



Universidade Federal do Ceara
Centro de ciência
Pós-graduação em química
Dissertação de Mestrado

Bruno de Castro Amoni

Síntese de zeólitas e avaliação do uso como aditivo de misturas asfálticas
mornas (MAM)

Fortaleza-CE

2014

Bruno de Castro Amoni

Síntese de zeólitas e avaliação do uso como aditivo de misturas asfálticas
mornas (MAM)

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração Química.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

Coorientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

Fortaleza-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A1s Amoni, Bruno de Castro.
 Síntese de zeólitas e avaliação do uso como aditivo de misturas asfálticas mornas (MAM)
 / Bruno de Castro Amoni. – 2014.
 98 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
 de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.
 Orientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.
 Coorientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.
1. Zeólitas. 2. Síntese. 3. Cinzas Volantes. 4. Ligante Asfáltico. 5. Misturas Asfálticas
 Mornas. I. Título.

CDD 540

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.

Bruno de Castro Amoni

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 15/07/2014.

EXAMINADORES:

Profª. Dra. Sandra de Aguiar Soares
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Adonay Ródrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine
Universidade Federal do Ceará – UFC

"Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito".

Chico Xavier.

"Não desanime em razão da crítica. Se a censura é serviço cabível a qualquer um, a realização elevada é obra de poucos"

Chico Xavier.

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário."

Albert Einstein

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me possibilitar todas as alegrias da vida.

A minha família, minha mãe Elizabete pela educação e princípios que me foram ensinados, ao meu irmão Daniel, pelo exemplo, ao meu pai Coelho, pelo apoio e reconhecimento, a minha irmã Maiara pelo carinho e amizade e especialmente a minha esposa Elizângela, por todo carinho, amizade, companheirismo, amor e principalmente paciência.

A professora Sandra de Aguiar, pela orientação, conselhos, amizade e puxões de orelha que tanto me auxiliaram nesse caminho e me possibilitaram chegar até aqui.

A professora Nágila Ricardo, por todos os conselhos, dicas e amizades a mim oferecidos desde meu segundo semestre na faculdade, durante o curso de graduação até hoje.

A professora Verônica Castelo Branco, pelos conselhos e acompanhamento nesse trabalho.

Aos amigos da UFC e dos laboratórios LAPIM e LMP, em especial o laboratório de ligantes, Janaina, Johnny, Rodolfo, Ana Alice, Roberto, Aurelio.

Ao laboratório de misturas, pela confecção dos corpos de prova, em especial ao Romulo, Jardel e Alessandra, por todo o auxílio que me foi dado.

Aos grupos: Central analítica pelas análises de MEV, ao laboratório de raios x, pelas análises de FRX e DRX, assim como pelos softwares, HSP e DBWStools.

Ao grupo MPX pelo material de partida para a síntese das zeólitas.

Ao laboratório de análise térmica, em especial a Tereza, pela análises de TG.

A Capes que providenciou o financiamento da minha pesquisa.

E a todos que participaram direta e indiretamente desse momento.

MUITO OBRIGADO

Resumo

As fases zeolíticas NaP1 e Analcima, foram obtidas com sucesso através da reação de síntese hidrotérmica. As cinzas (C) e zeólitas obtidas (CZ) foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios x (DRX), espectroscopia de infravermelho (FTIR), fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica. A técnica de raios x permitiu a visualização das fases zeolíticas que foram identificadas como NaP1 e Analcima. A espectroscopia de infravermelho mostrou as vibrações dos tetraedros TO_4 , assim como as vibrações da ligação OH da molécula de água. A morfologia dos cristais foi evidenciada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, onde observou-se, que os cristais da zeólita NaP1 estavam encobertos por impurezas, o que impossibilitou o refinamento. A estabilidade térmica dos cristais foi estabelecida pela técnica de termogravimetria, onde a amostra CZ apresentou maior perda de massa, em comparação com a amostra C, sendo essa massa oriunda da água presente nos poros da zeólita, o que a torna indicada para o preparo de misturas asfálticas mornas (MAMs). As amostras C e CZ foram utilizadas como aditivos em ligante asfáltico (LA), onde elas se mostraram eficientes no aumento a resistência a deformação. As amostras de ligante asfáltico modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de: penetração (PEN), ponto de amolecimento (PA), viscosidade Brookfield e análises reológicas utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). As amostras de LA modificados não apresentaram diferenças significativas nos valores de penetração e ponto de amolecimento. As viscosidades das amostras de LA modificados foram maiores que as do LA puro. As reologias dos LA modificados apresentaram resultados favoráveis de G^* e δ , onde os LA modificados apresentaram maior resistência a deformação, os valores de grau de desempenho não apresentaram mudanças em relação ao LA puro.

Palavras chaves: Zeólitas, Cinzas volantes, Misturas asfálticas mornas.

Abstract

The zeolite phases NaP1 and Analcime, were successfully obtained by the reaction with hydrothermal synthesis. The ash (C) and zeolite (CZ) were characterized by the techniques of: x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), x-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), thermo gravimetric analysis (TGA). The x-ray technique allowed the identification of zeolitic phases, that were identified as NAP1 and analcime. Infrared spectroscopy showed the vibrations of TO_4 tetrahedra of zeolite, as well as the vibration of the OH bond of the water molecule. The morphology of the crystals was evidenced by the technique of scanning electron microscopy, where it was observed that the zeolite crystals NAP1 were masked by impurities, which prevented the refinement of the phases. The thermal stability of the crystals was established by thermo gravimetric analysis, where the CZ sample showed higher weight loss compared to sample C. This mass comes from the water present in the pores of the zeolite, which makes it suitable for the preparation of warm asphalt mixtures (WAM). Samples C and CZ have been used as additives for asphalt binder (AB), where they were effective in increasing resistance to deformation. The modified asphalt binder samples were characterized by the techniques of: penetration (PEN), softening point (SP), Brookfield viscosity and rheological analysis using a dynamic shear rheometer (DSR). Samples of modified AB showed no significant differences in the values of penetration and softening point. The viscosity of the samples with modified AB were higher than that of original AB. The rheologies of modified AB showed favorable results of G^* and δ , where the modified LA showed greater resistance to deformation. the values of performance grade (PG) showed no changes compared to original AB.

Key words: Zeolites, Fly ash, Warm asphalt mixture.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais	1
1.2 Objetivos	4
Objetivo geral.....	4
Objetivos específicos.	4
1.3 Delineamento do trabalho	4
CAPÍTULO 2	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Zeólitas	5
2.1.1 Origem e formação das zeólitas.....	5
2.1.2 Classificação das zeólitas.	7
2.1.3 Propriedades físicas.	8
2.1.3.1 Aspectos estruturais.....	8
2.1.4. Propriedades químicas.....	12
2.1.4.1 Acidez	12
2.1.4.2 Troca iônica.	13
2.1.4.3 Adsorção e catálise.....	13
2.1.4.4 Seletividade nos processos de adsorção.....	14
2.1.5 Zeólitas naturais.....	16
2.1.6. Zeólitas sintéticas.....	17
2.1.6.1. Origem e vantagens das zeólitas sintéticas.....	17
2.1.6.2 Síntese de zeólitas a partir do Caulim.	20
2.2. Carvão mineral e cinzas.	21
2.2.1. Cinzas volantes.....	23
2.3 Pavimentação asfáltica	26
2.3.1 Ligante Asfáltico (LA): Características e propriedades.....	26
2.3.2. Os asfaltenos e a estrutura coloidal dos ligantes.....	28

2.4. Misturas Asfálticas Mornas (MAMs)	29
2.4.1. Misturas asfálticas a quente (MAQs) e misturas asfálticas mornas (MAMs).....	29
2.4.2. Tecnologias utilizadas no preparo de MAMs	32
2.4.2.1. Asfalto espuma método direto e indireto.....	33
2.4.2.2. Ceras sintéticas (Fischer-Tropsch).....	33
CAPÍTULO 3	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 Materiais	35
3.2 Metodologia	36
3.2.1 Síntese das zeólitas.	36
3.2.2. Caracterização das cinzas volantes (C) e zeólitas (CZ).	37
3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	37
3.2.2.2 Fluorescência de raios x (FRX)	37
3.2.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR).	37
3.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	38
3.2.2.5 Análise Termogravimétrica (TG).	38
3.2.3 Preparo dos LAs modificados.	38
3.2.4 Ensaio empíricos de caracterização dos ligantes.	39
3.2.4.1 Ensaio de Penetração (PEN).	39
3.2.4.2 Ensaio de Ponto de Amolecimento (PA).	39
3.2.4.3 Índice de suscetibilidade térmica (IST).....	40
3.2.5. Viscosidade Rotacional Brookfield	41
3.2.5.1 Determinação da energia de ativação de fluxo (Eaf).	41
3.2.5.2. Determinação das temperaturas de usinagem e compactação (TUC).....	42
3.2.6. Ensaio reológicos.	42
3.2.6.1 Determinação dos parâmetros reológicos do módulo complexo (G^*) e ângulo de fase (δ)	42
.....	42
3.2.6.2 Determinação do grau de desempenho (<i>Performance Grade</i> - PG)	43
3.2.7 Ensaio Mecânicos.	43
3.2.7.1 Preparação e montagens dos corpos de prova.	43
3.2.7.2 Resistência a tração por Compressão Diametral (RT).	45
3.2.7.3 Módulo de Resiliência (MR).	45
CAPÍTULO 4	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Caracterização da zeólita	46

4.1.1 Difração de raios x.	46
4.1.1.2 Comparação entre as amostras de C e CZ.	47
4.1.1.3 Comparação da amostra CZ e os padrões NaP1 e Analcima.	48
4.1.2. Fluorescência de raios X (FRX).	49
4.1.3. Espectroscopia de infravermelho para as amostras de C e CZ.	50
4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	52
4.1.5 Análise Termogravimétrica (TG)	56
4.2. Caracterização dos ligantes asfálticos puro e modificados.	59
4.2.1 Propriedades empíricas.	59
4.2.1.1 Ponto de Amolecimento (PA).	59
4.2.1.2 Ensaio de Penetração (PEN).	60
4.2.1.3 Cálculo do Índice de susceptibilidade térmica (IST)	61
4.2.2 Viscosidade Brookfield.	63
4.2.2.1 Viscosidade em função da temperatura.	63
4.2.2.2 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento.	64
4.2.2.3 Determinação das temperaturas de usinagem e compactação.	65
4.2.2.4 Determinação das energias de ativação de fluxo.	67
4.2.3 Ensaio reológicos (DSR).	69
4.2.3.1 Determinação do módulo complexo (G^*).	70
4.2.3.2 Determinação do ângulo de fase (δ).	71
4.2.3.3 Determinação do grau de desempenho (PG).	72
4.2.4 Ensaio Mecânicos.	73
4.2.4.1 Modulo de Resiliência (MR) e Resistência a Tração (RT).	73
CAPÍTULO 5	74
5. CONCLUSÃO	74
CAPITULO 6	77
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

Lista de figuras

FIGURA 1: UNIDADES ESTRUTURAIS BÁSICAS DA ZEÓLITA (BBU). (FONTE: COELHO E COL., 2004.).....	6
FIGURA 2: UNIDADES ESTRUTURAIS SECUNDÁRIAS DA ZEÓLITA (SBU). (FONTE: LUZ E COL., 1995.).....	9
FIGURA 3: ESTRUTURAS DE QUATRO ZEÓLITAS E SEUS SISTEMA DE MICROPOROS E DIMENSÕES (WEITKAMP 2000).....	10
FIGURA 4: LOCALIZAÇÃO DOS POROS DA ZEÓLITA A (LTA) (MC CUSKER., 2003).....	11
FIGURA 5: SELETIVIDADE DE FORMA DAS ZEÓLITAS (LUNA., 2001)	15
FIGURA 6: ALGUMAS ZEÓLITAS NATURAIS: A) ANALCIMA, B) CHABAZITA, C) MORDENITA E D) NANTROLITA.....	17
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE METACAULINIZAÇÃO (BRECK., 1974).....	21
FIGURA 8: ESQUEMA DAS DIFERENTES TRANSFORMAÇÕES QUE A MATÉRIA MINERAL PODE SOFRER DURANTE O PROCESSO DE COMBUSTÃO DO CARVÃO. FONTE: ADAPTADO DE KUTCHKO E KIM (2006).....	24
FIGURA 9: ESTRUTURAS REPRESENTATIVAS DAS QUATRO FRAÇÕES BETUMINOSAS: SATURADOS, AROMÁTICOS, RESINAS E ASFALTENOS (MASSON E COL., 2001).	27
FIGURA 10: ESTRUTURA DOS ASFALTENOS (MURGICH E COL., 1996).....	28
FIGURA 11: ESTRUTURA COLOIDAL DOS ASFALTENOS ESTABILIZADOS PELAS RESINAS (MURGICH E COL.,1996).	29
FIGURA 12: ILUSTRAÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DAS MISTURAS ASFÁLTICAS EM FUNÇÃO DAS TEMPERATURA TÍPICAS DE USINAGEM E CONSUMO DE COMBUSTÍVEL. (FONTE: MOTTA, 2011).....	31
FIGURA 13: ILUSTRAÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NO ENSAIO DE PENETRAÇÃO. (ADAPTADO DE: LUCENA., 2005).....	39
FIGURA 14: ILUSTRAÇÃO DA APARELHAGEM DO ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO PELO MÉTODOS DO ANEL E BOLA. (ADAPTADO DE: LUCENA., 2005)	40
FIGURA 15: A) COMPACTADOR GIRATÓRIO TROXLER E B) MISTURA DE LIGANTE ASFÁLTICO E AGREGADO E C) CORPO DE PROVA APOS COMPACTAÇÃO.	44
FIGURA 16: GRÁFICO DE DRX DAS AMOSTRAS: A) C E B) CZ.....	47
FIGURA 17: GRÁFICO DE DRX DAS AMOSTRAS: CZ E DOS PADRÕES NAP1 E ANALCIMA.	48
FIGURA 18: ESPECTRO DE FTIR, PARA AS AMOSTRAS A) CZ E B) C.....	51

FIGURA 19: IMAGENS DE MEV ONDE: A) NAP1PADÃO, B) ANALCIMA PADRÃO, C) NAP1 NA AMOSTRA DE CZ E D) ANALCIMA NA AMOSTRA DE C.....	53
FIGURA 20: IMAGEM DO CRISTAL DE ANALCIMA NA AMOSTRA CZ E O ESPECTRO DE EDS OBTIDO PARA O CRISTAL.....	54
FIGURA 21: IMAGEM DO CRISTAL DE NAP1 NA AMOSTRA CZ E O ESPECTRO DE EDS OBTIDOS PARA O CRISTAL.....	54
FIGURA 22: MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS SI, O, AL, NA E C DO CRISTAL ANALCIMA, OBTIDO NA AMOSTRA CZ.....	55
FIGURA 23: MAPEAMENTO DOS ELEMENTOS SI, O, AL, NA E C DO CRISTAL NAP1, OBTIDO NA AMOSTRA CZ.....	56
FIGURA 24: GRÁFICO DE TG E DTG PARA AS AMOSTRAS C E CZ EM ATMOSFERA INERTE (N ₂). 57	
FIGURA 25: GRÁFICO DE TG E DTG PARA AS AMOSTRAS C E CZ EM ATMOSFERA OXIDATIVA (AR).	57
FIGURA 26: VALORES DE PONTO DE AMOLECIMENTO PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.	59
FIGURA 27: VALORES DE PENETRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.	61
FIGURA 28: VALORES DE IST PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.	62
FIGURA 29: GRÁFICO DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA AS AMOSTRAS, LA PURO LA-C E LA-CZ.....	63
FIGURA 30: GRÁFICO DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO PARA AS AMOSTRAS, LA PURO LA-C E LA-CZ, A 135°C.....	65
FIGURA 31: VALORES DE VISCOSIDADE EM RELAÇÃO AS FAIXAS DE TUC PARA AS AMOSTRAS LA PURO LA-C E LA-CZ.	66
FIGURA 32: VALORES DE LN DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DE 1/T PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.	68
FIGURA 33: GRÁFICO DE G* EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS LA PURO LA-C E LA-CZ.....	70
FIGURA 34: GRÁFICO DE δ EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS LA PURO LA-C E LA-CZ.....	71

Lista de Tabelas

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS DOS POROS DE ALGUMAS PENEIRAS MOLECULARES (ADAPTADO DE LUNA ET AL., 2001).	7
TABELA 2: PRODUTOS E PROCESSOS UTILIZADOS NO PREPARO DE MISTURAS ASFÁLTICAS MORNAS (ADAPTADO DE RUBIO 2013).....	32
TABELA 3: GRANULOMETRIA DOS AGREGADOS.	36
TABELA 4: TEMPERATURAS UTILIZADAS NO PROCESSO DE PREPARO DOS CPS.	44
TABELA 5: VALORES DE % DE MASSA DE ÓXIDOS E ELEMENTOS, OBTIDOS POR FRX, PARA AS AMOSTRAS C E CZ.	49
TABELA 6: PRINCIPAIS VIBRAÇÕES DOS ESPECTROS DE C E CZ E PRINCIPAIS VIBRAÇÕES DA NAP1 (PAPROCKI, 2009).....	52
TABELA 7: VALORES OBTIDOS NOS ENSAIOS DE PENETRAÇÃO, PONTO DE AMOLECIMENTO E IST, PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.....	62
TABELA 8: VALORES DE VISCOSIDADE, PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.....	64
TABELA 9: VALORES DE TUC, PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ.....	67
TABELA 10: VALORES DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE FLUXO, PARA AS AMOSTRAS LA PURO, LA-C E LA-CZ	69
TABELA 11: VALORES DE PG, PARA AS AMOSTRAS: LA PURO, LA-C E LA-CZ.....	72
TABELA 12: VALORES DE MR, RT E MR/RT PARA AS AMOSTRAS LA PURO E LA-CZ.	73