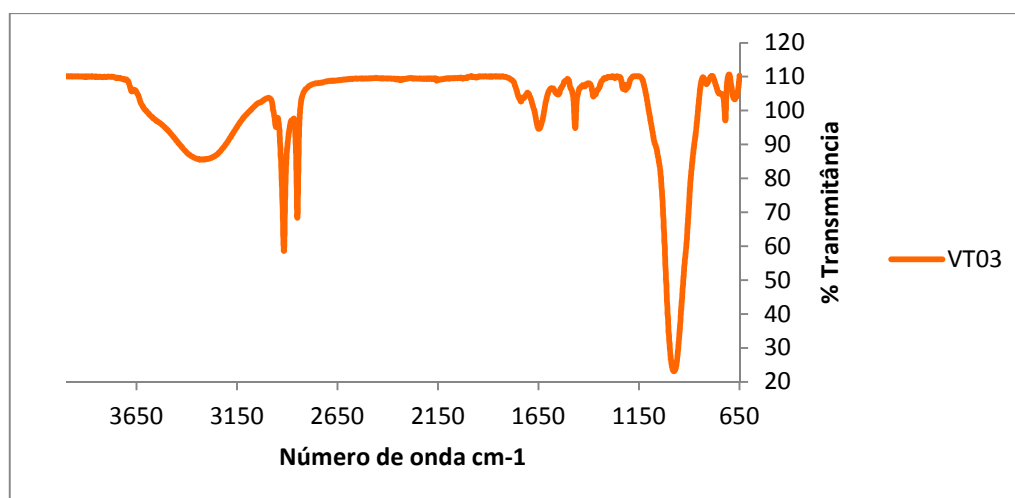


Figura 5.3: Espectroscopia no infravermelho da Vermiculita modificada com SAQ e ácido

Observando os espectros obtidos para vermiculita modificada com SAQ e vermiculita modificada com SAQ e ácido, percebe-se o aparecimento de novas bandas, quando comparado com o espectro obtido para Vermiculita natural.

Na Figura 5.2 o espectro da Vermiculita modificada com SAQ apresenta as bandas mencionadas para a vermiculita natural. As bandas que aparecem na região entre $2916,38\text{ cm}^{-1}$ e $2849,27\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes espectros de infravermelho das argilas tratadas com os sais quaternários evidenciam o sucesso na obtenção da intercalação dos cátions quaternários de amônio nos espaços interlamelares da vermiculita estudada (Santos, 2012; Wang et al, 2013). A banda em torno de 1467 cm^{-1} é atribuída às vibrações de flexão de ligações simples do grupo C-H, enquanto que o espectro $1645,62\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à vibração de flexão dos grupos de ligação simples OH. Uma banda apresentada na região de $1217,05\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à presença de grupo C-N de natureza alifática (Wang et al., 2009).

Na Figura 5.3, onde tem-se o espectro da vermiculita modificada com SAQ e ácido, observa-se a mesma tendência apresentada no espectro para vermiculita modificada com SAQ, porém com intensidades mais elevadas.

Analisando os espectros obtidos nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3, pode-se concluir que a modificação orgânica da argila com SAQ foi realizada com sucesso. A adição de 3mL de ácido clorídrico ao conjunto argila+SAQ resultou no acréscimo de uma banda ao espectro.

Os espectros de infravermelho para a BN, BMT e BMTA são apresentados a seguir.

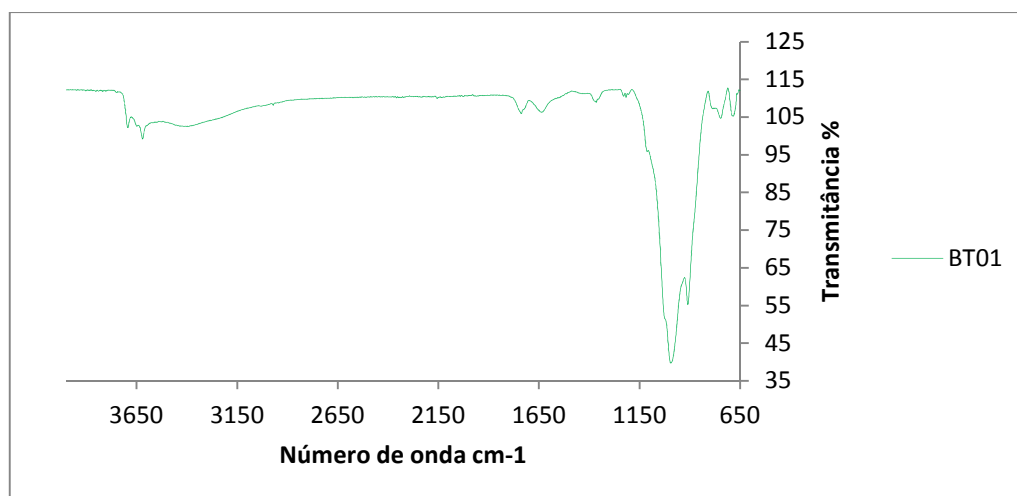


Figura 5.4: Espectroscopia no infravermelho da Bentonita natural

Na Figura 5.4 observa-se o espectro para a bentonita natural. Neste espectro tem-se a presença das bandas na região $3693,25\text{ cm}^{-1}$ e $3620,36\text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas às frequências de vibrações dos grupos H-O-H. A banda intensa em $994,93\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída a vibrações de alongamento Si-O. A pequena banda em $1637,42\text{ cm}^{-1}$ correspondeu à vibração de deformação SiO-H. Também são observadas as vibrações de deformação Al-OH em $910,12\text{ cm}^{-1}$ e vibrações SiO-Al em $746,87\text{ cm}^{-1}$ (Guo et al. 2012; Santos, 2002).

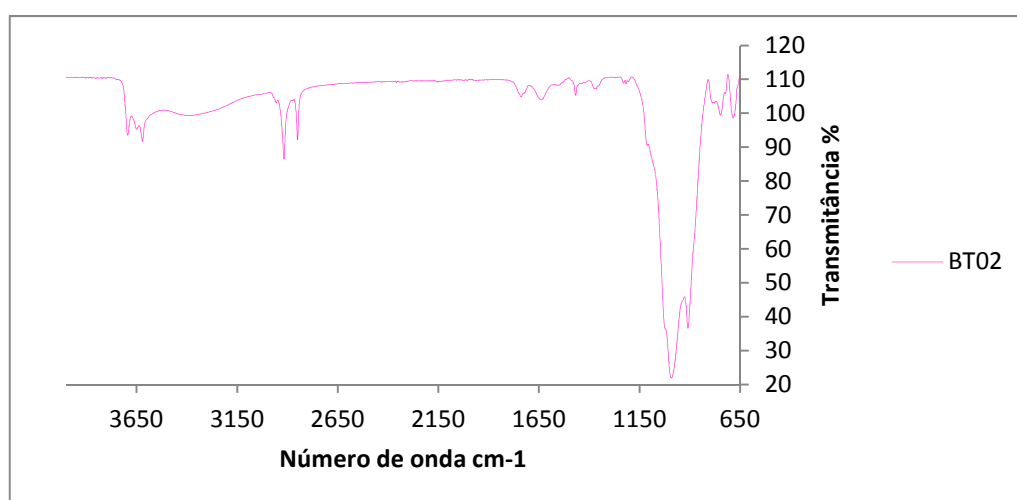


Figura 5.5: Espectroscopia no infravermelho da bentonita modificada com SAQ

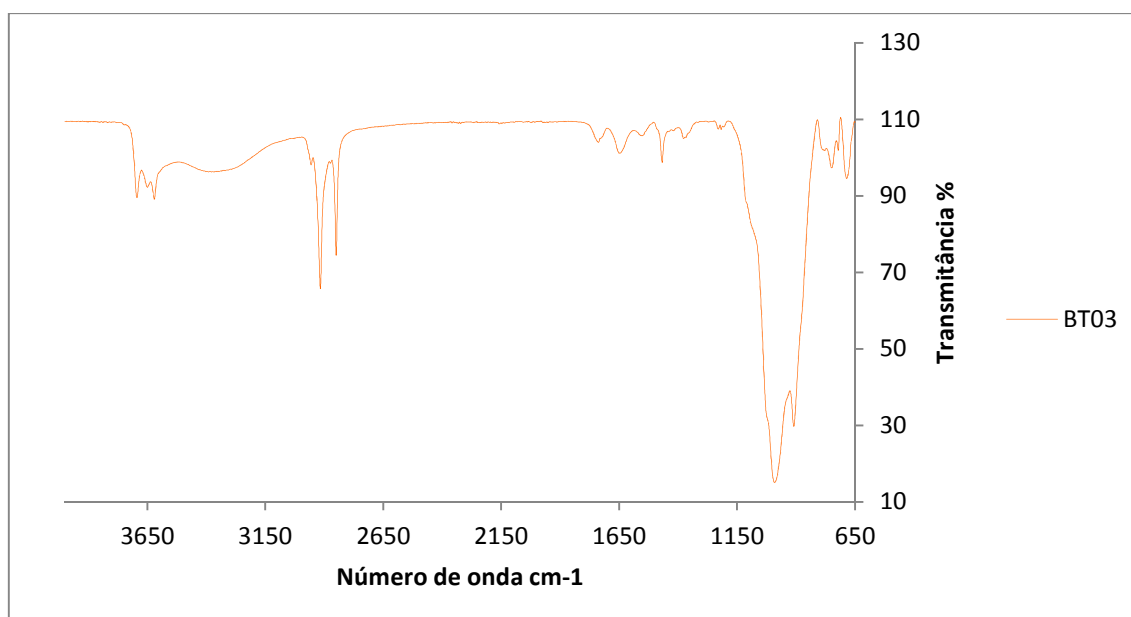


Figura 5.6: Espectroscopia no infravermelho da bentonita modificada com SAQ e ácido

Na Figura 5.5 tem-se a apresentação das bandas obtidas para a BMT. Neste gráfico observa-se a presença dos grupos existentes na BN, caracterizando uma argila bentonítica, além do surgimento de novas bandas. As bandas $2917,04\text{ cm}^{-1}$ e $2849,25\text{ cm}^{-1}$ correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente, indicando que a bentonita foi intercalada. A banda adicional presente em $1467,40\text{ cm}^{-1}$ é atribuída as deformações assimétricas dos grupos CH_2 e CH_3 , confirmando a presença do agente modificante na estrutura da argila modificada (Leite et al., 2008; Paiva, Morales e Díaz, 2008; Guo et al., 2012); Kang et al. 2009).

Na Figura 5.6 o espectro da BMTA apresentou a tendência das mesmas bandas presentes na BN e BMT, com a adição de outras três bandas. Uma nova banda foi detectada na região de $3377,64\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao estiramento da ligação N-H (Paiva, Morales e Díaz, 2008). A banda $1217,13\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à presença de grupo C-N de natureza alifática. A banda na região de $720,92\text{ cm}^{-1}$ é atribuída as vibrações SiO-Al cm^{-1} (Guo et al. 2012; Kurniawan et al., 2011).

Observando os espectros e comparando as argilas modificadas com as naturais, pode-se concluir que a modificação foi realizada com sucesso. A modificação pelo SAQ e ácido foi confirmada a partir da observação de novas bandas nos espectros.

5.2. Caracterização das emulsões asfálticas convencionais e modificadas

Foram obtidas 26 emulsões asfálticas, sendo duas convencionais, doze modificadas por bentonita e doze modificadas por vermiculita. O método de obtenção foi realizado de acordo com o descrito no Capítulo 4. Os seguintes ensaios de caracterização foram realizados: peneiramento, densidade, potencial hidrogeniônico, viscosidade de Saybolt Furol, resíduo por evaporação, sedimentação e penetração.

5.2.1. Caracterização das emulsões asfálticas convencionais

Foram obtidas duas emulsões asfálticas convencionais, modificando apenas o tempo de emulsificação, que variou em 30min e 60min. As emulsões convencionais foram compostas por: 50% de asfalto; 26,4% de água; 3% de emulsificante; 0,3% de aditivo; e 0,3% de ácido. Os resultados dos ensaios realizados estão apresentados na Tabela 5.1. Nesta tabela também estão apresentadas as especificações técnicas para emulsões asfálticas catiônicas, de acordo com a norma DNER-EM-369/97.

Tabela 5.1: Resultados de caracterização das emulsões asfálticas convencionais

<i>Emulsão Asfáltica Convencional</i>			
<i>Ensaio</i>	<i>Norma</i>	<i>Tempo de emulsificação (t)</i>	
		<i>30 min</i>	<i>60 min</i>
Peneiramento, 0,84 mm, % em peso máximo	0,1	0	0
Densidade (g/L)	-	0,978	0,976
Potencial Hidrogeniônico	-	2,01	1,98
Viscosidade Saybolt, SSF, a 50°C	100 - 400	117	121
Sedimentação, % em peso máximo	5	0	0
Resíduo por evaporação, mínimo	62	64,5	64,0
Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm	50 - 250	58,3	59,2

A seguir serão discutidos os resultados apresentados na Tabela 5.1.

5.2.1.1. Peneiramento

O ensaio de peneiramento identifica a presença de glóbulos com diâmetros acima de 0,841mm presentes na emulsão asfáltica. A quantidade excessiva de partículas retidas durante o ensaio de peneiramento pode indicar que problemas ocorrerão durante a aplicação do material e emulsificação (Clerman, 2004). A presença destas partículas pode ser devido à emulsificação não ter sido realizada por completa, a coalescência ter sido iniciada ou a ocorrência de contaminação por outras partículas, que não da própria emulsão asfáltica.

Como observado na Tabela 5.1, as emulsões convencionais apresentaram retenção de 0% em peso no ensaio realizado. Isto nos indica que o processo de obtenção das emulsões foi eficiente, mesmo com 30min de moagem, obtendo-se glóbulos com diâmetro inferior a 0,841 mm. Portanto, pode-se afirmar que as emulsões asfálticas convencionais, para este parâmetro, encontram-se de acordo com a especificação técnica (DNER-EM- 369/97).

5.2.1.2. Densidade

Na Tabela 5.1 pode-se observar que não houve variação da densidade com o tempo de emulsificação. Este resultado já era esperado, tendo em vista que foram utilizados os mesmos constituintes nas duas emulsões. Outro fator importante é que o ensaio de densidade foi realizado de acordo com a norma DNER - ME 193/96, que recomenda o uso de picnômetro, o que pode resultar em pequenas diferenças nos resultados obtidos.

5.2.1.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

De acordo com Baungardner (2006), as emulsões asfálticas catiônicas devem apresentar pH na faixa de 1 a 7, mais especificamente entre 2 a 4. Assim como para a densidade, os valores obtidos para o pH não apresentaram variações significativas. A ABNT NBR 6299 (2005) estabelece que as medidas de pH devem ser efetuadas entre 20 e 30 °C. Neste trabalho as medidas foram efetuadas a 25°C. Observa-se que o pH encontra-se na faixa ácida, com valores de 2,01 e 1,98, para 30min e 60min de moagem, respectivamente.

5.2.1.4. Viscosidade de Saybolt Furol

A viscosidade é influenciada pela consistência da fase dispersante (água e solvente) e pelo teor de resíduo asfáltico existente. Os valores obtidos para 30 e 60 minutos de emulsificação, 117 SSF e 121 SSF, respectivamente, mostraram uma variação muito pequena, de 3,41%. Como as concentrações dos constituintes para ambas as emulsões foram os mesmos, esta variação, provavelmente, é resultado do aumento do tempo de emulsificação de trinta minutos para sessenta minutos, melhorando a interação do emulsificante com as fases constituintes da emulsão. Deve-se ressaltar que, também para este parâmetro, os resultados obtidos encontram-se dentro das especificações técnicas (DNER-EM- 369/97).

5.2.1.6. Sedimentação

A sedimentação é um ensaio que determina a estabilidade de armazenamento da emulsão asfáltica. Os resultados obtidos, iguais à zero, indicam que os valores dos resíduos calculados correspondentes à base da proveta foram os mesmos calculados para o topo da proveta, mostrando que as emulsões convencionais desenvolvidas são estáveis e não apresentam separação de fases quando deixadas em repouso por períodos prolongados.

5.2.1.6. Resíduos por evaporação

No ensaio de resíduo por evaporação observou-se que os valores obtidos foram superiores a quantidade de asfalto adicionado (50%), sugerindo que solvente e emulsificante não foram totalmente eliminados durante a realização do ensaio. Vale salientar que ambos os valores, 64,5% (30min) e 64,0% (60min), são superiores a 62%, estando as emulsões asfálticas desenvolvidas de acordo com a especificação técnica (DNER-EM- 369/97).

5.2.1.5. Penetração

Com relação à penetração, o teste foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 6576 (2007), que especifica valores entre 50-250 (1/10 mm). Os ensaios forneceram valores

muito próximos (58,3 e 59,2 (1/10 mm)), dentro da faixa estabelecida pela norma. Como observado, o tempo de emulsificação não proporcionou grandes variações nos valores da penetração. Esses resultados nos fornece uma indicação da consistência e rigidez do resíduo asfáltico proveniente da emulsão asfáltica, e quanto menor é o valor obtido, mais rígido é o asfalto e, conseqüentemente, menos susceptível a deformações será o pavimento.

5.2.2. Caracterização das emulsões asfálticas modificadas

Foram obtidas vinte e quatro emulsões asfálticas modificadas com duas variações de porcentagens, 1% e 4%, e com duas variações de tempo, durante trinta minutos e sessenta minutos. Doze emulsões foram modificadas com: bentonita natural, bentonita modificada com SAQ e bentonita modificada com SAQ e ácido. As outras doze emulsões foram modificadas com: vermiculita natural, vermiculita modificada com SAQ e vermiculita modificada com SAQ e ácido. As emulsões foram caracterizadas de acordo com as especificações técnicas do DNER-EM-369/97. Resolveu-se utilizar esta norma devido à ausência de uma norma para caracterizar emulsões asfálticas modificadas com estes tipos de nanomateriais.

5.2.2.1. Bentonita como agente modificante

As seguintes emulsões asfálticas foram obtidas:

- ✓ Para o tempo de trinta minutos: 1% bentonita natural; 4% bentonita natural; 1% bentonita modificada por SAQ; 4% bentonita modificada por SAQ; 1% bentonita modificada por SAQ e ácido; 4% bentonita modificada por SAQ e ácido.
- ✓ Para o tempo de sessenta minutos: 1% bentonita natural; 4% bentonita natural; 1% bentonita modificada por SAQ; 4% bentonita modificada por SAQ; 1% bentonita modificada por SAQ e ácido; 4% bentonita modificada por SAQ e ácido.

As Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os resultados obtidos para os ensaios de caracterização realizados para a bentonita.

Tabela 5.2: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita natural.

BENTONITA NATURAL					
<i>Ensaio</i>	Norma	t = 30 min		t= 60 min	
		1 %	4%	1%	4%
<i>Peneiramento, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0	0
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,981	0,958	0,986	0,957
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	2,12	2,44	2,12	2,27
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100 - 400	123	137	255	320
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	5	-7	-11	-0,55	-0,26
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	62	73,6	69,9	65,5	75,7
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50 - 250	132	129	108	96

Tabela 5.3: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita modificada com SAQ.

BENTONITA MODIFICADA COM SAQ					
<i>Ensaio</i>	Norma	t = 30 min		t = 60 min	
		1 %	4%	1%	4%
<i>Peneiração, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0	0
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,983	0,985	0,988	0,993
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	2,38	2,44	2,33	2,45
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100 – 400	154	167	257	338
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	5	-4,3	-9,3	1,7	2,5
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	62	62,2	79,5	68,5	71,2
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50 – 250	113	71	93	68

Tabela 5.4: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com bentonita modificada com SAQ e ácido.

BENTONITA ACIDIFICADA COM SAQ E ÁCIDO					
<i>Ensaio</i>	Norma	t = 30 min		t = 60 min	
		1 %	4%	1%	4%
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,990	0,992	0,993	0,994
<i>Peneiração, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0	0
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	1,70	1,84	1,96	1,99
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100 – 400	208	209	273	273
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	5	0,4	0,75	1,88	3,07
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	62	59,3	62,2	59,7	62,4
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50 – 250	83	42	78	40

Os resultados de caracterização das emulsões modificadas com bentonita serão discutidos a seguir.

5.2.2.1.1. Peneiramento

Com relação ao ensaio de peneiramento, observa-se que todos os valores ficaram de acordo com a norma DNER-EM 369/97, que recomenda um percentual máximo de 0,1 em peso retido na peneira ASTM N°20 (841µm). Este resultado mostra que a energia fornecida durante o processo de moagem foi suficiente para prover emulsões com partículas pequenas. Este parâmetro fornece uma indicação sobre a estabilidade da emulsão, uma vez que partículas menores são mais resistentes à floculação, coalescência e, conseqüentemente, a sedimentação.

5.2.2.1.2. Densidade

Analisando as Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 observa-se que o teor de agente modificante não apresentou influência significativa na densidade da emulsão asfáltica. A constância no valor da densidade (Figura 5.7) pode ser justificada pela adição de pequena quantidade de agente

modificante, tendo em vista que todos os outros constituintes da emulsão asfáltica permaneceram constantes. Outro fator importante é que o ensaio de densidade foi realizado de acordo com a norma DNER - ME 193/96, que recomenda o uso de picnômetro.

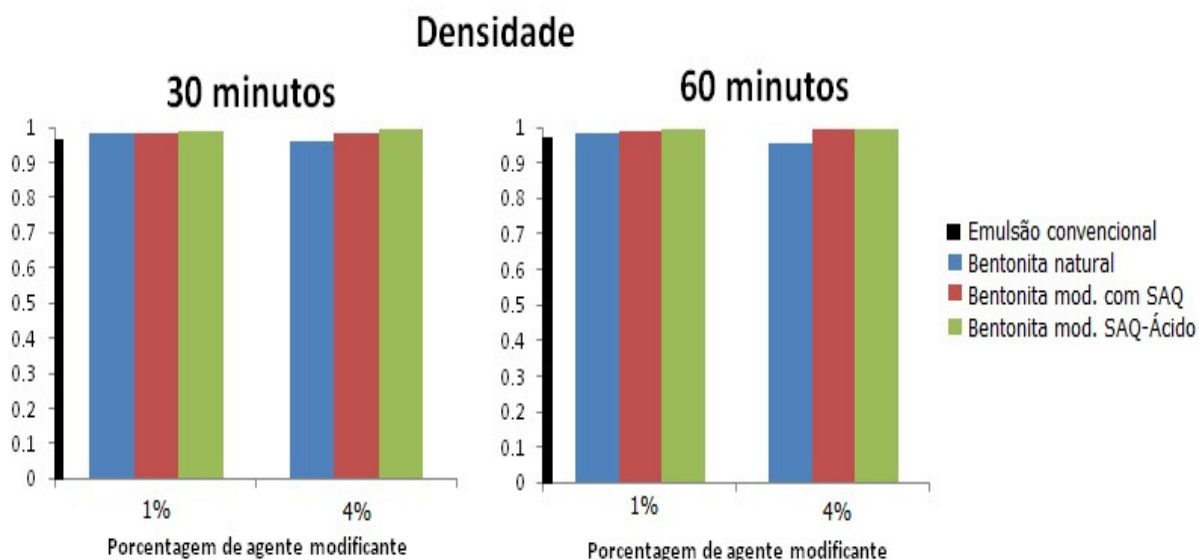


Figura 5.7: Densidade das Emulsões asfálticas modificadas com Bentonita

5.2.2.1.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

A ABNT NBR 6299 (2005) estabelece que as medidas de pH devem ser efetuadas entre 20 e 30 °C. Neste trabalho as medidas foram efetuadas a 25°C, e, como se observa na Figura 5.8, os valores de pH encontram-se na faixa ácida, compreendidos entre 1,70 e 2,45. De acordo com Baungardner (2006), as emulsões asfálticas catiônicas devem apresentar pH na faixa de 1 a 7, mais especificamente entre 2 a 4. De acordo com este mesmo autor, a dosagem de ácido adicionado a emulsão é o fator determinante no valor final do pH da emulsão. Isto pode ser observado na emulsão asfáltica modificada com bentonita acidificada, onde se obtém o menor valor pH (< 2).

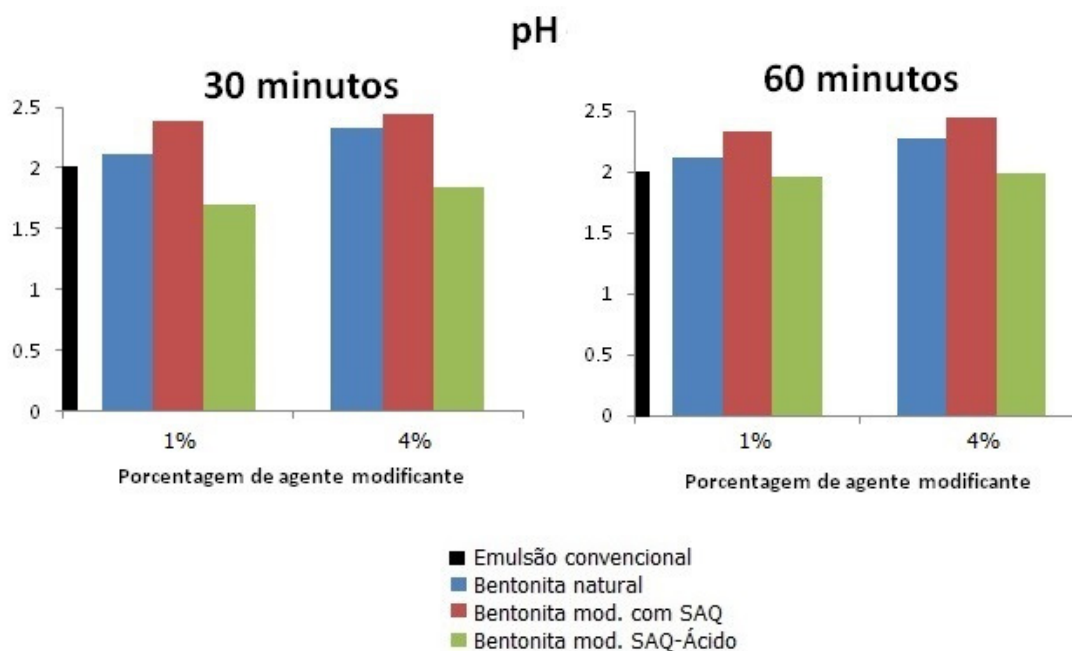


Figura 5.8: Potencial hidrogeniônico das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.

Conforme pode ser observado na Figura 5.8, há um aumento do pH com o aumento de concentração de argila. Esse aumento pode ser justificado pela interação entre a emulsão asfáltica e a argila. Quando a emulsão asfáltica convencional foi modificada com SAQ e ácido ocorreu uma queda no valor do pH, podendo ser justificado pelos 3g de ácido clorídrico adicionado durante a preparação da nanoargila.

5.2.2.1.4. Viscosidade de Saybolt Furol

De acordo com a especificação para emulsões asfálticas catiônicas (DNER – EM 369/97), as emulsões asfálticas de ruptura rápida (RR 2C) e de ruptura média (RM 2C) devem apresentar, na temperatura de ensaio (50°C), viscosidade no intervalo de 100 – 400 SSF. De acordo com a Figura 5.9, observa-se que, de forma geral, houve um aumento da viscosidade com a adição do agente modificante.

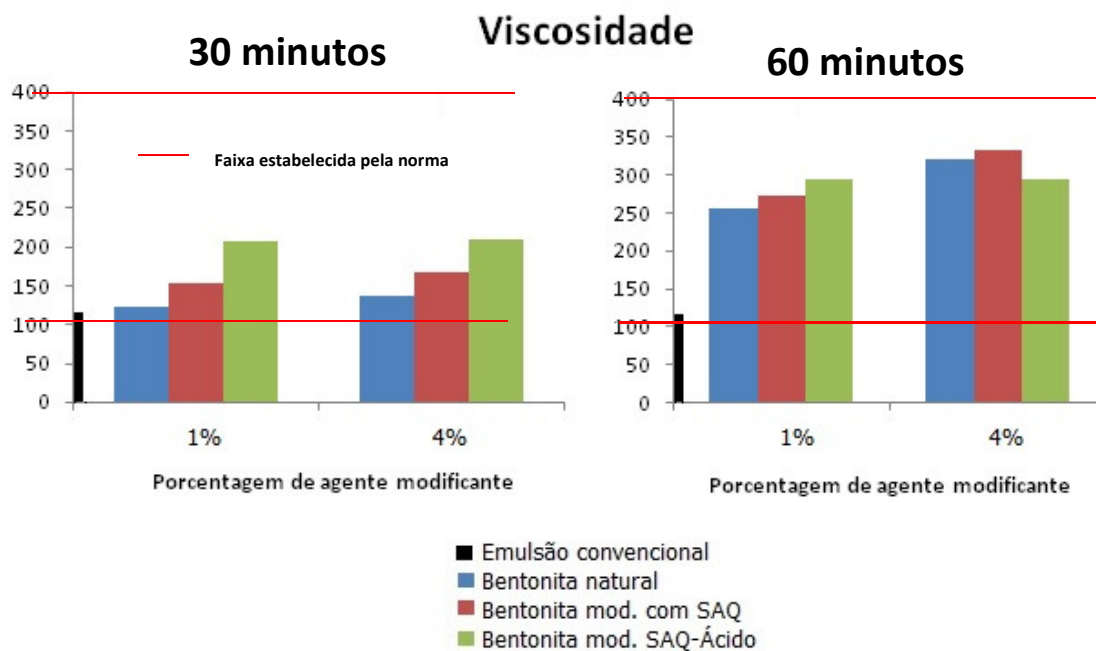


Figura 5.9: Viscosidade das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.

O aumento da viscosidade, em relação ao tipo de agente modificante utilizado, pode ser justificado pela maior compatibilidade entre a argila organofílica e o asfalto. Como descrito anteriormente, a bentonita foi modificada pela adição de um agente tensoativo, sal de amônia quaternária, que provoca a esfoliação da argila mineral, facilitando a interação do asfalto com agente modificante. Isto pode ser comprovado com o aumento da viscosidade de acordo com o aumento da porcentagem de argila adicionada (Liu et al., 2012).

A viscosidade da emulsão asfáltica determina a consistência da emulsão asfáltica através do tempo. A emulsão não pode apresentar-se nem muito fluida e nem muito viscosa, o que resultaria em dificuldades de aplicação. Todas as emulsões asfálticas obtidas encontram-se dentro das especificações técnicas exigidas.

Quando se compara os valores com o das emulsões convencionais, percebe-se que também houve um aumento da viscosidade com a adição dos agentes modificantes, justificado pelo aumento de carga de argila na emulsão asfáltica, resultado também observado por Zare-Shaabadi et al. (2010).

O aumento da viscosidade, em relação ao tipo de agente modificante utilizado, pode ser justificado pela maior compatibilidade entre a argila organofílica e o asfalto. O aumento

da viscosidade pode ser atribuído à formação de uma estrutura esfoliada ou intercalada entre o emulsificante/bentonita e a emulsão asfáltica, o que obstrui o movimento das moléculas de asfalto. Outro fator relevante é o aumento da viscosidade com o tempo de emulsificação. Observa-se que com 60 minutos de emulsificação a viscosidade aumenta, o que pode indicar que um maior tempo de agitação pode levar a fratura da argila, facilitando sua melhor interação com a fase asfáltica.

Zhang et al. (2009) analisaram, através de microscopia de fluorescência, a estrutura do asfalto modificado por polímeros com adição de bentonita. Eles observaram que a compatibilidade entre asfalto e polímero aumentou consideravelmente com a adição da argila. A estrutura de rede da argila, além de aumentar a compatibilidade asfalto/polímero, também resultou em melhoras nas propriedades físicas do asfalto.

De acordo com Zhang et al. (2013), o aumento da viscosidade pode ser atribuído a obstrução do movimento das cadeias moleculares do betume pela estrutura esfoliada do agente modificante. Eles obtiveram um aumento na viscosidade de 29,8% em relação ao asfalto não modificado, com a adição de 3% nanoargila.

5.2.2.1.5. Sedimentação

A Figura 5.10 mostra os resultados para o ensaio de sedimentação. Para o tempo de moagem de trinta minutos, observa-se que o tratamento da argila e sua concentração influenciaram na estabilidade da mesma. Melhores estabilidades foram obtidas com concentração de 1%. Este resultado pode ser um indicativo de um tempo de moagem insuficiente, o que ficou constatado quando o tempo de moagem foi elevado para 60 minutos, resultando em emulsões mais estáveis e com valores dentro das especificações técnicas.

O ensaio de sedimentação apresentou como resultado valores negativos para algumas emulsões, indicando que os valores dos resíduos calculados correspondentes à base da proveta foram inferiores aos calculados no topo da proveta. Isso se deve, provavelmente, a concentração do agente modificante no topo da proveta. Com o aumento do tempo de moagem e a adição de bentonita modificada com SAQ e ácido, observa-se que ocorreu uma

redução da diferença entre a base e o topo, podendo ser justificada pela melhor interação do asfalto com a argila organofílica.

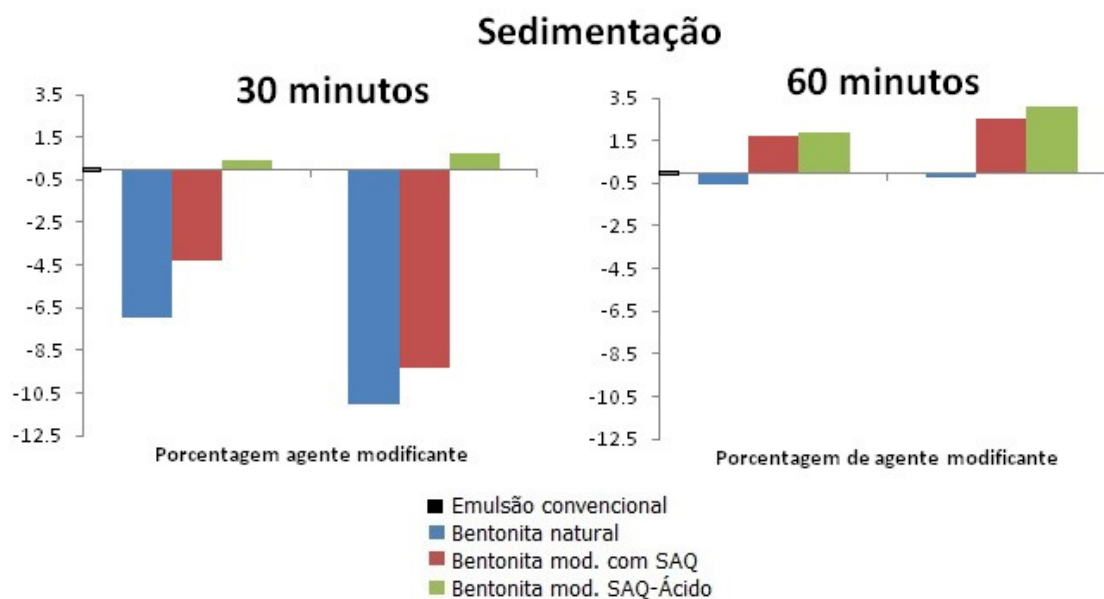


Figura 5.10: Sedimentação das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.

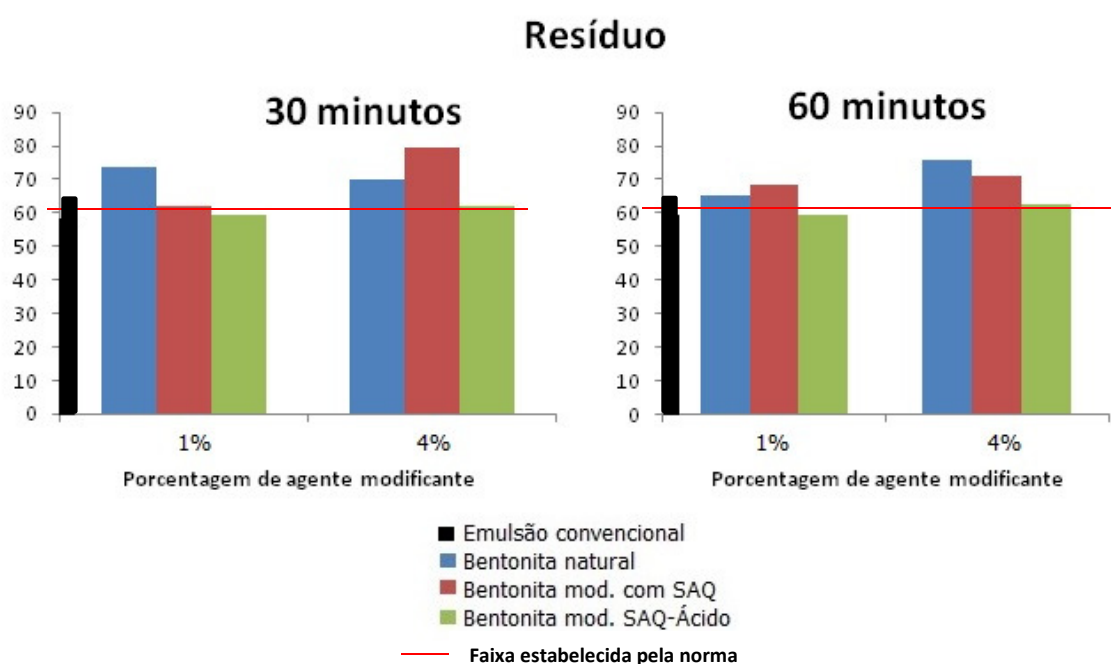
Yu et al. (2007) usaram argila montmorilonita (MMT) e argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT) como agente modificante de asfalto. Eles investigaram a estabilidade de armazenamento a alta temperatura dos asfaltos modificados. Eles mostraram que asfaltos modificados com MMT e OMMT são estáveis durante o armazenamento. Eles também observaram que à medida que se aumenta a concentração de argila e nanoargila, a diferença entre a base e o topo é aumentada, indicando que ocorre uma provável precipitação de partículas excessivas de montmorillonita que não estavam intercaladas ou esfoliadas.

Golestani et al. (2012) obtiveram valores de estabilidade de estocagem negativos. Eles avaliaram a estabilidade pelo período de 48 horas e 120 horas, obtendo estabilidades negativas para a proporção de $\frac{1}{2}$ de argila em relação ao polímero durante 48 horas de estocagem. Em proporções de $\frac{1}{4}$ de argila em relação ao polímero, os asfaltos modificados apresentaram diferenças entre o topo e a base de 0,2% e 1,5%. Estes autores concluíram que o fato das diferenças apresentarem-se negativas pode ser justificado pelo excesso de partículas de nanoargilas não intercaladas ou esfoliadas.

5.2.2.1.6. Resíduo por evaporação

O resíduo por evaporação é uma técnica que determina a quantidade de asfalto existente na emulsão asfáltica convencional/modificada. De acordo com a Figura 5.10 a porcentagem de resíduo asfáltico foi maior que a quantidade de asfalto adicionado, indicando a provável presença de resíduos de solventes e emulsificante que não foram totalmente eliminados durante o ensaio e a presença das argilas naturais e organofílicas que acabam influenciando no valor final dessa massa asfáltica.

Figura 5.11: Resíduo das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.



Observa-se na Figura 5.10 que não há uma tendência geral. A diminuição no valor de resíduo de acordo com o tratamento utilizado pode ser justificada pela interação entre SAQ/argila/ácido que proporcionou a maior evaporação dos outros constituintes da emulsão asfáltica. Por outro lado, a maior quantidade de resíduo com o aumento da quantidade de 1% para de 4% de agente modificante, é justificada pela maior presença de carga bentonítica na emulsão asfáltica, visto que os outros constituintes permaneceram nas mesmas proporções. De forma geral, todas as emulsões se encontram em acordo com a especificação técnica.

5.2.2.1.7. Penetração

Em relação à penetração, o teste foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 6576 (2007). Sabe-se que a diminuição da penetração é uma indicação do aumento da rigidez do pavimento e melhora a resistência à deformação. Os ensaios forneceram valores entre 40 e 132 (1/10 mm).

Na Figura 5.11 pode-se observar uma tendência de diminuição do valor da penetração de acordo com o tratamento de argila utilizado. Além disso, a penetração também diminuiu com o aumento da concentração de agente modificante de 1% para 4%. Isto pode nos indicar que a adição de argila pode proporcionar a obtenção de asfaltos mais resistentes.

Como pode ser observado na Figura 5.11, os valores obtidos para as emulsões asfálticas modificadas com 4% de SAQ e ácido ficaram abaixo da norma técnica, que especifica penetração entre 50 e 250 (0,1 mm). Estes valores abaixo da norma indicam que o asfalto poderá apresentar-se quebradiço. Entretanto, segundo DNER (1996), apenas o ensaio de penetração não caracteriza com exatidão a qualidade do asfalto, contudo fornece uma indicação do seu grau de dureza, sendo utilizado como parâmetro de classificação. Asfaltos com penetração abaixo de 15 (1/10 mm) estão associados a asfaltos velhos e quebradiços.

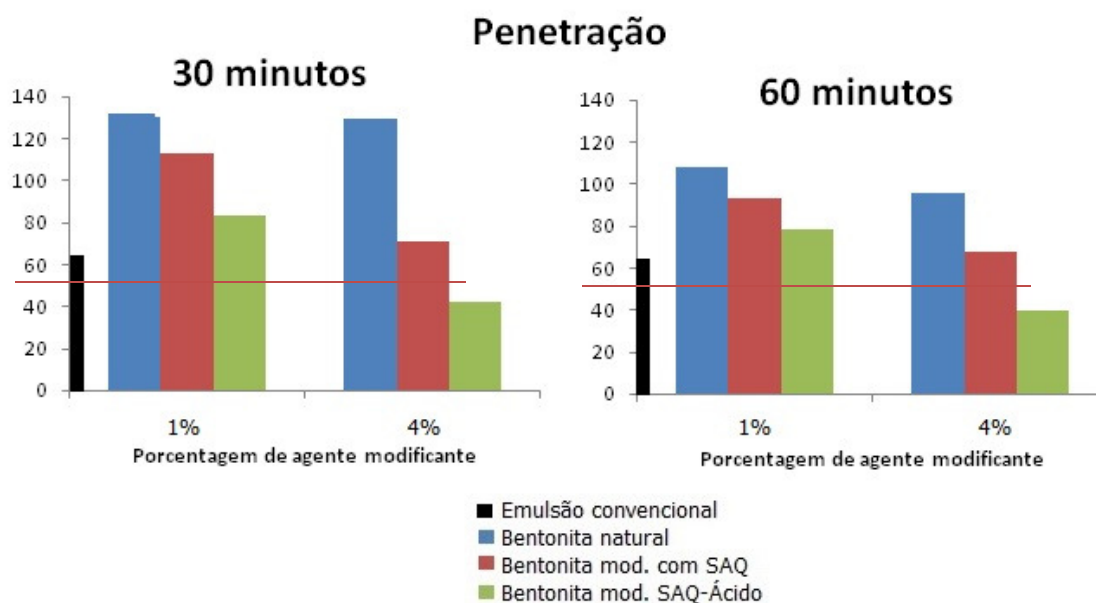


Figura 5.12: Penetração das emulsões asfálticas modificadas com bentonita.

Zhang et al. (2009) obtiveram resultados semelhantes quando adicionaram uma combinação de polímero e bentonita ao asfalto. Eles obtiveram uma redução de aproximadamente 37,5% no resultado da penetração quando 7% de polímero/bentonita foi adicionado. O efeito considerável na redução da penetração é atribuído, segundo eles, a maior compatibilidade asfalto/polímero, proporcionado pela adição de argila, que dificulta o movimento das moléculas de asfalto.

A redução da penetração, também é observada, quando se aumenta o tempo de emulsificação para 60 minutos de moagem. Isto indica que o tempo de moagem influenciou positivamente nos resultados, melhorando a interação asfalto/emulsificante/agente modificante.

Jahromi e Kodaii (2009) analisaram a penetração em dois tipos de nanoargilas (Nanofil15 e Cloisite-15A), com porcentagens variando em 2%, 4% e 7%. Eles observaram que para ambos os agentes modificantes, a penetração diminuiu. O efeito de redução foi mais pronunciado na Cloisite-15A, onde reduziu de 63 para 45 a penetração. Eles atribuíram este resultado a melhor interação química entre os constituintes de obtenção do asfalto modificado.

Observando os valores obtidos, pode-se concluir que as emulsões apresentaram ótimos resultados de penetração, visto que a redução, sem ser excessiva, proporciona uma melhora na resistência dos pavimentos.

5.2.2.2. Vermiculita como agente modificante

As seguintes emulsões asfálticas foram obtidas:

- ✓ Para o tempo de trinta minutos: 1% vermiculita natural; 4% vermiculita natural; 1% vermiculita modificada por SAQ; 4% vermiculita modificada por SAQ; 1% vermiculita modificada por SAQ e ácido; 4% vermiculita modificada por SAQ e ácido.
- ✓ Para o tempo de sessenta minutos: 1% vermiculita natural; 4% vermiculita natural; 1% vermiculita modificada por SAQ; 4% vermiculita modificada por SAQ; 1% vermiculita modificada por SAQ e ácido; 4% vermiculita modificada por SAQ e ácido.⁹

A seguir serão apresentados nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 os resultados obtidos para os ensaios de caracterização realizados com a vermiculita.

Tabela 5.5: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita natural.

VERMICUITA NATURAL				
Ensaio	Norma	t = 30 min		t = 60 min
		1 %	4%	1%
<i>Peneiramento, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,937	0,918	0,955
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	2,10	1,98	2,74
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100-400 SSF	422	813	403
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	Máx 5%	-33,8	-32,1	1,1
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	Mín 62%	85,7	80,5	55,3
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50-250 (1/10 mm)	132	135	138

Como observado na Tabela 5.5, não foram apresentados os resultados para a emulsão asfáltica natural, 60 minutos e 4%. Isto ocorreu pelo fato da emulsão obtida apresentar-se muito viscosa, impossibilitando o ensaio de viscosidade de Saybolt Furol.

Tabela 5.6: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita modificada com SAQ

VERMICULITA MODIFICADA COM SAQ					
Ensaio	Norma	t = 30 min		t = 60 min	
		1 %	4%	1%	4%
<i>Peneiramento, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0	0
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,954	0,9002	0,973	0,969
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	2,21	2,38	2,23	2,23
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100 - 400	174.5	217	184	231
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	5	-18%	-27%	2,44	1,34
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	62	63,5	89,4	58,7	64,4
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50 - 250	102	78	66	59

Tabela 5.7: Caracterização das emulsões asfálticas modificadas com vermiculita modificada com SAQ e ácido

VERMICULITA MODIFICADA COM SAQ E ÁCIDO					
Ensaio	Norma	t = 30 min		t = 60 min	
		1 %	4%	1%	4%
<i>Peneiramento, 0,84 mm, % em peso máximo</i>	0,1	0	0	0	0
<i>Densidade (g/L)</i>	-	0,954	0,940	0,986	0,977
<i>Potencial Hidrogeniônico</i>	-	2,00	2,33	2,08	1,89
<i>Viscosidade de Saybolt, S, a 50°C</i>	100 - 400	122	239	196	244
<i>Sedimentação, % em peso máximo</i>	5	-14%	-12%	1,99	2,60
<i>Resíduo por evaporação, mínimo</i>	62	73,9	65,3	69	72
<i>Penetração, a 25°C, 100g, 5s, 0,1 mm</i>	50 - 250	87	65	54	51

5.2.2.2.1. Peneiramento

Com relação ao ensaio de peneiramento, observa-se que todos os valores ficaram de acordo com a norma DNER-EM 369/97, que recomenda um percentual máximo de 0,1 em peso retido na peneira ASTM N°20 (841µm). Este resultado mostra que a energia fornecida durante o processo de moagem foi suficiente para prover emulsões com partículas pequenas. Este parâmetro fornece uma indicação sobre a estabilidade da emulsão, uma vez que partículas menores são mais resistentes à floculação, coalescência e, conseqüentemente, a sedimentação.

5.2.2.2.2. Densidade

Analisando as Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7 observa-se que o teor de agente modificante apresentou uma maior influência na densidade da emulsão asfáltica modificada com vermiculita do que quando o agente modificante foi de natureza bentonítica. Pode-se observar na Figura 5.13, de maneira geral, uma tendência de aumento da densidade de acordo com o tratamento utilizado. Este fato pode ser justificado pela adição de pequena quantidade de

agente modificante, tendo em vista que todos os outros constituintes da emulsão asfáltica permaneceram constantes. Outro fator importante é que o ensaio de densidade foi realizado de acordo com a norma DNER - ME 193/96, que recomenda o uso de picnômetro.

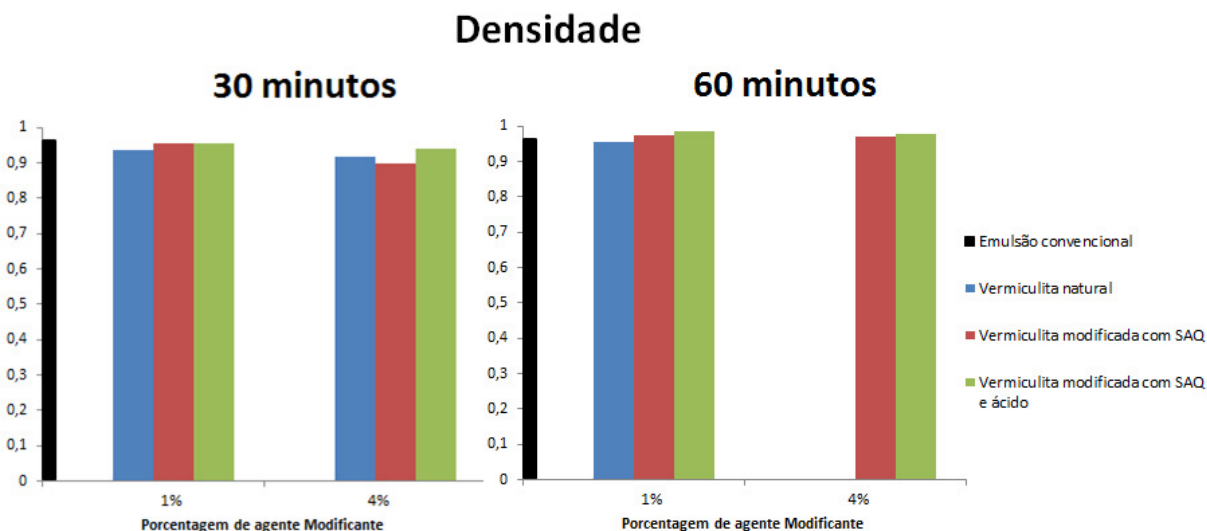


Figura 5.13: Densidade das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

5.2.2.2.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

A ABNT NBR 6299 (2005) estabelece que as medidas de pH devem ser efetuadas entre 20 e 30 °C. Neste trabalho as medidas foram efetuadas a 25°C, e, como se observa na Figura 5.14, os valores de pH encontram-se na faixa ácida, compreendidos entre 1,89 e 2,74. De acordo com Baungardner (2006), as emulsões asfálticas catiônicas devem apresentar pH na faixa de 1 a 7, mais especificamente entre 2 a 4. De acordo com este mesmo autor, a dosagem de ácido adicionado a emulsão é o fator determinante no valor final do pH da emulsão.

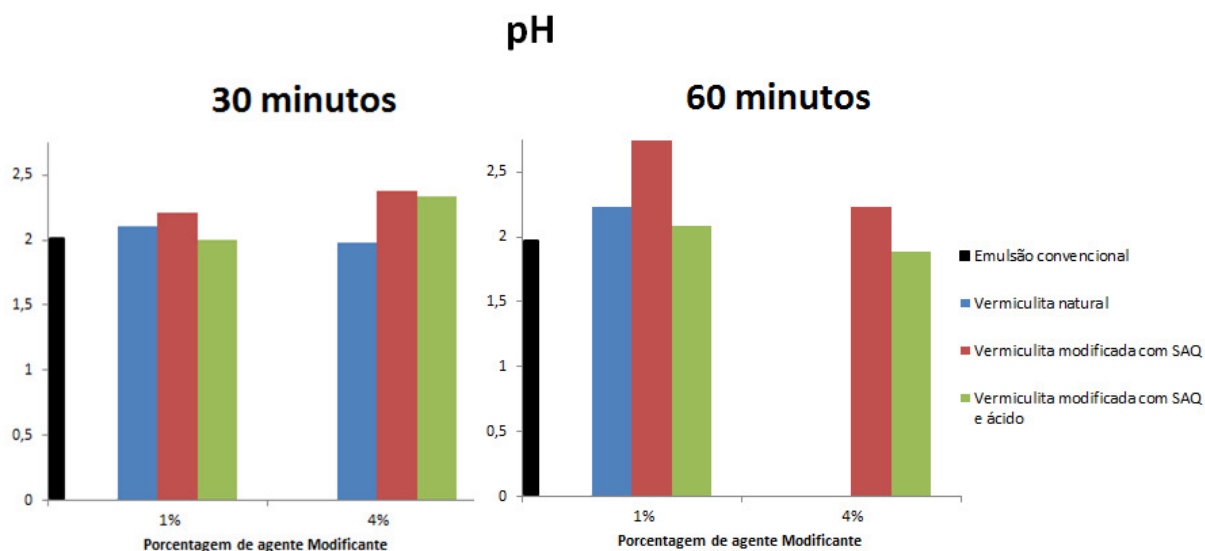


Figura 5.14: pH das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

5.2.2.2.4. Viscosidade de Saybolt Furol

Comparando os valores observados na Figura 5.15 com os obtidos nos ensaios das emulsões asfálticas convencionais, observa-se que a estrutura intercalada da vermiculita modificada com SAQ proporcionou um aumento na viscosidade de 79,33%, passando de 121 SSF para 217 SSF. Isto nos indica que a adição de agente modificante tornou a emulsão mais viscosa e poderá proporcionar uma melhor facilidade durante a aplicação, visto que emulsões pouco viscosas, no momento da aplicação em campo, resultariam em uma camada fina, podendo não cobrir os agregados de maneira eficiente. Já uma emulsão muito viscosa dificultaria sua trabalhabilidade em campo.

Observando a Figura 5.15 temos que, de maneira geral, todas as emulsões apresentaram-se dentro das normas específicas com exceção das emulsões obtidas com vermiculita natural que apresentaram valores acima de 400 SSF.

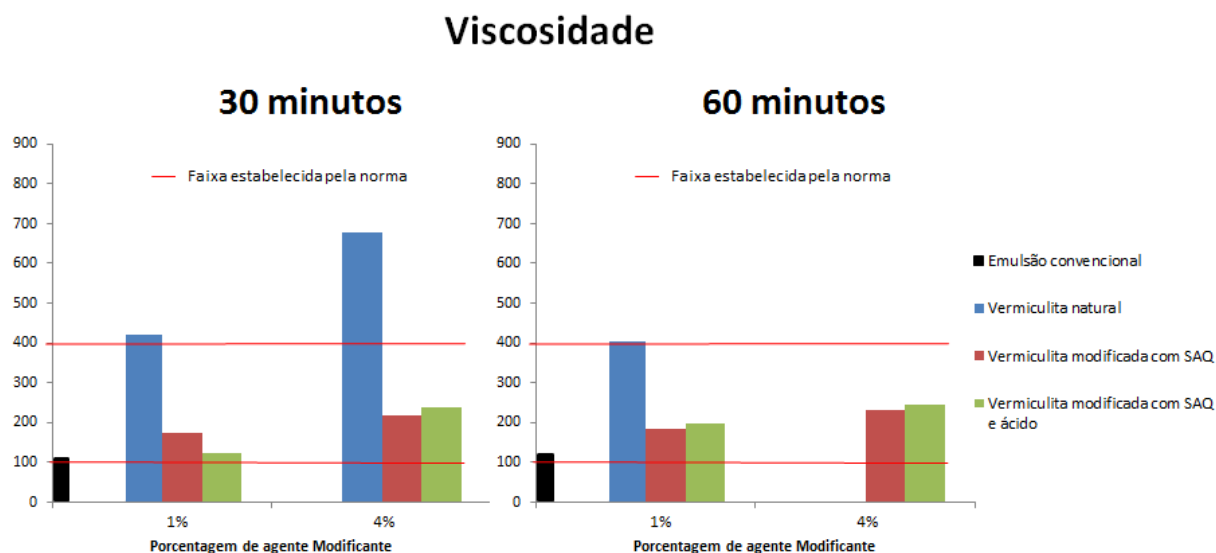


Figura 5.15: Viscosidade das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

5.2.2.2.5. Resíduo por evaporação

Os resíduos por evaporação das emulsões asfálticas modificadas com vermiculitas são apresentados na Figura 5.16.

Pode-se observar que todos os resíduos apresentaram valores superiores a quantidade de asfalto adicionado, e todos estão dentro das normas técnicas exigidas, com exceção das emulsões modificadas com 1% de vermiculita natural e emulsões modificadas com 1% de vermiculita modificada com SAQ para o tempo de moagem de 60 minutos.

Os altos teores de resíduos, também observados nas emulsões modificadas com argilas e nanoargilas, podem ser justificados pela presença da argila e/ou nanoargila, além de vestígios de solvente e aditivo, que acabam influenciando no resultado final.

Observa-se que a quantidade de resíduo diminuiu com o aumento do tempo de emulsificação. Isto indica que de alguma maneira o maior tempo de contato entre as fases proporcionou uma maior eliminação de solvente e aditivo utilizados na obtenção das emulsões durante este ensaio.

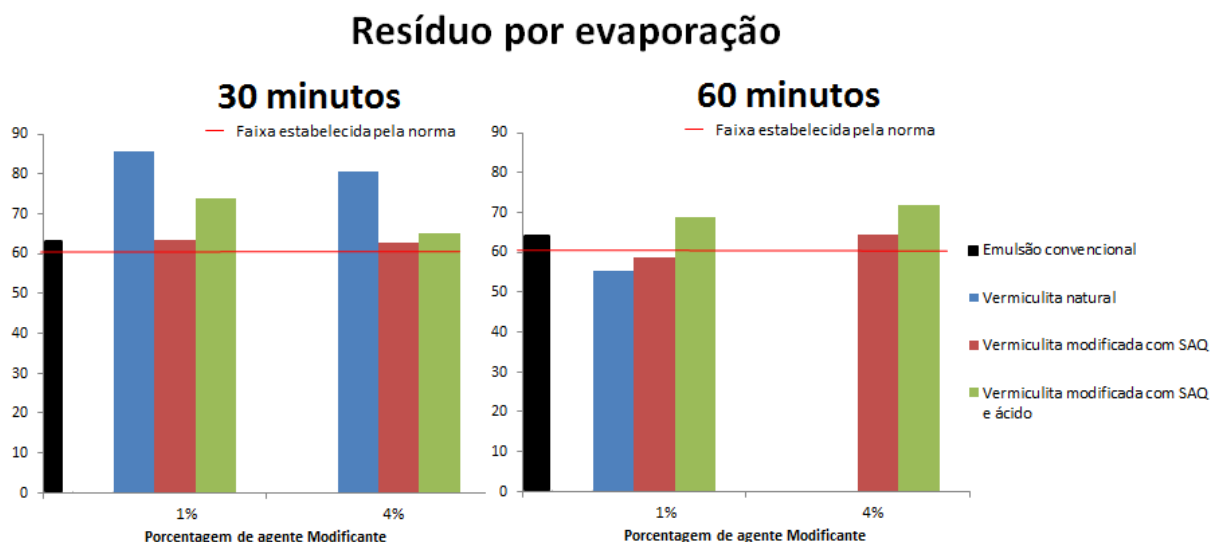


Figura 5.16: Resíduo por evaporação das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

5.2.2.2.6. Penetração

Na Figura 5.26 nota-se que todos os valores apresentaram-se dentro da faixa estabelecida pela norma.

Observa-se uma diminuição significativa no valor da penetração quando se aumentou o tempo de contato entre as fases de 30 minutos para 60 minutos. Isto nos indica que ocorreu uma melhor interação entre a vermiculita/SAQ/asfalto, obtendo-se emulsões mais resistentes à deformação e consistentes, sem ser quebradiças, dentro das normas especificadas.

Zhang et al. (2013) estudaram o efeito de 3% de vermiculita orgânica adicionada ao asfalto. Eles obtiveram uma redução na penetração de aproximadamente 11% em relação ao asfalto não modificado.

Jahromi e Kodaii (2009) analisaram a penetração em dois tipos de nanoargilas (Nanofil15 e Cloisite-15A), com porcentagens variando em 2%, 4% e 7%. Eles observaram que em ambos os agentes modificantes, a penetração diminuiu. O efeito de redução foi mais pronunciado na Cloisite-15A, onde se reduziu de 63 para 45 a penetração. Eles atribuíram este resultado a melhor interação química entre os constituintes de obtenção do asfalto modificado.

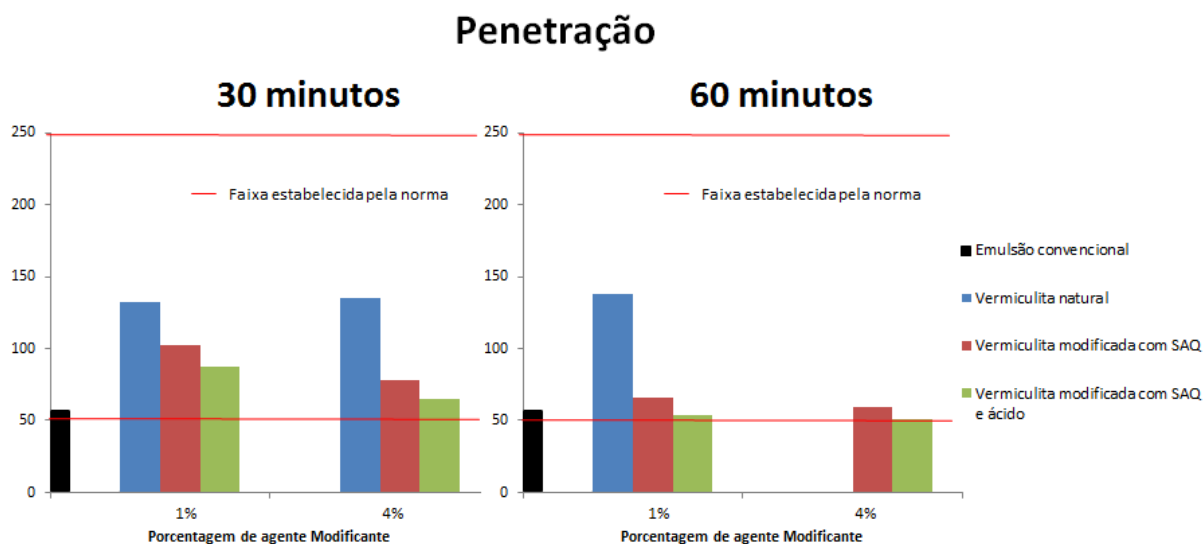


Figura 5.17: Penetração das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

A emulsão asfáltica modificada com vermiculita modificada com SAQ e ácido apresentou a maior redução de penetração que passou de 59,2 (0,1 mm) nas emulsões asfálticas convencionais para 51 (0,1 mm), resultando em uma diminuição de 13,85%.

5.2.2.2.7. Sedimentação

Para as emulsões asfálticas modificadas durante o processo de 30 minutos de moagem, não foi possível calcular a taxa de sedimentação obtida. Como observado na Figura 5.18, os resíduos da base foram inferiores aos resíduos obtidos para o topo. Este resultado pode ser justificado pelo excesso de partículas acumuladas no topo da proveta, o que dificultou a obtenção de valores dentro das normas técnicas.

Embora as emulsões não tenham apresentado valores dentro da faixa, pode-se perceber que o tratamento da argila ajudou no aumento da estabilidade da emulsão, diminuindo a diferença entre topo-base. Isto indica que, embora o tempo de emulsificação não fosse suficiente para obter emulsões estáveis à estocagem, a modificação da argila teve um efeito positivo, aumentando a estabilidade.

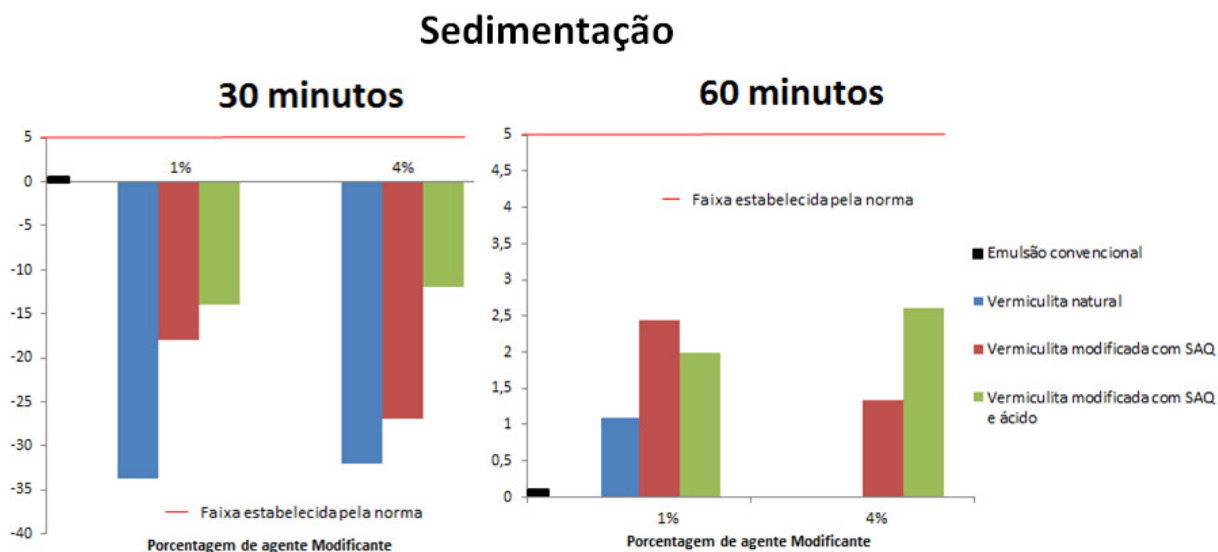


Figura 5.18: Sedimentação das Emulsões asfálticas modificadas com Vermiculita

Na Figura 5.18 observa-se que com o aumento do tempo de moagem passou para 60 minutos, verifica-se um efeito pronunciado na estabilidade das emulsões asfálticas modificadas. Todas essas emulsões apresentaram-se dentro das normas técnicas com valor máximo de sedimentação de 3,04%. Isto indica que o aumento do tempo de contato entre as fases foi suficiente para a obtenção de emulsões mais homogêneas e estáveis à estocagem (cinco dias).

Zhang et al. (2013) compararam a estabilidade de betumes modificados com bentonita, vermiculitas e rectorita. O betume modificado com vermiculita apresentou melhor resistência ao envelhecimento. Eles atribuíram este resultado a melhor propriedade de barreira realizada pela vermiculita, devido a sua estrutura esfoliada.

CAPÍTULO 6
CONCLUSÕES

Capítulo 6 - Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões finais a respeito do desenvolvimento deste trabalho.

A obtenção das argilas organicamente modificadas foi realizada com sucesso, e comprovada pelo ensaio de IV. Este ensaio mostrou que os sais de amina substituíram os cátions presentes na superfície das argilas, tornando-as nanoargilas.

As emulsões asfálticas convencionais obtidas apresentaram-se dentro das normas estabelecidas pelo DNER-EM 369/97. Portanto, ambas as emulsões poderão ser utilizadas como alternativa no setor de pavimentação. O tempo de emulsificação não apresentou mudanças significativas nas emulsões asfálticas convencionais.

Tanto as emulsões asfálticas convencionais como as modificadas apresentaram valores de densidade, peneiramento, potencial hidrogeniônico (pH) e viscosidade dentro das normas técnicas.

A viscosidade para todas as emulsões modificadas obtidas apresentou valores superiores aos obtidos para as emulsões asfálticas convencionais.

Para emulsões asfálticas modificadas com bentonita os melhores resultados encontrados foram para as emulsões asfálticas modificada com 1% e 4% de bentonita modificada com SAQ no tempo de moagem de 60 minutos. Ambas as emulsões apresentaram todos os seus valores dentro das normas estabelecidas pelo DNER-EM 369/97.

Para emulsões asfálticas modificadas com vermiculita os melhores resultados obtidos foram para as emulsões asfálticas modificada com: 4% de vermiculita modificada com SAQ no tempo de moagem de 60 minutos, 1% e 4% de vermiculita modificada com SAQ e ácido no tempo de moagem de 60 minutos. Todas essas emulsões apresentaram resultados dentro das normas estabelecidas pelo DNER-EM 369/97.

Por fim, analisando o trabalho de maneira geral, pode-se concluir que os resultados obtidos para emulsões asfálticas modificadas com nanoargilas apresentam-se como uma alternativa de pesquisa para o setor de pavimentação. Vale ressaltar a importância do tempo de contato entre as fases no processo de emulsificação, onde nesta pesquisa o tempo ideal de moagem foi de 60 minutos, quando se obteve emulsões estáveis.

REFERÊNCIAS

Referências

ABEDA (Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto). Manual Básico de Emulsões Asfálticas: soluções para pavimentar sua cidade. Rio de Janeiro. 2001.

ABNT (2000) NBR 14491 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Emulsões asfálticas – Determinação da viscosidade Saybolt Furol.

ABNT (2005) NBR 6299 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Emulsões asfálticas – Determinação do pH.

ABNT (2006) NBR 14393 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Emulsões asfálticas – Determinação da peneiração.

ABNT (2007) NBR 14376 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Emulsões asfálticas – Determinação do resíduo asfáltico por evaporação – método expedito.

ABNT (2007) NBR 6576 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Materiais asfálticos – Determinação da penetração.

ABNT (2010) NBR 6570 – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. Emulsões asfálticas – Determinação da sedimentação.

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo – SP, 324p., 1973.

AEMA (Asphalt Emulsion Manufactures Association). A basic asphalt emulsion manual. Manual series N° 19, third edition. Annapolis, Maryland. 2007.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Quím. Nova [online]. 2002, vol.25, n.6b, pp. 1145-1154. ISSN 0100-4042.

ALMEIDA, R. K. S. Híbridos inorgânicos –orgânicos de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas e acíclicas – adsorção e calorimetria. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2008.

AMARAL, S. C., Estudos de Misturas Asfálticas Densas com Agregados do Estado do Pará, Utilizando Asfalto Convencional (CAP – 40) e Asfalto Modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60), Dissertação de Mestrado, USP – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos – SP, 2000.

ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A.; OLIVEIRA, A.D.; ARAÚJO, H.L.D.; ARAÚJO, K.D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: Comportamento mecânico. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n.1, p. 38-45, 2006.

BAUMGARDNER, G.L. Asphalt Emulsion Manufacturing Today and Tomorrow. Paragon Technical services, Inc. Transportation Research Circular E-C 102: Asphalt Emulsion Technology.2006.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. Applied Clay Science 19 (2001).

BRUCE, D. W. Inorganic Materials, 2ª edição, Editora Jonh Willey, New York (1997), 610p.

CARRADO, K. A. Clay struture, surfasse acidity and catalysis. In: AUERBACH, S. M. et al. Handbook layered materials. New York: Marcel Dekker, 2004.

CLERMAN, D.S. Estudo Laboratorial de Misturas Asfálticas a Frio Produzidas com Incorporação de Borracha de Pneus. 2004. 124f. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUSA SANTOS, H.; Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. Química Nova, Vol. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CONG, P., S. CHEN, S; Chen, H. "Effects of diatomite on the properties of asphalt binder." Construction and Building Materials 30(0): 495-499, 2012.

DECONCIC (Departamento da Indústria da Construção). Estudo da cadeia Produtiva do Asfalto: Diagnóstico de problemas e proposições de aprimoramento. São Paulo. 2009.

DNER (MT- Departamento Nacional de Estradas e Rodagem). DNER - ME 193/96 - Materiais betuminosos líquidos e semi-sólidos – Determinação da densidade e da massa específica, 1996.

DNER (MT- Departamento Nacional de Estradas e Rodagem). Manual de pavimentação. Rio de Janeiro, 2 ed., 1996, 320 p.

DNER (MT- Departamento Nacional de Estradas e Rodagem). Norma rodoviária.Especificação de material. DNER-EM 369/97. Emulsões asfálticas catiônicas.

FERREIRA, M. J. D. Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

FRIAS, M. C. Consumo de asfalto deve crescer até 2014 no país. Disponível em: [http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/upload/infraestrutura/convias/CLIPPI NG%20%20ABRIL%20DE%202011/06%20DE%20ABRIL%20DE%202011/20110406_folha_consumo_de_asfalto.pdf](http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/upload/infraestrutura/convias/CLIPPI%20NG%20%20ABRIL%20DE%202011/06%20DE%20ABRIL%20DE%202011/20110406_folha_consumo_de_asfalto.pdf). 06/04/2011. Acesso em: 24 de outubro de 2012.

GOH, S. W.; AKIN, M.; YOU, Z.; SHI, X. Effect of deicing solutions on the tensile strength of micro- or nano-modified asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, 25, p. 195-200, 2011

GOLESTANI, B.; MOGHADAS NEJAD, F.; SADEGHPOUR GALOORYAK, S. "Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts." *Construction and Building Materials* 35(0): 197-203, 2012.

GRAJALES, L. E. S. Nanotecnologia Aplicada a Pavimentos Flexíveis – Entrevista concedida a Tatiana Fontenelle. *Asfalto em Revista*, 15, p. 6-8, 2011.

GRECA ASFALTOS. Fatos & Asfaltos - Informativo trimestral Greca Asfaltos. 2006. Ano 2 - Número 8. Disponível em: http://www.grecaasfaltos.com.br/fatos/fatos_08.pdf. Acesso em: 03 de agosto de 2009.

GRIM, R. E. (1953) *Clay mineralogy*: McGraw-Hill Book Co., Inc., 384 pp.

GUIMARÃES, A. M. F. Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

GUO, J., CHEN, S; LIU, L.; Li, B.; ZHANG, L.; FENG, Y. "Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites." *Journal of Colloid and Interface Science* 382(1): 61-66, 2012.

HEINZ, H.; VAIA, R. A.; KRISHNAMOORTI, R.; FARMER, B. L. Self-assembly of alkylammonium chains on montmorillonite: effect of chain length, lead group structure, and cation exchange capacity, *Chem. Mater.*, 19: 59, 2007.

HERMADI, M.; STERLING, A.B. A new mix composition to increase the storage life of Indonesian bitumen emulsion. *Proceedings of the 9th Road Engineering Association of Asia and Australasia Conference (REAAA)*, Wellington, New Zealand, 3-8 May 1998.

HUNTER, R.N. *Asphalts in road Construction*. London: Thomas Telford Ed., 2000.

IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo). *Informações básicas sobre materiais asfálticos*. Rio de Janeiro: IBP – Comissão de asfalto, 1999.

INSTITUTO DE ASFALTO. *Manual de Asfalto*. Série do Manual No. 4 (MS-4), Edição 1989, Ed. Revisada em 2002.

JAHROMI, S. G.; KHODAII, A. "Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder." *Construction and Building Materials* 23(8): 2894-2904, 2009.

JAMES, A. Overview of Asphalt Emulsion. Akzo Nobel Surface Chemistry, LLC. Transportation Research Circular E-C 102: Asphalt Emulsion Technology.2006.

JASSO, M.; BAKOS, D.; MacLEOD, D.; ZANZOTTO, L. "Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay." Construction and Building Materials 38(0): 759-765, 2013.

KANG, Q.; ZHOU, W.; LI, Q.; GAO, B.; FAN, J.; SHEN, D. "Adsorption of anionic dyes on poly(epichlorohydrin dimethylamine) modified bentonite in single and mixed dye solutions." Applied Clay Science 45(4): 280-287, 2009.

KURNIAWAN, A.; SUTIONO, H.; JU, Y-H; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; YUDHA, A.; ISMADJI, S. "Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: Application for methylene blue removal from aqueous effluent." Microporous and Mesoporous Materials 142(1): 184-193, 2011.

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; CANEDO, E.L.; SILVA, S.M.L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. Cerâmica, v. 54, n. 331, p. 303-208, 2008.

LIMA, C. K. M. Obtenção de emulsões asfálticas modificadas utilizando resíduos industriais. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

LIU, G.; VAN DE VEM, M. F. C; MOLENAAR, A. A. A.; WU, S. P. Organo Montmorillonite Nanoclay Alternative Modifier to Sustain Durability of Asphalt Pavement. Transpotation Research Circular. Number: E-C165. p. 43 – 54. 2012.

MCLAUHLIN, A. R.; THOMAS, N. L., Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant, J. Colloid Interface Sci., 321: 39, 2008.

MEIRA, J. M. L. Argilas: O que são, suas propriedades e classificações. Comunicações Técnicas – VISA Consultores, 2001.

ODA, S. Notas de aula materiais betuminosos.2003. 13f.. Departamento de Engenharia Civil. Grupo de Engenharia de transporte- Universidade Estadual de Maringá. Disponível em: < http://www.dec.uem.br/docentes/soda/10_materiais_2003.pdf>. Acesso em: 06 de janeiro de /2013.

OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. "Preparation and properties of styrene–butadiene–styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound." Polymer Degradation and Stability 87(2): 309-317, 2005.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização Cerâmica 54 213-226, 2008.

POLACCO, G.; KRÍŽ, P.; FILIPPI, S.; STASTNA, J.; BIONDI, D.; ZANZOTTO, L. "Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends." *European Polymer Journal* 44(11): 3512-3521, 2008.

PUC-RIO. Certificação digital N° 0114349/CA. S.d..

QIAN, X.; LIAO, M.; ZHANG, W. Surface modification of montmorillonite and application to the preparation of polybutadiene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer International*, 56, p. 399-408, 2007.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P.; SERRATOSA, J. M. Clay–Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer–Clay Nanocomposites. In: AUERBACH, S. M. et al. *Handbook layered materials*. New york: Marcel dekker, 2004. P. 91-154

SANTANA, H. *Manual de pré-misturados a frio*. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo/Comissão de Asfalto, 1993. 2ª Reimpressão.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. 2002. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 178-182, 2002.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher, S. Paulo, 66-68, 1989.

SANTOS, S. S. G. Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade da Paraíba, João Pessoa, PB, 2012.

SANTOS, V. S. Caracterização de polímeros por espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, São Paulo, SP, 2009.

SHELL. *The shell bitumen handbook*. 5. ed. Cambridge, 2003.

SILVA, P.K.L. Remoção de Óleo da Água de Produção por Flotação em Coluna Utilizando Tensoativo de Origem Vegetal. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SILVA, P.K.L. Remoção de Óleo da Água de Produção por Flotação em Coluna Utilizando Tensoativo de Origem Vegetal. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

STASTNA, J.; ZANZOTTO, L.; VACIN, O.J. Viscosity function in polymer-modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science*. USA: v.259, p. 200-207, 2003.

TALAVERA, R. R.; MENESES, V. M. C.; MADRID, M.M. Emulsiones Asfálticas. Documento Técnico N° 23, Sanfandila. Secretaria de Comunicaciones y Transportes – Instituto Mexicano del Transporte, 2001.

UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Vermiculita. CETEM, 2005.

VOSSSEN, C. A. Nanocompósitos de ABS/PA e argilas organofílica. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009.

WANG, L., WANG, X.; CHEN, Z.; MA, P. "Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites." *Applied Clay Science* 75–76(0): 74-81, 2013.

WANG, W.; ZHANG, J.; WANG, A. "Preparation and swelling properties of superabsorbent nanocomposites based on natural guar gum and organo-vermiculite." *Applied Clay Science* 46(1): 21-26, 2009.

YU, J.; ZENG, X.; WU, S.; WANG, L.; LIU, G. "Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts." *Materials Science and Engineering: A* 447(1–2): 233-238, 2007.

YU, X.-B.; WEI, C.-H.; KE, L.; WU, H.-Z.; CHAI, X.-S.; HU, Y. "Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water." *Journal of Colloid and Interface Science* 369(1): 344-351, 2012.

ZARE-SHAHABADI, A.; SHOKUH FAR, A.; SHOKUH FAR, A.; EBRAHIMI-NEJAD, S. "Preparation and rheological characterization of asphalt binders reinforced with layered silicate nanoparticles." *Construction and Building Materials* 24(7): 1239-1244, 2010.

ZANG, H.; SHI, C.; HAN, J.; YU, J. Effect organic layered silicates on flame retardancy and aging properties of bitumen. *Construction and Building Materials*, 40, p. 1151-1155, 2013.

ZHANG, H.; YU, J.; WANG, H.; XUE, L. "Investigation of microstructures and ultraviolet aging properties of organo-montmorillonite/SBS modified bitumen." *Materials Chemistry and Physics* 129(3): 769-776, 2011.

ZHANG, K.; XU, J.; WANG, K. Y.; CHENG, L.; WANG, J.; LIU, B. "Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification." *Polymer Degradation and Stability* 94(12): 2121-2127, 2009.