



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

ANA ELLEN VALENTIM DE ALENCAR

**AVALIAÇÃO DO USO DE POLÍMERO EVA, RESÍDUO DA
INDÚSTRIA DE CALÇADOS (EVAR) E ADITIVOS NO DESEMPENHO
REOLÓGICO DE LIGANTE ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

FORTALEZA-CE
2009

ANA ELLEN VALENTIM DE ALENCAR

**AVALIAÇÃO DO USO DE POLÍMERO EVA, RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE
CALÇADOS (EVAR) E ADITIVOS NO DESEMPENHO REOLÓGICO DE LIGANTE
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

Tese submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Química,
da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para obtenção do
grau de Doutor em Química Inorgânica.

Área de concentração: Química
Inorgânica.

Orientador (a): Prof^a D^{ra} Sandra de
Aguiar de Soares.

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa
Soares.

A353a Alencar, Ana Ellen Valentim de

Avaliação do uso de polímero EVA, resíduo da indústria de calçados (EVAR) e aditivos no desempenho reológico de ligante asfáltico de petróleo / Ana Ellen Valentim de Alencar. -- Fortaleza, 2009.
158 f. ; il. color. enc.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares

Área de concentração: Química Inorgânica


Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2009.

1. Ligante asfáltico modificado. 2. Reologia. 3. Polímero EVA. I. Soares, Sandra de Aguiar (Orient.). II. Soares, Jorde Barbosa (Co-orient.). III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título .

Esta Tese foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.

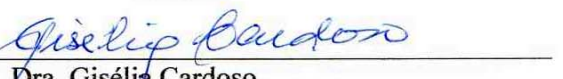

Ana Ellen Valentim de Alencar


Tese aprovada em: **01/12/2009**


Dra. Sandra de Aguiar Soares
(Orientadora -UFC)


Dr. Jorge Barbosa Soares
(Coorientador-UFC)


Dra. Dulce Maria de Araújo Melo
(UFRN)


Dra. Gisélia Cardoso
(UFS)


Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo
(UFC)

A Deus pelo equilíbrio e força que me proporciona ao longo de toda a minha vida. O Senhor é
minha fortaleza, minha luz e meu caminho.

Aos meus amados pais: Elenilda Valentim e Francisco Rodrigues pelos ensinamentos, apoio,
confiança e incentivo. Obrigada por cada abraço, pelas palavras sábias, por sempre se
preocuparem com minha saúde, com meu bem estar, por me escutar, conversar, ajudar e
aconselhar. Eu amo muito vocês, nunca se esqueçam disso!

Aos meus queridos irmãos: Elizabeth e Rodrigo. Agradeço por cada palavra que me doaram,
cada minuto de atenção que me deram, cada abraço, enfim... Agradeço a Deus por ter vocês
como irmãos e amigos.

Ao meu noivo: Ordelei. Por me ensinar que a cada dia podemos recomeçar, por me fazer
sentir alguém diferente.

AGRADECIMENTOS

A professora Dra. Sandra Soares, pela orientação e colaboração ao longo de toda a pesquisa.

Ao professor Dr. Jorge Soares, pelo suporte propiciado.

As professoras do Laboratório de Polímeros (Labpol) da UFC: Dra.Nágila Ricardo, Dra. Judith Feitosa e Dra. Regina Célia.

Ao colega Pedro Custódio e ao laboratorista Rômulo pela ajuda e cooperação na confecção dos corpos de prova.

Ao professor Eduardo Bedê Barros e aos doutorandos Erivelton e Luciana do Laboratório de Microscopia Atômica (LMA) da UFC pela obtenção e discussão das imagens de Microscopia de Força Atômica (MFA).

A todos os colegas do Laboratório de Polímeros (Labpol): Durcilene, Jeanny, Pablyana, Nádia, Aline, Janaína, Guilherme, Célio, Roberto, Elenir, Samira, Fabrício, Maslândia, Dráulio, Rafael, Karine, Paulo, Alberto, Júnior, Neto, Clara, Natália, e em especial as minhas amigas Lêonia e Marília pelos bons momentos vividos e pelas experiências trocadas.

Aos colegas do Laboratório de Mecânica de Pavimentos (LMP) da UFC: Flávia, Cícero, Gardênia, Edelto e Annie pelos momentos de descontração. Agradeço a Fabíola pela amizade e compreensão que sempre demonstrou.

A Tereza pela amizade e auxílio técnico.

A Lubnor/Petrobras pela doação de amostras.

Ao Cenpes/Petrobras pelo treinamento e doação de amostras.

Ao CNPq pela concessão de bolsa de Doutorado.

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma auxiliaram no desenvolvimento desta tese. Seja através de orientação técnica e científica ou através de apoio, incentivo e amizade.

RESUMO

O desenvolvimento de novas metodologias no campo da engenharia rodoviária tem sido uma preocupação, visando à melhoria da qualidade das vias pavimentadas, tornando-as mais seguras e resistentes. Algumas inovações introduzidas nesta área tem sido praticadas com a aplicação de ligantes asfálticos (LAs) modificados, que tem demonstrado melhorar o desempenho destes, contribuindo para a redução da formação das trilhas de roda e das trincas térmicas. Neste estudo, o ligante asfáltico (LA) brasileiro oriundo do Campo Fazenda Alegre foi modificado por copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) virgem, resíduo da indústria de calçados (EVAR) e fibra de coco (FC). Aditivos, como o líquido da castanha de caju (LCC) e o óleo extensor (OE) foram utilizados para melhorar a compatibilidade da mistura. O polímero e os aditivos foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. A avaliação dos espectros FTIR dos ligantes após envelhecimento simulado em estufa RTFOT, mostraram que os ligantes modificados com EVAR e EVA/FC foram mais resistentes ao processo oxidativo, provavelmente, devido à presença de aditivos, como o carbonato de cálcio, na composição do resíduo. As curvas termogravimétricas dos LAs modificados apresentaram comportamento semelhante ao ligante puro. As propriedades reológicas também foram avaliadas através de ensaios em: viscosímetro e reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). O envelhecimento, de maneira geral, provoca aumento da rigidez e da viscosidade, porém as curvas mestras indicaram que o efeito do envelhecimento é mais expressivo nas temperaturas intermediárias a altas, e aumentaram a elasticidade ao longo do espectro de frequências. A viscosidade zero shear (ZSV) obtida pelos modelos de Cross e Williamson apresentou-se mais elevada do que o modelo de Carreau. Além disso, as imagens obtidas no microscópio de força atômica (MFA) mostraram que o polímero EVA intumescceu devido à absorção de fração aromática do ligante, rompendo a estabilidade coloidal. Assim sendo, a adição do óleo extensor preveniu a separação de fases. Para o ligante modificado com EVAR, a mistura apresentou boa estabilidade à estocagem somente após adição de óleo extensor. A presença do LCC e OE mostrou melhorar a susceptibilidade térmica dos ligantes modificados.

Palavras-chave: ligante asfáltico modificado, polímero EVA, resíduo EVA, envelhecimento, reologia.

ABSTRACT

The development of new methodologies in the field of road engineering has been a concern, aimed to the improvement of the quality of paved roads making them safer and more durable. Some innovations introduced in this area have been practiced with the application of modified asphalt binder (AB), demonstrated to improve asphalt binder performance, contributing to the reduction of the formation of wheel tracks and of thermal cracking. In this study, the Brazilian asphalt binder from Fazenda Alegre oil reserve was modified by virgin ethylene vinyl acetate copolymer (EVA), residue of the industry of footwears (EVAR) and coir fiber (CF). Additives, such as the cashew nut shell liquid (CNSL) and extensor oil (EO) were used to improve the compatibility of the mixture. The polymer and additives were characterized by means of infrared spectroscopy, termogravimetry and diferencial scanning calorimetry. The evaluation of the spectra FTIR of the binders after simulated aging in RTFOT, showed that the modified binders with EVAR and EVA/FC were more resistant to oxidative hardening, probably due to the presence of the additive, in the composition of the residue, such as the calcium carbonate. The termogravimetry curves of the modified ABs presented behavior similar to the pure binder. The rheological properties were also evaluated by tests with the viscometer and the dynamic shear rheometer (DSR). In general, ageing causes an increase in stiffness and viscosity, however the master curves indicated that the effect of aging is most significant in the intermediate to high temperatures and increases the elasticity along the spectrum of frequencies. The zero shear viscosity (ZSV) obtained by the models of Cross and Williamson was higher than the Carreau model. In addition atomic force microscopy (AFM) images were obtained in the showed that the EVA polymer sweeping suggest that part of the maltenic fraction of the binder was absorbed by the polymer. For the binder modified with EVAR, the mixture showed good stability only after the addition of the extensor oil. The presence of CNSL and EO improved the thermal susceptibility of the modified binders.

Keywords: modified asphalt binder, EVA polymer, EVA residue, ageing, rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SHELL, 2003).....	02
Figura 1.2- Modelo coloidal original: ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL (SHELL, 2003).....	03
Figura 1.3- Representação esquemática da estrutura coloidal do ligante asfáltico antes e após envelhecimento (TONIAL, 2001).....	05
Figura 1.4- Representação esquemática do copolímero EVA (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2008).....	08
Figura 1.5 - Resíduo em forma de aparas (POLARI FILHO <i>et al.</i> , 2003).....	09
Figura 1.6 - Lipídeos fenólicos não isoprenóides constituintes do LCC (FRANÇA, 2007).....	11
Figura 2.1 - Esquema óptico de um espectrômetro FTIR (SOLOMONS, 2005).....	18
Figura 2.2 - Esquema óptico de um acessório ATR típico (SOUSA, 2009).....	18
Figura 2.3 - Esquema dos componentes básicos de um instrumento de análise térmica (FELISBERTI, 2009).....	19
Figura 2.4 - Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) envolvendo a termogravimetria dinâmica (WENDHAUSEN <i>et al.</i> , 2008).....	20
Figura 2.5 - Log de β <i>versus</i> $1/T$ (Modelo de Ozawa).....	22
Figura 2.6 - Curva típica de DSC (TENTARDINI e MATOS, 2009).....	23
Figura 2.7 - Efeito da temperatura na viscosidade (COE e CUI, 2001).....	25
Figura 2.8 - Representação de uma curva mestra (BECHARA <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 2.9 - Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica (BERNADES FILHO e MATTOSO, 2003).....	33
Figura 2.10 - Esquema de forças envolvidas na MFA em algumas de suas diferentes formas de varredura (BERNADES FILHO e MATTOSO, 2003).....	34
Figura 4.1 - Polímero EVA na forma de <i>pellets</i>	40
Figura 4.2 - Resíduo de EVA em pó proveniente da indústria calçadista.....	41
Figura 4.3 - Ilustração do peneiramento mecânico usado para classificação granulométrica do EVAR.....	41
Figura 4.4 - Fibra de coco na forma como utilizada no estudo.....	42

Figura 4.5 - LCC técnico oriundo da fábrica de castanha CIONE (Fortaleza/CE).....	42
Figura 4.6 - Misturador Fisatom equipado com controle de temperatura e agitador mecânico de baixo cisalhamento.....	44
Figura 4.7 - Espectrômetro FTIR Shimadzu modelo FTIR - 8300.....	45
Figura 4.8 - Estufa de filme fino rotativo (RTFOT) da Despatch.....	46
Figura 4.9 - Viscosímetro Brookfield e os <i>spindles</i> utilizados.....	48
Figura 4.10 - Equipamento para ensaio dinâmico mecânico (DSR) e moldes utilizados.....	49
Figura 4.11 - Tubos de estabilidade a estocagem (LIMA, 2008).....	50
Figura 4.12 - Distribuição granulométrica das misturas densas e contínuas segundo especificações do DNIT para Faixa C de CBUQ.....	51
Figura 4.13 – Fotografia do compactador giratório Superpave utilizado.....	52
Figura 4.14 - Passos para compactação Superpave das amostras (VASCONCELOS, 2004).	54
Figura 4.15 - Corpo de prova acomodado no suporte utilizado para aplicação de carga e suporte utilizado para fixação do LVDT.....	55
Figura 4.16 - Prensa mecânica utilizada para realização de ensaios de resistência à tração - LMP/DET/UFC.....	55
Figura 5.1 - Espectro de reflectância total atenuada (ATR) do EVA e do EVAR.....	57
Figura 5.2 – Imagem MFA do polímero EVA depositado sobre mica.....	59
Figura 5.3 - DSC do EVA e EVAR. Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	60
Figura 5.4 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do EVA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	61
Figura 5.5 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do EVAR em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	62
Figura 5.6 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para o EVA e EVAR na presença de atmosfera oxidativa.....	64
Figura 5.7 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) da fibra de coco.....	65

Figura 5.8 - DSC da fibra de coco em N ₂ . Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	66
Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento da fibra de coco em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min. Fluxo: 50 mL/min.....	67
Figura 5.10 - E _a em função do percentual de decomposição térmica para a fibra de coco na presença de atmosfera oxidativa.....	68
Figura 5.11 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) do Óleo Extensor.....	69
Figura 5.12 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) do LCC.....	70
Figura 5.13 - DSC do LCC. Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	71
Figura 5.14 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LCC em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	72
Figura 5.15 - E _a em função do percentual de decomposição térmica para o LCC em presença de atmosfera oxidativa.....	73
Figura 5.16 - Espectro FTIR-ATR do LA puro.....	74
Figura 5.17 - Espectro FTIR-ATR do LA puro antes e após RTFOT.....	75
Figura 5.18 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVAR antes e após RTFOT.....	76
Figura 5.19 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVA+LCC antes e após RTFOT.....	77
Figura 5.20 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVA+FC antes e após RTFOT.....	78
Figura 5.21 - Evolução da taxa relativa às carbonilas do LA e LAs modificados antes e após envelhecimento RTFOT.....	80
Figura 5.22 - Evolução da taxa relativa aos sulfóxidos do LA e LAs modificados antes e após envelhecimento RTFOT.....	80
Figura 5.23 - Curvas termogravimétricas do LA puro e LAs modificados em ar. Razão de aquecimento: 10°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	81

Figura 5.24 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	83
Figura 5.25 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA+EVA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	83
Figura 5.26 - Curvas termogravimétricas do LA+EVAR em diferentes razões de aquecimento em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	84
Figura 5.27 - Curvas termogravimétricas do LA+EVA+LCC em diferentes razões de aquecimento em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	84
Figura 5.28 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA+EVA+FC em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.....	85
Figura 5.29 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para o LA, LA+EVA, LA+EVAR, LA+EVA+LCC e LA+EVA+FC em atmosfera oxidativa.....	86
Figura 5.30 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 135°C não envelhecidos.....	87
Figura 5.31 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 135°C após RTFOT.....	87
Figura 5.32 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 150°C não envelhecidos.....	88
Figura 5.33 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 150°C após RTFOT.....	88
Figura 5.34 - Viscosidade em função da temperatura para o LA puro e LAs modificados não envelhecidos.....	90
Figura 5.35 - Viscosidade em função da temperatura para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.....	91
Figura 5.36 - Efeito da temperatura na viscosidade do LA puro e LAs modificados não envelhecidos.....	92
Figura 5.37 - Efeito da temperatura na viscosidade do LA puro e LAs modificados após RTFOT.....	92

Figura 5.38 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA puro.....	94
Figura 5.39 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA.....	94
Figura 5.40 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVAR.....	95
Figura 5.41 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA+LCC.....	95
Figura 5.42 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA+FC.....	96
Figura 5.43 - Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA, LA+ EVA topo e LA+ EVA fundo a 25°C.....	99
Figura 5.44 - Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA+LCC, LA+ EVA+LCC topo e LA+ EVA+LCC fundo a 25°C.....	100
Figura 5.45 - Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVAR, LA+ EVAR topo e LA+ EVAR fundo a 25°C.....	100
Figura 5.46 - Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVAR+OE, LA+ EVAR+OE topo e LA+ EVAR+OE fundo a 25°C.....	101
Figura 5.47 - Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA+FC, LA+ EVA+FC topo e LA+EVA+FC fundo a 25°C.....	102
Figura 5.48 - Curvas mestras do módulo complexo para o LA puro e LAs modificados, com a temperatura de referência 25°C.....	104
Figura 5.49 - Curvas mestras da tan (delta) para o LA puro e LAs modificados, com a temperatura de referência 25°C.....	105
Figura 5.50 - Curvas mestras do módulo complexo para o LA puro e LAs modificados após RTFOT, com a temperatura de referência 25°C.....	106
Figura 5.51 - Curvas mestras da tan (delta) para o LA puro e LAs modificados após RTFOT, com a temperatura de referência 25°C.....	107
Figura 5.52 - Curvas dos fatores de deslocamento horizontal <i>versus</i> temperatura para o LA puro e LAs modificados não envelhecidos.....	108
Figura 5.53 - Curvas dos fatores de deslocamento horizontal <i>versus</i> temperatura para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.....	109
Figura 5.54 - Curvas blacks para o LA puro e LAs modificados.	111

Figura 5.55 - Curvas blacks para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.....	112
Figura 5.56 - Viscosidade em função da temperatura, tendo-se como referência a curva mestra a 25°C.....	113
Figura 5.57 - Viscosidade em função da temperatura, tendo-se como referência a curva mestra a 50°C.....	113
Figura 5.58 - Imagem MFA do LA puro sobre mica obtido através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.....	115
Figura 5.59 - (a) Constituição tridimensional do <i>perfil de abelha</i> antes visualizado na Figura 5.58. (b) Corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase da Figura 5.58 (região marcada pela elipse branca).....	116
Figura 5.60 - Imagem MFA do LA+EVA sobre mica obtido através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.....	116
Figura 5.61 - Imagem MFA do LA+EVAR sobre mica obtido através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.....	117
Figura 5.62 - Imagem MFA do LA+EVA+LCC sobre mica através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.....	118
Figura 5.63 - Vida de fadiga para as misturas asfálticas estudadas.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Composição dos componentes fenólicos do LCC (KUMAR <i>et al.</i> , 2002).....	12
Tabela 1.2 - LCC exportado entre 2001 e 2008 (Ceará e Brasil) e preço (SINDICAJU, 2009).....	13
Tabela 2.1 - Frequência de absorção de alguns grupos funcionais (SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 1994).....	17
Tabela 4.1 - Características do LA 50/70, cedidas pela Lubnor e obtidas através de ensaios da especificação ANP realizados na própria refinaria.....	39
Tabela 4.2 - Características do polímero EVA utilizado (dados fornecidos pela Politenor).....	40
Tabela 4.3 - Propriedades de projeto especificadas no método de dosagem Superpave (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2007).....	52
Tabela 5.1 - Atribuição das bandas mais representativas do EVA e do EVAR (TERUI e HIROKAWA, 1994; GULMINE <i>et al.</i> , 2002; GIURGINCA <i>et al.</i> , 2003; BESSLER e RODRIGUES, 2008)*. Os símbolos relacionados às atribuições dos picos (ass: assimétrico, sim: simétrico, v: estiramento, δ : deformação).....	58
Tabela 5.2 - Principais processos decorrentes do EVA e EVAR (TALHAVINI <i>et al.</i> , 1998; AGROUI <i>et al.</i> , 2006)*.....	61
Tabela 5.3 - Temperatura de decomposição máxima, perdas de massa, massas residuais, teor de acetato de vinila.....	63
Tabela 5.4 - Atribuições das bandas da fibra de coco (KHALIL <i>et al.</i> , 2001)*.....	66
Tabela 5.5 - Atribuição das principais bandas de absorção para o LCC técnico (BHUNIA <i>et al.</i> , 1999)*.....	70
Tabela 5.6 - Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR do ligante asfáltico (MASSON <i>et al.</i> , 2001; LAMONTAGNE <i>et al.</i> , 2001)*.....	74
Tabela 5.7 - Dados comparativos da decomposição do LA puro e modificado em atmosfera oxidativa.....	82
Tabela 5.8 - Valores da energia de ativação de fluxo do LA puro e LAs modificados.....	93

Tabela 5.9 - Valores da TCUs do LA puro e LAs modificados, obtidos pelo método CLVT.....	96
Tabela 5.10 - Classificação do ligante original e modificado por grau de desempenho (PG) dos ligantes.....	98
Tabela 5.11 - Estabilidade a estocagem dos LAs modificados.....	102
Tabela 5.12 - Efeito do envelhecimento na energia de ativação do LA puro e LAs modificados a 25°C.....	110
Tabela 5.13 - Valores de ZSV para os LAs calculados a partir dos dados de curva mestra a 25°C e 50°C utilizando-se o modelo de Carreau.....	114
Tabela 5.14 - Resultados dos ensaios de resistência à tração estática e módulo de resiliência.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
Abiplast	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflectância Total Atenuada
BBR	Reômetro de Fluência em Viga
CA	Concreto Asfáltico
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
Cenpes	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras e Universidades
CGS	Compactador Giratório Superpave
cos	Cosseno
CP	Corpo de Prova
CPs	Corpos de Prova
DC	Deformação Controlada
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSC	Calorimetria Exploratoria Diferencial
DSR	Reometro de Cisalhamento Dinamico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EVA	Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila
EVAR	Resíduo de Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila
FA	Fazenda Alegre
FC	Fibra de Coco
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de Potássio
LA	Ligante Asfáltico
LA+EVA	Ligante Asfáltico Fazenda Alegre modificado com 4% em peso de EVA

LA+EVA+FC	Ligante Asfáltico Fazenda Alegre modificado com 4% em peso de EVA e 1% em peso de FC
LA+EVA+LCC	Ligante Asfáltico Fazenda Alegre modificado com 4% em peso de EVA e 2% em peso de LCC
LA+EVAR	Ligante Asfáltico Fazenda Alegre modificado com 4,5% em peso de EVAR
LA+EVAR+OE	Ligante Asfáltico Fazenda Alegre modificado com 4,5% em peso de EVAR e 2,5% em peso de OE
LAs	Ligantes Asfálticos
LCC	Líquido da Castanha de Caju
LMP	Laboratório de Mecânica dos Pavimentos
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
LVDT	Linear Variable Differential Transformer
<i>MAcP</i> (%)	Porcentagem de Massa de ácido Acético Perdido
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
<i>MMAAcP</i>	Massa Molar de Ácido Acético Perdido
<i>MMAcV</i>	massa Molar de Acetato de Vinila
MR	Módulo de Resiliência
OE	Óleo Extensor
PE	Polietileno
PAV	Vaso de Pressão
PG	Grau de Desempenho
RBV	Relação ligante-vazios
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
REDUC+EVA	Ligante Asfáltico REDUC modificado com EVA
RT	Resistência a Tração
RTFOT	Estufa de Filme Fino Rotativo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
sen	Seno
SHRP	Strategic Highway Research Program
Superpave	Superior Performance Pavements
<i>TAcV</i>	Teor de Acetato de Vinila

TC	Tensão Controlada
TUC	Temperatura de Usinagem e Compactação
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
$T_{\text{máx}}$	Temperatura de decomposição máxima
T_R	Temperatura de referência
VAM	Volume de vazios de agregado mineral
V_v	Volume de Vazios
WLF	Williams – Landel – Ferry
ZSV	Viscosidade Zero Shear

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%G_{mm}$	Razão entre a densidade aparente do corpo-de-prova e a densidade máxima medida da mistura
ω	Frequência
β	Constante de Velocidade ou Taxa de Aquecimento
δ	Ângulo de Fase
τ	Tensão de Cisalhamento
η	Viscosidade
η_{∞}	Viscosidade na Taxa de Cisalhamento Infinita
η^*	Viscosidade Complexa.
η_0	Viscosidade na primeira região Newtoniana
A	Fator pré-exponencial
A_r	Área
$a(T)$	Fator de deslocamento
C_1 e C_2	Constantes
d	Diâmetro do Corpo de Prova
d_{vx}	Diferença de velocidade
d_y	Distância entre duas camadas de fluido
E_a	Energia de Ativação
E_{af}	Energia de Ativação de Fluxo
F	Força
F^*	Carga de Ruptura
F''	Carga Vertical Repetida
G^*	Módulo Complexo
G'	Módulo Elástico ou de Armazenamento
G''	Módulo Viscoso ou de Perda
h	Altura do Corpo de Prova
$I_{C=O}$	Índice de Carbonila
$I_{S=O}$	Índice de Sulfóxido
K	Parâmetro do Material
K'	Constante obtida através da regressão linear de N e $\Delta\sigma$

m	Parâmetro do Material
N	Número de Repetições do Carregamento
n	Constante obtida através da regressão linear de N e $\Delta\sigma$
R	Constante dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
T_R	Temperatura de Referência
$\tan\delta$	tangente delta
γ	Deformação
δ_r	deslocamento resiliente
$\Delta\sigma$	diferença algébrica entre as tensões horizontais (tração) e verticais
μ	coeficiente de Poisson

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Características do Ligante Asfáltico (LA).....	01
1.2 Envelhecimento.....	04
1.3 Ligante Asfáltico Modificado por Polímero.....	06
1.3.1 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA).....	07
1.4 Aditivos em Potencial para Utilização em LAs.....	08
1.4.1 Resíduos da Indústria de Calçados (EVAR) para Utilização como Aditivo na Pavimentação.....	08
1.4.2 Fibra de Coco (FC).....	10
1.4.3 Líquido da Castanha de Caju (LCC).....	11
1.4.4 Óleo Extensor (OE).....	13
1.5 Especificações para Ligantes Modificados por Polímeros.....	14
1.6 Mistura Asfáltica do tipo Concreto Asfáltico.....	14
1.6.1 Dosagem da Mistura Asfáltica – Superpave.....	14
2 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS E ADITIVOS.....	16
2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho.....	16
2.2 Análise Térmica.....	19
2.2.1 Termogravimetria (TG).....	19
2.2.1.1 Cinética de Reações.....	21
2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
2.3 Reologia.....	23
2.3.1 Conceitos Fundamentais.....	23
2.3.1.1 Tensão de Cisalhamento.....	23
2.3.1.2 Deformação.....	24
2.3.2 Viscosidade e Energia de Ativação de Fluxo.....	24
2.3.3 Temperatura de Usinagem e Compactação.....	26
2.3.4 Ensaios Dinâmicos – Mecânicos.....	26
2.3.5 Curva Mestra.....	28
2.3.6 Curva <i>Black</i>.....	31
2.3.7 Viscosidade <i>Zero Shear</i> (ZSV).....	31

2.3.8 Estabilidade a Estocagem de Ligantes Modificados.....	32
2.3.9 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	33
2.3.10 Caracterização Mecânica das Misturas Asfálticas.....	35
2.3.10.1 Módulo de Resiliência (MR).....	35
2.3.10.2 Resistência à Tração (RT).....	36
2.3.10.3 Vida de Fadiga.....	37
3 OBJETIVOS.....	38
3.1 Objetivo Geral.....	38
3.2 Objetivos Específicos.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Especificações dos Materiais.....	39
4.1.1 Ligante Asfáltico (LA).....	39
4.1.2 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA).....	39
4.1.3 O Resíduo de Etileno e Acetato de Vinila (EVAR) da Indústria de Calçados.....	40
4.1.4 Fibra de Coco (FC).....	41
4.1.5 Líquido da Castanha de Caju (LCC).....	42
4.1.6 Óleo extensor (OE).....	43
4.1.7 Agregados naturais.....	43
4.2 Metodologia.....	43
4.2.1 Preparo das Misturas.....	43
4.2.1.1 EVA e EVA + LCC.....	43
4.2.1.2 EVA + FC.....	44
4.2.1.3 EVAR e EVAR + OE.....	44
4.2.2 Ensaios.....	45
4.2.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV).....	45
4.2.2.2 Estudo do Envelhecimento Oxidativo.....	45
4.2.2.2.1 Avaliação do Envelhecimento dos LAs por Espectroscopia no Infravermelho.....	46
4.2.2.3 Termogravimetria (TG).....	47
4.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
4.2.2.5 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	47

4.2.2.6 Determinação da Viscosidade	48
4.2.2.6.1 Temperatura de Usinagem e Compactação (TUC).....	48
4.2.2.6.2 Energia de Ativação de Fluxo.....	49
4.2.2.7 Ensaios Dinâmicos - Mecânicos em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	49
4.2.2.8 Estabilidade a Estocagem.....	50
4.2.2.9 Definição da Curva Granulométrica.....	51
4.2.2.10 Confeção e Dosagem das Misturas Asfálticas.....	52
4.2.2.10.1 Módulo de Resiliência (MR) e Resistência à Tração (RT).....	54
4.2.2.10.2 Vida de Fadiga.....	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila: EVA e EVAR	57
5.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)	57
5.1.2 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	58
5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	59
5.1.4 Termogravimetria (TG).....	61
5.1.4.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a).....	64
5.2 Fibra de Coco (FC).....	65
5.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV).....	65
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	66
5.2.3 Termogravimetria (TG).....	66
5.2.3.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a).....	67
5.3 Óleo Extensor (OE).....	68
5.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV).....	68
5.4 Líquido da Castanha de Caju (LCC).....	69
5.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV).....	69
5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	71
5.4.3 Termogravimetria (TG).....	71
5.4.3.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a).....	72
5.5 Caracterização dos Ligantes Asfálticos (LAs).....	73
5.5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV).....	73
5.5.1.1 Estudo do Envelhecimento Oxidativo.....	73
5.5.2 Termogravimetria (TG).....	81

5.5.2.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a).....	82
5.5.3 Reologia.....	86
5.5.3.1 Determinação da Viscosidade.....	86
5.5.3.1.1 Energia de Ativação de Fluxo.....	91
5.5.3.1.2 Determinação da Temperatura de Usinagem e Compactação (TUC) pelo Método Tradicional.....	94
5.5.3.2 Ensaios Dinâmicos - Mecânicos em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	97
5.5.3.2.1 Grau de Desempenho à Alta Temperatura.....	97
5.5.3.2.2 Estabilidade a Estocagem.....	98
5.5.3.2.3 Curva Mestra.....	103
5.5.3.2.4 Fator de Deslocamento.....	107
5.5.3.2.5 Curva <i>Black</i>	110
5.5.3.2.6 Viscosidade <i>Zero Shear</i> (ZSV).....	112
5.5.4 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	115
5.5.5 Módulo de Resiliência e Resistência à Tração.....	118
5.5.6 Vida de Fadiga.....	119
6 CONCLUSÕES.....	120
7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	122
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

1 INTRODUÇÃO

1.1 Características do Ligante Asfáltico (LA)

Os asfaltos são materiais betuminosos, aglutinantes, de cor escura, constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos de elevada massa molar (em torno de 93%) cujos componentes principais são o carbono e o hidrogênio, tendo, também, em proporções muito pequenas, oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais, como o níquel, ferro e vanádio. São originários do petróleo, do qual podem ser obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas (refinarias de petróleo). Podem ser utilizados em várias aplicações, como por exemplo, em impermeabilização de construções civis e, principalmente, em obras de pavimentação (FAWCETT e McNALLY, 2000; VLACHOVICOVA *et al.*, 2007).

O LA pode ser produzido de diversas maneiras, em função do tipo de petróleo. A composição química do petróleo varia bastante, especialmente, em relação aos teores de frações destiláveis, resíduo de vácuo e temperaturas de corte durante o processamento. Na composição básica do petróleo as frações representativas para o asfalto são constituídas por moléculas que possuem mais de 38 carbonos (SANTA MARIA *et al.*, 2002).

No que diz respeito à terminologia, o asfalto é também designado de ligante asfáltico, betume ou cimento asfáltico de petróleo (CAP), mas, para fins deste trabalho, será adotado o termo ligante asfáltico (LA).

Segundo o regulamento técnico da ANP (Agência Nacional de Petróleo), os ligantes asfálticos são comercializados em faixas padronizadas de consistência (tipos ou graus). Estes graus referem-se a medições de ensaio de penetração (ASTM D5, 2005; ABNT NBR 6576, 2007). A classificação por penetração é baseada, principalmente, na consistência do ligante asfáltico a uma temperatura de 25 °C, considerada a temperatura média do pavimento em serviço. Apresenta as classes 30-45, 50-70, 85-100 e 150-200. O “mais duro” (30-45) tem uma consistência que permite uma leve impressão do dedo polegar quando aplicado com força, enquanto o “mais mole” (150-200); com uma suave pressão do dedo deixa uma marca na superfície da amostra.

O conhecimento global da química do LA não é suficiente para o entendimento das suas propriedades e para o esclarecimento de processos que ocorrem na pavimentação.

Assim, os componentes são geralmente separados em diferentes frações químicas, dependendo do seu tamanho e solubilidade em solventes polares, aromáticos ou não-polares.

O fracionamento químico, mais empregado em Centros de Pesquisas na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, conhecido como SARA, que separa o LA em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Figura 1.1). A identificação dos constituintes é realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama, conhecida por TLC-FID (LEITE, 1999; SHELL, 2003) e de acordo com ECKER (2001) as propriedades do LA podem ser relacionadas com essas frações. Os componentes saturados agem no sentido de influenciar negativamente na susceptibilidade térmica, os aromáticos contribuem para a melhoria de propriedades físicas, as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e os asfaltenos contribuem aumentando a viscosidade e tornando os asfaltos menos susceptíveis a variações de temperatura.

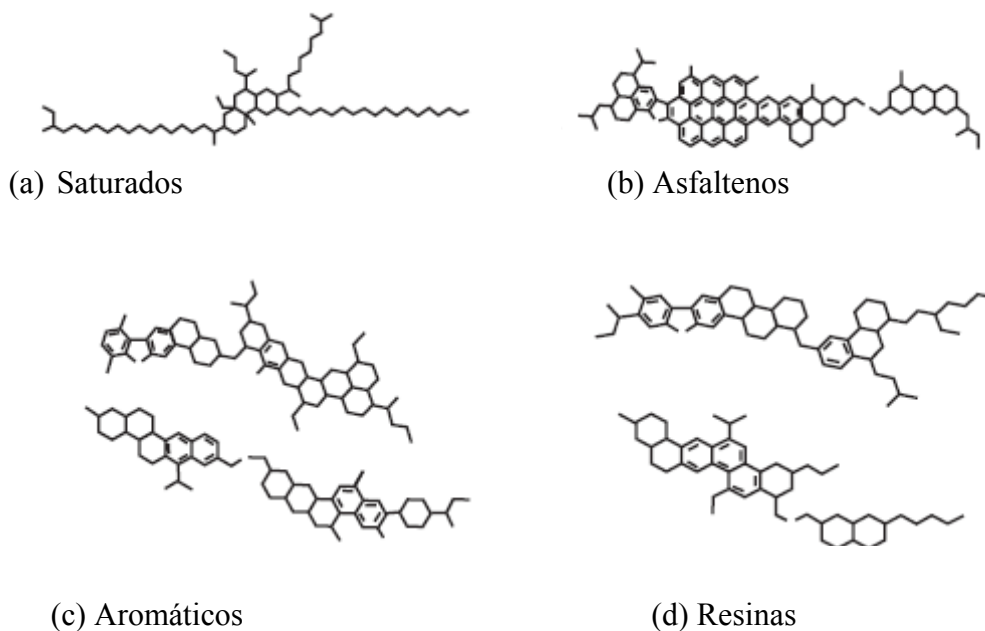


Figura 1.1-Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SHELL, 2003).

O ligante asfáltico é universalmente considerado um sistema coloidal (LEUSEUR *et al.*, 1996; RUAN *et al.*, 2003; POLACCO *et al.*, 2006) de micelas de asfaltenos, peptizados por resinas dispersos num meio de compostos parafínicos e aromáticos. Um modelo coloidal foi desenvolvido por PFEIFFER e SAAL (1940) e SAAL (1950) para explicar as diferenças obtidas nas medidas de propriedades reológicas, e dependendo do estado de agregação do meio coloidal, este pode ser encontrado no estado SOL ou GEL, ou até mesmo SOL-GEL, como ilustrado na Figura 1.2.

Em termos estruturais, na presença de micelas de asfaltenos totalmente dispersas e não ocorrendo interação entre elas, devido à quantidade suficiente de agentes peptizantes, os ligantes asfálticos são considerados do tipo SOL. Os ligantes asfálticos (LAs) do tipo SOL exibem características de um fluido Newtoniano e apresentam alta susceptibilidade a temperatura, alta ductibilidade e um ponto de amolecimento baixo. Por isso, são chamados de LAs “moles”. Enquanto o LA do tipo GEL exibe um comportamento de fluido nãoNewtoniano, além de apresentar uma baixa susceptibilidade térmica e um ponto de amolecimento mais alto. São chamados de LAs “duros” e o seu fluxo é dificultado pela presença de micelas de asfaltenos interligadas (LUCENA, 2005). Em geral, a maioria dos LAs exibe um comportamento intermediário, devido a uma mistura de estruturas SOL-GEL (LEUSEUR, 2009).

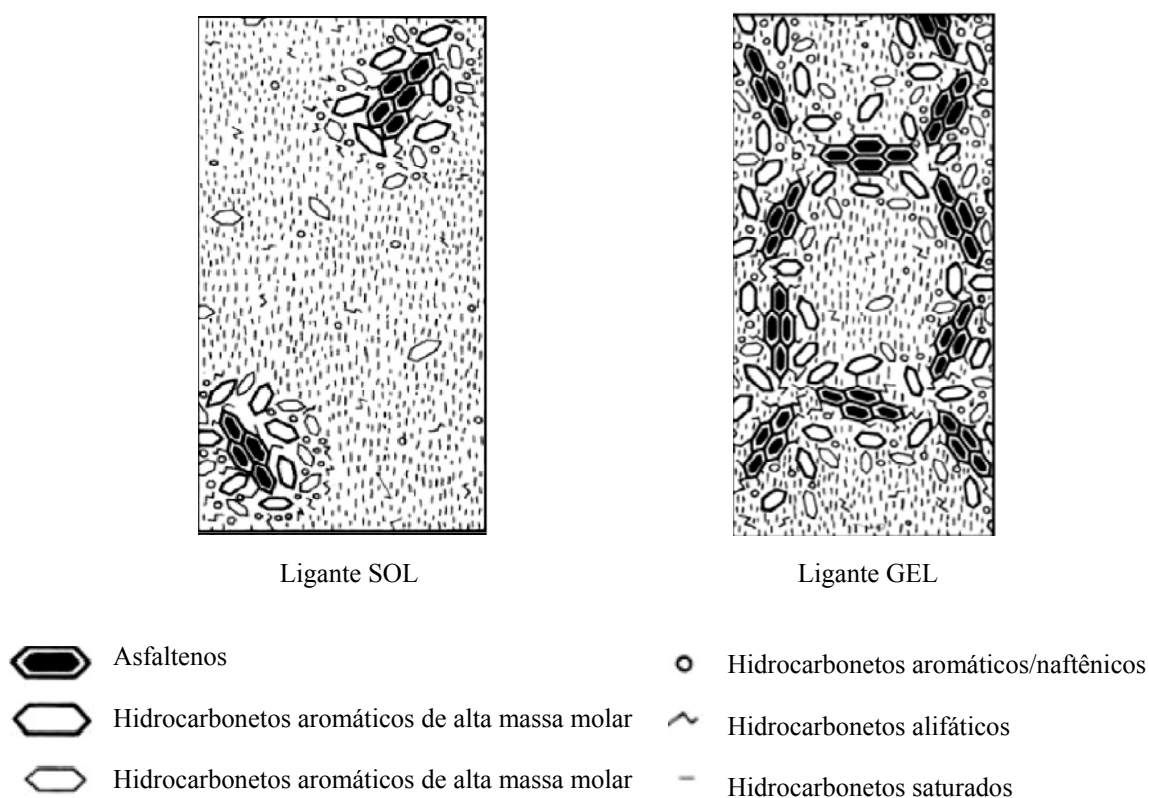


Figura 1.2- Modelo coloidal original: ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL (SHELL, 2003).

Os ligantes asfálticos produzidos pelo refino do petróleo atendem satisfatoriamente à maioria das situações às quais os pavimentos são submetidos. Contudo, nos últimos anos, as rodovias estão expostas a maior número de veículos médio diário (VMD), maior peso nos caminhões, aumento da carga por eixo e aumento da pressão dos pneus, requerendo revestimentos betuminosos mais resistentes e técnicas construtivas mais modernas. Este fato tem levado muitos pesquisadores ligados a centros de pesquisa, como o

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (Cenpes) e Universidades, a desenvolverem projetos relacionados ao estudo da química dos ligantes.

O conhecimento utilizado na aplicação de ligantes asfálticos (LAs) em pavimentação rodoviária é, em sua maioria, influenciado por observações no campo, sendo muitas vezes negligenciados os processos físico-químicos envolvidos. Na tentativa de melhorar o desempenho dos asfaltos na pavimentação, novos materiais com características específicas têm sido utilizados como aditivos.

1.2 Envelhecimento

Um dos fatores que influencia o desempenho e as características físicas, químicas e reológicas do ligante asfáltico é o fenômeno conhecido como envelhecimento. Fatores como oxidação, volatilização, polimerização e tixotropia, assim como, os efeitos da luz, água e reações químicas com os agregados contribuem para este processo.

O envelhecimento ocorre durante as etapas de estocagem, usinagem, transporte, manuseio, aplicação e vida de serviço do ligante, acarretando aumento da sua consistência e tornando-o mais quebradiço, menos dúctil e, dessa forma, favorecendo o aumento da viscosidade (MORILHA, 2004).

As causas e os principais mecanismos responsáveis pelo envelhecimento do LA são (REUBUSH, 1999; CHIPPS *et al.*, 2001; LEE *et al.*, 2009; VALCKE *et al.*, 2009):

a) Oxidação: Como outras substâncias orgânicas, o ligante asfáltico oxida lentamente quando entra em contato com o ar. Com a oxidação do asfalto, há uma mudança na composição, consequentemente fragilizando a estrutura do ligante ou da mistura asfáltica;

b) Volatilização: Ocorre a temperaturas elevadas, principalmente, durante o processo de mistura a quente, quando os componentes mais leves do asfalto evaporam;

c) Polimerização: É o meio pelo qual resinas combinadas com os asfaltenos aumentam a fragilidade do asfalto e há uma tendência para um comportamento não-Newtoniano;

d) Tixotropia: Aumento na viscosidade com o passar do tempo;

e) Tempo: Reestruturação que conduz ao endurecimento do LA;

f) Endurecimento exsudativo: Resulta do movimento dos componentes oleosos exsudados do LA para dentro do agregado.

Porém, acredita-se que os principais fatores no processo de envelhecimento de asfalto são: oxidação e volatilização.

A reatividade das moléculas com o oxigênio segue a seguinte ordem: asfaltenos > resinas > aromáticos > saturados. Em alguns ligantes asfálticos, mais de 85% das moléculas oxidadas residem nas frações dos asfaltenos e aromáticos polares. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se formando micelas de alto peso molecular e com isso ocorre um aumento na viscosidade do ligante asfáltico, resultando em moléculas maiores e mais complexas, conforme visualizado na Figura 1.3, que fazem o LA endurecer e tornar-se menos flexível (TONIAL, 2001). As altas temperaturas aceleram o processo de oxidação das moléculas mais reativas. Por outro lado, quando o ligante asfáltico é submetido a baixas temperaturas observa-se o surgimento de trincas térmicas indesejáveis.

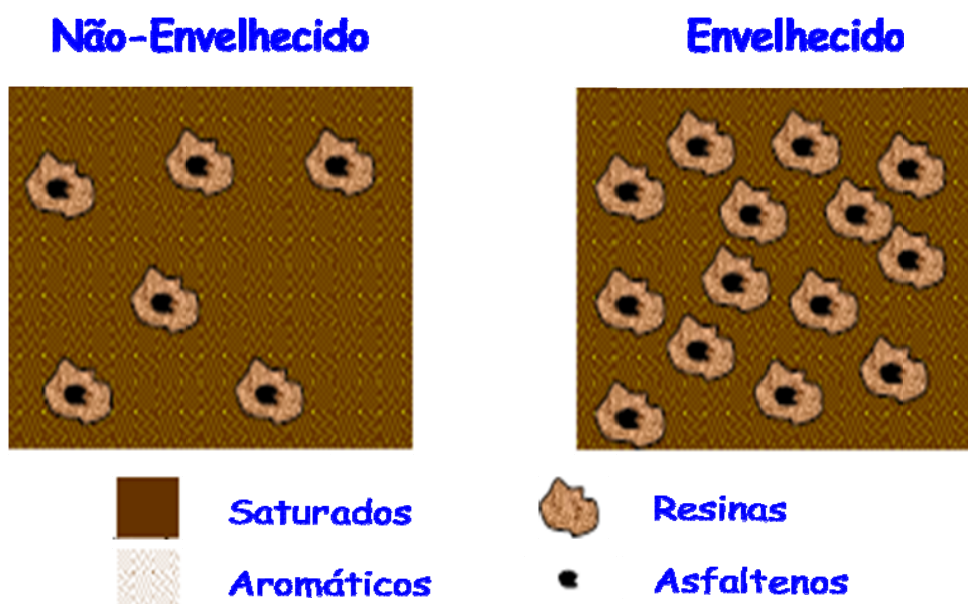


Figura 1.3- Representação esquemática da estrutura coloidal do ligante asfáltico antes e após envelhecimento (TONIAL, 2001).

As propriedades dos ligantes envelhecidos são normalmente avaliadas utilizando-se das normas estabelecidas pelo programa de pesquisa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), elaborado de 1987 a 1993 nos Estados Unidos, desenvolvido para analisar materiais betuminosos e misturas asfálticas com base em propriedades fundamentais, diretamente relacionadas ao desempenho dos pavimentos quando em serviço. As especificações resultantes foram denominadas *Superior Performance Pavements* (Superpave) (SHRP, 1994; MOTTA *et al.*, 1996). Os ensaios são realizados em estufa de filme fino rotativo (RTFOT), que simula o que ocorre durante a usinagem e a compactação da mistura. Outro ensaio é

realizado em vaso de envelhecimento de pressão (PAV) que simula o que ocorre no ligante ao longo da vida útil (5 a 10 anos) do pavimento.

1.3 Ligante Asfáltico Modificado por Polímero

O aumento da densidade de tráfego, da carga por eixo e da pressão dos pneus, ocorrido nas últimas décadas, levou a necessidade do desenvolvimento de ligantes asfálticos de melhor desempenho. A incorporação de polímeros apresenta-se como uma ótima opção para a melhoria de desempenho dos pavimentos. As melhorias apresentam-se diferenciadas conforme o tipo de polímero utilizado, sua concentração e compatibilidade com o ligante asfáltico (AIREY, 2006).

Muitas propriedades características do revestimento asfáltico em pavimento rodoviário destacam-se quando da modificação de ligante asfáltico com polímeros:

- a) Diminuição da deformação permanente devido ao endurecimento do ligante e misturas a altas temperaturas ($>60^{\circ}\text{C}$);
- b) Melhor resistência ao envelhecimento;
- c) Melhor resistência à fadiga;
- d) Tornar o ligante mais flexível a baixas temperaturas minimizando a formação de fissuras por efeito térmico;
- e) Redução dos custos e economia durante a vida útil do pavimento;
- f) Melhor coesão entre asfalto-agregado, reduzindo o descolamento do agregado (melhor adesividade).

Uma grande variedade de polímeros tem sido usada como modificadores de LA: termoplásticos elastômeros, plastômeros e polímeros reativos. Os polímeros reativos contêm grupos funcionais capazes de formar ligações químicas com as moléculas do ligante. Na maioria dos casos, as interações de asfalto-polímero são do tipo física e dependem da arquitetura molecular do polímero, da sua massa molar e composição química (POLACCO *et al.*, 2006).

Para que os LAs modificados apresentem bom desempenho é necessário que os polímeros empregados sejam compatíveis com o asfalto. O tipo do polímero, o teor empregado, a elaboração e as condições de armazenamento dos LAs modificados, devem ser escolhidas com muito critério. Cada polímero tem um tamanho de molécula apropriado para

conduzir a uma dispersão ótima necessária para melhorar as propriedades reológicas do LA modificado.

O uso dos LAs modificados tem mostrado que a médio e longo prazo é possível uma redução de custos na manutenção de pavimentos (JÚNIOR, 2005; KRAUS, 2008) devido ao aumento da resistência ao envelhecimento e à maior resistência à abrasão das misturas betuminosas, entre outras melhorias (BRINGEL, 2007; LIMA, 2008).

1.3.1 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA)

O copolímero EVA (Figura 1.4) é um plastômero formado pelo encadeamento de sequências aleatórias de polietileno e poli (acetato de vinila). Suas propriedades são geralmente intermediárias, quando comparadas as dos componentes puros, o que se deve a sua morfologia complexa composta de segmentos de etileno, semicristalinos; enquanto os que contêm os grupos acetato constituem a fase amorfa (YAMAKI *et al.*, 2002). Nestes copolímeros a redução do teor de acetato de vinila acarreta aumento da cristalinidade, do módulo de rigidez, da temperatura de amolecimento e de fusão e a diminuição da temperatura de fragilidade. Suas maiores vantagens são a resistência à flexão e estabilidade térmica, aliadas a um custo razoável.

Em relação a sua utilização, o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) além de serem utilizados como excelentes modificadores de ligantes asfálticos têm um vasto alcance de aplicações industriais: calçados, mangueiras, adesivos *hot-melt*, brinquedos, isolante elétrico, proteção contra a corrosão, indústria automotiva (colagem de faróis, base de carpete), medicina (produção de bolsas de soro), embalagens de absorventes. Contudo é para a confecção de artigos esportivos (solados para calçados leves e resistentes), bem como outras modalidades como calçados femininos, palmilhas, expandidos e artefatos de uso geral, que a maior parte do EVA é consumida no país.

de palmilha, entresolas e confecção de solados (Figura 1.5) tem sido uma constante nos meios empresariais, entidades ambientalistas e vários outros segmentos da sociedade. A deposição a céu aberto ou em aterros sanitários não constitui uma solução adequada para resíduos sintéticos, uma vez que a taxa de degradação é muito baixa e a incineração também não é recomendada (MOREIRA e SOARES, 2003; LEDUR *et al.*, 2006).



Figura 1.5- Resíduo em forma de aparas (POLARI FILHO *et al.*, 2003).

De acordo com INFORMAÇÕES & NOTÍCIAS (2003), o maior consumo mundial é de copolímeros EVA com teores de acetato de vinila entre 18-28% (m/m). Contudo, o resíduo da indústria calçadista a base de EVA é um polímero de difícil reprocessamento, constituído por resina de EVA contendo agente de expansão, agente reticulante, cargas, ativadores, auxiliares de processo, além de outros polímeros, como a borracha sendo normalmente processado por moldagem ou compressão (SEFAPI, 2009). Segundo SILVA *et al.* (2006) apenas 28% do rejeito gerado no setor calçadista tem destino, o restante é depositado em valas a espera de surgimento de nova tecnologia para a sua utilização.

Na busca de soluções para os depósitos de resíduos de materiais plásticos que minimizem as agressões ao ambiente, o setor da construção civil, é o ramo da atividade tecnológica que, pelo volume de recursos naturais consumidos, pode ser largamente indicado para absorver resíduos sólidos (LUCAS e BENATTI, 2008).

POLARI FILHO *et al.* (2003) e ROLIM (2009) estudaram a viabilidade da incorporação de EVAR no concreto de cimento Portland. Blocos de concreto produzidos pela incorporação deste resíduo apresentaram algumas vantagens em relação aos convencionais fabricados com concreto puro, como: menor peso por m², maior uniformidade, excelente capacidade de aderência à argamassa de reboco e outros tipos de acabamento, permitindo uma economia nos acabamentos; e ainda menor custo de transporte, devido à relação peso/volume do produto. Este mesmo resíduo apresentou resultados significativos e promissores quando da

utilização em misturas asfálticas feitas no processo a seco (ILDEFONSO, 2007) e ligantes asfálticos (ALENCAR, 2005).

Como alternativa para a modificação de LAs com EVA tem-se a utilização de resíduo de EVA proveniente da indústria de calçados. Levando-se em consideração uma indústria calçadista, localizada na cidade de Horizonte, no estado do Ceará, a produção é de aproximadamente 1 tonelada/dia de resíduo de EVA. O custo deste resíduo é de R\$300/tonelada. A utilização do resíduo de EVA como alternativa em substituição de copolímero EVA representa uma economia superior a 90% no custo.

1.4.2 Fibra de Coco (FC)

A fibra de coco pertence à família das fibras duras, tais como o sisal, tem como seu principal componente químico, um polímero, que é a celulose. Por ser multicelular possui elevados índices de rigidez e dureza. A baixa condutividade ao calor, a resistência ao impacto, às bactérias e a água, são algumas de suas características (SENHORAS, 2003).

A fibra de coco (FC) é extraída do mesocarpo de cocos verdes, que constitui aproximadamente 25% da amêndoa (TOMCZAK *et al.* 2007). Geralmente, o coco verde é coletado das praias, onde é utilizado, primeiramente, como subproduto do uso e da industrialização de água, que é um produto natural de excelentes qualidades nutritivas (EMBRAPA, 2006). Segundo ROSA *et al.* (2001), 80 à 85% do peso bruto do coco verde é considerado lixo.

O efeito da adição de fibras de coco, na mistura asfáltica, foi estudado por VALE (2007) e comparado com o desempenho de outra fibra (fibras de celulose). Os resultados mostraram a viabilidade da fibra de coco, principalmente, relacionado à maior resistência a temperaturas mais elevadas.

Assim como o resíduo da indústria de calçados, a casca de coco verde é depositada em lixões a céu aberto, o que vem diminuindo a vida útil de aterros sanitários devido há um tempo maior de decomposição (8 anos), além de foco e proliferação de doenças. Portanto, tornar viável a utilização da casca de coco verde gerado tanto como resíduo industrial quanto como lixo urbano, além da importância econômica e social, significaria mais uma alternativa de lucro para os sítios de produção e do ponto de vista ambiental.

Dados fornecidos pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA/CE) revelam que no ano de 2009, as 15 empresas de beneficiamento de casca de

coco verde disponíveis no Brasil processaram, no seu máximo, 5 milhões e 148 mil toneladas de casca/ano. Sem contar que o custo em torno de cada tonelada de fibra de coco varia de R\$ 400,00 a 600,00.

1.4.3 Líquido da Castanha de Caju (LCC)

O LCC (líquido da castanha de caju) é um subproduto das indústrias de beneficiamento da castanha de caju. O LCC é uma das fontes mais ricas de lipídeos fenólicos não isoprenóides, sendo constituído dos ácidos anacárdicos; dos cardóis; de uma pequena proporção dos 2-metilcardóis; dos cardanóis e de material polimérico (Figura 1.6). Do ponto de vista químico, o LCC configura-se como uma matéria-prima versátil para uma série de transformações químicas, devido à natureza dos seus lipídeos fenólicos constituintes: caráter aromático e acíclico, associado à existência de diversos grupos funcionais no anel aromático e presença de múltiplas insaturações na cadeia acíclica.

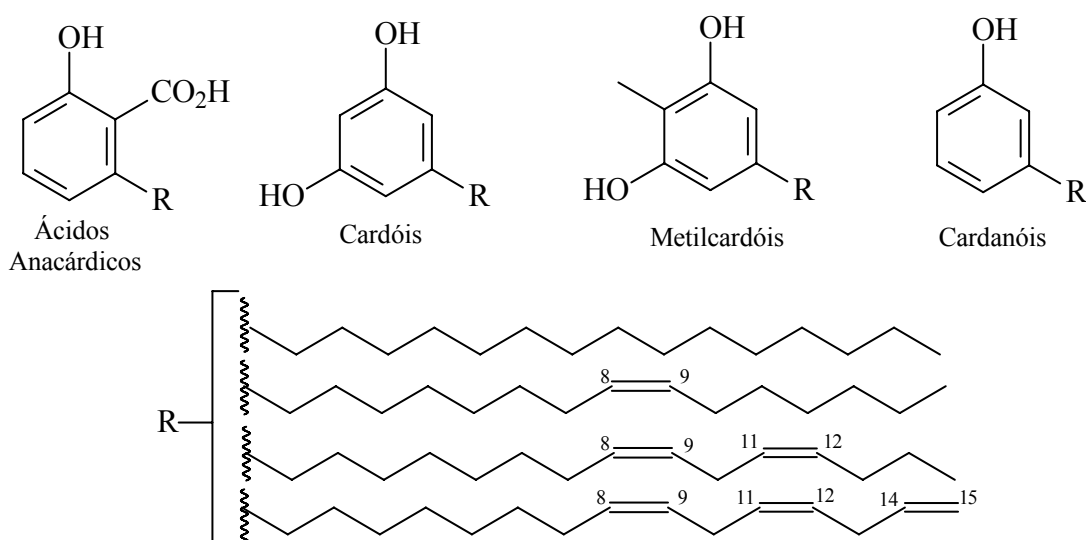


Figura 1.6-Lipídeos fenólicos não isoprenóides constituintes do LCC (FRANÇA, 2007).

A extração do LCC pode ser feita a frio, por processo mecânico, através de prensagem. Outra técnica é extraí-lo, como ocorre na quase totalidade da indústria brasileira, por imersão em banho quente do próprio LCC a 185-190°C (RODRIGUES *et al.*, 2006). Neste processo pode-se obter cerca de 50% do líquido. A extração a quente produz um LCC diferente do extraído a frio. Durante o aquecimento o ácido anacárdico sofre descarboxilação

e é convertido em cardanol. O líquido extraído a quente é chamado de “LCC técnico”. A composição dos componentes fenólicos no LCC, natural e técnico, foi estudada por diversas técnicas, cujo sumário é mostrado na Tabela 1.1 (KUMAR *et al.*, 2002).

Atualmente, a busca por aditivos ecológicos é uma demanda crescente e está inserida no contexto da Química Verde, apresentando como vantagens o uso de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e disponíveis no país em grandes quantidades. Neste contexto, o cardanol, um dos principais componentes do LCC, tem sido utilizado como antioxidante para inibir as reações de auto-oxidação de produtos derivados do petróleo e tem mostrado aumentar a estabilização de lubrificantes e gasolina (DANTAS *et al.*, 2003). Em se tratando do ligante asfáltico do petróleo usado no ramo da pavimentação, o LCC demonstrou sua viabilidade como diluente asfáltico, além da formação de uma mistura homogênea e sem sedimentação com o ligante asfáltico (RABÊLO, 2006). Além disso, em função da natureza química de seus constituintes, o LCC apresentou também características surfactantes que contribuiu para a compatibilização de ligantes asfálticos modificados por polímero SBS (RODRIGUES *et al.*, 2009).

Tabela 1.1-Composição dos componentes fenólicos do LCC (KUMAR *et al.*, 2002).

Componentes fenólicos	Tipo de LCC (%)	
	Natural	Técnico
Ácido anacárdico	71,0 – 82,0	1,1 – 1,8
Cardanol	1,2 - 9,2	60,0 – 68,0
Cardol	13,8 - 20,1	15,0 – 18,1
2-metil cardol	1,6 - 3,9	1,0 – 3,3
Outros	0 – 2,0	0 -7,4

Além das propriedades antioxidantes, o LCC é feito com matéria-prima renovável e biodegradável, devendo emitir menos gases nocivos durante a queima dos combustíveis, logo, seu uso é mais vantajoso no que diz respeito à questão ambiental.

O principal exportador do LCC brasileiro é o estado do Ceará, responsável por cerca de 90%. A Tabela 1.2 mostra um histórico recente da exportação brasileira e o preço do LCC. Também, em princípio não há uma correlação entre preço e volume exportado, ratificando certa aleatoriedade no mercado.

Tabela 1.2-LCC exportado entre 2001 e 2008 (Ceará e Brasil) e preço (SINDICAJU, 2009).

Ano	Massa exportada (kg)		Valor (US\$/kg)	
	Ceará	Brasil	Ceará	Brasil
2001	19.508.083	-	0,25	-
2002	11.644.011	12.341.151	0,17	0,17
2003	14.809.548	18.147.840	0,15	0,15
2004	20.174.665	23.696.135	0,17	0,17
2005	34.176.817	35.986.847	0,15	0,15
2006	17.811.530	19.393.350	0,24	0,25
2007	16.545.504	19.464.904	0,25	0,25
2008	15.759.240	17.466.498	0,54	0,57

1.4.4 Óleo Extensor (OE)

O óleo extensor, também chamado de extrato aromático de neutro pesado, é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (nitrogenados e sulfurados), sendo proveniente do fracionamento do petróleo (PETROBRAS, 2009).

O extrato aromático é utilizado nas seguintes aplicações industriais (ZAMBONI, 2009):

- a) Fabricação de borrachas, pneus, pisos e diversas aplicações automotivas, apresentando a vantagem de reduzir o ciclo de mistura, melhorando o processamento do produto e a facilidade no controle de viscosidade de borracha produzida;
- b) Fabricação de graxas lubrificantes;
- c) Tintas e adesivos;
- d) Asfaltos, mantas asfálticas e selantes.

De acordo com MORILHA (2004), o óleo extensor atua como um diluente aromático quando adicionado ao ligante asfáltico, previamente a adição de polímeros, para amolecer o ligante e diminuir a temperatura de rigidez da mistura. O resultado é uma mistura de ligante asfáltico e polímero compatível, de melhor qualidade e levando a viscosidade destes ligantes aos níveis aceitáveis para o uso em serviços de pavimentação (FAXINA, 2002).

1.5 Especificações para Ligantes Modificados por Polímeros

O Programa SHRP (1994), e as especificações resultantes denominadas Superpave foram desenvolvidos para controlar ou eliminar três tipos de falha em pavimentos: deformação permanente, trincamento por fadiga e trincamento térmico.

Deformação permanente é um defeito caracterizado por uma seção transversal que não está em sua posição original. É chamada de permanente, pois representa um acúmulo de pequenas parcelas de deformação que ocorrem a cada carregamento. Essa deformação não pode ser recuperada e ocorre nos primeiros anos de vida do pavimento, geralmente a altas temperaturas. O trincamento por fadiga é um problema que ocorre pela repetição da aplicação de cargas pesadas, e este ocorre a temperaturas intermediárias. O trincamento térmico ocorre mais por condições ambientais adversas do que pela ação do tráfego, por exemplo, as trincas a baixas temperaturas ocorrem quando uma camada betuminosa se contrai em clima frio.

Os ensaios Superpave são realizados nos seguintes equipamentos:

- a) Estufa RTFOT que simula o envelhecimento do ligante durante a produção e execução da mistura;
- b) Vaso de pressão (PAV) que simula o envelhecimento durante a vida em serviço da mistura, viscosímetro rotacional;
- c) Reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) usado para a caracterização do comportamento viscoso e elástico do ligante a temperatura elevada e intermediária;
- d) Reômetro de fluência em viga (BBR) para medir a rigidez a baixa temperatura.

1.6 Mistura Asfáltica do tipo Concreto Asfáltico

1.6.1 Dosagem da Mistura Asfáltica- Superpave

As misturas realizadas nesta pesquisa foram do tipo Concreto Asfáltico (CA), também denominado concreto betuminoso usinado a quente (CBUQ). Trata-se do produto da mistura convenientemente proporcionada de agregados de vários tamanhos e o ligante asfáltico, seja ele modificado ou puro, ambos aquecidos em temperaturas previamente escolhidas, em função da característica viscosidade-temperatura (BERNUCCI *et al.*, 2007).

O tipo de mistura asfáltica a quente utilizada foi de graduação densa, onde a curva granulométrica é contínua e bem-graduada (BERNUCCI *et al.*, 2007) de forma a proporcionar

um esqueleto mineral com poucos vazios visto que os agregados de dimensões menores preenchem os vazios dos maiores.

Na presente pesquisa, a dosagem das misturas asfálticas seguiu a metodologia Superpave, já utilizada em algumas universidades brasileiras. A forma de compactação dos corpos de prova foi uma das maiores mudanças propostas pelo Superpave. A compactação dos corpos de prova é feita por amassamento (giros), numa tentativa de simular melhor a compactação em campo. O compactador giratório Superpave (CGS) é um dispositivo mecânico composto do seguinte sistema de componentes (MOTTA *et al.*, 1996):

- a) Estrutura de reação, base rotativa e motor;
- b) Medidor de altura e sistema de registro de dados e de carregamento, cabeça de carga, medidor de pressão;
- c) Molde e placa base.

Conforme mencionado por MOTTA *et al.* (1996), a estrutura de reação apresenta um pórtico não deformável, de modo a permitir compressão pela cabeça de carga por ocasião da compactação do corpo de prova. A base do CGS gira e é afixada na estrutura de reação de carregamento. A base suporta o molde durante a compactação. Mancais são usados para posicionar o molde num ângulo de $1,25^\circ$, que é o ângulo de compactação do CGS. O motor elétrico aciona a base rotativa a velocidade constante de 30rpm. Um sistema hidráulico ou mecânico aplica carga na cabeça de carga, que fornece pressão de compactação de 600kPa ao corpo de prova.

O tamanho do molde usado na dosagem Superpave é de diâmetro de 150mm, mas conforme estudos realizados por JACKSON e COZOR (2003) não foi observada diferenças significativas para os corpos de prova moldados com cilindros de 100 e 150mm.

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE AS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS E ADITIVOS

2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

Pesquisadores (RUAN *et al.*, 2003; OUYANG *et al.*, 2006) utilizaram a técnica de IV para mostrar que compostos carbonílicos são produtos decorrentes da oxidação dos LAs, embora existam controvérsias sobre os grupos funcionais predominantes (cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos). Esta técnica também pode ser utilizada para quantificação do teor de polímero nos asfaltos (MASSON *et al.*, 2001).

A técnica baseia-se na emissão de radiação na região do infravermelho que é suficiente para mudar o estado vibracional das ligações das moléculas das substâncias, além de alterar os vetores de momento de dipolo e, conseqüentemente, os modos vibracionais da molécula.

As moléculas apresentam vibrações normais. Estas vibrações podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção.

As moléculas simples ou macromoléculas são constituídas de átomos e formam uma estrutura tridimensional, com distâncias de ligação química e ângulos de ligações definidas, apresentando uma determinada simetria molecular.

As frequências vibracionais de uma molécula dependem da natureza do movimento, massa dos átomos, geometria da molécula, natureza das ligações químicas e ambiente químico/físico, como mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 -Frequência de absorção de alguns grupos funcionais (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Ligação	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
-O-H	3650 - 3200
-R ₂ -NH ₂	3400 - 3140
-NH ₂	3400 - 3350
-C-H	2962 - 2853
-C-H	3095 -3010
-C≡C, -C≡N	2500 - 2000
-R ₂ -C=O	1630 - 1850
-H ₂ C = CH ₂	1680 - 1650
-C = C-	1600 - 1650, 1450 - 1500

A região do espectro infravermelho de maior utilidade para análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas interesse é a gama de número de onda de aproximadamente 4000 a 600 cm⁻¹.

A obtenção de espectros de infravermelho pode ser aplicada em amostras sólidas, líquidas, gasosas, polímeros, ligante asfáltico e em diversas áreas. A existência de vários acessórios acoplados ao espectrômetro facilita a obtenção de espectros em diferentes estados físicos, formas e morfologia.

O equipamento utilizado para de obter o espectro de infravermelho (IV) é o espectrômetro por transformada de Fourier (FTIR) que utiliza o interferômetro de Michelson. O espectrômetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelha. O coração de espectrômetro é a unidade interferométrica que contem o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A Figura 2.1 mostra o esquema de um espectrômetro FTIR.

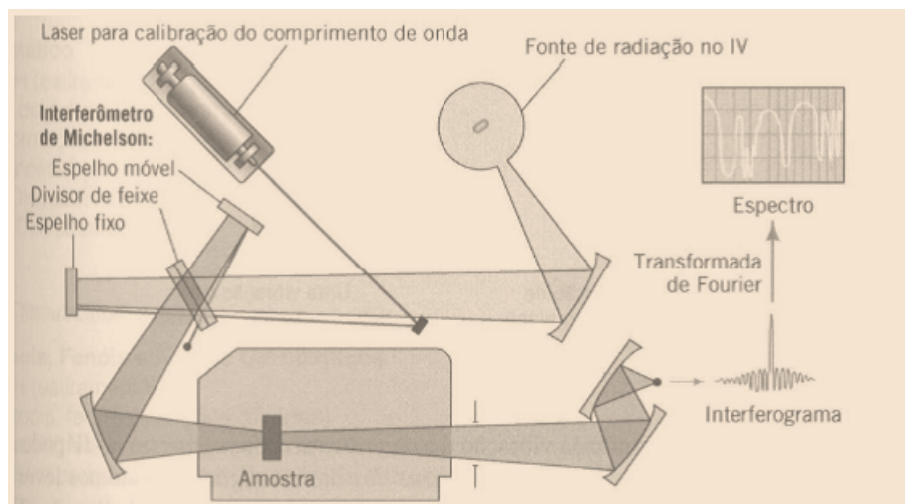


Figura 2.1 - Esquema óptico de um espectrômetro FTIR (SOLOMONS, 2005).

Um dos modos diferentes de obtenção de espectros IV muito utilizados para estudos de polímeros e asfaltos é a absorção e a reflectância total atenuada (ATR). A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com o uso do acessório de reflectância total atenuada (ATR) é de grande utilidade para o estudo de LAs, especialmente, devido à facilidade de preparação da amostra. Foram apresentados muitos estudos (MOUILLET *et al.*, 2008; WU *et al.*, 2009) relativos ao envelhecimento de ligante asfáltico usando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho.

O acessório ATR é usado para se obter espectros IV de boa qualidade de amostras em forma de filme, folha plana, chapa plana, líquido ou em solução, nos quais a amostra deve estar em contato com a superfície do cristal constituído, no caso, de seleneto de zinco. O acessório é encaixado no compartimento da amostra do espectrômetro, onde a parte central do acessório é um cristal de material transparente a radiação infravermelha e apresentar alto índice de refração. A Figura 2.2 mostra o esquema óptico de um acessório ATR horizontal típico.

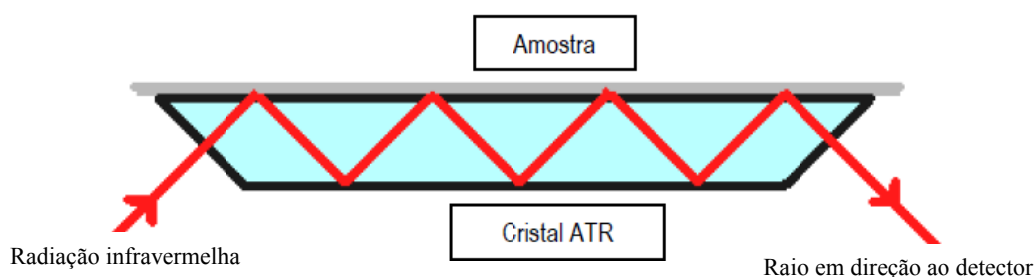


Figura 2.2 - Esquema óptico de um acessório ATR típico (SOUSA, 2009).

2.2 Análise Térmica

A análise térmica é definida como um grupo de técnicas analíticas que medem as propriedades físicas e químicas de uma amostra com uma função da temperatura (HAINES, 1995). A amostra está sujeita a um esquema de temperatura que consiste de uma série de segmentos pré-selecionados no qual a amostra é aquecida ou resfriada a uma taxa constante ou mantida a uma temperatura constante. Em diversos experimentos a atmosfera é igualmente importante. Particularmente, ela diferencia entre o uso de gases inertes e oxidantes.

As técnicas de termoanálise utilizadas foram: Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As vantagens da Análise Térmica são muitas: (a) necessidade de pequena quantidade de amostra; (b) não há necessidade de preparo da amostra; (c) variedade de resultados em um único gráfico. A Figura 2.3 ilustra um esquema representativo de um analisador térmico.

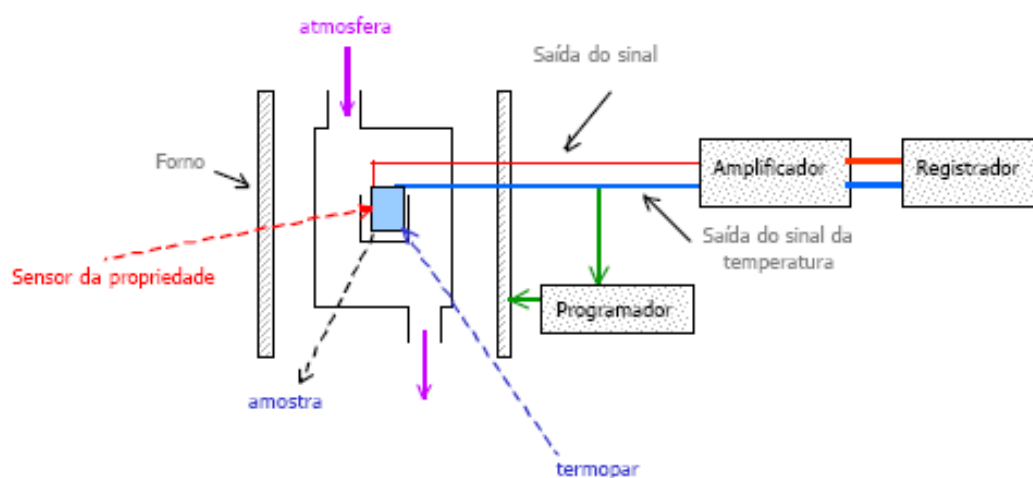


Figura 2.3 - Esquema dos componentes básicos de um instrumento de Análise Térmica (FELISBERTI, 2009).

2.2.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria é uma ferramenta de análise que pode conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer o perfil de degradação termooxidativa de polímeros e ligantes asfálticos, acompanhar o andamento de reações de desidratações, oxidação, combustão, decomposição, além de estudar separadamente os efeitos produzidos no envelhecimento simulado nos testes tradicionais pela

execução de dois experimentos separados, utilizando-se atmosfera de gás inerte e oxigênio. Esta técnica oferece vantagens como não requerer uma quantidade de amostra pequena e um tempo rápido de resposta.

A termogravimetria pode ser aplicada na determinação de carga inorgânica em polímeros. Dependendo da aplicação do material polimérico, é necessária a adição de agentes de reforço, como, por exemplo, materiais inorgânicos (carbonato de cálcio) que é uma carga muito utilizada na fabricação de solados e entresolas a base de polímero EVA.

Conforme estudos realizados por MASSON e BUNDALO-PERC (2005), esta técnica também é utilizada fornecendo informações sobre estabilidade térmica, perda de massa e quantificação de frações em ligantes asfálticos e seus componentes.

A técnica se baseia no princípio de variação de massa de uma substância em função da temperatura ou do tempo. O tipo de termogravimetria mais usada é a termogravimetria dinâmica, cujo modelo de curva experimental está apresentada na Figura 2.4.

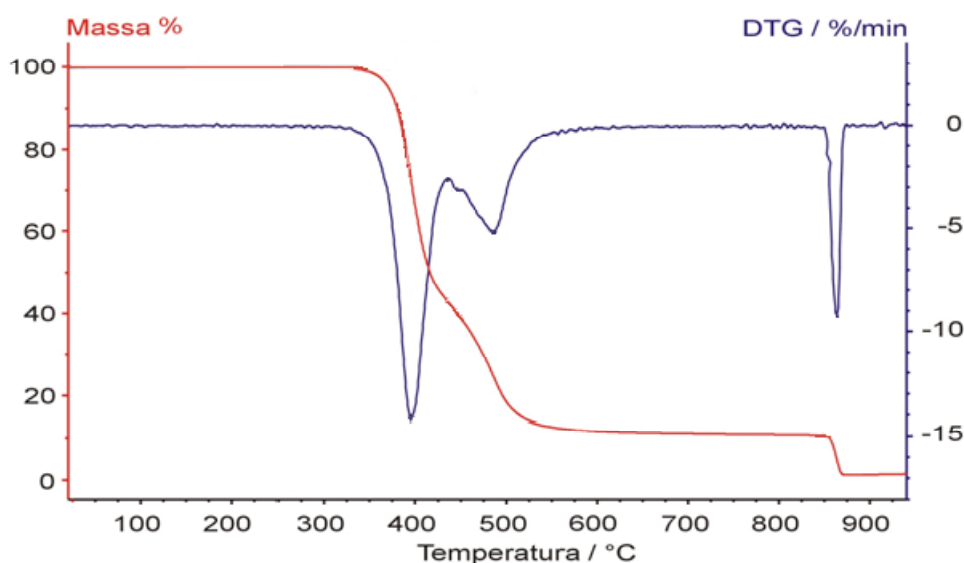


Figura 2.4 -Gráfico de TG (vermelho) e sua derivada, DTG (azul) envolvendo a termogravimetria dinâmica (WENDHAUSEN *et al.*, 2008).

As curvas TG são de natureza empírica, pois vão depender principalmente dos seguintes parâmetros: quantidade de amostra; razão de aquecimento; atmosfera do forno; forma, tamanho e composição do porta-amostra; tamanho da partícula ou granulometria da amostra.

2.2.1.1 Cinética de Reações

A termogravimetria é uma técnica comum para se determinar perda de massa em função da temperatura ou do tempo e que a partir das curvas de perda de massa é possível, através de modelos matemáticos, se determinarem os parâmetros cinéticos como: energia de ativação, fator pré-exponencial, ordem de reação, etc. O modelo cinético de OZAWA (2000 a,b) foi desenvolvido para se determinar o valor de energia de ativação (E_a) utilizando-se os dados obtidos das curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento.

Foi observado que para uma grande parte das reações a velocidade da reação tem um crescimento que não é linear com a temperatura, sendo possível representar a dependência entre a razão de aquecimento e a temperatura conforme a Equação 2.1. A taxa de reação é influenciada pela temperatura, concentração das espécies e catalisadores.

$$\ln \beta = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2.1)$$

Onde:

- a) β : Constante de velocidade ou razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$);
- b) E_a : Energia de ativação (J/mol);
- c) R : Constante dos gases ($8,314\text{J}/\text{mol.K}$);
- d) T : Temperatura absoluta (K).

O procedimento é baseado no logaritmo de β (razão de aquecimento) versus $1/T$ para valores fixos de conversão, α , onde o resultado da inclinação da reta é proporcional a E_a . Um exemplo de gráfico é demonstrado na Figura 2.5.

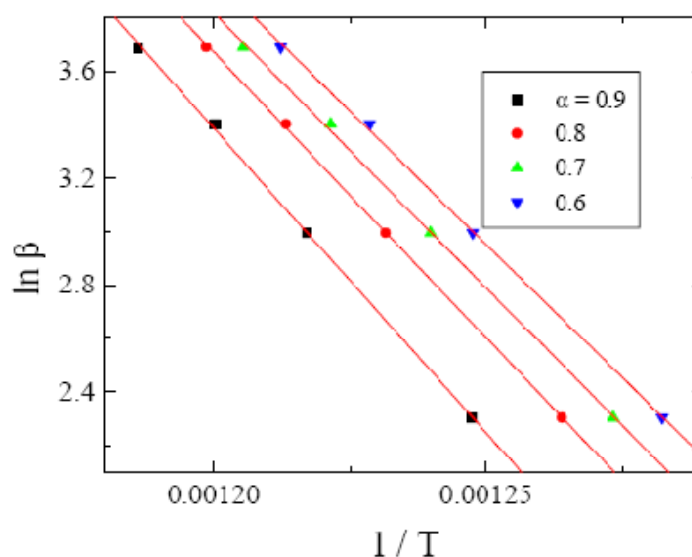


Figura 2.5 -Log de β versus $1/T$ (Modelo de Ozawa).

Uma vantagem deste método é que qualquer mudança no mecanismo da degradação é imediatamente aparente com a variação no declive para conversões diferentes, além de ser um método aplicável a reações que ocorrem durante a degradação randômica de compostos de alto peso molecular, portanto aplicável ao LA.

2.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é aplicada para: análise de copolímeros e blends, capacidade calorífica, determinação de pureza, estabilidade térmica e oxidativa, grau de cristalinidade, transição vítrea e fusão.

Parâmetros medidos no DSC tais como a transição vítrea (LEITE *et al.*, 1998) e quantidades de frações cristalizáveis, podem ser correlacionados a várias propriedades físicas do ligante asfáltico, como, por exemplo, o trincamento térmico.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições das substâncias em função do tempo ou da temperatura, fornecendo informações sobre mudanças químicas e físicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O registro gráfico (Figura 2.6) da técnica DSC é expresso em temperatura ou tempo (°C, min) no eixo X e em fluxo de calor (mW/mg) no eixo Y.

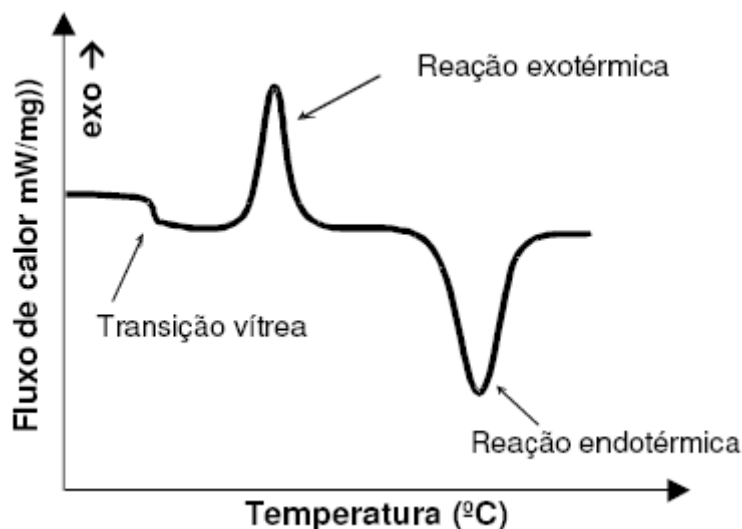


Figura 2.6 - Curva típica de DSC (TENTARDINI e MATOS, 2009).

2.3 Reologia

A reologia é definida como o estudo da deformação dos materiais ao longo do tempo quando estes são submetidos a tensões (BRETAS e D'AVILA, 2005).

Em reologia, existem três tipos ideais de materiais: materiais viscosos (os quais durante a deformação dissipam toda a energia externa aplicada), materiais elásticos (os quais armazenam toda a energia externa aplicada) e os materiais viscoelásticos (os quais dissipam e armazenam todo o trabalho externo aplicado).

2.3.1 Conceitos Fundamentais

2.3.1.1 Tensão de Cisalhamento

A quantidade de força aplicada em uma determinada área do material. A força cisalhante aplicada em uma determinada área de um material em contato com um plano estacionário é a tensão de cisalhamento, definida matematicamente conforme a Equação 2.2:

$$\tau = \frac{F}{Ar} \quad (2.2)$$

Onde:

- a) F: Força aplicada na direção do escoamento;
- b) A: Área da superfície exposta ao cisalhamento.

2.3.1.2 Deformação

A deformação também conhecida como taxa de cisalhamento é definida pela relação entre o gradiente de velocidade de cisalhamento por uma determinada distância. A definição matemática é apresentada na Equação 2.3:

$$\gamma_{xy} = \frac{dv_x}{dy} \quad (2.3)$$

Onde:

- a) dv_x : Diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes;
- b) dy : Distância entre elas.

2.3.2 Viscosidade e Energia de Ativação de Fluxo

A viscosidade é a propriedade física de um fluido que exprime sua resistência ao cisalhamento interno, isto é, a qualquer força que tenda produzir o escoamento entre suas camadas. Assim, em um fluido real, as forças internas de atrito tendem a impedir o livre escoamento.

A maioria dos líquidos de baixo peso molecular apresentam comportamento de fluidos Newtonianos. Polímeros em solução, suspensões e emulsões, no entanto, não se comportam como tal, e não apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de deformação, ou seja, não há proporcionalidade entre taxa de deformação e tensão de cisalhamento ou deformação. Deste modo, a viscosidade não pode ser descrita como uma constante e os fluidos são considerados não-Newtonianos, podendo ser definidos como dilatantes ou pseudoplásticos.

O fluxo da viscosidade em todo o líquido pode ser considerado como um processo térmico em que as moléculas precisam exceder uma barreira da energia para se mover.

Quando a temperatura aumenta, a energia térmica das moléculas é aumentada também, assim como os sítios vazios ou "vagos" no líquido. Utilizando este conceito, Eyring, em 1936 estabeleceu uma relação entre a viscosidade e a temperatura (CHEUNG e CEBON, 1997) utilizando a equação de Arrhenius (Equação 2.4).

$$\ln \eta = \frac{E_{af}}{RT} + \ln A \quad (2.4)$$

Onde:

- a) η : Viscosidade do material (Pa.s);
- b) T: Temperatura (K);
- c) A: Constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato);
- d) E_{af} : Energia de ativação de fluxo (J/mol);
- e) R: Constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

Construindo-se um gráfico de $\ln \eta$ *versus* $1/T$ (Figura 2.7), tem-se os valores da inclinação E_{af}/R .

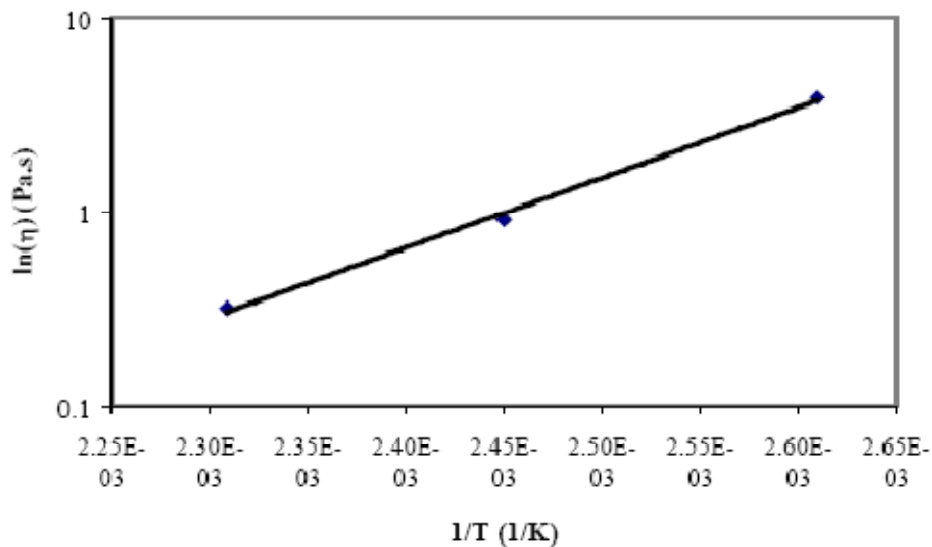


Figura 2.7 - Efeito da temperatura na viscosidade (COE e CUI, 2001).

A energia de ativação de fluxo é um parâmetro que pode ser relacionado com a susceptibilidade térmica do ligante, dando informações úteis acerca do desempenho do ligante em serviço. Uma baixa energia de ativação indica que o ligante asfáltico pode ser considerado

menos susceptível a variações de temperatura na faixa trabalhada. Uma energia de ativação mais elevada mostra uma maior sensibilidade à temperatura (KRISHNAN e RAPAGOPAL, 2005).

2.3.3 Temperatura de Usinagem e Compactação

O grande desafio de construtores e pesquisadores é de estabelecer temperaturas adequadas para operações de usinagem e compactação das misturas asfálticas. Para isso tem que se levar em conta as peculiaridades dos asfaltos modificados que mesmo a temperaturas muito altas apresentam alta viscosidade.

As temperaturas de usinagem e compactação são determinadas com base nos limites tradicionalmente empregados para ligantes não modificados. No entanto, a forma tradicional de abordar a questão não é efetiva, visto o comportamento reológico diferenciado de ligantes modificados. O resultado é o uso de temperaturas elevadas (BAHIA *et al.*, 1998) que podem comprometer o asfalto, até mesmo os que contêm aditivos. O aquecimento excessivo além de provocar aumento de emissões de gases também implica no aumento do consumo de energia, contribuindo para o aumento do custo do produto final.

Estudos apontam o comportamento Não Newtoniano de ligantes modificados como uma característica determinante sobre o efeito da viscosidade na compactação das misturas asfálticas (KATRI *et al.*, 2001; BAHIA *et al.*, 2001).

2.3.4 Ensaios Dinâmicos - Mecânicos

O reômetro de cisalhamento dinâmico (*dynamicalshear rheometer* – DSR) é utilizado para a caracterização das propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico. Ele avalia a rigidez do ligante asfáltico, submetendo o ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas, sob condições de temperaturas máximas em serviço e a taxas de carregamento compatíveis com o tráfego.

Os parâmetros reológicos mais utilizados na análise de LAs são: módulo complexo (G^*), ângulo de fase (δ) ou tangente delta ($\tan\delta$), módulo elástico ou de armazenamento (G') e módulo viscoso ou de perda (G'').

O G^* é definido como a razão entre a tensão de cisalhamento máximo e a deformação máxima, e fornece a medida da resistência total à deformação quando o ligante asfáltico é sujeito a um carregamento (Equação 2.5), onde também pode ser representado considerando-se o módulo elástico (G') e viscoso (G'').

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = G' + i G'' \quad (2.5)$$

O módulo de armazenamento (componente elástico), que é a habilidade do material de armazenar energia (elasticidade do material), representado pelo primeiro termo é denominado G' (Equação 2.6).

$$G' = \frac{\tau}{\gamma} \cos \delta = G^* \cos \delta \quad (2.6)$$

Enquanto, o módulo de perda ou viscoso (G''), que representa o segundo termo da Equação 2.5, é a habilidade do material de dissipar energia (Equação 2.7).

$$G'' = \frac{\tau}{\gamma} \sin \delta = G^* \sin \delta \quad (2.7)$$

O ângulo de fase (δ) é a medida do balanço viscoelástico do comportamento do material. Para materiais completamente elásticos, não existe atraso entre a tensão cisalhante aplicada e a deformação cisalhante obtida, sendo δ igual a 0° . Para materiais totalmente viscosos, a deformação obtida está completamente defasada e vale 90° . Materiais viscoelásticos, tais como os ligantes asfálticos, possuem ângulo de fase variando entre 0 e 90° , dependendo da temperatura, sendo este uma combinação das respostas viscosas e elásticas. Em altas temperaturas δ tende a 90° , e a baixas temperaturas δ tende a 0° .

A defasagem que ocorre entre a tensão aplicada e a resposta obtida, conhecida como ângulo de fase, também pode ser registrada sob a forma da tangente do ângulo de perda ($\tan \delta$), que é a medida de amortecimento do material, cuja representação matemática é representada pela Equação 2.8.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.8)$$

Quanto mais elástico o material, mais o valor de $\tan \delta$ se aproxima de zero. Enquanto maiores valores de $\tan \delta$ demonstram caráter mais viscoso. O deslocamento do ângulo de fase é uma medida da elasticidade presente na amostra. Um material é igualmente elástico e viscoso se $\delta = 45^\circ$ ou $\tan \delta = 1$.

O parâmetro $G^*/\sin \delta$, de acordo com a especificação Superpave foi selecionado para expressar a contribuição do ligante à deformação permanente. O valor $G^*/\sin \delta$ não pode ser maior que 1kPa a 10rad/s (1,6 hertz) para o ligante na temperatura máxima ao qual o pavimento deve ser submetido. Este valor reflete a total resistência do ligante a deformação em um ciclo de cargas repetidas (G^*) e a relativa quantidade de energia dissipada em uma deformação não recuperável ($\sin \delta$) durante um ciclo de carga. Quanto maior este valor, maior a resistência do material deformação permanente.

Nas especificações Superpave o LA é classificado pela temperatura máxima e mínima a que o pavimento é submetido em serviço, calculadas a partir de parâmetros reológicos. A classificação por temperatura máxima é usada para se garantir a resistência à deformação permanente, enquanto que a mínima é utilizada para indicar a resistência à formação de trincas térmicas.

Muitos dos estudos que dizem respeito ao asfalto vêm sendo desenvolvidos no modelo de viscoelasticidade linear, considerando filmes finos betuminosos. Os dados com respeito a tais modelos ficaram restritos a determinação de módulo de cisalhamento complexo com frequência e temperatura, ângulo de fase; etc. Várias publicações tratam da importância de se estudar os limites da linearidade do ligante betuminoso, principalmente quando modificado por polímeros (BAHIA *et al.*, 1998; CHRISTENSEN, 2003).

2.3.5 Curva Mestra

Os resultados de módulo complexo (G^*), módulo viscoso (G'') e ângulo de fase (δ) a uma dada temperatura podem ser dispostos graficamente em uma escala log-log para dar uma curva mestra (POLACCO *et al.*, 2003). Este procedimento também é chamado de princípio da superposição tempo-temperatura (PFEIFFER e VAN DOORMAL, 1936) e permite prever as características do ligante para faixas de frequências específicas, que são de interesse técnico, porém, experimentalmente, difíceis de serem alcançadas.

A obtenção das propriedades reológicas dos materiais muito viscosos quando submetidos a medidas de tensão e deformação pode levar um tempo muito longo e

inviabilizar o ensaio. Algumas vezes, vários dias não são suficientes para a obtenção de dados suficientes para estudar as propriedades reológicas desejadas do material. A obtenção da curva mestra (Figura 2.8) permite uma extrapolação que torna possível a obtenção de propriedades de um material a partir de ensaio de curta duração.

Para construir uma curva mestra é necessário:

a) Coletar os dados obtidos de ensaios dinâmicos, por exemplo, varredura de frequência, a definidas faixas de temperatura e de frequência na região de viscoelasticidade linear do material;

b) Selecionar uma temperatura de referência, geralmente, 25°C. As curvas associadas às outras temperaturas são transladadas na escala tempo, para que todas as curvas se fundam em uma única curva ajustada. A translação é realizada tendo-se como base uma função denominada de fator de deslocamento representado por $a(T)$;

c) Um gráfico de $\log a(T)$ versus temperatura é usualmente preparado em conjunto com a curva mestra e dá uma indicação visual de como a propriedade reológica de um material viscoelástico, nele representada, varia com a temperatura (BECHARA *et al.*, 2008).

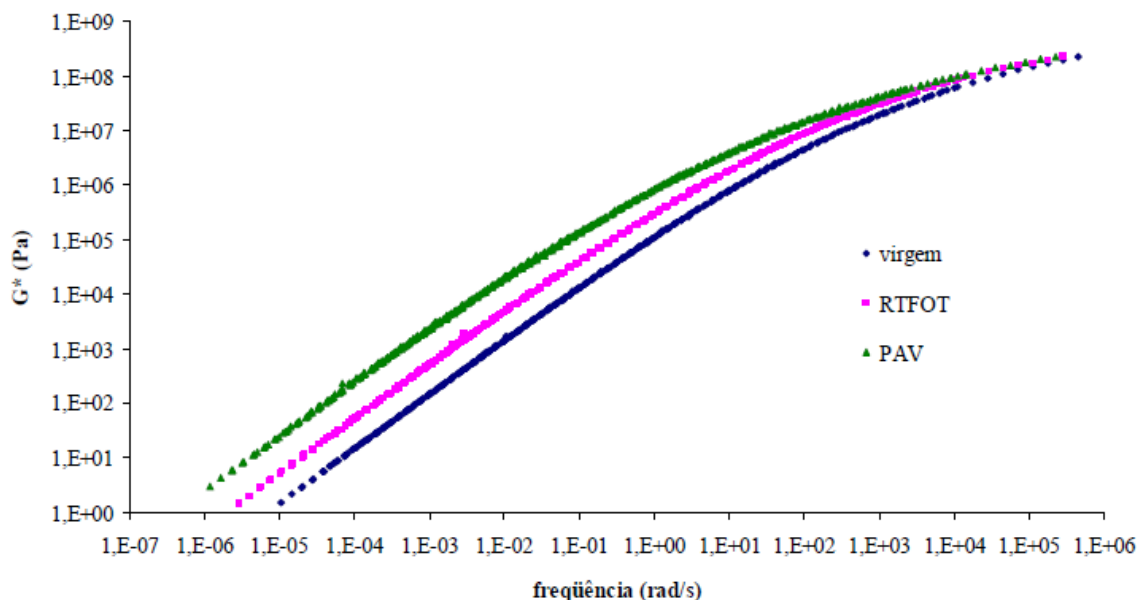


Figura 2.8 - Representação de uma curva mestra (BECHARA *et al.*, 2008).

A Equação 2.9, expressa na forma de Arrhenius, pode ser utilizada para calcular o fator de deslocamento.

$$\log[a(T)] = 2,303 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \quad (2.9)$$

Onde:

- a) T: Temperatura experimental (K);
- b) T_R : Temperatura referência (K);
- c) E_a : Energia de ativação (J/mol);
- d) R: Constante gás ideal (8,314 J/mol.K);
- e) O valor 2,303:Corresponde ao logaritmo natural do número 10;
- f) $a(T)$: Fator de deslocamento.

A Equação 2.10 expressa por Williams – Landel - Ferry (WLF) também pode ser aplicada para calcular o fator de deslocamento.

$$\log[a(T)] = \frac{-C_1 (T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad (2.10)$$

Onde:

- a) C_1 :Constante adimensional;
- b) C_2 :Constante com unidade de temperatura (K);
- c) T_R : Temperatura referência (K).

Estas constantes dependem das propriedades de cada material e da T_R .

O fator de deslocamento é obtido a partir da geração de uma curva mestra. Ele representa, tipicamente, o efeito com o qual as curvas parciais se deslocam de tal modo que superposições completas sejam alcançadas na temperatura de referência. A interpretação de uma curva de fator de deslocamento é imediata, pois representa o efeito direto da temperatura sobre as propriedades reológicas do material. A dificuldade neste tipo de análise está relacionada à complexidade do conceito de dependência de temperatura, já que a escala horizontal da curva $\log [a(T)]$ *versus* T é a própria temperatura (BECHARA *et al.*, 2008).

Os pesquisadores do programa SHRP (1994) recomendam que os dados para a realização da curva mestra devam ser obtidos a partir de ensaios dinâmicos realizados em diferentes temperaturas e frequências. Os valores de G^* , G' , G'' e δ devem ser grafados considerando uma temperatura de referência, que no caso deste trabalho foi de 25°C.

Os testes reológicos realizados no modo dinâmico e na região de viscoelasticidade linear são geralmente expressos usando-se o princípio de superposição tempo-temperatura. Então, as frequências de cisalhamento utilizadas na caracterização das amostras podem ser correlacionadas às condições de tráfego. As frequências entre 10^{-2} e 10^2 são usadas para simular o veículo de tráfego normal no pavimento. Altas e baixas frequências simulam, respectivamente, tráfego leve e pesado. Portanto, uma análise realizada utilizando-se uma faixa de frequência ampla é geralmente necessária para cobrir todas as condições de tráfego possíveis.

2.3.6 Curva *Black*

As curvas *black* são representações gráficas do ângulo de fase (δ) versus módulo complexo (G^*) ou vice-versa. Elas são facilmente produzidas, pois não utilizam pontos de referência como frequência ou temperatura. Os dados obtidos a partir de ensaios de varredura de frequência, em todas as temperaturas estudadas, são plotados no mesmo gráfico.

Desvios existentes nas curvas *blacks* são causados por erros de medida, mudanças na composição ou variação da estrutura (SOENEN *et al.*, 2006). Efeitos causados pelo processamento, envelhecimento ou adição de polímeros são indicados nesta forma de representação (VAN DE VEN e JENKINS, 2003).

2.3.7 Viscosidade *Zero Shear* (ZSV)

A viscosidade zero shear, segundo um conceito teórico, é definida como a medida de viscosidade em função da taxa de deformação, quando a taxa de cisalhamento aproxima-se de zero (BIRO *et al.*, 2008).

Muitos pesquisadores (DESMAZES *et al.*, 2000; ANDERSON *et al.*, 2001; JIA, 2005) tem dado atenção a ZSV, como um parâmetro reológico alternativo usado para indicar resistência à deformação permanente de ligantes asfálticos (ROWE *et al.*, 2003; BINARD *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2009).

A ZSV pode ser medida por testes dinâmicos que utilizam dados de varredura de frequência realizados a baixas frequências, pois dessa forma é possível aproximar-se de frequências tendendo a zero.

O modelo, comumente usado para medida de ZSV é o modelo de Carreau. Este modelo permite descrever o comportamento da viscosidade do material a baixas, médias e altas taxas de cisalhamento (BRETAS e D'AVILA, 2005); matematicamente, esse modelo pode ser representado pela Equação 2.11:

$$\eta^* = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (K\omega)^2]^{m/2}} + \eta_\infty \quad (2.11)$$

Onde:

- a) K e m: Parâmetros do material;
- b) ω : Frequência (rad/s);
- c) η_∞ : Viscosidade na taxa de cisalhamento infinita;
- d) η_0 : Viscosidade na primeira região Newtoniana;
- e) η^* : Viscosidade complexa.

2.3.8 Estabilidade a Estocagem de Ligantes Modificados

Uma das grandes preocupações em relação aos ligantes modificados por polímeros é a estabilidade durante prolongados períodos de estocagem a elevadas temperaturas. Trata-se da instabilidade no que diz respeito à morfologia do ligante, e deste modo, a separação de fases parece ser uma tendência e uma limitação para a prática dessas misturas (LU e ISACSSON, 1997; 1999).

Aparentemente, a maior causa da instabilidade da estocagem de ligantes modificados é a coalescência Browniana, seguida pela floculação gravitacional. Essas mudanças usualmente podem ser monitoradas por microscopia (LARSEN *et al.*, 2009).

GONZALEZ *et al.* (2004) tem buscado correlacionar a estabilidade dos ligantes modificados com alguns parâmetros utilizando ensaios reológicos. A análise da evolução de G^* com o tempo constitui um excelente método para essa investigação. As diferenças entre as medidas de G^* de amostras do topo e do fundo de ligantes modificados, armazenados em um tubo metálico, durante ensaios de varredura de frequência mostram a separação de fases. Os experimentos podem ser realizados em várias temperaturas e tempos de estocagem.

Os valores de G^* são grafados em função da frequência, para as amostras retiradas do topo e do fundo após um período de estocagem.

2.3.9 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O microscópio de Força Atômica trabalha de forma semelhante às agulhas dos antigos toca-discos, onde, no lugar da agulha (*probe*), encontra-se o *cantilever*, que consiste em uma haste flexível em cuja parte inferior possui uma agulha de ponta com dimensões de poucas micra. Durante a varredura da superfície da amostra, um feixe de laser incidente na parte inferior do *cantilever* (agulha) gera um contato deste com a superfície da amostra que se ioniza e gera um feixe de luz refletindo e direcionando a um sensor (BERNADES FILHO e MATTOSO, 2003), que possibilita a obtenção da imagem da superfície da amostra analisada. A Figura 2.9 apresenta um diagrama de funcionamento de um microscópio de força atômica.

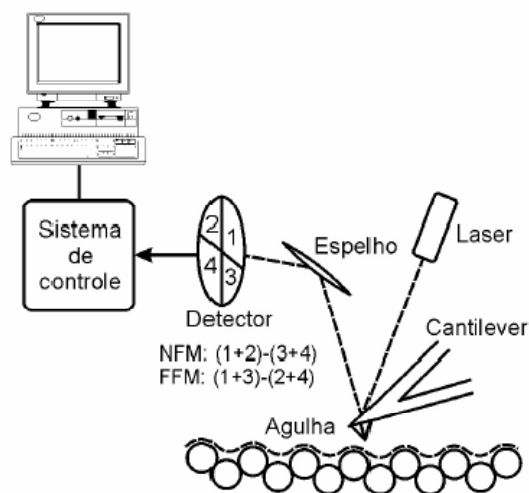


Figura 2.9 - Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica (BERNADES FILHO e MATTOSO, 2003).

O componente mais importante do MFA é o *cantilever*. A força de atração coulombiana que a amostra ionizada, pelo raio laser incidente, exerce sobre a ponteira da agulha é determinada pela deflexão do *cantilever* que possui uma alta sensibilidade (OLIVEIRA, 2007).

A MFA usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa de superfície. Essas forças incluem as forças de atração e repulsão (interação Coulombiana) que variam em função da distância entre o cantilever e a amostra. A Figura 2.10 apresenta de forma esquemática as forças envolvidas na análise de amostras através de MFA.



Figura 2.10 - Esquema de forças envolvidas na MFA em algumas de suas diferentes formas de varredura (BERNADES FILHO e MATTOSO, 2003).

Os diferentes modos de se obter imagem variam em função de vários fatores: tipo de amostra, tipo de *cantilever* e modo de varredura. O modo de varredura a ser utilizado dependerá se a amostra é rígida ou não. Os modos de varredura podem ser:

a) Modo Contato

Neste modo de operação é utilizado um *cantilever* com baixa constante de mola. A imagem é obtida com a agulha tocando suavemente a amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas onde a varredura da agulha do *cantilever* não danifica a amostra.

b) Modo Não Contato e Contato Intermitente

O *cantilever* utilizado é bem mais rígido do que o utilizado no modo contato. No caso do modo contato intermitente (*TappingModeTM*) a agulha do *cantilever* vibra em alta frequência sobre a amostra tocando-a suavemente durante a varredura, podendo ocorrer contaminação do *cantilever* com material retirado da amostra, durante o contato (SALERNO e BYKOV, 2006).

No caso do modo não-contato, o *cantilever* oscila sobre a amostra sem tocá-la. Neste caso não há contaminação da agulha, com material retirado da amostra.

c) Modo de Força Lateral

O *cantilever* sofre torção, devido à força de atrito entre a agulha e a amostra. Utilizado para identificar regiões compostas por diferentes materiais, pois a força de atrito varia significativamente em função do material da amostra (YUAN e LENHOFF, 2003).

Sob excelentes condições de observação, a microscopia ótica deve atingir uma resolução da ordem de 200nm, enquanto que a microscopia de força atômica (MFA) pode atingir resolução molecular e até atômica com o mínimo requerimento de preparação da amostra.

MASSON *etal.*(2005) em seus estudos baseados na análise das imagens obtidas através da Microscopia de Força Atômica (MFA) propõem que os ligantes sejam classificados pelo tamanho de suas partículas e do seu estado de agregação. Essa técnica é promissora no sentido de se analisar a compatibilidade e o tipo de interação ligante-polímero nos ligantes modificados. O emprego dessas medidas também pode ser útil para se determinar o módulo de elasticidade do asfalto e se constitui numa alternativa importante à complementação dos estudos reológicos deste material.

2.3.10 Caracterização Mecânica das Misturas Asfálticas

A avaliação de desempenho de misturas asfálticas pode ser inferida por intermédio de ensaios de laboratório, como os ensaios de carga repetida para a determinação do módulo de resiliência (MR), vida de fadiga e o ensaio de resistência à tração (RT).

2.3.10.1 Módulo de Resiliência (MR)

O MR de mistura asfálticas (DNER-ME 133, 1994) é definido como a relação entre a tensão de tração e a deformação a uma dada temperatura. O ensaio é realizado em um aparelho de carregamento dinâmico, através do ensaio de tração indireta a uma temperatura média de 25°C com corpos-de-prova de aproximadamente 100mm de diâmetro e 63,5mm de altura. O MR do corpo-de-prova ensaiado será calculado conforme a Equação 2.12.

$$MR = \frac{F''(0,9976\mu + 0,2692)}{h\delta_r} \quad (2.12)$$

Onde:

- a) MR: Módulo resiliente (MPa);
- b) F'': Carga vertical repetida aplicada diametralmente no corpo de prova (Newtons);
- c) h: Altura do corpo de prova (cm);
- d) δ_r : Deslocamento resiliente;
- e) μ : Coeficiente de Poisson (0,25-0,30).

2.3.10.2 Resistência à Tração (RT)

O ensaio de tração estática tem por objetivo determinar a resistência à tração de corpos de prova cilíndricos de misturas betuminosas. O ensaio é feito colocando-se o corpo-de-prova em uma prensa, ajustando-se os pratos desta prensa para dar uma ligeira compressão e para segurar o corpo-de-prova na posição. Aplica-se um deslocamento progressivamente a uma razão de 0,8mm por segundo, até que se dê a ruptura do corpo-de-prova segundo um plano diametral vertical (DNER-ME 138, 1994). A RT é calculada de acordo com a Equação 2.13.

$$RT = \frac{2F'}{\pi dh} \quad (2.13)$$

Onde:

- a) RT: Resistência à tração indireta (kgf/cm²);
- b) F': Carga de ruptura (kgf);
- c) d: Diâmetro do corpo de prova (cm);
- d) h: Altura do corpo de prova (cm).

2.3.10.3 Vida de Fadiga

A vida de fadiga de uma mistura é definida em termos de vida de fratura ou vida de serviço. Para se estimar a vida de fadiga dispõe-se de ensaios estáticos e dinâmicos. A simulação da aplicação de esforços aponta uma preferência por ensaios de flexão, mas por serem mais simples de se executar e moldar os corpos de prova optou-se, no presente estudo, pelo ensaio de compressão diametral. Para determinação da vida de fadiga, os ensaios são realizados utilizando uma frequência de 60 aplicações por minuto (1Hz) com 0,10 segundo de duração do carregamento repetido. O ensaio pode ser realizado sob tensão controlada (TC) ou deformação controlada (DC). O ensaio a tensão controlada (TC), a carga aplicada é constante e as deformações resultantes variam com o tempo, sendo aplicado em pavimentos com camada asfáltica de maior rigidez em relação às camadas subjacentes do pavimento que lhes dão suporte e maior espessura (acima de 10cm) (VASCONCELOS, 2004). Por questões de facilidade na execução dos ensaios, dá-se preferência à determinação da vida de fadiga a TC.

Com o ensaio de fadiga determina-se o número de repetições necessárias à ruptura completa do corpo-de-prova correspondente geralmente aos níveis de carregamento de 10, 20, 30 e 40% da RT. Traçam-se gráficos das curvas de fadiga relacionando o número de repetições do carregamento (N) e a diferença de tensões chegando-se a relações do tipo, conforme a Equação 2.14:

$$N = K' \left(\frac{1}{\Delta\sigma} \right)^n \quad (2.14)$$

Onde:

- a) N: Número de repetições do carregamento a ruptura completa da amostra;
- b) $\Delta\sigma$: Diferença algébrica entre as tensões horizontais (tração) e verticais (compressão);
- c) K' e n: Constantes obtidas através de regressão linear de N e $\Delta\sigma$.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Neste trabalho, o objetivo geral foi estudar as características do ligante asfáltico base e modificado por copolímero EVA, resíduo de EVA da indústria de calçados (EVAR), fibra de coco (FC), líquido da castanha de caju (LCC) e óleo extensor (OE) antes e após envelhecimento RTFOT, utilizando técnicas físico-químicas para análise comparativa das propriedades químicas e reológicas dos ligantes, além de avaliar a viabilidade da incorporação de polímero EVA e LCC, em misturas asfálticas do tipo CBUQ.

3.2 Objetivos Específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- a) Caracterizar o LA produzido na Petrobrás/Lubnor e os aditivos: polímero EVA, resíduo de EVA da indústria de calçados (EVAR), fibra de coco (FC), líquido da castanha de caju (LCC) e óleo extensor (OE);
- b) Estudar a degradação e estabilização dos ligantes modificados buscando um melhor desempenho do material em relação às suas propriedades;
- c) Avaliar os benefícios dos ligantes modificados em comparação ao ligante puro estudando as propriedades reológicas, a morfologia e os comportamentos térmicos e viscosos. Os parâmetros reológicos obtidos serão correlacionados à susceptibilidade térmica, à estabilidade à estocagem, às propriedades elásticas e à resistência dos materiais ao envelhecimento;
- d) Avaliar o comportamento mecânico das misturas CBUQ por meio de ensaios de módulo de resiliência (MR), resistência à tração estática por compressão diametral (RT), fadiga por compressão diametral à tensão controlada, através da inserção de copolímero EVA, copolímero EVA com LCC em comparação com a mistura sem polímero.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Especificações dos Materiais

4.1.1 Ligante Asfáltico (LA)

Utilizou-se LA 50/70 refinado pela Petrobras/Lubnor em Fortaleza oriundo do Campo Fazenda Alegre (FA) no Espírito Santo. As características do LA estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 -Características do LA 50/70, cedidas pela Lubnor e obtidas através de ensaios da especificação ANP realizados na própria refinaria.

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Penetração	D 5	50 a 60	54	0,1mm
ECA-% da Penetração Original	X021 (1)	> 50	78	%
ECA-Varição em Massa	D 1754	< 1,0	0,2	%
Índice de Susceptibilidade				
Térmica	X 018	-1,5 a 1,0	-0,7	-
Ponto de Fulgor	D 92	> 235	282	° C
Solubilidade no Tricloroetileno	D 2042	> 99,5	99,9	% massa
Viscosidade Saybolt Furol a				
135 °C	E 102	> 110	247	s
Aquecimento a 175 °C	X 215	NESP (2)	NESP	-

Notas:

(1) X 021 = Cálculo da % da penetração original determinada pelo método ASTM D5.

(2) NESP = Não espuma

4.1.2 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila (EVA)

O copolímero EVA (Figura 4.1) foi fornecido pela Politeño, com teor de acetato de vinila de 28% e aditivado com antioxidante. As características do polímero utilizado estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2- Características do polímero EVA utilizado (dados fornecidos pela Politeño).

Propriedades Físicas	Valor Típico
Densidade	0,95g/cm ³
Dureza	80ShoreA
Ponto de amolecimento Anel e Bola	135°C
Resistência à quebra sob Tensão Ambiental	>300 h/ F50

**Figura 4.1** - Polímero EVA na forma de *pellets*.

4.1.3 O Resíduo de Etileno e Acetato de Vinila (EVAR) da Indústria de Calçados

O resíduo de EVA (Figura 4.2) foi proveniente da indústria de calçados (na forma de aparas). Além do EVA, o resíduo pode conter em sua formulação básica os seguintes tipos de substâncias: agente de reticulação, ativadores, agente expensor, cargas, pigmentos e polietileno (PE). Os resíduos de EVA foram triturados e classificados por granulometria com o intuito de se separar as partículas e conhecer a distribuição de tamanho das partículas a serem introduzidas nas misturas. A Figura 4.3 ilustra o peneiramento mecânico utilizado na separação granulométrica realizada no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos (LMP) da Universidade Federal do Ceará. A granulometria do resíduo em pó foi de partículas retidas na peneira de 40Mesh.



Figura 4.2 -Resíduo de EVA em pó proveniente da indústria calçadista.



Figura 4.3 - Ilustração do peneiramento mecânico usado para classificação granulométrica do EVAR.

4.1.4 Fibra de Coco (FC)

As fibras de coco (FC) utilizadas nesta pesquisa foram fornecidas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, localizada no Campus do Pici - Universidade Federal do Ceará / Fortaleza – Ce. O comprimento médio da FC adicionada foi de 20mm e espessura média de 0,1mm. A Figura 4.4 mostra a fotografia obtida da fibra de coco utilizada neste estudo.



Figura 4.4 - Fibra de coco na forma como utilizada no estudo.

4.1.5 Líquido da Castanha de Caju (LCC)

O Líquido da Castanha de Caju (LCC) técnico (Figura 4.5) foi proveniente da fábrica de castanha CIONE (Fortaleza/CE) e extraído do processo de beneficiamento da castanha de caju.



Figura 4.5 - LCC técnico oriundoda fábrica de castanha CIONE (Fortaleza/CE).

4.1.6 Óleo extensor (OE)

Utilizou-se o óleo extensor PDAB/LPE/Asfalto-Extrato Aromático NP C698/00, cedido pelo Cenpes/Petrobras, para homogeneizar a mistura do asfalto com EVAR.

4.1.7 Agregados Naturais

Neste trabalho foram empregados materiais granulares, de natureza granítica, na confecção das misturas asfálticas estudadas: brita $\frac{3}{4}$ " e pó de pedra. Os agregados naturais foram provenientes da Pedreira de Itaitinga, localizada a aproximadamente 30 km da cidade de Fortaleza – Ceará. Estes foram submetidos aos diversos tipos de ensaios de caracterização segundo as normas do DNER, quais sejam: Granulometria (DNER-ME 83, 1998), Abrasão Los Angeles (DNER-ME 35, 1998), Densidade do agregado miúdo e graúdo (DNER-ME 81, 1998 e DNER-ME 84, 1995), Adesividade (DNER-ME 79, 1994) e Índice de Forma (DNER-ME 86, 1994). Vale salientar que a curva granulométrica se encaixou na faixa C do DNER. O desgaste por abrasão resultou em 46%, inserindo-se nas especificações brasileiras entre 40% e 55%. O agregado apresentou uma boa cubicidade, resultando em um fator de forma maior que o mínimo permitido de 0,50. Pelo ensaio de densidade, obteve-se: 2,655 para a brita $\frac{3}{4}$ " e $\frac{3}{8}$ " e 2,651 para o pó de pedra (filer).

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparo das Misturas

4.2.1.1 EVA e EVA + LCC

As misturas foram preparadas utilizando-se um misturador Fisatom (Figura 4.6) equipado com controle de temperatura, agitador mecânico de baixo cisalhamento e hélice cisalhante. O ligante asfáltico foi modificado de duas formas: (i) EVA 4%p/p; (ii) EVA 4%p/p e LCC 2 %p/p. Todas as misturas foram realizadas nas seguintes condições: temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$, rotação de 544rpm, por um período de 2 horas. As amostras foram denominadas, respectivamente, de LA + EVA e LA + EVA + LCC.



Figura 4.6 - Misturador Fisatom equipado com controle de temperatura e agitador mecânico de baixo cisalhamento.

4.2.1.2 EVA + FC

O ligante asfáltico foi modificado com polímero EVA e FC da seguinte forma: (i) EVA 3%p/p e FC 1%p/p. Primeiramente foi adicionado o polímero EVA ao LA utilizando-se um agitador de baixo cisalhamento Fisatom, a uma temperatura de $160 \pm 5^{\circ}\text{C}$, rotação de 544rpm por um período de 1h e 30min. Posteriormente, a fibra de coco (FC) foi adicionada, totalizando 2hs de agitação. A amostra foi denominada de LA + EVA + FC.

4.2.1.3 EVAR e EVAR + OE

Os ligantes asfálticos modificados com EVAR e EVAR + OE foram preparados utilizando-se o mesmo procedimento do LA + EVA. O LA foi modificado com 4,5% de resíduo de EVA e a mistura foi denominada LA + EVAR. O EVAR e o aditivo OE foram adicionados nas concentrações de 4,5% e 2% em peso, respectivamente.

4.2.2 Ensaios

4.2.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

Os espectros das amostras de EVAR, EVA, LA, LA + EVA, LA + EVA + FC e LA + EVAR foram realizados no espectrômetro da Shimadzu modelo FTIR - 8300 (Figura 4.7) na faixa de 400 a 4000cm^{-1} , no módulo da reflectância total atenuada (ATR). A Fibra de Coco (FC), o LCC e o OE foram analisados em pastilha de KBr no modo de transmitância.



Figura 4.7 - Espectrômetro FTIR Shimadzu modelo FTIR - 8300.

4.2.2.2 Estudo do Envelhecimento Oxidativo

O ensaio em estufa (Figura 4.8) de filme fino rotativo (*Rolling ThinFilmOven Test*– RTFOT) da Despatch foi realizado de acordo com a norma ASTM D2872 (2004) simulando o envelhecimento do asfalto durante a usinagem. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade do asfalto.

O ensaio pode ser resumidamente descrito da seguinte maneira. A amostra deve ser aquecida até ficar fluida para depois colocar aproximadamente 35g de amostra em frascos porta amostra de vidro. Os frascos com as amostras foram colocados no suporte e submetidos a uma temperatura de 163°C durante 85min, em atmosfera oxidativa. Em seguida, as amostras

foram resfriadas a temperatura ambiente e depois pesadas para a determinação da perda de massa.



Figura 4.8 - Estufa de filme fino rotativo (RTFOT) da Despatch.

4.2.2.2.1 Avaliação do Envelhecimento dos LAs por Espectroscopia no Infravermelho

O LA, LA + EVA, LA + EVA + FC e LA + EVAR foram analisados antes e após os ensaios de envelhecimento (RTFOT), utilizando um espectrofotômetro SHIMADZU FTIR – 8300, abrangendo a faixa de 4000 a 700cm^{-1} , acoplado ao acessório de reflectância total atenuada (ATR). O envelhecimento oxidativo foi analisado considerando-se as intensidades relativas das bandas de absorção representativas. As áreas das bandas de absorção foram calculadas utilizando-se do programa do equipamento que forneceu o valor das áreas, obtendo-se índices funcionais e estruturais (LAMONTAGNE *et al.*, 2001). Os índices de carbonila e sulfóxido foram determinados considerando-se para o cálculo a razão das áreas das bandas (KISTER *et al.*, 1993), das funções oxigenadas (Equações 4.1 e 4.2):

$$\text{a) Índice de carbonila} - A_{1700} / \Sigma A \quad (4.1)$$

$$\text{b) Índice de sulfóxido} - A_{1030} / \Sigma A \quad (4.2)$$

O somatório das áreas (ΣA) é:

$$\Sigma A = A_{1460} + A_{1376} + A_{1600} + A_{1700} + A_{1030} + A_{724} + A_{864} + A_{743} + A_{814} + A_{(724, 2923, 2862)} \quad (4.3)$$

4.2.2.3 Termogravimetria (TG)

Os experimentos foram realizados utilizando-se um sistema Shimadzu TGA-50 com atmosfera oxidativa com fluxo de 50mL/min. Aproximadamente 10mg de amostra foi aquecida de 25 a 600°C em diferentes razões de aquecimento: 5, 10, 20 e 40°C.min⁻¹. A energia de ativação do processo de degradação térmica na presença de ar foi calculada pelo método de OZAWA, a partir de dados extraídos das curvas termogravimétricas.

4.2.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras foram analisadas utilizando-se um sistema Shimadzu DSC-50 sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min. Aproximadamente 10mg destas amostras, na forma original, foram pesadas em uma balança Mettler e aquecidas em um forno à razão de aquecimento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura que variou de -100°C até 100 °C.

4.2.2.5 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O microscópio de força atômica utilizado foi um Nanoscope Multimode IIIa (Digital Instruments – Santa Bárbara – CA - USA) equipado com um scanner J cuja resolução lateral é de 125µm. O modo de varredura utilizado foi contato intermitente ou *tapping mode*, em ar, com um *cantilever* cuja constante de mola era de 40N/m (Digital Instruments) com raio da ponta da ordem de 15nm. Foram adquiridas imagens de 15x15µm² e 5x5µm² sobre a superfície de todas as amostras.

A metodologia empregada na preparação das amostras consistiu em dissolver o LA puro e os ligantes modificados (LA+EVA, LA+EVAR) antes e após RTFOT em clorofórmio PA à temperatura ambiente. Mica limpa e clivada foi mergulhada na solução (clorofórmio com LAs) para que a amostra aderisse à superfície formando um filme fino. Estas amostras foram submetidas à secagem por no mínimo 12hs, protegidas contra partículas contaminantes à temperatura ambiente antes de serem levadas ao MFA para análise.

Também foi analisada a superfície do filme formado pelo polímero EVA sobre mica fresca. Este foi dissolvido em xilol PA à temperatura de 50°C na concentração de 2g.mL⁻¹, em seguida resfriado a temperatura ambiente. A mica foi imersa na solução (EVA com xilol) e depois seca por 12hs, também à temperatura ambiente e protegida contra contaminantes do ar.

4.2.2.6 Determinação da Viscosidade

As viscosidades no LA puro e modificado antes e após RTFOT foram determinadas conforme a ASTM D 4402 (2002) nas seguintes temperaturas: 135, 150 e 175°C a diferentes taxas de cisalhamento, utilizando-se o viscosímetro Brookfield modelo DVII⁺ (Figura 4.9) acoplado a um controlador de temperatura.



Figura 4.9 - Viscosímetro Brookfield e os *spindles* utilizados.

4.2.2.6.1 Temperatura de Usinagem e Compactação (TUC)

Os dados de viscosidade obtidos foram utilizados para o cálculo de temperatura de compactação e usinagem pelo método ASTM D2493 (2001).

4.2.2.6.2 Energia de Ativação de Fluxo

A determinação da energia de ativação de fluxo foi obtida a partir da utilização da Equação 2.4.

Para minimizar os efeitos da taxa de cisalhamento foram usados os valores de viscosidade a 20rpm.

4.2.2.7 Ensaios Dinâmicos - Mecânicos em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

Os ensaios dinâmicos-mecânicos foram realizados nos LAs modificados e no LA puro utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico da TA Instruments modelo AR 2000 (Figura 4.10). As amostras foram preparadas em um molde de silicone com 1 e 2mm de espessura e, respectivamente, com 25 e 8mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados em geometriasde placas paralelas com diâmetro de 25mm.

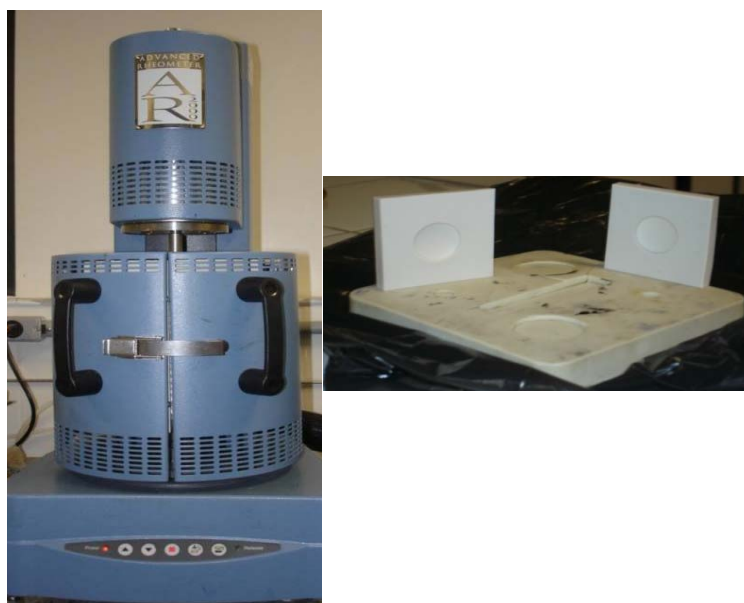


Figura 4.10 - Equipamento para ensaio dinâmico - mecânico (DSR) e moldes utilizados.

O efeito da temperatura nos parâmetros módulo complexo (G^*) e ângulo de fase (δ) à tensão de 120 e 220Pa e 1,6Hz foi verificado testando-se os LAs no intervalo de 45 a 90°C. Com o objetivo de se correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho dos LAs verificou-se o comportamento do $G^*/\sin\delta$ em função da temperatura (ASTM D6373, 1999; AASHTO TP5, 2004), numa frequência de 1,6 Hz e tensão de cisalhamento de 120 Pa e

220Pa, respectivamente, para amostras antes e após RTFOT.

A partir dos resultados obtidos dos ensaios (varredura de frequência de 0,01 a 10Hz e de 5 a 65°C) foi possível originar curvas mestras das amostras antes e após RTFOT, a uma temperatura de referência em 25°C e a partir dos dados de fator de deslocamento de deslocamento destas curvas foi possível calcular a energia de ativação de fluxo das amostras. Curvas *blacks* também foram obtidas das representações gráficas da variação do ângulo de fase com o módulo complexo.

A partir das curvas mestras, a 25 e 50°C foi aplicado o modelo de Carreau para o cálculo da viscosidade *zero shear* (ZSV).

4.2.2.8 Estabilidade a Estocagem

As amostras (LA + EVA, LA + EVA + LCC, LA + EVAR, LA + EVAR + OE e LA + EVA + FC) foram colocadas em tubos de alumínio (com 21,25mm de diâmetro e 123,18mm de altura) seccionados em três partes (Figura 4.11). Depois foram armazenados verticalmente a uma temperatura de 180°C durante 24hs. Retirou-se a parte do topo e do fundo e foram realizados ensaios reológicos (varredura de frequência de 0,06-628rad/s) a 25°C. As mesmas medidas também foram realizadas com o correspondente ligante original.

A análise foi baseada no logaritmo da razão entre G^* do fundo e o G^* do topo do tubo e definido como índice de separação (I_s), conforme descrito por LU e ISACSSON (1997).

O processo de separação de fases após ensaio de estabilidade a estocagem, também, foi monitorado através da análise do módulo elástico (G'), conforme estudo realizado por NESARIKAR (1995).

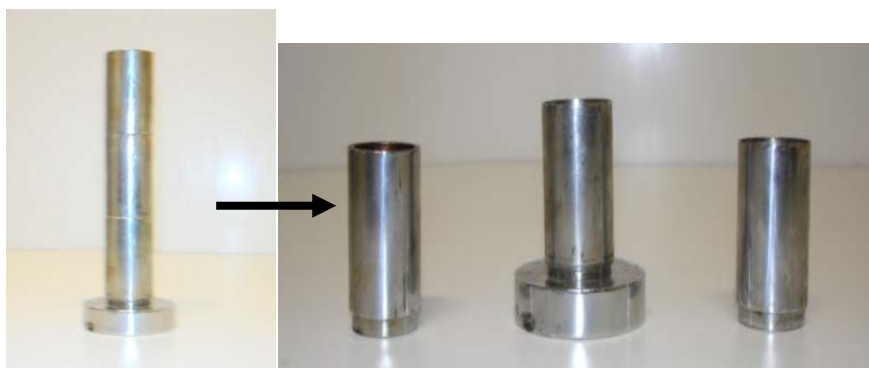


Figura 4.11 - Tubos de estabilidade a estocagem (LIMA, 2008).

4.2.2.9 Definição da Curva Granulométrica

No método de dosagem Superpave são definidas inicialmente três composições granulométricas, sendo uma mistura miúda (mistura 3), uma graúda (mistura 1) e uma intermediária (mistura 2). Na Figura 4.12, são apresentadas as curvas granulométricas das três granulometrias segundo especificações do DNIT.

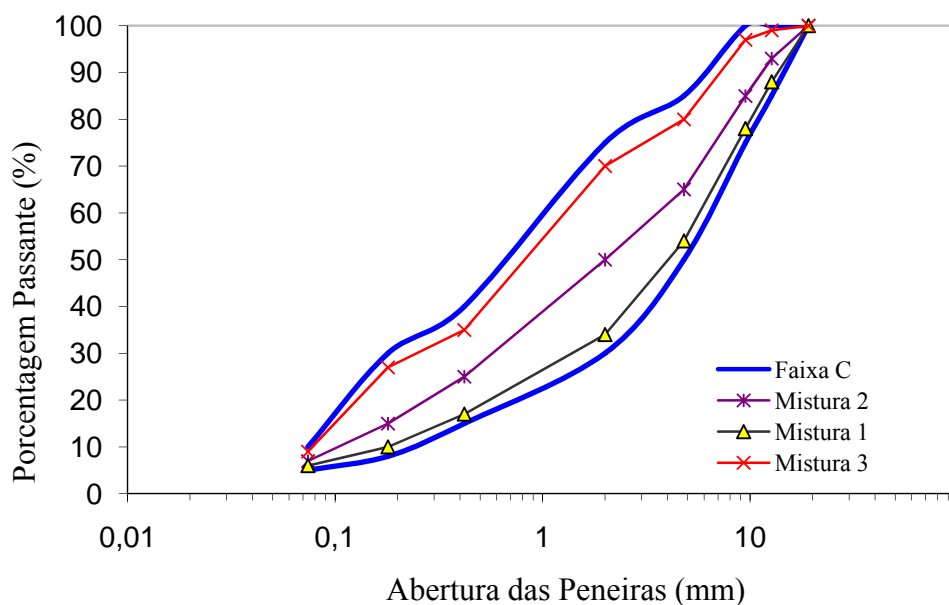


Figura 4.12 - Distribuição granulométrica das misturas densas e contínuas segundo especificações do DNIT para Faixa C de CBUQ.

Para cada uma destas misturas, foram moldados dois corpos-de-prova com um teor de ligante inicial de 4,5% (m/m). Destas misturas experimentais, ao se obter as propriedades volumétricas, foi escolhida para estudo a mistura que melhor atendeu às exigências volumétricas especificadas no método de dosagem Superpave. A Tabela 4.3 apresenta essas especificações. Sendo V_v o volume de vazios, VAM o volume de vazios de agregado mineral, RBV a relação ligante-vazios e $\%Gmm$ a razão entre a densidade aparente do corpo-de-prova e a densidade máxima medida da mistura. A mistura 1 foi a que melhor se enquadrou nas especificações Superpave, sendo esta a escolhida no processo de confecção de corpos-de-prova no teor de ligante de projeto.

Tabela 4.3 - Propriedades de projeto especificadas no método de dosagem Superpave (BERNUCCI *et al.*, 2007).

Propriedades da mistura	Critério
V _v	4,0%
VAM	13,0 min.
RBV	65% a 75%
Proporção pó/asfalto	0,6 a 1,2
%Gmm @ N _{inicial} = 8	< 89%
%Gmm @ N _{maximo} = 160	< 98%

4.2.2.10 Confeção e Dosagem das Misturas Asfálticas

Para compactação dos corpos de prova foi utilizado o compactador giratório Superpave (CGS) da marca TROXLER apresentado na Figura 4.13.

**Figura 4.13**–Fotografia do compactador giratório Superpave utilizado.

A compactação dos corpos-de-prova foi realizada para três esforços de compactação (número de giros): N_{inicial}, N_{projeto}, N_{maximo}. Os esforços de compactação N_{inicial} e N_{maximo} foram usados para se avaliar a compactabilidade da mistura. O N_{projeto} é usado para se selecionar o teor de ligante de projeto. Estes valores são definidos em função do tráfego e podem variar conforme a norma de dosagem Superpave (BERNUCCI *et al.*, 2007). Para essa pesquisa, o tráfego foi considerado de médio a alto (vias principais, rodovias rurais), sendo, portanto, N_{inicial} = 8 giros, N_{projeto} = 100 giros e N_{maximo} = 160 giros.

A norma Superpave para a dosagem de misturas asfálticas pode ser resumida como se segue:

- a) Para cada esforço de compactação (N_{inicial} , N_{projeto} , N_{maximo}), determinam-se as alturas dos corpos-de-prova a partir das quais se estimam as massas específicas da mistura asfáltica;
- b) Admitindo que o CP seja um cilindro onde as laterais têm uma certa rugosidade, corrige-se a massa específica estimada através de um fator de correção dado pela razão entre a massa específica aparente medida e a massa específica aparente estimada a N_{maximo} ;
- c) Determina-se a massa específica aparente corrigida como uma porcentagem em relação à massa específica máxima medida, para cada número de giros;
- d) Procede-se, então, ao cálculo das propriedades volumétricas, tomando como referência para a escolha do teor de ligante de projeto os dados da Tabela 4.3.

O procedimento constou na dosagem da mistura com LA 50/70, utilizando a mesma curva granulométrica (mistura 1). Para o LA, o teor de ligante de projeto resultou em 5,7%, enquanto que para o LA + EVA e LA + EVA + LCC encontraram-se teores de ligante de projeto de 5,3 e 5,0%, respectivamente. A partir dos valores obtidos de temperatura de usinagem e compactação (TUC) foi possível saber as temperaturas de aquecimento dos agregados e compactação dos corpos de prova.

A Figura 4.14 ilustra os passos adotados durante a compactação das amostras segundo a metodologia Superpave: 4.14 (a) peso do ligante; 4.14 (b) mistura de agregados e ligante; 4.14 (c) envelhecimento de curto prazo (2h) em estufa na temperatura de compactação; 4.14 (d) preparação do molde para recebimento da mistura; 4.14 (e) colocação da mistura no molde; 4.14 (f) encaixe do molde com a mistura no compactador; 4.14 (g) início da compactação; e 4.14 (h) desforma do CP.

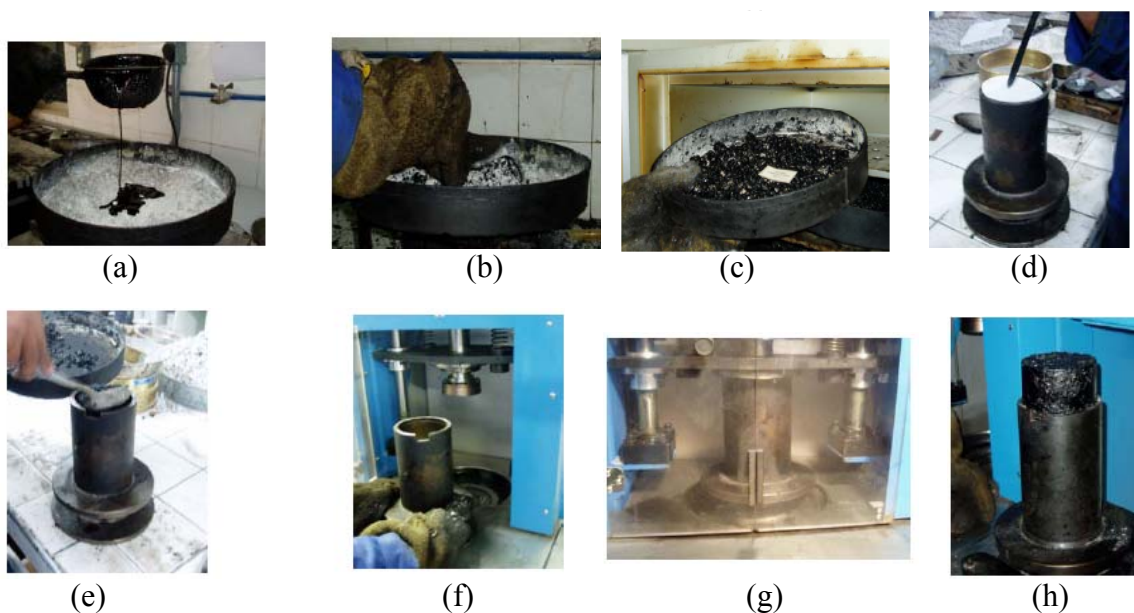


Figura 4.14 - Passos para compactação Superpave das amostras (VASCONCELOS, 2004).

4.2.2.10.1 Módulo de Resiliência (MR) e Resistência à Tração (RT)

O módulo de resiliência é definido como a relação entre a tensão de tração gerada no corpo de prova com a deformação de tração recuperável correspondente. Este ensaio consiste em solicitar o corpo de prova dinamicamente por uma carga de compressão distribuída ao longo de duas geratrizes opostas e medir a deformação resiliente ao longo do diâmetro horizontal, perpendicular à carga aplicada, conforme representado na Figura 4.15. Os corpos de prova (CPs) foram estabilizados à temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$. Os deslocamentos foram medidos através de dois transdutores tipo LVDT.

A realização deste ensaio se baseia nas recomendações da norma DNER-ME 133 (1994). Foi assumido o valor de 0,30 para o coeficiente de Poisson (μ).

A norma DNER-ME 138 (1994) define os passos para a realização do ensaio de resistência à tração estática. Este ensaio é realizado numa prensa Marshall (Figura 4.16), sendo o corpo de prova apoiado ao longo de suas geratrizes por dois frisos de carga posicionados na parte superior e inferior do corpo de prova. O corpo de prova cilíndrico é posicionado diametralmente em relação à direção da compressão, resultando numa tração, agindo perpendicularmente ao longo do plano diametral que promove a ruptura do corpo nesta direção.

Para esses ensaios, foram moldados três CPs para cada tipo de LA no teor de ligante de projeto.



Figura 4.15 - Corpo de prova acomodado no suporte utilizado para aplicação de carga e suporte utilizado para fixação do LVDT.



Figura 4.16 - Prensa mecânica utilizada para realização de ensaios de resistência à tração - LMP/DET/UFC.

4.2.2.10.2 Vida de Fadiga

O ensaio de vida de fadiga realizado nessa pesquisa consiste na definição do número de repetições de carga até a falha do corpo de prova. É feito por compressão diametral à tensão controlada (TC), sendo a carga aplicada a uma frequência de 1Hz através de um

equipamento pneumático. Adotaram-se três níveis de tensão de tração: 30%, 40% e 50% da resistência à tração estática. Moldaram-se três corpos-de-prova para cada nível de tensão e definiu-se o número de repetições de carga que leva à completa fratura da amostra. Este número de repetições é essencial para se avaliar a vida útil do revestimento.

Neste ensaio, deve-se manter a temperatura controlada, e para tal foi utilizada uma câmara com sistemas de aquecimento e refrigeração ligados a um termostato. A temperatura adotada nesta pesquisa foi de 25°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila: EVA e EVAR

5.1.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

O copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) e o resíduo da indústria calçadista (EVAR) foram caracterizados através de seus espectros na região do infravermelho, conforme a Figura 5.1. A Tabela 5.1 mostra as atribuições das bandas mais representativas.

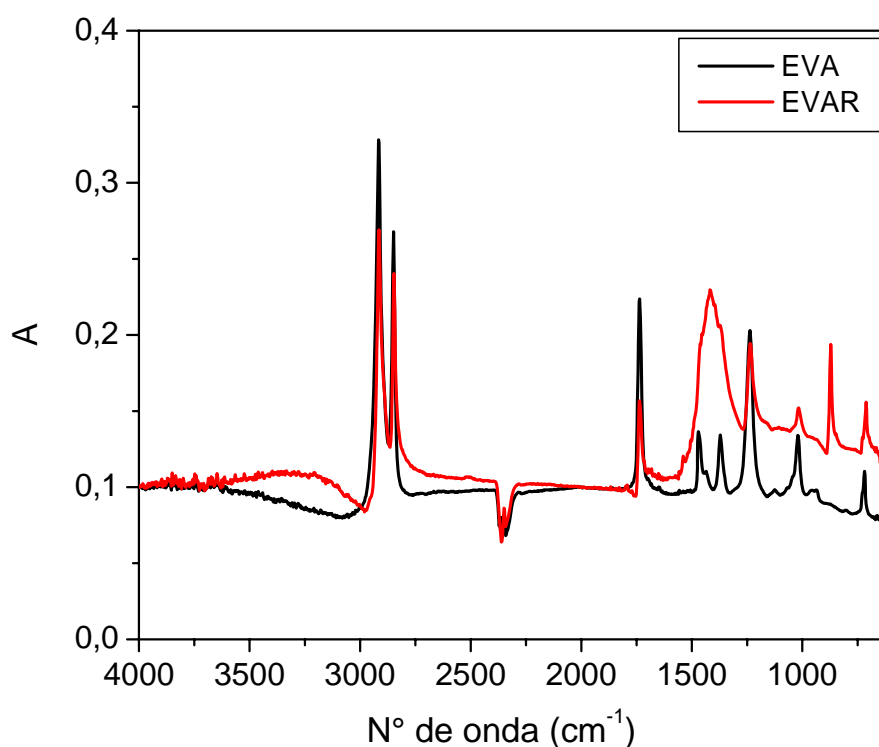


Figura 5.1 - Espectro de reflectância total atenuada (ATR) do EVA e do EVAR.

O espectro de absorção no infravermelho do filme de EVA mostra a banda em 1737 cm^{-1} (do estiramento $\text{C}=\text{O}$ da carbonila) e as bandas de absorção em 1369 , 1242 e 1020 cm^{-1} que foram atribuídas, respectivamente, a deformação de CH_3 , estiramento assimétrico e estiramento simétrico de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, sendo características da presença do grupo acetil na cadeia polimérica (TERUI e HIROKAWA, 1994). A banda fraca observada em 1440 cm^{-1} é devido à deformação de CH_2 da cadeia principal. A absorção proveniente do estiramento de $\text{C}-\text{H}$ ocorre, na região de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

A análise do espectro de FTIR-ATR do EVAR apresentou, além das bandas características do EVA, algumas bandas adicionais, que foram devidas à presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) na sua composição. As bandas referentes à presença da calcita, um dos polimorfos de carbonato de cálcio (LEGODI *et al.*, 2001; VAGENAS *et al.*, 2003; BESSLER e RODRIGUES, 2008; CERQUEIRA e TEIXEIRA, 2009) são: 871cm^{-1} (modo de deformação de CO_3^{2-} fora do plano) e 713cm^{-1} (modo de deformação de CO_3^{2-} no plano). A presença de umidade (água) foi observada pela banda em 3200cm^{-1} , relativa a estiramento O-H (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). As bandas referentes à presença do polietileno foram evidenciadas, pelas frequências em: 2920 2850, 1415 e 1369cm^{-1} (GULMINE *et al.*, 2002).

Tabela 5.1 - Atribuição das bandas mais representativas do EVA e do EVAR (TERUI e HIROKAWA, 1994; GULMINE *et al.*, 2002; GIURGINCA *et al.*, 2003; BESSLER e RODRIGUES, 2008)*. Os símbolos relacionados às atribuições dos picos (ass: assimétrico, sim: simétrico, v: estiramento, δ : deformação).

Nº de onda (cm^{-1})*	Nº de onda (cm^{-1})	Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições	
	EVA	EVAR	EVA	EVAR
3500-3000	-	3200	-	v O-H (H_2O)
2919	2941	2914	ν_{ass} C-H(CH_2)	ν_{ass} C-H(CH_2)
2851	2854	2845	ν_{sim} C-H(CH_2)	ν_{sim} C-H(CH_2)
1735	1737	1735	ν_{sim} C=O	ν_{sim} C=O
1435	1438	1438	δ CH_2	δ CH_2
1420	1465	1415	-	δ CH_2
1370	1371	1369	δ_{sim} CH_3	δ_{sim} CH_3
1235	1240	1234	ν_{ass} C-O-C	ν_{ass} C-O-C
1020	1020	1014	ν_{sim} C-O-C	ν_{sim} C-O-C
871	-	871	-	δ CO_3^{2-} (fora do plano)
720	723	723	δ C-H	-
713	-	713	-	δ CO_3^{2-} (plano)

5.1.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

A análise do filme de EVA depositado sobre a superfície da mica pode ser visto na Figura 5.2. Nota-se uma fase plana inferior, possivelmente o arranjo uniforme da primeira camada do polímero. Sobre esta camada encontram-se partículas isoladas indicando a

formação de uma nova camada superior. O diâmetro médio dessas partículas foi encontrado em torno de 970nm.

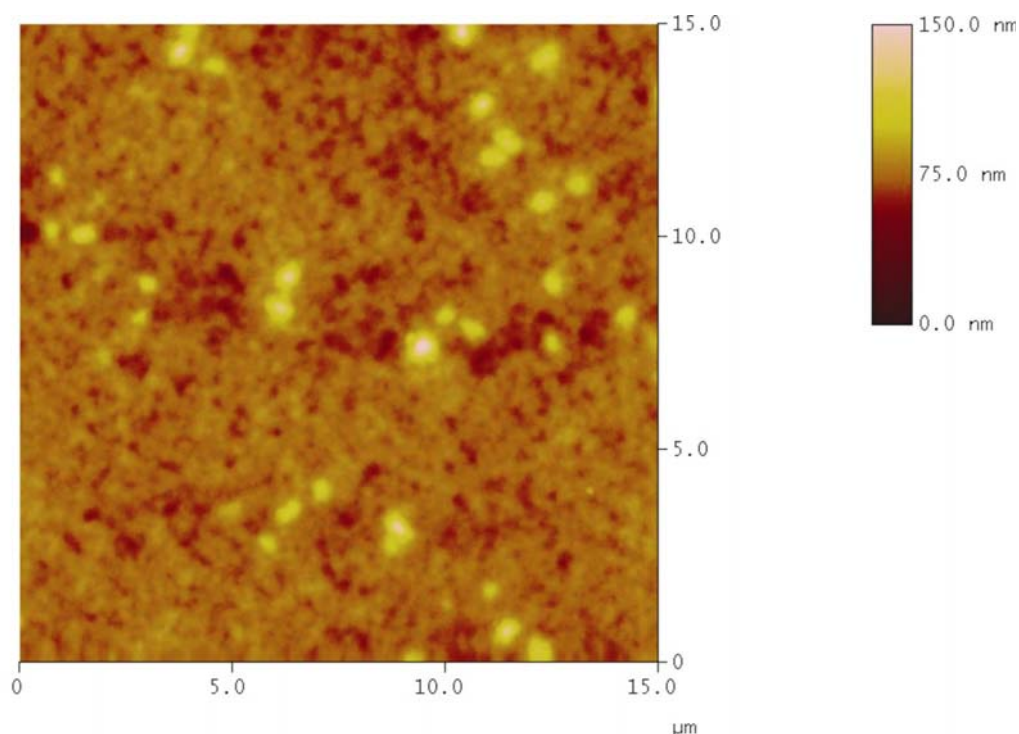


Figura 5.2 –Imagem MFA do polímero EVA depositado sobre mica.

Em relação ao EVAR, não foi possível realizar MFA devido à amostra apresentar além do EVA, os seguintes tipos de aditivos: agente de reticulação, ativadores, agente expensor, cargas inorgânicas e pigmento (TATIBOUËT *et al.*, 2004), o que dificulta a solubilidade nos solventes já utilizados com o polímero EVA. Conforme estudo de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizado por ZATTERA *et al.* (2005), o resíduo de EVA, após moagem, apresenta-se como um pó compactado, além da presença de cargas inorgânicas.

5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise das curvas DSC do EVA e EVAR é mostrada na Figura 5.3 e a Tabela 5.2 mostra os principais eventos. Pela análise da curva, a temperatura de transição vítrea (T_g) no EVA não pode ser definida precisamente.

O evento exotérmico, observado no EVAR, em $-4,98^{\circ}\text{C}$ foi atribuído a movimentos da cadeia na região interfacial da matriz do copolímero (VIGIL *et al.*, 1997; TALHAVINI *et al.*, 1998).

Além disso, dois picos endotérmicos correspondendo a transições de fusão foram detectados: o polímero EVA em 54°C e 77°C , enquanto o EVAR em 50°C e 81°C . Essas propriedades também foram observadas por AGROUI *et al.* (2006). Ambos, os processos endotérmicos estão relacionados a duas formas cristalinas. O primeiro pico associado à fusão de cristais pequenos e imperfeitos (HADDADI *et al.*, 2008). O segundo evento, relacionado aos picos em 77 e 81°C são atribuídos a fusão de cristais regulares (YAMAKI *et al.*, 2002).

Uma comparação entre os valores de temperatura de fusão do copolímero EVA e do polietileno de baixa densidade (PEBD) explica as porcentagens de acetato de vinila. À medida que aumenta a porcentagem de acetato de vinila (AcV), o AcV rompe a cristalinidade do polietileno (PE). Isto se reflete em menores pontos de fusão. PEBD contendo 0% de AcV apresenta temperatura de fusão de 110°C (YAMAKI *et al.*, 2002). Desta forma, os resultados sugerem que o EVAR, o qual indicou menor valor de temperatura de fusão, apresenta uma porcentagem mais baixa de acetato de vinila.

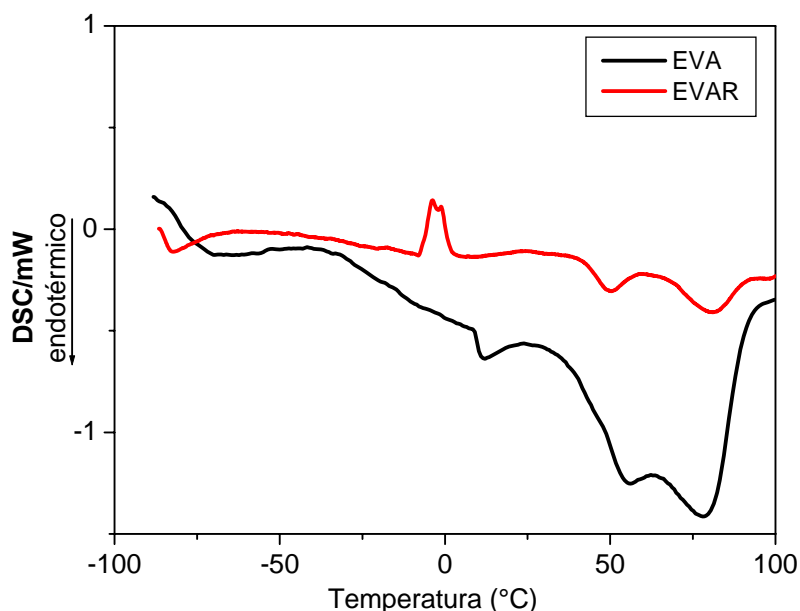


Figura 5.3 - DSC do EVA e EVAR. Razão de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Fluxo: $50\text{mL}/\text{min}$.

Tabela 5.2 - Principais processos decorrentes do EVA e EVAR (TALHAVINI *et al.*, 1998; AGROUI *et al.*, 2006)*.

Temperatura (°C)		Atribuição*
EVA	EVAR	
-	-4,98	Movimentos da cadeia na região interfacial da matriz do copolímero
54	50	Fusão de cristais pequenos e imperfeitos
77	81	Fusão de cristais regulares

5.1.4 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas do EVA e EVAR, em atmosfera oxidativa, estão ilustradas nas Figuras 5.4 e 5.5.

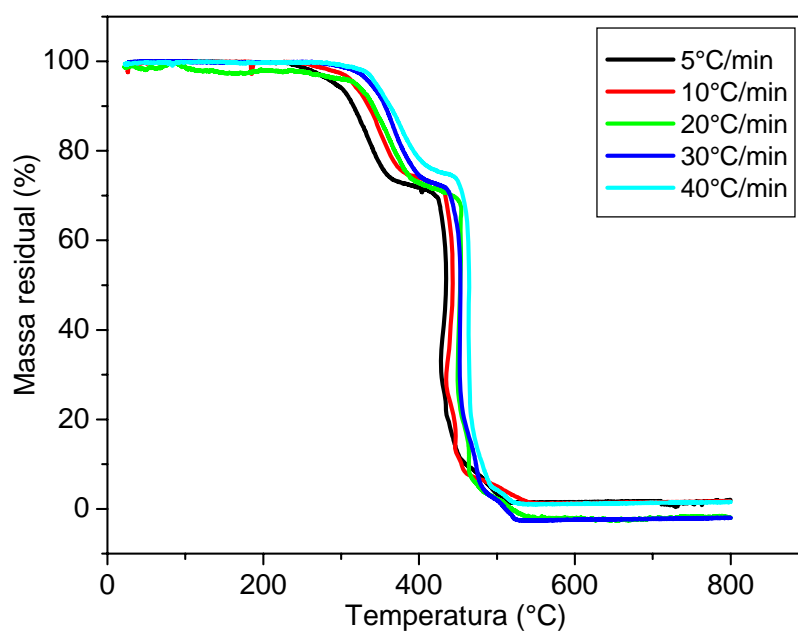


Figura 5.4 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do EVA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

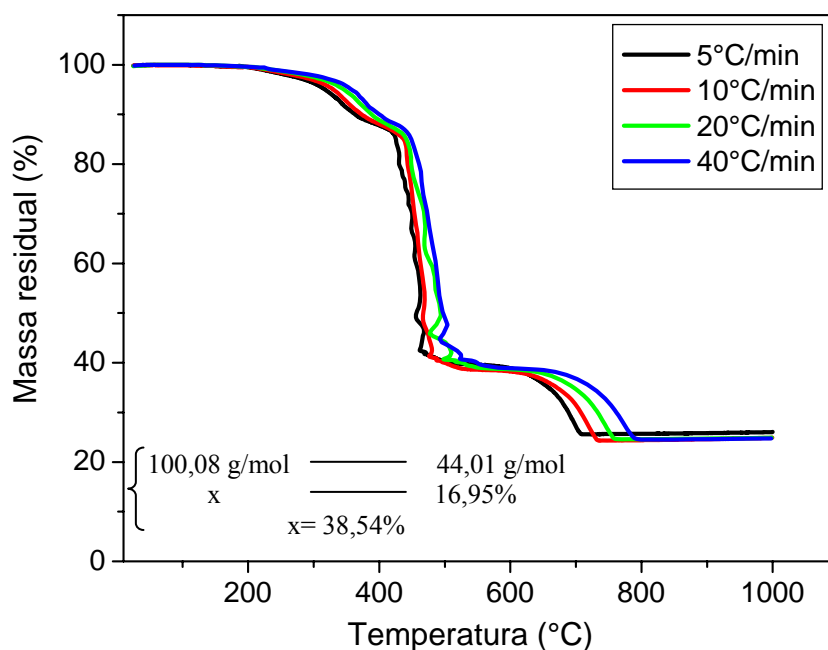


Figura 5.5 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do EVAR em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

Tomando-se como base as curvas termogravimétricas, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, observaram-se dois eventos principais de decomposição:

a) O primeiro evento ocorreu à temperatura de 380 e 420°C, respectivamente, para o EVA e o EVAR. Esta etapa de decomposição é devido à desacetilação, com a eliminação de ácido acético (ZANETTI *et al.*, 2001).

b) O segundo evento: refere-se à degradação da parte olefínica do copolímero (C-C e C-H) liberando voláteis de natureza aromática e alifática, CO₂ e H₂O (RIMEZ *et al.*, 2008). Nas amostras analisadas, essa degradação ocorreu, a uma temperatura máxima de decomposição, de 465 e 515°C, respectivamente, para o copolímero EVA e o EVAR.

Um terceiro evento e um maior percentual de resíduo foram observados, nas curvas termogravimétricas do EVAR, o qual está relacionado à presença de cargas inorgânicas, como o CaCO₃, que se decompõe a temperaturas acima de 500°C. A variação de massa do terceiro evento (14,62%), devido à liberação de CO₂, permite, por cálculo estequiométrico (inserido na Figura 5.5), determinar que a quantidade de carbonato de cálcio presente nessa amostra é de 33,24%. A reação de decomposição (Equação 5.1) é a seguinte:



O cálculo do teor de acetato de vinila (TAcV) foi realizado a partir do percentual de perda de massa da primeira etapa de degradação (degradação do AcV com formação de ácido acético. Os cálculos foram realizados com base na Equação 5.2 (HULL *et al.*, 2003) a seguir, e os resultados encontram-se na Tabela 5.3.

$$\text{TAcV} = \frac{\text{MAcP} \times \text{MMAcV}}{\text{MMAAcP}} \quad (5.2)$$

Onde:

- a) TAcV = teor de acetato de vinila;
- b) $\text{MAcP}(\%)$ = % massa de ácido acético perdida fornecida pelos dados de TG;
- c) MMAcV = massa molar de acetato de vinila (86,1g/mol);
- d) MMAAcP = massa molar de ácido acético perdido (60,1g/mol).

Os resultados permitem concluir que o EVAR contém um percentual de 19% de AcV. O teor total de cargas inorgânicas do EVAR é da ordem de 38,54%. Como as curvas termogravimétricas não mostram outra etapa de perda de massa, pode-se concluir que a diferença maior de 20% é devida à presença de outros materiais inorgânicos que são termicamente estáveis até a temperatura analisada.

Em relação ao EVA, o percentual de AcV foi de 35% valor este maior que o relatado na ficha técnica fornecida pela empresa, que era de 28%.

Devido a uma boa resistência térmica, tanto o polímero EVA quanto o EVAR podem ser utilizados como modificadores de ligante asfáltico, visando melhor desempenho dos ligantes modificados.

Tabela 5.3 - Temperatura de decomposição máxima, perdas de massa, massas residuais, teor de acetato de vinila.

Amostra	T _{dmáx} (°C) e perda de massa (%)			Massa residual a 600 °C (%)	[AcV] (%)
	1º evento	2º evento	3º evento		
EVA	354 (24)	461 (72)	-	2	35
EVAR	357 (13)	481 (46)	777 (16)	38	19

T_{dmáx}* corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

5.1.4.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a)

As curvas termogravimétricas, a várias razões de aquecimento, possibilitaram o cálculo da energia de ativação (E_a) pelo método de OZAWA (2000b). O comportamento da energia de ativação em função da decomposição do EVAR e EVA está ilustrado na Figura 5.6.

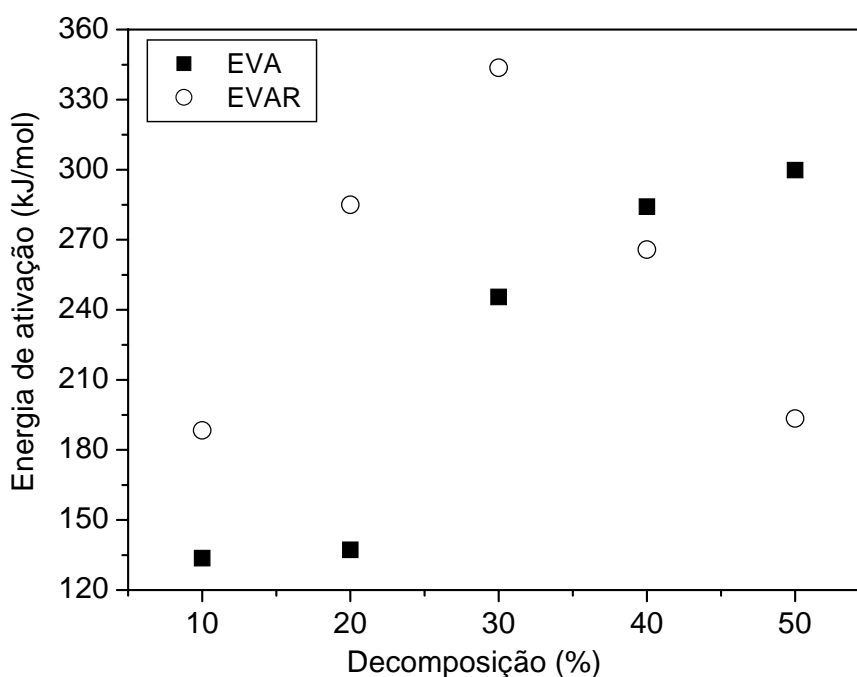


Figura 5.6 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para o EVA e EVAR na presença de atmosfera oxidativa.

A análise dos valores observados para E_a do polímero EVA é dada em função dos dois eventos de decomposição (RUBAN *et al.*, 2004). Considerando-se que até 25% de decomposição ocorre o efeito catalítico do ácido acético liberado, além da presença de antioxidante incorporado no polímero, a energia de ativação não se altera. Contudo, a energia de ativação para o segundo evento, entre 30–50% de decomposição aumenta de forma bem pronunciada.

Os valores de E_a para o EVAR, até 30% de decomposição, foram superiores àqueles observados para o EVA, verificando-se que, o EVAR apresenta maior estabilidade do que o EVA. A incorporação de agentes reticulantes, além da CaCO_3 , em termoplásticos para a aplicação em solados de calçados implica em uma maior resistência à degradação térmica. A partir de 40% de decomposição, representando o final do penúltimo evento de degradação do EVAR, o carbonato de cálcio começa a degradar e a agir como catalisador, juntamente com os

produtos decorrentes das etapas anteriores, diminuindo, dessa forma, a estabilidade térmica do EVAR.

A análise dos resultados revelou que a estabilidade térmica do EVAR é maior que do EVA devido à presença de cargas inorgânicas, como o carbonato de cálcio, além de outros aditivos que são utilizados nas formulações para solados a base de EVA.

5.2 Fibra de Coco (FC)

5.2.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

O espectro de infravermelho da fibra de coco (Figura 5.7) mostra bandas em 3400cm^{-1} e 1653cm^{-1} que correspondem a grupos hidroxilas tanto da água quanto de alcoóis. A banda na região de $2900\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ é devida ao modo de estiramento C-H dos anéis aromáticos e dos alcanos. Uma banda fraca em 1734cm^{-1} refere-se ao estiramento de C=O (KHALIL *et al.*, 2001). Uma banda de forte absorbância em 1039cm^{-1} foi considerada representativa de um modo de estiramento C-O de álcool. As atribuições das bandas são mostradas na Tabela 5.4.

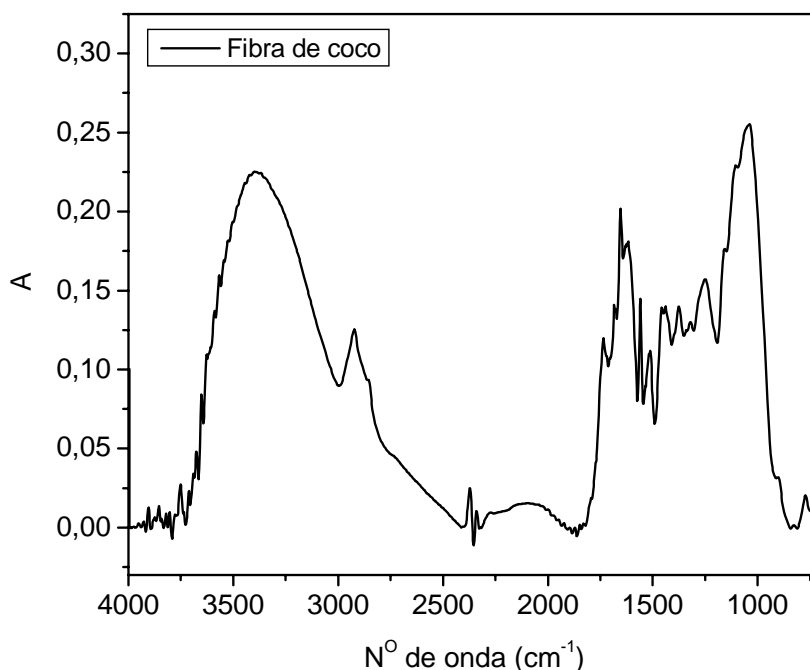


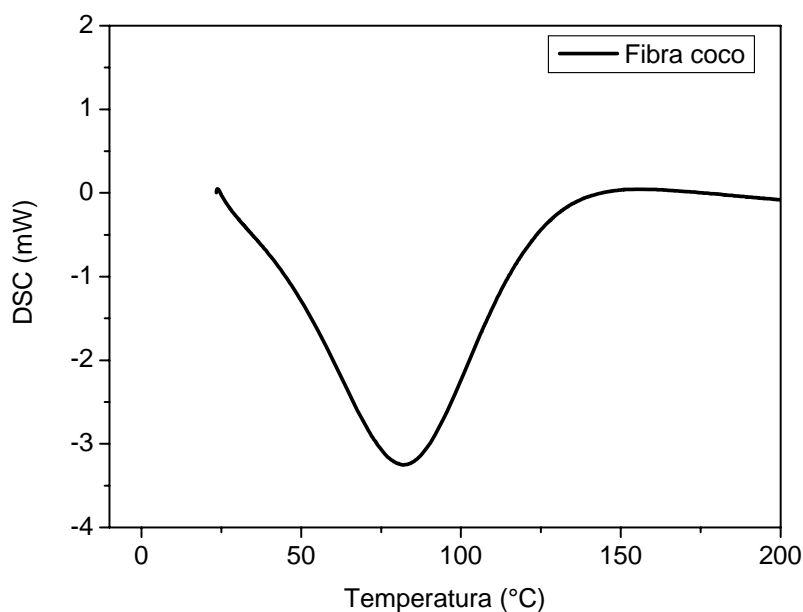
Figura 5.7 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) da fibra de coco.

Tabela 5.4 - Atribuições das bandas da fibra de coco (KHALIL *et al.*, 2001)*

Nº de onda (cm ⁻¹)*	Nº de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3200-3600	3200	v O-H
2900-3000	2920	vC-H(CH ₂)
1750	1734	vC=O
1640	1653	OH
1050-1085	1045	vC-O

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva de DSC da fibra de coco, ilustrada na Figura 5.8, mostrando um pico endotérmico (<100 °C) muito largo, relacionado à perda de moléculas de água, indicando o processo de desorção da água, uma vez que as fibras naturais possuem caráter hidrofílico.

**Figura 5.8** - DSC da fibra de coco em N₂. Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo: 50mL/min.

5.2.3 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas da fibra de coco, em atmosfera de ar, estão ilustradas na Figura 5.9. Tomando-se como base a curva termogravimétrica a uma razão de

aquecimento de 10°C/min, o primeiro evento de decomposição (até 100°C) está associado à perda de água relacionada com a umidade relativa do material. As curvas TG mostram outros eventos relativos à estabilidade térmica da fibra de coco. O segundo evento (294°C) corresponde à decomposição da hemicelulose. Em 397°C observa-se o processo de decomposição da celulose até ocorrer à perda de massa, quase total a partir de 500°C.

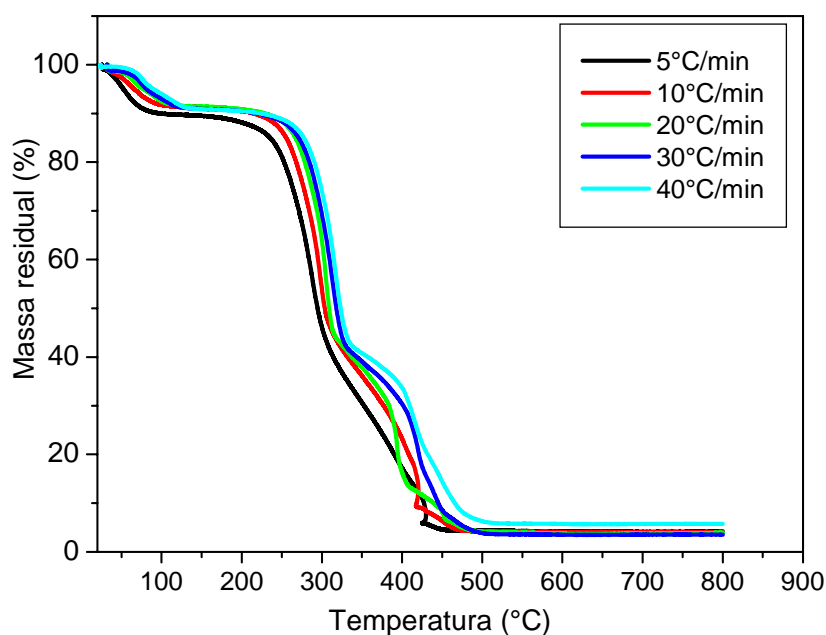


Figura 5.9 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento da fibra de coco em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40 °C/min. Fluxo: 50 mL/min.

5.2.3.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a)

A variação da energia de ativação com a porcentagem de decomposição da FC está ilustrada na Figura 5.10. Os valores de energia de ativação podem ser explicados, como: o primeiro evento com um baixo valor de E_a (17,90 kJ/mol) é associado com a perda de água (BALL *et al.*, 2004). O segundo evento (E_a = 165,71 kJ/mol), compreendido na faixa de decomposição entre 20 e 50% e o terceiro evento (E_a = 137,87 kJ/mol), entre 60 e 70% de decomposição, provavelmente, apresentam valores maiores devido à presença de produtos orgânicos decorrentes da combustão e carbonização da fibra de coco.

Segundo BALL *et al.* (2004), a celulose é aquecida sendo iniciadas reações de desidratação acompanhadas pelos baixos valores de energia de ativação. A água produzida pode realimentar as reações de hidrólise e inibir a formação de resíduos assim como a sua

volatilização. Entretanto, as reações de formações de resíduos iniciam-se, pois não há como dissipar o calor envolvido, elevando, dessa maneira, a energia de ativação. Existe um limite no qual essa barreira de energia estabiliza, contudo essa situação é mais complexa, porque envolve a acumulação de espécies voláteis, as quais o ambiente oxida gerando o processo de ignição.

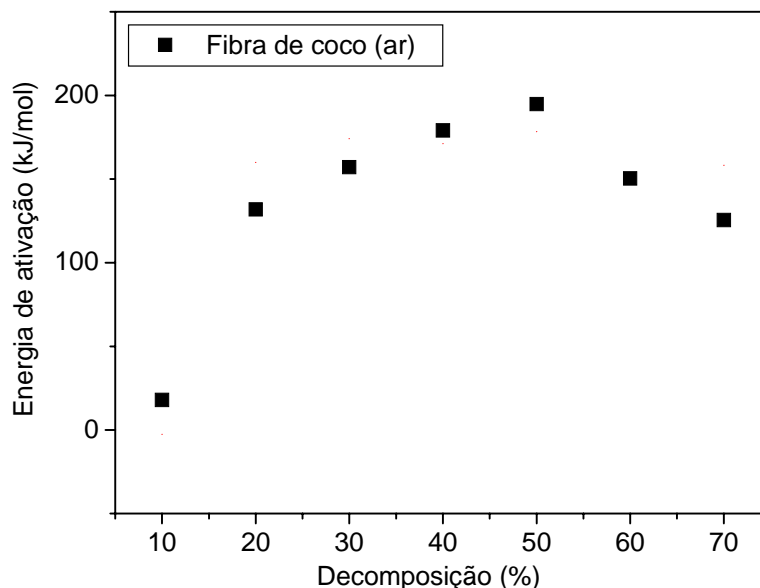


Figura 5.10 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para a fibra de coco na presença de atmosfera oxidativa.

Em relação à aplicação da fibra no ligante asfáltico (LA) pode-se observar que após a perda de água que ocorre até 100°C, mostra-se estável nas temperaturas de processamento do LA.

5.3 Óleo Extensor (OE)

5.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

Na Figura 5.11 pode-se verificar o espectro de infravermelho do OE. O espectro de FTIR apresentou bandas na região de:

- a) 700 a 900 cm^{-1} referente a cadeias aromáticas.
- b) 1400 a 1490 cm^{-1} , atribuída à deformação axial das ligações carbono - carbono (C-C) do anel aromático.

c) 1600cm^{-1} apresenta uma banda fraca que pode ser atribuída à deformação axial de C=C do anel aromático.

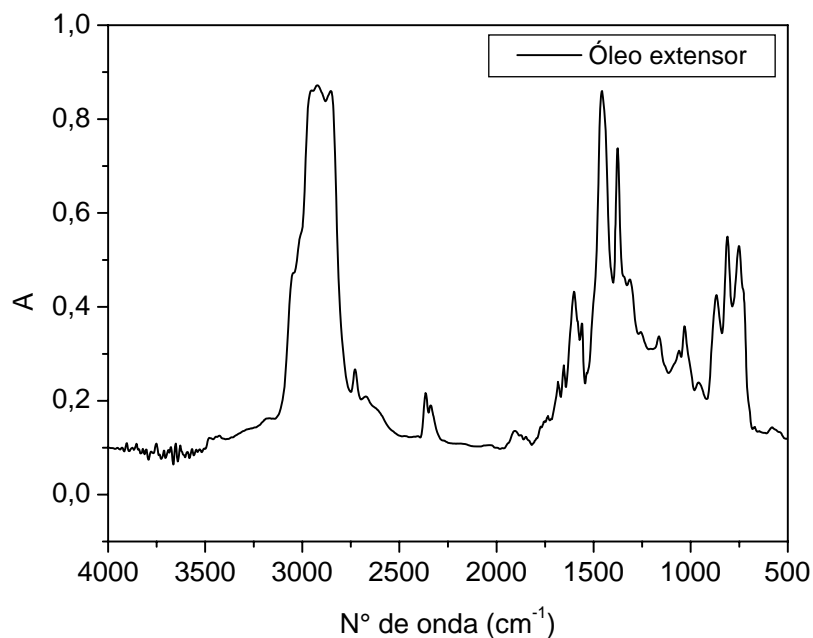


Figura 5.11 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) do Óleo Extensor.

5.4 Líquido da Castanha de Caju (LCC)

5.4.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

O espectro IV do LCC técnico (Figura 5.12) e a atribuição das bandas características mais representativas estão na Tabela 5.5.

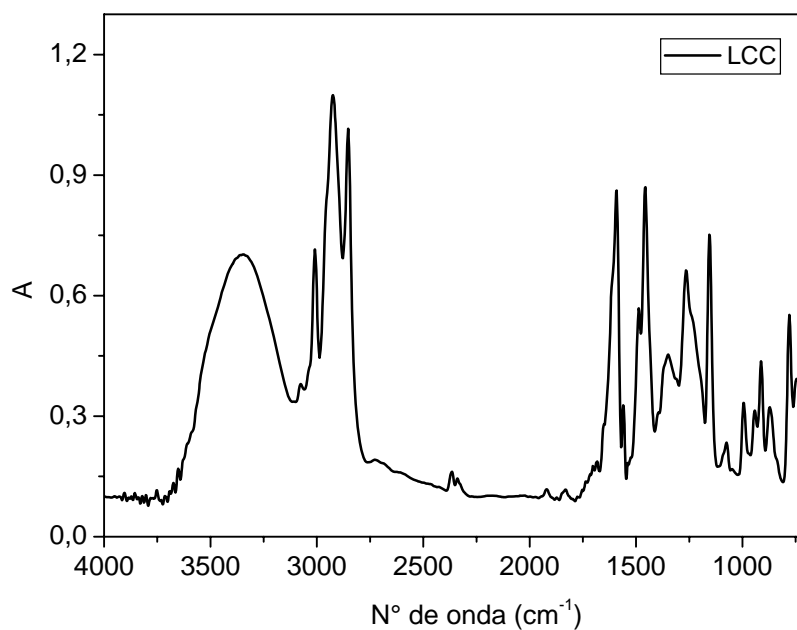


Figura 5.12 - Espectro de absorção na região do infravermelho (em pastilha de KBr) do LCC.

Tabela 5.5 - Atribuição das principais bandas de absorção para o LCC técnico (BHUNIA *et al.*, 1999)*.

Nº onda (cm ⁻¹)*	Nº onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3395	3344	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3069	3076	$\nu(\text{CH})$
3005	3008	$\nu(\text{CH})$ aromático
2925	2924	$\nu_{\text{ass}}(\text{CH}_2)$ alifático do grupo CH_2
2856	2852	$\nu_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$ alifático do grupo CH_2
1645	1652	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1592	1591	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromático
1458	1456	$\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_2)$, $\delta_{\text{ass}}(\text{CH}_3)$ da cadeia alquílica
1265	1265	$\nu(\text{C}-\text{O})$ fenol + $\tau(\text{CH}_2)$ + $\omega(\text{CH}_2)$ da cadeia alquílica
1149	1155	$\nu(\text{C}-\text{O})$ fenol
995	995	$\delta_{\text{ass}}\text{CH}_2$ de olefina
782	779	δ CH do anel (3H adj)
721	721	banda vibracional CH (<i>rocking</i>)
712	694	C-C-C (<i>bending</i>)

5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.13 mostra o resultado de DSC para o LCC. É evidente o evento exotérmico em 145°C, associado à cura residual de material polimérico formado no processo de aquecimento de extração do LCC (FRANÇA, 2007). O segundo pico (282°C), endotérmico, deve-se a perda de componentes voláteis ou mudança química na composição da amostra analisada (AZIZ e ANSELL, 2004).

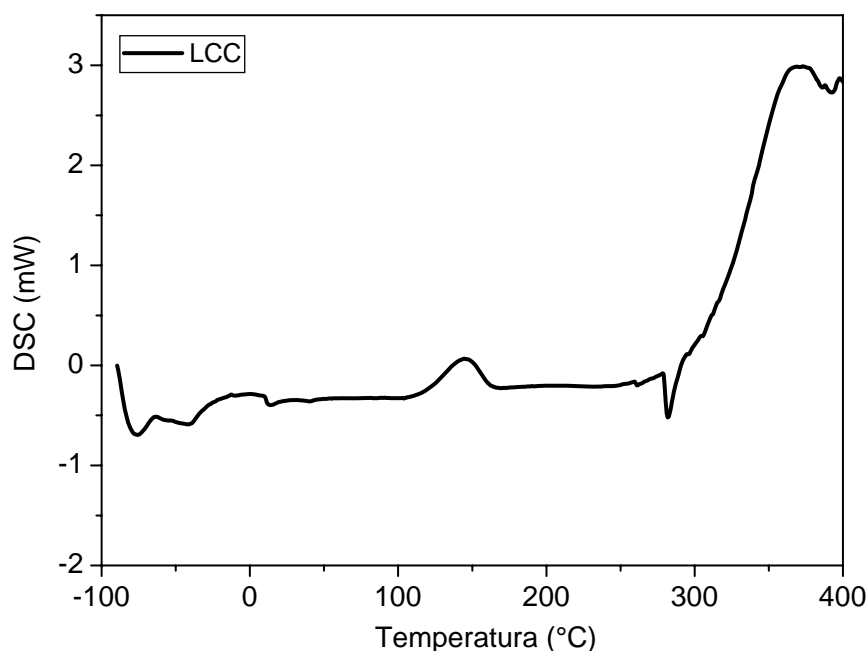


Figura 5.13 - DSC do LCC. Razão de aquecimento: 5°C/min. Fluxo: 50mL/min.

5.4.3 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas do LCC, em atmosfera oxidativa, estão representadas na Figura 5.14. O processo de decomposição pode ser analisado por uma primeira liberação de produtos voláteis até 100°C, seguida de dois processos associados à decomposição do LCC.

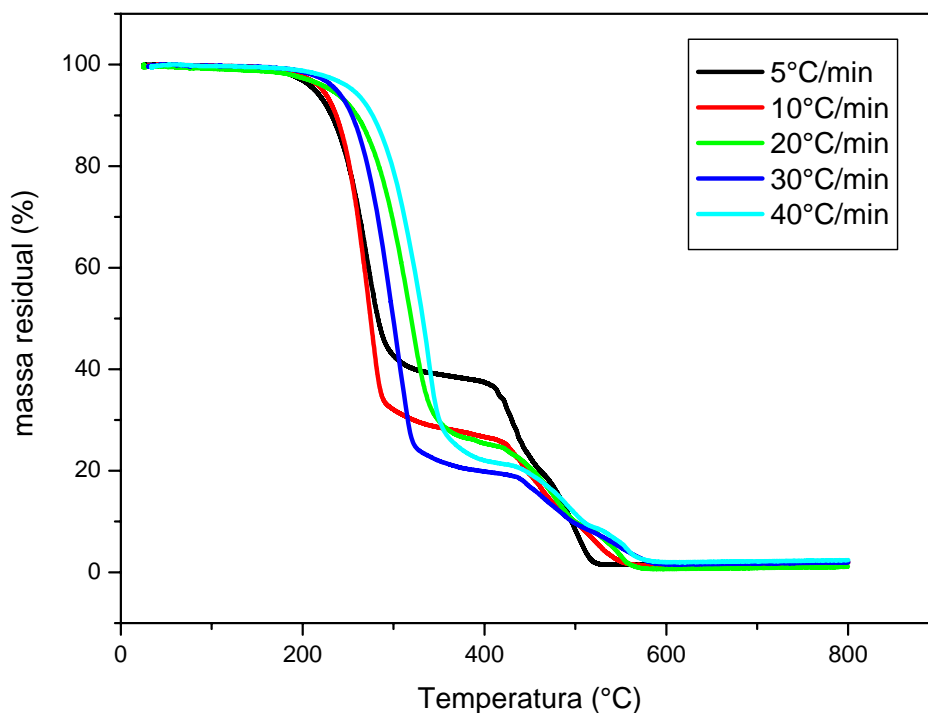


Figura 5.14 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LCC em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

5.4.3.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a)

A diminuição da energia de ativação (Figura 5.15) é acompanhada por um processo auto-catalítico, isto é, os produtos decorrentes da decomposição do LCC funcionam como catalisadores, ocorrendo, consequentemente, uma aceleração da velocidade da reação e, diminuição da barreira imposta pela energia de ativação.

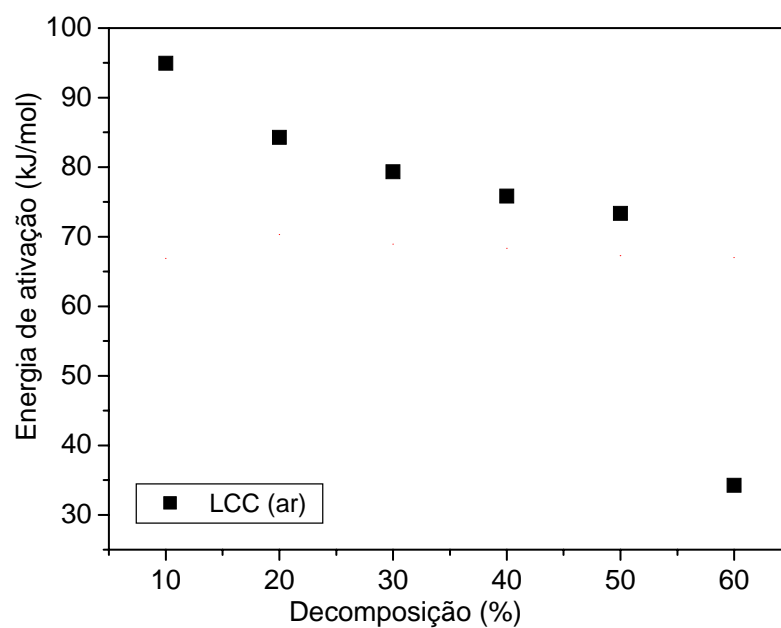


Figura 5.15 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para o LCC em presença de atmosfera oxidativa.

5.5 Caracterização dos Ligantes Asfálticos (LAs)

5.5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (IV)

5.5.1.1 Estudo do Envelhecimento Oxidativo

A Figura 5.16 ilustra o infravermelho do LA puro e as atribuições das bandas de absorção mais importantes estão sintetizadas na Tabela 5.6.

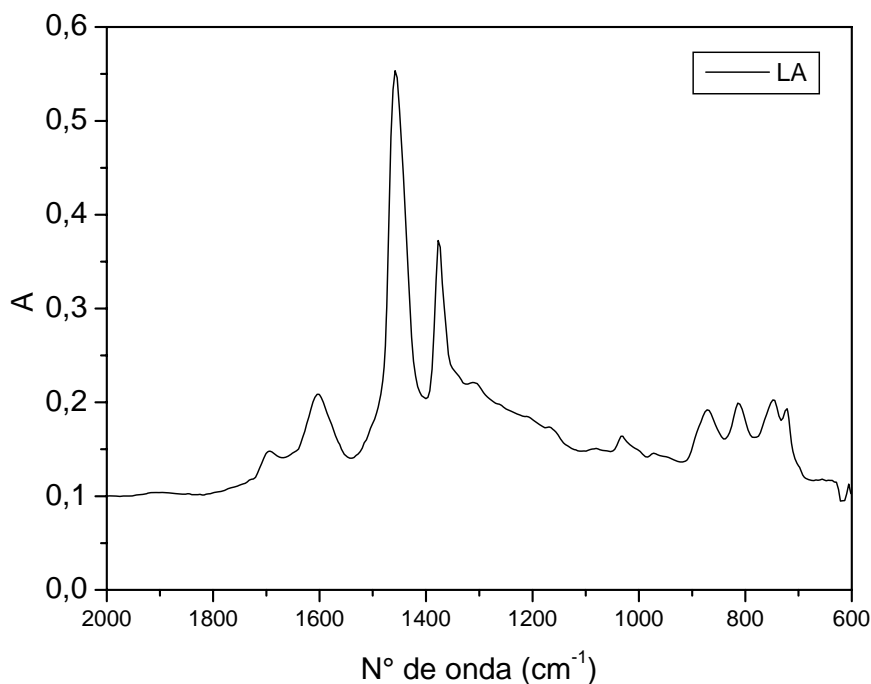


Figura 5.16 - Espectro FTIR-ATR do LA puro.

Tabela 5.6 - Atribuições das bandas obtidas nos espectros FTIR do ligante asfáltico (MASSON *et al.*, 2001; LAMONTAGNE *et al.*, 2001)*.

Número de onda (cm ⁻¹)*	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
722	724	δ_r (CH ₂) _n , n > 4
746, 814 e 874	743, 810 e 868	δ C-H em aromáticos substituídos
1030	1032	ν S=O
1376	1374	δ_{sim} CH ₃
1460	1460	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃
1600	1609	ν C=C
1700	1703	ν C=O
2860	2851	ν C-H (CH ₂)
2920	2924	ν C-H (CH ₃)
3450	3455	ν O-H

Como mencionado anteriormente, a oxidação é um dos mais importantes mecanismos de envelhecimento. Isto pode ser verificado pela análise dos grupos funcionais usando a técnica de infravermelho com o uso do acessório de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros do ligante asfáltico puro antes e após envelhecimento RTFOT são mostrados na Figura 5.17, sendo destacada a região entre 2000-700cm⁻¹ para análise.

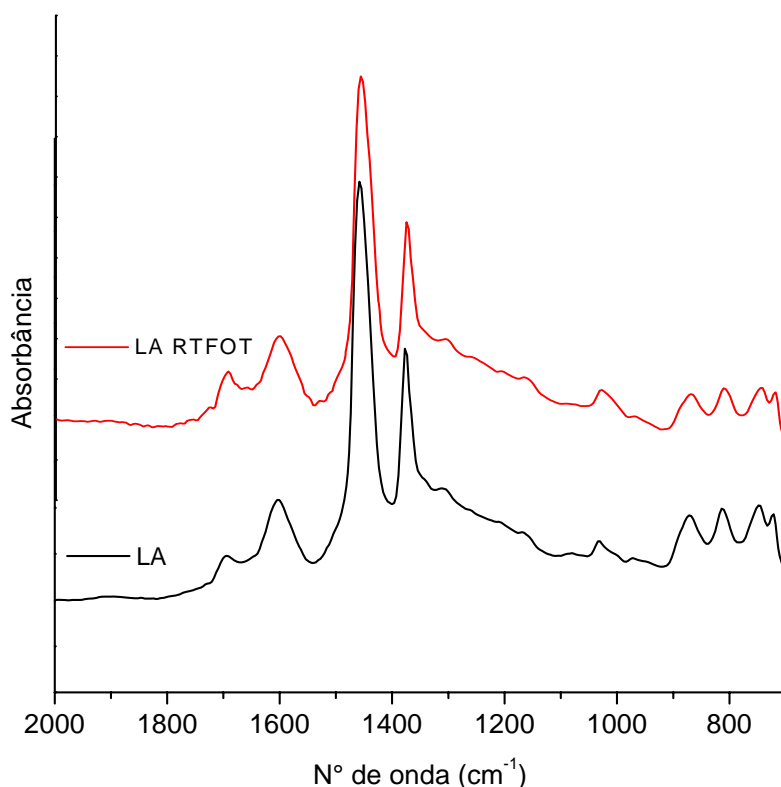


Figura 5.17 - Espectro FTIR-ATR do LA puro antes e após RTFOT.

O mecanismo de oxidação do asfalto é muito complexo. A oxidação de metileno e degradação de cadeias insaturadas e/ou anéis naftênicos do benzeno transformam-se em cetonas e ácidos carboxílicos, respectivamente, e a oxidação de tio-éteres a sulfóxidos (LU e ISACSSON, 2002).

Após envelhecimento na estufa de filme fino rotativo (RTFOT), observou-se um aumento da absorção da banda na faixa de carboxilas (1703cm^{-1}) e sulfóxidos (1032cm^{-1}). A partir daí observa-se a evolução de substâncias oxigenadas (cetonas, anidridos, ácidos carboxílicos e sulfóxidos). Sabe-se que os grupos decorrentes do processo de envelhecimento do ligante asfáltico aumentam a polaridade e a viscosidade, influenciando no comportamento reológico do ligante (LEE *et al.*, 2008).

Os ligantes (LA+EVA, LA+EVAR, LA+EVA+LCC e LA+EVA+FC) foram caracterizados antes e após o envelhecimento no RTFOT, analisando-se os espectros de infravermelho e, destacando da mesma forma, a mesma região utilizada quando da análise do envelhecimento do LA puro (Figuras 5.18, 5.19 e 5.20).

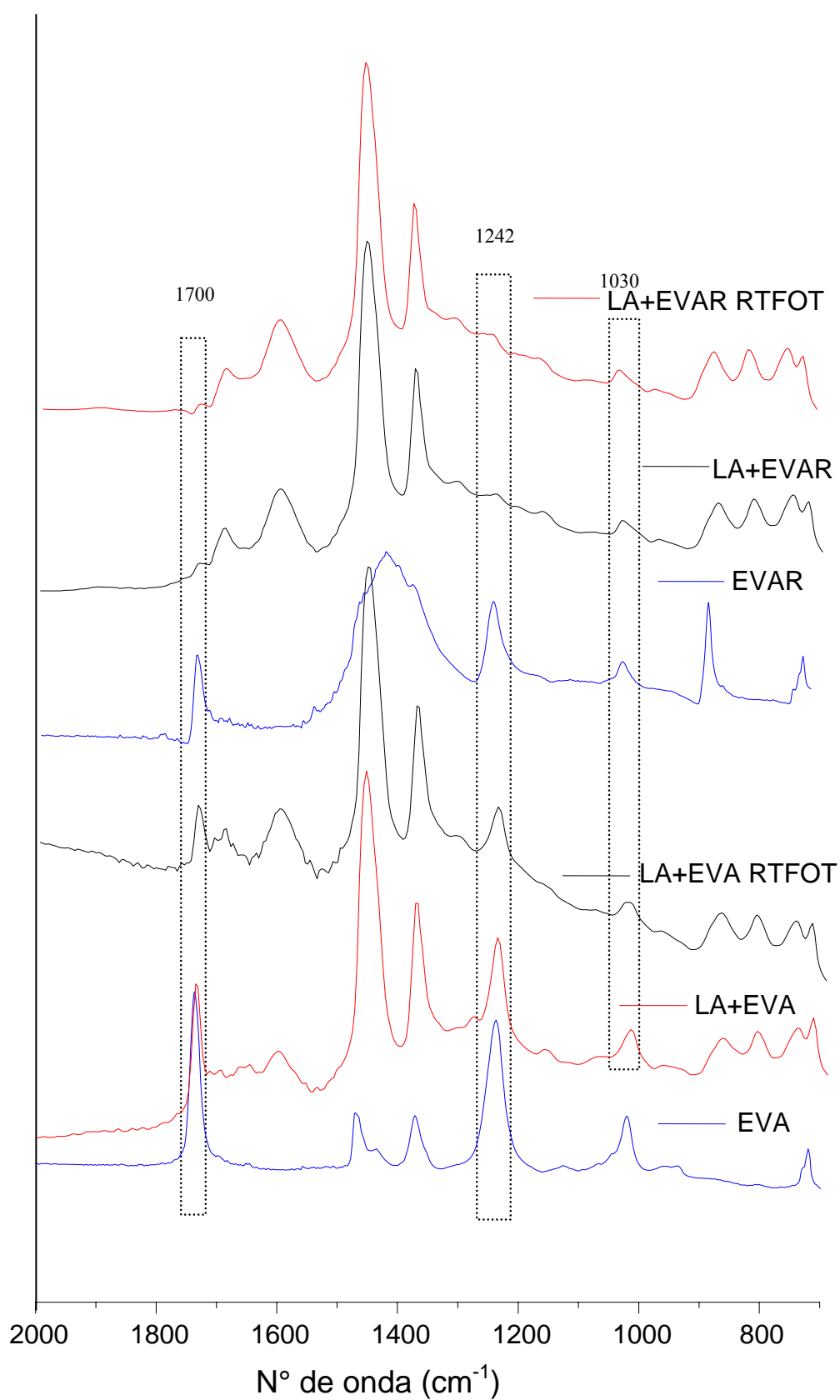


Figura 5.18 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVAR antes e após RTFOT.

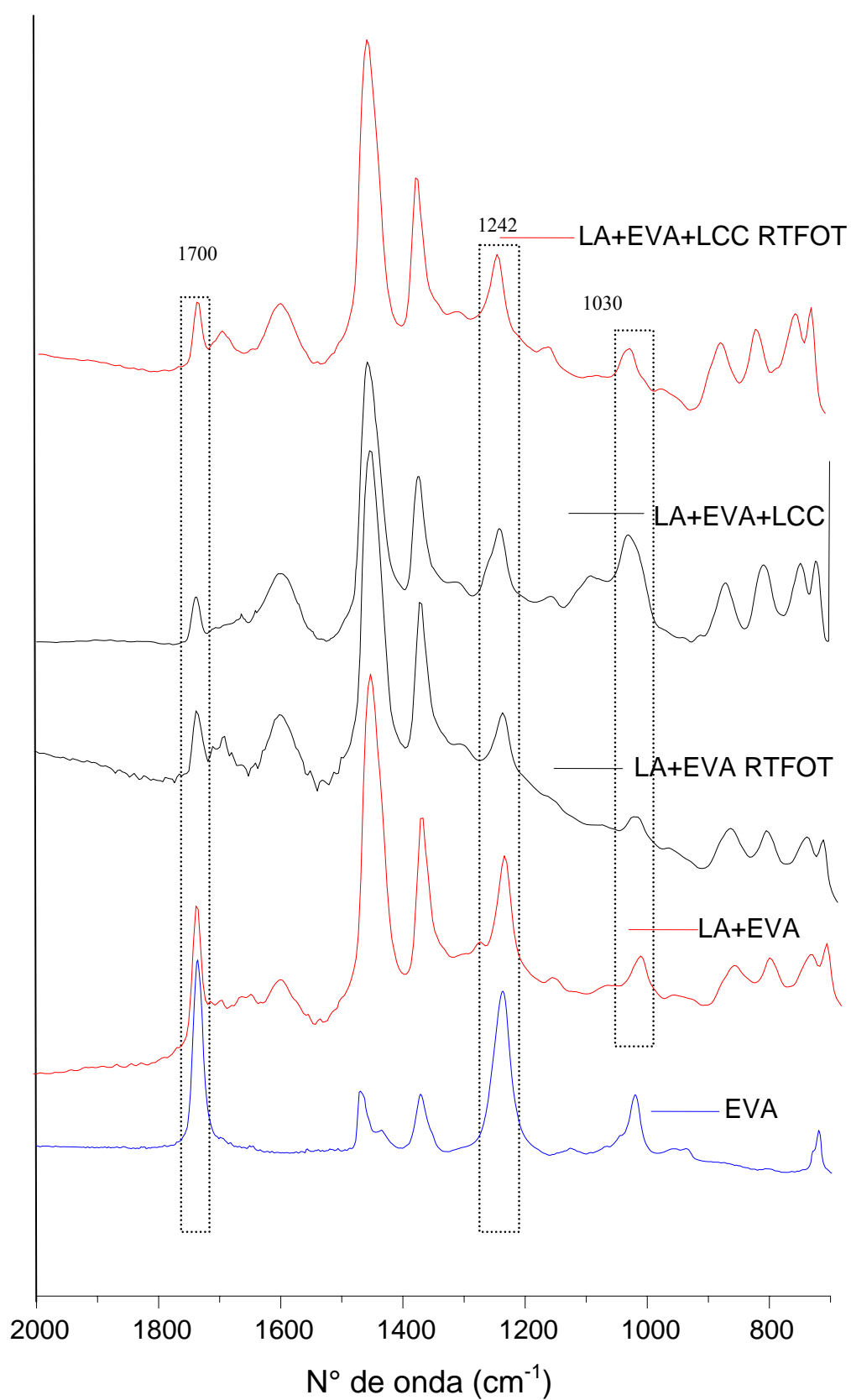


Figura 5.19 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVA+LCC antes e após RTFOT.

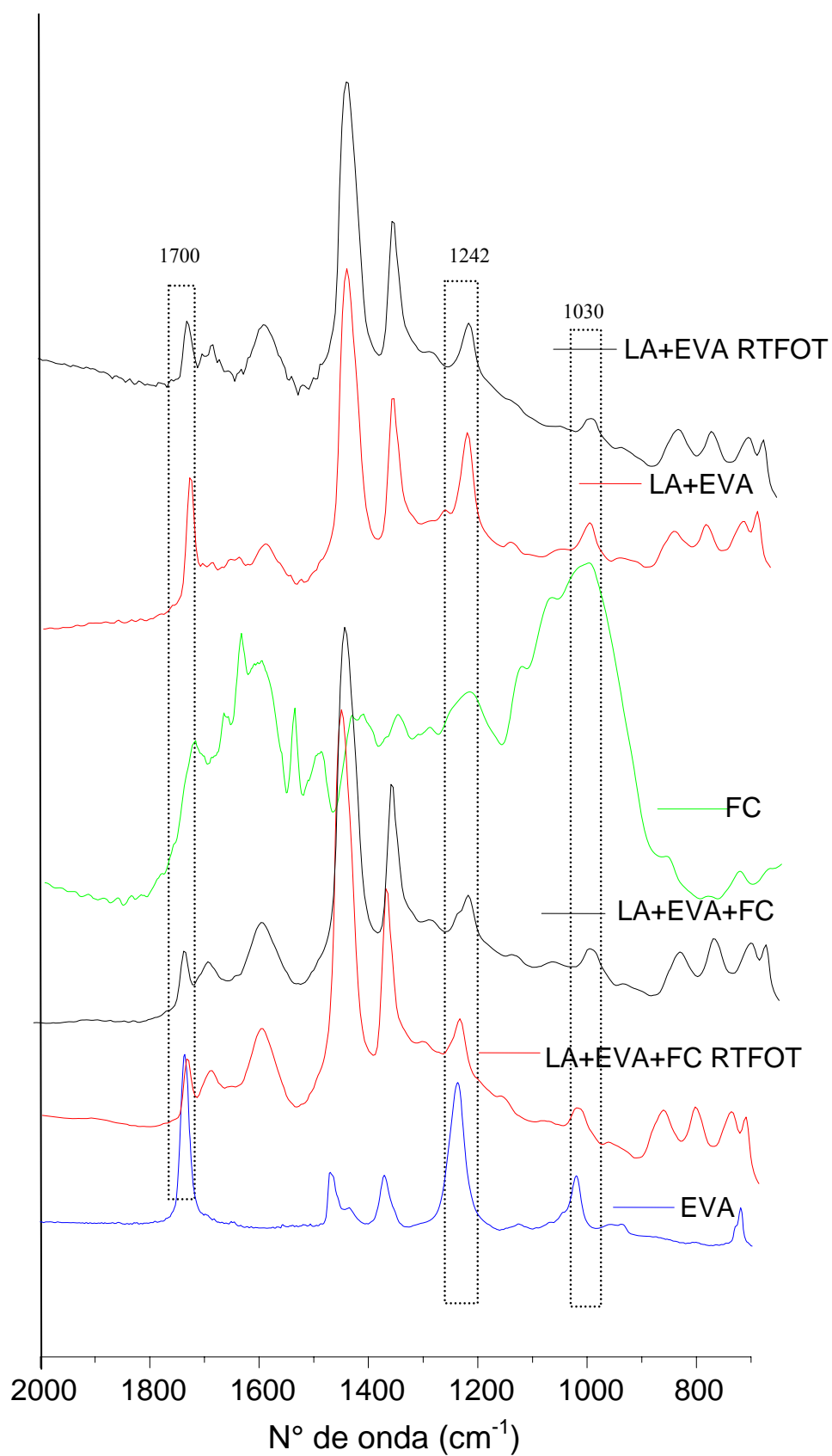


Figura 5.20 - Espectros na região do infravermelho (FTIR-ATR) do LA+EVA e LA+EVA+FC antes e após RTFOT.

A diferença nos ligantes modificados (LA+EVA, LA+EVA+LCC, LA+EVAR e LA+EVA+FC), comparando-se com o LA puro, é a presença de duas bandas características do modificador EVA, que são as bandas em 1735 e 1242cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=O da carbonila e ao estiramento assimétrico C-O-C (característica do grupo acetil na cadeia polimérica). Os principais grupos funcionais dos ligantes estudados continuam sendo os mesmos percebidos para o LA puro.

Observa-se que as bandas de absorções dos principais grupos funcionais continuam sendo as mesmas notadas para o LA puro.

Para o ligante LA+EVAR não foi observado um aumento da intensidade das bandas em 1735 e 1242cm^{-1} , devido ao fato do EVAR apresentar boa estabilidade térmica, o que, conseqüentemente, diminui o envelhecimento deste ligante modificado.

Após o envelhecimento simulado no RTFOT foram calculados índices que verificaram as alterações químicas ocorridas nos asfaltos após a oxidação. A partir dos espectros de infravermelho de amostras de ligantes não envelhecidos e após RTFOT foram calculadas as áreas corrigidas de algumas bandas de absorção utilizando-se o programa IR Solution, versão 1.04 (2002). Os índices de carbonila ($I_{\text{C=O}}$) e sulfóxidos ($I_{\text{S=O}}$) foram calculados a partir da razão entre a área da absorção do índice procurado e área total das absorções já discutido anteriormente.

O efeito da adição dos aditivos no asfalto pode ser melhor observado nos gráficos (Figuras 5.21 e 5.22) que mostram a evolução dos grupos representativos do envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico.

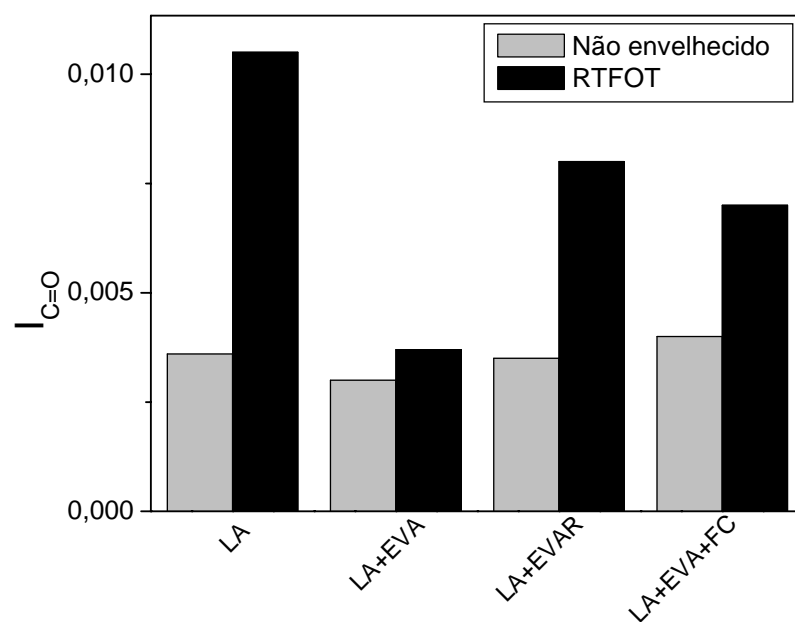


Figura 5.21 - Evolução da taxa relativa às carbonilas do LA e LAs modificados antes e após envelhecimento RTFOT.

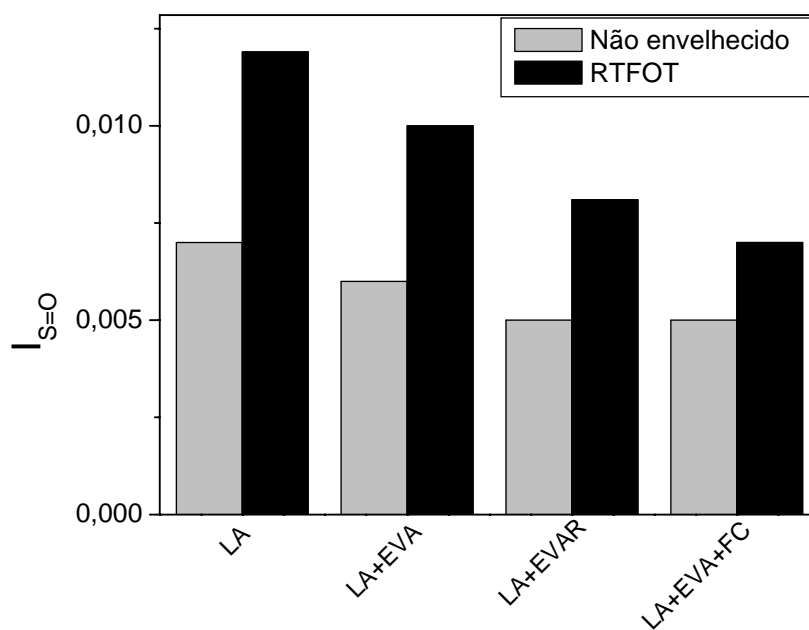


Figura 5.22 - Evolução da taxa relativa aos sulfóxidos do LA e LAs modificados antes e após envelhecimento RTFOT.

Em termos de grupamentos funcionais, ocorre um aumento do teor de grupamentos carbonilas e sulfóxidos no ligante asfáltico puro e que são facilmente visualizados utilizando-se a técnica de espectroscopia vibracional no infravermelho.

Comparando-se o ligante asfáltico puro com os três ligantes modificados, a diferença entre os índices de carbonilas e sulfóxidos antes e após envelhecimento RTFOT, apresenta-se menor para os ligantes modificados.

Os melhores resultados são indicados para os ligantes LA+EVAR e LA+EVA+FC. Podem-se explicar tais resultados por:

- Qualquer modificador que interagir com os grupos funcionais pode reduzir a taxa de envelhecimento – devido à presença da cal no resíduo da indústria calçadista há uma redução da taxa de envelhecimento, pois remove o ácido carboxílico que interagiria com produtos da oxidação (LITTLE, 1996).

5.5.2 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas do LA, LA+EVA, LA+EVAR, LA+EVA+LCC e LA+EVA+FC em atmosfera oxidativa são mostradas na Figura 5.23.

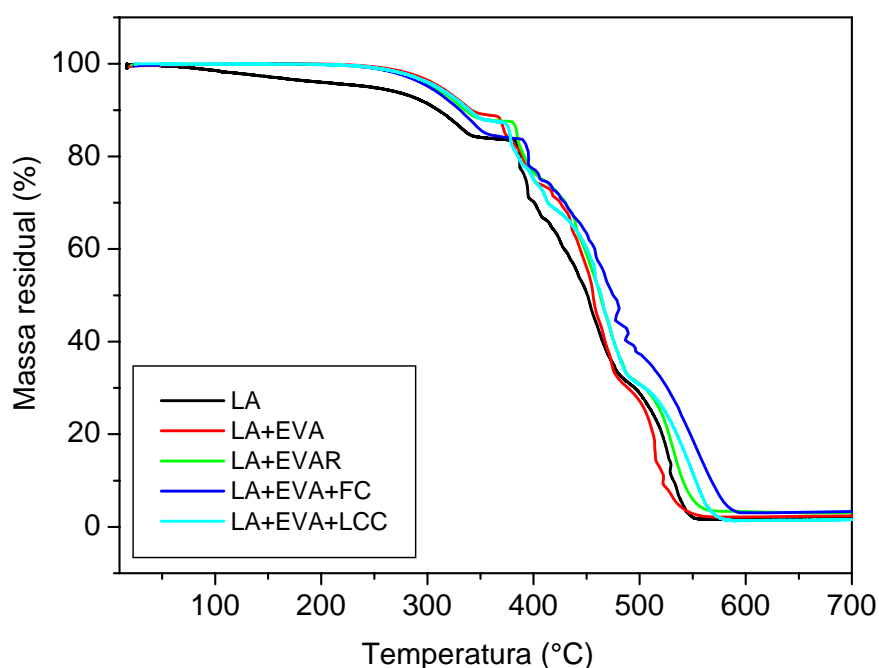


Figura 5.23 - Curvas Termogravimétricas do LA puro e LAs modificados em ar. Razão de aquecimento: 10°C/min. Fluxo: 50mL/min.

A curva termogravimétrica do LA puro indica a presença de quatro estágios de decomposição. No primeiro evento, a temperatura de decomposição máxima ($T_{dm\acute{a}x}$) foi de aproximadamente 382°C. Os demais eventos ocorreram à temperatura de decomposição de 427, 456 e 527°C, respectivamente. É possível acrescentar que, em atmosfera oxidativa, os dois primeiros eventos estão relacionados à decomposição dos componentes da fase maltênica do ligante, e os dois últimos eventos a decomposição dos asfaltenos (LUCENA *et al.*, 2004).

As curvas termogravimétricas dos LAs modificados apresentaram comportamento semelhante ao asfalto puro. Os LAs modificados apresentaram depois do segundo evento de decomposição uma série de reações secundárias que ocorreram simultaneamente ou próximas às reações principais. Essas reações secundárias são decorrentes do processo de combustão (auto-ignição) que ocorre na região de 350-450°C.

A Tabela 5.7 apresenta os valores das temperaturas de decomposição do LA puro e modificado, obtidos a partir do cálculo da primeira derivada, e o valor das percentagens de resíduos encontrados ao final do ensaio, em uma temperatura de aproximadamente 700°C.

Foi verificado um aumento do teor de resíduo das misturas estudadas, especialmente, levando-se em consideração o LA+EVAR e o LA+EVA+FC. Este fato, provavelmente, decorre da presença de carbonato de cálcio no EVAR e da fibra de coco.

Tabela 5.7 - Dados comparativos da decomposição do LA puro e modificado em atmosfera oxidativa.

Amostra	$T_{dm\acute{a}x}$ *(°C)				% resíduo a 700°C
	1°	2°	3°	4°	
LA	385	422	451	547	1,1
LA+EVA	367	386	482	504	2,3
LA+EVAR	366	419	452	551	3,0
LA+EVA+LCC	373	397	423	520	1,5
LA+EVA+FC	339	394	478	552	3,3

* $T_{dm\acute{a}x}$ corresponde à temperatura de decomposição máxima calculada pela 1ª derivada das curvas termogravimétricas.

5.5.2.1 Estabilidade Térmica por Energia de Ativação (E_a)

O estudo cinético, demonstrado nas Figuras 5.24 - 5.28 mostram as curvas do LA, LA + EVA, LA + EVAR, LA + EVA + LCC e LA + EVA + FC, obtidas utilizando-se de várias razões de aquecimento, em atmosfera oxidativa.

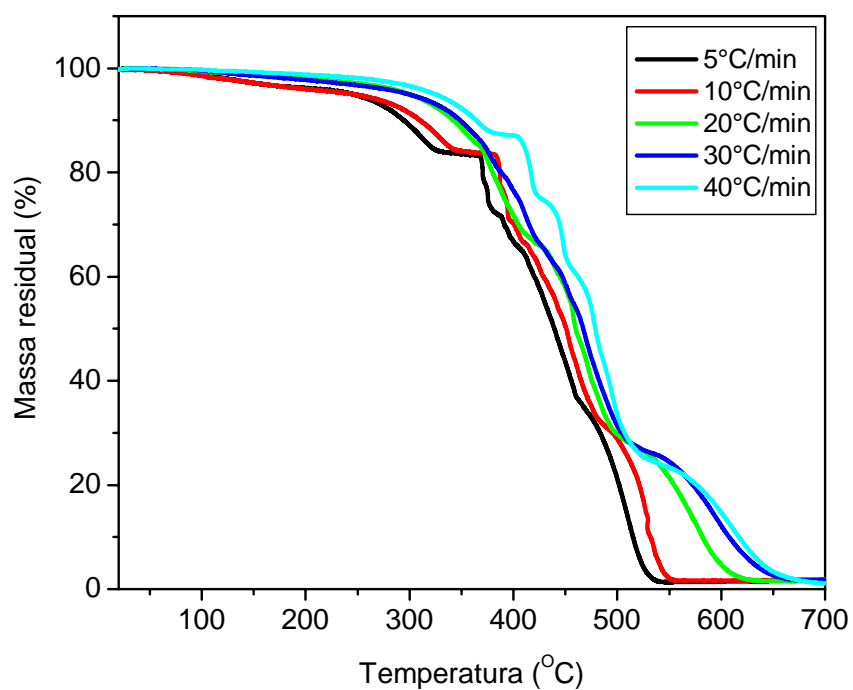


Figura 5.24 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

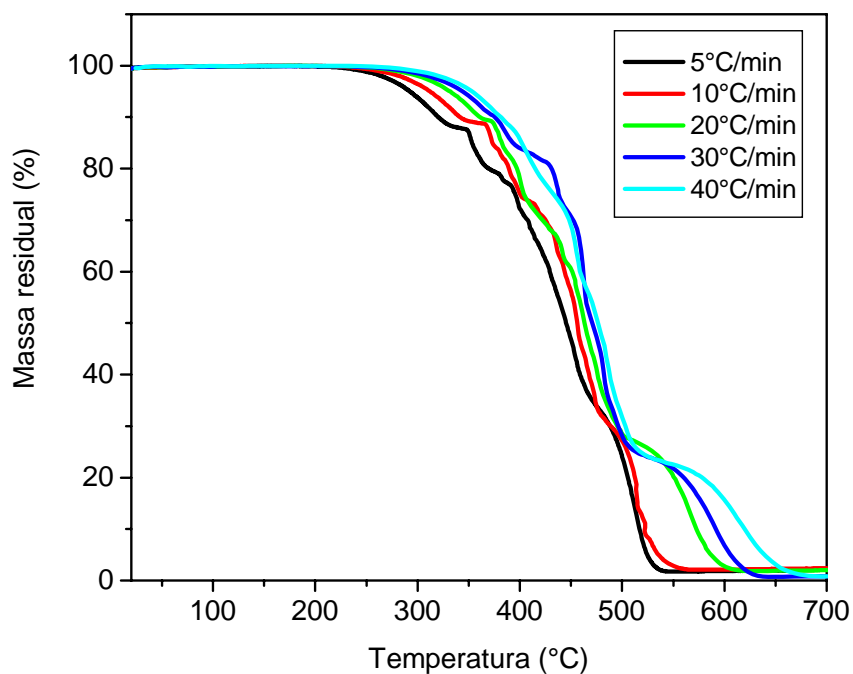


Figura 5.25 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA+EVA em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

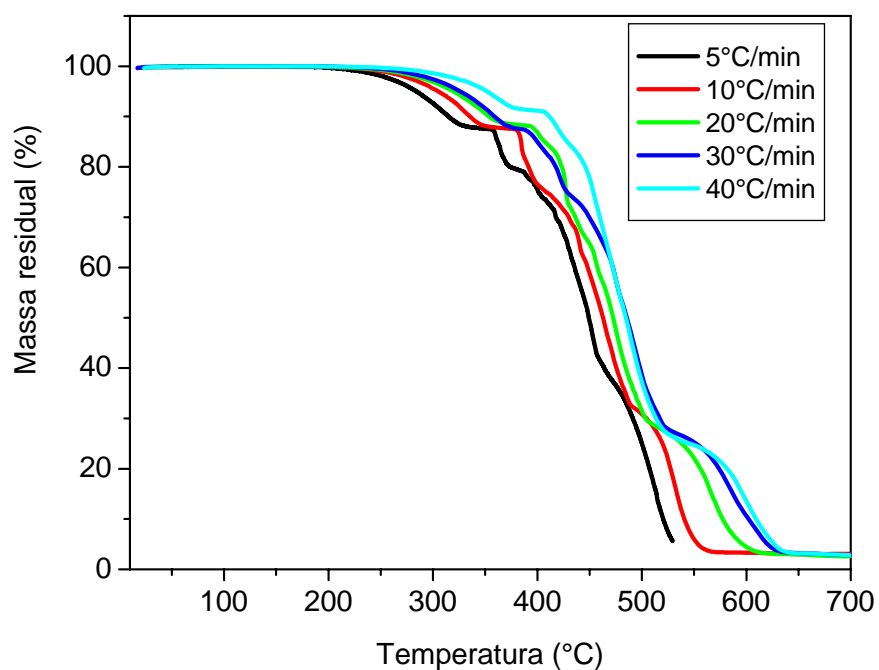


Figura 5.26 - Curvas termogravimétricas do LA+EVAR em diferentes razões de aquecimento em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

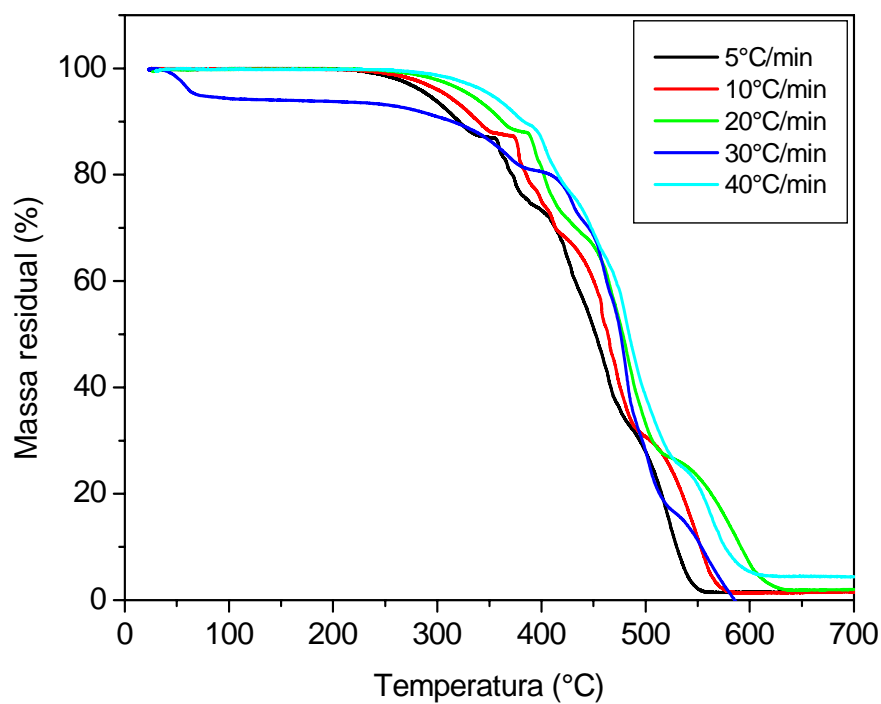


Figura 5.27 - Curvas termogravimétricas do LA+EVA+LCC em diferentes razões de aquecimento em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

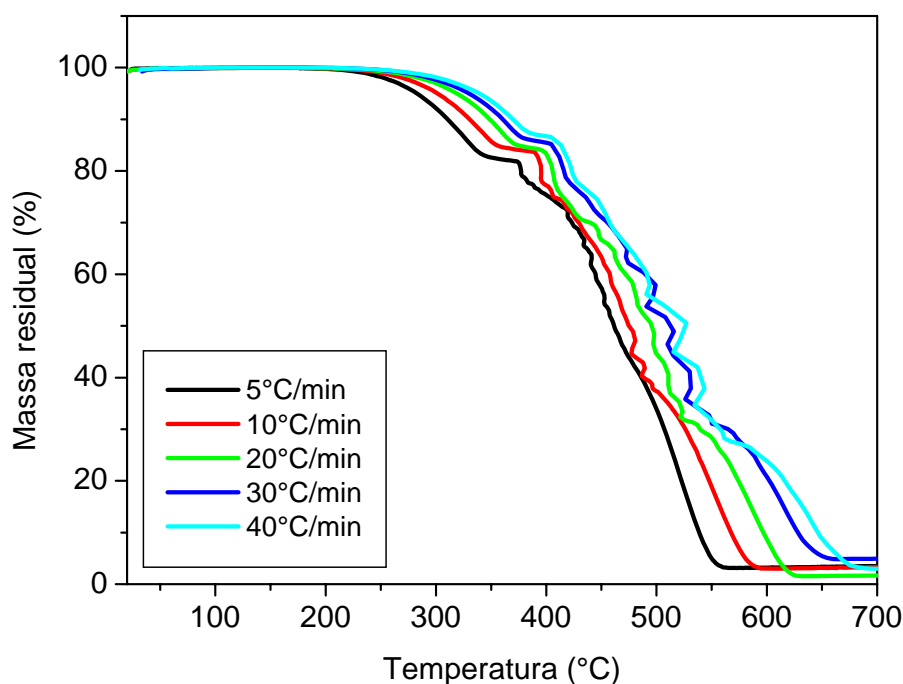


Figura 5.28 - Curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento do LA+EVA+FC em atmosfera oxidativa. Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30 e 40°C/min. Fluxo: 50mL/min.

As curvas termogravimétricas (Figuras 5.24-5.28) obtidas a diferentes taxas de aquecimento (5,0; 10; 20, 30 e 40°C/min), possibilitaram o cálculo da E_a , baseado no método de Ozawa. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.29.

Os valores de energia de ativação do LA puro foram aumentando com o decorrer do processo de decomposição da amostra. Este comportamento remete ao fato de que a energia necessária para a degradação do ligante asfáltico se efetive em menor velocidade, ou seja, se degrade mais rápido. O resultado desta degradação é uma série de reações e produtos de degradação durante o aquecimento.

A partir de 30% de decomposição, os valores de energia de ativação dos LAs modificados (LA+EVA, LA+EVAR e LA+EVA+LCC) apresentaram-se superiores ao LA puro, mostrando um aumento da energia mínima necessária que precisa ser ultrapassada para formação do complexo ativado, conseqüentemente, uma menor velocidade da reação do processo de decomposição com a incorporação de aditivos em asfalto.

O LA+EVA+FC demonstrou que a energia da ativação, a partir de 40% de decomposição, foi menor que o LA puro. Em relação à resistência térmica, este ligante modificado forma o complexo ativado, em temperaturas mais baixas, com uma maior velocidade de reação do que os ligantes (LA+EVA, LA+EVAR).

Os ligantes modificados podem ser indicados como viáveis para o uso em pavimentação, pois eles tornam-se mais instáveis apenas em temperaturas superiores às utilizadas no processo de mistura e compactação.

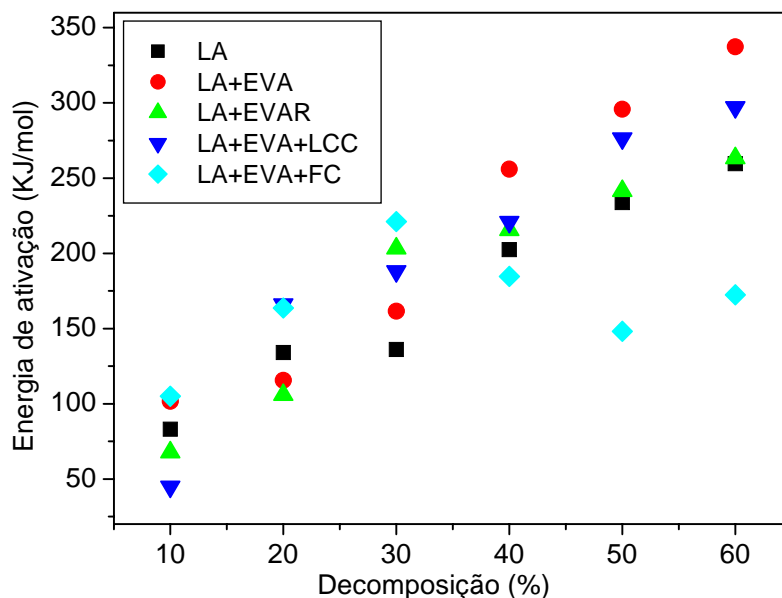


Figura 5.29 - E_a em função do percentual de decomposição térmica para o LA, LA+EVA, LA+EVAR, LA+EVA+LCC e LA+EVA+FC em atmosfera oxidativa.

5.5.3 Reologia

5.5.3.1 Determinação da Viscosidade

As Figuras 5.30-5.33 mostram os valores de viscosidade obtidos em viscosímetro Brookfield em função da taxa de cisalhamento para o LA e os LAs modificados, que foram realizadas com o objetivo de se verificar o comportamento Newtoniano ou Não Newtoniano dos LAs nas temperaturas de 135 e 150°C antes e após RTFOT.

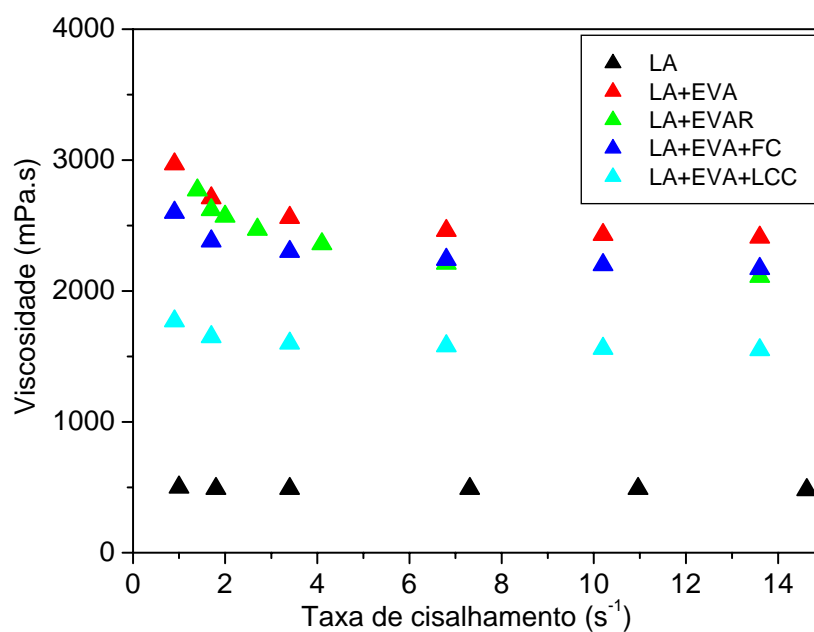


Figura 5.30 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 135°C não envelhecidos.

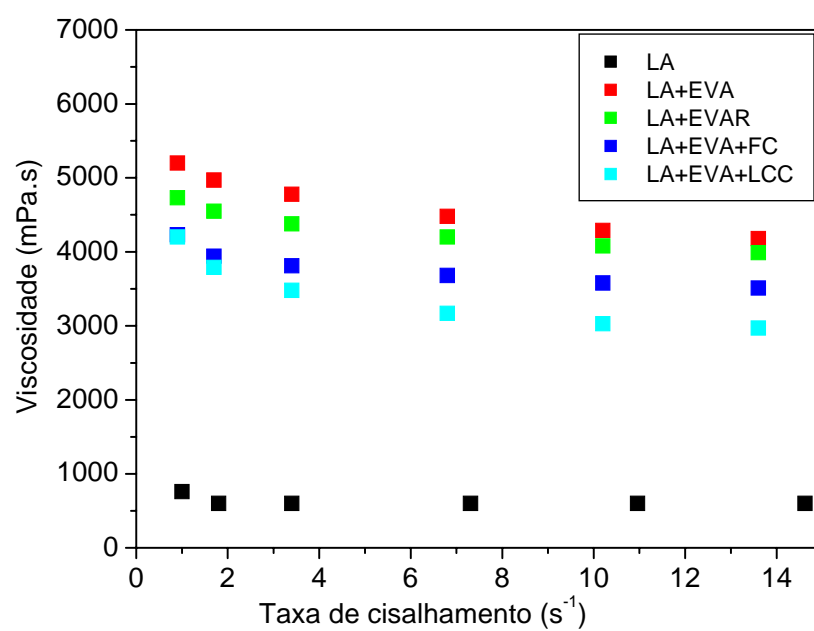


Figura 5.31 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 135°C após RTFOT.

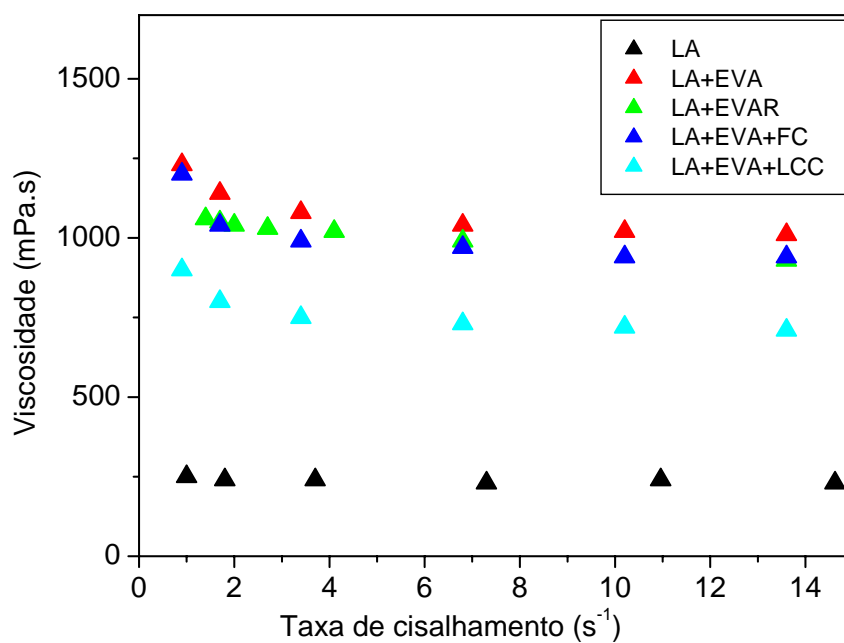


Figura 5.32 -Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 150°C não envelhecidos.

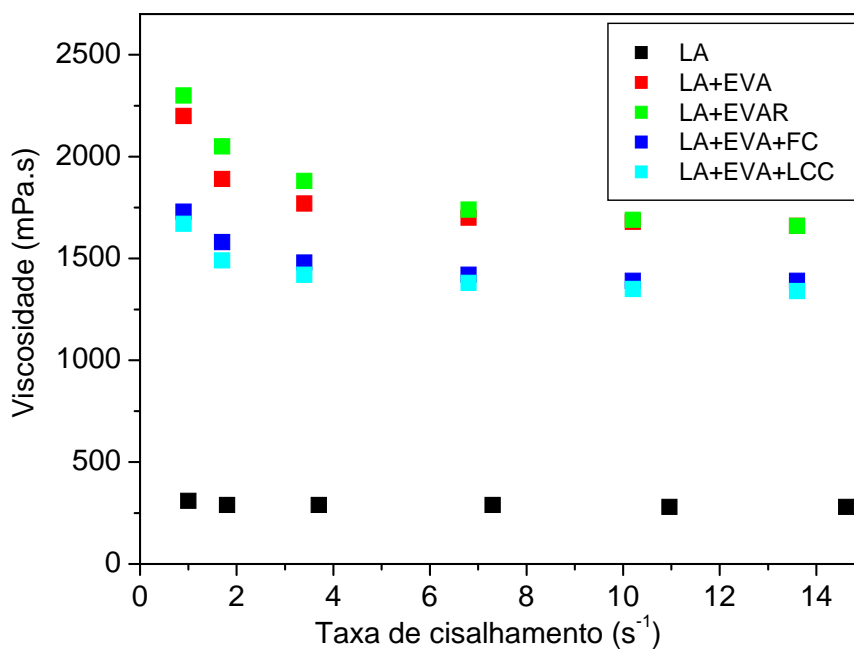


Figura 5.33 -Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o LA puro e LAs modificados a 150°C após RTFOT.

Para o ligante puro, as viscosidades obtidas em viscosímetro Brookfield resultantes nas condições de cisalhamento e nas temperaturas estudadas (135 e 150°C) apresentaram comportamento constante e, portanto, o LA revelou-se como um fluido Newtoniano.

Observou-se um aumento da viscosidade e uma alteração no comportamento Newtoniano nos LAs modificados, em todas as temperaturas estudadas, principalmente, quando foram aplicadas taxas de cisalhamento mais baixas. Revelando-se, portanto, uma dependência do valor da viscosidade com a taxa de cisalhamento. O comportamento observado para os ligantes modificados foi o pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, sendo este comportamento mais evidente a taxas de cisalhamento mais baixas.

Como esperado, os resultados mostraram que os ligantes modificados por EVA apresentam valores de viscosidade mais altos em relação ao ligante puro. Isto é uma característica típica de ligante modificado por polímero termoplástico, como no caso do EVA. O comportamento foi similar para os todos os ligantes modificados.

Como foi visto nas Figuras 5.30-5.33, a adição de LCC diminuiu a viscosidade do ligante asfáltico modificado com EVA. As propriedades surfactantes do LCC, provavelmente, induziram a um rearranjo das moléculas diminuindo a sua resistência ao fluxo.

A resistência no ligante asfáltico modificado com fibra é influenciada, fortemente, pelo comprimento, diâmetro e orientação da fibra, além do esforço que o material sofre, dependendo da aplicação na qual será utilizado (CHEN e LIN, 2005). O LA+EVA+FC apresentou valores de viscosidade mais baixos do que o LA+EVA devido à menor concentração de polímero e à orientação da fibra no momento da análise do resultado.

O valor de viscosidade dos ligantes modificados a 135°C não ultrapassou 3000 mPa.s (AASHTO MP1, 1998). Esse critério é exigido para não dificultar os processos de bombeamento, bem como, manuseio e aplicação na pista. Dessa forma, todos os ligantes podem ser utilizados na pavimentação, visto que a adição dos teores escolhidos de EVAR, FC e LCC reduziram a viscosidade em comparação com o ligante modificado com EVA, sendo um recurso que minimiza os gastos de energia dos procedimentos aos quais os asfaltos são submetidos.

O ligante que apresentou maior elevação de viscosidade foi o LA+EVA, seguido do LA+EVAR, LA+EVA+FC e LA+EVA+LCC.

Todas as amostras sofreram um aumento notável da viscosidade após RTFOT (Figura 5.34 e 5.35), indicando um endurecimento dos LAs durante o processo

envelhecimento, como esperado. De acordo com estudos realizados por FARCAS (1998), este resultado está relacionado à diminuição da parte aromática e subsequente aumento no conteúdo de resinas que tornam a gerar asfaltenos, dessa forma, causando um impacto nas propriedades mecânicas dos ligantes asfálticos (endurecimento). Assim, as modificações das propriedades reológicas de LAs durante o processo de envelhecimento dependem basicamente de mudanças na composição de aromáticos, resinas e asfaltenos (MASTROFINI e SCARSELLA, 2000).

Em relação à viscosidade, observa-se que esta diminui com o aumento da temperatura, para todas as amostras antes e após RTFOT, conforme mostrado nas Figuras 5.34 e 5.35. Verifica-se que os valores de viscosidade dos ligantes modificados apresentaram-se mais elevados do que o ligante puro. O ligante que apresentou maior elevação de viscosidade foi o LA+EVA, o qual apresentou comportamento semelhante aos demais ligantes modificados.

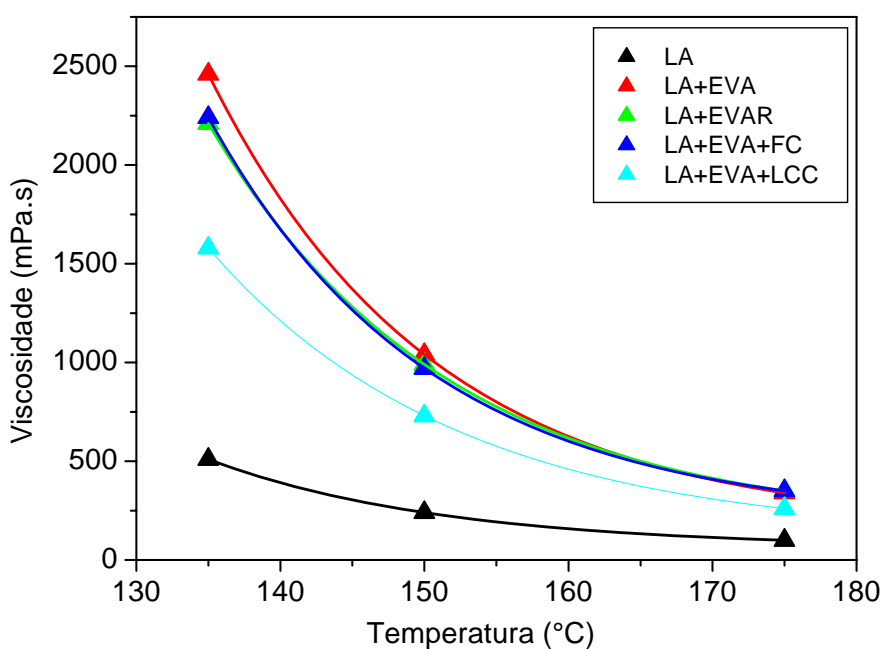


Figura 5.34 - Viscosidade em função da temperatura para o LA puro e LAs modificados não envelhecidos.

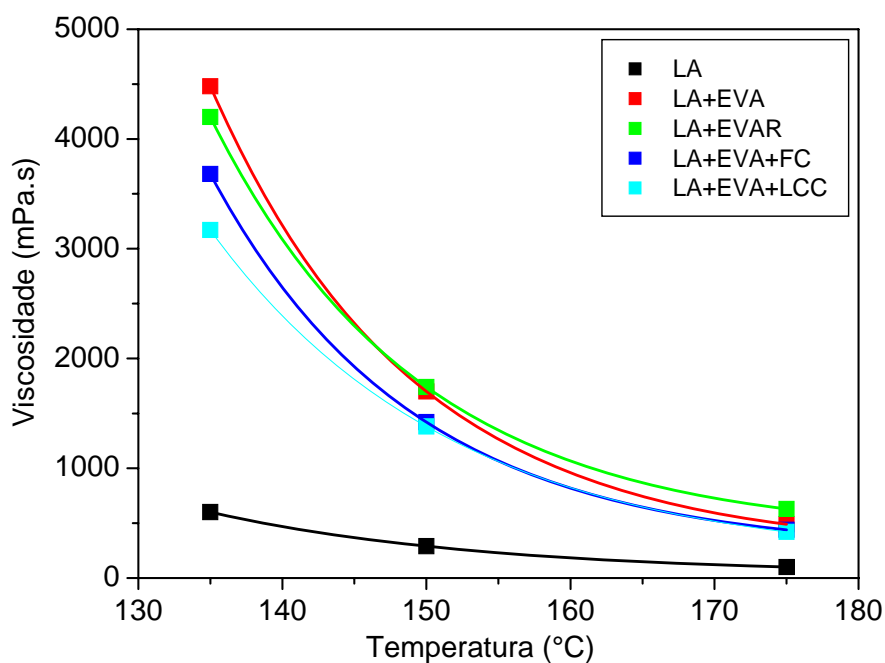


Figura 5.35 - Viscosidade em função da temperatura para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.

5.5.3.1.1 Energia de Ativação de Fluxo

As Figuras 5.36 e 5.37 mostram o efeito da temperatura na viscosidade para o ligante asfáltico puro e modificado antes e após RTFOT. O valor da energia de ativação de fluxo, E_{af} , foi obtida multiplicando a inclinação da linha pela constante de gás universal, R . Para minimizar os efeitos da taxa de cisalhamento, em cada temperatura, os valores de viscosidade, a uma taxa de cisalhamento mais alta, foram utilizados para o cálculo de E_{af} .

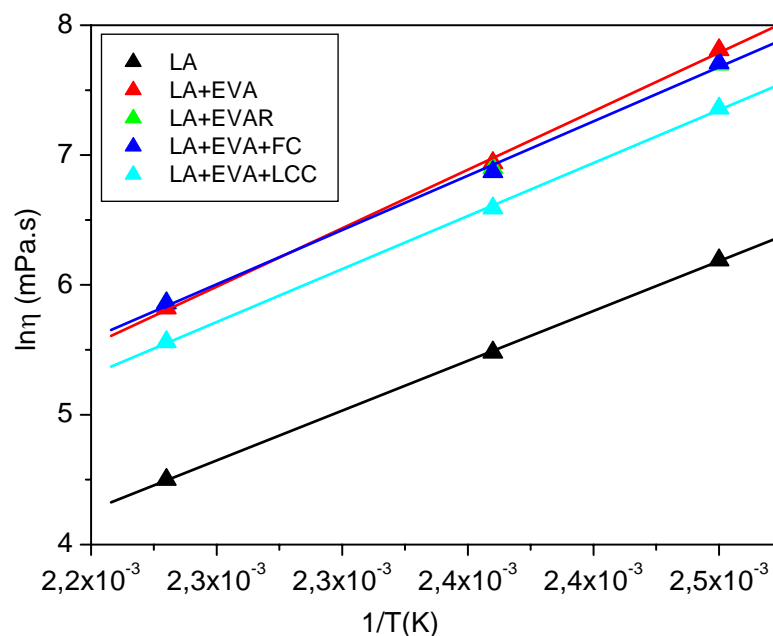


Figura 5.36 - Efeito da temperatura na viscosidade do LA puro e LAs modificados não envelhecidos.

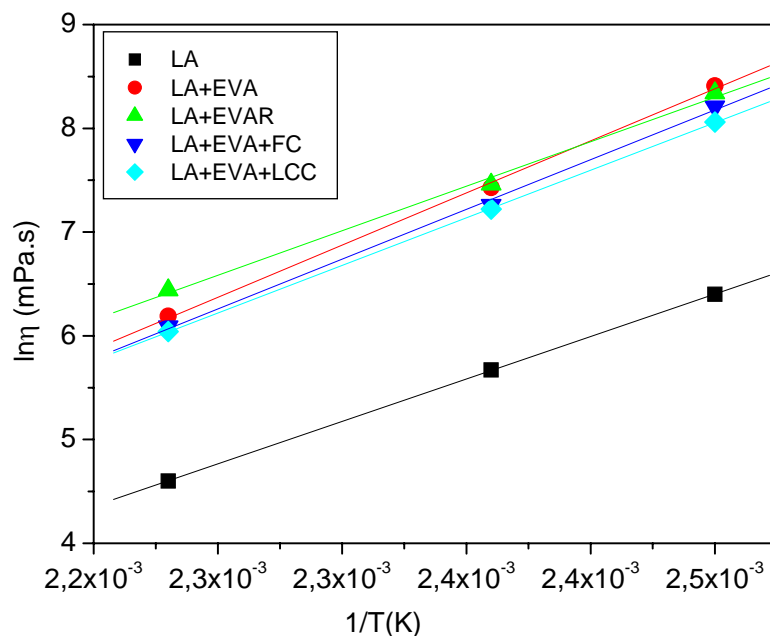


Figura 5.37 - Efeito da temperatura na viscosidade do LA puro e LAs modificados após RTFOT.

Os resultados demonstram diferentes valores de energia de ativação de fluxo para o ligante asfáltico modificado por polímeros e aditivos.

A Tabela 5.8 mostra o efeito dos polímeros e aditivos sobre a energia de ativação de fluxo do ligante asfáltico puro e modificado antes e após RTFOT.

Com a modificação do ligante asfáltico pelos aditivos e/ou polímeros houve mudança nos valores da E_{af} , conforme o tipo e teor destes. Este comportamento também foi observado por COE e CUI (2001). Observa-se que o ligante modificado pelo polímero EVA apresentou maior energia de ativação de fluxo do que os demais ligantes modificados. Isto é evidenciado quando da análise da viscosidade em função da temperatura e, confirmado, pelos valores de energia de ativação de fluxo calculados a partir da equação de Arrhenius (Tabela 5.8).

O aumento da viscosidade e da energia de ativação de fluxo é verificado para todos os ligantes estudados quando submetidos ao processo de oxidação, simulado pelo RTFOT. De acordo com estudos realizados por VARGAS *et al.* (2008) e FARCAS (1998), durante o processo de termo-oxidação ou fenômeno de envelhecimento, há um aumento na fração de volume efetiva dos asfaltenos. Em outras palavras, há uma solvatação dos asfaltenos pelas resinas gerando uma estrutura mais compacta.

O fenômeno do envelhecimento promove uma mudança estrutural no ligante. Esta mudança ocorre quando da análise do grau de associação das moléculas de asfaltenos, refletindo em diferentes associações intermoleculares e com isso há aumento da viscosidade, como foi visto nas Figuras 5.34-5.37.

Tabela 5.8 - Valores da energia de ativação de fluxo do LA puro e LAs modificados.

Amostras	E_{af} (kJ/mol)	
	Não envelhecido	RTFOT
LA	61	67
LA+EVA	74	83
LA+EVAR	69	71
LA+EVA+LCC	68	76
LA+EVA+FC	69	80

Considerando-se as amostras desenvolvidas nesta pesquisa, tem-se a seguinte ordem em relação à susceptibilidade à temperatura para os LAs modificados antes e após RTFOT: LA+EVA+LCC < LA+EVAR < LA+EVA+FC < LA+EVA.

Os resultados obtidos contradizem os estudos conduzidos por HUSSEIN *et al.* (2005) e MORALES *et al.* (2004). No entanto, estes foram realizados em uma faixa de temperatura mais baixa e utilizando-se ligantes asfálticos de fontes diferentes da utilizada nesta pesquisa.

5.5.3.1.2 Determinação da Temperatura de Usinagem e Compactação (TUC) pelo Método Tradicional

Os resultados obtidos de TUC para as amostras estudadas estão ilustrados nas Figuras 5.38-5.42 e os valores são indicados na Tabela 5.9.

O estudo da viscosidade na faixa de 135-175°C é importante para a análise do processo de mistura do LA com os agregados, seu transporte e sua aplicação.

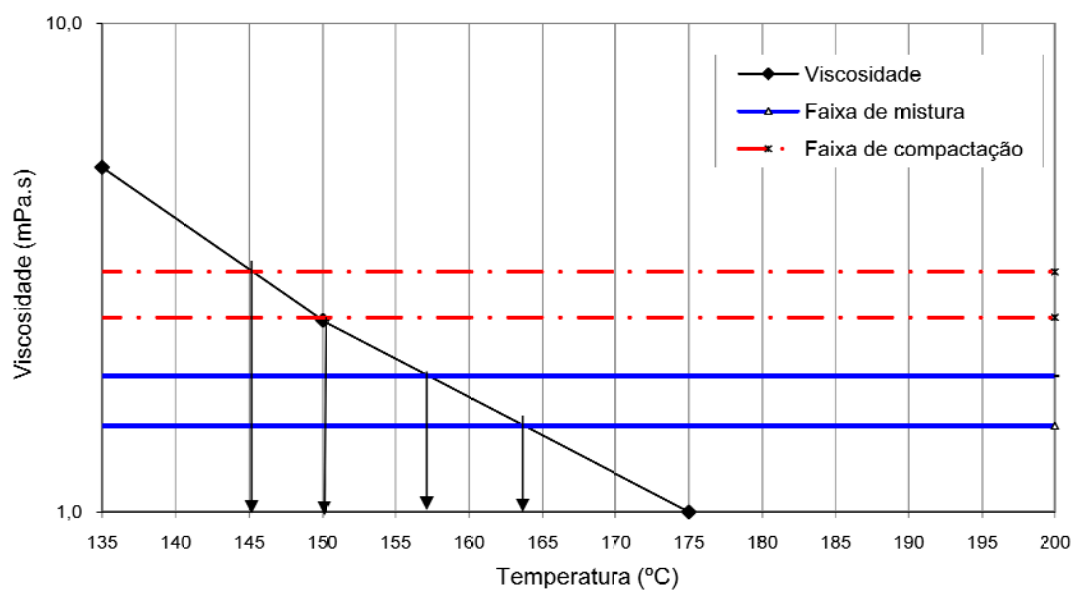


Figura 5.38 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA puro.

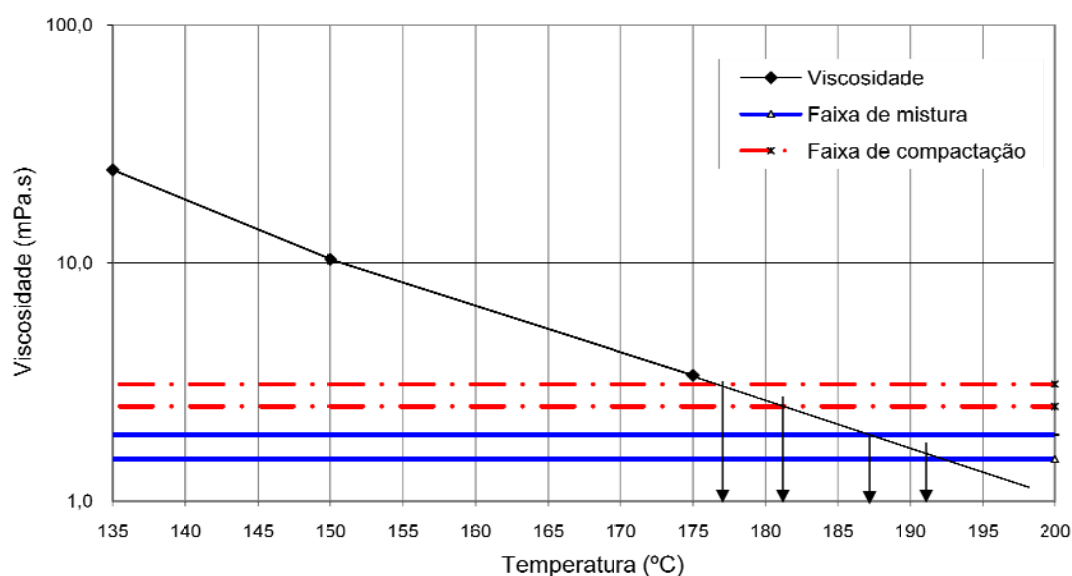


Figura 5.39 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA.

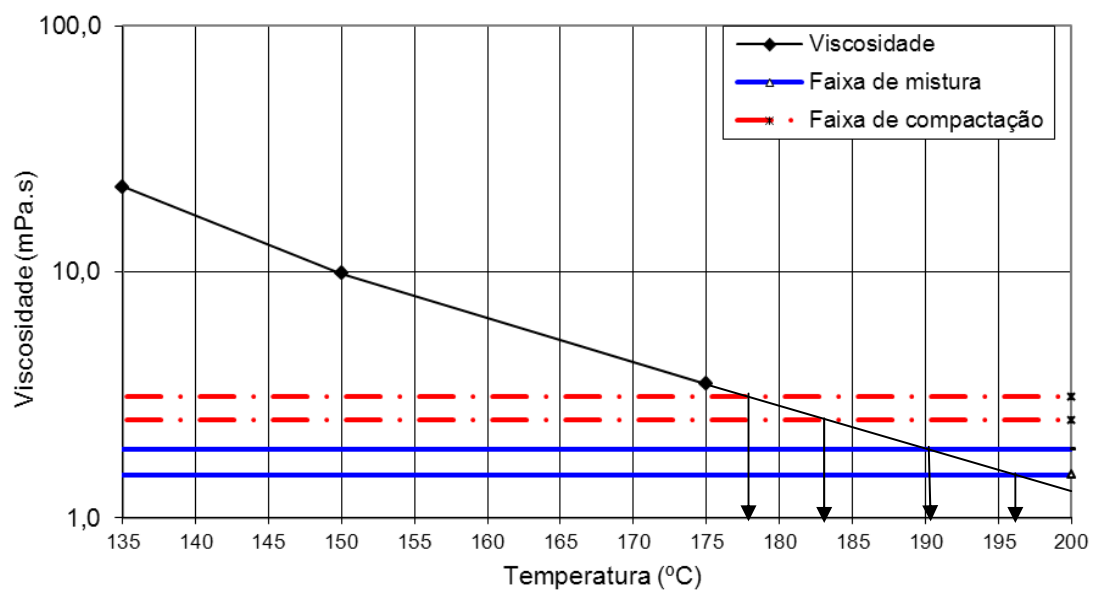


Figura 5.40 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVAR.

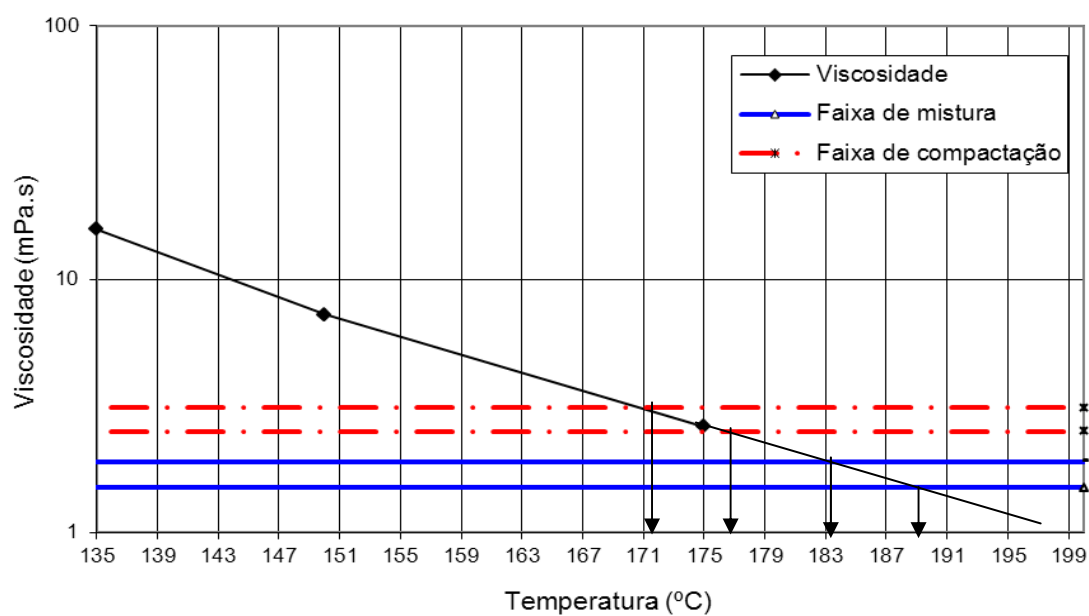


Figura 5.41 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA+LCC.

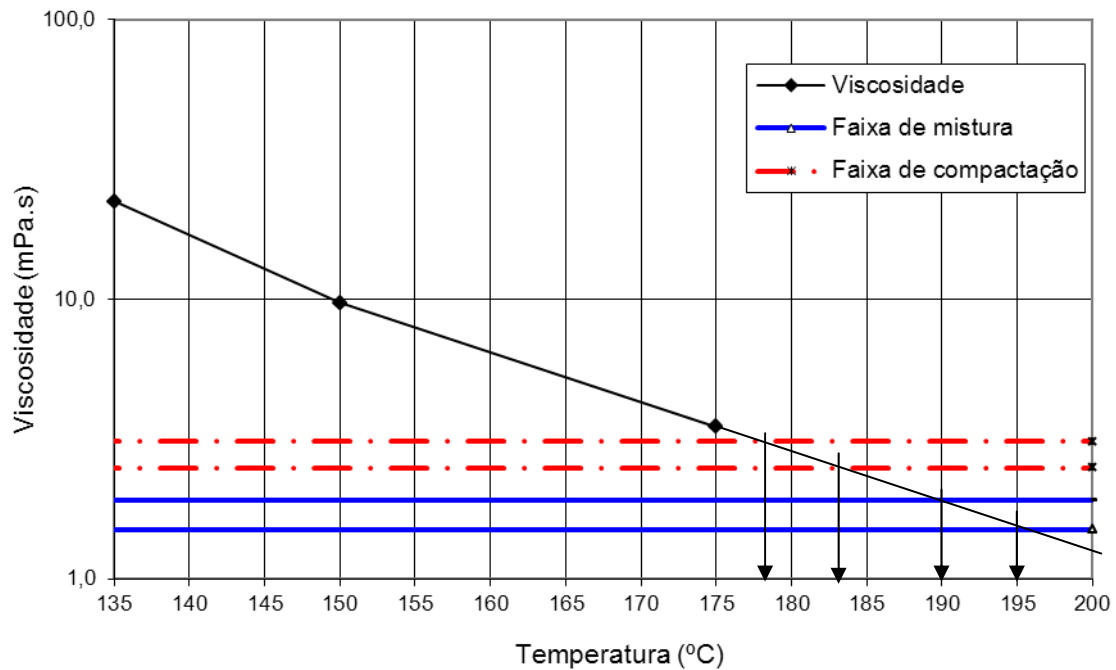


Figura 5.42 - Determinação da temperatura de usinagem e compactação do LA+EVA+FC.

Tabela 5.9 - Valores da TCUs do LA puro e LAs modificados, obtidos pelo método CLVT.

Amostra	Método CLVT (faixa)	
	TU (°C)	TC (°C)
LA	157 - 164	145 - 150
LA+EVA	187 - 191	177 - 181
LA+EVAR	190 - 195	178 - 183
LA+EVA+LCC	184 - 189	172 - 178
LA+EVA+FC	190 - 195	178 - 183

Como indicado na Tabela 5.9, os valores de temperatura de usinagem e compactação para os LAs modificados foram mais altos do que para o LA puro. Os valores de TU (temperatura de usinagem) apresentaram-se superiores a TC (temperatura de compactação) apenas em torno de no máximo 12°C, o que é desejável, já que a tolerância admitida para estes valores é de, no máximo, 10°C (LUCENA, 2005).

A introdução de ligantes asfálticos modificados por polímeros na pavimentação aponta diversos problemas, entre eles, o desafio de estabelecer temperaturas adequadas para as operações de usinagem e compactação das misturas asfálticas. A principal consequência da incorporação de polímeros no ligante asfáltico é tornar a viscosidade susceptível a taxa de cisalhamento, o que precisa ser controlado caso se queira obter uma caracterização precisa do

comportamento reológico (FAXINA *et al.*, 2006), pois os ligantes modificados apresentam comportamento diferenciado do LA puro. Uma alternativa para a medida de viscosidade é a utilização do reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), onde é obtida a viscosidade sob regime oscilatório e tensão controlada, denominada de viscosidade complexa ou a viscosidade em regime permanente de cisalhamento e deformação controlada, denominada de viscosidade rotacional (FAXINA, 2006).

Como os ligantes modificados por polímeros apresentam temperaturas muito elevadas de usinagem e compactação, isto pode provocar o aumento de fumos excessivos, a possibilidade de separação térmica do ligante e do polímero, bem como a oxidação excessiva do ligante. Neste sentido, diferentes técnicas visando à redução de até 55°C nas temperaturas de fabricação e aplicação de misturas asfálticas tem sido propostas nos últimos anos, com o objetivo de economizar energia e reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera (CERATTI *et al.*, 2007). Entre as diversas técnicas desenvolvidas, a mundialmente utilizada e estudada é a mistura asfáltica morna.

As misturas mornas tem como principal objetivo desenvolver e investigar métodos de produção através de uma ou da combinação de várias tecnologias envolvendo processos de espumação em usinas de asfalto a quente e equipamentos, aditivos minerais ou químicos que permitam a redução das temperaturas de produção da mistura para um intervalo entre 90 e 140°C (BARTHEL *et al.*, 2004; SOUSA FILHO *et al.*, 2006). Esta mistura difere das outras misturas asfálticas pelas temperaturas nas quais são produzidas, pela resistência e durabilidade do produto.

5.5.3.2 Ensaio Dinâmico - Mecânicos em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)

5.5.3.2.1 Grau de Desempenho à Alta Temperatura

Com o objetivo de se correlacionar os parâmetros viscoelásticos com o desempenho do LA verificou-se o comportamento do G^* em função da temperatura, utilizando-se como base a norma ASTM D6373 (1999).

A Tabela 5.10 mostra os valores obtidos do grau de desempenho (PG) para o ligante asfáltico puro e modificado.

Pela especificação o PG é a temperatura na qual o valor de $G^*/\sin\delta$ é superior a 1,0 kPa antes do RTFOT e superior a 2,2 kPa após o RTFOT. Na avaliação, considera-se, segundo a ASTM D 6373 (1999), o menor valor de temperatura, obtido após o RTFOT.

Tabela 5.10 - Classificação do ligante original e modificado por grau de desempenho (PG) dos ligantes.

Amostras	Resultados PG Superpave		
	$G^*/\sin\delta$	$G^*/\sin\delta$	PG
	T(°C) onde $G^*/\sin\delta > 1\text{kPa}$	T(°C) onde $G^*/\sin\delta > 2,2\text{kPa}$	
LA	70	64	64
LA+EVA	88	88	88
LA+ EVAR	88	88	88
LA+EVA+LCC	88	88	88
LA+EVA+FC	88	88	88
LA+EVAR+OE	88	88	88

Verificou-se que a presença dos aditivos alterou o PG do ligante asfáltico em quatro graus (24°C para mais). Este comportamento é evidenciado pelos valores apresentados na Tabela 5.10. O parâmetro $G^*/\sin\delta$ é associado à deformação permanente que ocorre em pavimentos asfálticos. Assim, concluiu-se que os aditivos aumentaram a resistência à deformação permanente dos asfaltos estudados.

Os valores do grau de desempenho são relativos à classificação Superpave conhecidos como “grau à temperatura alta”, significando que os ligantes apresentam bom desempenho no pavimento, no máximo, até esse valor de temperatura encontrado. Considerando-se o clima da região do Nordeste, os resultados relativos a esse parâmetro são aceitáveis.

5.5.3.2.2 Estabilidade a Estocagem

As Figuras 5.43-5.47 apresentam os resultados da análise da estabilidade a estocagem dos ligantes modificados e das amostras colhidas a partir do topo e do fundo do tubo.

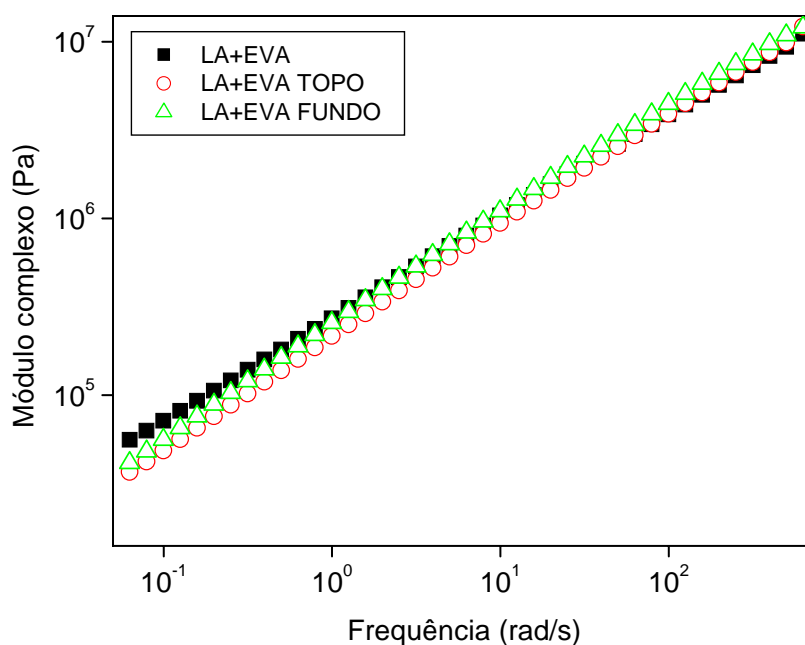


Figura 5.43 -Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA, LA+ EVA topo e LA+EVA fundo a 25°C.

Observa-se que após estocagem, o LA+EVA apresentou uma pequena separação de fases. Este comportamento é evidenciado na análise reológica de varredura de frequência (Figura 5.43) a baixas frequências. Após ser adicionado 2% de LCC na amostra LA+EVA, verificou-se uma separação de fases, conforme visto na Figura 5.44. O LCC para uso com o polímero EVA teve um resultado negativo não sendo aconselhável a sua utilização devido a uma falta de compatibilidade do polímero com o LCC.

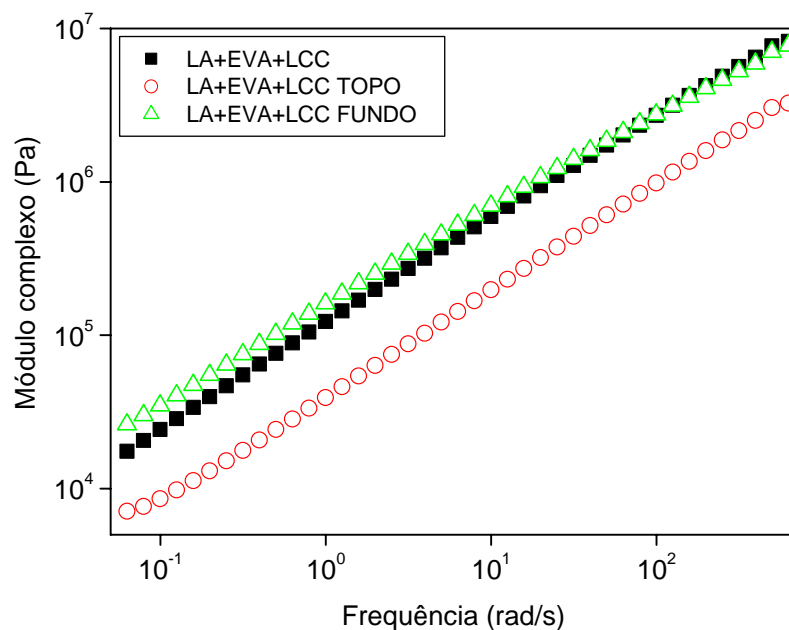


Figura 5.44 -Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA+LCC, LA+EVA+LCC topo e LA+ EVA+LCC fundo a 25°C.

Os resultados de G^* do LA+EVAR mostraram uma clara indicação de separação de fases, semelhante aos ligantes modificados com borracha de pneu moído (NAVARRO *et al.*, 2004), com uma precipitação em consequência da instabilidade das partículas não-dissolvidas de EVAR, que leva a um aumento no módulo complexo de amostras colhidas no fundo do recipiente (Figura 5.45).

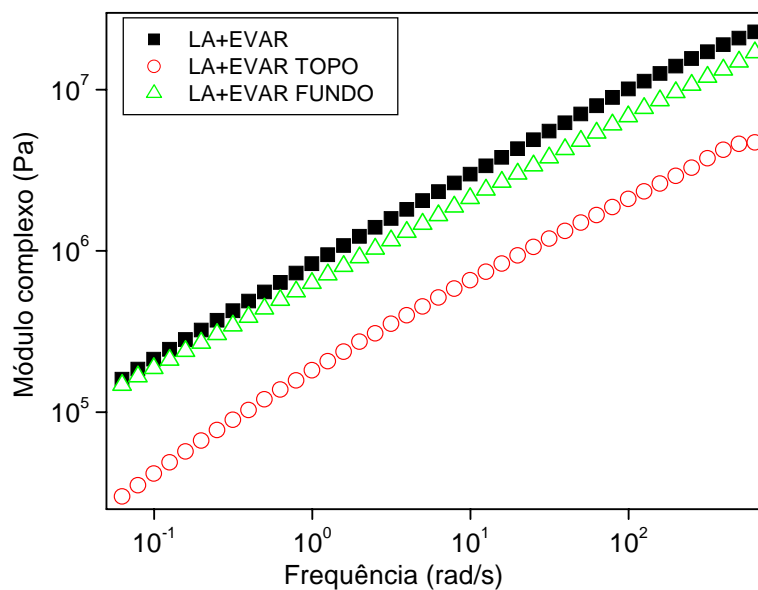


Figura 5.45 -Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVAR, LA+ EVAR topo e LA+ EVAR fundo a 25°C.

Conforme visualizado por microscopia, no estudo realizado por PIARC (1999) e discutido por LEUSEUR (2009), todos os ligantes asfálticos modificados por polímeros, apresentam duas fases distintas quando analisadas no microscópio: uma fase rica em polímero, na qual o polímero intumescer na presença de componentes aromáticos leves presentes nos maltenos e, de outro lado, uma fase rica em asfaltenos dispersa na parte remanescente de maltenos. Dessa forma, dado a um baixo conteúdo de polímero incorporado, a morfologia é tratada como uma emulsão na qual uma fase rica em polímero encontra-se dispersa dentro de uma matriz rica em asfaltenos, baseado no modelo coloidal proposto para o ligante asfáltico.

Com o intuito de prevenir a separação de fases e melhorar a compatibilidade ligante/EVAR foi adicionado o óleo extensor (Figura 5.46). A presença do óleo influenciou na melhoria da estabilidade coloidal do asfalto, visto que, ele supriu a deficiência de uma parte da fração aromática que se encontrava adsorvida pelo polímero. Isso indica que as duas fases estão em equilíbrio e a amostra pode ser estocada.

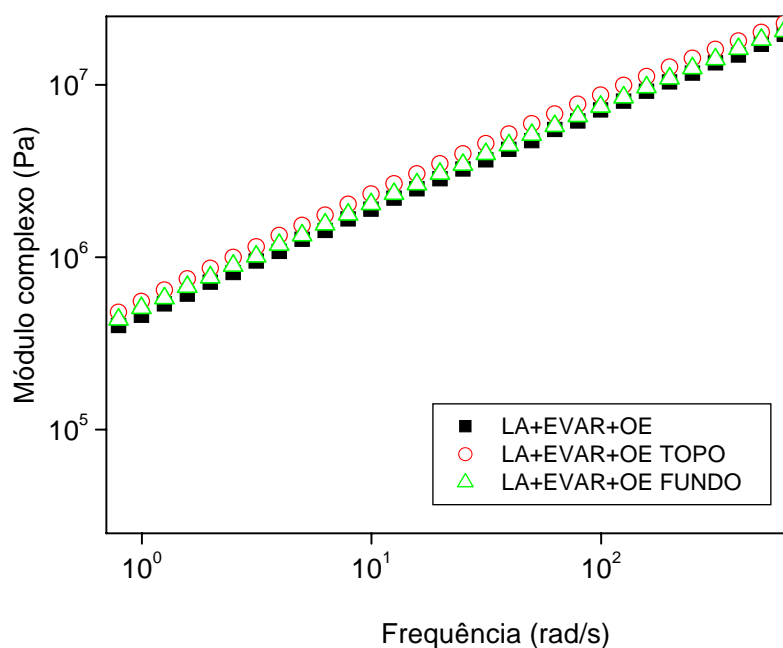


Figura 5.46 -Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVAR+OE, LA+ EVAR+OE topo e LA+ EVAR+OE fundo a 25°C.

O ligante modificado, LA+EVA+FC (Figura 5.47) apresentou separação de fases, o qual indica que o polímero EVA não apresentou boa compatibilidade com este ligante.

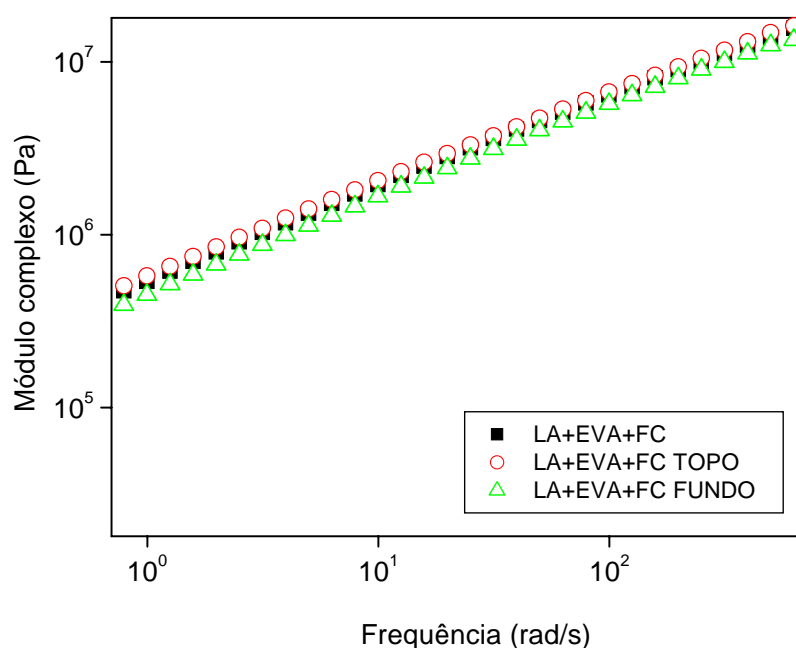


Figura 5.47 -Módulo complexo em função da frequência para as amostras LA+EVA+FC, LA+ EVA+FC topo e LA+ EVA+FC fundo a 25°C.

Os resultados obtidos a frequências de 1 e 10 rad/s são mostrados na Tabela 5.11. Para um ligante modificado com índice de separação próximo de zero não ocorre separação de fases. Baseado nos resultados, conclui-se que LA+EVA+LCC e LA+EVAR demonstraram uma estabilidade a estocagem muito baixa. Com o resultado insatisfatório para o LA+EVAR se fez necessário utilizar um agente compatibilizante. O óleo extensor atuou na melhoria da estabilidade coloidal.

Tabela 5.11 -Estabilidade a estocagem dos LAs modificados.

Amostra	G* a 25°C			G* a 25°C			I_s	
	1 rad/s			10 rad/s			1 rad/s	10 rad/s
	Original	Topo	Fundo	Original	Topo	Fundo		
LA+EVA	$2,72 \times 10^5$	$2,16 \times 10^5$	$2,56 \times 10^5$	$1,04 \times 10^6$	$9,42 \times 10^5$	$1,10 \times 10^6$	0,07	0,06
LA+EVA+LCC	$1,23 \times 10^5$	39250	$1,61 \times 10^5$	$5,95 \times 10^5$	$1,98 \times 10^5$	$6,99 \times 10^5$	0,61	0,54
LA+EVAR	$8,32 \times 10^5$	$1,82 \times 10^5$	$6,31 \times 10^5$	$2,99 \times 10^6$	$6,57 \times 10^5$	$2,12 \times 10^6$	0,54	0,50
LA+EVAR+OE	$4,60 \times 10^5$	$5,55 \times 10^5$	$5,08 \times 10^5$	$1,90 \times 10^6$	$2,33 \times 10^6$	$2,03 \times 10^6$	-0,03	-0,05
LA+EVA+FC	$5,37 \times 10^5$	$5,78 \times 10^5$	$4,49 \times 10^5$	$1,95 \times 10^6$	$2,06 \times 10^6$	$1,67 \times 10^6$	-0,10	-0,09

Uma comparação entre os ligantes estocados e originais indicam que amostras com valores mais altos de módulo complexo tornam-se rígidas, geralmente a fase do fundo do tubo. Este mesmo comportamento foi verificado por LU e ISACSSON (1997). Essa mudança indica separação de fases da fase rica em polímero e fase rica em asfaltenos. O polímero intumescido pelas frações leves do asfalto flutua na superfície do tubo, enquanto as frações pesadas (asfaltenos) concentram-se no fundo do tubo. A quantidade de frações leves do asfalto absorvida pelo polímero pode aumentar com a concentração de polímero.

As características do polímero e/ou aditivo influenciam na estabilidade a estocagem dos ligantes modificados. No caso, o ligante modificado com o polímero EVA mostrou maior estabilidade a estocagem do que o ligante modificado com resíduo da indústria de calçados (EVAR). Essa diferença é atribuída à dispersão do aditivo no asfalto. O polímero EVA apresenta maior facilidade de incorporação do que o EVAR.

As amostras com os melhores resultados para o ensaio de estabilidade a estocagem foram: LA+EVA e LA+EVAR+OE, pois seus índices de separação (I_s) apresentaram-se mais próximos de zero, isto é, uma pequena separação de fases quando comparados com as demais amostras analisadas.

Um dos possíveis problemas dos ligantes modificados por polímero, resíduos poliméricos e borracha de pneu moído é sua falta de estabilidade durante a armazenagem prolongada a temperaturas elevadas. A necessidade de estabilidade, homogeneidade e uniformidade desses ligantes modificados é um critério muito importante durante a produção e uso desses ligantes, pois implicaria em uma redução dos custos para a indústria de asfalto.

A compatibilidade devido a diferenças no peso molecular, polaridade e estrutura do ligante asfáltico e do polímero pode ser uma parte crítica no sistema. Para encontrar as propriedades ótimas dos LAs modificados, a compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico é requerida.

5.5.3.2.3 Curva Mestra

A dependência do módulo complexo (G^*) e do ângulo de fase (δ) com a frequência para o LA puro e modificado foi avaliada utilizando-se as curvas mestras. As Figuras 5.48 - 5.51 mostram os dados obtidos sob a forma de isotermas que foram deslocadas para produzir curvas mestras construídas com a temperatura de referência de 25°C antes e

após RTFOT, e utilizando o princípio da superposição tempo-temperatura (STATNA *et al.*, 1994).

É possível verificar a partir da Figura 5.48 o comportamento (módulo complexo) das curvas mestras, que mostram diferenças comportamentais mais expressivas quando em frequências mais baixas (altas temperaturas) entre o ligante puro e o modificado. Pode-se observar um aumento da rigidez até temperaturas intermediárias. Isto pode ser atribuído ao efeito do endurecimento do polímero EVA, onde as suas redes são dominantes e, com isso, uma melhoria da susceptibilidade a temperatura dos LAs modificados (AIREY,2002).Em frequências mais elevadas (temperaturas mais baixas) não ocorreu variação acentuada, tendo sido observada uma diminuição da rigidez para os ligantes modificados.

Há uma forte correlação entre a resistência à deformação a alta temperatura e G^* , pois quanto maior o módulo complexo é de se esperar, uma maior resistência à deformação a alta temperatura (OUYANG *et al.*, 2006). Embora as amostras LA+EVA e LA+EVA+FC apresentem um aumento semelhante no módulo complexo, o efeito é mais acentuado para o ligante modificado com o EVA+FC. O aumento de rigidez mais expressivo é indicado quando na observação do LA+EVAR.

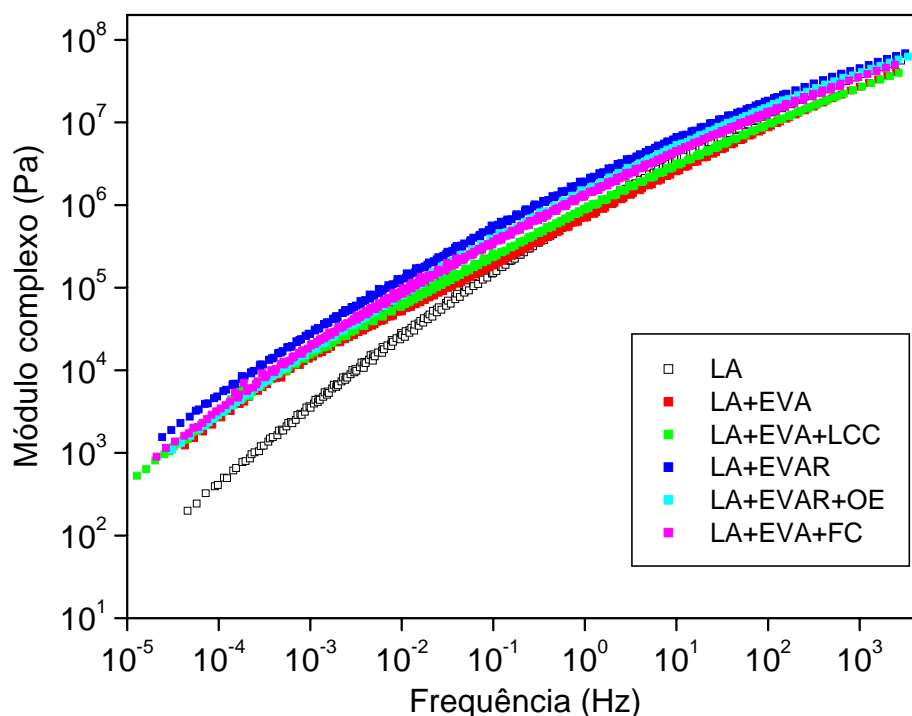


Figura 5.48 - Curvas mestras da tan (δ) para o LA puro e LAs modificados, com a temperatura de referência 25°C.

Conforme estudos realizados por AIREY (2002), a $\tan\delta$ é mais sensível para analisar modificações em ligantes modificados. Nota-se que as curvas mestras referentes a $\tan\delta$ (Figura 5.49) para os LAs modificados apresentam pontos descontínuos e uma redução (aumento da elasticidade) nos seus valores quando comparado com o ligante puro. Essa variação de comportamento é verificada apenas em baixas frequências (altas temperaturas), onde há um deslocamento e descontinuidade das curvas, devido ao início do processo de fusão do polímero EVA (AIREY, 2002).

O aumento da elasticidade é vantajoso em termos de durabilidade da camada asfáltica, pois afeta positivamente a resistência à deformação permanente e aos trincamentos por fadiga e origem térmica (FAXINA *et al.*, 2009).

Não foi observada uma região de platô, assim como seria visualizado para ligantes asfálticos modificados por elastômeros, por exemplo: SBS, SEBS (SILVA *et al.*, 2004).

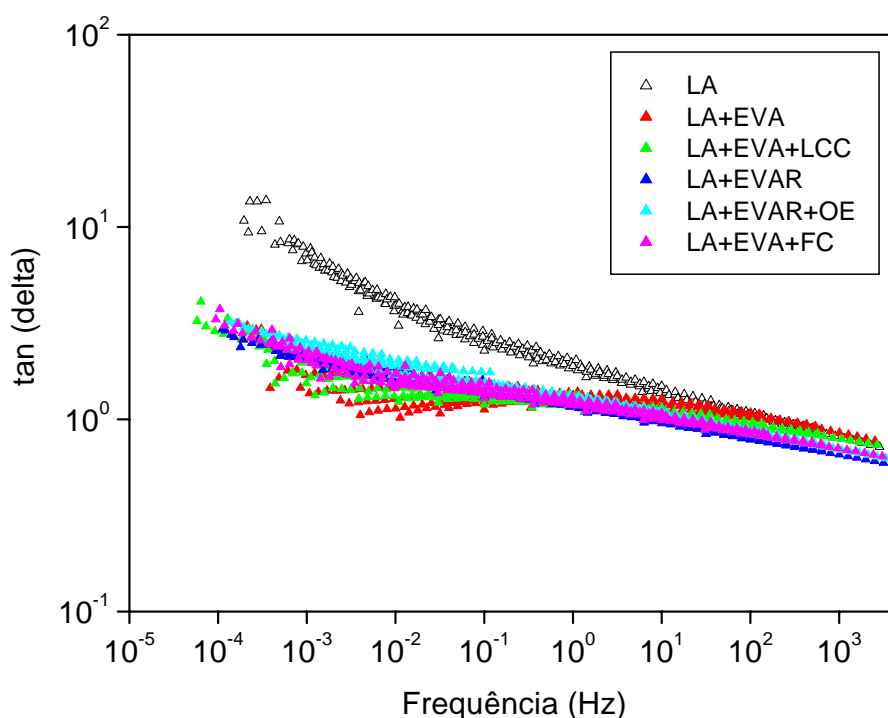


Figura 5.49 -Curvas mestras da $\tan(\delta)$ para o LA puro e LAs modificados, com a temperatura de referência 25°C.

Um aumento da temperatura resulta na diminuição do valor de G^* , enquanto o valor de $\tan\delta$ aumenta. A baixas temperaturas e/ou altas frequências, o valor de G^* aproxima-se de um valor limite, no caso, de 10^8 Pa, ou seja, 0,1GPa. Geralmente, quando se realiza

ensaios a uma faixa mais ampla de temperatura, o valor limite é de 1GPa para G^* (BURGER *et al.*, 2001).

Uma diminuição no valor de G^* significa uma diminuição na resistência à deformação permanente. Um aumento no valor de $\tan\delta$ significa uma diminuição da resposta elástica. A mudança nas propriedades (forma do gráfico) é dependente da composição do ligante.

Analisando-se a Figura 5.50 é possível observar o aumento da rigidez, correspondente a um deslocamento vertical da curva mestra do material não envelhecido. No entanto, o aumento da rigidez é expressivo apenas nas frequências baixas a intermediárias, correspondentes a temperaturas de intermediárias a altas. Nas temperaturas baixas, o efeito do envelhecimento é menos significativo, em virtude do aumento natural da rigidez com a redução da temperatura (BECHARA *et al.*, 2008).

Após o envelhecimento oxidativo, os ligantes modificados apresentaram-se superpostos, o que significa que todos possuem o mesmo comportamento reológico. Ou seja, o efeito da rigidez do material devido ao envelhecimento se confunde com o efeito significativo da temperatura sobre o aumento da rigidez (RUAN *et al.*, 2003).

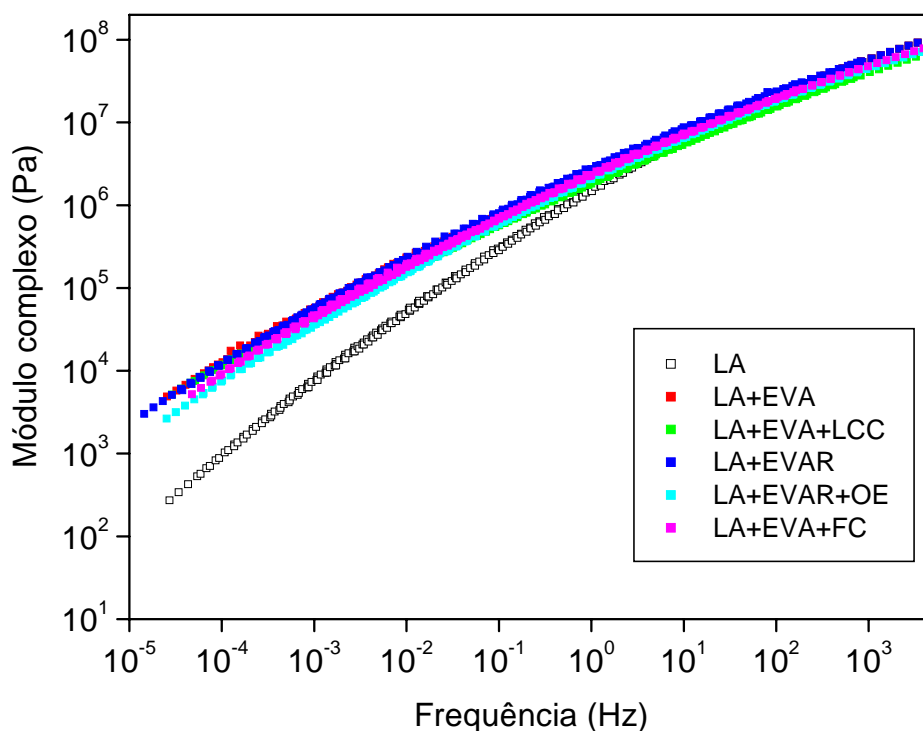


Figura 5.50 -Curvas mestras do módulo complexo para o LA puro e LAs modificados após RTFOT, com a temperatura de referência 25°C.

O efeito do envelhecimento resultou em um deslocamento dos valores de $\tan\delta$, conforme visualizado na Figura 5.51, para uma direção de comportamento mais elástico, indicando a variação de um asfalto tipo sol, viscoso e pouco estruturado, para um asfalto tipo GEL, elástico e bem estruturado (RUAN *et al.*, 2003). Assim como reportado por GAHVARI (1997), após o envelhecimento as curvas tornaram-se mais lineares.

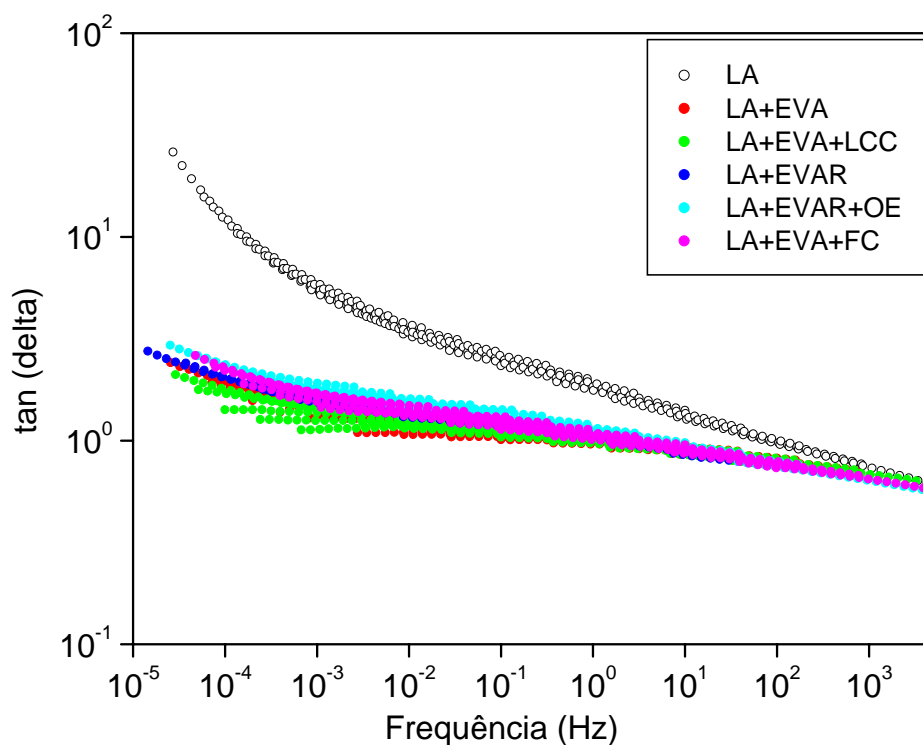


Figura 5.51 -Curvas mestras da $\tan(\delta)$ para o LA puro e LAs modificados após RTFOT, com a temperatura de referência 25°C.

5.5.3.2.4 Fator de Deslocamento

As Figuras 5.52 e 5.53 mostram os fatores de deslocamento horizontal versus temperatura para o LA puro e LAs modificados antes e após RTFOT. Estes valores foram obtidos a partir da construção das curvas mestras a 25°C.

Em termos de dependência da temperatura, os ligantes apresentam curvas de $\log[a(T)] \times T$ diferenciadas a partir de 40°C.

Quando é observada redução do $\log[a(T)]$, o material apresenta menor sensibilidade ao efeito da temperatura ou da frequência de carregamento. Este resultado foi observado para LA + EVA e LA + EVA + LCC.

A partir de 40°C, os demais ligantes modificados apresentaram valores de $\log[a(T)]$ inferiores àqueles apresentados pelo LA puro, indicando um aumento da sensibilidade destes ligantes à temperatura.

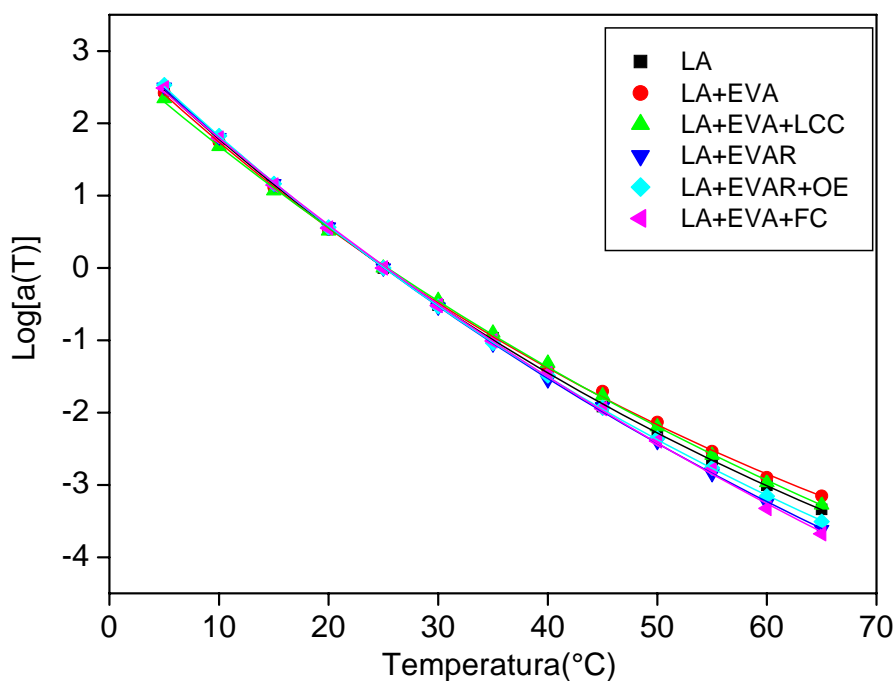


Figura 5.52 - Curvas dos fatores de deslocamento horizontal *versus* temperatura para o LA puro e LAs modificados não envelhecidos.

Em termos de dependência da temperatura, após envelhecimento RTFOT, os ligantes apresentaram curvas mais superpostas, destacando que a resposta reológica dos materiais ao envelhecimento é mais equivalente.

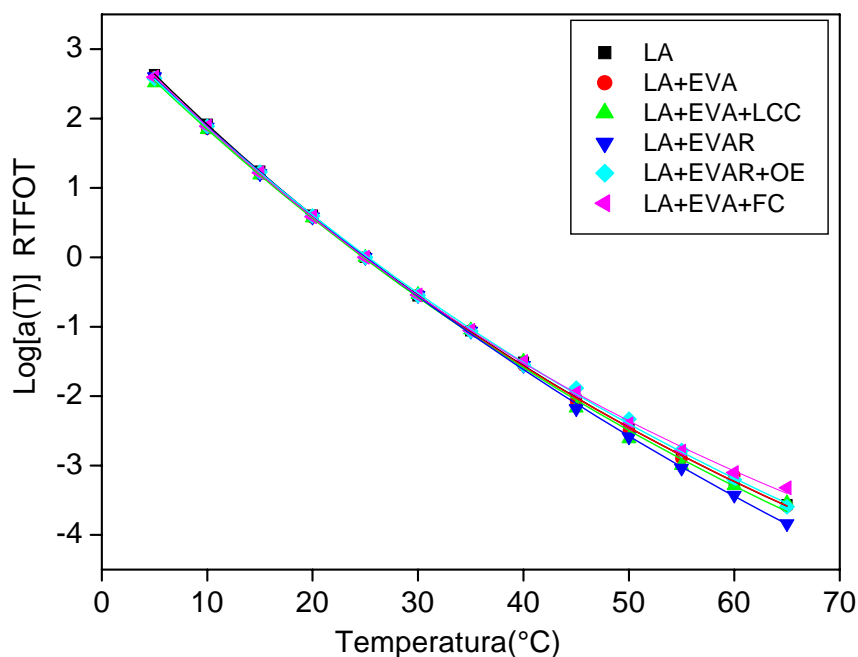


Figura 5.53 - Curvas dos fatores de deslocamento horizontal *versus* temperatura para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.

PARTAL e MARTÍNEZ-BOZA (1999) encontraram que a dependência da temperatura para o comportamento viscoelástico de ligantes asfálticos pode ser representada pela equação de Arrhenius (Equação 5.3), conforme é indicado pelos fatores de deslocamento determinados a partir da construção das curvas mestras.

$$\log[a(T)] = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \right] \quad (5.3)$$

Os valores de E_a para cada ligante estudado, tendo-se como referência os dados de fatores de deslocamento das curvas mestras obtidas a 25°C, são mostrados na Tabela 5.12. Observa-se que os valores de energia de ativação apresentaram-se muito semelhantes aos valores obtidos por RUAN *et al.* (2003), pois ficaram em torno de 162-189 kJ/mol.

O LA puro envelhecido apresentou um maior valor de energia de ativação do que o ligante não envelhecido, e a razão é que o envelhecimento oxidativo resulta em maiores interações entre as frações do asfalto.

Em relação ao envelhecimento dos ligantes modificados, em geral, ocorre um aumento de E_a , conforme já discutido, anteriormente, quando da análise da dependência da

viscosidade com a temperatura. Contudo, o resultado para LA+EVA+LCC e LA+EVA+FC mostraram uma tendência contrária: redução da E_a em relação ao ligante original. A hipótese proposta por RUAN *et al.* (2003) é que devido à oxidação das longas cadeias poliméricas que se transformam em cadeias menores e mais curtas reduzirá as interações entre o polímero e o asfalto e, se houver uma redução da concentração de polímero, este efeito será mais evidenciado.

O efeito comparativo dos dados de E_a obtidos a partir da equação de Arrhenius a temperaturas mais elevadas (135-175°C) e os dados a 25°C, mostram um resultado coerente. Em temperaturas mais baixas o ligante torna-se mais rígido e, conseqüentemente, a barreira de energia necessária para fazer um líquido fluir é maior.

Portanto, os ligantes que apresentaram valores de E_a mais elevados mostram uma maior susceptibilidade à temperatura.

Tabela 5.12 - Efeito do envelhecimento na energia de ativação do LA puro e LAs modificados a 25°C.

Amostras	E_{af} (kJ/mol)	
	Não envelhecido	RTFOT
LA	170,0	182,6
LA+EVA	162,1	179,5
LA+EVA+LCC	185,5	184,2
LA+EVAR	180,0	189,2
LA+EVAR+OE	176,6	179,3
LA+EVA+FC	180,2	177,7

5.5.3.2.5 Curva *Black*

As mudanças nas características reológicas do ligante puro e modificado (LA+EVA, LA+EVAR, LA+EVA+FC) antes e após envelhecimento RTFOT são mostradas na forma de curvas *blacks* nas Figuras 5.54 e 5.55.

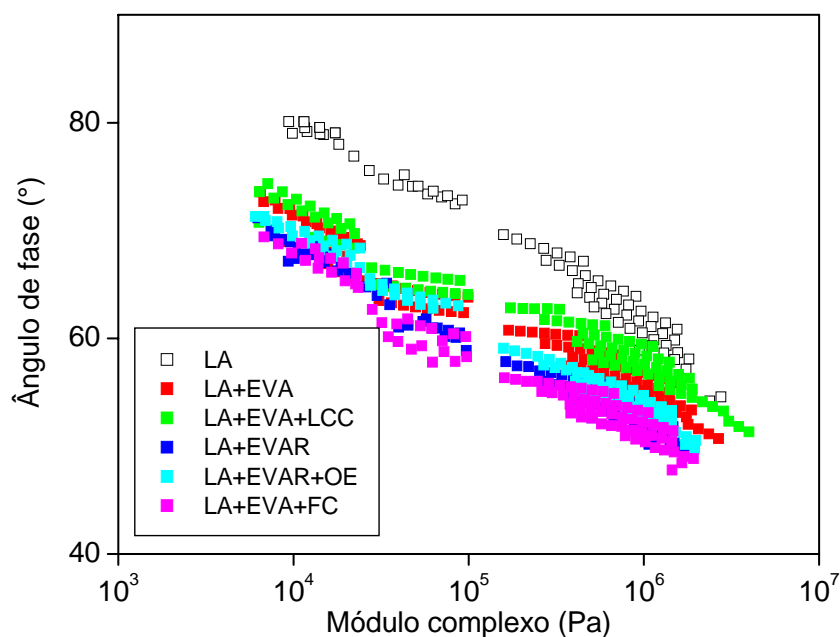


Figura 5.54 -Curvas *blacks* para o LA puro e LAs modificados.

Os resultados das curvas *blacks* da Figura 5.54 mostram que os ligantes modificados apresentam ângulos de fase mais baixos do que o ligante asfáltico puro, o que vale dizer que o ligante tornou-se mais resistente à deformação permanente, em climas quentes. Os ligantes LA+EVAR e LA+EVA+FC apresentaram resultados mais satisfatórios em relação a esse comportamento. Isto confirma os resultados obtidos quando da análise das curvas mestras. Sabendo-se que a morfologia e as características reológicas de ligantes modificados são influenciadas pela composição do ligante asfáltico, natureza, concentração, compatibilidade e propriedades químicas e físicas do polímero (AIREY, 2003), justifica-se essa maior modificação no comportamento do ligante devido ao fato do EVA se solubilizar nas frações saturadas do asfalto em virtude das suas seqüências etilênicas de elevado peso molecular (LUCENA, 2005).

As características reológicas de ligantes modificados são, geralmente, influenciadas pela composição do ligante asfáltico, natureza, concentração, compatibilidade e propriedades químicas e físicas do polímero (AIREY, 2003).

Assim como foi verificado para mistura de ligantes asfálticos com parafinas (EDWARDS *et al.*, 2006), os ligantes modificados mostraram diferentes valores de módulo complexo quando comparados em um mesmo ângulo de fase, principalmente quando se compara ligante asfáltico modificado com diferentes aditivos e concentrações.

O efeito de envelhecimento está ilustrado na Figura 5.55 demonstrando um deslocamento para valores mais baixos de ângulo de fase, indicando o efeito do envelhecimento (endurecimento) dos ligantes modificados.

O comportamento reológico, quando da adição de EVAR e da fibra apresentou-se mais linear, indicando que os ligantes (LA+EVAR e LA+EVA+FC) não sofreram tanto com o envelhecimento e, conseqüentemente, uma diminuição da degradação do EVA.

Conforme estudo realizado por LU e ISACSSON (2001) foi possível observar que o polímero EVA mostra seu efeito principalmente a altas temperaturas.

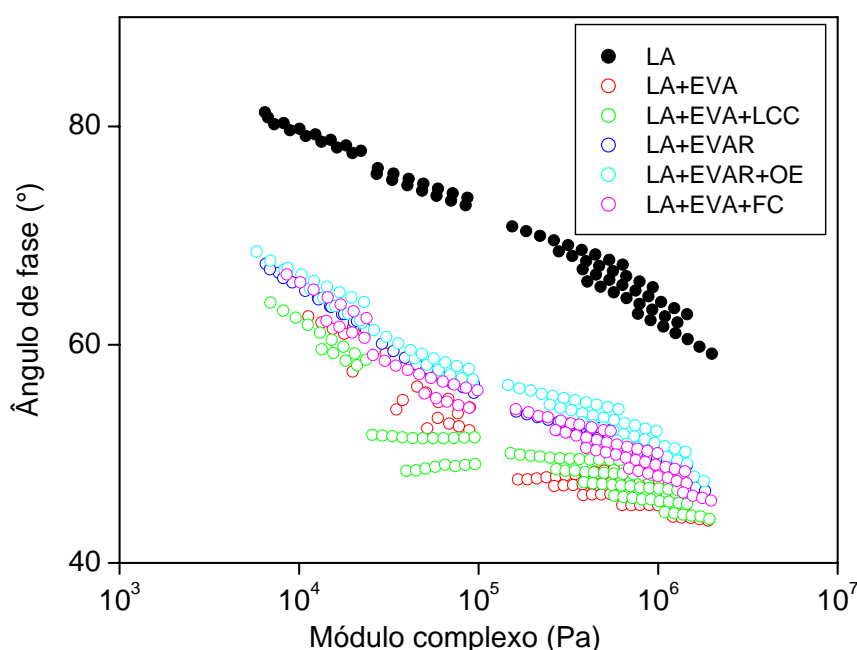


Figura 5.55 -Curvas *blacks* para o LA puro e LAs modificados após RTFOT.

5.5.3.2.6 Viscosidade *Zero Shear* (ZSV)

Foram realizados ensaios reológicos (varredura de frequência de 0,1-10 Hz de 5-65°C) para todas as amostras e tomaram-se como base as temperaturas de referência de 25 e 50°C para a construção das curvas mestras. A partir da curva obtida foi possível aplicar o modelo de Carreau.

As Figuras 5.56 e 5.57 representam os gráficos de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para os ligantes estudados.

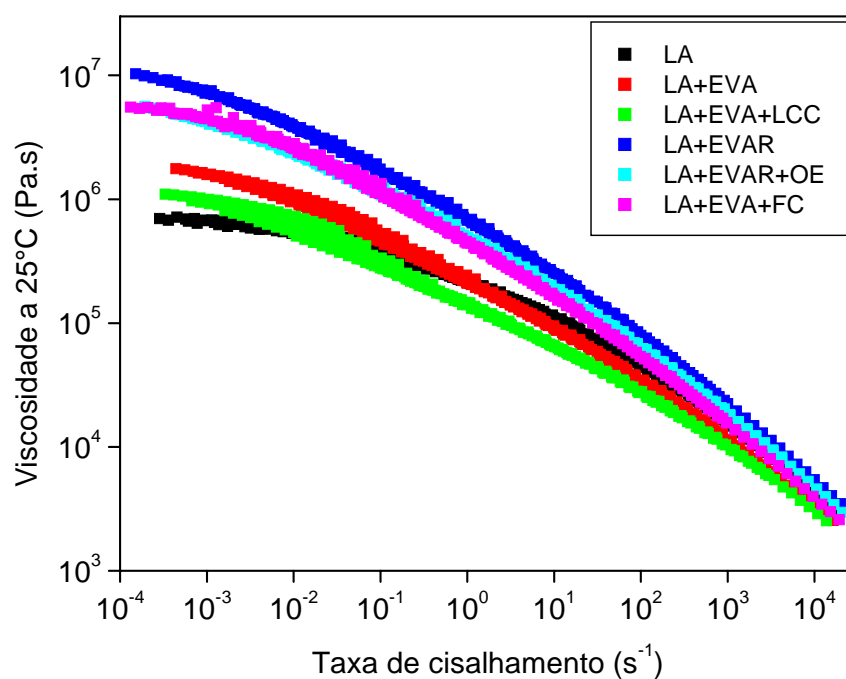


Figura 5.56 - Viscosidade em função da temperatura, tendo-se como referência a curva mestra a 25°C.

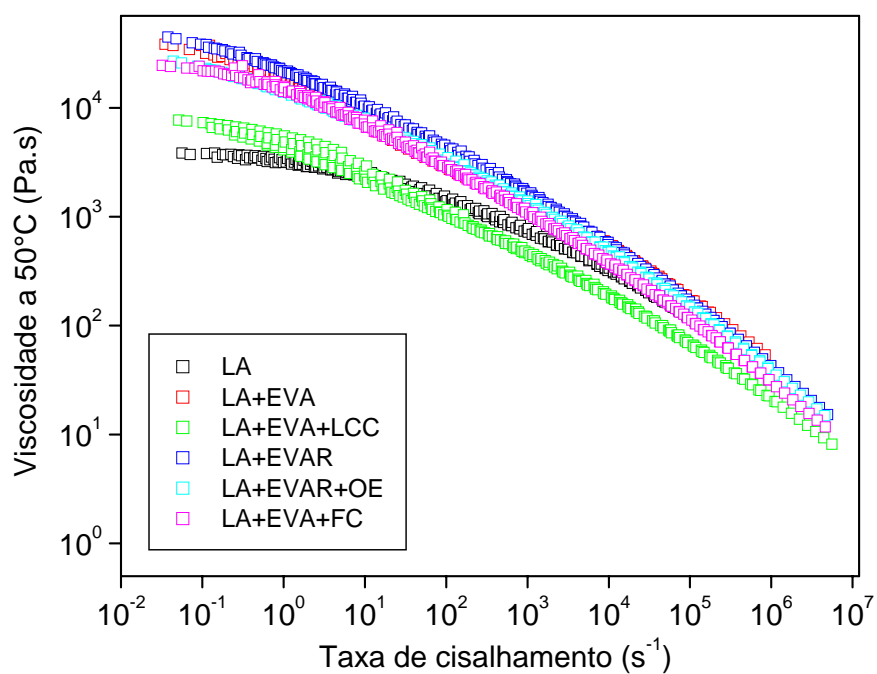


Figura 5.57 - Viscosidade em função da temperatura, tendo-se como referência a curva mestra a 50°C.

A partir da análise dos gráficos observa-se que os LAs modificados apresentam-se mais viscosos do que o LA puro. O mesmo comportamento é apresentado quando se compara os gráficos nas temperaturas de 25 e 50°C. A adição de polímero EVA no LA aumenta consideravelmente a viscosidade, fato este já discutido anteriormente.

Foram calculadas as ZSV para os ligantes utilizando-se os dados das curvas mestras, assim como BIRO *et al.* (2008) sugeriram pelo fato de fornecer valores de frequências mais baixos e representativos para o cálculo da viscosidade a uma taxa de cisalhamento mais baixa.

A viscosidade dos ligantes asfálticos tende a um valor constante a baixas frequências ou a baixas taxas de cisalhamento. Dessa forma, podemos aplicar o modelo de Carreau para o cálculo da ZSV.

A Tabela 5.13 apresenta os valores de ZSV para o LA puro e LAs modificados determinadas pelo modelo de Carreau a 25 e 50°C.

O modelo de Carreau foi recomendado por ERBIRLI e SHAW (1978) para o cálculo da ZSV depois da comparação de 15 modelos reológicos. Dependendo do modelo utilizado muitos fatores podem resultar em valores diferenciados. Os valores de ZSV, como de fato, apresentaram-se mais elevados a 25°C do que a 50°C.

A amostra mais viscosa, e conseqüentemente, mais resistente à deformação permanente, quando da análise dos dados da Tabela 20 a uma temperatura de 50°C, é o LA+EVA.

Tabela 5.13 - Valores de ZSV para os LAs calculados a partir dos dados de curva mestra a 25°C e 50°C utilizando-se o modelo de Carreau.

Ligante	ZSV (Pa.s)	
	Curva mestra (25°C)	Curva mestra (50°C)
LA	$5,5 \times 10^5$	3027
LA+EVA	$1,4 \times 10^6$	32670
LA+EVA+LCC	$8,8 \times 10^5$	5856
LA+EVAR	$6,9 \times 10^6$	29920
LA+EVAR+OE	$3,6 \times 10^6$	17420
LA+EVA+FC	$4,2 \times 10^6$	18940

5.5.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)

As Figuras 5.58–5.62 apresentam as micrografias sobre a superfície dos filmes de LA, LA+EVA, LA+EVA+LCC e LA+EVAR depositado sobre a mica. A mica é um substrato padrão para análise em MFA. Isso se deve ao fato de que após a remoção de algumas camadas atômicas (clivagem), consegue-se uma superfície extremamente plana. Aliada a isso, sua alta estabilidade química garante reduzida influência do substrato na morfologia do filme fino que se forma sobre este. Nesta imagem é possível visualizar uma fase plana e uma fase dispersa. A fase dispersa mostra uma sucessão de linhas claras e escuras, um perfil conhecido como *perfil de abelha* já reportado na literatura (MASSON *et al.*, 2006; LOEBER *et al.*, 1996; PAULI *et al.*, 2001), sendo atribuído aos asfaltenos. Este perfil é composto por regiões marcadas por uma ondulação na superfície da amostra, uma sequência de elevações e vales como pode ser vista na representação tridimensional (Figura 5.59) e subsequente corte transversal da mesma imagem.

Uma ilustração do perfil topográfico é mostrada na Figura 5.59. Foram analisadas altura e a largura destas estruturas (asfaltenos) com valores médios encontrados de aproximadamente 37,55nm e 1060nm, respectivamente.

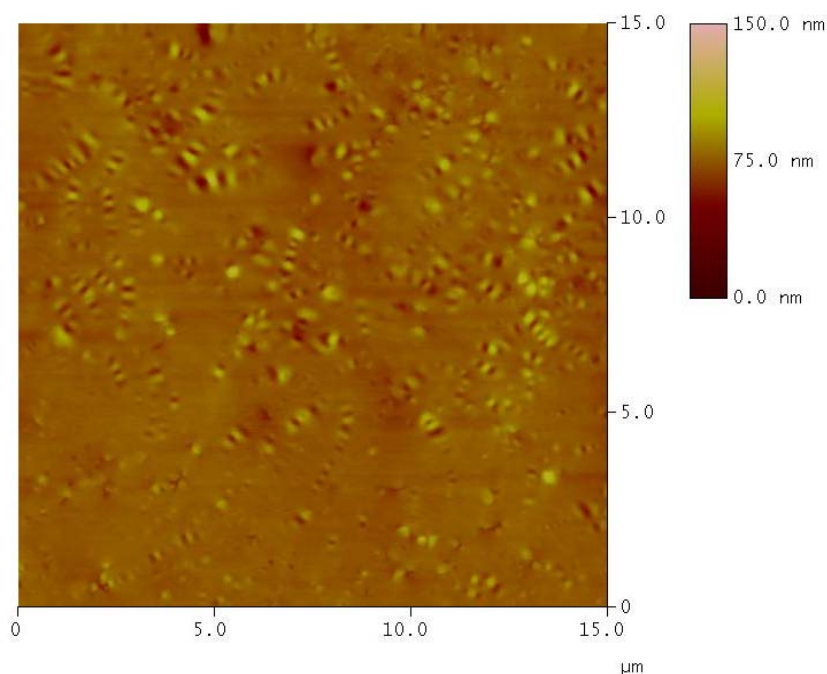


Figura 5.58 –Imagem MFA do LA puro sobre mica obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.

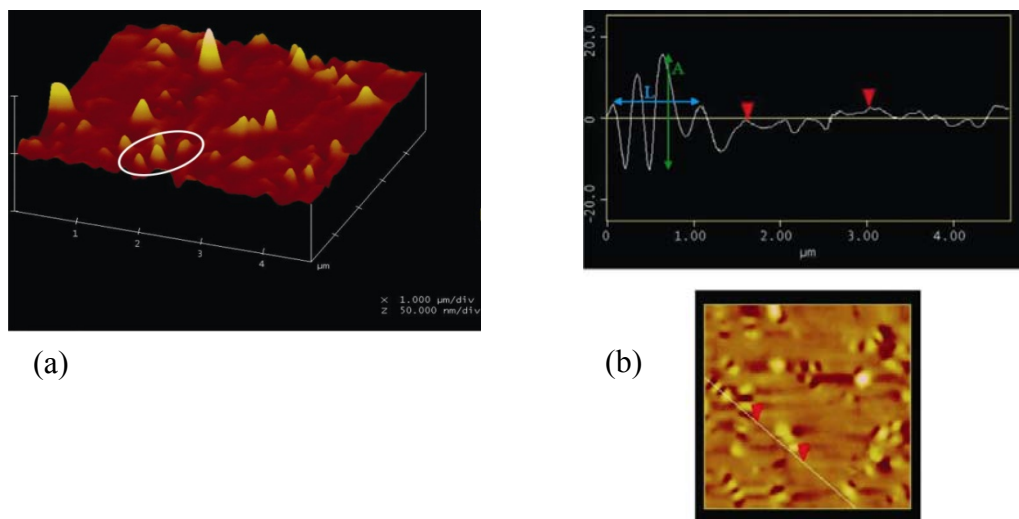


Figura 5.59 -(a) Constituição tridimensional do *perfil de abelha* antes visualizado na Figura 5.58.(b) Corte transversal evidenciando o perfil de elevação e vale da fase da Figura 5.58(região marcada pela elipse branca).

A imagem bidimensional do LA+EVA (Figura 5.60) indica uma representada por linhas brancas finas, possivelmente, atribuídas à presença de uma rede polimérica formada pela presença do copolímero EVA. Pode-se identificar ainda a presença dos asfaltenos que se encontram dispersos no meio da rede polimérica formada. Esta morfologia sugere que o polímero pode estar agregado à fase asfáltica.

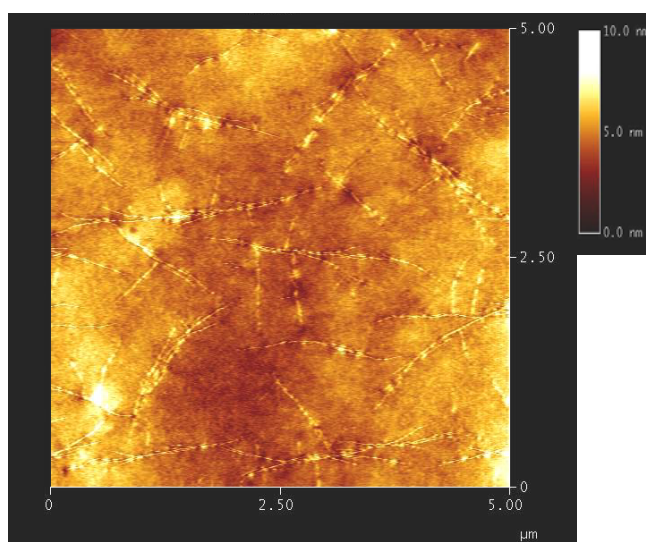


Figura 5.60 -Imagem MFA do LA+EVA sobre mica obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.

A presença de EVAR no ligante asfáltico, conforme visualizado na Figura 5.61 mostra uma mudança clara na morfologia quando comparado com o LA+EVA. Além de apresentar uma maior concentração de modificador, o EVAR não apresenta boa solubilidade no ligante. Provavelmente, da mesma forma quando da incorporação de borracha de pneu, a presença de glóbulos pequenos do aditivo EVAR apresentam-se dispersos no asfalto.

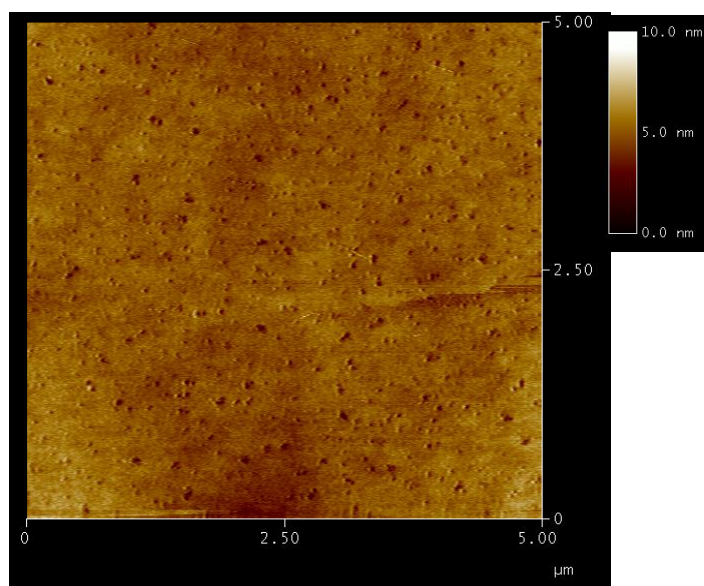


Figura 5.61 -Imagem MFA do LA+EVAR sobre mica obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.

A Figura 5.62 mostra a superfície do LA+EVA+LCC. Nota-se agora a presença de partículas de grande calibre (polímero) na superfície não detectadas anteriormente. O ligante asfáltico modificado por polímero é um sistema bifásico em uma escala microscópica (NAVARRO *et al.*, 2009): o polímero é intumescido pela fração aromática leve do LA. Consequentemente é observado uma fase rica em polímero que ocupa um volume maior, especialmente para polímero EVA e polímero estireno-butadieno-estireno (SBS), e resultando em uma fase enriquecida artificialmente em asfaltenos, chamada de destilação física (LEUSEUR, 2009; SENGOZ e ISIKYAKAR, 2008). Também nessa imagem ainda identifica-se a fase asfáltênica representada com *perfil de abelha*, contudo em menor número e dispersa no meio das partículas mais altas, mostrando a provável associação entre o asfaleno e o polímero sugerindo que o polímero pode estar agregado à fase asfáltênica. As interações entre o polímero intumescido fornecem uma melhoria das propriedades viscoelásticas do ligante modificado a altas temperaturas (SENGOZ e ISIKYAKAR, 2008;

SENGOZ *et al.*, 2009). Medidas de altura e largura médias já citadas anteriormente resultaram em 28,55nm e 1130nm, respectivamente.

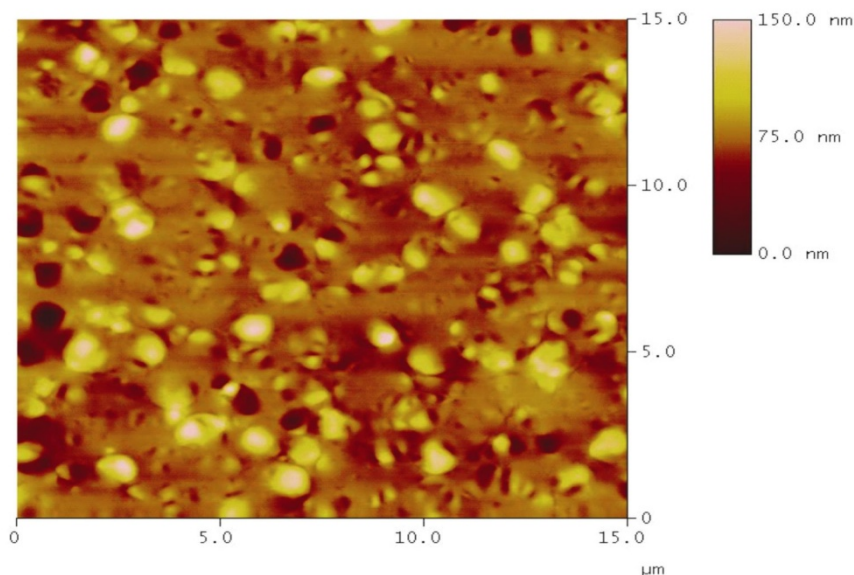


Figura 5.62 - Imagem MFA do LA+EVA+LCC sobre mica obtida através da deposição de sua solução em clorofórmio PA.

5.5.5 Módulo de Resiliência e Resistência à Tração

Na Tabela 5.14 estão apresentados os resultados dos módulos de resiliência (MR), resistência à tração (RT) e a relação entre módulo de resiliência e resistência a tração estática das misturas.

Tabela 5.14 - Resultados dos ensaios de resistência à tração estática e módulo de resiliência.

Mistura	Teor de ligante (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Resiliência (MPa)	Relação MR/RT
LA	5,7	0,88	2982	3389
LA+EVA	5,3	1,06	3558	3355
LA+EVA+LCC	5,0	0,98	2726	2783

Comparando os resultados obtidos, verificamos que no caso dos LAs modificados, por serem ligantes de maior viscosidade em relação ao LA puro, chega-se a valores maiores para o módulo de resiliência e resistência à tração. Vale ressaltar aqui que o MR não representa um parâmetro puramente elástico (SOARES e SOUZA, 2003), pois, ao longo do

ensaio, são perceptíveis os deslocamentos permanentes que não devem ser contabilizados no cálculo do MR.

Na última coluna, apresenta-se a razão entre MR e RT, obtendo um valor menor quando se usa EVA e EVA com LCC, apesar do MR e RT dos mesmos serem maiores. Este parâmetro é utilizado como um indicador da vida de fadiga das misturas asfálticas, sendo mais desejável um valor pequeno da razão, dado que, com frequência, busca-se uma baixa rigidez para evitar elevada absorção de tensões que levem ao trincamento prematuro do revestimento e uma alta resistência à tração, uma vez que a mistura vai resistir mais a esforços de tração.

5.5.6 Vida de Fadiga

A fadiga do revestimento asfáltico pode ser vista como uma forma de ruptura por trincamento devido ao carregamento repetido. A ruptura ocorre como resultado da aplicação repetida de uma tensão consideravelmente abaixo daquela necessária para a ruptura imediata. O dano acumulado produzido pela repetição do carregamento em ciclos de carga-descarga é que leva o material a ruptura. A Figura 5.63 apresenta as curvas de fadiga para as misturas envolvendo o LA, e LA+EVA e LA+EVA+LCC. A amostra LA+EVA apresenta um número de repetições maior que o LA e LA+EVA+LCC, o que condiz com os resultados de módulo de resiliência encontrados. É preciso cautela para fins de comparação, pois o estado de tensões gerado depende da estrutura e do valor de MR do pavimento.

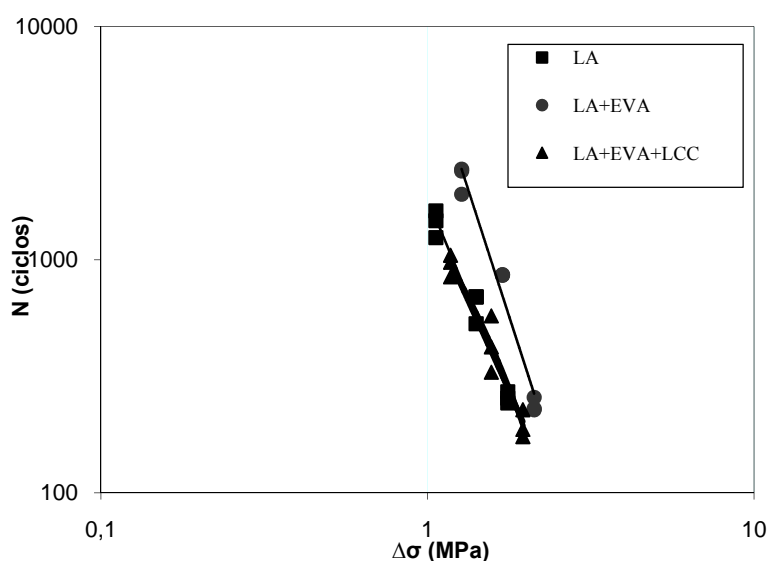


Figura 5.63 - Vida de fadiga para as misturas asfálticas estudadas.

6 CONCLUSÕES

A análise térmica mostrou que, a altas temperaturas, a presença dos aditivos alterou o processo de decomposição do ligante asfáltico.

Os valores de viscosidade encontrados para os LAs modificados não ultrapassam os limites impostos para um bom manuseio. A viscosidade dos ligantes modificados por EVAR e EVA diminui após adição de óleo extensor e LCC, respectivamente, o que se reflete em melhoria da trabalhabilidade das misturas asfálticas.

O processo de envelhecimento oxidativo:

a) Aumenta a energia de ativação de fluxo, devido à formação de moléculas polares no ligante asfáltico causando um aumento das forças intermoleculares e enrijecendo o ligante;

b) Foi observado que o uso do EVAR e da mistura (EVA+FC) podem ser considerado como alternativa adequada, pois apresenta uma diminuição da susceptibilidade térmica quando comparado com o ligante modificado com EVA.

Os valores de temperaturas de usinagem e compactação, estimados a partir do critério tradicional, para o ligante puro e os ligantes modificados foram consideradas muito altas, o que torna necessária a utilização de outras metodologias que apresentem resultados dentro de uma faixa (145-165°C) normalmente realizada para usinagem e compactação.

Através das curvas mestras construídas na temperatura de referência em 25°C e utilizando-se o princípio da superposição tempo-temperatura, verificou-se que o efeito mais significativo da incorporação de polímeros ao asfalto é a melhoria da elasticidade. Há uma forte correlação entre a resistência à deformação a alta temperatura e o G^* . Para o ligante asfáltico modificado há um aumento significativo no G^* em baixas frequências, onde a rede do polímero EVA é particularmente dominante e um pequeno decréscimo no G^* em frequências mais altas. Observou-se também uma diminuição na $\tan \delta$ e isto indica que ocorreu a formação de uma rede polimérica que proporciona ao ligante um caráter elástico em temperaturas mais elevadas. Nas temperaturas baixas, o efeito do envelhecimento é menos significativo, em virtude do aumento natural da rigidez com a redução da temperatura.

A susceptibilidade relativa à temperatura das misturas asfálticas medida através da energia de ativação de fluxo, mostrou que as misturas contendo EVA se degradam menos do que o LA puro. Os aditivos presentes nas misturas contendo o polímero EVA também contribuíram para esta menor sensibilidade à temperatura, provavelmente pelo fato do resíduo de EVA apresentar em sua formulação o carbonato de cálcio, que através da interação com

compostos polares reativos presentes no ligante que reduz o envelhecimento do LA, e o LCC, por possuir grupos fenólicos, sendo desta forma, um excelente antioxidante.

Em termos de estabilidade a estocagem, os ligantes LA+EVA e LA+EVA+FC não são susceptíveis a separação de fases, enquanto o ligante modificado com EVAR apresentou separação de fases, mas que foi solucionado com a adição de óleo aromático.

Foi observado que a adição de EVA e outros aditivos aumentaram os valores de viscosidade zero shear do ligante asfáltico utilizado neste estudo. Essa observação é consistente, pois a presença de polímero EVA aumenta a rigidez dos ligantes asfálticos.

As imagens de MFA mostram que a adição do polímero modifica a morfologia original do ligante à medida que se observa a coexistência de uma rede polimérica e dispersão do polímero. A adição do polímero difere, não somente porque é outro componente, mas também, porque ao absorver preferencialmente os maltenos, diminui a concentração deste no sistema, alterando a condição do equilíbrio coloidal original. Esta condição, associada à possível formação de agregados, alterou o comportamento reológico do ligante.

Os resultados dos ensaios mecânicos podem ser considerados animadores. Deve-se dar atenção no estudo da utilização destes LAs modificados, já que apresentaram resultados satisfatórios em relação aos defeitos no pavimento, como deformação permanente e vida de fadiga.

Como um resultado preliminar, a adição de EVAR e fibra de coco podem ser considerados como modificadores de asfalto não somente pela melhoria, mas, também, do ponto de vista econômico e ambiental.

7 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Desenvolver ligantes asfálticos modificados resíduo da indústria de calçados em diversas porcentagens e com diferentes teores de diluente que possam atuar como compatibilizantes para esta mistura.

Avaliar aspectos de trabalhabilidade, durabilidade e desempenho mais adequado das misturas asfálticas fabricadas com resíduo da indústria de calçados, visando obter a melhor relação custo/benefício.

Estudar o efeito do envelhecimento a longo prazo e do envelhecimento provocado pela radiação ultravioleta, utilizando os ligantes asfálticos estudados.

Avaliar outros modelos que possam ser utilizados para o cálculo da temperatura de usinagem e compactação e viscosidade zero shear.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO MP1. Specification for performance graded asphalt binder. **American Association of State Highway and Transportation Officials**, 1998.

AASHTO TP5. Método de teste padrão para determinação das propriedades reológicas da liga do asfalto utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). **American Association of State Highway and Transportation Officials**, 2004.

ABNT NBR 6576. Materiais betuminosos - Determinação da penetração. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2007.

AGROUI, K.; MAALLEMI, A.; BOUMAOUR, M.; COLLINS, G.; SALAMA, M. Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p.2509–2514, 2006.

AIREY, G. D. Rheological properties of styrene butadiene styrene. Polymer Modified Road Bitumens. **Fuel**, v. 82, p. 1709-1719, 2003.

AIREY, G. D.; MOHAMMED, M. H.; FICHTER, C. Rheological characteristics of synthetic road binders. **Fuel**, v. 87, p. 1763-1775, 2008.

AIREY, G. Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. **Construction and Buildings Materials**, v.16, p.473-487, 2002.

ALENCAR, A. E. V.; BRINGEL, R. M.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A.; NASCIMENTO, D. R.; COSTA E. F. Thermo-rheological behavior of modified bitumens adding virgin and waste polymers. **4th Eurasphalt and Eurobitume Congress**, Copenhagen/Dinamarca, CD-ROM, 2008a.

ALENCAR, A. E. V.; JÚNIOR, P. C. A.; NASCIMENTO, D. R.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. Efeito da adição do líquido da casca da castanha de caju (LCC) nas propriedades de ligantes asfálticos modificados com EVA. **39º Reunião Anual de Pavimentação/13º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária (39º RAPv/ 13º ENACOR)**, Recife/Pe, CD-ROM, 2008b.

ALENCAR, A. E. V.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. Avaliação reológica de ligante asfáltico modificado por EVA e fibra de coco. **XXII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes (XXII ANPET)**, Fortaleza/Ce, CD-ROM, 2008c.

ALENCAR, A.E.V. Estudo das propriedades do cimento asfáltico de petróleo modificado por copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA). **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2005.

ANDERSON, D. A.; LE HIR, Y. M.; PLANCHE, J-P.; MARTIN, D. Zero shear viscosity of asphalt binders. **Transportation Research Record**, paper 02-4113, 2001.

ASTM D2493. Standard viscosity – Temperature chart of asphalts. **American Society for Testing and Materials**, 2001.

ASTM D2872. Standard test method for effect of heat and air on a moving film of asphalt (*Rolling Thin-Film Oven Test*). **American Society for Testing and Materials**, 2004.

ASTM D4402. Standard test method for viscosity determinations of unfilled asphalts using Brookfield thermosel apparatus, **American Society for Testing and Materials**, 2002.

ASTM D5. Standard test method for penetration of bituminous materials. **American Society for Testing and Materials**, 2005.

ASTM D6373. Standard specification for performance graded asphalt binder, **American Society for Testing and Materials**, 1999.

AZIZ, S. H.; ANSELL, M. P. The effect of alkalization and fiber alignment on the mechanical and thermal properties of kenaf and hemp bast fibre composites: Part 2 – Cashew nut shell liquid matrix. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 1231-1238, 2004.

BAHIA, H. U.; HISLOP, W. P.; ZHAI, H.; RANGEL, A. Classification of asphalt binders into simple and complex binders. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists** (AAPT), vol. 67, p. 1-41, 1998.

BAHIA, H. U.; ZAI, H.; ZENG, M.; HU, Y.; TURNER, P. Development of binder specification parameters based on characterization of damage behavior. **Association of Asphalt Paving Technologists**, vol. 70, p. 442-470, 2001.

BALL, R.; MCINTOSH, A. C.; BRINDLEY, J. Feedback processes in cellulose thermal decomposition: implications for fire-retarding strategies and treatments. **Combustion Theory and Modelling**, v.8, p. 1741-3559, 2004.

BARTHEL, W.; MARCHAND, J.-P.; VON DEVIVERE, M. Warm asphalt mixes by adding a synthetic zeolite. **3th Eurasphalt&EurobitumeCongress**, Vienna, Paper 354, 2004.

BECHARA, M. F.; FAXINA, A. L.; FABBRI, G. T. P.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. Avaliação dos efeitos dos envelhecimentos a curto e longo prazos por meio de curvas-mestres. 19º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro/RJ, CD-ROM, 2008.

BERNADES FILHO, R.; MATTOSO, L. H. C. Estudo de polímeros por microscopia de força atômica. Comunicado Técnico 53. ISSN 1517-4786, São Carlos/SP, set, 2003.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. Petrobras: Abeda, Rio de Janeiro, 2007.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, vol.31, n.1, pp. 178-180, 2008.

BHUNIA, H. P., NANDO, G. B.; BASAK, A.; LENKA, S.; NAYAK, P. L. Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource III. Synthesis of a polyether. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 1713-1722, 1999.

BINARD, C.; ANDERSON, D.; LAPALU, L.; PLANCHE, J. P. Zero shear viscosity of modified and unmodified binders. **3rd Eurasphalt&Eurobitume Congress**, Viena/Áustria, paper 236, p. 1721-1733, 2004.

BIRO, S.; GANDHI, T.; AMIRKHANIAN, S. Determination of zero shear viscosity of warm asphalt binders. **ConstructionandBuildingMaterials**, v. 23, p. 2080-2086, 2008.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2º ed., EdUFSCar, São Carlos, 2005.

BRINGEL, R. M. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. **Dissertação de Mestrado**, Fortaleza/CE, 2007.

BURGER, A. F.; VAN DE VEN, M. F. C.; MULLER, J.; JENKINS, K. J. Rheology of polymer modified bitumen: A comparative study of three binders and three binder/filler systems. **20º South African Transport Conference**, África do Sul/África, 2001.

CERATTI, J. A. P.; NÚÑEZ, A. P.; ROHDE, L.; SOUSA, D. C.; OSTERMANN, A.; TRIEHEL, D.; CANARIN, B.; DANIEL. Projeto de pesquisa concepa – LAPAV. Estudo laboratorial de redução das temperaturas de usinagem e compactação de misturas asfálticas.

Estudo de misturas asfálticas “mornas”. **Relatório Final, Estudo laboratorial**, Porto Alegre, dez 2007.

CERQUEIRA, W. V.; TEIXEIRA, A. M. R. F. Avaliação da formação de polimorfos de carbonato de cálcio por termogravimetria e por espectroscopia do Infravermelho. **32º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Fortaleza/Ce, 2009.

CHEN, J-S.; LIN, K-Y. Mechanism and behavior of bitumen strength reinforcement using fibers. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 87-95, 2005.

CHEUNG, C. Y.; CEBON, D. Experimental study of pure bitumens and tension, compression and shear. **Journal of Rheology**, v.41, p. 45-73, 1997.

CHIPPS, J. F.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J. A Model for oxidative aging of rubber-modified asphalts and implications to performance analysis. **Energy & Fuels**, v. 15, p. 637-647, 2001.

CHRISTENSEN, R. M. **Theory of viscoelasticity**. 2nd ed., Dover, Mineola (New York), 2003.

COE, D. S.; CUI, H. Z. Determinación de la energia de activación de flujo en ligantes asfálticos. Idaho Asphalt Supply, Inc. Nampa, Idaho, USA, p. 10, 2001.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS, M. S. G. ; DANTAS NETO, A. A.; D’ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ, L. R. Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization. **Fuel**, v.82, p. 1465–1469, 2003.

DESMAZES, C.; LECOMTE, M.; LEUSEUR, D.; PHILIPS, M. A protocol for reliable measurement of zero-shear viscosity in order to evaluate the anti-rutting performance of binders. **Proceedings of the 2th Eurasphalt&Eurobitume Congress**, Barcelona/Espanha, v. 1, p. 203-209, 2000.

DIEHL, C. F. Ethylene-styrene interpolymers for bitumen modification. **Proceedings of the 2th Eurasphalt and Eurobitume Congress**, Barcelona/Espanha, v. 2, p. 93-102, 2000.

DNER-ME 133 - Misturas betuminosas – Determinação do módulo de resiliência, Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Método de Ensaio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.

DNER-ME 138 - Misturas betuminosas – Determinação da resistência à tração por compressão diametral, Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Método de Ensaio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.

DNER-ME 35 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregados – determinação da abrasão “Los Angeles”, 1998.

DNER-ME 79 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregado – adesividade a ligante betuminoso, 1994.

DNER-ME 81 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregados – determinação da absorção e da densidade de agregado graúdo, 1998.

DNER-ME 83 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregados – análise granulométrica, 1998.

DNER-ME 84 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregado miúdo – determinação da densidade real, 1995.

DNER-ME 86 - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem – Agregado – determinação do índice de forma, 1994.

ECKER, A. The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen. **Petroleum & Coal**, v. 43, p. 51–53, 2001.

EDWARDS, Y.; TASDEMIR, Y.; ISACSSON, U. Effects of commercial waxes on asphalt concrete mixtures performance at low and medium temperatures. **Cold Regions Science and Technology**, v. 45, p. 31-41, 2006.

ELBIRLI, B.; SHAW, M. T. Time constants from shear viscosity data. **Journal of Rheology**, v. 22, p. 561-570, 1978.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-EMBRAPA. **Coco Verde**. Disponível em: <<http://www.embrapa.br>>. Acesso em 20 dez. 2006.

EYRING, H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. **Journal of Chemical Physics**, v. 4, p. 283-291, 1936.

FARCAS, F. Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes ur route, **LCPC Report CR21**, Paris (France): LCPC Ed., 1998.

FAWCETT, A. H.; McNALLY, T. Blendsofbitumenwithvariouspolyolefins. **Polymer**, v.41, p. 5315-5326, 2000.

FAXINA, A. L. Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto com óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. **Tese de Doutorado**, EESC, São Carlos, SP, Brasil, 2006.

FAXINA, A. L. Estudo em laboratório do desempenho de concreto asfáltico usinado a quente empregando ligante tipo asfalto-borracha. **Dissertação de Mestrado**, EESC, São Carlos, SP, Brasil, 2002.

FAXINA, A. L.; FABBRI, G. T. P.; SOARES, J. B. Efeito da adição de ácido polifosfórico sobre o comportamento reológico de um CAP 50/70. **IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço (IV SINAPPRE)**, Fortaleza/Ce, CD-ROM, 2009.

FAXINA, A. L.; SÓRIA, M. H. A.; LEITE, L. F. M.; TINOCO, A. Determinação das temperaturas de usinagem e compactação de ligantes modificados com borracha moída e resíduo de óleo de xisto. **37º Reunião Anual de Pavimentação/11º Encontro Nacional de Conservação Rodoviária (37º RAPv/ 11ºENACOR)**, Goiânia/Go, CD-ROM, 2006.

FELISBERTI, M. I. **Introdução à Análise Térmica de Materiais**. Disponível em:<<http://www.iqm.unicamp.br/graduacao/material>>. Acesso em: 10 set 2009.

FRANÇA, F. C. F. Síntese e Caracterização de novos glicosídeos a partir da amilose e constituintes do LCC natural. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2007.

GAHVARI, F. Effects of thermoplastic block copolymers on rheology of asphalt. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 9, p. 110-116, 1997.

GIURGINCA, M.; POPA, L.; ZAHARESCU, T. Thermo-oxidative degradation and radio-processing of ethylene vinyl acetate elastomers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 463-466, 2003.

GONZALEZ, O.; MUÑOZ, M. E.; SANTAMARÍA, A.; GARCÍA-MORALES, M.; NAVARRO, F. J.; PARTAL, P. Rheology and stability of bitumen/EVA blends. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2365-2372, 2004.

GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Polyethylene characterization by FTIR. **Polymer Testing**, v. 21, p. 557-563, 2002.

HADDADI, S.; GHORBEL, E.; LARADI, N. Effects of the manufacturing process on the performance of the bituminous binders modified with EVA. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1212-1219, 2008.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.

HULL, T. R.; PRICE, D.; LIU, Y.; WILLS, C.L.; BRADY, J. **Polymer Degradation and Stability**, v.82, p. 365-371, 2003.

HUSSEIN, I. A.; IQBAL, M. ; WAHHAB, H. I. A-A. Influence of M_w of LDPE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt. **Rheologica Acta**, v. 45, p.45-104, 2005.

ILDEFONSO, J. S. Análise da viabilidade técnica da utilização do copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) descartado pela indústria calçadista em mistursafálticas (processo seco). **Dissertação de Mestrado**, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 2007.

INFORMAÇÕES & NOTÍCIAS. Versatilidade de EVA Conquista Mercado. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.13, n. 2, 2003.

JACKSON, N.M.; CZOR, L.J. 100-mm-Diameter mold used with Superpave gyratory compactor. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v.15, p.60-66, 2003.

JIA, J. Rheological properties at high temperatures and application for modified asphalt binders. **Dissertação PhD**, South China University of Technology, China, 2005.

JÚNIOR, A. M. Ação dos modificadores. **Simpósio Brasileiro de Pavimentação**. Brasília/DF, 2005.

KATRI, A.; BAHIA, H.U.; HANSON, D. Mixing and compaction temperatures for modified binders using the Superpave gyrator compactor. **Association of Asphalt Paving Technologists**, v. 70, p. 368-402, 2001.

KHALIL, H. P. S. A.; ISMAIL, H.; ROZMAN, H. D.; AHMAD, M. N. The effect of acetylation on interfacial shear strength between plant fibres and various matrices. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1037-1045, 2001.

KISTER, J.; PIERI, N.; GERMANAUND, L. **Eurobitume Congress**, v. 1A, p. 46-50, 1993.

KRAUS, Z. R. The morphology of polymer modified asphalt and its relationship to rheology and durability. Master in Science. Texas A&M University, 2008.

KRISHNAN, J. M.; RAPAGOPAL, K. R. On the mechanical behavior of asphalt. **Mechanics of Materials**, v. 37, p.1085-1100, 2005.

KUMAR, P. P.; PARAMASHIVAPPA, R.; VITHAYATHIL, P. J.; SUBBA RAO, P. V.; SRINIVASA RAO, A. Process for isolation of cardanol from technical cashew (*Anacardium occidentale* L.) nut shell liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4705-4708, 2002.

LAMONTAGNE, J.; DUMAS, P.; MOUILLET, V.; KISTER, J. Comparison by fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. **Fuel**, v. 80, p. 483-488, 2001.

LARSEN, D. O.; ALESSANDRINI, J. L.; BOSCH, A.; CORTIZO, M. A. Micro-structural and rheological characteristics of SBS-asphalt blends during their manufacturing. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 2769–2774, 2009.

LEDUR, J. G.; BIANCHI, O.; CANTO, L. B.; GONELLA, L. B.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Desenvolvimento de coletores urbanos a partir da mistura PE/EVA. **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (17º CBECIMat)**, Foz do Iguaçu/PR, 2006.

LEE, S-J.; AMIRKHANIAN, S. N.; KIM, K. W. Laboratory evaluation of the effects of short-term oven aging on asphalt binders in asphalt mixtures using HP-GPC. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 3087–3093, 2009.

LEE, S-J.; AMIRKHANIAN, S. N.; S., K.; KIM, K.W. Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests. **Construction and Building Materials**, vol. 22, p.2220–2227, 2008.

LEGODI, M. A.; WALL, de D.; POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S. Rapid Determination of CaCO_3 in mixtures utilizing FT-IR spectroscopy. **Minerals Engineering**, v. 14, p. 1107-1111, 2001.

LEITE, L. F. M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímero. **Tese de Doutorado**, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 1999.

LEITE, L. F. M.; CONSTANTINO, R. S; GONÇALVES, M. L. Avaliação da faixa de plasticidade e viscoelasticidade de asfaltos modificados por polímero. **14º Encontro de Asfalto do Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP)**, 1998.

LEUSEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, p. 42–82, 2009.

LEUSEUR, D.; GERARD, J. F.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J. M.; PLANCHE, J. P.; MARTIN, D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. **Journal of Rheology**, v. 40, p. 813-836, 1996.

LIMA, C. S. Caracterização de ligantes asfálticos modificados com borracha de pneu e aditivo. **Dissertação de Mestrado**, DET/UFC, Fortaleza/CE, 2008.

LITTLE, D.N. Hydrated lime a multi-functional modifier for asphalt mixtures. **European Seminar**, Belgium, 1996.

LOEBER, L.; SUTTON, O.; MOREL, J.; VALLENTON, J. M.; MULLER, G. Bitumen morphologies by phase detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 182, p. 32-39, 1996.

LU, X.; ISACSSON, U. Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. **Journal of Materials Science**, v. 34, p.3737-3745, 1999.

LU, X.; ISACSSON, U. Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens. **Materials and Structures**, v. 30, p.618-626, 1997.

LU, X.; ISACSSON, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. **Construction and Building Materials**, v. 16, p. 15-22, 2002.

LU, X.; ISACSSON, U. Modification of road bitumens with thermoplastics polymers. **Polymer Testing**, v.20, p.77-86, 2001.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T. Utilização de resíduos industriais para a produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, vol. 1, p. 405-418, set./dez. 2008.

LUCENA, M. C. C. Caracterização química e reológica de asfaltos modificados por polímeros. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2005.

LUCENA, M. C. C.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B.; LEITE, L. F. M. Reologia de asfaltos brasileiros modificados por SBS. **28º Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes**, ANPET, Florianópolis/SC, p. 15-27, 2004.

MASSON, J. F.; PELLETIER, L.; COLLINS P. Rapid FTIR Method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p.1034, 2001.

MASSON, J-F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 221, p. 17-29, 2006.

MASSON, J-F; BUNDALO-PERC, S. Solventless fingerprinting of bituminous materials: A high-resolution thermogravimetric method. **Thermochimica Acta**, v.436, p. 35–42, 2005.

MASTROFINI, D.; SCARCELLA, M. The application of rheology to the of bitumen ageing. **Fuel**, v. 79, p. 1005-1015, 2000.

MORALES, M. G.; PARTAL, P.; NAVARRO, F. J. Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumen. **Fuel**, v.83, p. 31-38, 2004.

MOREIRA, V. X.; SOARES, B. G. Avaliação da incorporação de resíduo de poli (etilenocacetato de vinila) em borracha nitrílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 1, p. 54-63, 2003.

MORILHA, A. J. Estudo sobre a ação de modificadores no envelhecimento dos ligantes asfálticos e nas propriedades mecânicas e de fadiga das misturas asfálticas. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2004.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**, iEditora, São Paulo, p. 27-130, 2002.

MOTTA, L. M. G.; TONIAL, I.; LEITE, L. M. F.; CONSTANTINO, R. S. **Princípios do projeto e análise Superpave de misturas asfálticas**. Tradução comentada, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

MOUILLET, V.; FARCAS, F.; BESSON, S. Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen. **Fuel**, v.87, p. 2408–2419, 2008.

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**, v. 15, p. 458–464, 2009.

NAVARRO, F. J.; PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; GALLEGOS, C. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. **Fuel**, v.83, p. 2041–2049, 2004.

NESARIKAR, A. R. Rheology of polymer blend liquid-liquid phase separation. **Macromolecules**, v.28, p. 7202-7207, 1995.

OLIVEIRA, C. S. Caracterização por microscopia de força atômica de camadas lipídicas imobilizadas em superfícies. **Dissertação de Mestrado**. Florianópolis/Santa Catarina, 2007.

OUYANG, C.; WANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Improving the aging resistance of Styrene-Butadiene-Styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of antioxidants. **Polymer Degradation Stability**, v. 91, p. 795-804, 2006.

OZAWA, T. Kinetic analysis by repeated temperature scanning. Part 1. Theory and methods. **Thermochimica Acta**, vol. 356, p. 173-180, 2000a.

OZAWA, T. Thermal analysis — review and prospect. **Thermochimica Acta**, vol. 355, p. 35, 2000b.

PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, R.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Rheological characterisation of synthetic binders and unmodified bitumens. **Fuel**, v. 78, p. 1, 1999.

PAULI, A.T.; BRANTHAVER, J.F.; ROBERTSON, R.E.; GRIMES, W. Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts. **Symposium on Heavy Oil and Resid Compatibility and Stability**. Petroleum Chemistry Division, American Chemical Society, San Diego, California, p. 110–114, 2001.

PETROBRAS. **Óleo Extensor NPA**. Disponível em: www.br.com.br Acesso em: 08 set 2009.

PFEIFFER, J. P.; SAAL, R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid systems. **Journal of Physical Chemistry**, v. 44, p.139–49, 1940.

PFEIFFER, J. P.; VAN DOORMAL, P. M. The Rheological properties of asphaltic bitumens. **Journal Institute of Petroleum**, v. 22, p. 414-440, 1936.

PIARC (World Road Association). Use of modified bituminous binders, special bitumens and bitumens with additives in road pavements, Routes/Roads 303 also available from LCPC Eds, Paris (France), 1999.

POLACCO, G.; STATNA, J.; BIONDI, D.; ZANZOTTO, L. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 11, p. 230-245, 2006.

POLACCO, G.; VACIN, O. J.; BIONDI, D.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Dynamic master curve of polymer modified asphalt from three different geometries. **Applied Rheology**, v. 13, n. 3, p.118-124, 2003.

POLARI FILHO, R. S.; MELO, A. B.; BARBOSA, N. P. A Reciclagem de resíduos da indústria de calçados (EVA) na execução de painéis de vedação na construção civil: Avaliação de desempenho. **Anais do II Encontro Temático Meio Ambiente e Educação Ambiental**, João Pessoa/PB, 2003.

RABÊLO, A. N. Contribuição ao estudo da imprimação betuminosa das bases rodoviárias do estado do Ceará. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2006.

REUBUSH, S. D. Effects of storage on the linear viscoelastic response of polymer-modified asphalt at intermediate to high temperatures. **Thesis**, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute, Virginia, 1999.

RIMEZ, B.; RAHIER, H.; VAN ASSCHE, G.; ARTOOS, T.; BIESEMANS, M.; VAN MELE, B. The thermal degradation of poly (vinyl acetate) and poly (ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 800-810, 2008.

RODRIGUES, F. H. A.; FEITOSA, J. P. A.; RICARDO, N. M. P. S.; FRANÇA, F. C. F.; CARIOCA, J. O. B. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic *cis*-1,4 polyisoprene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 265-273, 2006.

RODRIGUES, F. O.; ALENCAR, A. E. V.; COSTA, F. M. L. L.; SOARES, S. A.; SOARES, J. B. Investigação das propriedades reológicas de ligante asfáltico modificado por SBS e EVA com adição de LCC. **IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço**, Fortaleza/Ce, CD-ROM, 2009.

ROLIM, A. M. A reciclagem de resíduos de EVA da indústria calçadista. Porto Alegre: UFRGS, [s.d.] 10 p. Disponível em: <http://globalsus.net/acervo/art/gr_art_03.pdf>. Acesso em: 09 nov. 2009.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NORÔES, E. R. V. (2001). Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola. EMBRAPA, Fortaleza/CE, 2001.

ROWE, G. M.; D'ANGELO, J. A.; SHARROCK, M. J. Use of the zero shear viscosity as a parameter for the high temperature binder specification parameter. **Journal of Applied Asphalt Binder Technology**, 2003.

RUAN Y.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J. Oxidation and viscosity hardening of polymer-modified asphalts. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 991-998, 2003.

RUBAN, L V.; SYCHUGOVA, O. V.; KOLESNIKOVA, N. N.; ZAIKOV, G. E. Kinetic features of the nonisothermal oxidative degradation of ethylene vinyl acetate copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 1958, 2004.

SAAL, R. N. J. Physical properties of asphaltic bitumen. 1. Rheological properties. In: Pfeiffer JP, editor. **The Properties of Asphaltic Bitumen**. Amsterdam: Elsevier, p. 50–76, 1950.

SALERNO, M.; BYKOV, I. Tutorial: Mapping adhesion forces and calculating elasticity in contact-mode AFM. **Microscopy and Analysis**, v. 20, p. 5-8, 2006.

SANTA MARIA, L. C.; AMORIM, M. C. V.; AGUIAR, M. R. M. P.; SANTOS, Z. A. M.; CASTRO, P. S. C. B. G.; BALTHAZAR, R. G. Petróleo: Um tema para o ensino de química. **Química Nova na Escola**, nº 15, maio 2002.

SEFAPI. Compostos em EVA para injeção. Disponível em: www.sefapi.com.br Acesso em: 06 ago 2009.

SENGOZ, B.; ISIKYAKAR, G. Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 22, p. 1897-1905, 2008.

SENGOZ, B.; TOPAL, A.; ISIKYAKAR, G. Morphology and image analysis of polymer modified bitumens. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 1986-1992, 2009.

SENHORAS, E. M. **Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes**. Campinas: UNICAMP, 38 p, abril 2003.

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

SHRP - Strategic Highway Research Program A-410. Superior performing asphalt pavements (Superpave): The product of SHRP asphalt research program, **National Research Council**, Washington, DC, 1994.

SILVA, L. S.; FORTE, M. M. de C.; VIGNOL, L. de A.; CARDOZO, N. S. M. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalts binders. **Journal of Materials Science**, v.39, p. 539-546, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Guanabara Koogan S.A., 1994.

SINDICAJU. Exportação de LCC. Disponível em: <http://www.sindicaju.org.br/site/exportacao.html>>. Acesso em: 02 set, 2009.

SOARES, J. B.; SOUZA, F. V. Considerações sobre o módulo de resiliência e módulo dinâmico em misturas asfálticas com base na Teoria da viscoelasticidade. **XII Congresso Ibero-Latino Americano del Asfalto**, Quito, v. 1. p. 1-10, 2003.

SOENEN, H.; DE VISSCHER, J.; VANELSTRAETE, A.; REDELIUS, P. Influence of thermal history on rheological properties of various bitumen. **Rheologica Acta**, v. 45, p. 729-739, 2006.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC Editora. Vol 1, 7^a ed., 2005.

SOUSA FILHO, A. C.; SILVEIRA, L. E. M.; SANT'ANA, H. B.; SOARES, J. B. Produção e misturas asfálticas a temperaturas intermediárias pela inserção de zeólitas. **18º Encontro de Asfalto, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP**, Rio de Janeiro, paper 059_06, 2006.

SOUSA, R. M. ATR: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 21, jul/ago/set 2009.

STATNA, J.; ZANZOTTO, L.; HO, K. Fractional complex modulus manifested in asphalts. **RheologicaActa**, v. 33, p.344–354, 1994.

TALHAVINI, M.; ATVARIS, T. D. Z.; SCHURR, O.; WEISS, R. G. Translocation of fluorescent probes upon stretching low-density of a linear low-density polyethylene films. Comparison between ‘free’ and covalently-attached anthryl groups. **Polymer**, v. 39, p. 3221–32, 1998.

TATIBOUËT, J.; GENDRON, R. & HAÏDER, L. Ultrasonic characterization performed during chemical foaming of cross-linked polyolefins **Polymer Testing**, v.23, p.125-130, 2004.

TERTARDINI, E. K.; MATOS, T. de F. **Caracterização Termofísica de Materiais por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**. Disponível em:<www.propfis.org/index_arquivos/lectures/elp12.pdf>. Acesso em: 10 set 2009.

TERUI, Y.; HIROKAWA, K. Fourier transform infrared emission spectra of poly (vinyl acetate) enhanced by the island structure of gold. **Vibrational Spectroscopy**, v. 6, p. 309-314, 1994.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites: Part A**, v. 38, p. 1710-1721, 2007.

TONIAL, I. A. Influencia do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos. **Dissertação de Mestrado**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2001.

VAGENAS, N. V.; GATSOULI, A.; KONTOYANNIS, C. G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy. **Talanta**, v. 59, p. 831-836, 2003.

VALCKE, E.; RORIF, F.; SMETS, S. Ageing of EUROBITUM bituminised radioactive waste: An ATR-FTIR spectroscopy study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 393, p. 175–185, 2009.

VALE, A. C. Estudo laboratorial da viabilidade do uso de fibras de coco em misturas asfálticas do tipo SMA. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE, 2007.

VAN DE VEN, M.; JENKINS, K. Rheological characterization of some (polymer modified) bitumen-filler system at compaction and in-service temperatures. **6th RILEM Symposium PTEBM'03**, Zurich, 2003.

VARGAS, X. A.; AFANASJEVA, N.; ALVAREZ, M.; MARCHAL, P. H.; CHOPLIN, L. Asphalt rheology evolution through thermo-oxidation (aging) in a rheo-reactor. **Fuel**, v. 87, p. 3018–3023, 2008.

VASCONCELOS, K. L. Comportamento mecânico de misturas asfálticas a quente dosadas pelas metodologias Marshall e Superpave com diferentes granulometrias. **Dissertação de Mestrado**. Fortaleza/Ceará, 2004.

VIGIL, M. R.; BRAVO, J.; ATVARS, T. D. Z.; BASELGA, J. Photochemical sensing of semicrystalline morphology in polymers: pyrene in polyethylene. **Macromolecules**, v. 30, p. 4871–4876, 1997.

VLACHOVICOVA, Z.; WEKUMBURA, C.; STASTNA, J.; ZANZOTTO, L. Creep characteristics of asphalt modified by radial styrene–butadiene–styrene copolymer. **Construction and Building Materials**, v. 21, p. 567–577, 2007.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Análises Térmicas**. Disponível em: http://www.quimica.ufpb.br/monitoria/Disciplinas/termodinamica/termodinamica2/material/Analises_termicas.pdf >. Acesso em: 8 ago 2008.

WU, S-P.; PANG, L.; MO, L-T.; CHEN, Y-C.; ZHU G-J. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 1005-1010, 2009.

YAMAKI, S. B.; PRADO, E. A.; ATVAR, T. D. Z. Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1811-1826, 2002.

YUAN, Y; LENHOFF, A. M. Measurement of mobility of adsorbed colloids by lateral force microscopy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 352-359, 2003.

ZAMBONI, G. E. **Extrato aromático-matéria prima ou resíduo perigoso**. Disponível em: <<http://www.lubes.com.br/revista/ed02n07.html>>. Acesso em: 08 set 2009.

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. **Polymer**, v.42, p. 4501-4507, 2001.

ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15 (1), p. 73-78, 2005.

ZHANG, X.; ZOU, G.; XU, J. Measurement of zero-shear viscosity in asphalt. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 2, p. 33-36, 2009.