



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BRUNO DE CASTRO AMONI**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO A  
UTILIZANDO CINZAS VOLANTES DE CARVÃO: AVALIAÇÃO DO USO COMO  
ADITIVO DE MISTURA ASFÁLTICA MORNA**

**FORTALEZA**

**2019**

BRUNO DE CASTRO AMONI

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO A  
UTILIZANDO CINZAS VOLANTES DE CARVÃO: AVALIAÇÃO DO USO COMO  
ADITIVO DE MISTURA ASFÁLTICA MORNA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de doutor em química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra de Aguiar Soares.

Coorientador: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

FORTALEZA

2019

---

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)

---

A1 Amoni, Bruno de Castro.

Desenvolvimento de um método de síntese de zeólita tipo A utilizando cinzas volantes de carvão :  
avaliação do uso como aditivo de mistura asfáltica morna / Bruno de Castro Amoni. – 2019.  
120 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em  
Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.

Coorientação: Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola.

1. Zeólitas. 2. Cinzas volantes. 3. Ligante asfáltico. 4. Misturas mornas. 5. Redução nas emissões . I.  
Título.

CDD 540

---

BRUNO DE CASTRO AMONI

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE SÍNTESE DE ZEÓLITA TIPO A  
UTILIZANDO CINZAS VOLANTES DE CARVÃO: AVALIAÇÃO DO USO COMO  
ADITIVO DE MISTURA ASFÁLTICA MORNA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial à obtenção do título de doutor em química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sandra de Aguiar Soares (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jose Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nágila Maria Pontes Silva Ricardo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lilian Medeiros Gondim  
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus e a minha mãe **Elizabete**, minha esposa **Elisângela** e minha filha **Mariana**, pois são e serão sempre a minha maior inspiração.

## AGRADECIMENTOS

À minha Orientadora Sandra de Aguiar Soares, pela infinita paciência e atenção durante toda a minha pós-graduação.

Ao meu Coorientador Adonay Rodrigues Loiola, que com seu conhecimento e paciência deu luz as minhas ideias.

Aos professores(as) José Marcos Sasaki, Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, Pierre Basílio Almeida Fechine e Lilian Medeiros Gondim, que disponibilizaram parte de seu tempo para avaliar meu trabalho como membros da banca.

À CAPES, pela bolsa de doutorado concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

Aos colegas do laboratório de materiais nanoestruturados, em especial ao Diego, que foi peça fundamental e indispensável no desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Jorge Soares, por disponibilizar parte da estrutura do laboratório de ligantes-CT Asfaltos.

Aos amigos do laboratório de ligantes asfálticos, que lá estão e que por lá passaram, Wesley, Johnny, Roberto, Flávia, Régis, Caio, Lilian, Boris, por toda a ajuda e conversas esclarecedoras durante os cafés e reuniões.

A todos os colegas do CT-asfalto, em especial a Annie, por ser a Annie.

À professora Nágila Ricardo, que me acolheu e me iniciou na vida acadêmica.

Aos colegas do laboratório de polímeros e inovação em materiais (LABPIM).

Ao professor Rivelino, por trazer sua expertise em ensaios ambientais para essa pesquisa.

Aos técnicos dos laboratórios de raios-X e Central Analítica, pelos ensaios realizados.

À Nádia pela excelência nas análises de infravermelho.

À Debora Hellen, pela amizade e por realizar os ensaios de análise térmica.

À LUBNOR pela cessão do ligante asfáltico utilizado nessa pesquisa.

A todos os colaboradores do Departamento de Química da UFC pelos serviços prestados.

Ao meu pai Teodorico Coelho, pelo exemplo de força, perseverança e de como ser um homem bom.

À minha irmã Mayara e meu cunhado (irmão) Carlos, por todo amor e carinho que

sempre recebi de vocês.

E por último, mas nem de longe menos importante, a toda minha família, em especial minha mãe, Elizabete, que nunca poupou esforços para que eu alcançasse os meus objetivos. Ao meu irmão Daniel e minha cunhada Patrícia. À minha esposa e companheira Elisangela, que sempre me acompanhou, nos bons e não tão bons momentos, e que me deu o maior presente que eu poderia sonhar, a minha filha Mariana, minha grande inspiração em busca de um futuro ainda melhor.

A todos vocês, o meu MUITO OBRIGADO.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós!” (Chico Xavier)



## RESUMO

O presente estudo tem como objetivo sintetizar a zeólita A, a partir das cinzas volantes (FA) produzidas em usina termoeleétrica, e avaliar o seu potencial como aditivo de mistura asfáltica morna (MAM). Os resultados de fluorescência de raios-X (FRX) mostraram que as cinzas são constituídas majoritariamente por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para a síntese, foi utilizada a rota hidrotérmica, com procedimentos para a extração parcial de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e para a remoção de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo o tratamento ácido o mais efetivo para remoção deste último. Os resultados das técnicas de difração de raios-X (DRX), infravermelho (FTIR), análise térmica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram que a síntese da zeólita do tipo A foi a principal fase cristalina obtida. A capacidade de troca catiônica (CTC) da zeólita foi maior que a das cinzas. A análise por adsorção e dessorção de  $\text{CO}_2$  mostrou isotermas do tipo I-a, sugerindo material ultramicroporoso com largura do poro principal próximo de 11 Å. A zeólita do tipo A foi testada quanto ao seu potencial como aditivo de MAM, sendo o ligante asfáltico (LA) modificado com 1% de zeólita A e com 5 e 10% de cinzas volantes. Os ensaios de penetração (PEN), ponto de amolecimento (PA) e viscosidade Brookfield estão de acordo com as especificações para ligantes asfálticos. Os resultados reológicos, obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico, não mostraram diferenças na rigidez ( $G^*$ ) do LA modificado com a zeólita, mas sugerem um aumento na elasticidade ( $\delta$ ). A temperatura de grau de desempenho (PG) foi de 58 °C para as amostras de LA testadas. Nessa temperatura, o ensaio de *Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)* apresentou parâmetros em conformidade com as exigências normativas. Através da TGA se observou que a zeólita tipo A retém cerca de 17% de água em seus poros, sugerindo a sua aplicação como aditivo de MAM, através do mecanismo de microespumação. Os ensaios mecânicos foram realizados utilizando corpos de prova (CP) padrão e modificado com 0,3% m/m de zeólita A (CP-LA-ZFA), sendo este último preparado em temperatura de MAM. Os resultados foram semelhantes para os dois tipos de CP, reforçando o potencial da zeólita A como aditivo de MAM. Ensaio ambientais para avaliação do potencial de retenção de voláteis foram realizados em amostras de LA modificados por cinzas volantes. Foram utilizados sistemas de volatilização térmica (TVA) e de cromatografia gasosa (GC-FID-ECD) para a detecção das emissões. Observou-se uma redução dos voláteis emitidos.

**Palavras-chave:** Zeólitas. Cinzas volantes. Ligante asfáltico. Misturas mornas. Redução nas emissões.

## ABSTRACT

The purpose of this study was to synthesize a zeolite A from fly ash (FA) produced in a thermoelectric plant and to evaluate its potential as a warm asphalt mix (WMA) additive. The hydrothermal route was implemented to synthesize zeolite A, however, procedures were necessary to perform the partial extraction of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and to remove  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The zeolite product was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM). These results confirmed that type A zeolite was the main crystalline phase in the synthesized product. From the X-ray fluorescence (XRF) analysis, it can be confirmed that the ashes are composed mainly of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively. The Cation Exchange Capacity (ECC) of the zeolite was greater than that of FA. The  $\text{CO}_2$  adsorption-desorption analysis showed a IA type isotherms, suggesting an ultramicroporous material with the main pore diameter around 11 Å. Zeolite A was tested for its potential as a WMA additive. In this way, the asphalt binder (AB) was modified with 1% zeolite A and concentrations of 5 and 10% of fly ash. The softening point, penetration, and rotational viscosity tests were in accordance with the specifications for asphalt binder. The rheological parameters, obtained in a Dynamic Shear Rheometer, did not show differences in the stiffness ( $G^*$ ) for both the unmodified and zeolite-modified binder, but suggest an increase in elasticity ( $\delta$ ) for the modified AB. The performance grade (PG) temperature was 58 °C for the AB samples tested. At this temperature, the Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) test showed results according to the standard. Thermal analysis indicated that the synthesized zeolite retains approximately 17% of the water in its structure, justifying its application as a WMA additive, through the micro-foaming mechanism. The mechanical tests were performed using an unmodified test specimen (TS) and a modified specimen with 0.3% m/m of zeolite A (TS-AB-ZFA), the latter was prepared at WMA temperature. The results of the mechanical tests were similar for both types of TS, reinforcing the potential of zeolite A as a WMA additive. Environmental tests for volatile retention were performed on AB samples modified by fly ash. Thermal volatilization analysis (TVA) and gas chromatography (GC-FID-ECD) systems were used to detect emissions. A reduction in the emission of volatiles by the asphalt binder was observed.

**Keywords:** Zeolites. Fly ash. Asphalt binder. Warm mix asphalt. Emission reduction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fluxograma das transformações sofridas pela fração inorgânica, no processo de queima do carvão.....	28
Figura 2	- Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	30
Figura 3	- Algumas zeólitas naturais: a) chabazita b) analcima.....	31
Figura 4	- Unidades estruturais secundárias das zeólitas (SBU).....	34
Figura 5	- Estruturas das zeólitas, FAU, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22 e seu sistema de poros.....	35
Figura 6	- Sistema de poros da zeólita A, a) cavidade $\beta$ , b) cavidade $\alpha$ , c) canais e d) anel de abertura.....	36
Figura 7	- Sítios ácidos em zeólitas, a) Sítio de Lewis e b) Sítio de Brönsted.....	39
Figura 8	- Substituição isomórfica do Si pelo Al.....	38
Figura 9	- Processos de seletividade das zeólitas.....	39
Figura 10	- Estrutura da zeólita A.....	41
Figura 11	- Estrutura e organização lamelar do caulim.....	42
Figura 12	- Modificação estrutural entre caulim e metacaulim após a calcinação.....	43
Figura 13	- Estruturas representativas das quatro frações do LA: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.....	44
Figura 14	- Estrutura coloidal do LA, asfaltenos estabilizados pelas resinas.....	45
Figura 15	- Ilustração da classificação das misturas asfálticas em função das temperaturas típicas de usinagem e consumo de combustível.....	47
Figura 16	- Esquema da câmara de expansão e formação do asfalto-espuma.....	49
Figura 17	- Fluxograma do procedimento I.....	53
Figura 18	- Fluxograma do procedimento II.....	54
Figura 19	- Fluxograma da separação dos óxidos de silício e alumínio no procedimento III.....	54
Figura 20	- Fluxograma do procedimento III.....	55
Figura 21	- Fluxograma do tratamento magnético da cinza.....	56
Figura 22	- Fluxograma do tratamento ácido.....	56
Figura 23	- Preparação das amostras para o ensaio de BBS.....	62
Figura 24	- Equipamento utilizado no ensaio de arrancamento do Stub.....	63

Figura 25	- Sistema para análise por volatilização térmica, a) coletor de VCTA e b) coletor de VNCTA.....	67
Figura 26	- Diagrama representativo do procedimento de coleta de COVs.....	68
Figura 27	- DRX das amostras de cinzas, a) FA. b) FA-MT, c) FA-AT e d) FA-MT-AT.....	71
Figura 28	- DRX das amostras antes e após procedimentos de síntese, a) FA, b) ZFA-ISO, c) ZFA-AL, d) ZFA-C e e) ZFA.....	73
Figura 29	- DRX das amostras de zeólita sintetizadas com as cinzas tratadas e não tratadas. a) ZFA b) ZFA-MT c) ZFA-AT e d) ZFA-MT-AT.....	74
Figura 30	- FTIR das amostras de cinzas pura e tratadas, a) FA, b) FA-MT, c) FA-AT e d) FA-MT-AT.....	76
Figura 31	- FTIR das amostras de zeólitas sintetizadas, a) ZFA, b) ZFA-MT, c) ZFA-AT e e) ZFA-MT-AT.....	77
Figura 32	- Imagens do MEV das amostras de cinza pura e tratadas: a-b) FA, c-d) FA-AT, e-f) FA-MT e g-h) FA-MT-AT.....	79
Figura 33	- Imagens do MEV das amostras de zeólitas sintetizadas: a-b) ZFA, c-d) ZFA-AT, e-f) ZFA-MT e g-h) ZFA-MT-AT.....	80
Figura 34	- Gráfico do TG e DSC da zeólita ZFA.....	83
Figura 35	- Isotermas de adsorção e dessorção com CO <sub>2</sub> , das amostras ZFA, ZFA-AT, ZFA-MT e ZFA-MT-AT.....	84
Figura 36	- Distribuição da largura de poro das amostras ZFA, ZFA-AT, ZFA-MT e ZFA-MT-AT.....	84
Figura 37	- Viscosidade rotacional em relação as faixas de compactação e usinagem das amostras LA-ZFA e LA.....	86
Figura 38	- Gráfico da viscosidade em função da temperatura para as amostras de LA, LA-5FA e LA-10FA.....	87
Figura 39	- Gráfico da viscosidade em função do tempo, para as amostras LA e LA-ZFA.....	88
Figura 40	- Gráfico do módulo complexo (G*) em função da frequência para as amostras LA e LA-ZFA.....	90
Figura 41	- Gráfico do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.....	90

Figura 42	- Gráfico do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.....	91
Figura 43	- Gráfico do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.....	91
Figura 44	- Gráfico do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA RTFOT.....	92
Figura 45	- Gráfico do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA RTFOT.....	93
Figura 46	- Gráfico do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA-ZFA e LA-ZFA RTFOT.....	93
Figura 47	- Gráfico do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA-ZFA e LA-ZFA RTFOT.....	94
Figura 48	- Gráfico do ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA-5FA e LA-10FA.....	95
Figura 49	- Gráfico do módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA-5FA e LA-10FA.....	94
Figura 50	- Eficiência da retenção dos voláteis das amostras por análise de TVA.....	100
Figura 51	- Cromatograma do tempo de retenção dos COVs estudados.....	101
Figura 52	- Eficiência de retenção de COVs das amostras de LA-5FA e LA-10FA.....	101

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Classificação por tamanho de poro de algumas zeólitas.....	33
Tabela 2	- Tecnologias para preparação de MAM.....	48
Tabela 3	- Características químicas da cinza volante.....	51
Tabela 4	- Ficha de caracterização do ligante asfáltico utilizado na pesquisa.....	52
Tabela 5	- Classificação de nível de tráfego por MSCR.....	64
Tabela 6	- Temperaturas utilizadas no preparo dos CPs.....	65
Tabela 7	- Porcentagem de óxidos presentes nas amostras de cinza.....	70
Tabela 8	- Resumo das condições e resultados dos procedimentos de síntese.....	72
Tabela 9	- Resultados de refinamento pelo método de Rietveld.....	73
Tabela 10	- Principais vibrações e atribuições para os espectros de FTIR das cinzas e zeólitas.....	77
Tabela 11	- Análise elementar por EDS e valores CTC das cinzas e zeólitas.....	81
Tabela 12	- Resultados dos ensaios de penetração (PEN), ponto de amolecimento (PA) e índice de suscetibilidade térmica (IST).....	85
Tabela 13	- Faixa de temperatura de usinagem e compactação das amostras LA e LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.....	87
Tabela 14	- Valores de PG, antes e após RTFOT, para as amostras LA, LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.....	97
Tabela 15	- Tabela de classificação por MSCR das amostras LA, LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.....	98
Tabela 16	- Quantidade de retenção de COVs pelas amostras LA-5FA e LA10FA.....	103
Tabela 17	- Resultados dos ensaios mecânicos das amostras CP-LA e CP-LA-ZFA.....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEL	AIPO <sub>4</sub> -eleven
AET	AIPO <sub>4</sub> -eight
AFI	AIPO <sub>4</sub> -five
AIPO	<i>Aluminiphosphate</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBS	<i>Binder Bond Strenght</i>
BBU	<i>Basic Building Unity</i>
COV	Composto Orgânico Volátil.
CP-LA	Corpo de prova com ligante asfáltico não modificado
CP-LA-ZFA	Corpo de prova com adição de ZFA
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DC	Creep Dinâmico
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial.
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FA	<i>Fly Ash</i>
FA-AT	FA após tratamento ácido
FA-MT	FA após tratamento magnético
FA-MT-AT	FA após tratamento magnético e ácido
FAU	Faujasite
FCC	<i>Fluidized Catalytic Cracking</i>
FRX	Florescência de Raios-X
FS	Varredura de frequência
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IST	Índice de Suscetibilidade térmica
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LA	Ligante Asfáltico.
LA-10FA	Ligante Asfáltico modificado com 10% de FA
LA-5FA	Ligante Asfáltico modificado com 5% de FA
LA-ZFA	Ligante Asfáltico modificado por ZFA

LTA	Linde Type A
MAM	Mistura Asfáltica Morna
MAQ	Mistura Asfáltica Quente
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	ZSM-five
MR	Módulo de resiliência
MSCR	<i>Multi Stress Creep and Recovery</i>
MTW	ZSM-twelve
PA	Ponto de Amolecimento
PEN	Penetração
PG	Grau de Desempenho
RT	Resistência ao rompimento por tração diametral
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SBU	<i>Secondary Bulding Unity</i>
TC	Temperatura de Compactação
TG	Análise Termogravimétrica
TU	Temperatura de Usinagem
TUC	Temperatura de Usinagem e Compactação
TVA	Análise por Volatilização Térmica
VCTA	Voláteis Condensáveis a Temperatura Ambiente
VFI	VPI-five
VNCTA	Voláteis não Condensáveis a Temperatura Ambiente
VPI	Virgina Polytechnic Institute
ZFA	“Zeolite Fly Ash”
ZFA-AI	“Zeolite Fly Ash” com aluminato
ZFA-AT	“Zeolite Fly Ash” com cinza após tratamento ácido
ZFA-C	“Zeolite Fly Ash” sem separação das cinzas
ZFA-ISO	“Zeolite Fly Ash” com isopropóxido de alumínio
ZFA-MT	“Zeolite Fly Ash” com cinza após tratamento magnético
ZFA-MT-AT	“Zeolite Fly Ash” com cinza após tratamento magnético e ácido
ZSM	Zeolite Socony Mobil



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta$	Aquecimento
T-O-T	Ligações entre os tetraedros que formam a zeólita
kV	Kilovolt
meq	Miliequivalente
dmm	Décimo de milímetro
cP	Centipoise
G*	Módulo complexo
$\delta$	Ângulo de fase
G*/sen $\delta$	Parâmetro <i>Superpave</i> relacionado a deformação permanente
Rad/s	Radiano por segundo - Medida de velocidade angular
kPa	Kilopascal
Jnr	Complância não recuperável
Jnr100	Complância não recuperável a 100 Pa
Jnr 3200	Complância não recuperável a 3200 Pa
R	Percentual de recuperação

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>22</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>24</b>
<i>1.1.1</i>	<i>Objetivo geral.....</i>	<i>24</i>
<i>1.1.2</i>	<i>Objetivos específicos.....</i>	<i>24</i>
<b>1.2</b>	<b>Delineamento do trabalho.....</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>26</b>
<b>2.1</b>	<b>Cinzas volantes geradas na queima do carvão mineral e suas aplicações.....</b>	<b>26</b>
<i>2.1.1</i>	<i>Propriedades físicas e químicas das cinzas volantes.....</i>	<i>27</i>
<b>2.2</b>	<b>Zeólitas.....</b>	<b>29</b>
<i>2.2.1</i>	<i>Origem e formação das zeólitas.....</i>	<i>29</i>
<i>2.2.2</i>	<i>Zeólitas naturais e sintéticas.....</i>	<i>30</i>
<i>2.2.3</i>	<i>Síntese hidrotérmica de zeólitas.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.4</i>	<i>Classificação das zeólitas.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.5</i>	<i>Propriedades físicas e químicas das zeólitas.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.5.1</i>	<i>Aspectos estruturais.....</i>	<i>33</i>
<i>2.2.5.2</i>	<i>Sistema de poros.....</i>	<i>35</i>
<i>2.2.5.3</i>	<i>Acidez.....</i>	<i>36</i>
<i>2.2.5.4</i>	<i>Troca iônica.....</i>	<i>37</i>
<i>2.2.5.5</i>	<i>Adsorção e catálise.....</i>	<i>38</i>
<i>2.2.6</i>	<i>Zeólita A.....</i>	<i>40</i>
<i>2.2.6.1</i>	<i>Histórico e estrutura.....</i>	<i>40</i>
<i>2.2.6.2</i>	<i>Métodos de síntese.....</i>	<i>41</i>
<b>2.3</b>	<b>Ligante asfáltico de petróleo: características e propriedades.....</b>	<b>43</b>
<b>2.4</b>	<b>Misturas asfálticas mornas.....</b>	<b>46</b>
<i>2.4.1</i>	<i>Tecnologias utilizadas no preparo de MAMs.....</i>	<i>47</i>
<i>2.4.1.1</i>	<i>Asfalto espuma: água adicionada diretamente a mistura.....</i>	<i>48</i>
<i>2.4.1.2</i>	<i>Asfalto espuma: Materiais que contêm água em sua estrutura.....</i>	<i>49</i>
<i>2.4.1.3</i>	<i>Ceras sintéticas: Fisher-Tropsch.....</i>	<i>49</i>
<i>2.4.1.4</i>	<i>Amidas de ácido graxo.....</i>	<i>50</i>
<i>2.4.1.5</i>	<i>Aditivos químicos.....</i>	<i>50</i>

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1.1</b>	<b><i>Cinzas volantes (FA).....</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1.2</b>	<b><i>Reagentes utilizados na síntese da zeólita.....</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1.3</b>	<b><i>Agregado.....</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1.4</b>	<b><i>Ligante asfáltico.....</i></b>	<b>52</b>
<b>3.2</b>	<b>Procedimentos.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.1</b>	<b><i>Síntese da zeólita A.....</i></b>	<b>52</b>
<b>3.2.1.1</b>	<b><i>Procedimento I.....</i></b>	<b>52</b>
<b>3.2.1.2</b>	<b><i>Procedimento II.....</i></b>	<b>53</b>
<b>3.2.1.3</b>	<b><i>Procedimento III.....</i></b>	<b>54</b>
<b>3.2.2</b>	<b><i>Tratamento das cinzas para retirada do ferro.....</i></b>	<b>55</b>
<b>3.2.2.1</b>	<b><i>Tratamento magnético.....</i></b>	<b>56</b>
<b>3.2.2.2</b>	<b><i>Tratamento ácido.....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.2.3</b>	<b><i>Tratamento magnético-ácido.....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3</b>	<b><i>Caracterização das cinzas e das zeólitas.....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3.1</b>	<b><i>Difração de raios-X (DRX) .....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3.2</b>	<b><i>Fluorescência de raios-X (FRX).....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3.3</b>	<b><i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3.4</b>	<b><i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2.3.5</b>	<b><i>Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i></b>	<b>58</b>
<b>3.2.3.6</b>	<b><i>Capacidade de troca catiônica CTC. ....</i></b>	<b>58</b>
<b>3.2.3.6.1</b>	<b><i>Preparo das amostras.....</i></b>	<b>58</b>
<b>3.2.3.6.2</b>	<b><i>Determinação da CTC.....</i></b>	<b>58</b>
<b>3.2.3.7</b>	<b><i>Análise de superfície por adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub>.....</i></b>	<b>59</b>
<b>3.2.4</b>	<b><i>Modificação do ligante asfáltico (LA).....</i></b>	<b>59</b>
<b>3.2.5</b>	<b><i>Envelhecimento em estufa de filme fino rotativo (RTFOT).....</i></b>	<b>60</b>
<b>3.2.6</b>	<b><i>Caracterização das amostras de ligante asfáltico (LA).....</i></b>	<b>60</b>
<b>3.2.6.1</b>	<b><i>Ensaio de penetração (PEN) e ponto de amolecimento (PA).....</i></b>	<b>60</b>
<b>3.2.6.2</b>	<b><i>Viscosidade rotacional (variação da viscosidade com a temperatura).....</i></b>	<b>61</b>
<b>3.2.6.3</b>	<b><i>Viscosidade rotacional (variação da viscosidade à temperatura constante).....</i></b>	<b>61</b>

3.2.6.4	<i>Teste da adesividade do LA por BBS (Binder Bond Strenght)</i> .....	62
3.2.6.5	<i>Ensaio reológico em DSR (Dynamic Shear Rheometer)</i> .....	63
3.2.6.6	<i>Ensaio de varredura de frequência e grau de desempenho (PG)</i> .....	63
3.2.6.7	<i>Ensaio MSCR</i> .....	64
3.2.7	<b>Caracterização das misturas asfálticas</b> .....	64
3.2.7.1	<i>Confecção dos corpos de prova</i> .....	65
3.2.7.2	<i>Ensaio mecânicos</i> .....	65
3.2.7.2.1	<i>Ensaio de módulo de resiliência</i> .....	66
3.2.7.2.2	<i>Ensaio de creep dinâmico (DC)</i> .....	67
3.2.8	<b>Ensaio ambientais</b> .....	67
3.2.8.1	<i>Análise por volatilização térmica (TVA)</i> .....	67
3.2.8.2	<i>Quantificação e identificação dos compostos orgânicos voláteis (COV) por GC-FID-ECD</i> .....	68
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
4.1	<b>Caracterização das cinzas e zeólitas sintetizadas</b> .....	69
4.1.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX) das cinzas</i> .....	69
4.1.2	<i>Difração de raios-X (DRX) das cinzas</i> .....	70
4.1.3	<i>Procedimentos de síntese das zeólitas e caracterização das amostras</i> .....	71
4.1.4	<i>Difração de raios-X (DRX) das zeólitas</i> .....	72
4.1.5	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	75
4.1.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	78
4.1.7	<i>Capacidade de troca catiônica (CTC) e composição elementar dos cristais zeolíticos por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy – espectroscopia de energia dispersiva)</i> .....	81
4.1.8	<i>Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	82
4.1.9	<i>Análise de superfície por adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub></i> .....	83
4.2	<b>Caracterização do ligante asfáltico puro e dos ligantes modificados com cinzas e zeólitas</b> .....	85
4.2.1	<i>Ensaio de penetração (PEN) e ponto de amolecimento (P.A)</i> .....	85
4.2.2	<i>Viscosidade rotacional Brookfield</i> .....	86
4.2.3	<i>Parâmetros reológicos obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR)</i> .....	88

4.2.3.1	<i>Ensaio de varredura de frequência</i> .....	89
4.2.3.1.1	LA modificado por zeólita.....	89
4.2.3.1.2	LA modificado por cinzas volantes.....	94
4.2.3.2	<i>Determinação do grau de desempenho – performance grade (PG)</i> .....	96
4.2.3.3	<i>Ensaio de tensão e recuperação - Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)</i> .....	97
4.2.4	<b><i>Ensaio ambientais preliminares</i></b> .....	99
4.2.4.1	<i>Efeito da presença das cinzas e zeólitas na retenção de voláteis</i> .....	99
4.2.4.1.1	Análise e quantificação dos COV por GC-FID-ECD do LA modificado com cinza.....	101
4.2.5	<b><i>Ensaio mecânicos</i></b> .....	103
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	105
5.1	<b>Quanto à síntese das zeólitas</b> .....	105
5.2	<b>Quanto às propriedades empíricas e reológicas dos ligantes modificados com cinzas volantes e zeólitas</b> .....	105
5.3	<b>Quanto à avaliação do potencial da zeólita sintetizada (ZFA) como aditivo para a produção de misturas asfálticas mornas</b> .....	106
5.4	<b>Quanto à avaliação do potencial da zeólita sintetizada (ZFA) e da cinza volante (FA) como aditivos redutores das emissões de voláteis</b> .....	106
5.5	<b>Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	107
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	108

## 1 INTRODUÇÃO

O crescente número de veículos traz consequências negativas para a infraestrutura rodoviária, dada a importância do modal rodoviário brasileiro para a economia do país. Dessa forma, pesquisas têm sido dirigidas de modo a atender a sociedade com pavimentos mais robustos e mais seguros, para responder à grande demanda do transporte de pessoas e de carga, que aumentam a cada dia. Além disso, a crescente preocupação ambiental exige que técnicas mais avançadas sejam utilizadas na construção de estradas e rodovias, com fins de reduzir a emissão de poluentes, causada pelo aquecimento do ligante durante o seu processamento na pavimentação asfáltica.

Nesse contexto, o desenvolvimento de novos materiais para serem incorporados ao asfalto como modificadores têm sido alvo de várias pesquisas. Asfaltos modificados por polímeros (ALONSO *et al.*, 2010; NAVARRO *et al.*, 2009; TOPAL, 2010; YILDIRIM, 2007) têm sido muito utilizados, apresentando um aumento da resistência a deformação permanente, evitando a formação de trilhas de roda, desagregação, trincas térmicas, entre outros. Entretanto, asfaltos modificados por polímeros requerem temperaturas elevadas durante o seu processamento, portanto, causam a emissão de voláteis nesse processo. O uso de argilominerais tem se mostrado eficiente como redutor de emissão de voláteis e compatibilizante da mistura polímero-ligante, além de reduzir a separação de fases entre os dois (FARIAS *et al.*, 2016; PAMPLONA *et al.*, 2012).

As misturas asfálticas quentes (MAQ) são as mais utilizadas na indústria e apresentam bom desempenho, mas sua aplicação implica em temperaturas elevadas para recobrimento e compactação dos agregados. Os principais impactos do uso de altas temperaturas no processo de mistura são: emissão de voláteis tóxicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (BINET *et al.* 2002; MURAKAMI *et al.*, 2005; TANG & ISACSSON, 2006), envelhecimento precoce do LA, elevado gasto energético, emissão de gases do efeito estufa, entre outros.

Uma alternativa ao uso das MAQ é a utilização de misturas asfálticas mornas (MAM), que processam o ligante asfáltico (LA) em temperaturas mais amenas (100-140 °C). Pesquisas relacionadas a MAM apontam que é possível uma redução de temperatura de mistura e compactação de aproximadamente 20 a 55 °C com o uso de aditivos apropriados (D'ANGELO *et al.*, 2008; RUBIO *et al.*, 2012; ZAUMANIS, 2010b). Isso implica na redução do consumo energético e, principalmente, na redução de voláteis e de gases, mitigando o impacto ambiental,

contribuindo, ainda, para melhoria nas condições de saúde da população (RUBIO *et al.*, 2012; ZAUMANIS, 2010a).

No Brasil existem poucos trabalhos de pesquisa em MAM, entre estes “Análise dos benefícios das misturas mornas com aditivo surfactante líquido” (ENGELKE *et al.*, 2016), “Avaliação do desempenho mecânico de misturas asfálticas mornas através de ensaios de tração indireta” (SCHUSTER, DALLA ROSA, & DE CEZARO JUNIOR, 2018) “Análise na redução de poluentes e consumo energético promovido pelas MAMs” (MOTTA, 2011).

As metodologias empregadas no preparo de MAM, a princípio, são baseadas em três processos: (a) redução da viscosidade do LA, por aditivos redutores de viscosidade (YANG *et al.*, 2018), (b) intumescimento do LA, por espumação (MOHD HASAN *et al.*, 2013) e (c) aditivos que incorporam água em sua estrutura, como as zeólitas (RUBIO *et al.*, 2012; ZAUMANIS, 2010b).

A MAM tem como principal benefício econômico a redução da temperatura de usinagem e compactação, o que se reflete diretamente na redução de consumo de combustível. A economia de combustível pode variar entre 11 e 35%, correspondendo à economia de 1,5 - 2,0 litros de combustível por tonelada de asfalto (TUTU & TUFFOUR, 2016).

Tratando-se de zeólitas, as experiências na Europa com a Aspha-Mim® e nos Estados Unidos com a Advera® apresentaram bons resultados, com redução da temperatura de usinagem em aproximadamente 30 °C para ambos materiais. Dentre as principais vantagens das zeólitas, destaca-se a possibilidade de uso com qualquer agregado, inclusive reciclados, e todos os tipos de LA (WOSZUK & FRANUS, 2017).

O mecanismo de atuação das zeólitas na redução das temperaturas de processamento do ligante ocorre quando a mesma é aquecida em temperaturas superiores a 100 °C. Nessa temperatura, a zeólita libera a água retida nos seus poros na forma de vapor, provocando uma microespumação, que reduz a viscosidade do LA, permitindo que o mesmo possa fazer o recobrimento dos agregados em temperaturas mais baixas (WOSZUK & FRANUS, 2017). Portanto, torna-se imperioso buscar alternativas viáveis aos materiais e métodos atuais para a produção desses materiais.

As cinzas oriundas da queima do carvão em usinas termoelétricas - principal resíduo industrial no mundo, estimado em 600 milhões de toneladas por ano são constituídas de alumínio silicatos ferrosos, tendo óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio como principais componentes. A presença de óxidos de silício e alumínio fazem das cinzas materiais de partida

promissores para a síntese de zeólitas (MOLINA & POOLE, 2004; QUEROL *et al.*, 2002; QUEROL *et al.*, 1997; ZHOU *et al.*, 2014). Além disso, o aspecto morfológico das cinzas (SOBOLEV *et al.*, 2014; WEN & PATTON, 2007) é propício para se estabelecer uma rota alternativa para a síntese da zeólita.

Do grande volume de cinzas produzidas mundialmente, somente 20% desse montante é aplicado na indústria de construção civil (SAMARAKOON *et al.*, 2019). Isso significa que, se não forem incorporados nos diversos setores da construção, terão como destino a sua deposição em aterros com impactos ambientais de elevada importância.

Tratando-se do reuso das cinzas para utilização em camadas de pavimento, alguns trabalhos têm sido realizados na UFC através de projetos em cooperação com a EDP. Esses projetos visam buscar soluções tecnicamente e economicamente viáveis às implementadas no mercado para o reuso desse resíduo industrial.

O presente estudo visa contribuir nesse sentido, propondo o uso das cinzas volantes como materiais de partida para a síntese de zeólitas com vistas à sua aplicação como aditivos na produção de misturas asfálticas mornas (MAM) em pavimentos rodoviários.

## **1.1 Objetivos.**

### ***1.1.1 Objetivo geral.***

Sintetizar zeólitas do tipo A a partir de cinzas volantes - produzidas em usinas termoelétricas e avaliar o seu potencial como aditivo para a produção de misturas asfálticas mornas.

### ***1.1.2 Objetivo específicos.***

- Buscar uma rota alternativa para a síntese da zeólita a partir das cinzas volantes;
- Confirmar a estrutura e morfologia da zeólita sintetizada.
- Avaliar o potencial da zeólita na redução das temperaturas de processamento da mistura asfáltica morna;
- Analisar o efeito da presença da zeólita nas propriedades empíricas e reológicas do ligante;
- Avaliar a redução de voláteis (emissões) em ligantes modificados com cinzas volantes.



## **1.2 Delineamento do trabalho.**

Esta tese é composta por 5 capítulos descritos como segue:

O presente capítulo consiste da introdução do trabalho, no qual é apresentada a contextualização, mostrando os problemas, justificativas e soluções, além dos objetivos gerais, específicos e o delineamento do trabalho.

O capítulo 2 consta da revisão bibliográfica, compreendendo as zeólitas, suas características, estruturas, classificação, métodos de síntese e aplicações. Aborda também as cinzas volantes, suas características físicas, químicas e morfológicas. Características gerais e propriedades dos ligantes asfálticos e das misturas asfálticas mornas também são consideradas nesse capítulo.

Os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização físico-químicas e reológicas utilizados na pesquisa são apresentados no capítulo 3, compreendendo os procedimentos de síntese utilizados, condições de modificação do ligante asfáltico e montagem dos corpos de prova para caracterização mecânica.

O capítulo 4 reúne os resultados das análises e apresenta as discussões desses resultados, buscando justificar a aplicação do produto proposto.

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas a partir dos estudos realizados.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem o propósito de abordar, de forma resumida, as principais características dos materiais propostos na pesquisa. Buscou-se nesta fase do trabalho realizar o levantamento do estado da arte sobre as zeólitas, cinzas, ligante asfáltico e misturas asfálticas mornas.

### 2.1 Cinzas volantes geradas na queima do carvão mineral e suas aplicações.

A energia consumida no mundo é obtida principalmente por meios dos combustíveis fósseis, como: carvão, petróleo, gás natural, entre outros; com pequena contribuição das energias de biomassa, hidroelétrica e eólica.

O carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante no planeta, com reservas estimadas na ordem de 1 trilhão de toneladas. Estima-se que essa quantidade de carvão mineral possui autonomia de operação, na geração de energia, próxima a 200 anos.

A produção anual de cinzas oriundas da queima do carvão, em todo mundo, é de aproximadamente 750 milhões de toneladas/ano (DWIVEDI & JAIN, 2014). Uma única termoelétrica pode gerar centenas de toneladas de cinza por ano, sendo a quantidade produzida dependente da demanda por energia elétrica no período. O acúmulo das cinzas gera problemas ambientais graves, considerando que somente uma pequena parte desse rejeito é utilizada na indústria de construção civil. A maior parte das cinzas é utilizada para fechar poços de minas esgotados ou são depositadas em bacias de cinzas (AHMARUZZAMAN, 2010; JHA *et al.*, 2008).

A busca de soluções para diminuir esse impacto ambiental tem levado muitos pesquisadores a estudar a aplicação das cinzas geradas nas termoelétricas. Dependendo do carvão utilizado, a cinza pode conter metais pesados e agentes poluidores (AHMARUZZAMAN, 2010), além de outros problemas como: risco de rompimento dos depósitos das cinzas, custo de manutenção e contaminação da região onde se localizam esses depósitos (POPOVIC *et al.*, 2001).

Entre as principais aplicações já estabelecidas para as cinzas podemos citar:

- Aditivos em materiais cimentícios e cerâmicos, fabricação de blocos e tijolos (AHMARUZZAMAN, 2010);

- Ladrilhos e refratários (SABEDOT et al., 2011);
- Pavimentação e preenchimento de cava de mina de carvão (QUEROL et al., 1997);
- Utilização como aditivos para a imobilização de resíduos de efluentes industriais e domésticos (DIRK, 1996; QUEROL et al., 1997);
- Extração de metais valiosos, tais como Al, Si, Fe, Ge, Ga, V, Ni (KALDERIS *et al.*, 2008);
- Estabilização de solos em áreas de mineração (JARVIS & BROOKS, 1996);
- Agente de absorção para gases de dessulfurização (GAREA *et al.*, 1997);
- Construção de pavimentos (VASCONCELOS *et al.*, 2019);
- Blocos de concreto intertravados (SILVA *et al.*, 2019);
- Síntese de zeólitas com alta capacidade de troca catiônica (AMONI *et al.*, 2019; MOLINA & POOLE, 2004; OJUMU *et al.*, 2016; PURNOMO *et al.*, 2012).

As aplicações acima citadas dependem das propriedades físicas e químicas das cinzas. Dessa forma, o conhecimento dessas propriedades é importante no desenvolvimento de novos produtos.

### ***2.1.1 Propriedades físicas e químicas das cinzas volantes.***

As cinzas oriundas da queima do carvão são constituídas basicamente por uma fração orgânica carbonosa em diferentes quantidades e composições de matéria inorgânica. A mesma é composta principalmente por argila e traços menores de quartzo, pirita, siderita e calcita (STACH & MURCHISON, 1982). A matéria inorgânica, estando ou não associada com a fração carbonosa, sofre grandes transformações quando submetidas a temperaturas elevadas, fato comum por ocasião do uso do carvão para geração de energia.

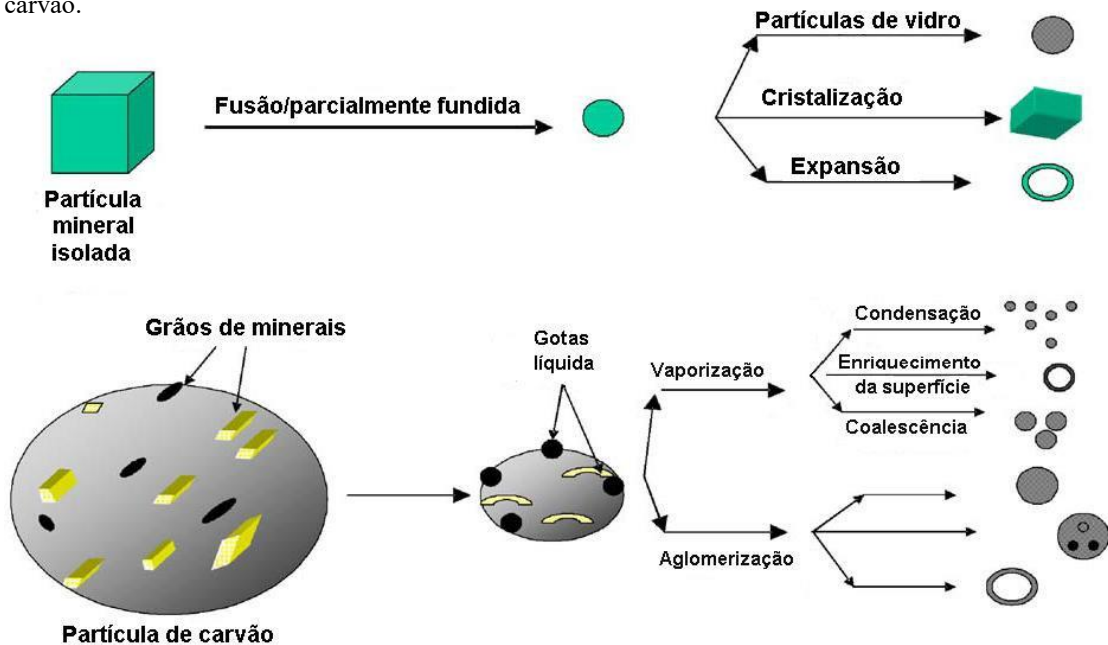
A fração inorgânica sofre alterações após a combustão da matriz carbonosa. As principais mudanças ocorrem quando a temperatura atinge a ordem de 1300 a 1600 °C, a partir da qual a matriz inorgânica se funde, formando gotículas que podem se unir em gotas maiores. A matriz inorgânica fundida irá formar cinzas, que normalmente possuem morfologia esférica.

As cinzas podem coalescer ou expandir devido à formação de gases no seu interior (PIRES & QUEROL, 2004).

A maior parte das cinzas (70-75%) acompanha os gases de combustão, as cinzas mais leves são chamadas de cinzas volantes e são recolhidas pelos filtros coletores presentes na usina, já o restante são cinzas pesadas que se depositam nas caldeiras. O recolhimento das cinzas volantes pode ser realizado utilizando diferentes tipos de filtros, entre eles: lavadores de gases, coletores mecânicos, precipitadores eletrostáticos e filtros de manga – os dois últimos são os mais utilizados, pois apresentam o melhor desempenho em coletar cinzas mais finas (AHMARUZZAMAN, 2010).

A Figura 1 mostra as possíveis transformações das frações inorgânicas no processo de queima do carvão (KUTCHKO & KIM, 2006).

Figura 1 - Fluxograma das transformações sofridas pela fração inorgânica, no processo de queima do carvão.



Fonte: Kutchko e Kim., 2006.

Partículas minerais, quando submetidas a temperaturas elevadas, se fundem. Ao se solidificarem novamente podem sofrer expansão, cristalização ou formar uma partícula vítrea. Quando esse processo ocorre em uma amostra de carvão, na qual as partículas minerais estão misturadas a matriz carbonosa, pode ocorrer os processos de vaporização ou aglomeração, formando cinzas com características e composição químicas diferentes.

No geral, as cinzas volantes são partículas vítreas (amorfas) com morfologia esférica (cenoesferas), que podem ser sólidas ou ocas. As mesmas apresentam granulometria fina (passante em uma peneira 0,075 mm), e densidade variando entre 1,9 a 2,9 g/mL. A coloração pode variar de cinza-claro a cinza-escuro, dependendo da quantidade de carvão não queimado (DWIVEDI & JAIN, 2014).

As propriedades químicas das cinzas volantes dependem do carvão utilizado na combustão e das técnicas de coleta e armazenamento utilizadas. Há quatro tipos de carvão, que normalmente são utilizados em termoelétricas, com variação na capacidade de geração de calor, composição química, quantidade de cinzas e origem geológica. Os quatro tipos são: antracito, betuminoso e sub-betuminoso (conhecidos como hulha) e linhito (AHMARUZZAMAN, 2010).

Os principais componentes da cinza volante são: óxidos de silício, alumínio, ferro e cálcio. A ASTM C618, classifica as cinzas volantes quanto a sua composição de óxidos, por isso a necessidade de expressar a composição de forma diferente. Cinzas com teor de  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  maior que 70% e baixo teor de cálcio é classificada como classe F, enquanto que cinza com teor de  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  entre 50-70 % com alto teor de cálcio é classificada classe C. A cinza classe C têm características cimentícias e a cinza classe F têm características pozolânicas (JHA *et al.*, 2008).

A composição química das cinzas é predominantemente Si e Al, o que torna a mesma um material de partida atrativo para síntese de zeólitas. Um dos problemas nesse processo é a grande dependência da composição com o tipo de carvão e do método de manuseio e estocagem da cinza, gerando cinzas muito heterogêneas e não reprodutivas. Essas questões dificultam a síntese de zeólitas com pureza elevada (DWIVEDI & JAIN, 2014; QUEROL *et al.*, 2002).

## **2.2 Zeólitas.**

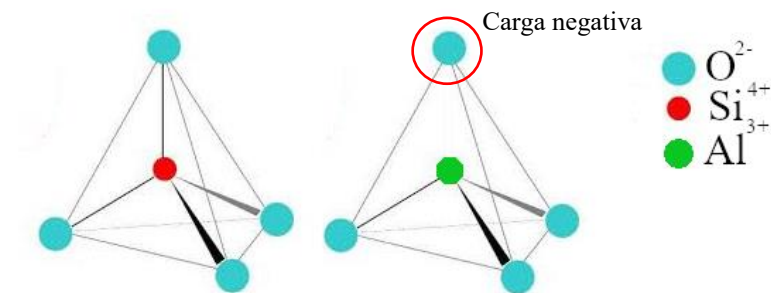
### **2.2.1 Origem e formação das zeólitas.**

As zeólitas constituem uma classe de materiais microporosos que foram descobertos em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Cronsted. O termo zeólita deriva das palavras *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra), isso provem do fato destas possuírem elevados teores de água em sua estrutura, sendo possível sua eliminação através de simples aquecimento, ocasionado a impressão de que o mineral está fervendo (GUISNET & RIBEIRO, 2004). Os

termos zeólitas e peneiras moleculares são frequentemente utilizados como sinônimos, pois representam uma classe de matérias com um sistema de poros com dimensões bem definidas, tornando esses materiais atrativos para a catálise (LUNA, 2001).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos. Possuem uma rede de poros tridimensionais, formados por tetraedros de silício e alumínio no arranjo  $TO_4$  ( $T \rightarrow Si$  ou  $Al$ ). A Figura 2 mostra a unidade básica estrutural das zeólitas (*basic building unity-BBU*).

Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura cristalina das zeólitas é construída pela combinação dos tetraedros de silício e alumínio, que são ligados entre si a partir do átomo de oxigênio, localizado no vértice dos tetraedros. A combinação entre os tetraedros de silício e alumínio formam uma carga residual negativa no cristal, pois há uma diferença de cargas entre o  $Si^{4+}$  e o  $Al^{3+}$  (figura 2). A carga negativa é neutralizada por íons positivos, como: prótons, cátion de metais alcalinos e alcalinos terrosos e complexos catiônicos que possuam tamanho compatível com os poros da zeólita. Os íons positivos são trocáveis e influenciam as propriedades das zeólitas (THOMMES, 2007).

A Fórmula abaixo representa a composição química de uma zeólita.



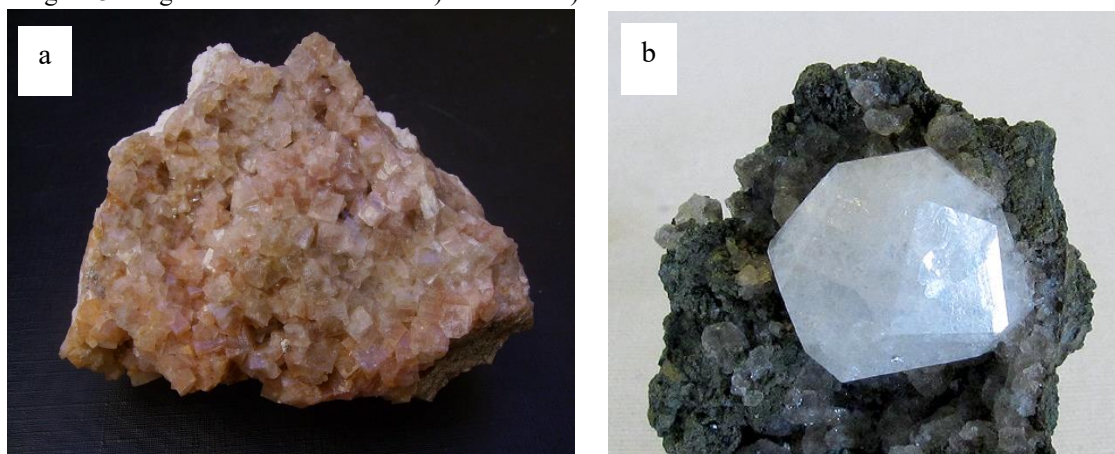
Sendo A= cátion de carga m; m = carga do cátion; x+y = número de tetraedros por célula unitária; x/y= razão Si/Al; e z = número de mols de água.

### 2.2.2 Zeólitas naturais e sintéticas.

Alguns processos naturais, como transformações de vidros vulcânicos, e precipitação de líquidos localizados em minerais porosos, podem formar zeólitas naturais. A temperatura, pressão, concentração de espécies iônicas e pressão parcial da água são agentes determinantes na formação de diferentes tipos de zeólitas naturais (CHIPERA & APPS, 2001).

As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas (formações rochosas vítreas ou cristalinas criadas a partir do resfriamento de material vulcânico) e sedimentares (formadas pela fragmentação de outras rochas). As zeólitas puras são brancas, mas algumas apresentam cores, em função da presença de traços de metais de transição em sua composição (CHIPERA & APPS, 2001). A Figura 3 mostra algumas zeólitas naturais.

Figura 3 - Algumas zeólitas naturais: a) chabazita b) analcima.



Fontes: <https://www.flickr.com/photos/27609523@N07/24075839856>.  
<https://ricardojchp.wordpress.com/2010/07/03/stilbite-e-analcima-de-baia-de-fundy-nova-escocia/>  
acessado em 11/11/2019. Acessado em 11/11/2019.

A estabilidade das zeólitas naturais é inferior à das zeólitas sintéticas, pois as mesmas podem ser preparadas de forma controlada, com elevado grau de pureza e possuem excelente reprodutibilidade.

Milton, em 1948, sintetizou uma zeólita de estrutura desconhecida na natureza e no ano de 1955 a zeólita X foi sintetizada por Barrer. A partir de Milton varias zeólitas foram sintetizadas. A zeólita A foi sintetizada pela primeira vez por Breck em 1956. Em 1962 as faujasitas sintéticas (zeólitas X e Y) foram introduzidas na indústria, sendo utilizadas pela indústria de petróleo, realizando o craqueamento catalítico de leito fluidizado (FCC), que passou a ser um dos processos químicos mais importantes do mundo (BARRER, 1981; LUNA,

2001; WEITKAMP, 2000).

### **2.2.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas.**

O método hidrotérmico é o mais utilizado para obtenção de zeólitas, que consiste na síntese em sistemas aquosos que contenham os reagentes necessários para a formação da dessas. Tentativas de sintetizar zeólitas nessas condições começaram em 1845, por Schafhautle, com a preparação de quartzo após aquecer sílica gel em uma autoclave (BRECK, 1973).

Muitas zeólitas sintéticas são formadas em uma faixa de temperatura que varia de 80 até 200 °C (CUNDY & COX, 2005). A síntese de zeólitas de forma reprodutível e em condições amenas são as mais interessantes (BRECK, 1973). As condições empregadas na síntese hidrotérmica são:

- Materiais de partida reativos;
- pH alcalino, a partir da adição de um metal alcalino ou outra base forte;
- Condições hidrotérmicas a baixa temperatura;
- Saturação elevada dos componentes principais do gel de síntese;
- Condições de temperatura constante e pressão autógena.

### **2.2.4 Classificação das zeólitas.**

As zeólitas podem ser classificadas de maneira geral como: lamelares, fibrosas e tridimensionais, dependendo de como sua estrutura se organiza (BRECK, 1973). De forma geral, será considerada uma zeólita, um material inorgânico, microporoso, que possui estrutura tridimensional e constituído por tetraedros de Si e Al interligados pelos átomos de oxigênio presentes no vértice. Caso esses materiais possuam a mesma topologia, pode-se considerar que são a mesma zeólita. Para elucidar essa classificação, a união internacional de química pura e aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC*) utiliza um código de 3 letras para classificar os diferentes tipos de zeólita (LUNA, 2001).

O código de três letras reúne informações sobre a estrutura da zeólita, sistema de poros, fórmula química do cristal entre outros (MCCUSKER *et al.*, 2003). Outra forma de classificar as zeólitas é quanto ao seu tamanho de poro, pois essa propriedade é importante em diferentes aplicações.



A Tabela 1 traz as classificações quanto ao tamanho de poro (LUNA, 2001).

Tabela 1 - Classificação por tamanho de poro de algumas zeólitas.

Classificação	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Código*****	Dimensões*
pequeno	4,1	Zeólita A	LTA	3
médio	5,3x5,6**	ZSM-5***	MFI	3
	3,9x6,3**	AIPO-11***	AEL	1
	5,5x6,2**	ZSM-12***	MTW	1
Grande	7,3	AIPO-5***	AFI	1
	7,4	Zeólita X e Y	FAU	3
Muito grande	7,9x8,7**	AIPO-8***	AET	1
	12,1	VPI-5***	VFI	1
Mesoporoso	15 a 100	MCM-41***	-	1

Fonte: Adaptado de Luna., 2001.

\*Dimensionalidade 1=canais unidimensionais, 2=canais cruzados e 3=canal nas 3 direções x, y e z;

\*\*Alguns valores de diâmetro de poro que aparecem em pares se refere a distância entre duas;

\*\*\* ZSM (*Zeolite Secony Mobil*), AIPO (*Aluminiphosphate*), VPI (*Virgina Polytechnic Institute*), MCM (*Mobil composition of Matter*);

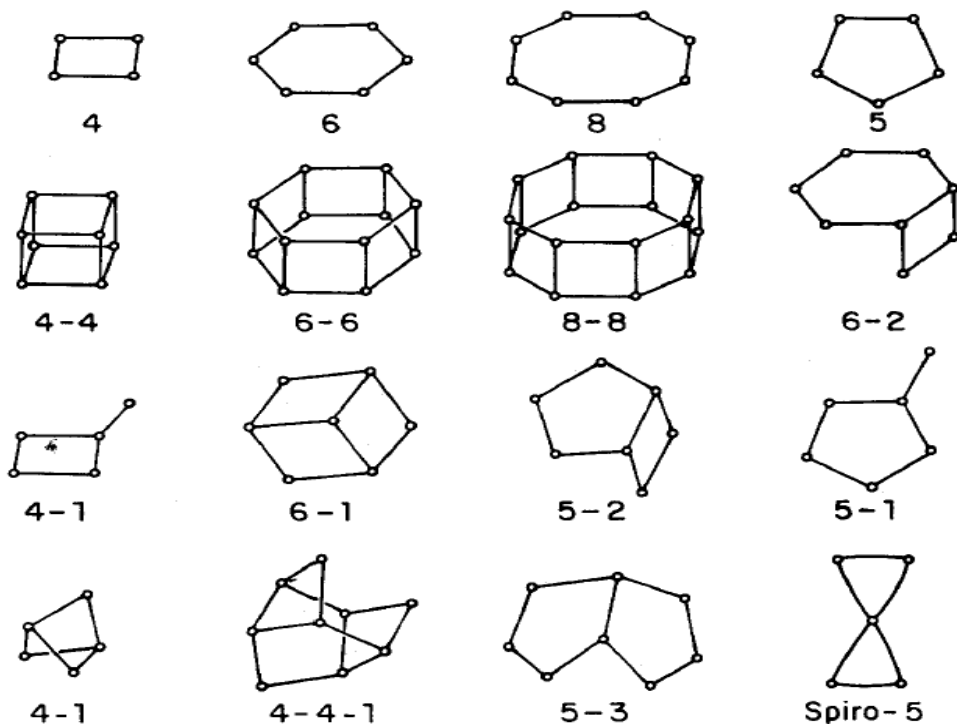
\*\*\*\* LTA (*Linde Type A*), MFI (*ZSM-five*), AEL (*AIPO<sub>4</sub>-eleven*), MTW (*ZSM-twelve*), AFI (*AIPO<sub>4</sub>-five*), FAU (*Faujasite*), AET (*AIPO<sub>4</sub>-eight*), VFI (*VPI-five*).

## 2.2.5 Propriedades físicas e químicas das zeólitas.

### 2.2.5.1 Aspectos estruturais.

A estrutura das zeólitas tem como base as BBU, que são os tetraedros de Si e Al que formam a base da estrutura cristalina. A combinação das BBU forma arranjos tridimensionais variados, que resultam em superestruturas com sistemas de poros em dimensões moleculares (GUINET & RIBEIRO, 2004; LUNA, 2001; LUZ, 1995). As BBU, quando combinadas, formam as unidades de construção secundárias (*Secondary building unit-SBU*). As SBU podem possuir até 16 tetraedros de silício e alumínio (LUZ, 1995). A Figura 4 traz o esquema das SBU, em geral.

Figura 4 - Unidades estruturais secundárias das zeólitas (SBU).

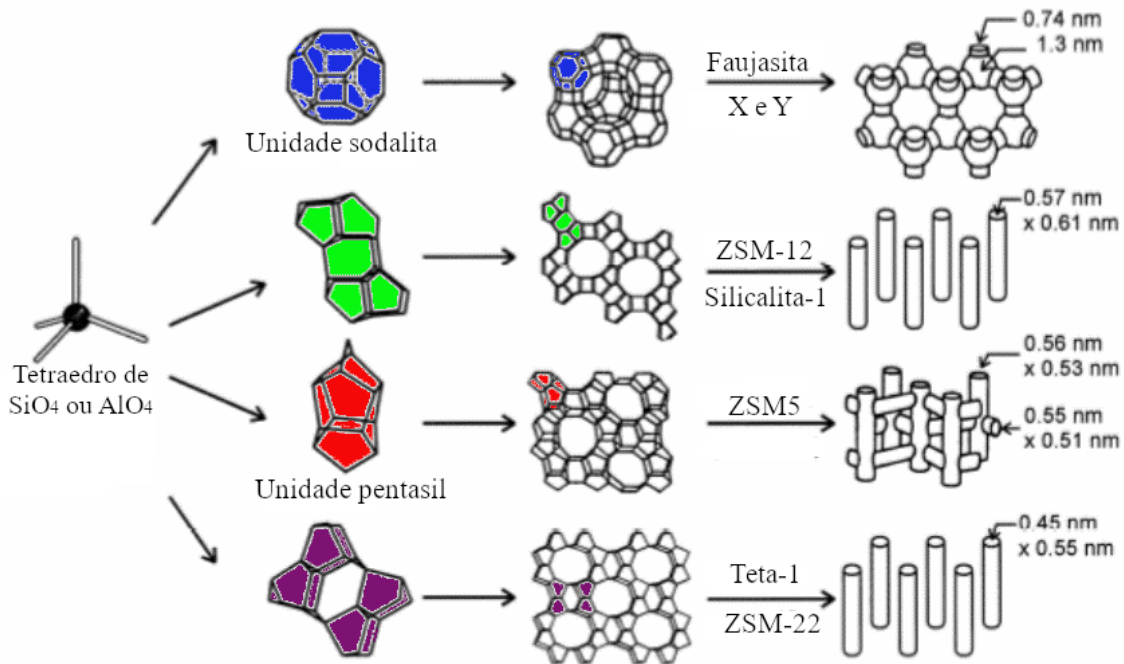


Fonte: Luz., 1995.

As SBU formam diversas estruturas com formas bastante variadas, por exemplo, anéis formados por quatro, seis ou oito tetraedros, sendo os mesmos simples ou duplos, além de estruturas mais complexas (LUZ, 1995). A Figura 5 mostra exemplos de SBU que formam 4 tipos diferentes de zeólitas (WEITKAMP, 2000). Os átomos T (Si ou Al) estão nos vértices e as linhas que os conectam representam as ligações T-O-T.

Os cristais zeolíticos normalmente possuem tamanhos diferentes, mas sob condições controladas é possível obter cristais da ordem de alguns nanômetros (5nm) ou de vários micrometros (100  $\mu\text{m}$  até 1 mm), a grande variedade de tamanhos possíveis permite sua versatilidade de aplicações (WEITKAMP, 2000).

Figura 5 - Estruturas das zeólitas, FAU, ZSM-12, ZSM-5 e ZSM-22 e seu sistema de poros.



Fonte: Adaptado de Weitkamp., 2000.

### 2.2.5.2 Sistema de poros.

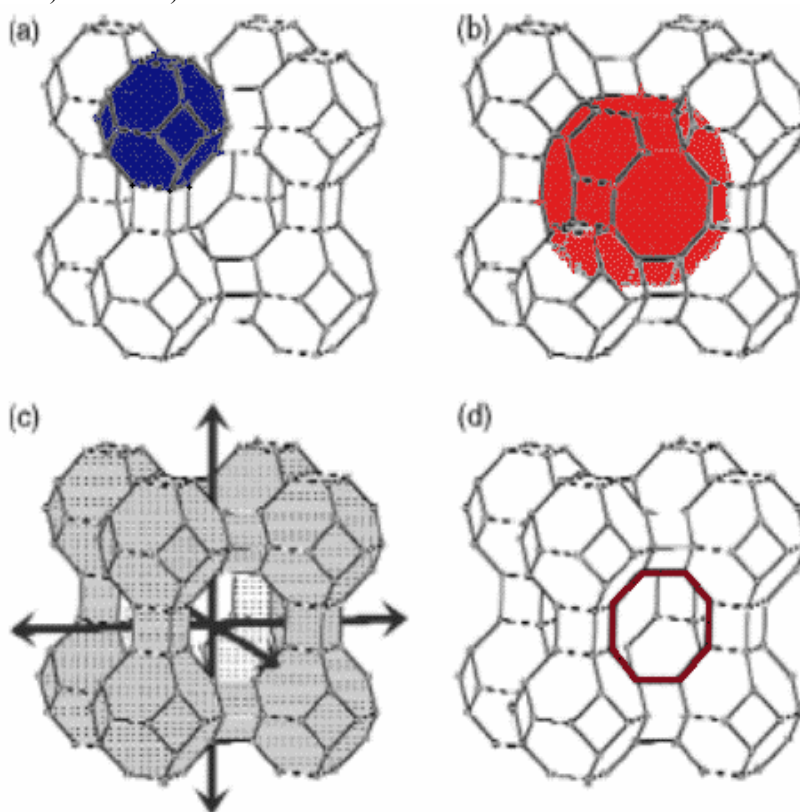
As combinações das SBU formam as células unitárias das zeólitas, como mostrado na figura 3, que combinadas formam os diferentes tipos de poros relacionados a seguir (BRECK, 1973).

- Janelas: anéis que definem a face do poro.
- Grades: um poro em que a face é muito estreita, impedindo a passagem de moléculas maiores que a água;
- Cavidades: um poro que possua, em pelo menos uma face, um anel largo o suficiente para receber uma espécie hospedeira e que não atrevesse toda estrutura cristalina;
- Canais: um poro que atrevesse a zeólita tornando possível a difusão de uma molécula hospedeira pela estrutura cristalina.

A Figura 6 traz um esquema do sistema de poros da zeólita A (MCCUSKER *et al.*, 2003), na qual é possível observar os diferentes tipos de poros presentes, onde o anel de oito membros (figura 6-d) define o tamanho da abertura do canal principal, que é de

aproximadamente 4,1 nm para a zeólita A sódica. A superfície externa das zeólita possui área superficial muito menor se comparado com a superfície interna, ou seja, o acesso ao sistema de poros da zeólita afeta a área superficial efetiva da zeólita (BRECK, 1973).

Figura 6 - Sistema de poros da zeólita A, a) cavidade  $\beta$ , b) cavidade  $\alpha$ , c) canais e d) anel de abertura.



Fonte: Adaptado de Mc Cusker., 2003.

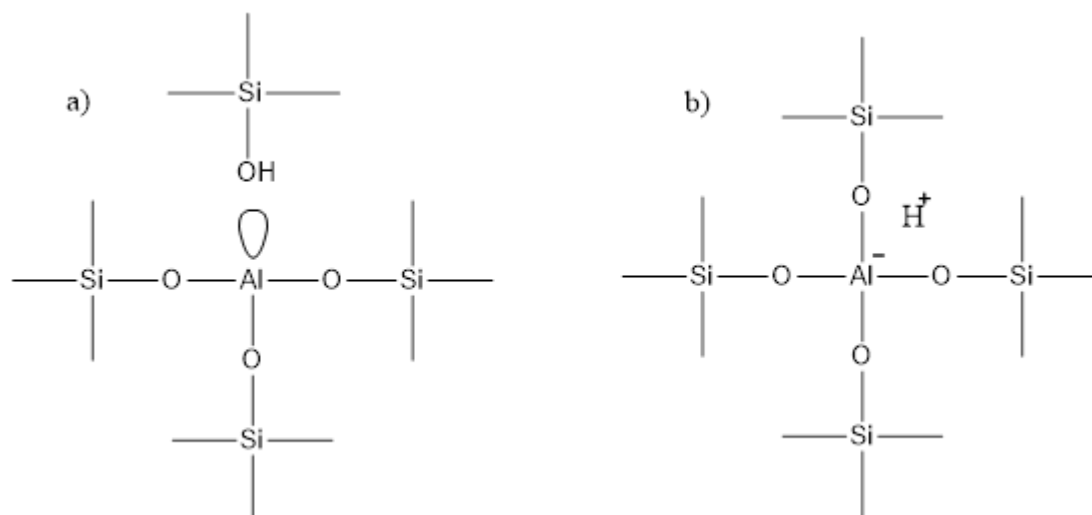
### 2.2.5.3 Acidez.

Uma das características mais importantes das zeólitas é a acidez, pois, como são materiais sólidos, apresentam inúmeras vantagens em comparação com ácidos líquidos homogêneos, por exemplo, facilidade de manuseio, segurança, entre outros (LUNA, 2001). A acidez das zeólitas está relacionada com sua estrutura, pois os sítios ácidos estão presentes tanto no exterior da zeólita como no interior de seu sistema de poros, dessa forma, existe uma relação direta entre a área superficial e a acidez.

É possível descrever a acidez da zeólita em quatro parâmetros: (I) natureza dos sítios ácidos (Brønsted ou Lewis), (II) densidade dos sítios ácidos, (III) força dos sítios ácidos e (IV) localização dos sítios ácidos (WEITKAMP, 2000). A acidez nas zeólitas as tornam materiais de grande interesse na catálise. Os sítios doadores de prótons ( $H^+$ ) – ácidos de

Brönstead – e os sítios receptores de elétrons – ácidos de Lewis –, são a base da catálise heterogênea. Os grupos hidroxilas, ligados aos átomos de silício superficiais, atuam como ácidos de Brönstead e o orbital vazio, nos átomos de alumínio, atuam como ácidos de Lewis (BRECK, 1973; MORENO & RAJAGOPAL, 2009). A Figura 7 exemplifica os tipos de sítios ácidos em uma zeólita.

Figura 7 - Sítios ácidos em zeólitas, a) Sítio de Lewis e b) Sítio de Brönsted.



Fonte: Adaptado de Weitkamp., 2000.

Os diferentes sítios ácidos permitem aplicações diversas como a síntese catalítica de lactídio a partir do ácido láctico (DUSSELIER *et al.*, 2015), conversão de 2,5 dimetilfurano em aromáticos (TEIXEIRA *et al.*, 2016) e síntese do ácido tereftálico (PACHECO & DAVIS, 2014).

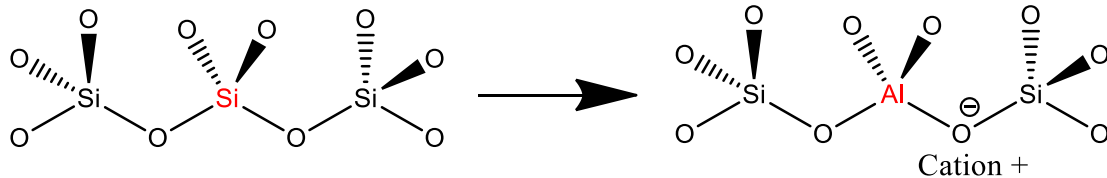
#### 2.2.5.4 Troca iônica.

Os aluminossilicatos, como as zeólitas, possuem estrutura com carga negativa, que ocorre em função da substituição isomórfica dos átomos de silício por átomos de alumínio, como mostrado na figura 8. Essa carga negativa é contrabalanceada por cátions presentes dentro das cavidades e canais da zeólita, ou seja, a quantidade de cátions é dependente da razão Si/Al (Mascarenhas *et al.*, 2001; Sivasankar & Ramachandramoorthy, 2011).

Os cátions estão ligados a zeólita por forças eletrostáticas fracas, possibilitando a troca dos mesmos por cátions equivalentes. Essa propriedade permite a troca por cátions de interesse, expandindo a atividade catalítica além de ter aplicações no tratamento de efluentes industriais e recomposição de solos contaminados (BEYAZIT *et al.*, 2003; JIMENEZ *et al.*,

2004; KALLO, 2001). A maior capacidade de troca catiônica (CTC) possível ocorre quando a razão Si/Al é próximo de 1 (BERKGAUT & SINGER, 1996).

Figura 8 - Substituição isomórfica do Si pelo Al.



Fonte: Adaptado de Mascarenhas., 2001

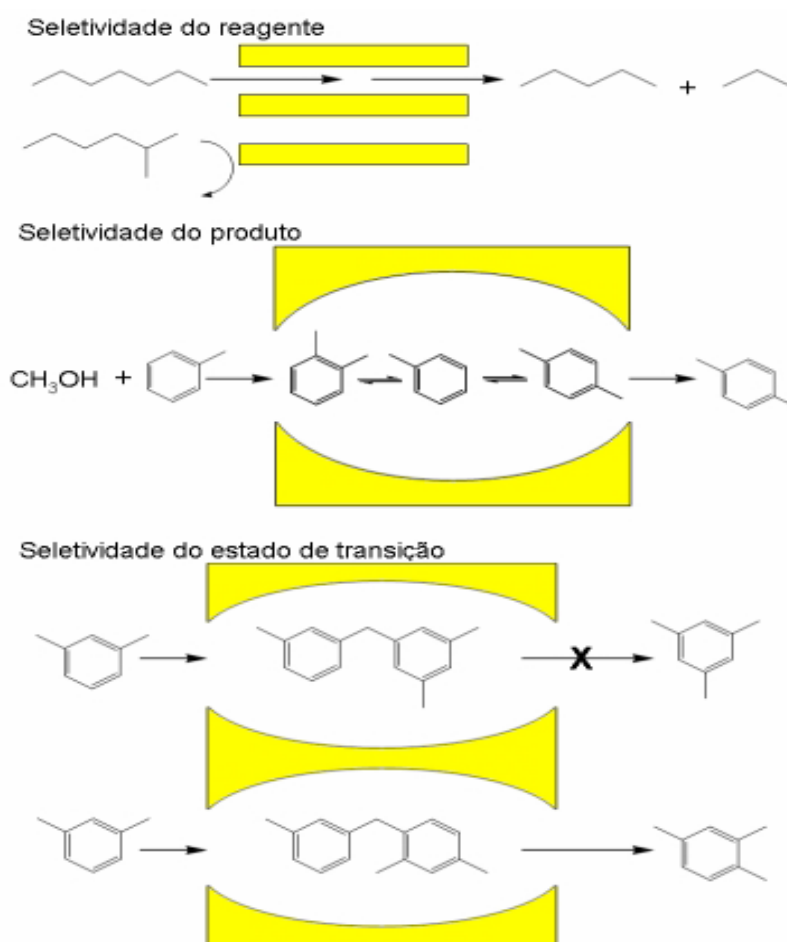
#### 2.2.5.5 Adsorção e catálise.

A adsorção é muito eficiente em zeólitas, pois seu sistema de poros permite a entrada de moléculas de forma seletiva. Os gases adsorvidos se difundem através da zeólita sem modificar a estrutura cristalina da mesma, tornando a zeólita um adsorvente permanente (BRECK, 1973).

As moléculas que penetram na zeólita estão sujeitas a uma aproximação forçada pela estrutura da mesma, e são submetidas a fortes potenciais eletrostáticos. Nesse ambiente, as moléculas sofrem uma redução da energia de ativação, ou seja, catálise. Outros fatores que aumentam a eficiência catalítica das zeólitas são: elevada área superficial, grande capacidade de adsorção, presença de sítios ácidos e tamanho variado de poros.

A seletividade das zeólitas ocorre pelo formato da molécula a ser adsorvida, implicando em três tipos diferentes de seletividade: (I) seletividade pela forma do reagente, (II) seletividade pela forma do produto e (III) seletividade pelo estado de transição. A Figura 9 traz um esquema dos tipos de seletividade.

Figura 9 - Processos de seletividade das zeólitas.



Fonte: Luna., 2001.

A seletividade pela forma do reagente ocorre permitindo a entrada somente de moléculas com tamanho suficiente para penetrar e se difundir pelos poros da zeólita, nesse caso somente moléculas com volume compatível serão adsorvidas. A seletividade pela forma de produto ocorre de forma análoga a anterior, mas a seletividade se dá pelo tamanho das moléculas de produto formadas, das quais somente moléculas com tamanho inferior à saída de poro consegue sair da estrutura. As moléculas maiores ficam retidas nos poros e reagem novamente até formar um produto com tamanho compatível. A seletividade pelo estado de transição limita a formação de compostos dos quais o estado de transição possui tamanho superior ao do canal ou cavidade onde a reação ocorre (LUNA, 2001).

A capacidade de retenção de água nas zeólitas foi estudada por Barrer e Fender em 1961<sup>a</sup>, 1961<sup>b</sup>, que mostraram que seu sistema de poros permite a difusão de água por eles, implicando, dessa forma, em diferentes aplicações das zeólitas, por exemplo, como aditivos condicionadores de solo, retendo água em solos húmidos e disponibilizando água em solos secos (MING & ALLEN, 2001; REHÁKOVÁ *et al.*, 2004). Dentre as estruturas zeolíticas, a

zeólita A possui uma elevada capacidade de retenção de água (GREÑ *et al.*, 2010; PEREZ-CARBAJO *et al.*, 2019), em função da grande quantidade de cátions trocáveis presentes em sua estrutura (MORENO *et al.*, 2001). A água presente na zeólita A é liberada na forma de vapor quando o mineral é aquecido, esse efeito é interessante no preparo de misturas asfálticas mornas (AMONI *et al.*, 2019; D'ANGELO *et al.*, 2008; RUBIO *et al.*, 2012; WOSZUK & FRANUS, 2017; ZAUMANIS, 2010a).

## **2.2.6 Zeólita A.**

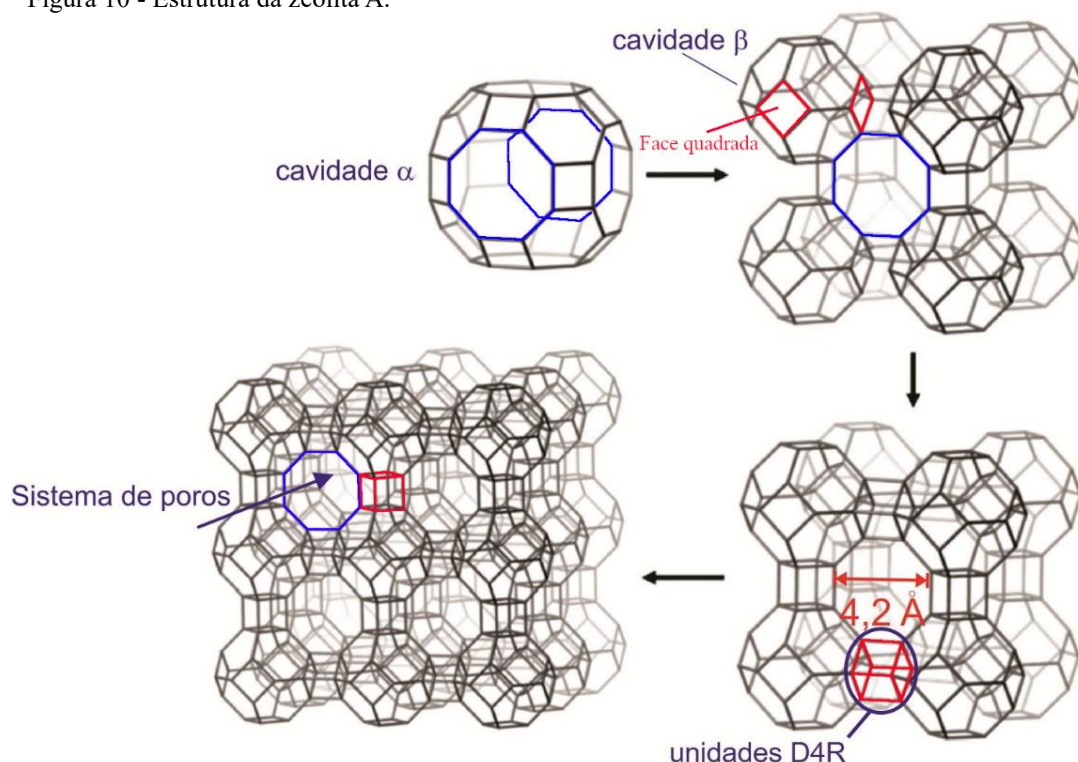
### *2.2.6.1 Histórico e estrutura.*

Em 1953 Milton depositou a patente que descreve a síntese da zeólita A (MILTON, 1953). Alguns anos depois, Breck detalhou os procedimentos de síntese e as variáveis referentes aos procedimentos (BRECK *et al.*, 1956; REED & BRECK, 1956). A estrutura das zeólitas é determinada pelas SBU, que formam um conjunto de poliedros responsáveis pelas características estruturais da zeólita. Para a zeólita A dois tipos de poliedros: um arranjo cubico simples, chamado de anel D4R, composto por oito tetraedros e o octaedro truncado, chamado de cavidade  $\beta$  ou unidade sodalita (BRECK, 1973). A estrutura da zeólita A é formada pelos anéis D4R sobre as faces quadradas das unidades sodalita. A Figura 10 mostra o esquema de estrutura da zeólita A (PARK *et al.*, 2013), com destaque para o principal sistema de poros, que é a cavidade  $\alpha$ , possuindo diâmetro interno livre de 11.4 Å e abertura de poro 4.2 Å (THOMMES, 2007).

A síntese da zeólita A só é possível se a razão Si/Al for igual a 1, pois é necessária uma alternância rigorosa entre os tetraedros de Si e Al. Normalmente, a zeólita A é sintetizada na forma sódica, que pode ser preparada a partir da troca catiônica.



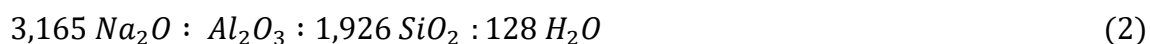
Figura 10 - Estrutura da zeólita A.



Fonte: Adaptado de Park *et al.*, 2013.

### 2.2.6.2 Métodos de síntese.

O método mais utilizado para a síntese de zeólita A é o método hidrotérmico. A seletividade no processo de síntese é uma das maiores dificuldades na produção das mesmas, pois pequenas variações nas condições de síntese podem levar a produtos impuros (polimorfismo), devido a cocristalização de outras fases zeolíticas (MASTERS & MASCHMEYER, 2011a). Para tornar possível a síntese da zeólita A é necessário encontrar a seguinte composição molecular do gel de síntese:



Na qual:  $\text{Na}_2\text{O}$  = Óxido de sódio, proveniente da base alcalina e das fontes de silício e alumínio;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = óxido de alumínio;  $\text{SiO}_2$  = óxido de silício; e  $\text{H}_2\text{O}$  = água presente no gel de síntese.

Os reagentes devem ser misturados para a formação de um gel de síntese, no qual os óxidos de silício e alumínio devem estar presentes em formas solúveis e reativas, para tanto, pode-se utilizar o silicato de sódio e aluminato de sódio, que podem ser obtidos a partir das reações dos respectivos óxidos com  $\text{NaOH}$ :



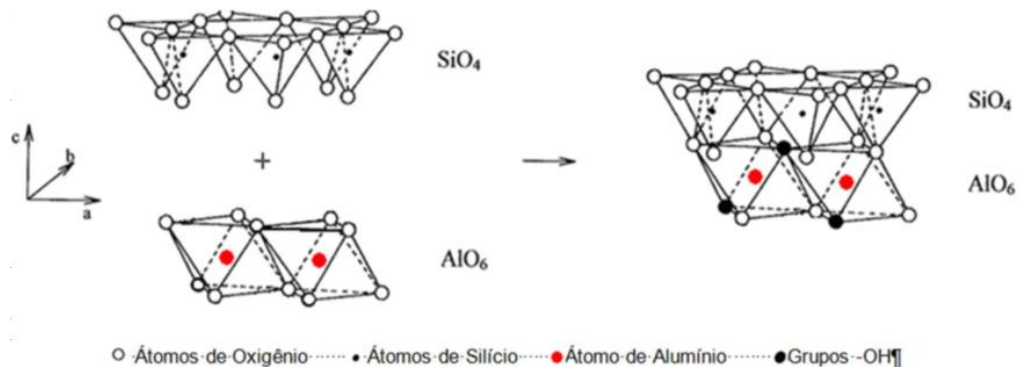
Após a formação do gel de síntese, os reagentes são mantidos em reator sob aquecimento e pressão autógena durante 4 horas a temperatura média de 90 °C. O produto da reação é uma zeólita A com composição:



O método descrito a cima é realizado utilizando reagentes sintéticos com alto grau de pureza, o que facilita a obtenção da zeólita A pura, mas é possível sintetizar a zeólita A utilizando materiais alternativos.

Uma das fontes alternativas de silício e alumínio para a síntese da zeólita A é o caulim, que é um argilomineral hidratado formado por uma bicamada de octaedros de alumínio e tetraedros de silício (LOMBARDI *et al.*, 2002), representados pela Figura 11 (GOMES, 1988).

Figura 11 - Estrutura e organização lamelar do caulim.

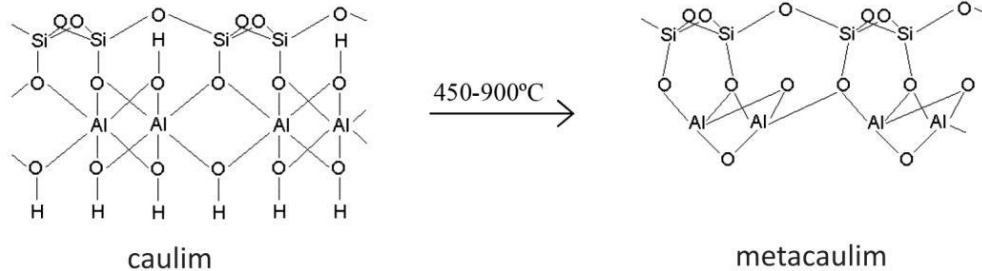


Fonte: Gomes., 1988.

A presença de Si e Al na estrutura do caulim em proporções próximas à razão 1:1 torna-o um bom candidato a material de partida para a síntese da zeólita A, porém, a estrutura cristalina bem organizada do caulim torna o mesmo pouco reativo para síntese. Para aumentar a sua reatividade, pode-se submeter o mesmo a uma calcinação a aproximadamente 550 °C, pela qual se obtém o metacaulim, que é mais reativo que o caulim, pois a calcinação destrói a

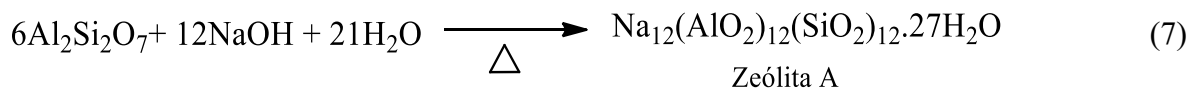
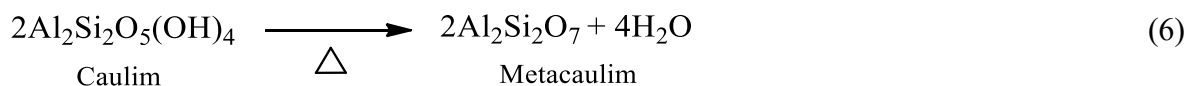
organização lamelar da argila, formando alumínio tetracoordenado e desidroxilação da estrutura (GOUGAZEH, 2013). A Figura 12 mostra as estruturas do caulim e do metacaulim (LOIOLA *et al.*, 2012).

Figura 12 - Modificação estrutural entre caulim e metacaulim após a calcinação.



Fonte: Loiola., 2012.

O caulim reage para formar zeólita A seguindo as reações abaixo:



Além do caulim, outros materiais que contenham silício e alumínio podem ser utilizados na síntese de zeólitas do tipo A, por exemplo, as cinzas volantes, que podem ter sua composição ajustada por fatores externos para atender a estequiometria do gel de síntese da zeólita A (ALDAHRI *et al.*, 2016; CARDOSO *et al.*, 2015; VOLLI & PURKAIT, 2015).

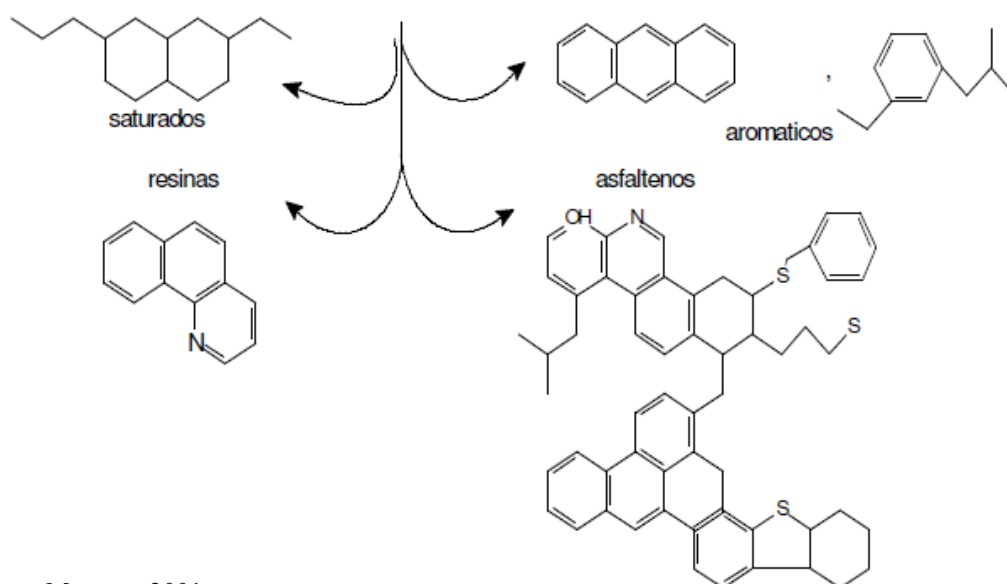
### 2.3 Ligante asfáltico de petróleo: características e propriedades.

O ligante asfáltico (LA) é produto da destilação do petróleo, sendo este resíduo formado após a retirada dos outros componentes voláteis, e que apresenta consistência adequada para uso na pavimentação. O LA também pode ser obtido por evaporação natural em depósitos localizados na superfície terrestre (asfaltos naturais) (KÖK *et al.*, 2012). O LA é uma mistura complexa de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, que tem como composição majoritária: carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e alguns metais, sendo, estes últimos, presentes em menor quantidade (SULTANA & BHASIN, 2014).

LA é um material viscoelástico a temperatura ambiente, que quando submetido a baixas temperaturas apresenta características de um sólido vítreo e em altas temperaturas comporta-se como um fluido viscoso (ABBAS *et al.*, 2007).

Duas frações principais compõem o LA, maltênica e asfáltica. A primeira apresenta baixa polaridade e a outra constitui a fração mais pesada e polar do LA. Essa classificação é conhecida como SARA (Saturados, Aromáticos Resinas e Asfaltenos), sendo a fração maltênica composta por: saturados, resinas e aromáticos; e a fração asfáltica constituída pelos asfaltenos. Na fração maltênica, os saturados podem influenciar negativamente a suscetibilidade térmica do LA, enquanto os aromáticos influenciam a propriedades físicas, já as resinas afetam a ductibilidade do LA. Os asfaltenos afetam a viscosidade do LA (PARTAL *et al.*, 2004). A Figura 13 mostra as estruturas dos principais componentes do LA (MASSON *et al.*, 2001). A fração asfáltica é a mais reativa, seguida pelas resinas, aromáticos e saturados. A oxidação ou envelhecimento do LA altera as características físicas, químicas e reológicas do LA.

Figura 13 - Estruturas representativas das quatro frações do LA: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.



Fonte: Masson., 2001

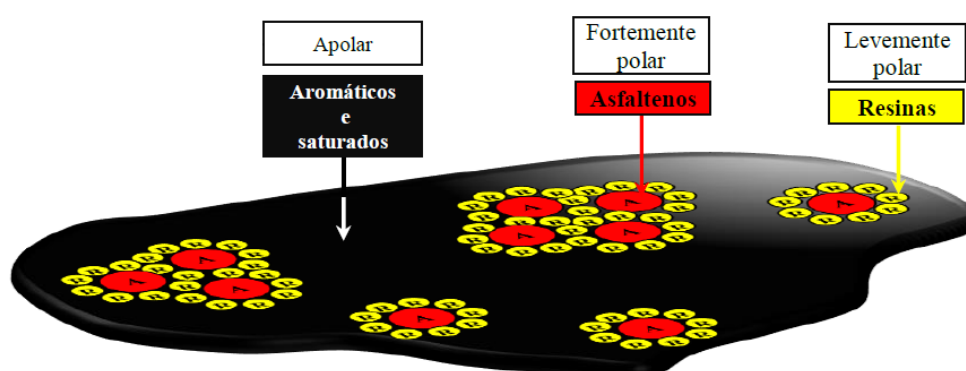
A temperatura influencia na oxidação do LA durante o seu processamento e nas operações de usinagem e compactação. Quanto maior a temperatura de usinagem (TU) e compactação (TC) maior o envelhecimento oxidativo do LA, outros fatores também influenciam no envelhecimento, como: incidência de luz (radiação UV), água, tipo de agregado,

entre outros (MASSON *et al.*, 2001).

As propriedades viscoelásticas do LA estão relacionadas com a presença de fases cristalinas e amorfas em sua composição. As fases cristalinas regulam as propriedades do LA em baixa temperatura, apresentando comportamento de semissólido. Em temperaturas mais altas, as frações cristalizáveis se fundem e o LA apresenta comportamento de fluido viscoso, mas o fenômeno é reversível e após resfriamento ocorre a solidificação das frações cristalizáveis e o LA volta a ter comportamento de semissólido (KRISHNAN & RAJAGOPAL, 2005). Essa propriedade de mudar o comportamento entre semissólido e fluido viscoso é o que torna o LA um material ideal para pavimentação.

Os asfaltenos são considerados os principais responsáveis pelo comportamento reológico do LA. Apresentam elevada massa molar e são constituídos por grandes cadeias de hidrocarbonetos com grande quantidade de heteroátomos, como: N, O, S, Fe, V e Ni. Os asfaltenos, quando isolados, apresentam características de um sólido preto, quebradiço. São quimicamente semelhantes às resinas e solúveis em solventes polares (GROENZIN & MULLINS, 1999). Os maltenos são mais apolares, possuem menor massa molecular, são solúveis em solventes apolares e apresentam aspecto oleoso (MASSON *et al.*, 2001). A Figura 14 apresenta um modelo da estrutura coloidal do LA, que mostra o equilíbrio entre as frações do mesmo.

Figura 14 - Estrutura coloidal do LA, asfaltenos estabilizados pelas resinas.



Fonte: Adaptado de Lucas., 2018.

No LA os asfaltenos são peptizado pelas resinas, que ficam adsorvidas a sua superfície, desse modo mantendo os asfaltenos separados e em suspensão coloidal. A função das resinas é estabilizar os asfaltenos, pois, sem as mesmas, o asfalto precipitaria, quebrando a estabilidade coloidal (GROENZIN & MULLINS, 1999). Fatores como temperatura, pressão e reações químicas podem desestabilizar a suspensão coloidal, o que é prejudicial à indústria,

pois os asfaltenos precipitados podem provocar a quebra dos equipamentos e tubulações utilizados no processo de usinagem (PAPADIMITRIOU *et al.*, 2007).

#### **2.4 Misturas asfálticas mornas.**

Na pavimentação, o preparo mais comum das misturas asfálticas é realizado a temperaturas elevadas, da ordem de 150-175 °C. Essas misturas são denominadas misturas asfálticas quentes (MAQs). As MAQs apresentam bom desempenho, pois o recobrimento dos agregados pelo LA é eficiente. Contudo, as elevadas temperaturas de usinagem e compactação geram alguns problemas, como:

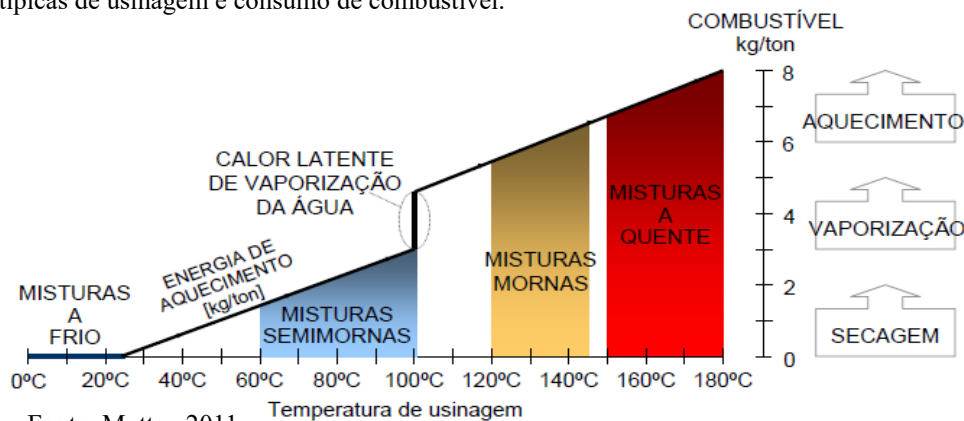
- Envelhecimento precoce do LA;
- Emissão de compostos tóxicos liberados pelo LA aquecido;
- Maior gasto de energia no aquecimento do LA. Conseqüentemente, maior emissão de gases do efeito estufa.

Várias pesquisas procuram reduzir as temperaturas de usinagem e compactação (TUC), com intuito de amenizar os efeitos econômicos e ambientais acima citados, sem prejuízo das propriedades do asfalto (ESTAKHRI *et al.*, 2010; KIM *et al.*, 2011; RUBIO *et al.*, 2012; XIAO & AMIRKHANIAN, 2010a; YANG *et al.*, 2018; ZAUMANIS, 2010b).

Nesse contexto, surgiram as misturas asfálticas mornas (MAM), que permitem redução de até 55 °C na TUC. Essa tecnologia foi desenvolvida e estudada na Europa, com o intuito de reduzir custos operacionais, impacto ambiental e melhora na saúde ocupacional (D'ANGELO *et al.*, 2008). As MAM vem sendo pesquisadas até hoje, sempre em busca de novos aditivos que possam reduzir as TUC.

As misturas asfálticas, em geral, são classificadas em quatro faixas de temperaturas, relacionando-as com a TUC. A figura 15 mostra um gráfico que relaciona as TUC das diferentes misturas e o consumo de combustível (MOTTA, 2011).

Figura 15 - Ilustração da classificação das misturas asfálticas em função das temperaturas típicas de usinagem e consumo de combustível.



A aplicação de MAM na pavimentação traz benefícios importantes para o cotidiano da vida das pessoas (D'ANGELO *et al.*, 2008). Pode-se considerar que questões ambientais e de saúde ocupacional são minimizadas em função das reduções de:

- 30-40% das emissões de CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>;
- 50% de compostos orgânicos voláteis (COV);
- 10-30% de CO;
- 60-70% de NO<sub>x</sub>;
- 30-50% de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA);
- Consumo de combustível para aquecimento do LA;
- Envelhecimento oxidativo do LA, em função da temperatura.

Esses benefícios fomentam o investimento no desenvolvimento de novos aditivos com fins de reduzir as TUC, no entanto, buscando manter o bom desempenho das misturas asfálticas (RUBIO *et al.*, 2012).

#### 2.4.1 Tecnologias utilizadas no preparo de MAMs.

As metodologias empregadas no preparo de MAM são caracterizadas por três processos: (a) intumescimento do LA, asfalto-espuma; (b) aditivos redutores de viscosidade e (c) liberação de vapor de água por materiais que contenham água ligada em sua estrutura, causando microespumação (RUBIO *et al.*, 2012).

A Tabela 2 traz um resumo dos processos, produtos e aplicações na produção de MAM.

Tabela 2 - Tecnologias para preparação de MAM.

Processo	Produto	Descrição	Dosagem	Local usado	Redução de TUC (°C)
Microespumação	Asphamin®	Vapor de água liberada no processo de usinagem	0,3% em massa	USA, Alemanha, França	20 – 30
Microespumação	Advera®	Vapor de água liberada no processo de usinagem	0,25% em massa	USA	10 – 30
Asfalto-espuma	WAM-Foam	Mistura de vapor de água com LA.	2 – 5% em massa de água em ligante duro	Europa	20-30
Cera Fischer-Tropsch	Sasobit®	Cera sintética Fischer-Tropsch	2 – 4% em massa	Alemanha e 20 países	20 – 30
Cera de amida de ácido graxo	Licomont BS	Cera constituída de amidas de ácido graxo	3% em massa	Alemanha	20 – 30
Químicos	Rediset	Surfactantes catiônicos e outros aditivos orgânicos	Não especificado	USA	15 – 25

Fonte: Adaptado de Rubio., 2012.

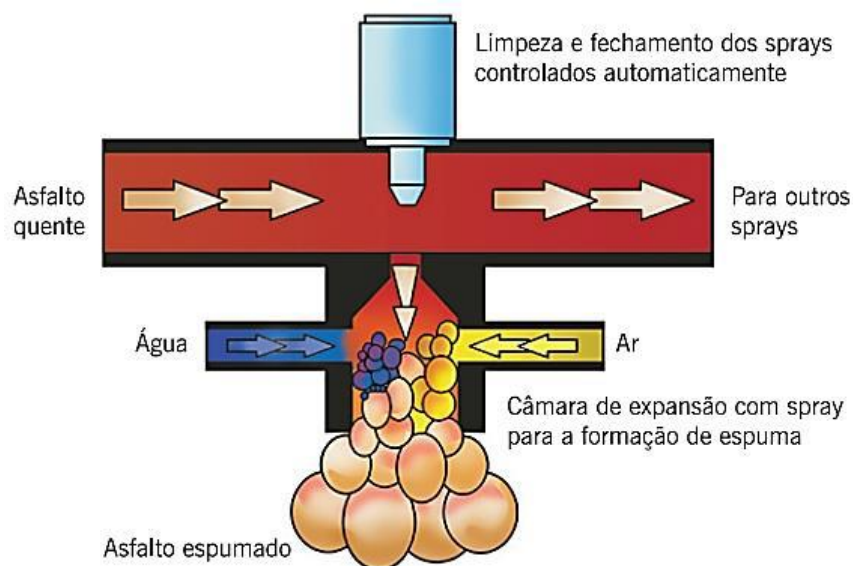
#### 2.4.1.1 Asfalto espuma: água adicionada diretamente a mistura.

O princípio geral da técnica de asfalto espuma é adicionar pequenas quantidades de água no LA quente ou na mistura, que, em contato com a mistura quente, evapora e o vapor fica preso. A retenção do vapor de água pelo LA forma um grande volume de espuma, que reduz temporariamente a viscosidade da mistura e melhora a trabalhabilidade da mesma. Uma das formas de gerar o asfalto espuma é adicionar água diretamente ao LA, para isso, utiliza-se saídas de água especiais, que permitam a adição de pequenas quantidades de água ao mesmo tempo



(RUBIO *et al.*, 2012). A Figura 16 mostra o processo de espumação (BERNUCCI *et al.*, 2001).

Figura 16 - Esquema da câmara de expansão e formação do asfalto-espuma.



Fonte: Bernucci., 2006

#### 2.4.1.2 Asfalto espuma: materiais que contem água em sua estrutura.

As zeólitas sintéticas são utilizadas nesse tipo de tecnologia. Algumas zeólitas possuem em média 20% de água em sua composição, que é liberada quando submetida a temperaturas acima de 100 °C. O vapor de água, quando liberado na mistura, provoca uma microespumação (RUBIO *et al.*, 2012), que dura por volta de sete a oito horas (D'ANGELO *et al.*, 2008). Dentre as zeólitas que podem ser aplicadas nesse processo destacam-se as zeólitas A, que possuem elevada quantidade de água em sua estrutura (MASTERS & MASCHMEYER, 2011b; WOSZUK *et al.*, 2017).

#### 2.4.1.3 Ceras sintéticas: Fischer-Tropsch.

O processo de produção de hidrocarbonetos alifáticos foi desenvolvido por Franz Fisher e Hans Tropsch. O intuito era produzir hidrocarbonetos líquidos como gasolina, querosene, lubrificantes, entre outros. Um dos produtos derivados dessa síntese são as ceras sintéticas, por exemplo, a Sasobit®, produzida pela empresa Sasol, localizada na África do Sul. A mesma é um hidrocarboneto alifático puro, sem grupos funcionais e, em função da sua composição, possui elevada estabilidade química e resistência ao envelhecimento oxidativo. Pode apresentar ponto de fusão entre 60 e 120 °C, que depende do tamanho de sua cadeia e, consequentemente, da massa molar. A aplicação das ceras Fischer-Tropsch permite compactar

a mistura a aproximadamente 100 °C (RUBIO *et al.*, 2012).

#### 2.4.1.4 *Amidas de ácido graxo.*

As ceras de amidas graxas são sintéticas e estão disponíveis comercialmente. Possuem temperatura de fusão entre 140-145 °C e cristalização 100-110 °C. As amidas graxas atuam como redutoras de viscosidade, melhoradoras de adesividade ligante-agregado (D'ANGELO *et al.*, 2008; ZAUMANIS, 2010a).

#### 2.4.1.5 *Aditivos químicos.*

Alguns aditivos conseguem baixar as TUC sem formar espuma ou reduzir a viscosidade do LA. Geralmente são surfactantes, que atuam como agentes emulsificantes, melhorando a trabalhabilidade e compactação da mistura. Alguns desses aditivos também atuam como melhoradores de adesividade. Aditivos como REVIX® e Evotherm® reduzem as TUC em torno de 15-30 °C e 50-75 °C respectivamente (MO *et al.*, 2012; Xiao & AMIRKHANIAN, 2010b).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo aborda os principais materiais utilizados no trabalho. Descreve, de forma reprodutível, os procedimentos de síntese das zeólitas, modificação do LA e montagem dos corpos de prova. Detalha os parâmetros de ensaios de caracterização, assim como o equipamento utilizado e condições de ensaio. Em caso de ensaios normatizados, as normas são citadas e uma breve descrição do procedimento é apresentada.

#### 3.1 Materiais.

##### 3.1.1 Cinzas volantes (FA).

As amostras de cinza volante foram cedidas pela termoeletrica do grupo ENEVA/EDP, localizada em Pecem/CE. As cinzas foram coletadas diretamente dos filtros de manga e são classificadas como cinzas de classe F, nas quais a soma de seus óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  correspondem por pelo menos 70% de sua composição (ASTM:C618-19, 2019). A Tabela 3 traz as características químicas da cinza volante utilizada.

Tabela 3 - Características químicas da cinza volante.

Propriedade	FA (%)
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	84,3
$\text{SO}_3$	1,64
Teor de umidade	0,35
Perda ao fogo	2,07
Álcalis disponíveis em $\text{Na}_2\text{O}$	1,37

Fonte: Energia Pecém.

##### 3.1.2 Reagentes utilizados na síntese da zeólita.

- Aluminato de sódio e isopropóxido de alumínio (Sigma Aldrich);
- Hidróxido de sódio (Merck);
- Ácido clorídrico (Sigma Aldrich).

Todos os reagentes utilizados na síntese da zeólita foram de grau analítico.

##### 3.1.3 Agregado.

Os agregados utilizados na montagem dos corpos de prova foram do tipo gnaiss, coletados na pedreira Pyla em Fortaleza/CE. Os agregados gnáissicos são oriundos de rochas metamórficas e tem composição majoritária de feldspato (62%), quartzo (25%) e mica (13%)

(RIBEIRO & ARAÚJO, 2007).

### 3.1.4 Ligante asfáltico.

O ligante asfáltico com grau de penetração 50/70, foi cedido pela Lubrificantes Nordeste (Lubnor) em Fortaleza/CE. A Tabela 4 apresenta a ficha de caracterização do ligante asfáltico.

Tabela 4 - Ficha de caracterização do ligante asfáltico utilizado na pesquisa.

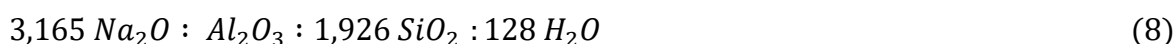
Propriedade	Norma	Valores
Penetração (dmm)	ASTM D5	60
Ponto de amolecimento (°C)	ASTM D36	47
Viscosidade Brookfield 135 °C (cP)	ASTM D 4402	420
Viscosidade Brookfield 150 °C (cP)	ASTM D 4402	212
Viscosidade Brookfield 177 °C (cP)	ASTM D 4402	81

Fonte: Ficha técnica do ligante asfáltico.

## 3.2 Procedimentos.

### 3.2.1 Síntese da zeólita A.

A síntese da zeólita A foi realizada utilizando a cinza volante como fonte de silício e alumínio. A síntese seguiu a rota hidrotérmica obedecendo à estequiometria do gel de síntese da zeólita A (ROBSON, 2001), que se encontra abaixo:



Em todos os procedimentos de síntese foi utilizada uma autoclave de aço inox com revestimento interno de teflon, sob temperatura de 90 °C por 4 horas, a reação foi realizada sob pressão autógena em um sistema estático. As amostras foram lavadas até atingir pH próximo a 9. As concentrações utilizadas de hidróxido de sódio dependem da composição da cinza e da quantidade de reagentes utilizados.

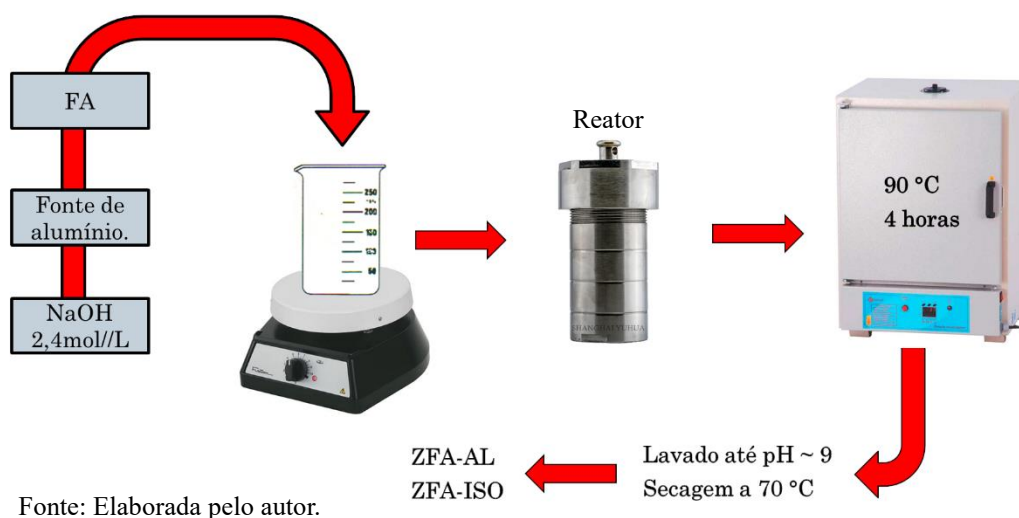
#### 3.2.1.1 Procedimento I.

Foi utilizada a FA sem nenhum tratamento prévio, utilizando uma concentração de NaOH de 2,4 mol/L, suficiente para reagir com os óxidos de silício e alumínio presentes na cinza. Para atingir a composição molar do gel de síntese, foi necessário adicionar alumínio de uma fonte externa, para isso, dois reagentes foram utilizados, aluminato de sódio e isopropóxido de alumínio, as amostras sintetizadas foram denominadas respectivamente de ZFA-AL e ZFA-

ISSO, em razão do tipo de fonte de alumínio. A quantidade de reagente adicionado é determinada pela composição elementar da cinza em uso, na qual, para síntese da zeólita A, é necessário atingir a razão Si/Al igual a 1.

O procedimento está representado na Figura 17 abaixo:

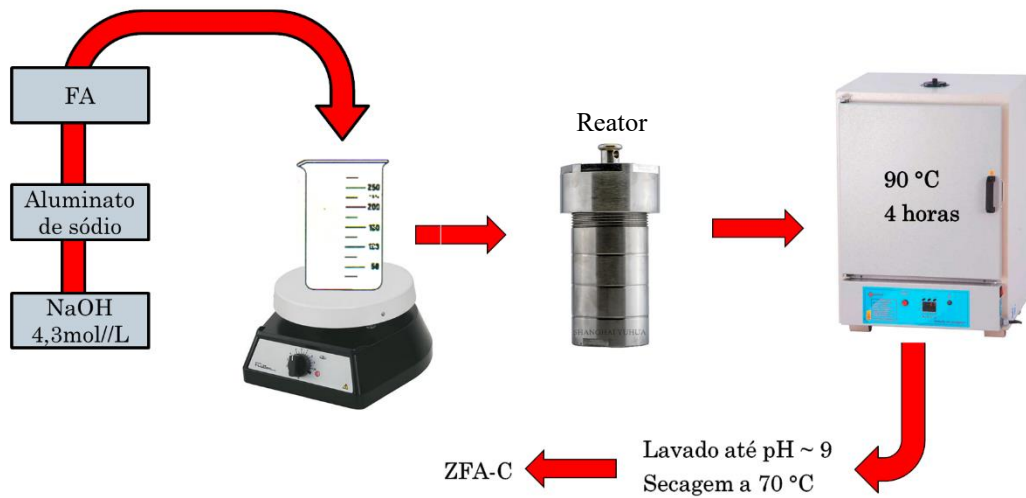
Figura 17 - Fluxograma do procedimento I



### 3.2.1.2 Procedimento II.

Esse procedimento considerou a reação dos óxidos de ferro e cálcio presentes na cinza com o NaOH utilizado na reação, dessa forma, a concentração de hidróxido de sódio foi aumentada de 2,4 para 4,3 mol/L. Foi considerado que parte do hidróxido de sódio é consumida pelos óxidos de ferro e cálcio. Diferente do procedimento I, somente aluminato de sódio foi utilizado como fonte externa de alumínio. As sínteses do procedimento I e II foram realizadas sem separar a solução de síntese da cinza, dessa forma, o resultado do experimento II foi denominado de ZFA-C, no qual o C significa cinza. O procedimento está representado na Figura 18 abaixo:

Figura 18 - Fluxograma do procedimento II.

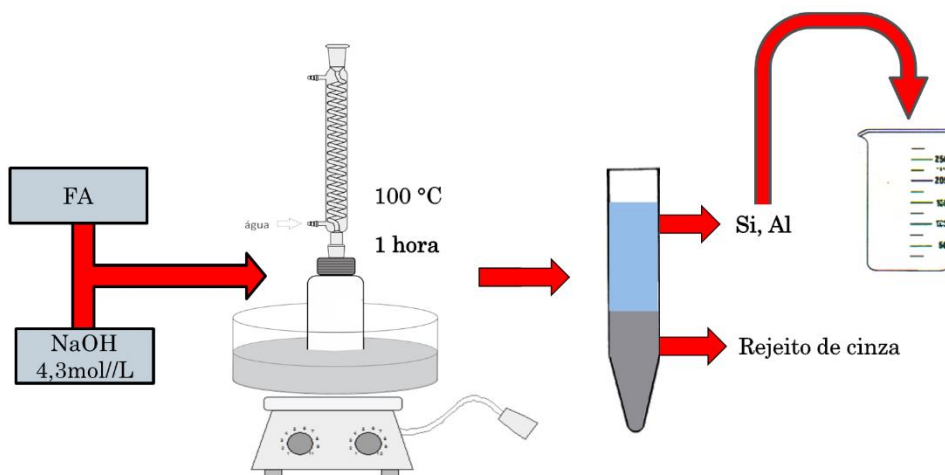


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.1.3 Procedimento III.

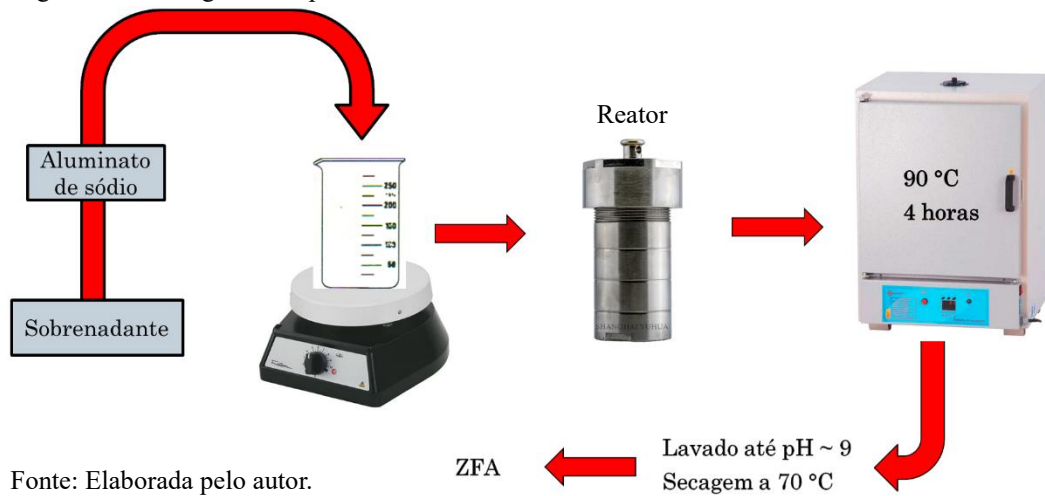
O procedimento III foi realizado de forma diferente dos anteriores. O procedimento consiste em reagir primeiramente à cinza com hidróxido de sódio em um sistema de refluxo, com intuito de separar os óxidos de silício e alumínio presentes na cinza, e em seguida utilizá-los na síntese da zeólita A. A etapa de separação dos óxidos está representada na Figura 19. Após a extração dos óxidos foi feita a adição de aluminato de sódio ao sobrenadante e o gel de síntese levado a estufa, a amostra resultante foi denominada de ZFA (Figura 20).

Figura 19 - Fluxograma da separação dos óxidos de silício e alumínio no procedimento III.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 - Fluxograma do procedimento III.



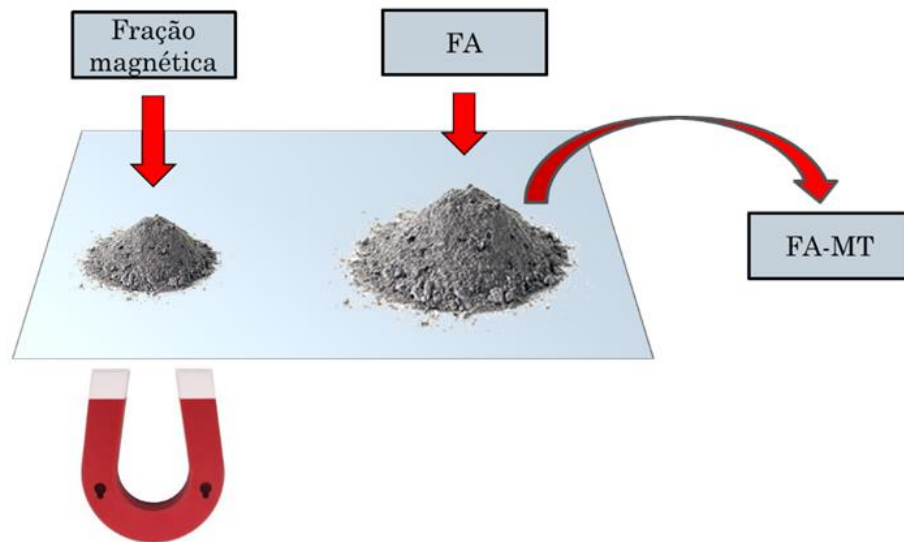
### 3.2.2 Tratamento das cinzas para retirada do ferro.

A presença de ferro na cinza interfere no uso da mesma como material de partida para síntese de zeólita. Foram realizados 3 processos para extração de ferro: separação magnética (FA-MT), lixiviação ácida (FA-AT) e uma combinação dos dois métodos (FA-MT-AT). Os procedimentos estão descritos abaixo.

#### 3.2.2.1 Tratamento magnético.

Foi utilizado um ímã para separar as frações magnéticas das não magnéticas presentes nas cinzas. Para isso, espalharam-se as cinzas em uma folha de papel e com o ímã as frações magnéticas foram separadas. A amostra de cinza sem as frações magnéticas (FA-MT) foi utilizada na síntese da zeólita a partir do procedimento III (ZFA-MT). A Figura 21 representa o procedimento realizado.

Figura 21 - Fluxograma do tratamento magnético da cinza.

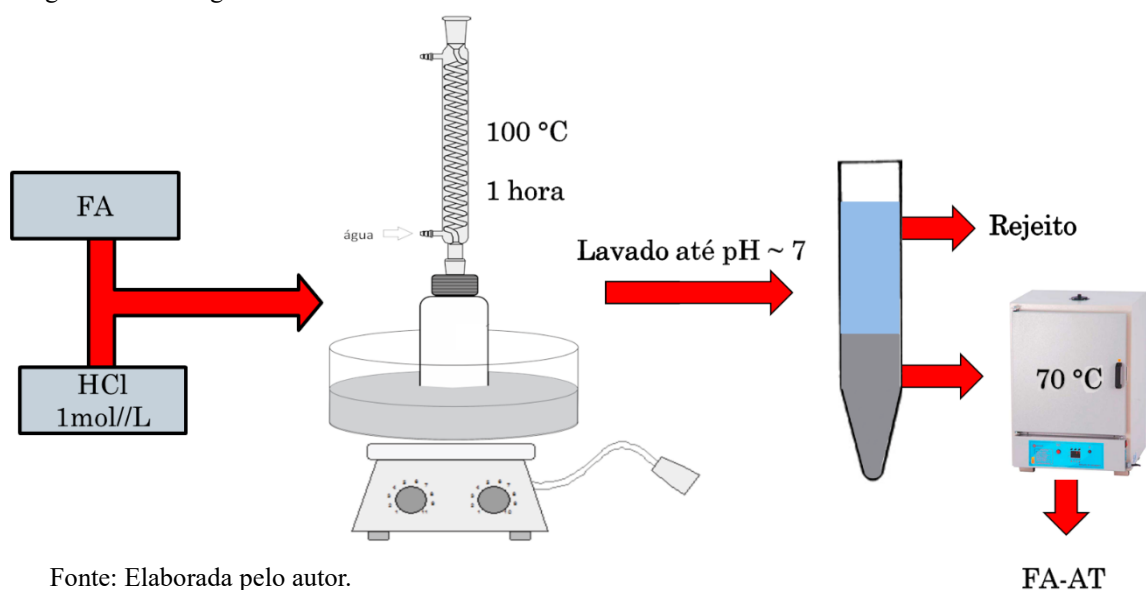


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2.2 Tratamento ácido.

O ácido clorídrico, concentração de 1 mol/L, foi utilizado no tratamento das cinzas por lixiviação ácida. As cinzas reagiram com ácido por 1 hora a 100 °C em um sistema de refluxo. Em seguida, as cinzas são lavadas até pH próximo de 7 e secas (FA-AT). O procedimento está representado na Figura 22. As cinzas FA-AT foram utilizadas na síntese de zeólita a partir do procedimento III (ZFA-AT).

Figura 22 - Fluxograma tratamento ácido.



Fonte: Elaborada pelo autor.



### 3.2.2.3 *Tratamento magnético-ácido.*

O tratamento magnético-ácido foi uma combinação dos dois tratamentos anteriores, iniciando pelo tratamento magnético e em seguida a lixiviação ácida (FA-MT-AT). As cinzas FA-MT-AT foram utilizadas na síntese de zeólita a partir do procedimento III (ZFA-MT-AT).

## 3.2.3 *Caracterização das cinzas e das zeólitas.*

### 3.2.3.1 *Difração de raios-X (DRX).*

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro para amostras policristalinas modelo X-Pert PRO MPD-Panalytical, utilizando radiação de  $\text{CoK}\alpha$   $\lambda=1,7889$  Å, com o tubo de cobalto operando a 40 kV e 25 mA. Os difratogramas foram obtidos no intervalo  $2\theta$  entre 5 e 50°. As análises foram realizadas no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará (UFC). A identificação de fases cristalinas foi realizada utilizando o software X-Pert HighScore Plus (Panalytical).

### 3.2.3.2 *Fluorescência de raios-X (FRX).*

A determinação das percentagens de óxidos, presentes nas cinzas, foi realizada por FRX. Os ensaios foram realizados no Departamento de Física da UFC, Laboratório de raios-X, em um equipamento Rigaku, modelo ZSX Mini II, operando a 40 kV e 1,2 mA, com tubo de Pd capaz de produzir análises semi-quantitativas com amostras na forma de pó.

### 3.2.3.3 *Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).*

O ensaio de FTIR foi realizado no departamento de química orgânica e inorgânica da Universidade Federal do Ceará (UFC), o equipamento utilizado foi um espectrômetro Shimadzu IRTracer-100, a região analisada foi de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr.

### 3.2.3.4 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV).*

A morfologia das amostras de cinza e das zeólitas sintetizadas foi determinada por MEV. As análises foram realizadas no laboratório de microscopia da Central Analítica, localizada no Departamento de Física da UFC. O microscópio eletrônico utilizado foi um Quanta FEG 450-FEI com magnificações de até 125.000x, utilizando feixe de elétrons com aceleração de 20,0 kV, detectores de elétrons secundários e de energia dispersiva de raios-X. As amostras foram preparadas em suportes de metal utilizando fita de carbono dupla-face e metalizadas com uma fina camada de Ouro de aproximadamente 20 nm, foi utilizado uma

metalizadora Quorum Q150T ES.

### 3.2.3.5 *Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).*

A perda de massa em função da temperatura nas amostras de zeólita foi determinada por TG. A análise foi realizada no laboratório de materiais avançados, no Departamento de Engenharia de Materiais, em um equipamento NETZSCH STA 449F3. As amostras foram analisadas com variação de temperatura 25-350 °C, taxa de aquecimento 10 °C/min, em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

A análise de DSC foi realizada no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, em um equipamento da marca Shimadzu DCS50H. As amostras foram analisadas com variação de temperatura de 25-350 °C com taxa de aquecimento 10 °C/min, em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>).

### 3.2.3.6 *Capacidade de troca catiônica CTC.*

A capacidade de troca catiônicas das cinzas e zeólitas sintetizadas foram determinadas utilizando o método de Kjeldhal, com uso de um destilador nitrogênio Tecnal-TE-0363. O ensaio foi realizado com 9 amostras, um padrão de zeólita A (ZA), as amostras de cinza (FA, FA-MT, FA-AT e FA-MT-AT) e as amostras de zeólita sintetizadas (ZFA, ZFA-MT, ZFA-AT e ZFA-MT-AT). O procedimento segue a sequência abaixo:

#### 3.2.3.6.1 Preparo das amostras.

- a) 1g de amostra foi adicionado a um erlenmeyer contendo 10ml de nitrato de amônia (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) a 10%;
- b) A mistura foi submetida a agitação magnética por 8 horas, seguida de 16 horas de repouso;
- c) O material foi centrifugado e lavado 5 vezes, por centrifugação, em seguida seco em estufa a 60 °C.

#### 3.2.3.6.2 Determinação da CTC.

- a) 0,5g da amostra, após reação com NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, foi adicionada a um frasco de destilação contendo 30 mL de água destilada, 20 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol/L, 2,5 mL de tampão borato e 3 gotas de indicador misto (vermelho de metila e verde de bromocresol);

- b) A destilação foi realizada por aquecimento com vapor de água; amônia (NH<sub>3</sub>) foi destilada e coletada em um erlenmeyer contendo 10 mL de ácido bórico; a destilação prosseguiu até ser observada a mudança de cor vermelho para verde;
- c) A mistura do destilado com ácido bórico foi titulada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 mol/L;
- d) Calculou-se a CTC a partir da reação de neutralização abaixo:



- e) Considerando que 2 mol de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup> reagem com 1 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a fórmula abaixo foi utilizada para calcular a CTC das amostras.

$$CTC_{meq/100g} = \frac{(2 \times M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4})}{m} \times 100 \quad (10)$$

\*M = concentração molar, V= volume em mL, m= massa da amostra.

### 3.2.3.7 Análise de superfície por adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub>.

A análise de superfície das amostras de zeólita foi realizada utilizando adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> a 273K. O ensaio foi realizado utilizando um Autosorb IQ3 da Quantachrome, localizado no laboratório de pesquisa de adsorção e captura de CO<sub>2</sub> (LPA CO<sub>2</sub>), Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceara.

As amostras (~0,1 g) foram previamente desgaseificadas sob alto vácuo (10<sup>-4</sup> mbar), a temperatura foi elevada a 180 °C (taxa de aquecimento 2 °C/min) e mantida no valor máximo por 6 h. Não foi possível determinar a área superficial das zeólitas, pois ainda não há modelos confiáveis que permitam essa determinação utilizando a molécula de CO<sub>2</sub>.

A distribuição do volume de poros foi determinada utilizando o software SAIEUS (*Solution of Adsorption Integral Equation Using Splines*), Micrometrics (EUA). A equação utilizada na determinação foi a de Dubinin-Radushkevich (NGUYEN & DO, 1999, 2001).

$$\text{Log}V = \text{Log}V_0 - D \times \text{log}^2\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (11)$$

Na equação citada, V = volume do gás adsorvido (cm<sup>3</sup>), V<sub>0</sub> = Volume total do sistema de microporos (cm<sup>3</sup>) e D = Constante de distribuição dos poros.

### 3.2.4 Modificação do ligante asfáltico (LA).

O LA foi modificado sob temperatura controlada, utilizando um misturador mecânico IKA® modelo RW20. Foram realizadas 3 misturas de LA, uma com a zeólita

sintetizada e outras duas somente com a FA, na primeira mistura o objetivo foi de observar o efeito da zeólita como aditivo de MAM no LA. Nas misturas com cinza pura o objetivo foi observar o efeito da cinza como redutora de emissão de voláteis. Em todas as misturas foram observados os parâmetros reológicos de viscosidade, módulo complexo e ângulo de fase. Os parâmetros utilizados foram diferentes entre as amostras, os mesmos estão descritos abaixo:

- LA + 1 % de ZFA: A mistura foi preparada sob temperatura de 90 °C, rotação de 1500 RPM por 2 horas, obtendo-se a amostra LA-ZFA;
- LA + 5% e 10% de cinza FA: A mistura for preparada sob temperatura de 150 °C, rotação de 1500 RPM 1 hora obtendo-se as amostras LA-5FA e LA-10FA.

### ***3.2.5 Envelhecimento em estufa de filme fino rotativo (RTFOT).***

A amostra de LA modificado (LA-ZFA) e uma amostra de ligante não modificado (LA) foram submetidas a envelhecimento oxidativo. O envelhecimento em estufa de RTFOT simula o envelhecimento sofrido pela amostra durante o processo de usinagem.

A simulação de envelhecimento RTFOT padrão é realizado em estufa específica que aplica, ao filme de LA, um jato de ar quente a 163 °C durante 85 minutos ASTM 2872-12 (ASTM:D2872-12, 2012). Para o envelhecimento da amostra LA-ZFA, a temperatura do ensaio foi reduzida para 140 °C, pois foi a temperatura de usinagem do LA modificado com zeólita, simulando a temperatura de mistura morna (MAM). As amostras envelhecidas de LA e LA-ZFA foram nomeadas respectivamente de LA RTFOT e LA-ZFA RTFOT.

### ***3.2.6 Caracterização das amostras de ligante asfáltico (LA).***

#### ***3.2.6.1 Ensaios de penetração (PEN) e ponto de amolecimento (PA).***

O ensaio de penetração mede a profundidade com que uma agulha com massa de 100 g penetra em uma amostra de LA em 5 segundos a uma temperatura de 25 °C. O ensaio foi executado preenchendo uma cuba com LA fluido, em seguida o material foi deixado em repouso a temperatura ambiente por 1h, na sequência condicionou-se o material por 30 min em banho termostático a 25 °C. O ensaio foi realizado a 25 °C, no qual foram realizadas três penetrações com distância de 1 cm entre cada perfuração. Os resultados são obtidos em décimos de milímetro (dmm), de acordo com ASTM D5(ASTM:D5/D5M-13, 2013). Esse ensaio é utilizado para classificar o LA, onde quanto maior o valor de penetração mais mole o LA é considerado.

O ensaio de ponto de amolecimento visa determinar a temperatura mínima para o LA amolecer em um ambiente controlado. A técnica utilizada foi a do anel-bola, na qual duas esferas de aço são colocadas sobre uma película de LA presa a um anel, o sistema é imerso em um banho de glicerina, que é aquecido a uma taxa de 5 °C por min. A temperatura do PA é determinada quando as duas esferas tocam uma chapa metálica localizada no fundo do sistema. Quando há uma diferença >2 °C entre cada esfera, o ensaio deve ser refeito. O ensaio é realizado seguindo a norma ASTM D36 (ASTM:D36/36M-14E1, 2014).

A partir do ensaio de penetração e ponto de amolecimento é possível calcular o índice de susceptibilidade térmica (IST), que é a capacidade do LA em suportar variações de temperatura sem perder a consistência e a ductibilidade. O IST pode ser calculado a partir da equação de Pfeiffer e Van Doormaal (equação 12) utilizando os valores de PEN e PA (SILVA *et al.*, 2017).

$$IST = \frac{500.\log PEN + 20.PA - 1951}{120 - 50.\log PEN + PA} \quad (12)$$

A especificação brasileira atual (DNIT:095/2006–ME) estabelece a faixa de -1,5 a +0,7 para os valores de IST (DNIT:095/2006-EM, 2006).

### 3.2.6.2 Viscosidade rotacional (variação da viscosidade com a temperatura).

A variação da viscosidade das amostras de LA com o aumento da temperatura foi determinada através de um viscosímetro rotacional Brookfield, modelo DVII<sup>+</sup>, utilizando o *spindle* de número 21. As amostras foram analisadas em temperaturas de 135 °C, 150 °C e 177 °C em diferentes taxas de cisalhamento (20, 30, 40, 50 e 60 RPM), conforme a norma ASTM D 4402 (ASTM:D4402/D4402M-15, 2015).

### 3.2.6.3 Viscosidade rotacional (variação da viscosidade à temperatura constante).

Com intuito de observar e comparar o efeito de liberação de vapor de água no LA na presença de zeólita, foi realizado um ensaio de viscosidade mantendo a temperatura e a taxa de cisalhamento constantes, respectivamente a 120 °C e 20 RPM, em um intervalo de tempo de 60 minutos.

### 3.2.6.4 Teste da adesividade do LA por BBS (Binder Bond Strenght).

A adesividade do LA foi medida a partir da força necessária para romper a película de LA ligada a superfície do agregado. O ensaio foi realizado seguindo a norma AASHTO TP

91-11 (AASHTO:TP91-11, 2011).

O procedimento foi realizado em duas etapas (1) preparação dos agregados e (2) preparação do LA. Na etapa (1), placas de agregado foram cortadas em paralelepípedos com as faces opostas as mais paralelas possíveis, as placas foram limpas utilizando banho ultrassônico a 60°C. Na etapa (2), a superfície do agregado e do *Stub* (peça de metal utilizada para medir a força de ligação LA-agregado) foram desengorduradas com acetona, em seguida, o sistema foi aquecido a 150 °C por 30 minutos.

O LA foi aquecido a 150°C e a massa de  $0,4 \pm 0,05$  g foi transferida para um molde de silicone, onde foi deixada em repouso por 15 min a temperatura ambiente. O *Stub* foi retirado da estufa e o LA foi espalhado na superfície inferior do mesmo; o *Stub* com LA foi então pressionado por 10s em um ângulo de 90° na placa de agregado, esse procedimento visa garantir a adesão e evitar a torção do *Stub*. O sistema foi mantido em repouso a temperatura ambiente por 24h antes do ensaio. A Figura 23 traz o procedimento simplificado.



Fonte: Lucas., 2018.

A figura 24 mostra o equipamento utilizado para medir a força necessária para arrancar o *Stub* da placa de agregado. A taxa de carregamento aplicada foi de 0,2 MPa/s e a força é determinada diretamente pelo aparelho.

Figura 24: Equipamento utilizado no ensaio de arrancamento do *Stub*



Fonte: Lucas., 2018.

### 3.2.6.5 Ensaios reológicos em DSR (*Dynamic Shear Rheometer*).

Os ensaios foram realizados utilizando o DSR modelo AR 2000 da TA Instruments®. O ensaio consiste em aplicar uma tensão cisalhante em uma amostra circular de pequenas dimensões (25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura), seguida por uma tensão cisalhante no sentido oposto, provocando uma oscilação. Os parâmetros: temperatura, frequência, tensão, entre outros, podem ser controlados a depender do ensaio que está sendo proposto. Os ensaios reológicos realizados nessa pesquisa foram: varredura de frequência, grau de desempenho (*Performance Grade - PG*), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (*Multi Stress Creep and Recover - MSCR*).

### 3.2.6.6 Ensaio de varredura de frequência e grau de desempenho (PG).

A partir do ensaio de varredura de frequência foram obtidos os parâmetros: módulo complexo ( $G^*$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ). O ensaio foi realizado variando-se a frequência (0,1 a 100 Hz) em diferentes temperaturas (46, 52, 58, 64, 70, 76, 82 e 88 °C) sob uma tensão constante (LA puro 120 Pa, após RTFOT 220 Pa). Os resultados foram expressos na forma de curva mestra, na qual as curvas de varredura de frequência nas diferentes temperaturas foram

superpostas, obtendo-se uma curva que relaciona os valores de  $G^*$  e  $\delta$  com a frequência e temperatura. Essa relação se dá considerando que baixas frequências se referem a maior temperatura e altas frequências a menor temperatura. Os valores de PG foram determinados pela temperatura na qual os valores da razão  $G^*/\text{sen}\delta$  atingem certos patamares, sendo para amostras não envelhecidas  $< 1$  kPa e para amostras envelhecidas em RTFOT  $< 2,2$  kPa. Ambos os ensaios foram realizados seguindo a norma ASTM 7175-15 (ASTM:D7175-15, 2015). As amostras analisadas foram LA-ZFA, LA-ZFA RTFOT, LA, LA RTFOT, LA-5FA e LA-10FA.

### 3.2.6.7 Ensaio MSCR.

O ensaio *MSCR* foi realizado seguindo a norma ASTM 7405-15. Neste ensaio, aplicou-se uma tensão cisalhante fixa por 1 segundo, em seguida a tensão foi removida e a amostra repousou por 9 segundos. Os ciclos foram repetidos 20 vezes sob uma tensão de 100 Pa (10 primeiros ciclos foram de condicionamento) e 10 vezes sob uma tensão de 3200 Pa (ASTM:D7405-15, 2015). O intuito do ensaio foi analisar a deformação permanente do LA, da qual os parâmetros obtidos são: R (100) R (3200) Jnr (100) Jnr (3200), sendo R a Compliância recuperável e Jnr a Compliância não recuperável. O ensaio de *MSCR* classifica os LA quanto a sua capacidade de suporte de tráfego a partir do valor de Jnr (3200), como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação de nível de tráfego por *MSCR*.

<b>Jnr<sub>3200</sub> (limite)</b>	<b>Classificação</b>	<b>Volume de tráfego</b>	
		<b>ESAL (milhões)</b>	<b>Velocidade (km/h)</b>
<b><math>&lt; 4,5 \text{ kPa}^{-1}</math></b>	S - <i>Standard</i> (tráfego padrão)	$< 10$	$> 70$
<b><math>&lt; 2,0 \text{ kPa}^{-1}</math></b>	H - <i>High</i> (tráfego pesado)	10 a 30	20 a 70
<b><math>&lt; 1,0 \text{ kPa}^{-1}</math></b>	V - <i>Very High</i> (Tráfego muito pesado)	$> 30$	$< 20$
<b><math>&lt; 0,5 \text{ kPa}^{-1}</math></b>	E - <i>Extreme High</i> (Tráfego extremamente pesado)	$> 30$	$< 20$

Fonte: <http://www.sinicesp.org.br/materias/2016/bt11a.htm>. Acessado em 18/11/19.

### 3.2.7 Caracterização das misturas asfálticas.

As misturas asfálticas são a combinação do LA com uma matriz de agregados minerais, que formam a camada superior do pavimento. A caracterização mecânica da mistura asfáltica permite analisar a resistência do pavimento a ação do tráfego através de ensaios normatizados em amostras que simulam a mesma.



### 3.2.7.1 Confeção dos corpos de prova.

Os corpos de prova (CP) foram preparados com teor de LA de 6%, em relação à massa total da mistura. A granulometria dos agregados utilizados (%passante) na confecção dos corpos de prova (CP) foi: 12,5 (5%); 9,5 (9%); 4,8 (17%); 2,4 (18%); 1,2 (13%); 0,6 (13%); 0,3 (11%); 0,15 (8%); 0,05 (4%); e fundo (2%), o volume de vazios foi de  $4 \pm 0,5\%$ . O LA mais agregados foram misturados em um compactador giratório Superpave (CGS) da Troxler® seguindo a norma NBR 15897 11/2010 (NBR:15897-11/2010, 2010).

Dois tipos de CPs foram preparados, um contendo 0,3% de zeólita ZFA (CP-LA-ZFA), que é o teor de zeólita normalmente utilizado em MAM (WOSZUK & FRANUS, 2017) e outro sem aditivo que foi utilizado como controle (CP-LA). A adição da zeólita ZFA no preparo do CP-LA-ZFA seguiu o procedimento abaixo:

- a) O agregado quente ( $\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi colocado no misturador ( $\sim 135\text{ }^{\circ}$ );
- b) A zeólita foi adicionada sobre o agregado quente, em seguida o misturador foi ligado;
- c) O LA ( $\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi adicionado ao agregado e misturados até ser possível observar o recobrimento dos agregados pelo LA;
- d) A mistura foi compactada a aproximadamente  $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando 100 giros.

O CP de controle (CP-LA) foi preparado de forma semelhante, mas as temperaturas utilizadas foram maiores, pois a norma NBR 15897 11/2010 é para MAQ. Baseado no trabalho de Wargha Filho (2013), as temperaturas aplicadas no preparo do CP-LA-ZFA foram diminuídas em  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  com intuito de simular uma MAM (WARGHA FILHO, 2013). A Tabela 6 traz as temperaturas utilizadas no preparo dos CPs.

Tabela 6 - Temperaturas utilizadas no preparo dos CPs.

Amostras	Temperatura $^{\circ}\text{C}$			
	Ligante	Agregado	Usinagem	Compactação
CP-LA	150	165	155	144
CP-LA-ZFA	130	145	135	124

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.7.2 Ensaios mecânicos.

Os ensaios mecânicos de módulo de resiliência (MR) e resistência a tração (RT) por compressão diametral (RT) foram realizados com CPs 5,55 cm de altura de 10 cm de diâmetro e o ensaio de *creep* dinâmico utilizou CPs de 15 cm de altura e 10 cm de diâmetro.

### 3.2.7.2.1 Ensaio de módulo de resiliência.

As amostras CP-LA-ZFA e CP-LA foram submetidas ao ensaio de MR, que foi realizado a 25 °C em uma prensa pneumática SIGEO. O ensaio seguiu a norma do DNIT ME-135/2010, o mesmo consistiu em submeter o CP a 3 ciclos de compressão e descanso, nos quais a deformação elástica do CP foi medida. Os ciclos foram aplicados com frequência de 1 Hz, sendo 0,1s de compressão e 0,9 segundos de descanso (DNIT:135/2010-ME, 2010).

### 3.2.7.2.2 Ensaio de *creep* dinâmico (DC).

O ensaio de *creep* dinâmico foi realizado utilizando o equipamento UTM-25 (*Universal Test Machine*). O ensaio seguiu a norma do DNIT 184/2018 – ME, sendo analisada a resistência do CP a deformação permanente. O ensaio foi realizado seguindo os seguintes passos:

- a) O CP foi condicionado dentro da UTM sob temperatura de  $60 \pm 0,5$  °C por um tempo mínimo de 3 horas;
- b) O CP foi submetido a um pré-carregamento com uma compressão de  $10,2 \pm 0,5$  kPa;
- c) O CP foi submetido a um carregamento cíclico constituído de 0,1 segundos de compressão (máximo de  $204 \pm 0,4$  kPa) e 0,9 segundos de repouso;
- d) O carregamento cíclico foi mantido até o rompimento do CP, que caracteriza o fim do ensaio.

O número de ciclos totais que o CP resistiu sem romper é chamado de *Flow Number* (FN) e pode ser relacionado com a resistência a deformação permanente da mistura asfáltica (DNIT:184/2018-ME, 2018).

### 3.2.8 *Ensaio ambientais.*

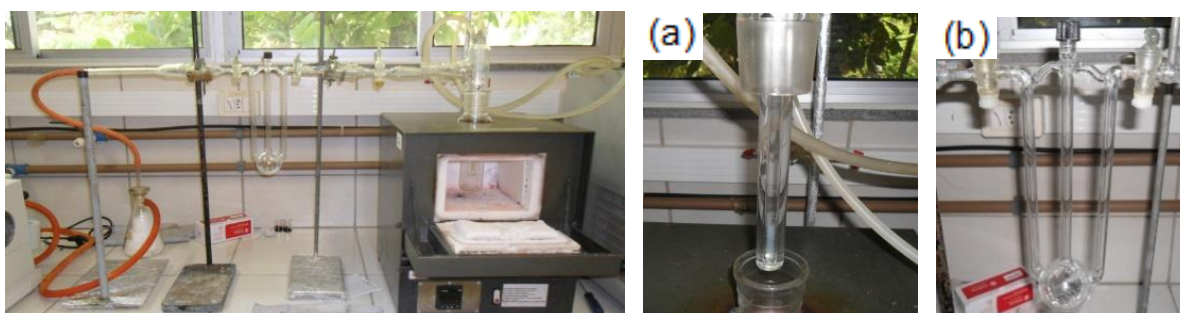
Os ensaios ambientais avaliaram a quantidade de voláteis e gases que são emitidos pelo LA quando é aquecido, sendo as cinzas volante utilizadas nesse estudo, como o aditivo modificador do ligante. Os equipamentos: Análise por Volatilização Térmica – *Thermal Volatilization Analysis* (TVA) e Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização em Chama e Detector de Captura de Elétrons - *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector and Electron Capture Detector* (GC-FID-ECD) foram utilizados para detecção e quantificação dos voláteis. As amostras analisadas nesses ensaios ambientais foram as de LA modificados com 5

e 10% de cinzas FA (LA-5FA e LA-10FA).

### 3.2.8.1 Análise por volatilização térmica (TVA).

A análise por TVA determina a quantidade de voláteis condensáveis a temperatura ambiente (VCTA) e voláteis não condensáveis a temperatura ambiente (VNCTA) que são emitidos pelo LA quente. O sistema de TVA (Figura 25) é um sistema de aquecimento e condensação, em que os VCTA são condensados no dedo frio (Figura 25-a) e os VNCTA são condensados em nitrogênio no balão coletor (Figura 25-b).

Figura 25 - Sistema para análise por volatilização térmica, a) coletor de VCTA e b) coletor de VNCTA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O procedimento de ensaio segue a sequência abaixo:

- O sistema limpo e seco foi montado como a figura acima, onde o dedo frio (a) foi recoberto por uma camada de papel alumínio seco e previamente pesado, o coletor de gases (b) foi imerso em um recipiente com nitrogênio líquido;
- A amostra de LA foi pesada e colocada dentro do sistema que contém o dedo frio, que fica dentro da mufla;
- O sistema foi aquecido a 163 °C e mantido nessa temperatura sob vácuo por 85 min;
- No fim do ensaio o papel alumínio foi cuidadosamente retirado e pesado, sendo a diferença entre a massa do papel seco e a massa após o ensaio a quantidade de VCTA emitidos pelo LA;
- O LA após o ensaio também foi pesado, sendo a diferença na massa inicial e final do LA a quantidade de voláteis totais que foram emitidos;
- A massa dos VNCTA foi determinada pela diferença entre a massa de voláteis totais e a massa dos VCTA.

As amostras analisadas por TVA foram: LA, LA-10FA e LA-ZFA. As amostras LA-

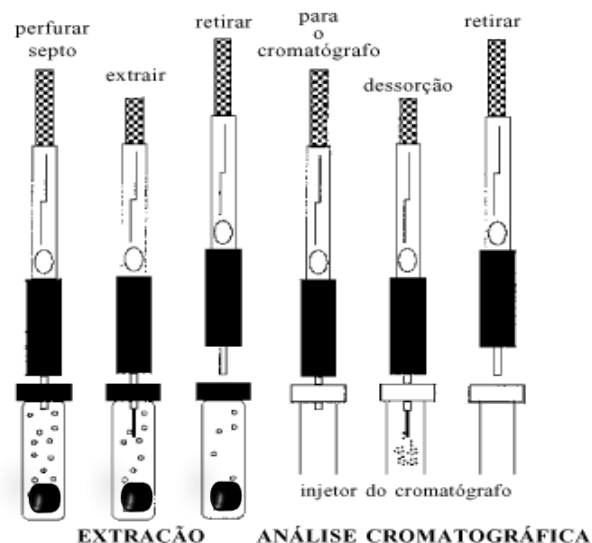
10FA e LA-ZFA foram analisadas de forma diferente, pois possuem mecanismos de redução de emissão distintos. Para a amostra LA-10FA o procedimento seguido foi idêntico ao descrito acima, já para a amostra LA-ZFA foram variadas as temperaturas de ensaio, sendo 143 °C (simulando mistura morna) e 163 ° (simulando mistura quente).

### 3.2.8.2 *Quantificação e identificação dos compostos orgânicos voláteis (COV) por GC-FID-ECD.*

Para avaliar a emissão de COVs foram utilizados como indicadores os 15 COVs presentes na maioria das resoluções e portarias ambientais, nacionais e internacionais. Os COVs foram: Diclorometano (DCM); Clorofórmio (Clo); Tricloro-eteno (TCETeno); Benzeno (B); Tricloro-etano (TCETano); Bromo-dicloro-metano (BDCM); Tolueno (T); Tetracloro-eteno (TECE); Dibromo-cloro-metano (DBCM); Etil-benzeno (E); m/p-xileno (m/p-X); o-xileno (o-X); Bromofórmio (BF); Fenol (Fe).

A extração dos COVs foi realizada adicionando aproximadamente 2,4g de LA puro e modificado com cinzas. As amostras LA, LA-5FA e LA-10FA foram adicionadas a um vial e lacrados, para evitar volatilização até o momento da quantificação por GC-FID-ECD usando sistema de *headspace* ativo. A extração foi realizada aquecendo o vial por 85 min a uma temperatura de 163 °C, os COVs emitidos ocuparam o *headspace*, que em seguida foi perfurado por uma fibra de análise, o esquema está representado na figura 26 (VALENTE & AUGUSTO, 2000). Após a extração, pela fibra, dos voláteis no *headspace*, essa foi injetada em um cromatógrafo GC-FID-ECD da marca Perkin-Elmer.

Figura 26 - Diagrama representativo do procedimento de coleta de COVs.



Fonte: Pires, 2000.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo discutem-se os resultados obtidos durante a pesquisa. Os mesmos foram expostos de forma concisa, e as discussões embasadas em artigos científicos, teses e livros. O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados e avaliar se estes respondem aos objetivos propostos, desde a ideia da síntese do material até a sua aplicação.

### 4.1 Caracterização das cinzas e zeólitas sintetizadas.

#### 4.1.1 Fluorescência de raios-X (FRX) das cinzas.

As porcentagens de óxidos presentes nas amostras de cinza pura (FA), após passarem por tratamento magnético (FA-MT), tratamento ácido (FA-AT) e a combinação dos dois (FA-MT-AT) são mostradas na Tabela 7. Os óxidos majoritários nas amostras são:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sendo esse último um interferente na síntese por via hidrotérmica, pois é comum a precipitação na forma de hidróxido de ferro III [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] (MOHAPATRA & ANAND, 2011).

Os tratamentos realizados nas cinzas mostram uma redução na quantidade de ferro, e de alumínio. A redução da quantidade de ferro e alumínio foi mais acentuada nos tratamentos ácidos (FA-AT e FA-MT-AT), pois os mesmos são óxidos básicos e anfóteros, respectivamente, e reagem com o ácido clorídrico utilizado no tratamento (CHANG & GOLDSBY, 2014). Os valores consideráveis de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes em todas as amostras de cinza permitem que as mesmas sejam utilizadas como material de partida na síntese de zeólitas (QUEROL *et al.*, 2002), sendo que, para a zeólita A, é preciso a adição de alumínio de uma fonte externa, pois é necessária uma razão molar de Si/Al igual a 1 para que a zeólita A seja formada (QUEROL *et al.*, 1997).

Tabela 7 - Porcentagem de óxidos (obtido por FRX) presentes nas amostras

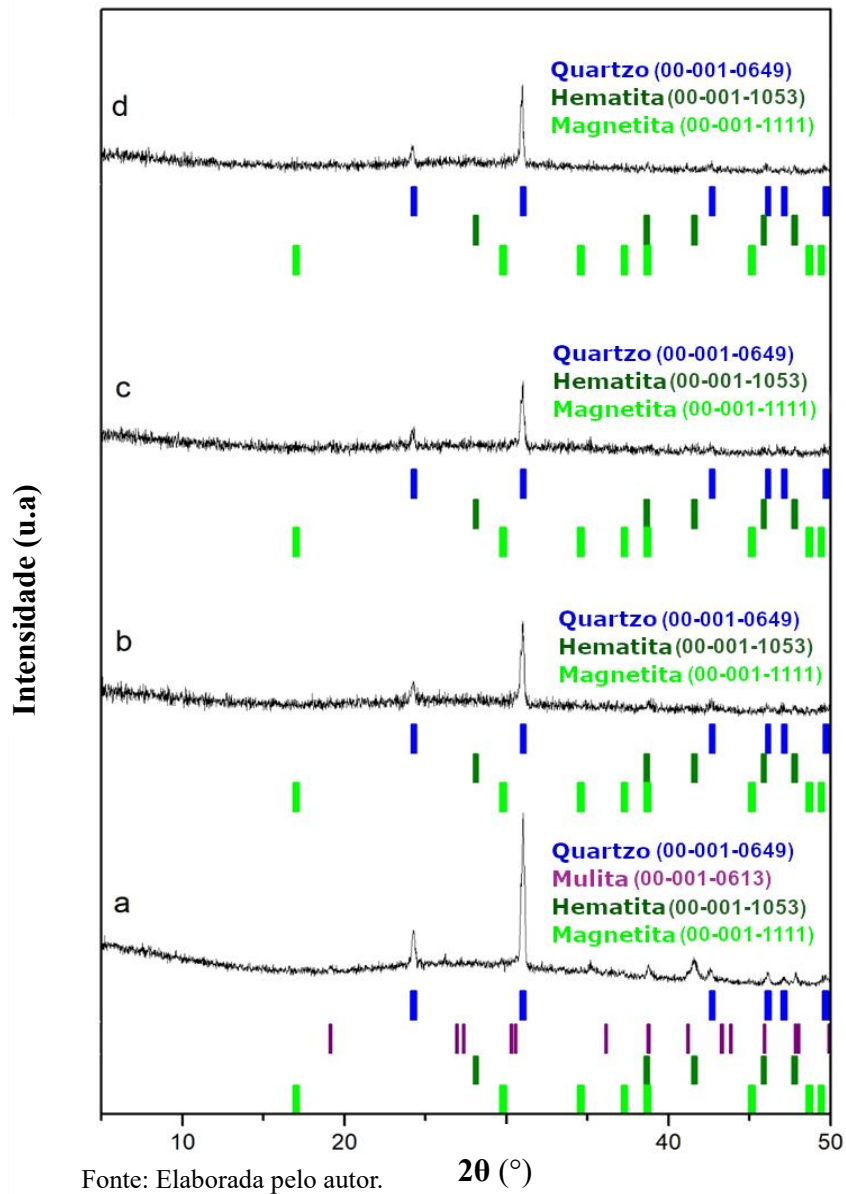
Óxidos	FA	FA-MT	FA-AT	FA-MT-AT
SiO <sub>2</sub>	33,536	32,053	57,405	61,368
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,081	28,301	21,716	16,624
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,086	17,649	9,0710	10,810
CaO	5,817	5,360	2,942	2,630
K <sub>2</sub> O	2,960	2,768	4,170	4,326
TiO <sub>2</sub>	1,770	1,508	2,957	2,508
SrO	0,387	0,202	0,175	0,208
ZnO	0,054	0,071	-	-
SO <sub>3</sub>	0,828	0,759	-	-
MnO <sub>2</sub>	0,099	-	-	-
ZnO	0,079	-	0,096	-
NiO	0,072	0,043	-	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,121	-	-	-
Rb <sub>2</sub> O	0,077	-	0,065	-
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	1,113	0,086	-
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-	0,738	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,293	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,087	0,345	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	-	-	0,065	-
Ag <sub>2</sub> O	-	-	0,332	0,239
MgO	-	0,490	-	-
BaO	-	-	-	1,202
ScO <sub>3</sub>	-	-	-	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,040	-	-
CuO	-	-	-	0,083

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2 Difração de raios-X (DRX) das cinzas.

As análises de DRX das cinzas (Figura 27) mostram que todas as amostras possuem quartzo, hematita e magnetita em sua composição, sendo o quartzo presente em maior quantidade. A amostra de FA apresenta a fase cristalina mulita, que é um alumino silicato (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>). Essa fase não é identificada nas amostras tratadas, provavelmente pela redução na quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como mostrado na Tabela 7 (item 4.1.1). A hematita e magnetita são fases cristalinas referentes, respectivamente, a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sendo essa última uma composição de óxido de ferro II (FeO) e óxido de ferro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Figura 27 - DRX das amostras de cinzas, a) FA. b) FA-MT, c) FA-AT e d) FA-MT-AT.



#### 4.1.3 Procedimentos de síntese das zeólitas e caracterização das amostras.

Os procedimentos de síntese da zeólita já detalhados na parte experimental e os resultados obtidos através da aplicação dos procedimentos específicos, estão relacionados, resumidamente, na Tabela 8. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), sendo o procedimento III considerado o ideal para a síntese da zeólita.

Tabela 8 – Resumo das condições e resultados dos procedimentos de síntese.

<b>Amostra</b>	<b>Procedimento</b>	<b>Concentração de NaOH (mol/L)</b>	<b>Fonte de alumínio</b>	<b>Resultado</b>
ZFA-AI	I	2,4	Aluminato de sódio	Negativo
ZFA-ISO	I	2,4	Isopropóxido de alumínio	Negativo
ZFA-C	II	4,3	Aluminato de sódio	Negativo
ZFA	III	4,3	Aluminato de sódio	Zeólita A

Fonte: Elaborada pelo autor.

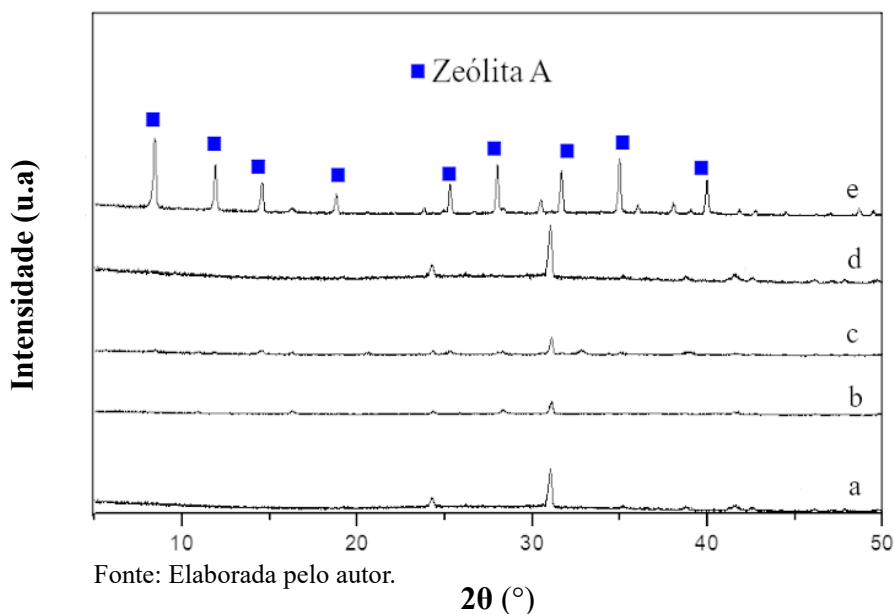
#### 4.1.4 Difração de raios-X (DRX) das zeólitas.

A Figura 28 mostra o DRX das amostras formadas durante os testes de síntese da zeólita. As amostras são: cinza pura (a), ZFA-ISO (b), ZFA-AL (c), ZFA-C (d) e ZFA (e). As três primeiras sínteses (ZFA-ISO, ZFA-AL e ZFA-C), onde a síntese foi realizada sem extrair os óxidos da cinza, não formaram zeólitas de forma significativa. Neste caso, é provável que outros componentes da cinza tenham interferido na síntese. A maior concentração de NaOH no procedimento de síntese da amostra ZFA-C se deve ao consumo desse reagente pelos óxidos de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e cálcio ( $\text{CaO}$ ). Dessa forma, foi aumentada a concentração para que houvesse NaOH suficiente para reagir também com os óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O procedimento III [amostra ZFA (d)], que passou por uma etapa de extração dos óxidos de Si e Al, foi o único que formou uma zeólita com fase cristalina da zeólita tipo A observada no DRX. Dessa forma, o procedimento III foi replicado para as cinzas tratadas.

A Figura 29 mostra os DRX das zeólitas sintetizadas utilizando o procedimento III, usando como fonte de óxidos as amostras de cinzas não tratadas (FA) e as que passaram por tratamento (FA-MT, FA-AT e FA-MT-AT).



Figura 28 - DRX das amostras antes e após procedimentos de síntese, a) FA. b) ZFA-ISO. c) ZFA-AL. d) ZFA-C e e) ZFA.



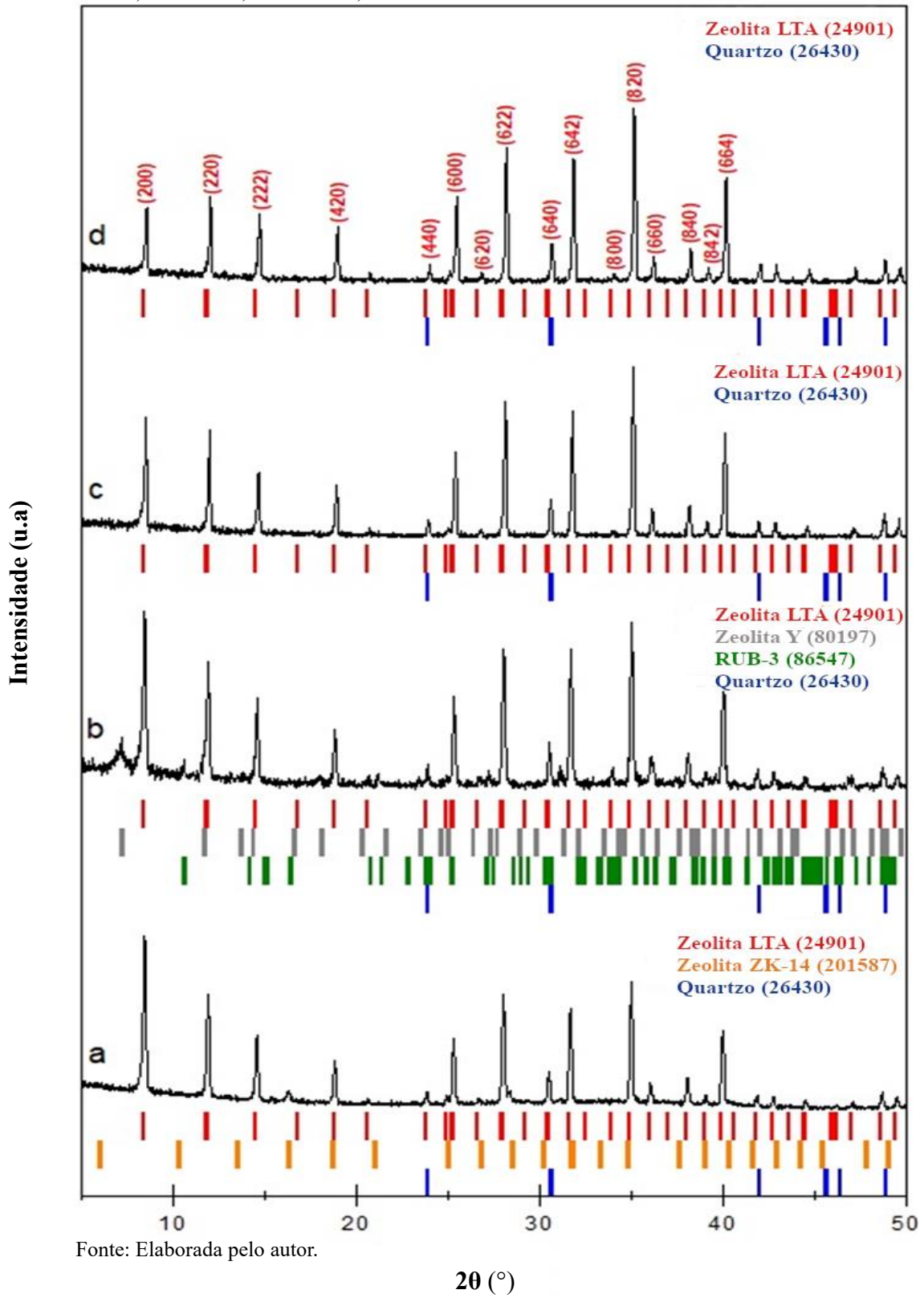
Com intuito de realizar uma análise mais precisa dos aspectos estruturais dos materiais cristalinos obtidos após a síntese, os dados de DRX foram refinados pelo método de Rietveld. Os resultados do refinamento estão resumidos na Tabela 9. A qualidade do refinamento pode ser verificada pelo parâmetro  $\chi^2$ , que indica o ajuste entre o padrão de difração observado e o calculado. Quanto mais próximo de 1 os valores de  $\chi^2$  melhor o ajuste do refinamento.

Tabela 9 - Resultados de refinamento pelo método de Rietveld.

Amostra	Fase	Massa / %	$\chi^2$
ZFA-MT-AT	<b>Zeólita A (24901)</b>	<b>96.5</b>	2.63
	Quartzo (26430)	3.5	
ZFA-MT	<b>Zeólita A (24901)</b>	<b>95.1</b>	2.45
	Quartzo (26430)	4.9	
ZFA-AT	<b>Zeólita A (24901)</b>	<b>91.9</b>	1.82
	Zeólita Y (201472)	6.2	
	Zeólita RUB-3 (86547)	0.8	
	Quartzo (26430)	0.1	
ZFA	<b>Zeólita A (24901)</b>	<b>84.6</b>	3.35
	Zeólita ZK-14 (201587)	12.1	
	Quartzo (26430)	3.3	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 - DRX das amostras de zeólita sintetizadas com as cinzas tratadas e não tratadas. a) ZFA b) ZFA-MT c) ZFA-AT e d) ZFA-MT-AT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

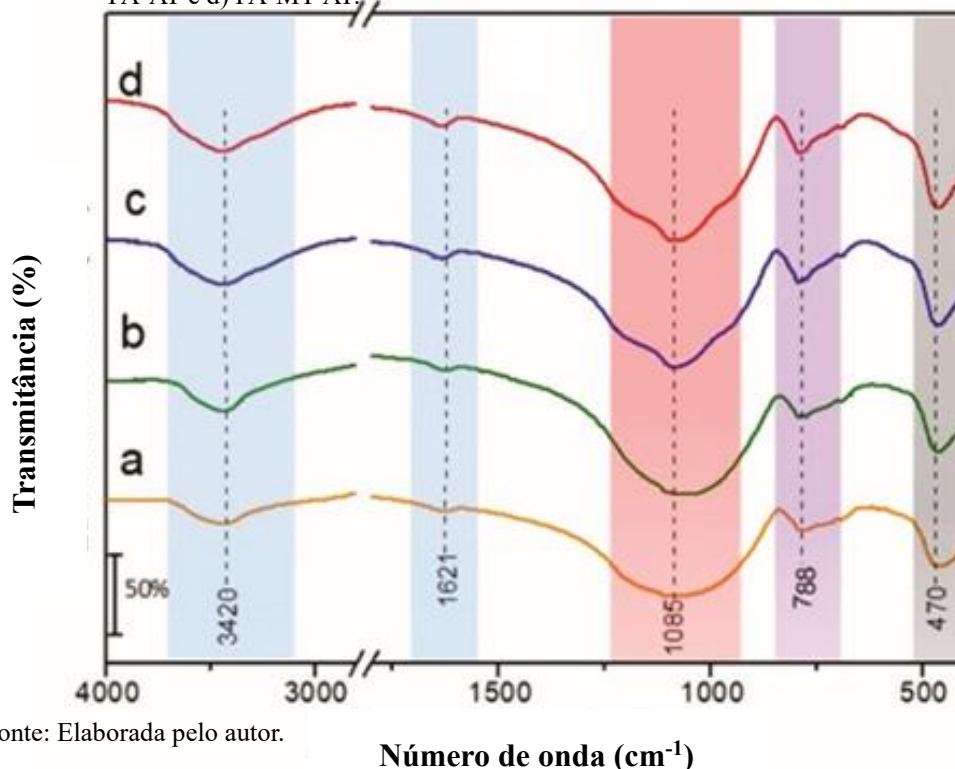
Em todas as amostras, a zeólita A (ICSD 24901) foi encontrada como fase cristalina majoritária, com picos bem definidos e apresentando alta intensidade. Outras fases foram também identificadas, mas em menor quantidade, como quartzo, que é observado em todas as amostras. A combinação do tratamento magnético seguido pelo tratamento ácido da cinza resultou na síntese da zeólita A com maior rendimento (96,5%), enquanto a cinza não tratada resultou no menor rendimento (84,6%). As outras fases zeolíticas encontradas foram zeólita Y (FA-AT), zeólita RUB-3 (FA-AT) e zeólita ZK-14 (ZFA).

Na Figura 29, observou-se que a amostra ZFA-MT-AT (d) apresentou os picos de difração 200 e 220 com intensidade invertida, fenômeno que pode estar relacionado com a ocupação de sítios T específicos por átomos de alumínio e ferro. O tratamento ácido promove a remoção do ferro, mas alumínio também é removido no processo, o que pode afetar a estrutura cristalina da zeólita A formada. (VAN BOKHOVEN *et al.*, 2008).

#### **4.1.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).**

O ensaio de FTIR provê informações importantes sobre ligações químicas específicas, podendo ser utilizado para avaliar a influência dos tratamentos nas cinzas, assim como as possíveis mudanças estruturais nas amostras de zeólita. A Figura 30 mostra o espectro de FTIR das amostras de cinza pura e após os tratamentos. Não são observadas mudanças significativas nas bandas dos espectros das amostras de cinza, o que indica que os tratamentos não afetam de modo significativo a natureza das ligações nas amostras. Bandas associadas à sílica são majoritárias no espectro, das quais as mais intensas são:  $1085\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento assimétrico da ligação Si-O(Si); duplete de média intensidade na região de  $788\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico das pontes Si-O-Si; e banda na região de  $470\text{ cm}^{-1}$ , referente as vibrações de deformação angular das ligações O-Si-O nos tetraedros do silicato. As vibrações na região de  $1621\text{ cm}^{-1}$  em conjunto com as vibrações na região de  $3420\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas com a presença de água molecular, sendo que a área sob as bandas apresentam uma baixa integralidade, indicando uma pequena quantidade de água presente nas amostras (MOZGAWA *et al.*, 2014).

Figura 30 - FTIR das amostras de cinzas pura e tratadas, a) FA, b) FA-MT, c) FA-AT e d) FA-MT-AT.



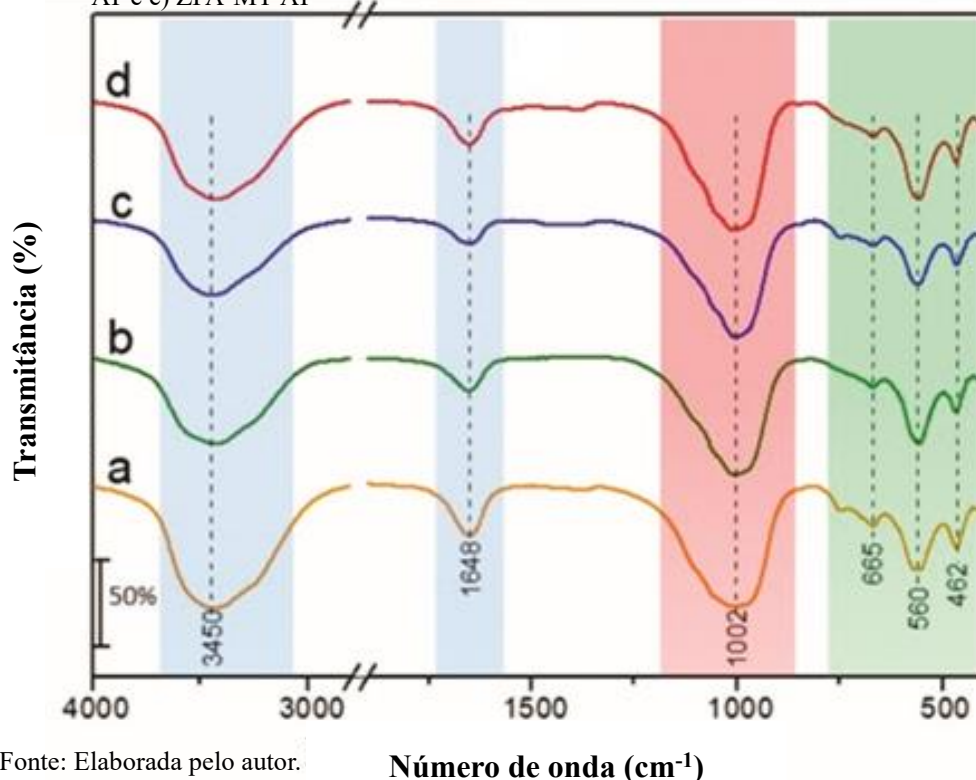
Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos espectros das amostras FA-AT (c) e FA-MT-AT (d) observou-se um ombro na região de  $915\text{ cm}^{-1}$  (final da região em vermelho), que pode ser associado com as vibrações da ligação Al-O ou Al-OH do alumínio em coordenação octaédrica (MOZGAWA *et al.*, 2014).

A Figura 31 mostra os espectros de FTIR das amostras das zeólitas sintetizadas. Os espectros das amostras de zeólita apresentam bandas na região entre  $670\text{-}480\text{ cm}^{-1}$  bem diferentes da cinza, indicando uma mudança significativa no padrão das vibrações na amostra. A região citada é conhecida como *fingerprint* (impressão digital). Não se observa diferenças significativas nos espectros, indicando que todas as sínteses analisadas resultaram no mesmo tipo de zeólita. É possível observar três bandas na região da *fingerprint*, uma em  $665\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento simétrico da ligação Si(Al)-O e as bandas  $560$  e  $462\text{ cm}^{-1}$ , referentes às vibrações internas do anel D4R (*doblo-four ring*) presente na estrutura da zeólita sintetizada. Essas vibrações indicam que a estrutura cristalina da zeólita A foi obtida em todos os processos (HUANG & JIANG, 1997). A vibração em  $1002\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento assimétrico da ligação Si(Al)-O também foi observada. Quando comparado com o espectro da cinza (Figura 29), no espectro da zeólita observou-se um deslocamento dessa banda para um número de onda menor, possivelmente em função de uma maior quantidade de ligações Al-O nas zeólitas em comparação com as cinzas. As vibrações intensas em  $1648$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$  podem

ser associadas com a presença de água molecular, provavelmente retidas no interior dos cristais da zeólita. A área sob essas bandas, quando comparada com as cinzas (Figura 30), apresenta uma maior área sobre a curva, indicando um aumento na quantidade de água presente nas amostras de zeólita (MOZGAWA *et al.*, 2014).

Figura 31 - FTIR das amostras de zeólitas sintetizadas, a) ZFA, b) ZFA-MT, c) ZFA-AT e e) ZFA-MT-AT



Fonte: Elaborada pelo autor.

Número de onda (cm<sup>-1</sup>)

As vibrações e suas atribuições estão expostas na tabela 10.

Tabela 10 - Principais vibrações e atribuições para os espectros de FTIR das cinzas e zeólitas.

Atribuições	Cinzas (cm <sup>-1</sup> )	Zeólitas (cm <sup>-1</sup> )
$\nu_{as}$ (-OH) água	3420	3450
$\delta$ (-OH) água	1621	1648
$\nu_{as}$ Si(Al)-O	1085	1002
$\nu_s$ Si(Al)-O	788	665
$\delta$ Si-O-Si	470	-
D4R	-	560
D4R	-	462

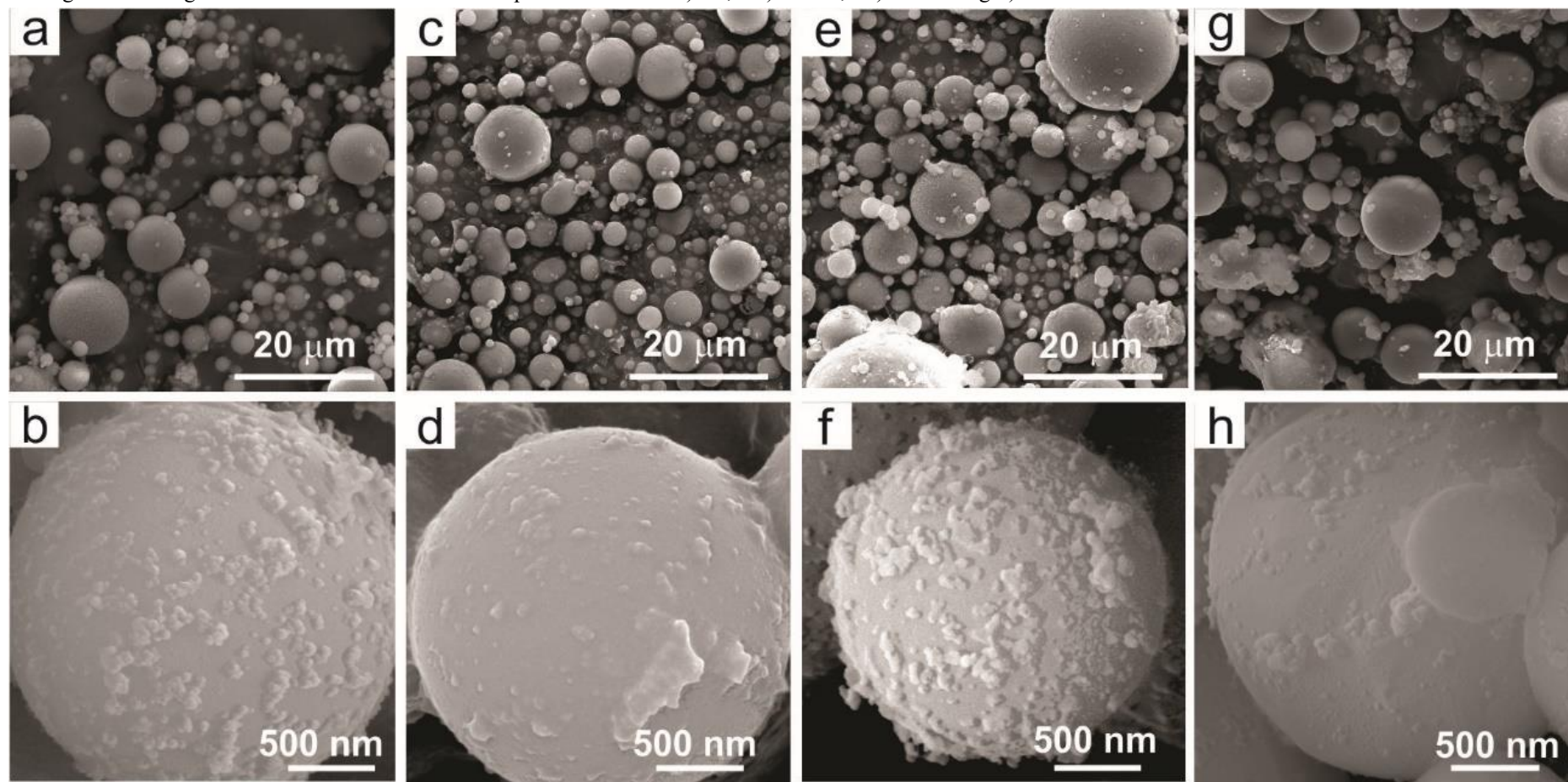
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica é uma técnica valiosa para análise morfológica e propriedades texturais de partículas. As imagens de MEV para as amostras de cinza estão expostas na Figura 32. As imagens mostram que grande parte das partículas possuem morfologia esférica. Essas partículas são as cenoesferas, que são formadas no momento da expansão dos gases produzidos no processo de queima do carvão (KUTCHKO & KIM, 2006). As amostras FA (a-b) e FA-MT (e-f) apresentam grânulos na superfície das esferas, que podem ser associados com a presença de óxido de ferro II e III. As amostras que passam por tratamento ácido FA-AT (c-d) e FA-MT-AT (g-h) apresentam uma superfície deformada, provavelmente em função da reação do ácido com os óxidos de ferro depositados na superfície (BOURLIVA *et al.*, 2017; VU *et al.*, 2019).

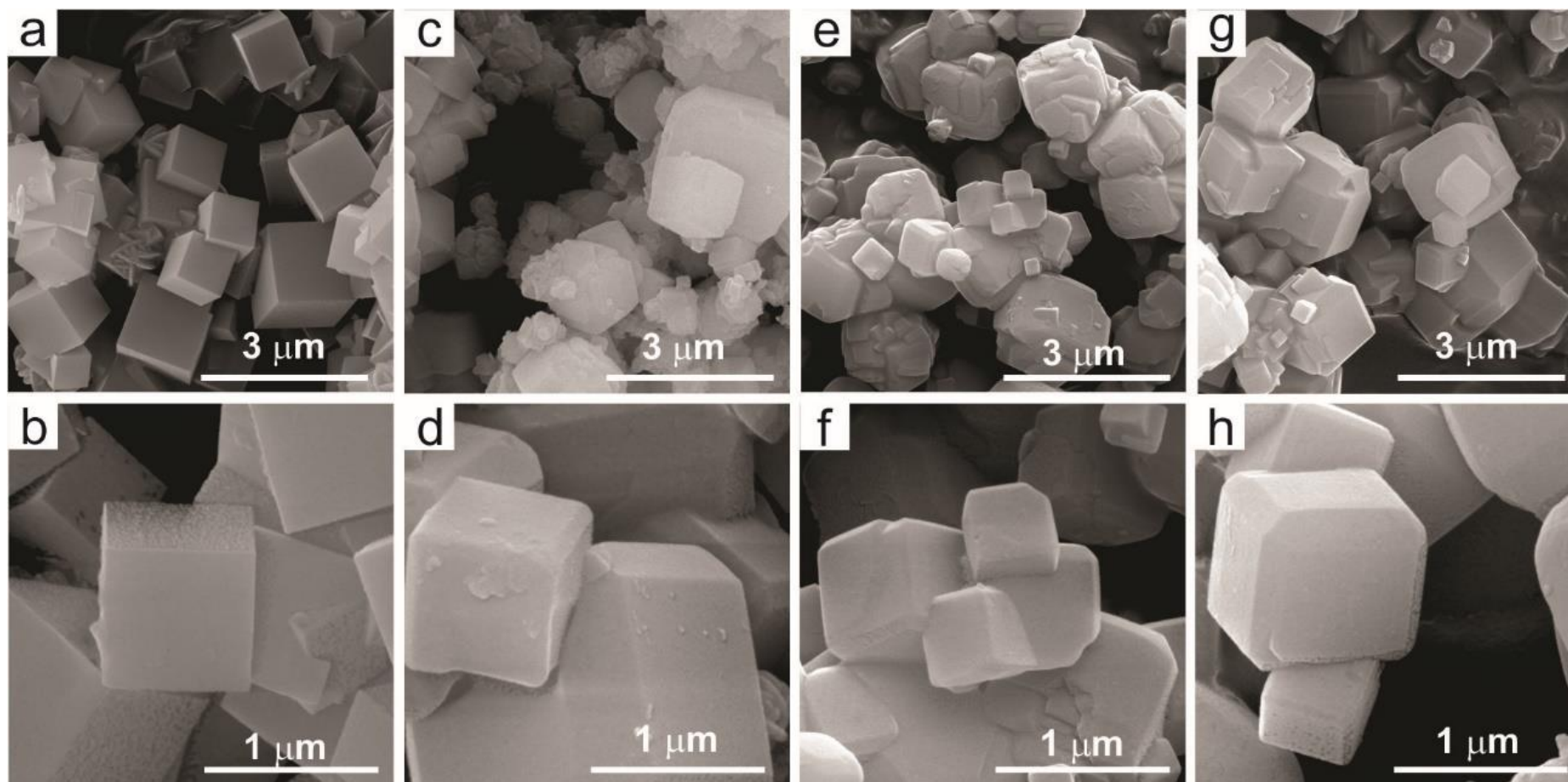
A Figura 33 mostra as imagens de MEV das zeólitas sintetizadas. Observa-se que todas as amostras apresentam morfologia cúbica, sendo a ZFA (a-b) cubos com arestas definidas e as outras amostras ZFA-AT (c-d), ZFA-MT (e-f) e ZFA-MT-AT (g-h) apresentando cubos com as arestas cortadas. Como a morfologia dos cristais afeta suas propriedades (GREÑ *et al.*, 2010; JENSEN *et al.*, 2016) e pode indicar possíveis aplicações (BRONIC *et al.*, 2012). É necessário entender como os tratamentos realizados nas cinzas afetam a morfologia dos cristais, pois apenas as zeólitas sintetizadas a partir das cinzas tratadas apresentam arestas cortadas. A variação da morfologia das arestas nos cristais pode ocorrer por vários motivos, sendo dos mais influentes a composição da mistura reacional. Alguns autores consideram que a natureza do alumínio utilizado influencia diretamente a formação de cristais com arestas definidas (alumínio inorgânico) ou arestas aparadas (alumínio orgânico) (ROUND *et al.*, 1997). Portanto, a mudança na morfologia dos cristais nas zeólitas sintetizadas a partir das cinzas tratadas pode ter sido influenciada pela alteração na quantidade de alumínio, pois, tanto o tratamento magnético, como o tratamento ácido, afeta a quantidade de alumínio presente nas cinzas.

Figura 32 - Imagens de MEV das amostras de cinza pura e tratadas: a-b) FA, c-d) FA-AT, e-f) FA-MT e g-h) FA-MT-AT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 33 - Imagens de MEV das amostras de zeólitas sintetizadas: a-b) ZFA, c-d) ZFA-AT, e-f) ZFA-MT e g-h) ZFA-MT-AT.



Fonte: Elaborada pelo autor.



#### 4.1.7 Capacidade de troca catiônica (CTC) e composição elementar dos cristais zeolíticos por EDS (Energy Dispersive Spectroscopy – espectroscopia de energia dispersiva).

O ensaio de CTC permite quantificar os cátions trocáveis nas amostras, sendo que, a quantidade de cátions trocáveis está relacionada com a estrutura cristalina do material. As zeólitas, por exemplo, são formadas por tetraedros de silício e alumínio e, em função do alumínio possuir carga 3+ e silício carga 4+, sua estrutura terá uma carga final negativa, portanto, precisará de cátions para estabilizá-la. Os cátions, nesse caso, têm função de compensação de carga e podem ser trocados por cátions de carga equivalente (ALDAHRI *et al.*, 2016).

Os resultados de EDS são obtidos juntamente com as microscopias eletrônicas de varredura (MEV). Essa espectroscopia permite determinar a composição dos cristais zeolíticos de forma pontual, ou seja, somente a composição do cristal é analisada, de modo adverso da fluorescência de raios-X, que analisa a totalidade da amostra. A Tabela 11 traz os valores de CTC e EDS das cinzas e dos cristais.

Tabela 11 - Análise elementar por EDS e valores CTC das cinzas e zeólitas.

<b>Amostras</b>	<b>Si / %</b>	<b>Al / %</b>	<b>Fe / %</b>	<b>Si/Al</b>	<b>CTC / mol.kg<sup>-1</sup></b>
<b>Zeólita A</b>	19,9	17,9	0,00	1,07	1,25
<b>FA</b>	27,18	14,25	6,46	1,83	0,15
<b>ZFA</b>	18,66	18,89	0,95	0,95	2,14
<b>FA-MT</b>	32,97	15,52	10,22	2,04	0,16
<b>ZFA-MT</b>	22,10	21,34	0,25	0,99	1,53
<b>FA-AT</b>	34,42	19,94	4,13	3,03	0,33
<b>ZFA-AT</b>	23,37	21,43	0,00	1,06	1,66
<b>FA-MT-AT</b>	34,13	11,38	6,09	2,89	0,19
<b>ZFA-MT-AT</b>	19,97	20,31	0,00	0,94	2,26

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise da cinza FA por EDS mostra que os principais elementos que compõe as cenoesferas são: silício, alumínio e ferro. Não foi encontrado ferro nas amostras de zeólitas sintetizadas com cinzas que passaram por tratamento ácido (ZFA-AT e ZFA-MT-AT), provavelmente em função da lixiviação ácida que as cinzas sofreram. O tratamento magnético apresenta um resultado discrepante, no qual se observou um aumento da quantidade de ferro após a remoção da fração magnética, logo, duas hipóteses podem justificar esse resultado: a primeira é a retirada de silício com as frações magnéticas, pois o ferro presente nas amostras está sobre a superfície das cenoesferas (Figura 32). A segunda hipótese é que o foco do feixe de elétrons foi colocado sobre um dos grânulos de ferro presentes nas cenoesferas, aumentando,

assim, a quantidade de ferro aparente na análise (KUTCHKO & KIM, 2006). A baixa CTC das amostras de cinza é esperada, pois não há formação de tetraedros de alumínio, dessa forma, não é necessário a presença de cátions de compensação (IZIDORO *et al.*, 2012).

A análise por EDS e CTC das amostras das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas foram comparadas com uma zeólita A sintetizada a partir de fontes convencionais de silício (metassilicato de sódio) e alumínio (aluminato de sódio). Observa-se que, após a síntese, houve uma redistribuição nos elementos, pois as amostras de zeólita ficaram com valores de Si e Al semelhantes, o que indica a formação da zeólita A, que possui uma razão Si/Al = 1. Ao analisar a CTC das zeólitas, as mesmas foram bem superiores a CTC das cinzas, fato que deve ocorrer em função da organização da estrutura cristalina das zeólitas, que necessitam de cátions de compensação (IZIDORO *et al.*, 2012). As zeólitas que apresentam maior CTC são as mesmas que possuem maior quantidade de Al, corroborando o raciocínio de que uma maior quantidade de tetraedros de alumínio levou a um maior número de cátions de compensação e consequentemente uma maior CTC. Por exemplo, ao se comparar a CTC da zeólita NaA com a CTC da zeólita NaP1, se observa que a CTC da zeólita NaA é, geralmente, superior, devido a zeólita NaA possuir uma maior quantidade de tetraedros de alumínio em sua estrutura cristalina (FERRARINI *et al.*, 2018).

#### **4.1.8 Análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).**

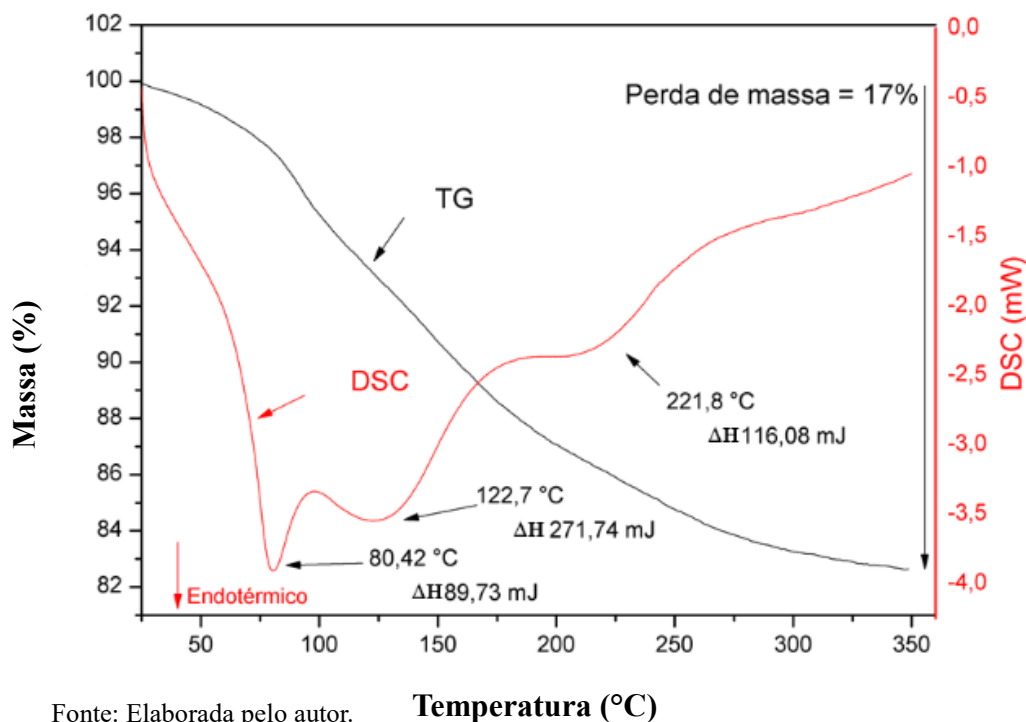
O uso das zeólitas em misturas asfálticas mornas está na sua habilidade de reter água nos poros cristalinos e em determinada temperatura liberar a água na forma de vapor (WOSZUK & FRANUS, 2017). A Figura 34 mostra os gráficos da análise de TG e DSC da amostra ZFA, escolhida para ser proposta para aplicação no asfalto.

De acordo com a fórmula geral da célula unitária da zeólita A, aproximadamente 22% de sua massa é constituída por água (TURNER *et al.*, 2008). No gráfico de TG, é possível observar que até 350 °C ocorre perda de massa total de 17%, o que é um pouco abaixo do esperado. A zeólita ZFA, de acordo com a tabela 9 (item 4.1.4), apresentou o menor grau de pureza da fase zeólita A entre as zeólitas sintetizadas, o que pode ter ocasionado a redução na quantidade de água presente na zeólita ZFA, pois nessa amostra existem outras fases zeolíticas.

O gráfico de DSC mostra alguns eventos térmicos distintos, indicando que a água está presente em diferentes regiões da zeólita.

Na temperatura em torno de 80 °C é liberada água de umidade (superfície); em torno de 100 °C é liberada a água retida dentro dos poros dos cristais e acima de 200 °C a água relacionada a complexos aquosos, formados com os cátions de compensação, é liberada.

Figura 34 - Gráfico de TG e DSC da zeólita ZFA.



#### 4.1.9 Análise de superfície por adsorção e dessorção de CO<sub>2</sub>.

A análise de superfície da zeólita A é importante, uma vez que, como material microporoso, possui um tamanho limitado de moléculas que podem penetrar os poros da zeólita. Dessa forma, conhecer que tipo de sistema de poros da zeólita permite direcionar a aplicação para situações em que a área superficial, volume de poro e abertura de poro da zeólita sejam utilizados da melhor forma possível.

A análise foi realizada utilizando como gás adsorvente o CO<sub>2</sub>, pois se tem tornado evidente que o uso de N<sub>2</sub> como adsorvente para análise de materiais microporosos não é satisfatória. O principal problema está na dificuldade de difusão das moléculas de N<sub>2</sub> em poros menores do que 0,45 nm. Uma das maneiras de contornar esse problema é o uso de CO<sub>2</sub> como adsorvente, pois o mesmo tem um acesso mais fácil aos ultramicroporos, em função do diâmetro cinético menor do CO<sub>2</sub> (0,33 nm), em comparação com N<sub>2</sub> (0,36nm) e argônio (0,34 nm) (THOMMES *et al.*, 2015). A utilização do CO<sub>2</sub> na análise superficial de zeólitas tem sido questionada, em grande parte, pelo elevado momento quadrupolo do CO<sub>2</sub>. Entretanto, isotermas

de adsorção/dessorção por CO<sub>2</sub> tem sido utilizadas na determinação da largura de poro da zeólita A, apresentando resultados coerentes com as difrações de raios-X (THOMMES, 2007). As Figuras 35 e 36 mostram, respectivamente, as isotermas e o gráfico de distribuição de largura de poros das amostras ZFA, ZFA-AT, ZFA-MT e ZFA-MT-AT.

Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção com CO<sub>2</sub>, das amostras ZFA, ZFA-AT, ZFA-MT e ZFA-MT-AT.

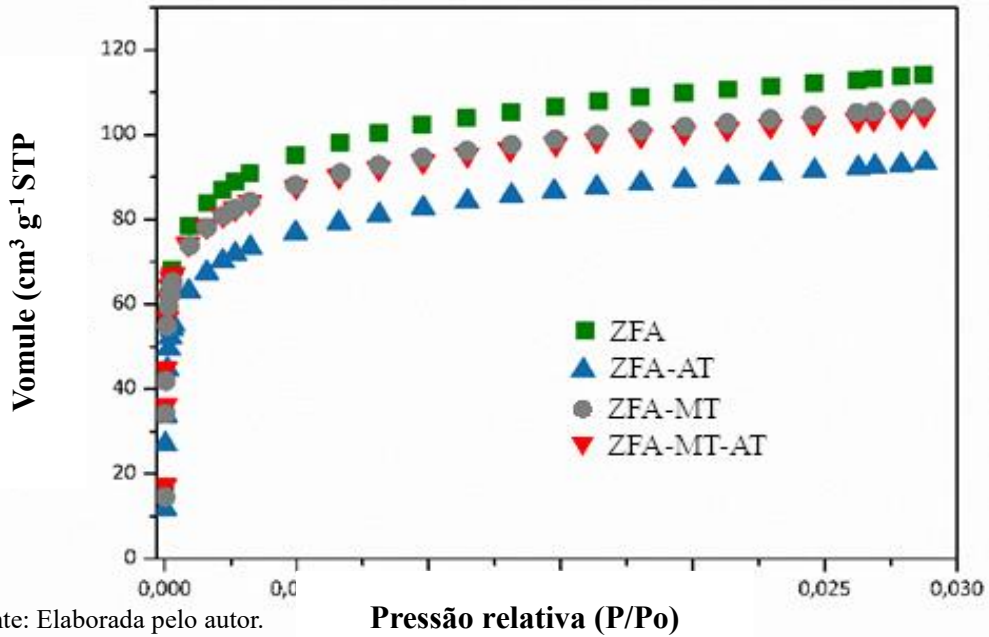
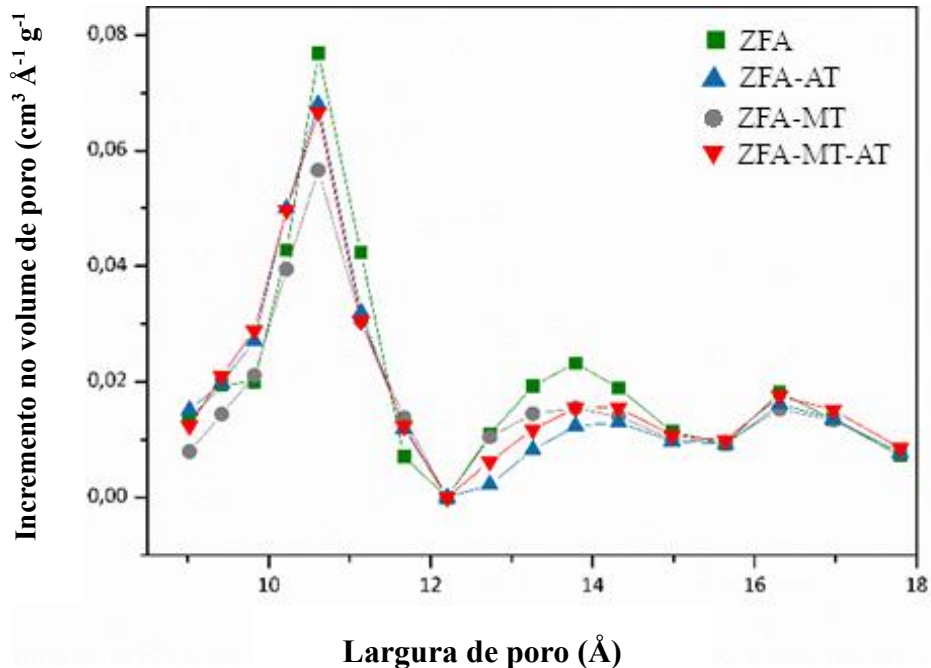


Figura 36 - Distribuição da largura de poro das amostras ZFA, ZFA-AT, ZFA-MT e ZFA-MT-AT.



As isotermas das amostras (Figura 35) podem ser classificadas como do tipo I-a (THOMMES *et al.*, 2015), referente a uma estrutura com ultramicroporos. A maior largura de poro (Figura 35) está próxima a 11 Å (THOMMES, 2007), que é a largura da cavidade  $\alpha$  das zeólitas A. Os resultados de análise superficial reforçam que o material sintetizado é uma zeólita A.

## 4.2 Caracterização do ligante asfáltico puro e dos ligantes modificados com cinzas e zeólitas.

### 4.2.1 Ensaios de penetração (PEN) e ponto de amolecimento (P.A).

A Tabela 12 apresenta os valores de penetração e ponto de amolecimento das amostras de ligante asfáltico puro (LA), modificado com zeólita ZFA (LA-ZFA) e modificado com 5 e 10% de cinza volante, respectivamente (LA-5FA e LA-10FA).

Tabela 12 - Resultados dos ensaios de penetração (PEN), ponto de amolecimento (PA) e índice de suscetibilidade térmica (IST).

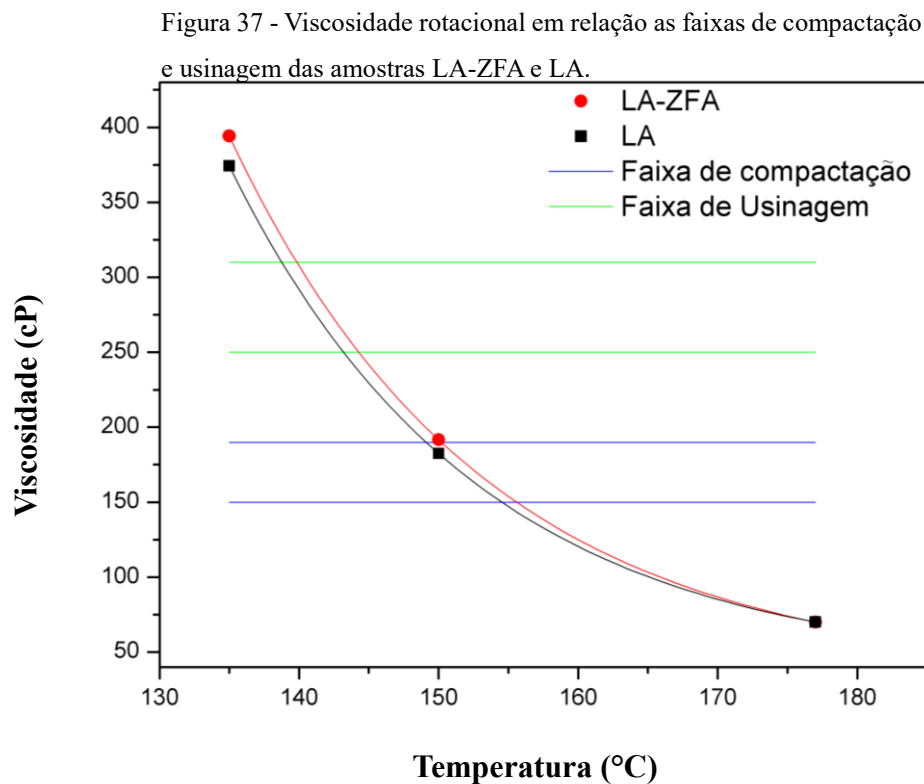
Amostras	PEN (dmm)	PA (°C)	IST
Especificações	50-70	>46	(-1,50) - (+0,7)
LA	58	48	-0,72
LA-ZFA	58	48	-0,72
LA-5FA	57	49	-1,17
LA-10FA	55	49	-1,23

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados mostram que os ligantes modificados com a cinza e com a zeólita estão dentro das especificações exigidas pela norma DNIT 095/2006–ME. A adição de 1% de zeólita ZFA não alterou os valores de PEN, PA e IST, mas a adição de 5 e 10% de cinza reduziu a PEN e aumentou o P.A. A redução da penetração é mais intensa com a adição de 10% de cinza. O aumento da PEN e P.A. é esperado quando se modifica o LA com material inorgânico sólido (PAMPLONA *et al.*, 2012), pois as partículas aumentam sua resistência à penetração. O fato da zeólita ZFA não ter alterado os parâmetros de PEN e P.A. pode ser associado com a pequena quantidade de material adicionado ao LA (1% de ZFA), quando comparado com a quantidade de cinza adicionada (5 e 10%).

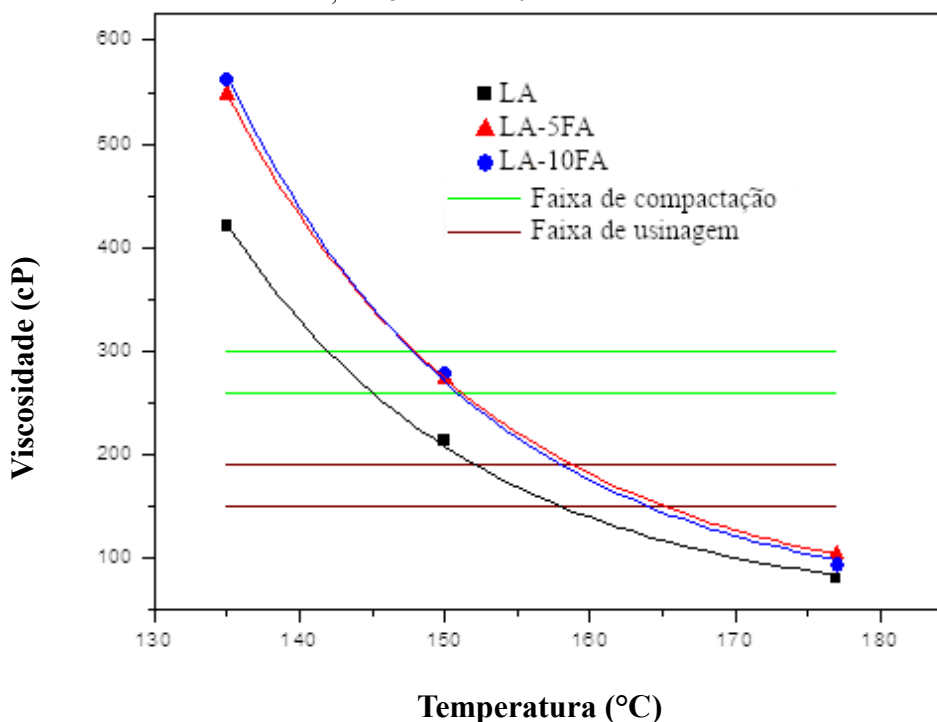
#### 4.2.2 Viscosidade rotacional Brookfield.

A viscosidade rotacional Brookfield permite analisar a variação da viscosidade do LA em diferentes temperaturas e o efeito da presença dos aditivos. O gráfico da Figura 37 mostra que com a adição de ZFA ocorre um leve aumento da viscosidade nas temperaturas de 135 e 150 °C. Sendo um material inorgânico cristalino, é razoável que sua presença possa elevar a viscosidade do LA. Esse aumento de viscosidade foi mais acentuado quando o LA foi modificado somente com cinza volante (Figura 38), pois as quantidade de cinzas adicionadas (5 e 10%) foram bem maiores que de zeólita (1%), (FARIAS *et al.*, 2016; PAMPLONA *et al.*, 2012).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 - Gráfico de viscosidade em função da temperatura para as amostras de LA, LA-5FA e LA-10FA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tabela 13 compara as faixas de temperatura de compactação (TC) usinagem (TU) para as amostras.

Tabela 13 - Faixa de temperatura de usinagem e compactação das amostras LA e LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.

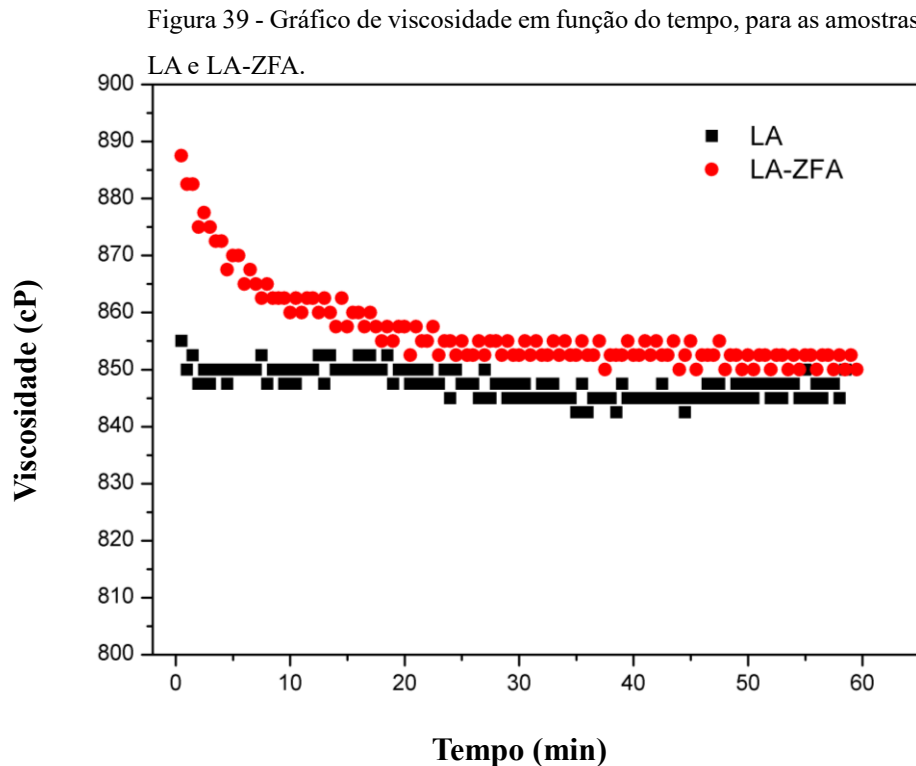
Amostras	Faixa de compactação (°C)	Faixa de usinagem (°C)
LA	138-143	149-154
LA-ZFA	139-144	150-155
LA-5FA	148-151	158-165
LA-10FA	148-151	158-164

Fonte: Elaborada pelo autor.

A determinação das temperaturas de processamento do LA para aplicação em MAM não pode ser realizada por esse método, pois o mesmo não consegue analisar o efeito de redução da viscosidade, que é provocada pela microespumação do LA. O impedimento nesse tipo de análise está no fato de que o uso de zeólitas como aditivo de MAM é baseado na liberação de vapor de água quando as zeólitas são aquecidas, ou seja, não se prevê que ocorra redução permanente da viscosidade do LA, mas uma redução momentânea da mesma. Portanto, existe um consenso que os métodos tradicionais para determinação das TUC não são representativos

quando houver aditivos de MAM presentes (D'ANGELO *et al.*, 2008; Vidal *et al.*, 2013).

Para avaliar o efeito da redução das viscosidades, foi necessário realizar um ensaio de viscosidade em função do tempo (Figura 39) sob uma temperatura constante de 120 °C, na tentativa de se observar o efeito pontual da evolução da água no processo em relação à redução da viscosidade. O resultado mostra que para o LA não há variação significativa de viscosidade a temperatura constante, mas, para a amostra LA-ZFA, há uma redução da viscosidade nos primeiros 20 minutos. O efeito de redução da viscosidade no início do ensaio está associado com a liberação de vapor de água pela zeólita, que promove a microespumação do LA (WOSZUK & FRANUS, 2017). Este fato indica que a liberação de água reduz a viscosidade naquele momento e, conseqüentemente, melhora a trabalhabilidade do LA, permitindo assim a redução das temperaturas de processamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.3 Parâmetros reológicos obtidos em reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

As amostras de LA puro e modificado foram analisadas em relação ao módulo complexo ( $G^*$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ), grau de desempenho (*Performance Grade-PG*) e ensaio de tensão e recuperação múltipla (*multy stress creep and recovery-MSCR*). Através da construção de curvas mestras, foram obtidos o módulo complexo ( $G^*$ ), associado com a rigidez do LA, e o ângulo de fase ( $\delta$ ), relacionado com o comportamento elástico do LA. A curva mestra foi



construída utilizando resultados de varredura de frequência, em diferentes temperaturas, que são superpostas em relação a uma temperatura de referência. As curvas mestras podem ser interpretadas considerando que baixos valores de frequência estão vinculados a alta temperatura e altos valores de frequência estão vinculados a baixa temperatura. O ensaio de varredura de frequência analisa o comportamento dos parâmetros reológicos sob um *stress* constante em diferentes frequências e temperaturas.

#### 4.2.3.1 *Ensaio de varredura de frequência.*

##### 4.2.3.1.1 LA modificado por zeólita.

A varredura de frequência realizada para as amostras de LA e LA modificado com zeólita ZFA tem o intuito de verificar se há mudança significativa no comportamento reológico do LA na presença da zeólita. As Figuras 40 e 41 mostram os gráficos de varredura de frequência. Os parâmetros analisados das amostras LA e LA-ZFA foram  $G^*$  e  $\delta$ .

O gráfico da Figura 39 pode ser interpretado considerando que nas curvas mestras: altos valores de frequência estão vinculados a baixas temperaturas e baixos valores de frequência estão vinculados a altas temperaturas. Dessa forma, pode-se dizer que os valores de  $G^*$  diminuem com o aumento da temperatura. Observa-se que a adição de 1% m/m da zeólita ZFA não altera significativamente esse parâmetro reológico. A redução do  $G^*$  com o aumento da temperatura é um efeito esperado, pois o LA se torna mais fluido. A Figura 40 mostra o aumento do ângulo de fase em temperaturas mais altas, indicando um aumento da componente viscosa do LA. O ângulo de fase ( $\delta$ ) foi reduzido consideravelmente após a adição de 1% de ZFA, indicando um aumento na elasticidade pela presença da amostra LA-ZFA.

Figura 40 -Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras LA e LA-ZFA.

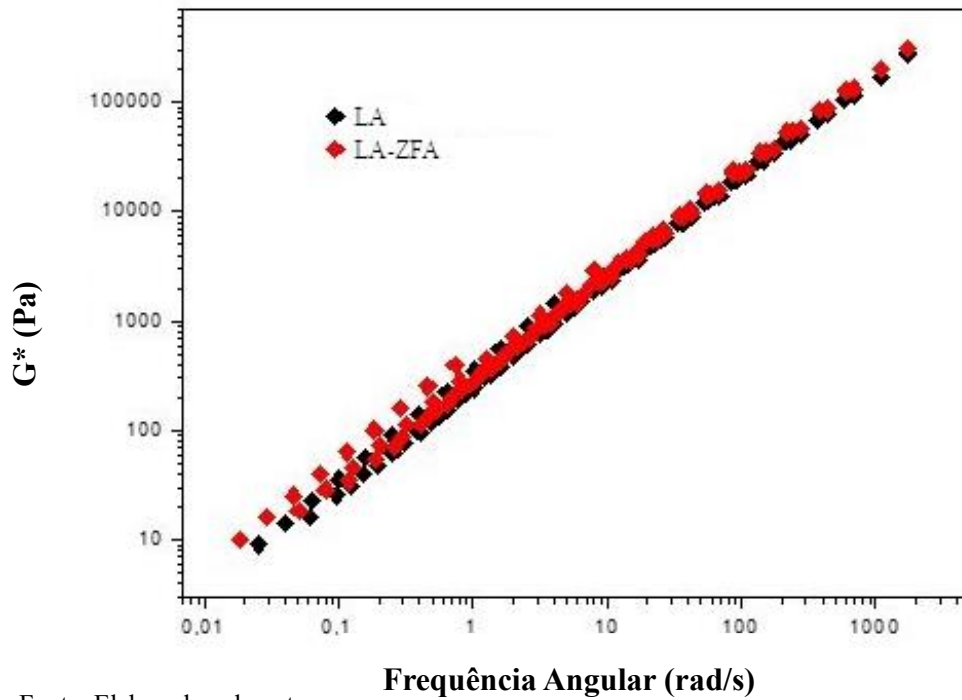
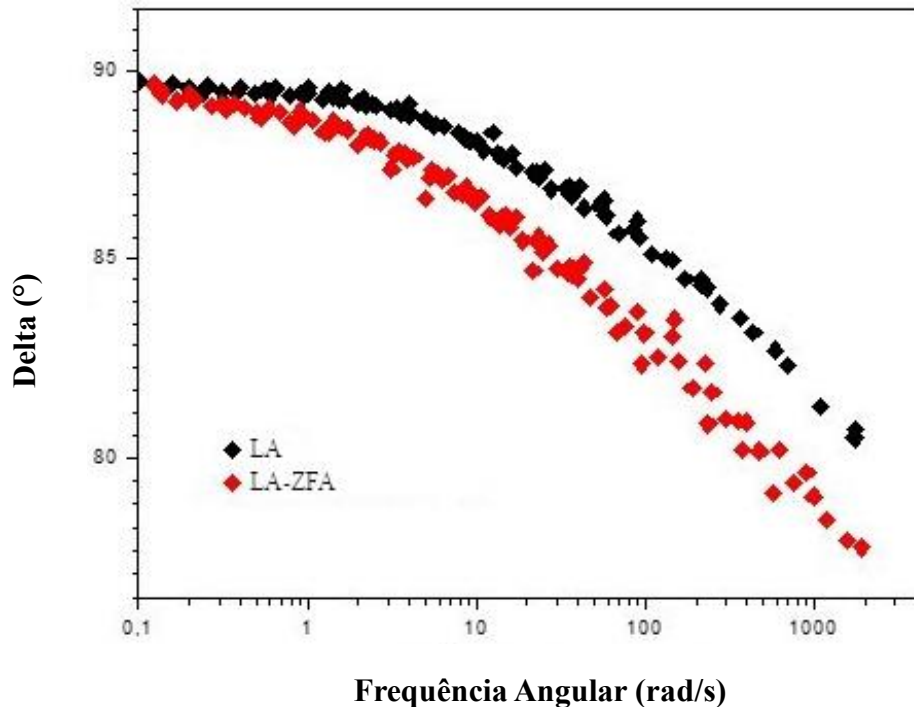
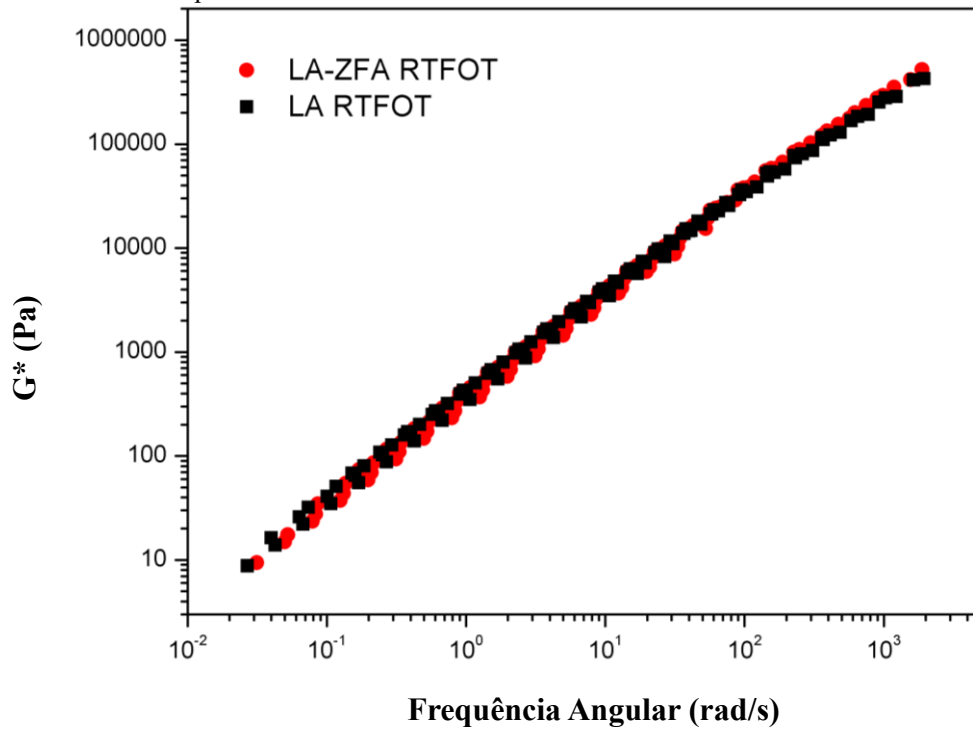


Figura 41 - Gráfico de ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.



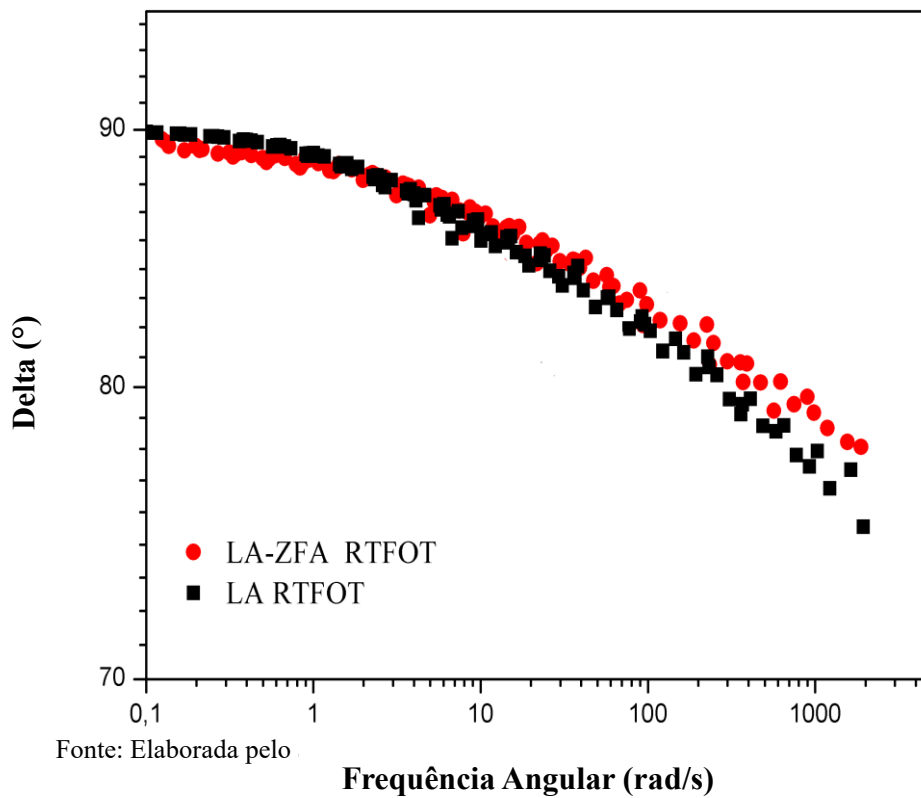
As figuras 42 e 43 mostram os gráficos de ângulo de fase e módulo complexo das amostras LA e LA-ZFA antes e após o envelhecimento por RTFOT.

Figura 42 - Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43 - Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA-ZFA.

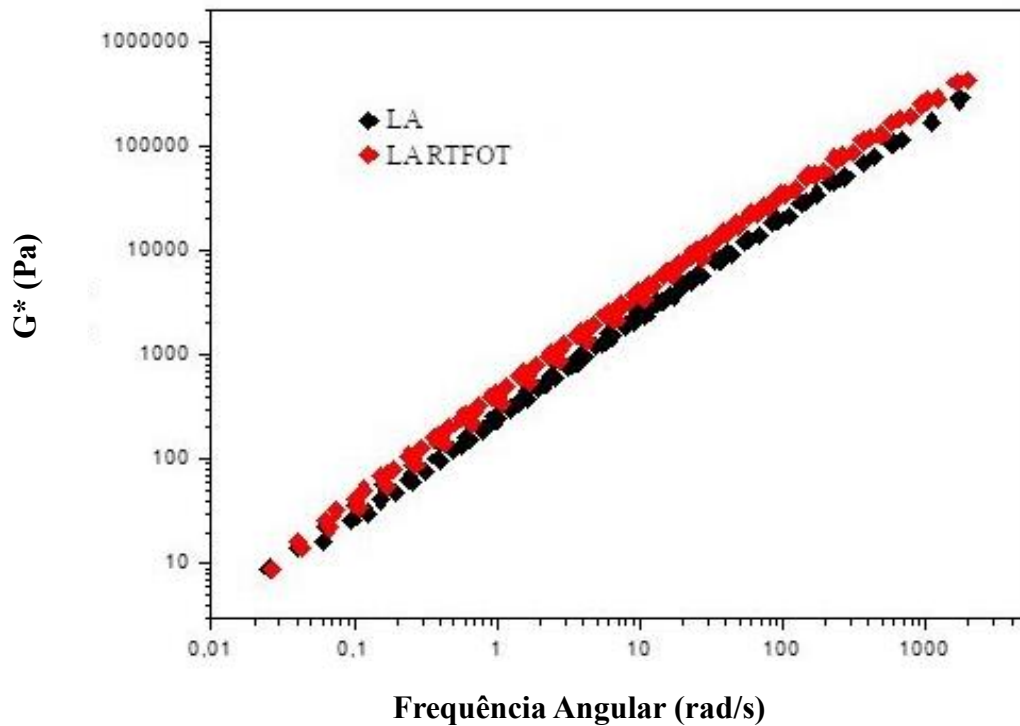


Fonte: Elaborada pelo

Após o envelhecimento por RTFOT, o  $G^*$  das amostras LA RTFOT E LA-ZFA RTFOT apresentam valores similares, indicando que são afetadas, quanto ao  $G^*$ , da mesma forma. Os valores de  $\delta$ , para essas amostras, ficam mais próximos se comparados com os resultados antes do envelhecimento, ou seja, a diferença de  $\delta$  entre as amostras LA-ZFA e LA diminuem após RTFOT, pois o  $\delta$  da amostra LA RTFOT reduz mais em comparação com a amostra LA-ZFA RTFOT.

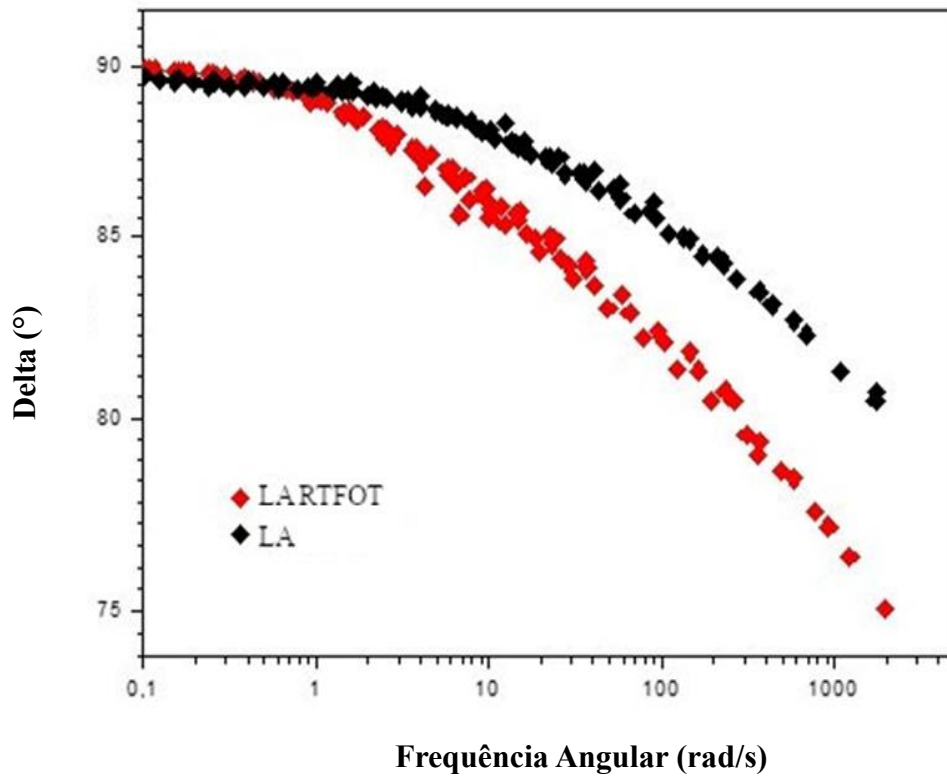
Com intuito de elucidar os efeitos do envelhecimento, os resultados de  $G^*$  e  $\delta$  das amostras de LA e LA-ZFA foram comparadas com seus equivalentes envelhecidos, Figuras 44 a 47.

Figura 44 - Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA RTFOT.



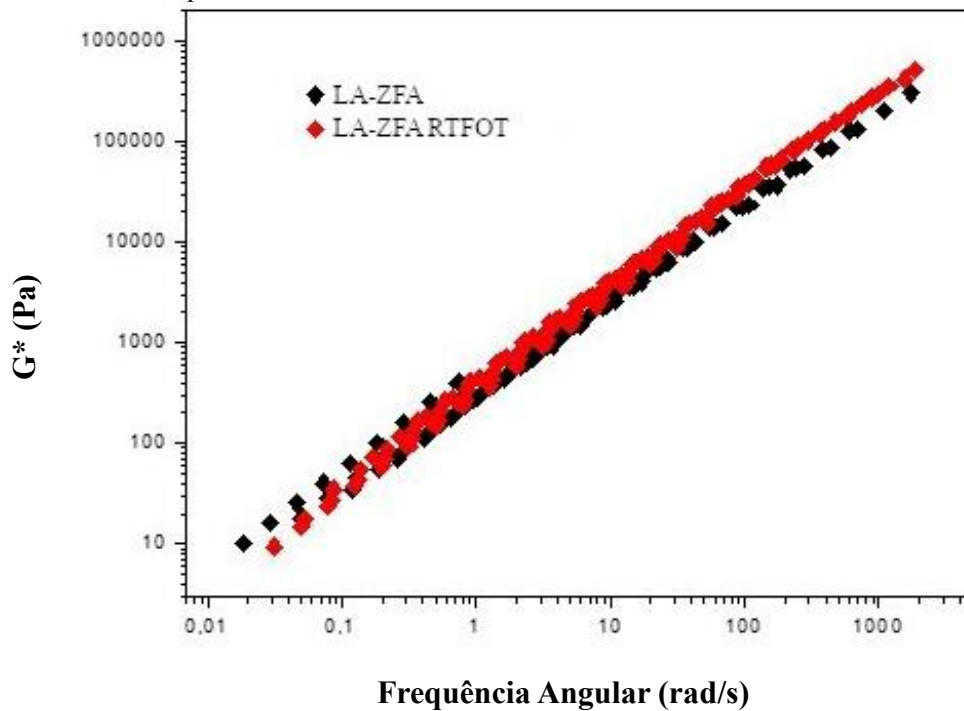
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 - Gráfico de ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA e LA RTFOT.



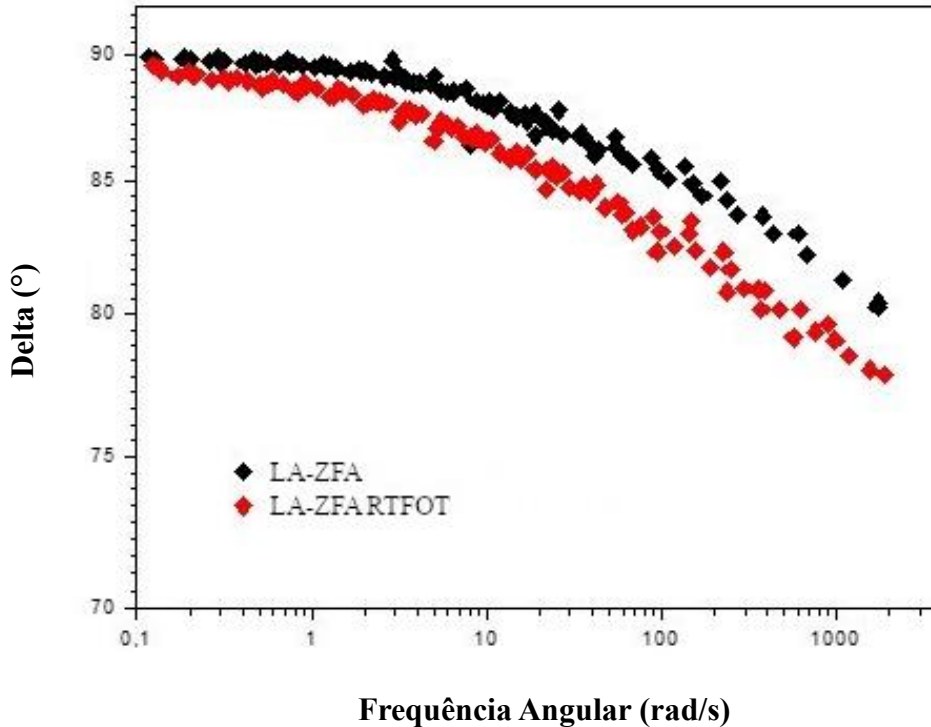
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46 - Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA-ZFA e LA-ZFA RTFOT.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 - Gráfico de ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA-ZFA e LA-ZFA RTFOT.



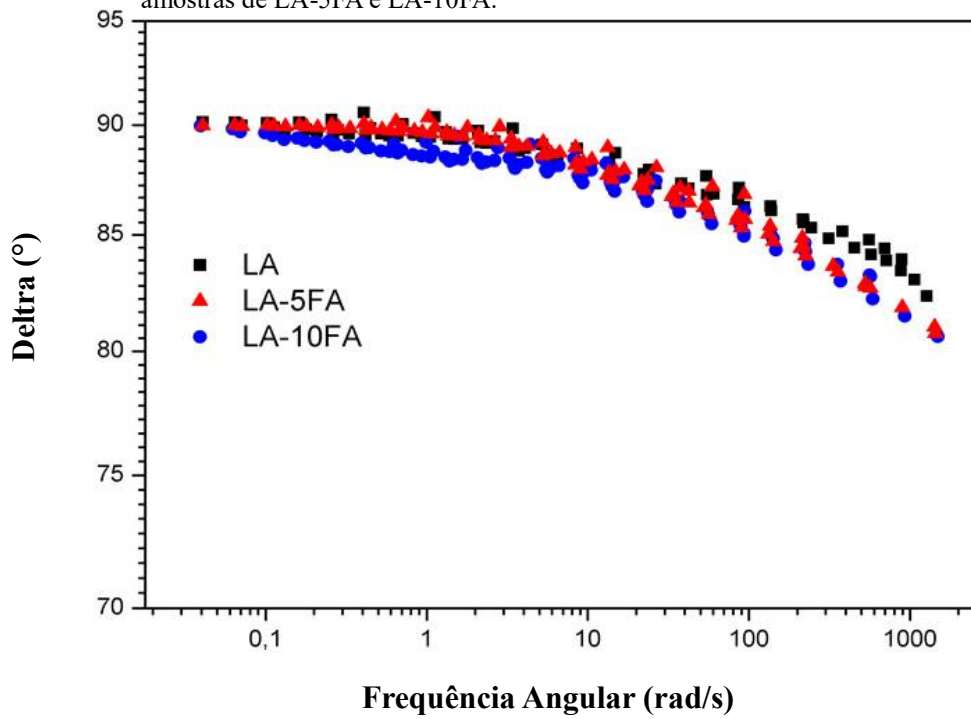
Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras de LA e LA-RTFOT (figuras 45 e 46) apresentaram aumento no  $G^*$  e redução do  $\delta$  após o envelhecimento, enquanto as amostras LA-ZFA e LA-ZFA RTFOT (figuras 47 e 48) não sofreram alteração significativa no  $G^*$ , embora tenha ocorrido redução nos valores de  $\delta$ . Os resultados mostram que, após o envelhecimento, houve um aumento na componente elástica de ambas as amostras LA e LA-ZFA, sendo esse aumento mais acentuado na primeira, corroborando a aproximação dos valores de  $\delta$  observados na Figura 44.

#### 4.2.3.1.2 LA modificado por cinzas volantes.

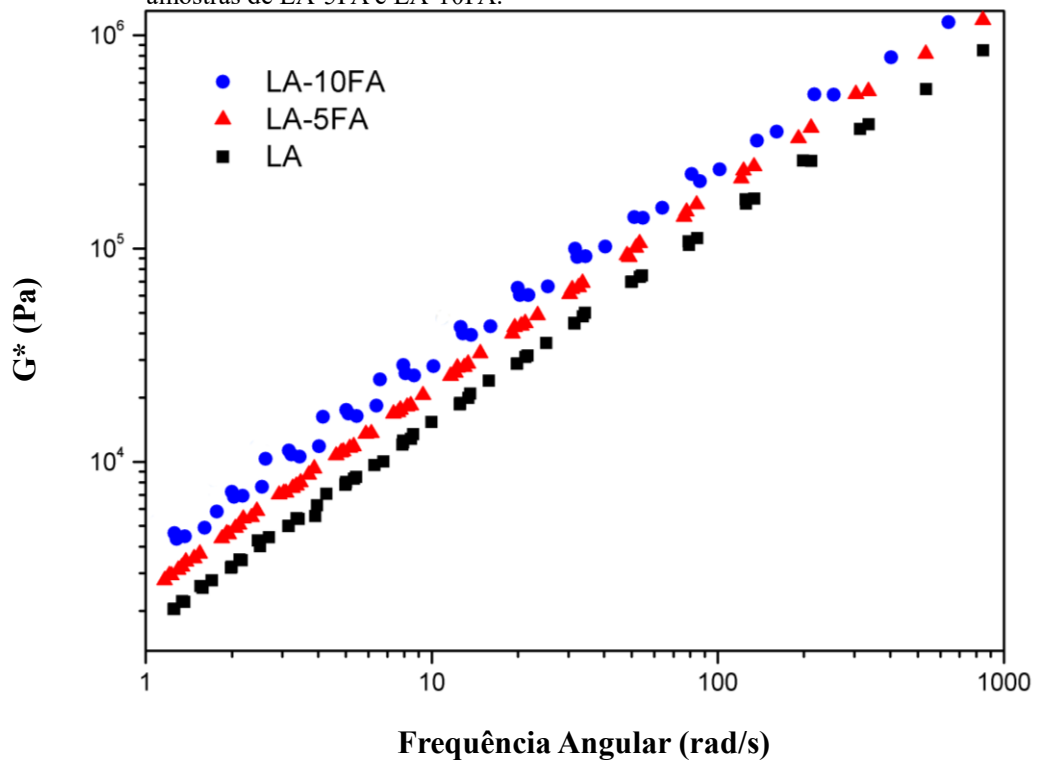
As amostras de LA modificado com cinzas também foram analisadas em relação a seus parâmetros reológicos. Para tal, o LA foi modificado com 5 e 10% para se observar o efeito da concentração nas propriedades reológicas do LA. As Figuras 48 e 49 mostram os gráficos de  $G^*$  e  $\delta$  das amostras LA, LA-5FA e LA-10FA.

Figura 48 - Gráfico de ângulo de fase ( $\delta$ ) em função da frequência para as amostras de LA-5FA e LA-10FA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 49 - Gráfico de módulo complexo ( $G^*$ ) em função da frequência para as amostras de LA-5FA e LA-10FA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos mostram que a adição de 5% e 10% de cinza ao LA provoca um aumento do  $G^*$ , o que indica um aumento da rigidez do LA. O aumento é maior para a amostra modificada com 10% de cinza (LA-10FA). Os resultados de  $\delta$  são menos evidentes do que os de  $G^*$ , mas é possível observar uma leve redução no valor de  $\delta$  nas amostras modificadas com as cinzas. Maiores quantidades de cinzas promovem maior aumento do  $G^*$  e redução do  $\delta$ , indicando que as cinzas, assim como outros materiais inorgânicos, tendem a aumentar a resistência do LA à deformação (FARIAS *et al.*, 2016).

#### 4.2.3.2 Determinação do grau de desempenho – performance grade (PG).

O ensaio para determinação do PG determina a temperatura máxima a qual o LA pode ser submetido sem modificar suas propriedades reológicas. O ensaio foi realizado com as amostras de LA contendo zeólita (LA-ZFA) e com as amostras de LA modificado com cinzas (LA-5FA e LA-10FA). A temperatura do PG é determinada antes e após o envelhecimento por RTFOT. O parâmetro utilizado para determinar o PG é o resultado da razão entre o módulo complexo e o seno do ângulo de fase (Equação 12)

$$\frac{G^*}{\text{Sen } \delta} \quad (12)$$

Para determinar a temperatura de PG, o resultado da equação 12 deve ser comparado com os parâmetros abaixo:

- Antes do RTFOT: A temperatura na qual a razão  $G^*/\text{sen}\delta$  é o mais próximo do limite superior a 1kPa, em uma frequência constante de 10 rad/s;
- Após RTFOT: A temperatura na qual a razão  $G^*/\text{sen}\delta$  é o mais próximo do limite superior a 2,2kPa, em uma frequência constante de 10 rad/s.

A Tabela 14 mostra as temperaturas de PG das amostras de LA puro, modificado com zeólita e com diferentes teores de cinza.



Tabela 14 - Valores de PG, antes e após RTFOT, para as amostras LA, LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.

Amostras	Antes do RTFOT		Após o RTFOT	
	G*/sen $\delta$ (kPa)	PG (°C)	G*/sen $\delta$ (kPa)	PG (°C)
LA	1,09	58	2,34	58
LA-ZFA	1,19	58	2,43	58
LA-5FA	1,12	58	2,29	58
LA-10FA	1,14	58	2,39	58

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as amostras apresentaram o mesmo valor de PG, antes e após RTFOT, ou seja, a modificação do LA pelos aditivos não altera o PG das amostras. Os resultados mostram que antes e após RTFOT a temperatura limite na qual é possível garantir as propriedades reológicas do LA é de 58 °C para todas as amostras.

#### 4.2.3.3 Ensaio de tensão e recuperação - Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR).

O ensaio de MSCR foi utilizado para determinar a resistência do LA à deformação permanente. O ensaio foi realizado na temperatura de PG, e classifica a amostra de LA quanto a sua resistência à deformação em diferentes intensidades de tráfego. O parâmetro utilizado para essa classificação foi a compliância não recuperável (Jnr). O ensaio consistiu em aplicar uma tensão constante na amostra de LA (1s) e deixar a amostra em repouso por um período de 9s. Nesse repouso, o LA por ser viscoelástico recupera uma parte da deformação sofrida pela tensão. A parte recuperada é considerada a compliância recuperável (R) e a parte não recuperada é a compliância não recuperável (Jnr). O ensaio foi realizado em duas diferentes tensões (100 Pa e 3200 Pa), sendo a tensão de 3200 Pa utilizada para a classificação das amostras. A classificação do LA é determinada na temperatura de PG após RTFOT, mas as amostras foram ensaiadas em diferentes temperaturas. Esse resultado classifica as amostras de LA puro e modificado quanto ao nível de tráfego que o LA pode suportar, e permite avaliar a possibilidade de aplicação em temperaturas diferentes da PG. A Tabela 15 mostra os resultados de MSCR das amostras LA, LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.

Tabela 15 - Tabela de classificação por MSCR das amostras LA, LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA.

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Jnr (3200)</b>	<b>Classificação</b>
<b>LA</b>	52	0,502	E
	58(PG)	1,523	H
	64	3,934	S
	70	8,856	-
	76	18,655	-
<b>LA-ZFA</b>	52	0,673	V
	58(PG)	1,950	H
	64	4,919	-
	70	11,738	-
	76	25,356	-
<b>LA-5FA</b>	52	0,473	E
	58(PG)	1,426	H
	64	3,219	S
	70	7,255	-
	76	15,139	-
<b>LA-10FA</b>	52	0,373	E
	58(PG)	1,016	V
	64	2,514	S
	70	6,326	-
	76	15,145	-

Fonte: Elaborada pelo autor.

Todas as amostras, com exceção da LA-10FA, apresentaram valores de Jnr (3200) superiores a 2 kPa, na temperatura de PG, o que as classifica como *Heavy* (H). A amostra LA-10FA apresentou, na mesma temperatura, valores de Jnr (3200) superiores a 1 kPa, sendo classificada como *Very Heavy* (V), classificação determinada pela norma ASTM 7405-15. Os resultados confirmam a aplicação da amostra de LA modificado em ambientes de trânsito pesado e muito pesado, quando a temperatura de serviço não ultrapassa o valor de PG. Análises do ensaio MSCR foram realizados em temperaturas diferentes da PG, com o intuito de avaliar a temperatura na qual os LA modificados podem ser aplicados com tráfego mais intenso. A amostra que apresentou menor valor de Jnr foi a amostra LA-10FA, sendo classificada nas temperaturas de 64 e 52 °C como: *standard* (S) e *extreme heavy* (E), respectivamente. A classificação da amostra LA-5FA foi igual à classificação da amostra LA: *standard* (S) e *extreme heavy* (E), para as temperaturas de 64 e 52 °C, respectivamente. O pior desempenho nessa análise foi da amostra LA-ZFA, que apresentou classificação *very heavy* (V) para a temperatura de 52 °C e não foi classificada na temperatura de 64 °C. O resultado obtido pode

ter relação com a quantidade de material adicionado ao LA, pois o LA foi modificado com 1% de LA-ZFA, 5% de FA (LA-5FA) e 10% de FA (LA-10FA). Os resultados mostram que quanto maior a quantidade de aditivo, seja cinza ou zeólita, menor é o valor de Jnr.

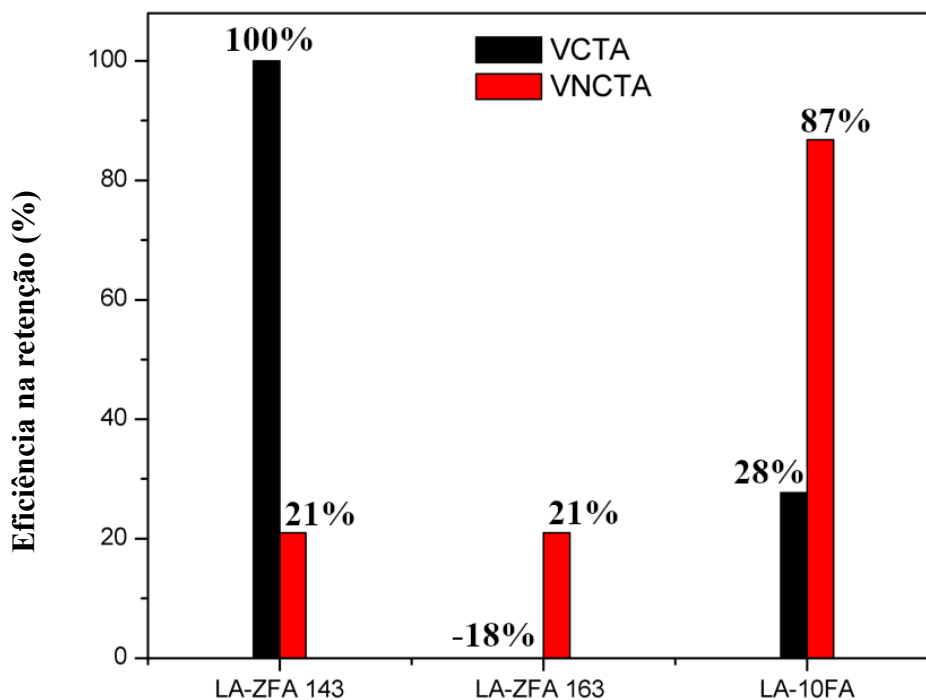
#### **4.2.4 Ensaios ambientais preliminares.**

##### *4.2.4.1 Efeito da presença das cinzas e zeólitas na retenção de voláteis.*

As cinzas são formadas em grande parte por material inorgânico, deste modo, é previsto que a presença das cinzas no ligante tenha propriedades para promover a retenção de voláteis. Com intuito de analisar essa propriedade foi realizado ensaio de análise por volatilização térmica (*Thermal Volatilization Analysis - TVA*). Nesse procedimento são separados os voláteis condensáveis à temperatura ambiente (VCTA) dos voláteis não condensáveis a temperatura ambiente (VNCTA). Os primeiros são compostos orgânicos mais pesados, que possuem maior ponto de ebulição e, em consequência, condensáveis a temperaturas próximas à temperatura ambiente. Os VNCTA são compostos mais leves, com menor temperatura de ebulição, o que impede que os mesmos sejam condensados em temperatura próxima a ambiente. A quantificação e identificação dos compostos orgânicos voláteis (COV), liberados pelo aquecimento do LA no interior de um recipiente próprio para análise por *headspace* e coletados por uma fibra própria para esse tipo de análise, foi realizado por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama e detector de captura de elétrons (*Gas Chromatography with Flame Ionization Detector and Electron Capture Detector – GC-FID-ECD*).

A Figura 50 mostra o gráfico de porcentagem de retenção de VCTA e VNCTA das amostras LA-10FA e LA-ZFA ensaiadas a 163 °C, e da amostra LA-ZFA ensaiada a 143 °C. Os resultados mostram uma redução considerável na quantidade de voláteis emitidos pela amostra LA-10FA, dos quais, se considerarmos a amostra LA como máximo de voláteis liberados, a adição de 10% de cinza no LA reduziu em 28% a emissão de VCTA e em 87% de VNCTA. Esse resultado pode ser explicado pela presença das cenoesferas, que podem agir como uma barreira, dificultando a saída dos voláteis da matriz do LA e, consequentemente, reduzindo o volume de emissões.

Figura 50 - Eficiência de retenção dos voláteis das amostras por análise de TVA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise de TVA das amostras de LA modificado com a zeólita ZFA foi realizada em duas temperaturas, uma simulando um processamento por MAM (143°C) e outra simulando um processamento por MAQ (163°C). A amostra de LA-ZFA ensaiada à 143°C apresenta, em comparação com LA, uma retenção de 100% dos VCTA e 21% dos VNCTA, enquanto a amostra ensaiada à 163°C apresentou uma retenção de VNCTA de 21%. Houve um aumento nas emissões do VCTA em 18%, em comparação com o LA. O aumento de 100% na retenção de VCTA e de 21% de VNCTA na amostra ensaiada a 143°C pode estar associada com a redução na temperatura, que influencia diretamente a quantidade de voláteis emitidos. A amostra ensaiada a 163°C apresenta uma redução esperada na emissão de VNCTA (21%), mas quanto ao VCTA, o resultado diverge do esperado, pois houve um aumento na quantidade de VCTA. Uma justificativa para o fenômeno é que, nessa temperatura, parte da água presente nas zeólitas consegue romper a barreira de LA e ser liberada pela amostra na forma de vapor, aumentando a quantidade de VCTA medidos.

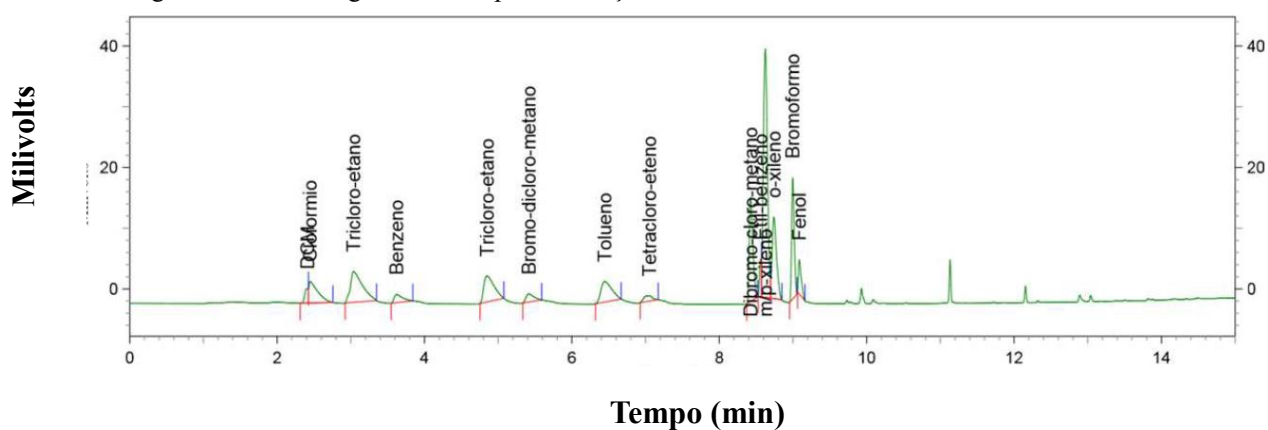
A maior retenção é da amostra LA-10FA, que reduz em 87% dos VNCTA e 28% dos VCTA, enquanto na mesma temperatura (163 °C) a amostra LA-ZFA emite 18% mais VCTA e 21% menos de VNCTA. Nessa temperatura, o fator predominante é a barreira fornecida pelos 10% de cinza presente na amostra de LA-10FA em comparação com 1% da zeólita ZFA na amostra LA-ZFA. A morfologia das cinzas apresenta cenoesferas que são maiores que os

cristais da zeólita A, ou seja, conseguem formar uma barreira mais eficiente (KUTCHKO & KIM, 2006). A análise da amostra de LA-ZFA em temperaturas mais baixas mostram uma redução de 100% dos VCTA e 21% de VNCTA, indicando que a usinagem do LA em temperaturas mais baixas reduz a emissão de voláteis (AUTELITANO *et al.*, 2017; D'ANGELO *et al.*, 2008; MOHD HASAN *et al.*, 2013).

#### 4.2.4.1.1 Análise e quantificação dos COV por GC-FID-ECD do LA modificado com cinza.

A identificação e quantificação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos pelo LA no processo de usinagem foi feita através da cromatografia gasosa (CG), utilizando detectores de ionização em chama e captura de elétrons. O ensaio de identificação dos COVs obedeceu aos critérios de extração e quantificação utilizando GC-FID-ECD (ALVES *et al.*, 2006). Nesse ensaio, somente as amostras de LA puro e modificado com diferentes porcentagens de cinza foram analisadas. Os COVs foram quantificados e identificados utilizando uma série de padrões, que foram analisados pelo cromatógrafo. A Figura 51 mostra cromatograma dos COVs detectados.

Figura 51 - Cromatograma do tempo de retenção dos COVs detectados

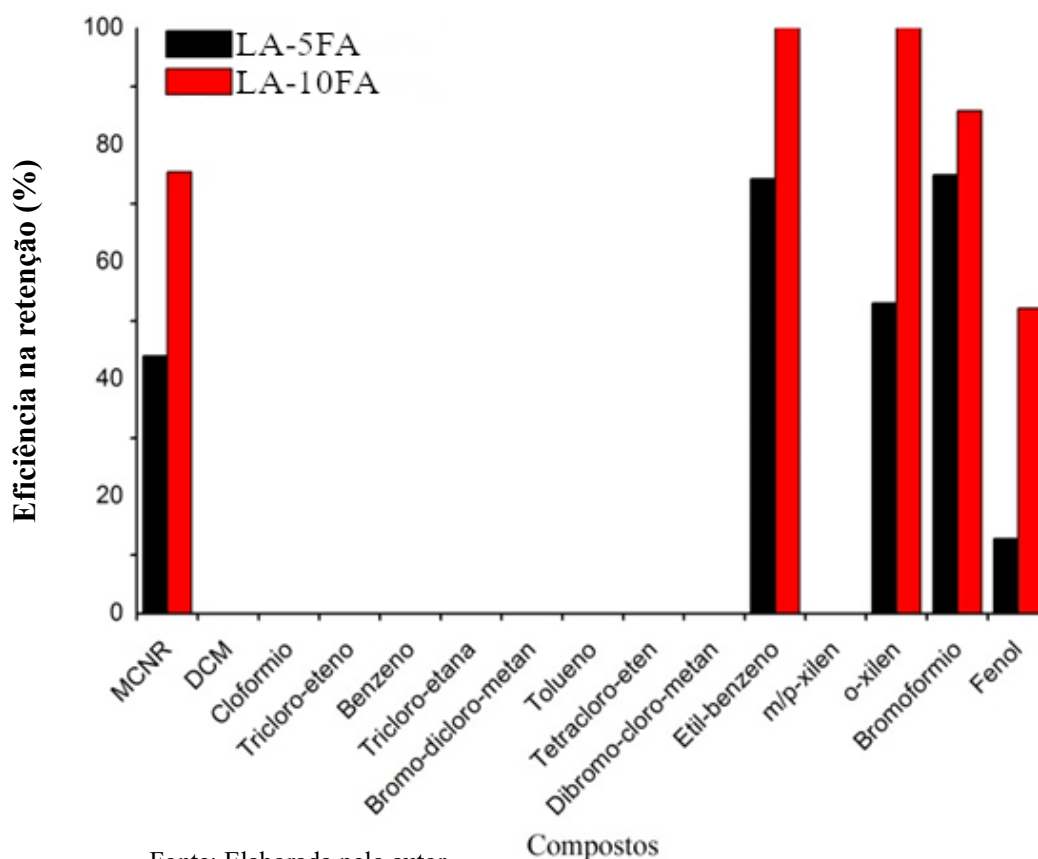


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 52 mostra que nas amostras de LA puro e modificado somente foram detectados os COVs: Etil-benzeno (E); o-xileno; (o-X); Bromofórmio (BF) e Fenol (Fe). Foi observado também uma “mistura complexa não resolvida (MCNR)”. A MCNR descreve o aumento na linha de base observado quando há substâncias relacionadas ao petróleo usando cromatografia gasosa (OLIVEIRA, 2016). O gráfico mostra ainda os principais COVs e as porcentagens de retenção de cada um. As colunas vazias significam COVs que não foram detectados pelo ensaio cromatográfico.

Os resultados comparam a redução na quantidade de COVs detectados em relação ao LA não modificado e o ligante modificado com cinza. É possível observar que quanto maior a quantidade de cinzas adicionadas ao LA maior a retenção dos COVs. Os resultados obtidos são importantes, pois um dos maiores problemas na saúde ocupacional na área de pavimentação é a quantidade de COVs a qual o trabalhador é exposto em campo.

Figura 52 - Eficiência de retenção de COVs das amostras de LA-5FA e LA-10FA.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tabela 16 traz as porcentagens de retenção dos COVs detectados pelo ensaio de GC-FID-ECD e da MCNR. A adição de FA promove uma redução significativa na emissão total de COVs, mas a adição de 10% de FA (LA-10FA) inibe completamente a emissão de Etil-benzeno e O-xileno, ou seja, é mais eficiente do ponto de vista ambiental utilizar quantidades maiores de cinzas como aditivo para retenção de voláteis.

Tabela 16 - Quantidade de retenção de COVs pelas amostras LA-5FA e LA10FA.

COV	Amostras	
	LA-5FA (%)	LA-10FA (%)
Etil-Benzeno	74	100
O-xileno	53	100
Bromofórmio	79,9	75,8
Fenol	12,7	52,1
MCNR	45	75

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.5 Ensaios mecânicos.

A amostra de LA-ZFA foi submetida ao ensaio de adesividade por ABS, com intuito de medir a força de ligação entre o LA e o agregado (LUCAS JUNIOR, 2018). Além disso, foram realizados ensaios de resistência a tração por compressão diametral (RT), módulo de resiliência (MR) e *creep* dinâmico (*dynamic creep - DC*).

No ensaio de BBS foi utilizado o sistema de *pull out*, no qual foi analisada a força necessária para romper a película de LA presa ao agregado. Nesse ensaio foi utilizado a amostra de LA-ZFA pura.

Nos ensaios de RT, MR e DC foram utilizados corpos de prova (CP), que foram preparados adicionando 0,3% de zeólita ZFA no processo de usinagem e compactação, e um CP de controle, preparado somente com LA. Para analisar o uso da zeólita como aditivo de mistura morna preparou-se duas amostras CP-LA e CP-LA-ZFA, a primeira misturada e compactada em temperaturas de MAQ e a segunda compactada e misturada em temperatura de MAM. As temperaturas utilizadas, no preparo de ambos os CP, podem ser encontradas na Tabela 6 (item 3.2.7.1. – Confecção dos corpos de prova.)

A Tabela 17 mostra os resultados de ABS, RT, MR e DC para as amostras CP-LA e CP-LA-ZFA.

Tabela 17 - Resultados dos ensaios mecânicos das amostras CP-LA e CP-LA-ZFA.

Amostras	MR (MPa)	MR desvio padrão	RT (MPa)	RT desvio padrão	DC ( <i>flow number</i> )	BBS (MPa)
CP-LA	5228	450	1,53	0,1	41	2,85
CP-LA-ZFA	4945	335	1.46	0,02	44	2,56

Fonte: Elaborada pelo autor.

A amostra de CP-LA-ZFA apresenta valores de RT em conformidade com o padrão exigido pela norma DNIT-ES 031/2006, que estipula valor mínimo de RT igual a 0,65 MPa. Os valores de MR são, considerando o desvio padrão de cada amostra, praticamente iguais. O ensaio de *creep* dinâmico apresentou valores abaixo do esperado para uma mistura asfáltica, mas esse valor baixo é encontrado em ambas as amostras, indicando que esse comprometimento não é devido ao aditivo.

O ensaio de BBS apresentou valores altos para ambas as amostras, quando comparados com referências da literatura que é de 1,818 Mpa (MORAES *et al.*, 2017). No entanto, a adição de 1% de zeólita reduz a força de ligação entre o LA e a placa de agregado em aproximadamente 10%. Esse é um dos problemas recorrentes em MAM, que, em função da redução na temperatura de usinagem, pode deixar resquícios de água não evaporada entre a interface ligante-agregado (YANG *et al.*, 2018). Portanto, soluções precisam ser consideradas quando a adesividade é prejudicada.

Os resultados dos ensaios com os CPs se mostraram semelhantes, indicando que as amostras apresentam resultados de resistência mecânica muito próximas. Esse resultado reforça o uso da zeólita sintetizada (ZFA) como aditivo de MAM, levando em conta que os CPs preparados com a adição de 0,3% de zeólita sintetizada tiveram as temperaturas de processamento (usinagem, compactação, aquecimento do agregado e aquecimento do LA) reduzidas em 20°C, fortalecendo a viabilidade do aditivo para melhorar a trabalhabilidade do LA em temperaturas mais baixas do que as convencionais.



## 5 CONCLUSÃO

### 5.1 Quanto à síntese das zeólitas.

Zeólita do tipo A com elevado grau de pureza foram sintetizadas com sucesso a partir das cinzas volantes. A rota sintética de melhor resultado utilizou uma combinação dos tratamentos magnético e ácido (procedimento III), que permitiu reduzir a quantidade de óxido de ferro em 50%, confirmando a eficácia desse procedimento na obtenção de zeólitas a partir de cinzas volantes.

Todas as zeólitas sintetizadas de acordo com o procedimento III (tratamentos magnético e ácido) apresentaram a fase cristalina LTA A, que foi confirmada pela morfologia cúbica do cristal e pelo espectro FTIR (*finger print* na região de 400 a 700  $\text{cm}^{-1}$ ). O cristal apresenta um sistema (isoterma do tipo I-a) de ultramicroporos e um poro principal com largura de 11 Å, condizente com a cavidade  $\alpha$  dos cristais de zeólita A. A análise térmica (TG e DSC) mostrou os eventos relacionados a volatilização da perda de água retida nos poros internos, além da evolução da água relacionada aos complexos aquosos formados no interior da zeólita, resultando em uma perda de 17% (m/m) de água. O evento que possibilita a liberação de água é o mecanismo que leva à microespumação do ligante asfáltico, que é uma das técnicas utilizadas no preparo de MAM.

### 5.2 Quanto às propriedades empíricas e reológicas dos ligantes modificados com cinzas volantes e zeólitas.

Os ligantes modificados com cinzas e zeólitas apresentaram uma boa homogeneidade, sem separação de fases entre os aditivos e o LA, com resultados dos ensaios empíricos em conformidade com os padrões exigidos pela norma. Os aditivos provocaram o aumento da viscosidade do LA, sendo esse efeito mais pronunciado com a adição das cinzas puras, pois a zeólita provoca uma redução na viscosidade em função da liberação da água na forma de vapor.

Tratando-se da reologia, foi observado que a modificação do LA pela zeólita (ZFA) não altera o módulo complexo ( $G^*$ ), mas reduz o ângulo de fase ( $\delta$ ) da amostra de LA, enquanto que a modificação com 5 e 10% de FA causa aumento do módulo complexo ( $G^*$ ) e redução do ângulo de fase ( $\delta$ ). Esse efeito é mais pronunciado com adição de maiores quantidade de FA. A temperatura do grau de desempenho (PG) de todas as amostras foram de 58 °C e foram

classificadas pelo ensaio de MSCR como apropriadas para serem aplicadas em pavimento com volume de tráfego pesado e muito pesado (LA-10FA).

### **5.3 Quanto ao potencial da zeólita sintetizada (ZFA) como aditivo para a produção de misturas asfálticas mornas.**

O efeito da presença da zeólita adicionada ao LA foi observado através de ensaio programado no viscosímetro Brookfield, medindo-se a viscosidade do LA em relação ao tempo. O ensaio mostrou que ocorre uma redução da viscosidade com o tempo até que seja atingido um “patamar”. Esse fenômeno foi associado a liberação de água pelos cristais zeolíticos dispersos na amostra de LA, que provoca o intumescimento do ligante, reduz a sua viscosidade e, conseqüentemente, melhora a sua trabalhabilidade.

As propriedades mecânicas realizadas nos corpos de prova (CPs) preparados sem adição da zeólita e com adição de 0,3% m/m de zeólita, foram semelhantes. Considerando que os CPs com adição da zeólita foram usinados e compactados em temperatura 20 °C mais baixa em relação aos CPs não modificados, pode-se afirmar que é promissora a utilização da zeólita sintetizada para reduzir as temperaturas de usinagem e compactação, sem prejuízo das propriedades mecânicas do asfalto.

### **5.4 Quanto ao potencial da cinza volante (FA) e da zeólita sintetizada (ZFA) como aditivos redutores das emissões de voláteis.**

A presença das cinzas mostrou-se promissora como aditivo para a retenção de voláteis por aquecimento do ligante, com destaque para a amostra LA-10FA, que reduziu em 28% a emissão de voláteis condensáveis a temperatura ambiente (VCTA) e em 87% a emissão de voláteis não condensáveis a temperatura ambiente (VNCTA). A análise de voláteis orgânicos (VOCs) identificados e quantificados por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama e detector de captura de elétrons (GC-FID-ECD) mostrou redução importante de voláteis como, etil-benzeno e o-xileno, com retenção de 100% das suas emissões. Esses resultados mostram que as cinzas volantes, que já se mostram úteis como aditivos para uso em pavimentos asfálticos, também têm a propriedade de reduzir as emissões poluentes durante as etapas de aquecimento requeridas para processamento do ligante na pavimentação.

As amostras LA-ZFA, LA-5FA e LA-10FA, testadas por análise térmica por volatilização (TVA), apresentaram redução da quantidade de voláteis emitidos na temperatura

do ensaio de RTFOT, que simula o processo de usinagem. A amostra LA-ZFA, por ser um aditivo proposto para MAM, foi testada nas temperaturas de 143 °C e 163 °C. Na temperatura de 143 °C, apresentou uma retenção de 100% dos VCTA e uma redução de 21% no VNCTA. Na temperatura de 163 °C, mostrou uma retenção de 21% de VNCTA, porém, um aumento na emissão de VCTA em 18%, provavelmente em função da liberação de vapor de água pela amostra.

### **5.5 Sugestões para trabalhos futuros**

- 1) Avaliar a aplicação do método de síntese, na preparação de outras fases zeolíticas.
- 2) Realizar estudos com as frações magnéticas da cinza volante, podendo aplicá-las na síntese de zeólitas com características magnéticas.
- 3) Avaliar o potencial das cinzas volantes funcionalizadas para retenção de voláteis por ocasião de aquecimento do ligante.
- 4) Avaliar o uso de promotores da adesividade para reduzir danos por umidade em amostras produzidas a temperaturas de misturas mornas

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO TP 91-11**: determining asphalt binder bond strength by means of the binder bond strength (BBS) test. Washington: AASHTO, 2011. 11p. Disponível em: [https://www.techstreet.com/standards/aashto-tp-91-11-2013?product\\_id=1841693](https://www.techstreet.com/standards/aashto-tp-91-11-2013?product_id=1841693). Acesso em: 23 ago. 2017.
- ABBAS, Ala; MASAD, Eyad; PAPAGIANNAKIS, Tom; HARMAN, Tom. Micromechanical modeling of the viscoelastic behavior of asphalt mixtures using the discrete-element method. **International Journal of Geomechanics**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 131–139, 2007. DOI:10.1061/(ASCE)1532-3641(2007)7:2(131). Disponível em: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1532-3641\(2007\)7:2\(131\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1532-3641(2007)7:2(131)). Acesso em: 25 ago. 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR:15897-11**: misturas asfálticas a quente: preparação de corpos-de-prova com compactador giratório Superpave. [s. l.]: ABNT, 2010, 7p. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=80908>. Acesso em: 31 out. 2019.
- AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 327–363, 2010. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>. Acesso em: 25 ago. 2017.
- ALDAHRI, Tahani; BEHIN, Jamshid; KAZEMIAN, Hossein; ROHANI, Sohrab. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. **Fuel**, [s. l.], v. 182, p. 494–501, 2016. Disponível em: [http://ac.els-cdn.com/S0016236116304720/1-s2.0-S0016236116304720-main.pdf?\\_tid=413e1536-8873-11e7-b9330000aacb35d&acdnat=1503541605\\_efd9c8259d87829bfa4fc03bc5bb30f2](http://ac.els-cdn.com/S0016236116304720/1-s2.0-S0016236116304720-main.pdf?_tid=413e1536-8873-11e7-b9330000aacb35d&acdnat=1503541605_efd9c8259d87829bfa4fc03bc5bb30f2). Acesso em: 23 ago. 2017.
- ALONSO, Sergio; MEDINA-TORRES, Luis; ZITZUMBO, Roberto; AVALOS, Felipe. Rheology of asphalt and styrene-butadiene blends. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 2591–2597, 2010. DOI: 10.1007/s10853-010-4230-0. DOI: 10.1007/s10853-010-4230-0. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-010-4230-0>. Acesso em: 14 jun. 2017.
- ALVES, Célia; PIO, Casimiro; GOMES, Paulo. Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 477–488, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000300014. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422006000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000300014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt). Acesso em: 23 ago. 2017.
- AMONI, Bruno de Castro; DE FREITAS, Armando Diego Lima; LOIOLA, Adonay Rodrigues; SOARES, Jorge Barbosa; SOARES, Sandra de Aguiar. A method for NaA zeolite synthesis from coal fly ash and its application in warm mix asphalt. **Road Materials and Pavement Design**, [s. l.], 2019. DOI: 10.1080/14680629.2019.1633766. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/14680629.2019.1633766>. Acesso em: 14 ago. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C618-19**: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete. West Conshohocken: ASTM International, 2019. 12p. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/C618>. Acesso em: 31 out. 2019.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2872-12**: Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (rolling thin-film oven test). West Conshohocken: ASTM International, 2012. 12p. Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D2872-12.htm>. Acesso em: 27 out. 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D36/36M-14E1**: Standard test method for softening point of bitumen (ring-and-ball apparatus). West Conshohocken: ASTM International, 2014. 7p. Disponível em: [https://www.techstreet.com/standards/astm-d36-d36m-14-2020?product\\_id=2114022](https://www.techstreet.com/standards/astm-d36-d36m-14-2020?product_id=2114022). Acesso em: 27 out. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4402/D4402M-15**: Standard test method for viscosity determination of asphalt at elevated temperatures using a rotational viscometer. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 9p. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D4402> Acesso em: 27 out. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5/D5M-13**: Standard test method for penetration of bituminous materials. West Conshohocken: ASTM International, 2013. 13p. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5D5M-13>. Acesso em: 27 out. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7175-15**: Standard test method for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 22p. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D7175.htm>. Acesso em: 25 out. 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D7405-15**: Standard test method for multiple stress creep and recovery (MSCR) of asphalt binder using a dynamic shear rheometer. West Conshohocken: ASTM International, 2015. 15p. Disponível em: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D7405-15>. Acesso em: 25 out. 2017.

AUTELITANO, Federico; BIANCHI, Federica; GIULIANI, Felice. Airborne emissions of asphalt/wax blends for warm mix asphalt production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 164, p. 749–756, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617314166>. Acesso em: 25 out. 2018.

BARRER, Richard M. Zeolites and their synthesis. **Zeolites**, [s. l.], v. 1, n. 3, p. 130-140, 1981. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144244981800012>. Acesso em: 6 ago. 2017.

BERKGAUT, V.; SINGER, A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 369–378, 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016913179500033X>. Acesso em: 7 maio.

2018.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. 1. ed. Rio de Janeiro: Petrobras: ABEDA, 2016. 504 p. Disponível em: <https://www.ufjf.br/pavimentacao/files/2018/03/Cap-2-Ligantes-asf%c3%a1lticos.pdf>. Acesso em: 7 maio. 2018.

BEYAZIT, Nevzat; PEKER, Ibrahim; ERGUN, Osman Nuri. Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey. **International Journal of Environment and Pollution**, [s. l.], v. 19, n. 2, p. 160–170, 2003. DOI: 10.1504/IJEP.2003.003743. Disponível em: <https://doi.org/10.1504/IJEP.2003.003743>. Acesso em: 7 maio. 2018.

BINET, S.; PFOHL-LESZKOWICZ, A.; BRANDT, H.; LAFONTAINE, M.; CASTEGNARO, Marcel. Bitumen fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 300, n. 1–3, p. 37–49, 2002. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12685469/>. Acesso em: 7 maio. 2018.

BOURLIVA, Anna; PAPADOPOULOU, Lambrini; AIDONA, Elina; SIMEONIDIS, Konstantinos; VOURLIAS, George; DEVLIN, Eamonn; SANAKIS, Yiannis. Enrichment and oral bioaccessibility of selected trace elements in fly ash-derived magnetic components. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 2337–2349, 2017. DOI: 10.1007/s11356-016-7967-4. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7967-4>. Acesso em: 7 maio. 2018.

BRECK, D. W.; EVERSOLE, W. G.; MILTON, R. M.; REED, T. B.; THOMAS, T. L. Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 78, n. 23, p. 5963–5972, 1956. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01604a001>. Acesso em: 6 ago. 2017.

BRECK, Donald W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. [s. l.] : Wiley, 1973. Disponível em: [https://books.google.com.br/books/about/Zeolite\\_molecular\\_sieves\\_structure\\_chemi.html?id=aY0vAQAAIAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.br/books/about/Zeolite_molecular_sieves_structure_chemi.html?id=aY0vAQAAIAAJ&redir_esc=y). Acesso em: 6 ago. 2017.

BRONIĆ, Josip; PALČIĆ, Ana; SUBOTIĆ, Boris; ITANI, Lama; VALTCHEV, Valentin. Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 132, n. 2–3, p. 973–976, 2012. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.043. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.043>. Acesso em: 6 ago. 2017.

CARDOSO, Ariela M.; HORN, Martha B.; FERRET, Lizete S.; AZEVEDO, Carla M. N.; PIRES, Marçal. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 287, p. 69–77, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.042. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25621833>. Acesso em: 6 ago. 2017.

CHANG, Raymond; GOLDSBY, Kenneth A. **Chemistry**. 11. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2014. 1168 p.

CHIPERA, Steve J.; APPS, John A. Geochemical Stability of Natural Zeolites. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 117–161, 2001. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.3. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.3>. Acesso em 6 ago.2017.

CUNDY, Colin S.; COX, Paul A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181105000934>. Acesso em: 6 ago. 2017.

D'ANGELO, John A; HARM, Eric E; BARTOSZEK, John C; BAUMGARDNER, Gaylon L; CORRIGAN, Matthew R; COWSERT, Jack E; HARMAN, Thomas P; JAMSHIDI, Mostafa; JONES, H Wayne; NEWCOMB, David E; PROWELL, Brian D; SINES, Ronald A; YEATON, Bruce A. **Warm-Mix asphalt : european Practice**. 1. ed. [s. l.] : United State Government, 2008. 194 p.

DIRK, Georg. Pulverised fuel ash products solve the sewage sludge problems of the wastewater industry. **Waste Management**, [s. l.], v. 16, n. 1–3, p. 51–57, 1996. DOI: 10.1016/S0956-053X(96)00060-8. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(96\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00060-8). Acesso em: 6 ago. 2017.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 095/2006-EM**: Cimentos asfálticos de petróleo - especificação de material. Rio de Janeiro : Ministério dos Transportes, 2006. 6p. Disponível em: [https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/coletanea-de-normas/coletanea-de-normas/especificacao-de-material-em/dnit095\\_2006\\_em.pdf](https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/coletanea-de-normas/coletanea-de-normas/especificacao-de-material-em/dnit095_2006_em.pdf). Acesso em: 31 out. 2019.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 135/2010-ME**: Pavimentação asfáltica - Misturas asfálticas - Determinação do módulo de resiliência – Método de ensaio. Rio de Janeiro : Ministério dos Transportes, 2010. 8p. Disponível em: [https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/normas/coletanea-de-normas/metodo-de-ensaio-me/dnit135\\_2018\\_me.pdf](https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/normas/coletanea-de-normas/metodo-de-ensaio-me/dnit135_2018_me.pdf). Acesso em: 31 out. 2019.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 184/2018-ME**: Pavimentação - Misturas asfálticas - Ensaio uniaxial de carga repetida para determinação da resistência à deformação permanente – Método de ensaio. Rio de Janeiro : Ministério dos Transportes, 2018. 7p. Disponível em: [https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/normas/coletanea-de-normas/metodo-de-ensaio-me/dnit184\\_2018\\_me.pdf](https://www.gov.br/dnit/pt-br/assuntos/planejamento-e-pesquisa/ipr/normas/coletanea-de-normas/metodo-de-ensaio-me/dnit184_2018_me.pdf). Acesso em: 31 out. 2019.

DUSSELIER, Michiel; VAN WOUWE, Pieter; DEWAELE, Annelies; JACOBS, Pierre A.; SELS, Bert F. Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production. **Science**, [s. l.], v. 349, n. 6243, p. 78–80, 2015. DOI: 10.1126/science.aaa7169. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.aaa7169>. Acesso em: 22 jul. 2018.

DWIVEDI, Aakash; JAIN, Manish Kumar. Fly ash – waste management and overview : A Review. **Recent Research in Science and Technology**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 30–35, 2014. Disponível em: <https://updatepublishing.com/journal/index.php/rrst/article/view/1157>. Acesso

em 23 ago. 2017.

ENGELKE, Douglas Cardoso; KLAGENBERG, Kethelin Eloisa; JOHNSTON, Marlova Grazziotin; BRITO, Lélío Antônio Teixeira; CERATTI, Jorge Augusto Pereira; RIBEIRO, Zocal Renan. Análise dos benefícios das misturas mornas com aditivo surfactante líquido. **Fundações & Obras Geotécnicas**, [s. l.], v. 7, n. 72, p. 48–52, 2016. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/310605732\\_ANALISE\\_DOS\\_BENEFICIOS\\_DAS\\_MISTURAS\\_MORNAS\\_COM\\_ADITIVO\\_SURFACTANTE\\_LIQUIDO](https://www.researchgate.net/publication/310605732_ANALISE_DOS_BENEFICIOS_DAS_MISTURAS_MORNAS_COM_ADITIVO_SURFACTANTE_LIQUIDO)<http://trid.trb.org/view.aspx?id=987324>. Acesso em: 22 ago. 2018.

ESTAKHRI, Cindy; BUTTON, Joe; ALVAREZ, Ae. Field and laboratory investigation of warm mix asphalt in Texas. [s. l.], v. 7, n. 2, p. 144, 2010. Disponível em: <http://trid.trb.org/view.aspx?id=987324>. Acesso em: 23 jun. 2018.

FARIAS, Luísa Gardênia A. T.; LEITINHO, Janaina L.; AMONI, Bruno de C.; BASTOS, Juceline B. S.; SOARES, Jorge B.; SOARES, Sandra de A.; DE SANT'ANA, Hosiberto B. Effects of nanoclay and nanocomposites on bitumen rheological properties. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 125, p. 873–883, 2016. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.08.127. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.127>. Acesso em: 14 ago. 2017.

FERRARINI, Suzana F.; CARDOSO, Ariela M.; ALBAN, Luisa; PIRES, Marçal J. R. Evaluation of the sustainability of integrated hydrothermal synthesis of zeolites obtained from Waste. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 29, n. 7, p. 1464–1479, 2018. DOI: 10.21577/0103-5053.20180017. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_abstract&pid=S0103-50532018000701464&lng=pt&nrm=iso](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0103-50532018000701464&lng=pt&nrm=iso). Acesso em: 10 abr. 2019.

GAREA, A.; VIGURI, J. R.; IRABIEN, A. Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behaviour. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 52, n. 5, p. 715–732, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.4303/jace/A110302>. Acesso em: 10 abr. 2019.

GOMES, Celso Figueiredo. **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.

GOUGAZEH, Mousa. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. **Journal of the association of arab universities for basic and applied sciences**, [s. l.], 2013. DOI: 10.1016/j.jaubas.2013.03.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaubas.2013.03.007>. Acesso em: 10 abr. 2019.

GREŃ, Wojciech; PARKER, Stephen C.; SLATER, Ben; LEWIS, Dewi W. Structure of zeolite A (LTA) surfaces and the zeolite A/water interface. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 21, p. 9739–9747, 2010. DOI: 10.1021/jp909355e. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp909355e>. Acesso em: 15 set. 2018.

GROENZIN, Henning; MULLINS, Oliver C. Asphaltene Molecular Size and Structure. **Journal of Physical Chemistry A**, [s. l.], v. 130, n. 50, p. 11237–11245, 1999. DOI: /10.1021/jp992609w. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp992609w>. Acesso em: 11 de jun. 2017.



GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos-Um nanomundo ao serviço da catálise**. [s. l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. 220p.

HUANG, Yining; JIANG, Zhimei. Vibrational spectra of completely siliceous zeolite A. **Microporous Materials**. [s. l.], v. 12, p. 341–345, 1997. DOI:10.1016/S0927-6513(97)00082-5. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0927-6513\(97\)00082-5](https://doi.org/10.1016/S0927-6513(97)00082-5). Acesso em: 11 de jun. 2017.

IZIDORO, Juliana De C.; FUNGARO, Denise Alves; DOS SANTOS, Fernando S.; WANG, Shaobin. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 97, p. 38–44, 2012. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.01.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.009>. Acesso em: 11 jun. 2017.

JARVIS, S. T.; BROOKS, T. G. The use of PFA : cement pastes in the stabilization of abandoned mineworkings. **Waste Management**, [s. l.], v. 16, p. 135–143, 1996. DOI: 10.1016/S0956-053X(96)00037-2. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(96\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(96)00037-2). Acesso em :27 mai. 2018.

JENSEN, Bjørnar; KVAMME, Bjørn; KUZNETSOVA, Tatiana. The effect of interfacial charge distributions and terminations in LTA zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 224, p. 135–142, 2016. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.11.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.031>. Acesso em: 27 mai. 2018.

JHA, Vinay Kumar; MATSUDA, Motohide; MIYAKE, Michihiro. Resource recovery from coal fly ash waste: an overview study. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, [s. l.], v. 116, n. 1350, p. 167–175, 2008. DOI: 10.2109/jcersj2.116.167. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/116/1350/116\\_1350\\_167/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/116/1350/116_1350_167/_article). Acesso em: 27 mai. 2018.

JIMENEZ, Ricardo Sarti; DAL BOSCO, Sandra Maria; CARVALHO, Wagner Alves. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004. DOI:10.1590/s0100-40422004000500011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500011>. Acesso em: 30 jan. 2018.

KALDERIS, D.; TSOLAKI, E.; ANTONIOU, C.; DIAMADOPOULOS, E. Characterization and treatment of wastewater produced during the hydro-metallurgical extraction of germanium from fly ash. **Desalination**, [s. l.], v. 230, p. 162–174, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.11.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.11.023>. Acesso em: 30 jan. 2018.

KALLO, D. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 519–550, 2001. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.15. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.15>. Acesso em: 30 jan. 2018.

KIM, Hakseo; LEE, Soon-Jae; AMIRKHANIAN, Serji N. Rheology of warm mix asphalt binders with aged binders. **Construction and Building Materials**, [s. l.], 2011. DOI:

10.1016/j.conbuildmat.2010.06.040. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.040>. Acesso em: 20 out. 2017.

KÖK, Baha Vural; YILMAZ, Mehmet; TURGUT, Paki; KULOGLU, Necati. Evaluation of the mechanical properties of natural asphalt-modified hot mixture. **International Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 103, p. 506–512, 2012. DOI: 10.3139/146.110654. Disponível em: <https://doi.org/10.3139/146.110654>. Acesso em: 20 out. 2017.

KRISHNAN, J. Murali; RAJAGOPAL, K. R. On the mechanical behavior of asphalt. **Mechanics of Materials**, [s. l.], v. 37, p. 1085–1100, 2005. DOI:10.1016/j.mechmat.2004.09.005. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2004.09.005>. Acesso em: 20 out. 2017.

KUTCHKO, Barbara G.; KIM, Ann G. Fly ash characterization by SEM-EDS. **Fuel**, [s. l.], v. 85, n. 17–18, p. 2537–2544, 2006. DOI:10.1016/j.fuel.2006.05.016. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.05.016>. Acesso em: 14 out. 2017.

LOIOLA, A. R.; ANDRADE, J. C. R. A.; SASAKI, J. M.; DA SILVA, L. R. D. Structural analysis of zeolite NaA synthesized by a cost-effective hydrothermal method using kaolin and its use as water softener. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 367, n. 1, p. 34–39, 2012. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.11.026. Disponível em:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979710013044>. Acesso em: 17 ago. 2017.

LOMBARDI, Kátia C.; GUIMARÃES, José L.; MANGRICH, Antonio S.; MATTOSO, Ney; ABBATE, Miguel; SCHREINER, Wido H.; WYPYCH, Fernando. Structural and morphological characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 270–275, 2002. DOI: 10.1590/S0103-50532002000200021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000200021>. Acesso em: 17 out. 2017.

LUCAS JUNIOR, J. L. O. **Influência da adesividade agregado-ligante no trincamento por fadiga de misturas asfálticas**. 2018. 134 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LUNA, Fernando J. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001. DOI:10.1590/S0100-40422001000600027. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>. Acesso em: 6 ago. 2017.

LUZ, Adão Benvindo. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995. 35p.

MASCARENHAS, Artur J. Santos; OLIVEIRA, Erica C.; PASTORE, Heloíse O. Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, [s. l.], n. edição especial, p. 25–34, 2001. Disponível em:  
<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/peneiras.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2017.

MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 79, n. 5, p. 1034–1041, 2001. DOI:10.1002/1097-4628(20010207)79:6<1034::AID-APP60>3.0.CO;2-4 Disponível em: <https://doi.org/10.1002/1097->

4628(20010207)79:6<1034::AID-APP60>3.0.CO;2-4. Acesso em: 23 fev. 2017.

MASTERS, Anthony F.; MASCHMEYER, Thomas. Zeolites – From curiosity to cornerstone. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 142, n. 2–3, p. 423–438, 2011. b. DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.12.026. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181110004592>. Acesso em: 6 ago. 2017.

MCCUSKER, L. B.; LIEBAU, F.; ENGELHARDT, G. International Union of Pure and Applied Chemistry Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts q (IUPAC recommendations 2001) Physical Chemistry Division. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 58, p. 3–13, 2003. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00545-0. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00545-0). Acesso em: 14 set. 2017.

MILTON, R. M. **Molecular sieves adsorbents**. Current Assignee: Union Carbide Corp, US 2 882 243, 1953.

MING, Douglas W.; ALLEN, Earl R. Use of natural zeolites in agronomy, horticulture, and environmental soil remediation. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [s. l.], v. 45, p. 618–654, 2001. DOI: 10.2138/rmg.2001.45.18. Disponível em: <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.18>. Acesso em: 14 set. 2017.

MO, Liantong; LI, Xun; FANG, Xing; HUURMAN, M.; WU, Shaopeng. Laboratory investigation of compaction characteristics and performance of warm mix asphalt containing chemical additives. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 37, p. 239–247, 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.074. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.074>. Acesso em: 14 set. 2017.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 127–146, 2011. DOI: 10.4314/ijest.v2i8.63846. Disponível em: <https://www.ajol.info/index.php/ijest/article/view/63846>. Acesso em: 27 abr. 2018.

MOHD HASAN, Mohd Rosli; GOH, Shu Wei; YOU, Zhanping. Comparative study on the properties of WMA mixture using foamed admixture and free water system. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 48, p. 45–50, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.06.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.06.028>. Acesso em: 27 abr. 2018.

MOLINA, A.; POOLE, C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 167–173, 2004. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.10.025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.025>. Acesso em: 27 abr. 2018.

MORAES, Raquel; VELASQUEZ, Raul; BAHIA, Hussain. Using bond strength and surface energy to estimate moisture resistance of asphalt-aggregate systems. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 130, p. 156–170, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.10.043>. Acesso em 27 abr/ 2017.

MORENO, Esteban Lopez; RAJAGOPAL, Krishnaswamy. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000200044. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000200044>. Acesso em: 18 mar. 2018.

MORENO, Natàlia; QUEROL, Xavier; AYORA, Carles; PEREIRA, Constantino Fernández; JANSSEN-JURKOVICOVÁ, Maria. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 35, n. 17, p. 3526–3534, 2001. DOI: 10.1021/es0002924. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es0002924>. Acesso em: 18 mar. 2018.

MOTTA, Rosângela dos Santos. **Estudo de misturas asfálticas mornas em revestimentos de pavimentos para redução de emissão de poluentes e de consumo energético**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/T.3.2011.tde-19072011-170629. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3138/tde-19072011-170629/>. Acesso em: 07 abr. 2018.

MOZGAWA, W.; KRÓL, M.; DYCZEK, J.; DEJA, J. Investigation of the coal fly ashes using IR spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 132, p. 889–894, 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2014.05.052. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.05.052>. Acesso em: 15 abr. 2018.

MURAKAMI, Michio; NAKAJIMA, Fumiyuki; FURUMAI, Hiroaki. Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. **Chemosphere**, [s. l.], v. 61, n. 6, p. 783–791, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.003. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653505005072>. Acesso em: 14 jun. 2017.

NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; GARCÍA-MORALES, M.; MARTÍN-ALFONSO, M. J.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C.; BORDADO, J. C. M.; DIOGO, A. C. Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 458–464, 2009. DOI: 10.1016/j.jiec.2009.01.003. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X09001348>. Acesso em: 14 jun. 2017.

NGUYEN, C.; DO, D. D. New method for the characterization of porous materials. **Langmuir**, [s. l.] v. 15, n. 10, p. 3608–3615, 1999. DOI: 10.1021/la981140d. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la981140d>. Acesso em: 14 jun. 2017.

NGUYEN, C.; DO, D. D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. **Carbon**, [s. l.], v. 39, n. 9, p. 1327–1336, 2001. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00265-7. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00265-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00265-7). Acesso em: 14 jun. 2017.

OJUMU, Tunde V; DU PLESSIS, Pieter W.; PETRIK, Leslie F. Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment: A replacement for fusion step. [s. l.], 2016. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.01.016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.016> Acesso em: 23 ago. 2017.

OLIVEIRA., A. H. B. **Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente.** 2016. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/ha>. Acesso em: 23 ago. 2017.

PACHECO, Joshua J.; DAVIS, Mark E. Synthesis of terephthalic acid via Diels-Alder reactions with ethylene and oxidized variants of 5-hydroxymethylfurfural. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 111, n. 23, p. 8363–8367, 2014. DOI: 10.1073/pnas.1408345111. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.1408345111>. Acesso em: 12 de jul. 2018.

PAMPLONA, Thaís F.; AMONI, Bruno De C.; ELLEN, Ana; DE ALENCAR, V.; PAULA, Ana; LIMA, D.; RICARDO, Nágila M. P. S.; SOARES, Jorge B.; SOARES, Sandra De A. Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays: effect on rheological properties. **J. Braz. Chem. Soc.** [s. l.], v. 23, n. 4, p. 639-647, 2012. DOI: 10.1590/S0103-50532012000400008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000400008>. Acesso em 12 jul. 2018.

PAPADIMITRIOU, N. I.; ROMANOS, G. E.; CHARALAMBOPOULOU, G. Ch; KAINOURGIAKIS, M. E.; KATSAROS, F. K.; STUBOS, A. K. Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 57, p. 281–293, 2007. DOI: 10.1016/j.petrol.2006.10.007. Disponível em: <https://updatepublishing.com/journal/index.php/rrst/article/view/1157>. Acesso em: 12 set. 2017.

PARK, Min Bum; LEE, Yoorim; ZHENG, Anmin; XIAO, Feng-Shou; NICHOLAS, Christopher P.; LEWIS, Gregory J.; HONG, Suk Bong. Formation Pathway for LTA Zeolite Crystals Synthesized via a Charge Density Mismatch Approach. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 135, n. 6, p. 2248–2255, 2013. DOI: 10.1021/ja309831e. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja309831e>. Acesso em: 6 ago. 2017.

PARTAL, P.; NAVARRO, F. J.; MARTI, F.; MUN, M. E. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. **Fuel**, [s. l.], v. 83, p. 31–38, 2004. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00217-5. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00217-5). Acesso em: 29 ago. 2018.

PEREZ-CARBAJO, Julio E.; BALESTRA, Salvador R. G.; CALERO, Sofia; MERKLING, Patrick J. Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v.293 p. 2–7, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109808>. Acesso em: 11 nov. 2019.

PIRES, Marçal; QUEROL, Xavier. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 60, n. 1, p. 57–72, 2004. DOI: 10.1016/j.coal.2004.04.003. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516204000953>. Acesso em: 22 mar. 2017.

PIRES VALENTE, Antonio Luiz; AUGUSTO, Fabio. SPME, Solid phase micro-extraction. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 523–530, 2000. DOI: 10.1590/S0100-40422000000400016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400016>.

Acesso em: 22 mar. 2017.

POPOVIC, Aleksandar; DJORDJEVIC, Dragana; POLIC, Predrag. Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes. **Environment International**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 251–255, 2001. DOI: 10.1016/S0160-4120(00)00114-8. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11341293/>. Acesso em: 22 mar. 2017.

PURNOMO, Chandra Wahyu; SALIM, Chris; HINODE, Hirofumi. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 162, p. 6–13, 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.06.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.007>. Acesso em: 22 mar. 2017.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, [s. l.], v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00124-6. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00124-6). Acesso em: 22 mar. 2017.

QUEROL, X.; PLANA, Felicià; ALASTUEY, Andrés; LÓPEZ-SOLER, Angel. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. **Fuel**, [s. l.], v. 76, n. 8, p. 793–799, 1997. DOI: 10.1016/S0016-2361(96)00188-3. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00188-3). Acesso em: 16 jul. 2017.

REED, T. B.; BRECK, D. W. Crystalline Zeolites. II. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 78, n. 23, p. 5972–5977, 1956. DOI: 10.1021/ja01604a002. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01604a002>. Acesso em: 6 ago. 2017.

REHÁKOVÁ, M.; ČUVANOVÁ, S.; DZIVÁK, M.; RIMÁR, J.; GAVAL'OVÁ, Z. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 397–404, 2004. DOI: 10.1016/j.cossms.2005.04.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2005.04.004>. Acesso em: 6 ago. 2017.

RIBEIRO R. C.C; ARAÚJO L. P; Correia J. C. G. **Importância do agregado mineral na resistência mecânica do pavimento asfáltico**. Rio de Janeiro: CETEM. p. 4-10, 2007.

ROBSON, Harry. Linde Type A. *In*: LILLERUD, Karl Petter (org.). **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. Second Edi ed. [s. l.] : Elsevier, 2001. p. 255–257. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444507037501848%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/book/9780444507037#ancPA1>. Acesso em: 6 ago. 2017.

ROUND, Catherine I.; HILL, Susan J.; LATHAM, Kay; WILLIAMS, Craig D. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous Materials**, [s. l.], v. 11, n. 3–4, p. 213–225, 1997. DOI: 10.1016/S0927-6513(97)00051-5. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927651397000515>. Acesso em: 17 ago. 2017.

RUBIO, M. Carmen; MARTÍNEZ, Germán; BAENA, Luis; MORENO, Fernando. Warm Mix

Asphalt: An overview. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 24, p. 76–84, 2012. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.11.053. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.11.053>. Acesso em 17 ago. 2017.

SABEDOT, Sydney; SUNDSTRON, Marcelo Garcia; SAMPAIO, Carlos Hoffmann; GRINGS, Rosane; DIAS, De Oliveira; RAMOS, Claudete Gindri. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL, 2011, Anais [...]. [s. l. : s. n.] p. 21–24. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Claudete\\_Ramos/publication/267809111\\_CHARACTERIZACAO\\_E\\_APROVEITAMENTO\\_DE\\_CINZAS\\_DA\\_COMBUSTAO\\_DE\\_CARVAO\\_MINERAL\\_GERADAS\\_EM\\_USINAS\\_TERMELETRICAS/links/548199290cf263ee1adfcfd26.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Claudete_Ramos/publication/267809111_CHARACTERIZACAO_E_APROVEITAMENTO_DE_CINZAS_DA_COMBUSTAO_DE_CARVAO_MINERAL_GERADAS_EM_USINAS_TERMELETRICAS/links/548199290cf263ee1adfcfd26.pdf). Acesso em: 17 jul. 2019.*

SAMARAKOON, M. H.; RANJITH, P. G.; RATHNAWEERA, T. D.; PERERA, M. S. A. Recent advances in alkaline cement binders: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 227, p. 70–87, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.04.103. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.103>. Acesso em: 17 jul. 2019.

SCHUSTER, Luana; DALLA ROSA, Francisco; DE CEZARO JUNIOR, Tadeu. Avaliação do desempenho mecânico de misturas asfálticas mornas através de ensaios de tração indireta. **Revista de Engenharia Civil IMED**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 54, 2018. DOI: 10.18256/2358-6508.2018.v5i2.2434. Disponível em: <https://seer.imed.edu.br/index.php/revistaec/article/view/2434>. Acesso em: 12 ago. 2019.

SILVA, Suyanne Costa; BASTOS, Juceline Batista dos Santos; SOARES, Sandra de Aguiar; SOARES, Jorge Barbosa. Avaliação da susceptibilidade térmica em ligantes asfálticos utilizando diferentes métodos de ensaio. *In: 20ª RPU – REUNIÃO DE PAVIMENTAÇÃO URBANA FLORIANÓPOLIS, SC – CENTRO SUL. 2017, Anais [...]. [s. l. : s. n.] Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/318642260\\_AVALIACAO\\_DA\\_SUSCEPTIBILIDADE\\_DE\\_TERMICA\\_EM\\_LIGANTES\\_ASFALTICOS\\_UTILIZANDO\\_DIFERENTES\\_METODOS\\_DE\\_ENSAIOS](https://www.researchgate.net/publication/318642260_AVALIACAO_DA_SUSCEPTIBILIDADE_DE_TERMICA_EM_LIGANTES_ASFALTICOS_UTILIZANDO_DIFERENTES_METODOS_DE_ENSAIOS). Acesso em: 29 de set. 2018.*

SILVA, Webert Brasil Cirilo; BARROSO, Suelly Helena de Araújo; CABRAL, Antônio Eduardo Bezerra. Avaliação da aplicação de cinzas pesadas de termelétrica em blocos intertravados de concreto para pavimentos. **Brazilian Journal of Development**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 11017–11043, 2019. DOI: 10.34117/bjdv5n7-236. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/2652>. Acesso em: 22 ago. 2019.

SIVASANKAR, Venkataraman; RAMACHANDRAMOORTHY, Thiagarajan. Water softening behaviour of sand materials — Mimicking natural zeolites in some locations of Rameswaram Island, India. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 171, n. 1, p. 24–32, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.03.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.032>. Acesso em 22 ago. 2019.

SOBOLEV, Konstantin; FLORES VIVIAN, Ismael; SAHA, Rajan; WASIUDDIN (WASI), Nazimuddin M.; SALTIBUS, Nibert E. The effect of fly ash on the rheological properties of bituminous materials. **Fuel**, [s. l.], v. 116, n. 0, p. 471–477, 2014. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.123>. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.123>. Acesso em: 23 set. 2017.

STACH, Erich; MURCHISON, Duncan. **Stach's Textbook of coal petrology**. [s. l.] : Borntraeger, 1982. 535 p.

SULTANA, Sharmin; BHASIN, Amit. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 72, p. 293–300, 2014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022>. Acesso em: 23 set. 2017.

TANG, B.; ISACSSON, U. Chemical characterization of oil-based asphalt release agents and their emissions. **Fuel**, [s. l.], v. 85, n. 9, p. 1232–1241, 2006. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.11.002. Disponível em:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236105004369>. Acesso em: 14 jun. 2017.

TEIXEIRA, Ivo F.; LO, Benedict T. W.; KOSTETSKYY, Pavlo; STAMATAKIS, Michail; YE, Lin; TANG, Chiu C.; MPOURMPAKIS, Giannis; TSANG, Shik Chi Edman. From Biomass-Derived Furans to Aromatics with Ethanol over Zeolite. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 55, n. 42, p. 13061–13066, 2016. DOI: 10.1002/anie.201604108. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201604108>. Acesso em: 14 jun. 2017.

THOMMES, Matthias. Textural characterization of zeolites and ordered mesoporous materials by physical adsorption. *In: Studies in Surface Science and Catalysis*. [s. l. : s. n.]. 2006. cap 15, p. 495–514.

THOMMES, Matthias; GUILLET-NICOLAS, Rémy; CYCHOSZ, Katie A. Physical Adsorption Characterization of Mesoporous Zeolites. **Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization and Applications**, [s. l.], p. 349–384, 2015. DOI: 10.1002/9783527673957.ch11. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9783527673957.ch11>. Acesso em: 21 ago. 2018.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVIER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>. Acesso em: 23 set. 2017.

TOPAL, Ali. Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 45–51, 2010. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.08.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.007>. Acesso em: 22 ago. 2017.

TURNER, S. et al. Characterization of chemical properties, unit cell parameters and particle size distribution of three zeolite reference materials: RM 8850 - zeolite Y, RM 8851 - zeolite A and RM 8852 - ammonium ZSM-5 zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 107, n. 3, p. 252–267, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.03.019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.03.019>. Acesso em: 23 set. 2018.



TUTU, Kenneth A.; TUFFOUR, Yaw A. Warm-Mix Asphalt and Pavement Sustainability: A Review. **Open Journal of Civil Engineering**, [s. l.], v. 06, n. 02, p. 84–93, 2016. DOI: 10.4236/ojce.2016.62008. Disponível em: <https://www.scirp.org/Journal/PaperInformation.aspx?PaperID=64340>. Acesso em 23 set. 2018.

VAN BOKHOVEN, Jeroen A.; LEE, Tien Lin; DRAKOPOULOS, Michael; LAMBERTI, Carlo; THIE, Sebastian; ZEGENHAGEN, Jörg. Determining the aluminium occupancy on the active T-sites in zeolites using X-ray standing waves. **Nature Materials**, [s. l.], v. 7, n. 7, p. 551–555, 2008. DOI: 10.1038/nmat2220. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat2220>. Acesso em: 12 jun. 2017.

VASCONCELOS, Sarah Denise; BARROSO, Suelly Helena De Araújo; VIEIRA, Francisco De Assis Franco; ALMEIDA, Helmer Boris Fernandes. Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica na construção de pavimentos. **Transportes**, [s. l.], v. 27, n. 2, p. 73–88, 2019. DOI: 10.14295/transportes.v27i2.1592. Disponível em: <https://www.revistatransportes.org.br/anpet/article/view/1592>. Acesso em: 12 de nov. 2019.

VIDAL, Rosario; MOLINER, Enrique; MARTÍNEZ, Germán; RUBIO, M. Carmen. Life cycle assessment of hot mix asphalt and zeolite-based warm mix asphalt with reclaimed asphalt pavement. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 74, p. 101–114, 2013. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.02.018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.02.018>. Acesso em: 12 nov 2018.

VOLLI, Vikranth; PURKAIT, M. K. Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 297, p. 101–111, 2015. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.066. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389415003647>. Acesso em: 12 nov 2018.

VU, Dinh Hieu; BUI, Hoang Bac; KALANTAR, Bahareh; BUI, Xuan Nam; NGUYEN, Dinh An; LE, Qui Thao; DO, Ngoc Hoan; NGUYEN, Hoang. Composition and morphology characteristics of magnetic fractions of coal fly ash wastes processed in high-temperature exposure in thermal power plants. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 9, n. 9, 2019. DOI: 10.3390/app9091964. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/9/1964>. Acesso em: 12 nov. 2019.

WARGHA FILHO, Nelson. **Avaliação da influência da redução das temperaturas de usinagem e de compactação no comportamento mecânico de misturas asfálticas mornas**. 2013. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/7988?mode=full>.

WEITKAMP, Jens. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, [s. l.], v. 131, n. 1, p. 175–188, 2000. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00632-9. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9). Acesso em: 23 jul. 2018.

WEN, Haifang; PATTON, Robert. High Carbon Fly Ash Finds Uses in Highway Construction. [s. l. : s. n.], 2007. 6 p. Disponível em: <http://www.dot.state.mn.us/mnroad/projects/high-carbon-fly-ash/reports/article-for->

greenhighway-1-2-08.pdf. Acesso em: 22 ago. 2019.

WOSZUK, Agnieszka; FRANUS, Wojciech. A Review of the Application of Zeolite Materials in Warm Mix Asphalt Technologies. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 293, 2017. DOI: 10.3390/app7030293. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2076-3417/7/3/293>. Acesso em: 15 maio. 2018.

WOSZUK, Agnieszka; ZOFKA, Adam; BANDURA, Lidia; FRANUS, Wojciech. Effect of zeolite properties on asphalt foaming. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 139, p. 247–255, 2017. DOI: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.02.054. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817302362>. Acesso em: 26 set. 2018.

XIAO, Feipeng; AMIRKHANIAN, Serji N. Effects of liquid antistrip additives on rheology and moisture susceptibility of water bearing warm mixtures. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 1649–1655, 2010. a. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.027. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.027>. Acesso em: 25 out. 2017.

XIAO, Feipeng; AMIRKHANIAN, Serji N. Effects of liquid antistrip additives on rheology and moisture susceptibility of water bearing warm mixtures. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 1649–1655, 2010. b. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.027. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.027>. Acesso em: 20 out. 2017.

YANG, Shengfeng; YAN, Kezhen; HE, Weili; WANG, Zengguang. Effects of Sasobit and Deurex additives on asphalt binders at midrange and high temperatures. **International Journal of Pavement Engineering**, [s. l.], v. 8, p. 1–8, 2018. DOI: 10.1080/10298436.2018.1429611. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10298436.2018.1429611>. Acesso em: 20 out. 2019.

YANG, Shih Hsien; RACHMAN, Firmansyah; SUSANTO, Hery Awan. Effect of moisture in aggregate on adhesive properties of warm-mix asphalt. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 190, p. 1295–1307, 2018. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.208. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.208>.

YILDIRIM, Yetkin. Polymer modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 66–72, 2007. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2005.07.007. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061805002321>. Acesso em: 14 jun. 2017.

ZAUMANIS, M. **Warm mix asphalt investigation**, 2010, 111 p. Master degree thesis - Faculty of Civil Engineering. Riga Technical University, Kgs.Lyngby, Denmark, 2010. Disponível em: [http://www.warmmixasphalt.org/submissions/117\\_20100630\\_M.Zaumanis\\_WMA\\_Master\\_thesis.pdf](http://www.warmmixasphalt.org/submissions/117_20100630_M.Zaumanis_WMA_Master_thesis.pdf). Acesso em: 6 ago. 2017.

ZHOU, Zhihui; JIN, Ge; LIU, Hong; WU, Jianxiong; MEI, Jinfeng. Crystallization mechanism of zeolite A from coal kaolin using a two-step method. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 97–98, p. 110–114, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2014.05.015. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131714001677>. Acesso em: 6 ago. 2017.